

Mikołaj Bilski

Praca doktorska

**Badania współczynnika Poissona
mikroskopowych modeli materiałów
za pomocą symulacji komputerowych**

Promotor: *dr hab. Tomasz Stręk, prof. PP*

Promotor pomocniczy: *dr inż. Jakub K. Grabski*

Zakład Mechaniki Technicznej
Instytut Mechaniki Stosowanej
Wydział Inżynierii Mechanicznej
Politechnika Poznańska



Poznań, 2020 r.

*Serdecznie dziękuję mojemu Promotorowi,
Panu dr. hab. Tomaszowi Strękowi, prof. PP
oraz
mojemu Promotorowi pomocniczemu,
Panu dr. inż. Jakubowi Grabskiemu
za okazane wsparcie, cenne uwagi oraz znaczącą pomoc
techniczną przy redagowaniu pracy.*

*W sposób szczególny pragnę podziękować mojemu Mentorowi,
Panu prof. dr. hab. Krzysztofowi Wojciechowskiemu,
który dojrzał we mnie naukowy potencjał i zmotywował do
podjęcia studiów doktorskich. Dziękuję za wzbudzanie we mnie
naukowej ciekawości oraz twórcze inspirowanie do podejmo-
wania wysiłku i kolejnych wyzwań. Dziękuję również za mnó-
stwo czasu poświęconego na konsultacje i przekazanie mi nie-
zbędnej wiedzy, nieocenione wsparcie merytoryczne oraz lic-
zne rady i sugestie, bez których niniejsza praca z pewnością nie
mogłaby powstać w obecnej formie.*

*Na koniec, chciałbym podziękować również
moim Rodzicom
za wszystko co dla mnie uczynili,
za wszystko czego mnie nauczyli
oraz za możliwości, które mi zapewnili.*

SPIS TREŚCI

STRESZCZENIE	8
ABSTRACT	9
ROZDZIAŁ 1. WPROWADZENIE.....	10
1.1. UKŁAD PRACY.....	10
1.2. AUKSETYKI.....	11
1.2.1. Rodzaje materiałów auksetycznych.....	12
1.2.2. Przykłady mikrostruktur auksetycznych.....	13
1.2.3. Zastosowania	15
1.3. TWARDE CZĄSTKI	19
1.3.1. Twarde kule.....	20
1.3.2. Twarde dyski.....	21
1.3.3. Twarde pręty – gaz Tonksa	21
1.3.4. Twarde multimery cykliczne.....	22
1.4. MOTYWACJA.....	23
1.5. CELE I HIPOTEZY BADAWCZE PRACY	24
ROZDZIAŁ 2. ZASTOSOWANE METODY OBLICZENIOWE.....	26
2.1. PODSTAWY MECHANIKI OŚRODKÓW CIĄGLYCH	26
2.1.1. Tensor odkształceń.....	26
2.1.2. Tensor naprężeń.....	27
2.1.3. Równanie ruchu Naviera	28
2.1.4. Równanie konstytutywne dla ciał izotropowych.....	28
2.1.5. Odkształcenie jednorodne i definicja współczynnika Poissona	29
2.1.6. Równanie konstytutywne dla dwuwymiarowego kryształu o symetrii heksagonalnej....	30
2.2. METODA MONTE CARLO	32
2.2.1. Zespół kanoniczny (NVT)	35
2.2.2. Zespół izobaryczno-izotermiczny (NpT).....	36
2.2.3. Zespół izobaryczno-izotermiczny (NpT) ze zmiennym kształtem pudła symulacyjnego, przy izotropowym ciśnieniu zewnętrznym	40
2.2.4. Zespół izobaryczno-izotermiczny (NpT) ze zmiennym kształtem pudła symulacyjnego, przy tensorze naprężenia termodynamicznego.....	44
2.3. METODA FRENKLA-LADDA OBLICZANIA ENERGII SWOBODNEJ – LOKALIZACJA PRZEJŚĆ FAZOWYCH.....	45
2.4. PRZYBLIŻENIE OBJĘTOŚCI SWOBODNEJ	49
2.5. GENERATOR LICZB PSEUDOLOSOWYCH.....	49
ROZDZIAŁ 3. UKŁADY TWARDEYCH HEKSAMERÓW CYKLICZNYCH.....	51
3.1. PARAMETR ANIZOTROPII.....	53

3.2. SZCZEGÓŁY SYMULACJI	54
3.2.1. <i>Metoda Monte Carlo w zespole NpT</i>	54
3.2.2. <i>Metoda Monte Carlo w zespole NVT</i>	56
3.3. WYNIKI.....	57
3.3.1. <i>Energia swobodna faz</i>	57
3.3.2. <i>Równania stanu i diagram fazowy</i>	59
3.3.3. <i>Badane struktury i trzecie przejście fazowe</i>	63
3.3.4. <i>Właściwości sprężyste</i>	70
3.3.5. <i>Układy ściskane „w szczelinie” oraz odkształcane za pośrednictwem tensora naprężenia termodynamicznego</i>	75
3.4. UKŁADY O POTENCJALE ODWROTNIE-POTĘGOWYM	77
3.4.1. <i>Badane struktury</i>	78
3.4.2. <i>Równania stanu i diagram fazowy</i>	82
3.4.3. <i>Współczynnik Poissona</i>	84
3.5. CIENKIE WARSTWY O WŁAŚCIWOŚCIACH TWARDYCH HEKSAMERÓW CYKLICZNYCH	86
3.5.1. <i>Modele ortotropowe oraz poprzecznie izotropowe</i>	86
3.5.2. <i>Przykład 1. Obciążenie cienkiej membrany</i>	88
3.5.3. <i>Przykład 2. Obciążenie kompozytu z cienką powłoką</i>	90
3.6. PODSUMOWANIE	92
ROZDZIAŁ 4. METODA MODYFIKACJI WSPÓŁCZYNNIKA POISSONA KRYSTAŁÓW.....	94
4.1. DWUWYMIAROWE UKŁADY TWARDYCH DYSKÓW Z WARSTWAMI TWARDYCH HEKSAMERÓW CYKLICZNYCH.....	94
4.1.1. <i>Badane struktury i szczegóły symulacji</i>	95
4.1.2. <i>Współczynnik Poissona dla dwuwymiarowych układów anizotropowych</i>	97
4.1.3. <i>Wyniki</i>	98
4.2. PODSUMOWANIE	101
ROZDZIAŁ 5. UKŁADY IZOTROPOWE O EKSTREMALNIE DUŻYCH WARTOŚCIACH WSPÓŁCZYNNIKA POISSONA	103
5.1. MODEL I SZCZEGÓŁY SYMULACJI.....	104
5.1.1. <i>Izotropowe struktury dysków binarnych</i>	104
5.1.2. <i>Szczegóły symulacji</i>	107
5.2. WYNIKI.....	108
5.3. PODSUMOWANIE	109
ROZDZIAŁ 6. WNIOSKI	111
LITERATURA	113
DODATEK	125

Występujące w pracy skróty (alfabetycznie)

2D – dwuwymiarowy (ang. *two-dimensional*),

3D – trójwymiarowy (ang. *three-dimensional*),

CP – gęste upakowanie (ang. *close packing*),

EC – kryształ Einsteina (ang. *Einstein crystal*),

EOS – równanie stanu (ang. *equation of state*),

fcc – (układ) regularny, ściennie centrowany (ang. *face-centered cubic*),

FEM – metoda elementu skończonego (ang. *finite element method*),

FV – objętość swobodna (ang. *free volume*),

HCH – twardy heksameryt cykliczny (ang. *hard cyclic hexamer*),

HCM – twardy multimer cykliczny (ang. *hard cyclic multimer*),

HD – twardy dysk (ang. *hard disc*),

HS – twarda kula (ang. *hard sphere*),

MC – **M**onte **C**arlo,

OSDF – funkcja rozkładu orientacyjnego (ang. *orientational singlet distribution function*),

PR – współczynnik Poissona (ang. *Poisson's ratio*),

SCH – miękki heksameryt cykliczny (ang. *soft cyclic hexamer*).

Stosowane symbole i oznaczenia

Znaczenie symbolu pojawiającego się w tekście po raz pierwszy, w każdym przypadku zostało odpowiednio wyjaśnione. Dodatkowo, w zależności od rzędu występujących wielkości tensorowych, starano się zawsze stosować jednaki styl czcionek:

- rząd 0. (wielkości skalarne) – *kursywa*, np. V, p, G ,
- rzędy 1. i wyższe (wielkości wektorowe, tensory rzędu 2. oraz 4.) – *kursywa oraz pogrubienie*, np. \mathbf{r} ($= [r_i]$), $\boldsymbol{\varepsilon}$ ($= [\varepsilon_{ij}]$), \mathbf{C} ($= [C_{ijkl}]$). W nawiasach pokazano odpowiednie wielkości w przypadku zapisu wykorzystującego wskaźniki (poszczególne składowe tensorów traktowane były wówczas jak wielkości skalarne).

Wykaz ważniejszych oznaczeń

Należy zaznaczyć, że niektóre z oznaczeń występują w pracy kilkakrotnie, w różnych znaczeniach. Świadomie zdecydowano się na takie rozwiązanie ze względu na to, że opisywane sytuacje dotyczą symboli powszechnie stosowanych w danym znaczeniu w literaturze. Z uwagi na przedstawione okoliczności stwierdzono, że próby *usilnego* wprowadzenia jednoznacznych oznaczeń powodowałyby jedynie efekt odwrotny do zamierzonego, tj. zmniejszenie (zamiast zwiększenia) czytelności tekstu.

N – liczba cząstek,

k – stała Boltzmanna,

ϕ – kąt orientacji,

r – odległość **lub** wektor położenia ($\mathbf{r} = [r_i]$; w niektórych sytuacjach również jako $\mathbf{x} = [x_i]$),

p – ciśnienie (p^* – zredukowane) **lub** pęd ($\mathbf{p} = [p_i]$),

T – temperatura (T^* – zredukowana),

t – czas,

ρ – gęstość **lub** gęstość numeryczna (ρ^* – zredukowana) **lub** gęstość prawdopodobieństwa **lub** funkcja rozkładu orientacyjnego (OSDF),

V – objętość (v^* – zredukowana),

δ_{ij} – delta Kroneckera,

A – powierzchnia **lub** przykładowy, uśredniany parametr układu termodynamicznego ($\langle A \rangle$),

Z – suma statystyczna,

π – macierz przejścia,

D – wymiarowość układu,

d – średnica dysków,

d^* – parametr anizotropii HCH,

$\varepsilon = [\varepsilon_{ij}]$ oraz $[\varepsilon_{l/t}]$ – tensor odkształceń,

$\sigma = [\sigma_{ij}]$ – tensor naprężeń **lub** długość boku sześciokąta foremnego charakteryzującego HCH (σ),

$\tau = [\tau_{ij}]$ – tensor naprężeń termodynamicznych,

$\mathbf{C} = [C_{ijkl}]$ – tensor stałych sprężystości,
 $\mathbf{S} = [S_{ijkl}]$ – tensor podatności sprężystych,
 λ, μ – stałe Lamégo,
 K – moduł ściskania wszechstronnego (Helmholtza),
 B – moduł ściskania wszechstronnego w układach dwuwymiarowych **lub** i -ty współ-
czynnik rozwinięcia wirialnego (B_i),
 E – moduł rozciągania (Younga),
 ν – współczynnik Poissona,
 U – energia wewnętrzna,
 u – energia potencjalna pary oddziałujących cząstek **lub** wektor odkształcenia ($\mathbf{u} =$
 $= [u_i]$),
 F – energia swobodna Helmholtza **lub** siła ($\mathbf{F} = [F_i]$),
 f – energia swobodna Helmholtza, przypadająca na pojedynczą cząstkę układu **lub**
funkcja ($f(\dots)$),
 H – entalpia **lub** macierz pudła stanu referencyjnego ($\mathbf{H} = [H_{ij}]$),
 G – entalpia swobodna (energia swobodna Gibbsa),
 g – entalpia swobodna (energia swobodna Gibbsa), przypadająca na pojedynczą cząstkę
układu,
 $\mathbf{h} = [h_{ij}]$ – macierz periodycznego pudła symulacyjnego,
 $\mathbf{s} = [s_i]$ – zredukowane współrzędne położenia,
 n – wykładnik potencjału odwrotnie-potęgowego **lub** liczba wierzchołków wielokąta
foremnego charakteryzującego HCM,
 c – parametr koncentracji, wyrażający stężenie molekuł HCH w układzie HCH+HD.

STRESZCZENIE

W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej przeprowadzone zostały symulacje komputerowe wykorzystujące kilka odmian metody Monte Carlo, celem zbadania różnych układów wielocząsteczkowych pod kątem ich właściwości mechanicznych. Fundamenty zastosowanych metod obliczeniowych, z powodzeniem wykorzystywanych przez innych badaczy w dziedzinie, leżą ściśle w zakresie działów mechaniki ośrodków ciągłych oraz mechaniki statystycznej.

Badane układy stanowią modele mikroskopowe hipotetycznych materiałów, a w ich analizie skupiono się w szczególności na współczynniku Poissona. Znaczna część pracy poświęcona została układom dwuwymiarowym, stworzonym z tzw. twardych heksamerów cyklicznych. Pojedyncza molekula tego typu składa się z sześciu twardych dysków rozmieszczonych w wierzchołkach sześciokąta foremnego. W pracy rozważane są różne kształty molekuł, odpowiadające różnym wartościom *parametru anizotropii*. Układy takich cząstek są interesujące z kilku powodów, z których przede wszystkim wymienić należy izotropowość wszystkich faz, w których istnieją (dla małych odkształceń ich właściwości nie zależą od kierunku) oraz to, że najgęstsza z nich jest chiralna i charakteryzuje się ujemną (anomalną) wartością współczynnika Poissona – jak zostało wykazane w tej pracy – dla dowolnego parametru anizotropii. Materiały tego typu nazywane są *auksetykami* i zachowują się w sposób sprzeczny z intuicją – przy rozciąganiu podłużnym powiększają (zamiast pomniejszać) swoje wymiary poprzeczne. Ze względu na rozmaite, potencjalne zastosowania inżynierijno-techniczne, wynikające z wykorzystania tych nietypowych właściwości, są one obecnie intensywnie badane i rozwijane. W pracy przeanalizowano zarówno *czyste* układy twardych heksamerów cyklicznych (składające się wyłącznie z cząstek tego typu), jak i układy twardych dysków, do których heksamery wprowadzane były w formie równoległych warstw, modyfikujących współczynnik Poissona tworzonych struktur, uzyskując w ten sposób zarówno auksetyki, nieauksetyki, jak i częściowe auksetyki. Takie modyfikacje otwierają nową drogę do kontrolowanej zmiany właściwości sprężystych kryształów i – jak zostało to pokazane w pracy – mogą być zaimplementowane również w układach trójwymiarowych.

Oprócz materiałów o ujemnych współczynnikach Poissona, w pracy zawarto również rozdział poświęcony prostym, izotropowym modelom struktur dwuwymiarowych o możliwie dużych (również maksymalnych) jego wartościach. Autorowi udało się je zamodelować używając twardych dysków o dwóch, nieznacznie różniących się średnicach.

ABSTRACT

Within this doctoral dissertation, computer simulations using several variations of Monte Carlo method were performed, in order to examine various multi-particle systems in terms of their mechanical properties. The foundations of the computational methods used, successfully used by other researchers in the field, lie strictly within the areas of continuum mechanics and statistical mechanics.

Studied systems represent microscopic models of hypothetical materials and their analysis focuses, in particular, on the Poisson's ratio. A significant part of the work was devoted to two-dimensional systems, formed by hard cyclic hexamers. The single molecule of this type consists of six hard discs, which are centered on vertices of a regular hexagon. The paper considers molecules of various shapes, corresponding to different values of the *anisotropy parameter*. Systems of such particles are interesting for several reasons, for which, first of all, it is necessary to mention the isotropicity of all the phases, in which they do exist (for small deformations their properties do not depend on the direction) and that the densest of these phases is chiral and has a negative (anomalous) Poisson's ratio – as demonstrated in this work – for any anisotropy parameter. Materials of this type are called *auxetics* and behave in a manner contrary to intuition – stretched longitudinally, they increase (instead of reducing) their transverse dimensions. Due to various potential engineering and technical applications resulting from the use of these atypical properties, they are currently intensively studied and developed. The work analyzes both, *pure* systems of hard cyclic hexamers (consisting of particles of this type only) and systems of hard discs, into which hexamers were introduced in the form of parallel layers modifying the Poisson's ratio of the resulting structures, thus, obtaining auxetics, non-auxetics and also partial auxetics. Such modifications open up a new way to manipulate the elastic properties of crystals and – as shown in the work – can also be implemented in three-dimensional systems.

In addition to materials with negative Poisson's ratio, the work also contains a chapter on simple, isotropic models of two-dimensional structures with high (also maximum) values of this coefficient. The author managed to model them using hard discs with two slightly different diameters.

ROZDZIAŁ 1.

WPROWADZENIE

Przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej są różne modele mikroskopowe materiałów, składające się z wielu cząstek. W ramach pracy przeprowadzono symulacje komputerowe, których celem było poznanie ich właściwości termodynamicznych, strukturalnych oraz sprężystych. Szczególny nacisk położony został na badania współczynnika Poissona (ang. *Poisson's ratio*, PR) modelowych układów, odgrywającego znaczną rolę w inżynierii mechanicznej. Dokonano prób uzyskania takich struktur, dla których przyjmowałby on wartości ujemne (materiały auksetyczne) oraz ekstremalne, ze względu na kryterium stabilności dla układów izotropowych. W rozprawie omówiono badania symulacyjne:

- dwuwymiarowych (2D) układów twardych heksamerów cyklicznych (ang. *hard cyclic hexamers*, HCH),
- 2D układów twardych dysków (ang. *hard discs*, HD) z warstwami wypełnionymi HCH,
- 2D izotropowych układów o wysokich (również maksymalnych) wartościach PR.

1.1. UKŁAD PRACY

Oprócz rozdziału bieżącego, stanowiącego Wprowadzenie do niniejszej rozprawy doktorskiej, w którym przybliżono podstawowe informacje związane z auksetykami oraz cząstkami twardymi, które są głównym przedmiotem przedstawionych w niej badań, na pracę składa się jeszcze 5 kolejnych. W rozdziale drugim przedstawiono i omówiono zastosowane metody obliczeniowe. W szczególności nałożono tam nacisk na algorytm Metropolisia wykorzystywany w metodzie Monte Carlo (MC) oraz jego realizację w zespołach kanonicznym i izobaryczno-izotermicznym. Zaprezentowano również metodę Frenkla-Ladda wyznaczania energii swobodnej oraz modyfikację metody MC w drugim z wymienionych zespołów o zmienny kształt pudła symulacyjnego, umożliwiającą wyznaczanie właściwości sprężystych układów.

Trzeci rozdział poświęcony został badaniom układów HCH. W szczególności, zaprezentowane zostały takie charakterystyki symulowanych układów jak: równania stanu (ang. *equation of state*, EOS), właściwości sprężyste i diagram fazowy.

W rozdziale czwartym przedstawiono wyniki otrzymane dla układów HD, do których wprowadzane były inkluzje składające się z warstw wypełnionych cząstkami HCH. Zbadano PR modelowych struktur w funkcji kąta, pod którym przykładane było naprężenie zewnętrzne dla różnych orientacji (poziomych i pionowych), grubości warstw stanowiących inkluzje, a także rozmiaru cząstek.

Rozdział piąty dotyczy układów izotropowych o dużych wartościach PR. Pokazano wyniki wielu struktur uporządkowanych składających się z binarnych HD.

Każdy z rozdziałów (z wyjątkiem pierwszych dwóch) zakończony został odpowiednim podsumowaniem, zestawiającym kluczowe wyniki i wnioski płynące z przedstawionych w nim treści. Dodatkowo, najważniejsze z nich zostały zebrane w znajdujących się na końcu pracy Wnioskach, stanowiących rozdział 6.

1.2. AUKSETYKI

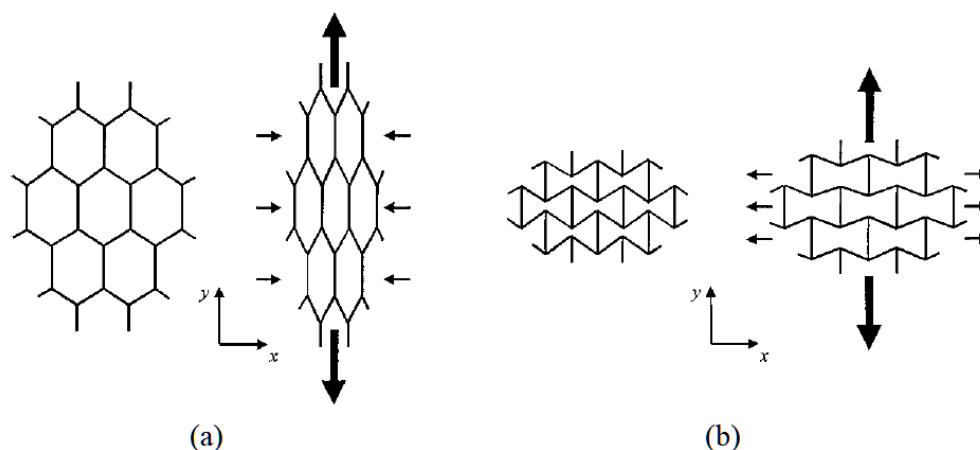
Typowe, konwencjonalne materiały izotropowe na skutek rozciągania podłużnego mają tendencję do zmniejszania (a w przypadku ściskania do zwiększania) swoich wymiarów poprzecznych. Deformacja ta opisywana jest poprzez PR ν , stanowiący ujemny stosunek odkształceń: poprzecznego ε_t do podłużnego ε_l , towarzyszących nieskończenie małej zmianie istniejącego w danym materiale naprężenia:

$$\nu = -\frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_l} \quad (1.1)$$

Ze względu na ujemny znak w definicji, ν przyjmuje dodatnie wartości dla większości znanych, klasycznych materiałów jak stal, beton lub guma. Dział mechaniki, jakim jest teoria sprężystości, nie wyklucza jednak istnienia układów, w których współczynnik ten przyjmuje wartości ujemne [1]. To, co wydaje się być sprzeczne z intuicją to fakt, że ciała te rozszerzają się poprzecznie przy rozciąganiu podłużnym (a kurczą się poprzecznie przy ściskaniu podłużnym) [2]. Materiały takie, nazywane *auksetykami* [3–5] (od greckiego słowa *auxetikos*, czyli *ten, który ma tendencję do wzrostu*), aktualnie cieszą się stale wzrastającym zainteresowaniem ze względu na rozmaite, potencjalne zastosowania praktyczne, wynikające z ich nietypowych właściwości [6–11].

1.2.1. Rodzaje materiałów auksetycznych

Znak i wartość PR zależą od geometrii struktur poddawanych deformacji. Na Rys. 1.1 pokazano schematy mechanizmów odpowiedzialnych za odkształcanie się przykładowych struktur 2D: (a) zwyczajnej oraz (b) auksetycznej. Obydwie struktury są rozciągane w kierunku pionowym. Pierwsza z nich, na skutek kolektywnych odkształceń sąsiadujących komórek sieci, kurczy się w kierunku poziomym. Druga ze struktur, na zadane naprężenie reaguje powiększaniem swoich wymiarów poprzecznych. Oznacza to, w myśl definicji (1.1), że struktura przedstawiona na Rys. 1.1(b) posiada ujemny PR. Więcej struktur i odpowiedzialnych za ich właściwości mechanizmów zostało zaprezentowanych w dalszej części Wprowadzenia, w sekcji 1.2.2.



Rys. 1.1. Deformacja struktury: (a) w kształcie „plastra miodu” (materiał zwyczajny); (b) niewypukłej (ang. *re-entrant structure*) (materiał auksetyczny) [7]

W przypadku struktur izotropowych podział na materiały auksetyczne oraz nieauksetyczne jest wystarczający. Jak pokazano jednak na Rys. 1.2, w przypadku struktur anizotropowych, materiały mogą być zaliczane do jeszcze jednej grupy – częściowych auksetyków. O strukturach należących do tej dodatkowej grupy mówi się wówczas, gdy znak PR jest zależny od kierunku, w którym wyznaczana jest reakcja materiału na istniejące w układzie naprężenie. Na Rys. 1.2 zostało to zaprezentowane na przykładzie rozciąganych struktur trójwymiarowych (3D), których poprzeczne reakcje mogą być mierzone w dowolnym kierunku na płaszczyźnie prostopadłej do wektora działającej siły. W przypadku układów 2D, dla których istnieje tylko jeden kierunek prostopadły do siły powodującej odkształcenie, również mogą istnieć częściowe auksetyki. Ma to miejsce wówczas, gdy PR zmienia znak dla różnych kierunków siły deformującej układ.

	nie-auksetyki	częściowe auksetyki			auksetyki
izotropowe	$\nu = 0.4$ $\nu_x = 0.4$ $\nu_y = \nu_z$	nie istnieją			$\nu = -0.8$ $\nu_x = -0.8$ $\nu_y = \nu_z$
anizotropowe	$\nu = 0.4$ $\nu_x = 0.2$ $\nu_y = 0.6$	$\nu = 0.2$ $\nu_x = -0.1$ $\nu_y = 0.5$	$\nu = 0$ $\nu_x = -0.25$ $\nu_y = 0.25$	$\nu = -0.2$ $\nu_x = -0.9$ $\nu_y = 0.5$	$\nu = -0.8$ $\nu_x = -1.4$ $\nu_y = -0.2$

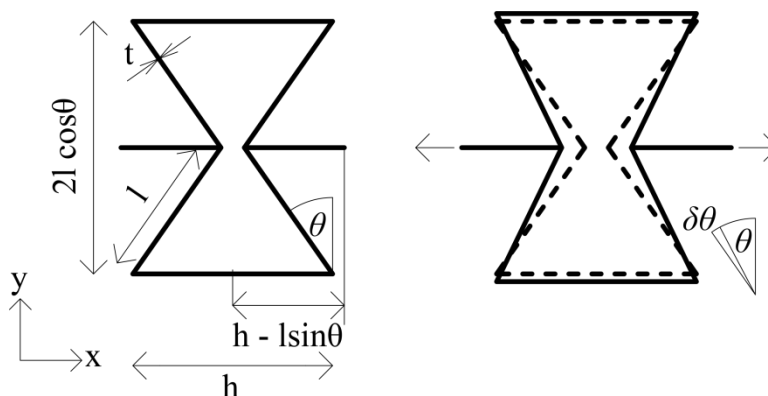
Rys. 1.2. Podział materiałów izotropowych i anizotropowych ze względu na typ auksetyczności [12]

Innym rodzajem kwalifikacji materiałów auksetycznych może być rozróżnienie, czy występują one w przyrodzie w sposób *naturalny*, czy *sztuczny* (wytworzone przez człowieka). W kwestii odpowiedzi na pytanie: *czy istnieją naturalne materiały auksetyczne?*, badacze dzielą się na dwie grupy, mające przeciwne zdanie na ten temat. Odpowiadający twierdząco, jako przykłady wymieniają np. gąbczaste kości lub niektóre naturalne minerały: α -krystobalit (SiO_2), pirolityczny grafit oraz pojedyncze kryształy, jak piryt (FeS_2) i niektóre typy zeolitów [6, 13–18]. Jeżeli zaś chodzi o sztuczne materiały auksetyczne, to są one produkowane już od jakiegoś czasu, m.in. w postaci polimerów i pianek metalicznych z niewypukłą strukturą komórkową – pokazaną na Rys. 1.1(b) – oraz anizotropowych, włóknistych kompozytów [2, 4, 19–23].

1.2.2. Przykłady mikrostruktur auksetycznych

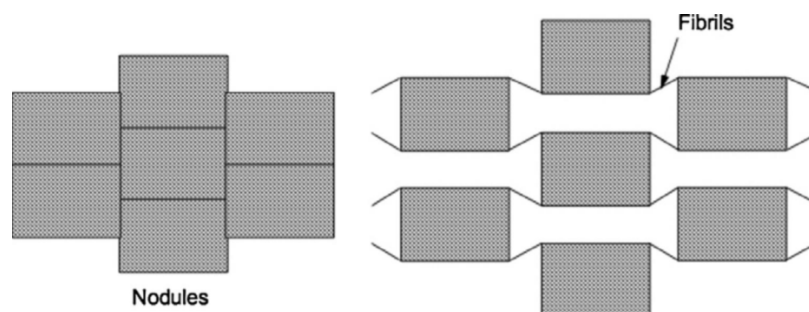
Na przestrzeni lat rozwijanych było wiele modeli posiadających właściwości auksetyczne [19, 20, 24–28]. W tej sekcji, na Rys. 1.3–1.7 graficznie przedstawiono mechanizmy działania kilku z nich, bez wnikania w szczegóły ich budowy i właściwości.

- Struktura niewypukła (ang. *re-entrant structure*) – Rys. 1.3.



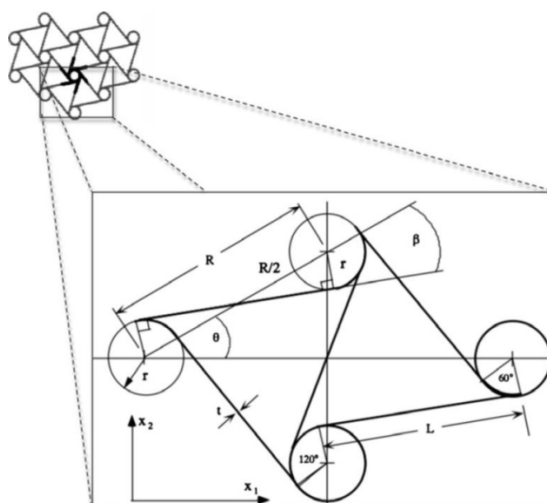
Rys. 1.3. Mechanizm działania niewypukłej, heksagonalnej komórki elementarnej [24, 25]

- Struktura polimerowa (ang. *polymeric structure*) – Rys. 1.4.



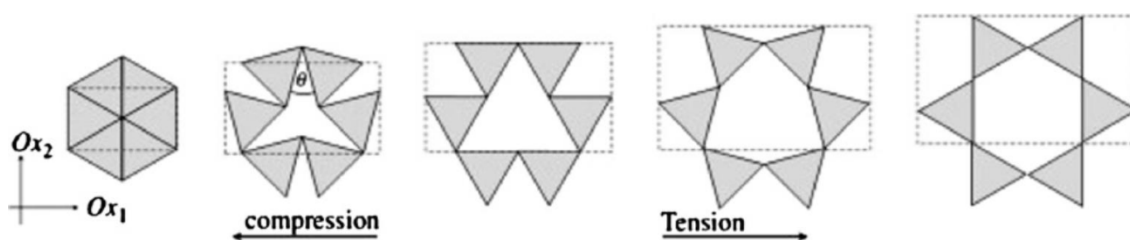
Rys. 1.4. Mechanizm działania struktury polimerowej [19, 20]

- Struktura chiralna (ang. *chiral structure*) – Rys. 1.5.



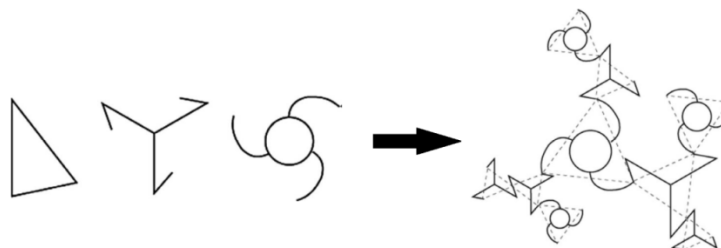
Rys. 1.5. Mechanizm działania struktury chiralnej [26]

- Struktura gwiazdzista (ang. *star-shape structure*) – Rys. 1.6.



Rys. 1.6. Mechanizm działania struktury gwiazdzistej [27]

- Struktury nieuporządkowane – na przykładzie łączenia trzech „auksetonów” użytych przez Blumenfelda [28] – Rys. 1.7.

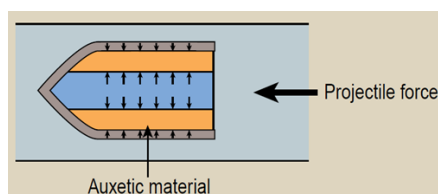


Rys. 1.7. Nieuporządkowana struktura auksetyczna, złożona ze złączonych „auksetonów” [28]

1.2.3. Zastosowania

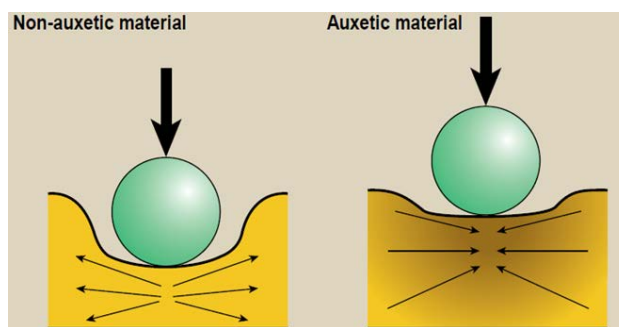
Zastosowanie materiałów auksetycznych okazuje się uzasadnione, gdy w wytwarzanym produkcie pożądanym jest ujemny lub zerowy PR, duża odporność na ścinanie, poprawa twardości, absorpcja drgań lub duża wytrzymałość [6–9]. Z uwagi na ich nietypowe właściwości powstaje również wiele kreatywnych koncepcji ich zastosowania w już istniejących rozwiązaniach inżyniersko-technicznych, mających usprawnić ich dotychczasowe działanie. Kilka przykładów zostało zaprezentowanych w tej sekcji.

Na Rys. 1.8 pokazano model pocisku, wykonanego z mieszanki materiału konwencjonalnego (kolor niebieski) oraz auksetycznego (kolor pomarańczowy). Idea polega na dopasowaniu właściwości i rozmieszczenia obydwu materiałów składowych w taki sposób, aby efektywny PR całego pocisku wynosił $v_{\text{eff}} = 0$ [29]. Tak zaprojektowany pocisk nie ulegałby poprzecznemu rozszerzaniu w trakcie przyspieszania wewnątrz lufy, w związku z czym mogłyby w ten sposób zostać zredukowane straty energetyczne związane z działaniem sił tarcia. Prowadziłoby to zarówno do poprawienia trwałości lufy, jak i do zwiększenia prędkości pocisku u jej wylotu, przekładającej się na jego zdolności bojowe.



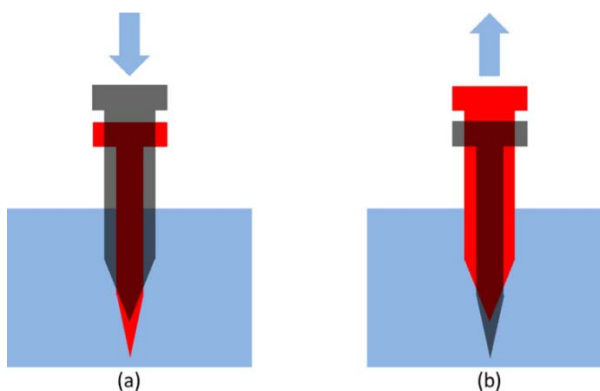
Rys. 1.8. Pocisk o efektywnym PR $v_{\text{eff}} = 0$ (zredukowanie efektu poprzecznego rozszerzania się wewnątrz lufy) [29]

Z drugiej strony, auksetyki znajdują zastosowanie również w charakterze defensywnym [11, 29]. Na Rys. 1.9 zobaczyć można różnicę w zachowaniu materiału nieauksetycznego i auksetycznego w trakcie uderzenia. Działanie auksetyka może prowadzić do zwiększenia odporności w takiej sytuacji, co może znaleźć zastosowanie np. w kaskach, hełmach lub innego rodzaju odzieży ochronnej [11].

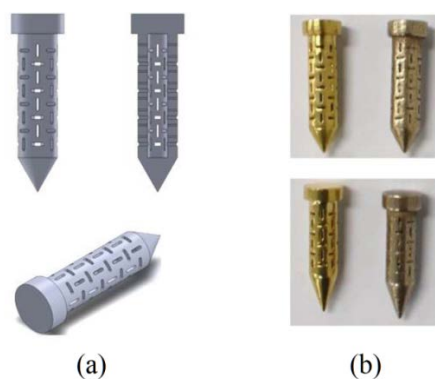


Rys. 1.9. Różnica w zachowaniu materiału nieauksetycznego i auksetycznego w trakcie uderzenia [29]

Struktury auksetyczne mogą posłużyć również do stworzenia udoskonalonych gwóźdź. Jak pokazano na Rys. 1.10, gwóźdź o ujemnej wartości PR łatwiej byłoby wcisnąć w inny materiał (a), a zarazem trudniej byłoby go z niego wyciągnąć (b). Takie efekty zachodziłyby ze względu na to, że gwóźdź auksetyczny podczas wciskania ulegałby poprzecznemu kurczeniu, natomiast przy próbie wyciągania, poprzecznemu rozszerzaniu. Warto w tym miejscu zaznaczyć, że auksetyczne gwóźdźe zostały już wytworzone [30] – zdjęcia ich modelu i gotowych produktów pokazano na Rys. 1.11.



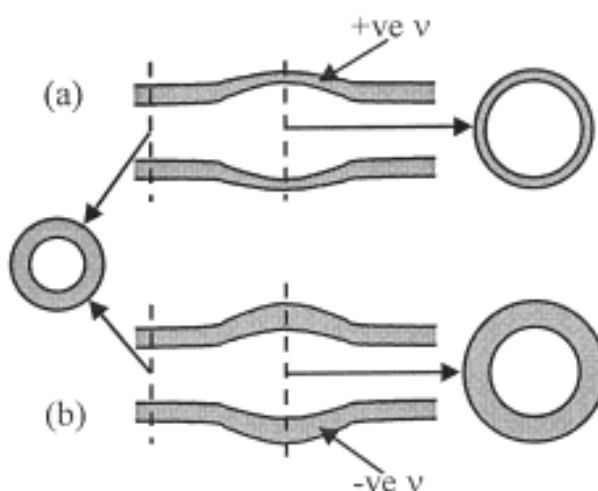
Rys. 1.10. Zachowanie auksetycznego gwóźdźa: (a) przy wciskaniu; (b) przy wyciąganiu. Kolory szary i czerwony oznaczają odpowiednio stany *przed* oraz *po* deformacji [30]



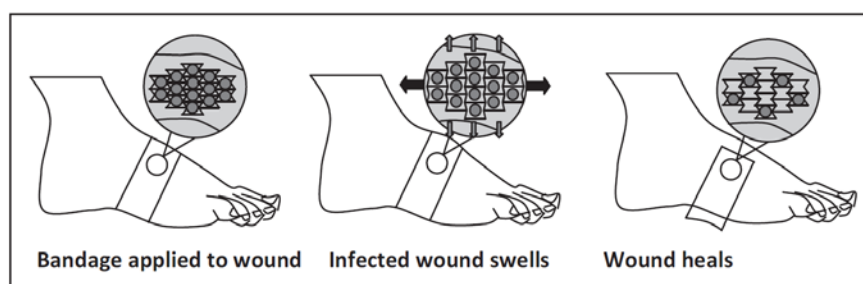
Rys. 1.11. Auksetyczne gwóźdźe: (a) model; (b) wytworzony produkt [30]

Innym rozważanym zastosowaniem materiałów auksetycznych jest ich wykorzystanie w medycynie przy projektowaniu stentów – protez naczyniowych – umieszczanych wewnątrz naczyń krwionośnych w celu zapewnienia ich drożności [7, 31, 32]. Na Rys. 1.12 pokazano naczynia krwionośne wykonane z materiału nieauksetycznego (a) oraz auksetycznego (b), zawierające w pewnym miejscu wybrzuszenie, imitujące ich reakcję na obszar zwiększonego ciśnienia wewnątrz, towarzyszący np. pulsowi krwi przez nie przepływającej. Rozważana sytuacja może prowadzić do pęknięcia takiego naczynia. Jak widać na rysunku, zastosowanie materiału auksetycznego prowadziłoby do

pogrubiania się ścian naczyń w obszarze wybrzuszenia, zwiększając odporność na ewentualne pęknięcia. Innym korzystnym, przytaczanym przez badaczy aspektem, wynikającym z właściwości auksetycznych stentu byłoby ograniczenie prawdopodobieństwa jego migracji wewnątrz naczyń krwionośnych [31, 32]. Znane są również inne przykłady zastosowań auksetyków w medycynie, np. w postaci bandaży, który może zawierać pewną dawkę środka leczącego rany [33–35]. Jak widać na schemacie pokazanym na Rys. 1.13, gdyby taki bandaż został nałożony na obrzękniętą ranę, komórki zawierające lek zostałyby *otwarte*. Kiedy rana zaczęłaby się goić, a obrzęk zmniejszać, bandaż stopniowo *zamkłyby* dopływ środka leczniczego.



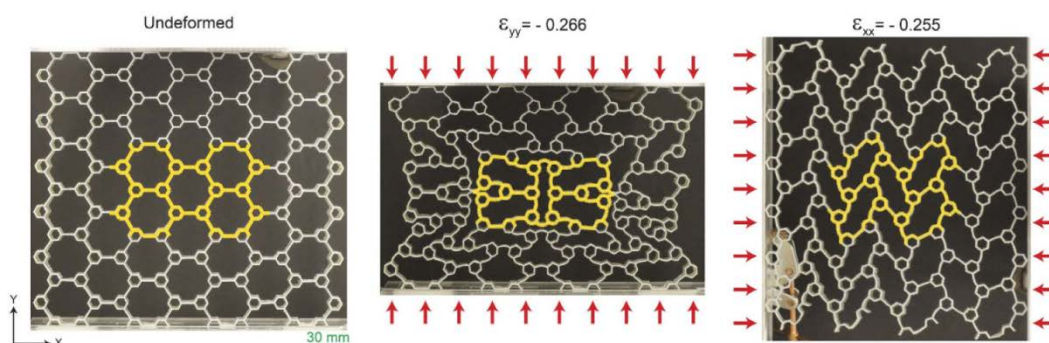
Rys. 1.12. Naczynia krwionośne: (a) nieauksetyczne; (b) auksetyczne [7]



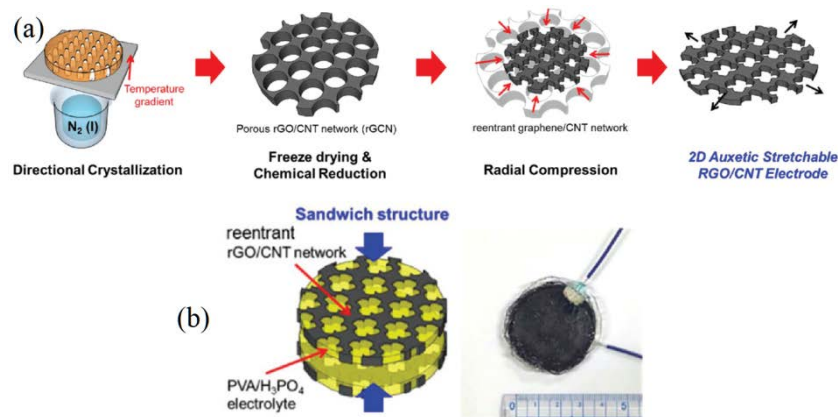
Rys. 1.13. Auksetyczny bandaż [35]

Jak zostało to już zaznaczone na samym początku rozprawy, skupia się ona na układach 2D. Warto zatem podkreślić, że takie – płaskie – struktury, również potrafią znaleźć zastosowanie w inżynierii, biotechnologii czy medycynie. Z dotychczas wymienionych przykładów, do grona auksetyków 2D – tj. opartych na modelach 2D (w rzeczywistości każdy wytworzony produkt będzie posiadał pewną *grubość* – nawet monowarstwa atomowa posiada *grubość* odpowiadającą przynajmniej średnicy atomów, które ją tworzą) – można zaliczyć pokazany powyżej, auksetyczny bandaż. Z innych,

istniejących już przykładów (wytworzonych i zbadanych eksperymentalnie) wymienić można m.in. auksetyczną, hierarchiczną strukturę opartą na geometrii plastra miodu, uzyskaną poprzez druk 3D [36] (Rys. 1.14). Badania dotyczące tej struktury mogą zostać wykorzystane przy projektowaniu absorberów energii [37], a także przestrajalnych filtrów membranowych [38]. Za jeszcze inny przykład auksetyka 2D może z kolei posłużyć superkondensator oparty na 2D-auksetycznej sieci, którego schemat produkcji, jak i wytworzony już produkt pokazano na Rys. 1.15. Kondensator ten, dzięki mechanicznym właściwościom auksetycznym, może utrzymywać swoją pojemność elektryczną nawet przy drastycznych wartościach deformacji (retencja na poziomie 88% przy dwuosiowym odkształceniu równym 100% [39]).



Rys. 1.14. Auksetyczna, hierarchiczna struktura oparta na geometrii plastra miodu [36]



Rys. 1.15. (a) Schemat procesu produkcji 2D-auksetycznej sieci [39]; (b) zastosowanie uzyskanej struktury w budowie rozciągliwego superkondensatora

Spośród pozostałych przykładów zastosowania materiałów auksetycznych warto również wymienić ich wykorzystanie m.in.: w elektronice [40]; przy konstruowaniu hamulców w przemyśle lotniczym [41]; jako katalizatory i adsorbenty [42]; przy konstrukcji molekularnych filtrów i sensorów [11, 43] oraz w tłumieniu drgań [44].

Należy mieć na uwadze, że wszystkie przytoczone w tej sekcji przykłady stanowią jedynie znikomy odsetek obszernego spektrum różnych zastosowań, nad którymi pracują badacze w dziedzinie inżynierijnej, związanej z auksetykami. Intencją autora było jedynie przytoczenie małej, subiektywnie wybranej ich próbki, w celu zarysowania Czytelnikowi stanu badań, wiedzy, jak również potencjału drzemiącego w przedstawianym obszarze nauki.

Współczesne badania modeli wykazujących ujemny PR (auksetyków), można podzielić na trzy poziomy [45]. Pierwszy z nich dotyczy poszukiwania molekuł, które tworzą termodynamicznie stabilne fazy z ujemnym PR. Drugi, modelowania mikro- i makroskopowych struktur przejawiających takie właściwości. Trzecim poziomem są natomiast analizy zewnętrznych warunków dla różnych, typowych materiałów, przy których te ostatnie zachowują się w sposób auksetyczny. Zaprezentowane w tej pracy wyniki badań, dotyczące jednego z reprezentantów grupy twardych multimerów cyklicznych (ang. *hard cyclic multimers*, HCM) – HCH – zaliczyć można do pierwszego z wymienionych poziomów, a same cząstki mogą być postrzegane jako bardzo prosty, zgrubny model mechaniczny molekuł benzenu adsorbowanych na pewnej powierzchni [46].

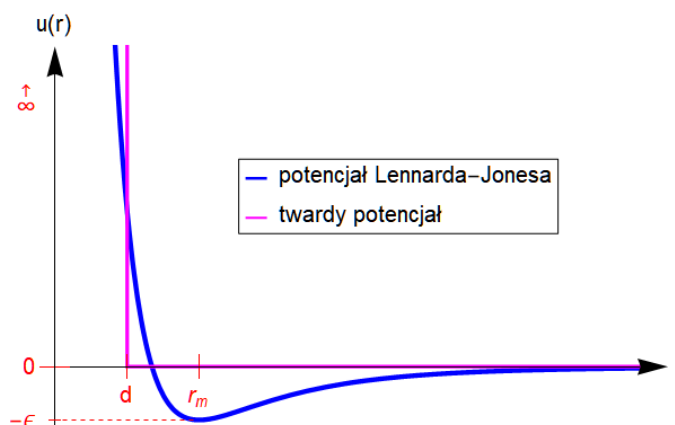
1.3. TWARDE CZĄSTKI

Przykładowym modelem oddziaływań molekularnych, stosunkowo dobrze opisującym m.in. własności wielu gazów, jest potencjał Lennarda-Jonesa [47]:

$$u_{LJ}(r) = \epsilon \left[\left(\frac{r_m}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right], \quad (1.2)$$

gdzie ϵ i r_m określają parametry minimum energii potencjalnej układu dwóch oddziałujących cząstek, odpowiednio: jego głębokość i położenie (Rys. 1.16, kolor niebieski). Mogą one zostać dopasowane do konkretnego zagadnienia na podstawie danych eksperymentalnych lub dokładnych obliczeń kwantowo-chemicznych. Tak zamodelowany potencjał w szczególności sprawdza się w przypadku atomów gazów szlachetnych, a także stanowi dobre przybliżenie zarówno dla małych, jak i dużych odległości w przypadku neutralnych atomów i molekuł.

W wielu przypadkach, np. w cieczach prostych, oddziaływanie przyciągające pomiędzy atomami – występujące dla $r > r_m$ w przypadku u_{LJ} – jest jedynie zaburzeniem



Rys. 1.16. Potencjały Lennarda-Jonesa oraz twardy w funkcji odległości r oddziałujących cząstek w porównaniu z oddziaływaniem odpychającym. Z tego względu często wprowadza się model stanowiący skrajne, aczkolwiek nietrywialne, uproszczenie oddziaływania cząstek – twardy potencjał (Rys. 1.16, kolor fioletowy):

$$u_{\text{twardy}}(r) = \begin{cases} \infty, & r < d, \\ 0, & r \geq d. \end{cases} \quad (1.3)$$

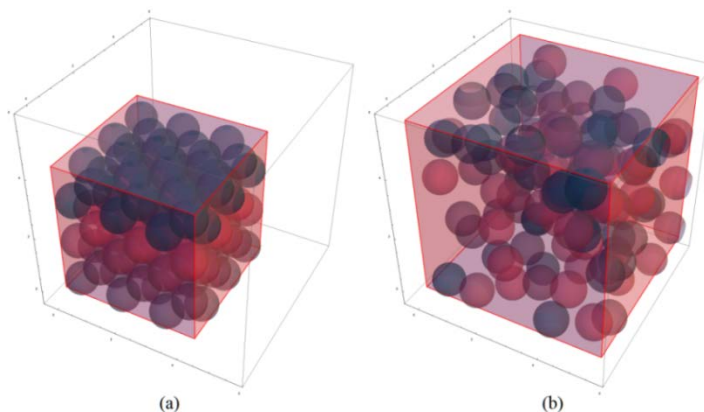
Potencjał ten posiada wyłącznie część (nieskończenie) odpychającą, uniemożliwiającą wzajemne zbliżenie się cząstek na odległość r mniejszą niż pewna wielkość charakterystyczna d . Układy, których cząstki oddziałują za pośrednictwem twardego potencjału odgrywają ważną rolę w modelowaniu faz materii skondensowanej, takich jak ciecze [48], ciekłe kryształy [49], kryształy plastyczne [50], a także kryształy periodyczne i aperiodyczne [51]. Mogą również zostać wykorzystane do modelowania granulatów [52, 53].

W kolejnych sekcjach opisano pokrótce kilka podstawowych modeli twardych cząstek oraz pokazano, jak można przy ich użyciu tworzyć bardziej skomplikowane modele molekuł – multimery cykliczne – stanowiące jeden z głównych przedmiotów badań wchodzących w skład niniejszej rozprawy doktorskiej. Innym często wykorzystywanym modelem, który nie został już jednak poruszony w tej pracy są twarde elipsoidy, które – podobnie jak cząstki opisane w poniższych sekcjach – można rozważać zarówno w trzech, jak i dwóch wymiarach [54].

1.3.1. Twarde kule

Najprostszym, modelem 3D twardych cząstek jest homogeniczny układ twardych kul (ang. *hard sphere*, HS) [55–62], pokazany na Rys. 1.17. W tym przypadku, średnice cząstek odpowiadają parametrowi d z równania (1.3).

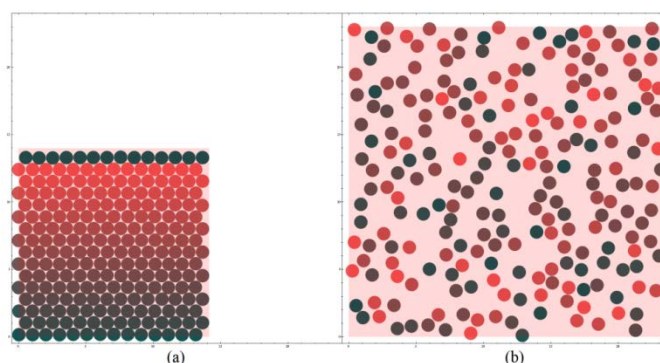
Model HS jest najprostszym, jakościowo opisującym zagadnienie topnienia. Warto również zaznaczyć, że w przypadku gazów szlachetnych, takich jak np. argon, wyniki doświadczalne dla topnienia są zgodne z wynikami opartymi na modelu HS [63].



Rys. 1.17. Układ 108 HS w dwóch fazach: (a) krystalicznej fcc; (b) płynnej

1.3.2. Twarde dyski

HD [57, 64–66] stanowią 2D odpowiedniki HS i ich układ pokazany został na Rys. 1.18. Ze względu na specyficzne własności topologiczne układów 2D, a w szczególności ze względu na odmienny mechanizm topnienia przewidywany w takich układach, w przeszłości interesujące było również poznanie własności sprężystych takich układów [67, 68].



Rys. 1.18. Układ 224 HD w dwóch fazach: (a) krystalicznej; (b) płynnej

1.3.3. Twarde pręty – gaz Tonksa

HS w przypadku jednowymiarowym stanowią twarde pręty, nazywane czasem również *gazem Tonksa*. Są one najprostszym z układów twardych i zarazem jedynym, dla którego znana jest postać analityczna EOS [69]

$$fL = \frac{NkT}{1 - \theta}, \quad (1.4)$$

gdzie: f – siła, L – długość linii, na której znajdują się cząstki, N – liczba prętów o długości σ , k – stała Boltzmanna, T – temperatura oraz $\theta = \frac{N\sigma}{L}$ – część linii zajmowanej przez pręty.

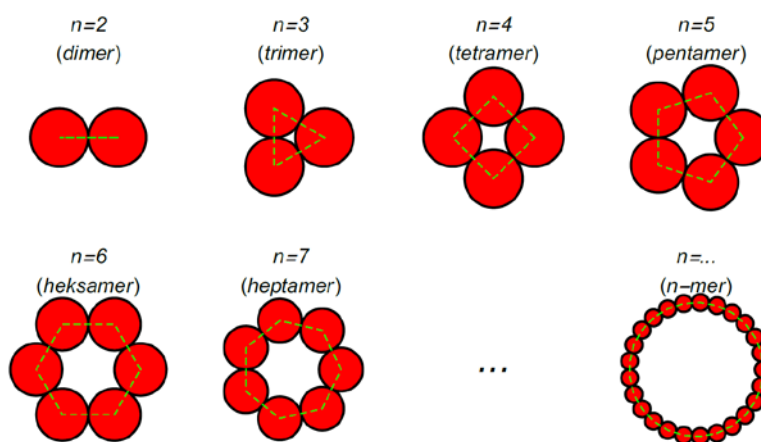
1.3.4. Twarde multimery cykliczne

Ze względu na to, że niniejsza praca koncentruje się na układach 2D, multimerem cyklicznym nazwane są cząstki zbudowane z n HD rozmieszczonych w wierzchołkach n -kąta foremnego (w przypadku $n = 2$, czyli *dimerów* – na końcach odcinka), co pokazane zostało na Rys. 1.19.

Ze względu na anizotropowość zaprezentowanych molekuł, w ich przypadku twarde potencjał przyjmuje bardziej skomplikowaną formę [70]

$$u_{\text{twardy}}(r, \phi, \psi) = \begin{cases} \infty, & r < G(\phi, \psi), \\ 0, & r \geq G(\phi, \psi), \end{cases} \quad (1.5)$$

gdzie ϕ i ψ oznaczają wzajemne orientacje dwóch rozpatrywanych molekuł, a $G(\phi, \psi)$ to odległość „kontaktowa”, tj. najmniejsza, w jakiej mogą znajdować się dwie molekuly



Rys. 1.19. Przykładowe, multimery cykliczne 2D

o określonych orientacjach, nie powodując przy tym jeszcze wzajemnego przekrywania się żadnej pary ich atomów (dysków). W układach rzeczywistych, anizotropia molekularna umożliwia tworzenie się różnego rodzaju uporządkowań molekularnych, prowadzących do różnych faz, takich jak ciekłe kryształy lub kryształy plastyczne. W szczególności, gdy molekuly są kuliste (sferyczne), a ich anizotropia jest niewielka, można również zaobserwować tworzenie się faz krystalicznych, znanych jako *rotacyjne*, w których molekuly mogą się (prawie swobodnie) obracać. Te i wiele innych cieka-

wych efektów może być modelowanych przy użyciu HCM, co było poruszane w szeregu publikacji naukowych dotyczących różnych n -merów: dimerów [68, 71–73], trimerów [68, 74], tetramerów [75, 76], pentamerów [77–84], heksamerów [46, 50, 68, 85–88], heptamerów [81, 84].

1.4. MOTYWACJA

Jak już kilkakrotnie wspomniano, znaczna część pracy poświęcona została badaniom 2D układów HCH. Nawiązując do poprzedniego podrozdziału, należy tutaj jeszcze raz zaznaczyć, że przymiotnik *twardy* nie odnosi się do technologicznego pojęcia twardości (jak twardość Brinella, Vickersa czy Rockwella [89–91]). W pracy rozważane są modele układów w skali mikro i w tym kontekście, określenie *twardy* w nazwie HCH oznacza ograniczenie związane z nieprzekrywaniem się symulowanych cząstek, czyli nieskończony potencjał oddziaływania międzycząsteczkowego (1.3).

Zainteresowanie strukturami o twardym potencjale oddziaływania pochodzi m.in. stąd, że dobrze odtwarzają one krótkozasięgowe korelacje molekularne. Dzięki temu stanowią bardzo proste (czysto geometryczne) modele układów materii skondensowanej, m.in. ciał stałych. W szczególności mogą one być niezwykle użyteczne w próbie zrozumienia wpływu kształtu molekuł na właściwości mechaniczne (m.in. sprężyste) tworzonych przez nie struktur. Układy składające się z HCM w odpowiednich warunkach termodynamicznych przejawiają charakter auksetyczny, co było omawiane w szeregu artykułów naukowych dla cząstek o różnej symetrii: trimerów, tetramerów, heksamerów i heptamerów [46, 68, 74, 76, 84, 86–88]. Wybór heksamerów nie jest przypadkowy. Były one pierwszym modelem, dla którego pokazano istnienie fazy auksetycznej [46, 86–88]. Warto dodać, że w ich przypadku, właściwości sprężyste faz nie zależą od kierunku – dla małych deformacji są to struktury izotropowe.

Można postawić pytanie o zasadność badań modeli 2D. Otaczający nas świat jest 3D, ale obiekty 3D posiadają powierzchnie 2D, co stanowi pierwszy argument za tym, że analiza modeli 2D również jest istotna. Modele 2D zwykle są mniej wymagające niż 3D jeśli chodzi o czas i pamięć komputerów. Z oczywistych względów można zatem oczekiwać, że będą one łatwiejsze do badania, zwłaszcza za pomocą symulacji komputerowych, niż ich odpowiedniki 3D. Ich analiza może być również postrzegana jako pewien punkt wyjścia na potrzeby przyszłych badań, koncentrujących się na coraz bar-

dziej rzeczywistych modelach, zarówno od strony ich wymiarowości, jak i stosowanych potencjałów oddziaływania. Niemniej jednak, w literaturze odnaleźć można wiele przykładów, w których *plaskie* modele stanowiące przybliżenia układów rzeczywistych (tj. 3D) bardzo dobrze spisują się przy opisie realnych eksperymentów. Przytoczyć można tutaj np. badania monowarstw atomowych (tj. cienkich warstw o grubości odpowiadającej średnicy jednej cząsteczki, przez co uznaje się je za 2D) na powierzchni cieczy [92] lub monowarstw spontanicznie adsorbowanych molekuł na powierzchni złota [93]. Warto również wspomnieć o tym, że sprężystość układów 2D różni się od 3D – np. maksimum PR układów izotropowych wynosi +1, a nie 0.5, jak w przypadku układów 3D [94].

1.5. CELE I HIPOTEZY BADAWCZE PRACY

Pierwszym z celów niniejszej rozprawy doktorskiej było dokładne zbadanie i uzupełnienie informacji dotyczących układów HCH. W dotychczasowych publikacjach naukowych [46, 68, 87, 88] dokonano analiz wyłącznie dla jednego kształtu cząstek, opisywanego poprzez *parametr anizotropii* (patrz: podrozdział 3.1). Praca miała na celu dostarczenie informacji o właściwościach termodynamicznych, strukturalnych oraz sprężystych HCH o różnych kształtach, a także w zdecydowanie szerszym zakresie niż zostało to zrealizowane dotychczas. Ponadto, dostęp do superkomputerów Poznańskiego Centrum Superkomputerowo-Sieciowego pozwolił autorowi na wyznaczenie właściwości mechanicznych modelowanych układów ze znacznie większą precyzją niż w przeszłości. *Hipoteza badawcza w ramach pierwszego celu przewiduje, że właściwości HCH o różnych wartościach parametru anizotropii będą jakościowo podobne – m.in. wszystkie będą istniały w (przynajmniej) trzech fazach, spośród których najgęstsza będzie auksetyczna.*

Drugim celem pracy było wykorzystanie HCH do kontrolowanej modyfikacji właściwości sprężystych innego prostego układu, składającego się z HD. Przeprowadzone zostały symulacje układów krystalicznych HD, do których wprowadzane były HCH w formie warstw o różnej grubości i orientacji. W pracy przedstawiony został wpływ wprowadzanych do układu inkluzji na jego PR. *Hipoteza badawcza w ramach drugiego celu zakłada, że możliwe jest stworzenie termodynamicznie stabilnych struktur HD zawierających opisaną inkluzję HCH, a także, że modyfikowanie ich parametrów (grubo-*

ści i orientacji warstw) będzie miało istotny wpływ na właściwości sprężyste tworzonych struktur.

Trzeci, a zarazem ostatni cel niniejszej rozprawy doktorskiej stanowiło zamodelowanie struktur izotropowych 2D o ekstremalnie dużym PR, czyli (w sensie właściwości sprężystych) 2D odpowiedników gumy. W literaturze można znaleźć przykłady modeli izotropowych osiągających ekstremalnie ujemne wartości PR [95, 96]. Jak zostało pokazane w tej pracy, również struktury stworzone z HCH (o odpowiednim kształcie) wykazują takie właściwości. Autorowi nie są znane jednak opublikowane prace, w których pokazane byłyby proste, uporządkowane modele o ekstremalnie dużym PR. Układy takie zamodelowane zostały za pomocą *binarnych* HD, tj. o dwóch różnych średnicach, tworzących różne struktury uporządkowane. *Hipoteza badawcza w ramach trzeciego celu zakłada, że możliwe jest stworzenie uporządkowanych struktur izotropowych, charakteryzujących się dużą wartością PR, przy użyciu wyłącznie HD o dwóch, nieznacznie różniących się rozmiarach.*

Symulacje komputerowe układów wielocząsteczkowych, przeprowadzone dla zdecydowanej większości obliczeń w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej, wykonane zostały za pomocą autorskich programów komputerowych, wykorzystujących różne odmiany metody MC w zespołach izobaryczno-izotermicznym i kanonicznym [97, 98]. W celu wyznaczenia właściwości sprężystych zastosowana została m.in. metoda MC ze zmiennym kształtem pudła symulacyjnego [84, 85, 99–102]. Jak zostało to szczegółowo opisane w kolejnym rozdziale, fundamenty przytoczonych metod obliczeniowych leżą ściśle w zakresie działów mechaniki ośrodków ciągłych oraz mechaniki statystycznej. Wykorzystanie tych narzędzi do badań ww. trzech celów, skupiających się na układach struktur krystalicznych 2D, zdecydowanie wpisują się w obszar współczesnej inżynierii mechanicznej obok takich pozycji literaturowych jak (oprócz wielu już wcześniej przytoczonych) prace z lat 2016–2018 [103–105], traktujące o właściwościach sprężystych struktur komórkowych i krystalicznych 2D.

ROZDZIAŁ 2.

ZASTOSOWANE METODY OBLICZENIOWE

W niniejszym rozdziale przedstawiono przegląd metod obliczeniowych i teorii wykorzystywanych w dalszych rozdziałach rozprawy.

2.1. PODSTAWY MECHANIKI OŚRODKÓW CIĄGLYCH

Badania przeprowadzone na potrzeby niniejszej rozprawy doktorskiej skupiały się na modelach materiałów w postaci układów wielu cząstek, czyli na modelach dyskretnych. Cząstki te można jednak zawrzeć w pewnym *pudle symulacyjnym*, które przy wystarczająco dużej ich liczbie oraz przy zastosowaniu odpowiednich warunków (np. periodycznych) na jego brzegach, może zostać wykorzystane do opisu właściwości mechanicznych tworzonych struktur w sposób *ciągły* [84, 85, 99–102]. W tym podrozdziale przybliżone zostały wybrane zagadnienia z zakresu podstaw mechaniki ośrodków ciągłych, stanowiące fundamenty zastosowanych metod obliczeniowych, których szczegółowy opis znalazł się w kolejnych podrozdziałach.

2.1.1. Tensor odkształceń

Ciała stałe mogą ulegać odkształceniu, tj. zmieniać swój kształt i objętość, pod wpływem działania przyłożonych do nich sił. Jeżeli położenie pewnego punktu materialnego ciała przed odkształceniem jest określone przez współrzędne x_i , a po odkształceniu przez x'_i , jego przemieszczenie opisywane jest przez *wektor odkształcenia* \mathbf{u} [1]:

$$u_i = x'_i - x_i. \quad (2.1)$$

Zmiana długości elementu podczas odkształcenia ciała może zostać wyrażona poprzez *tensor odkształcenia Lagrange'a* (wykorzystując konwencję sumacyjną) [1]:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = [\varepsilon_{ij}] = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_k}{\partial x_j} \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right). \quad (2.2)$$

Tensor $\boldsymbol{\varepsilon}$ jest symetryczny ($\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$) i można go w dowolnym punkcie sprowadzić do osi głównych, tj. wybrać taki układ współrzędnych, w którym różne od zera będą wyłącznie jego składowe diagonalne ε_{xx} , ε_{yy} , ε_{zz} [1].

2.1.2. Tensor naprężeń

W ciele nieodkształconym wszystkie jego części są we wzajemnej równowadze mechanicznej – dla dowolnej, wydzielonej wewnątrz niego objętości, wypadkowa wszystkich sił na nią działających ze strony innych części tego ciała, jest równa zeru. Odkształcenie ciała sprawia, że zostaje ono wytrącone ze stanu równowagi. Powstają w nim wówczas siły dążące do jej przywrócenia, które nazywa się *naprężeniami wewnętrznymi*. Siła wypadkowa działająca na pewną, wydzieloną wewnątrz ciała objętość, może zostać zapisana jako [1]

$$F_i = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j}. \quad (2.3)$$

Można ją również zapisać w formie całki po pewnej powierzchni zamkniętej A , ograniczającej wydzieloną objętość V [1]:

$$\int_V F_i dV = \int_V \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} dV = \oint_A \sigma_{ij} dA_j. \quad (2.4)$$

Występujący w powyższych równaniach $\boldsymbol{\sigma} = [\sigma_{ij}]$ nazywa się *tensorem naprężeń* i określa on siły wewnętrzne występujące w ciele w przypadku jego odkształcenia – $\sigma_{ij} dA_j$ stanowi i -tą składową siły działającej na element powierzchni dA . Ścisłej, całka występująca w (2.4) określa siłę działającą na pewną objętość V ze strony otaczających ją części ciała. Ta objętość zaś, działa na otaczającą ją powierzchnię siłą o takiej samej wartości, ale przeciwnym znaku.

W przypadku równomiernego i wszechstronnego ściskania ciała, czyli w sytuacji, w której znajduje się ono pod działaniem pewnego izotropowego ciśnienia p , siła działająca na element powierzchniowy dA jest równa: $-p dA_i = -p \delta_{ij} dA_j$ (δ_{ij} – delta Kroneckera). Po uwzględnieniu równania (2.4) można zatem uzyskać

$$\sigma_{ij} = -p \delta_{ij}, \quad (2.5)$$

a więc wyłącznie diagonalne elementy tensora naprężeń są niezerowe i równe $-p$.

W przypadku ogólnym – przy dowolnym odkształceniu – również niediagonalne elementy tensora $\boldsymbol{\sigma}$ mogą być niezerowe. Wówczas, oprócz sił normalnych, na dany element powierzchniowy dA działają również siły styczne (ścinające).

2.1.3. Równanie ruchu Naviera

Równanie ruchu (Naviera) dla materiału liniowo sprężystego, zgodnie z 2. zasadą dynamiki Newtona ma postać [106]

$$\rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} + \mathbf{F}_V, \quad (2.6a)$$

gdzie ρ oznacza gęstość, t – czas, a \mathbf{F}_V to wektor sił masowych. W zagadnieniach stacjonarnych, człon po lewej stronie, zależny od wektora odkształceń: $\frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = 0$. W związku z powyższym w typowym, stacjonarnym przypadku, równanie (2.6a) przyjmuje prostszą formę

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} + \mathbf{F}_V = 0, \quad (2.6b)$$

która została wykorzystana w ramach kilku przykładów z podrozdziału 3.5, zrealizowanych przy użyciu metody elementu skończonego (ang. *finite element method*, FEM) w programie COMSOL Multiphysics.

2.1.4. Równanie konstytutywne dla ciał izotropowych

Równaniami konstytutywnymi nazywamy wyrażenia wiążące przedstawione w poprzednich sekcjach tensory naprężeń $\boldsymbol{\sigma}$ i odkształceń $\boldsymbol{\varepsilon}$. Związki te zależą od rodzaju materiału oraz punktu jego pracy na krzywej rozciągania/ściskania (zakres sprężysty, plastyczny). W przypadku, gdy dane ciało ma takie same właściwości niezależnie od kierunku, nazywa się je izotropowym, w przeciwieństwie do ciała anizotropowego, które może przejawiać różne właściwości w różnych kierunkach.

Dla małych odkształceń ciał izotropowych energia swobodna przyjmuje postać (rozwiniecie w szereg potęgowy względem ε_{ij} do wyrazów 2. rzędu) [1]

$$F = F_0 + \frac{\lambda}{2} \varepsilon_{ii}^2 + \mu \varepsilon_{ij}^2, \quad (2.7)$$

gdzie współczynniki λ i μ nazywa się *współczynnikami Lamégo*. Jeżeli suma po ε_{ii} jest równa zero, ma się do czynienia z *ścianiem prostym* – odkształceniem, w trakcie którego nie zmienia się objętość ciała, a jedynie jego kształt. Z drugiej strony, możliwe jest również wspomniane w poprzedniej sekcji *ściskanie wszechstronne*, wówczas $\varepsilon_{ij} = \text{const.} \cdot \delta_{ij}$ i w efekcie uzyskuje się odkształcenie objętości, bez zmiany kształtu.

Dowolne odkształcenie można przedstawić jako kombinacja ściskania wszechstronnego i ścinania prostego [1]

$$\varepsilon_{ij} = \left(\varepsilon_{ij} - \frac{1}{D} \delta_{ij} \varepsilon_{kk} \right) + \frac{1}{D} \delta_{ij} \varepsilon_{kk}, \quad (2.8)$$

gdzie D – wymiarowość rozważanego ciała ($D = 2, 3$). Wykorzystując powyższą własność, wygodnie jest używać zmodyfikowanej formy równania (2.7), opisującej energię swobodną z punktu widzenia sumy odkształceń prostych [1, 107]

$$F = \mu \left(\varepsilon_{ij} - \frac{1}{D} \delta_{ij} \varepsilon_{kk} \right)^2 + \frac{K}{2} \varepsilon_{ii}^2. \quad (2.9)$$

Wielkość K nazywa się *modułem ściskania wszechstronnego* (wówczas, współczynnik Lamégo μ nazywa się najczęściej *modułem ścinania*) i jest ona związana ze współczynnikami Lamégo zależnością [1, 107]

$$K = \lambda + \frac{2\mu}{D}. \quad (2.10)$$

Jak wiadomo, w równowadze termodynamicznej energia swobodna osiąga minimum. Oznacza to, że dla $\varepsilon_{ij} \neq 0$, wyrażenie (2.9) musi być dodatnie. Ze względu na kwadratowe formy wyrazów stojących przy współczynnikach K i μ prowadzi to do wniosku [1]:

$$K > 0, \quad \mu > 0, \quad (2.11)$$

co często określa się jako *warunek stabilności termodynamicznej*. W celu uzyskania zależności wiążącej tensory $\boldsymbol{\varepsilon}$ i $\boldsymbol{\sigma}$ należy zróżniczkować energię swobodną (2.9) względem ε_{ij} $\left[\sigma_{ij} = \sigma_{ij}(\boldsymbol{\varepsilon}) = \frac{\partial F}{\partial \varepsilon_{ij}} \right]$. Z punktu widzenia rozważań w kolejnej sekcji, istotniejsza będzie jednak zależność odwrotna, tj. [107]

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{D^2 K} \delta_{ij} \sigma_{kk} + \frac{1}{2\mu} \left(\sigma_{ij} - \frac{1}{D} \delta_{ij} \sigma_{kk} \right). \quad (2.12)$$

2.1.5. Odkształcenie jednorodne i definicja współczynnika Poissona

W celu wyprowadzenia wyrażenia opisującego PR w oparciu o inne współczynniki sprężystości, najlepiej rozważyć odkształcenie jednorodne –osiowo (w wymiarze x) rozciąganego (lub ściskanego) pręta. Precyzyjnie, mowa tutaj o rozciąganiu *czystym*, w którym do ścianek poprzecznych pręta przyłożone jest obciążenie σ_{xx} o stałej gęsto-

ści i zwrocie zgodnym z wektorem normalnym do powierzchni tejże ścianki. Ze względu na to, że odkształcenie jest jednorodne – tj. wartości ε_{ij} są stałe wewnątrz ciała – stały jest również tensor σ_{ij} . Dodatkowo, ponieważ wektor jednostkowy w dowolnym miejscu na powierzchni bocznej pręta jest prostopadły do osi x , jedynym niezerowym elementem tensora σ jest σ_{xx} . Podstawiając taki tensor σ do wzoru (2.12) można otrzymać składowe tensora ε :

$$\varepsilon_{xx} = \frac{(D-1)DK + 2\mu}{2D^2K\mu} \sigma_{xx}, \quad (2.13a)$$

$$\varepsilon_{nn} = -\frac{1}{D} \left(\frac{1}{2\mu} - \frac{1}{DK} \right) \sigma_{xx}, \quad (2.13b)$$

gdzie $n \neq x$, a pozostałe składowe są równe zero. Równanie (2.13a) opisuje odkształcenie pręta wzdłuż osi x [1]:

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\sigma_{xx}}{E}, \quad (2.14)$$

przy czym E nazywamy *modułem Younga*, który jest równy

$$E = \frac{2D^2K\mu}{(D-1)DK + 2\mu}. \quad (2.15)$$

Korzystając z definicji PR (1.1) oraz równań (2.10) i (2.13) można teraz wyprowadzić wyrażenie wiążące go z innymi stałymi sprężystości [107]

$$\nu = -\frac{\varepsilon_{nn}}{\varepsilon_{xx}} = \frac{DK - 2\mu}{(D-1)DK + 2\mu} = \frac{\lambda}{(D-1)\lambda + 2\mu}. \quad (2.16)$$

Pamiętając o warunkach stabilności termodynamicznej (2.11), obowiązujących dla rozważanych w tej sekcji materiałów izotropowych, można łatwo wykazać, że może on przyjmować jedynie wartości z zakresu [94]

$$\nu \in \left[-1, \frac{1}{D-1} \right]. \quad (2.17)$$

2.1.6. Równanie konstytutywne dla dwuwymiarowego kryształu o symetrii heksagonalnej

Znaczna część układów badanych w ramach niniejszej pracy doktorskiej to układy 2D o symetrii heksagonalnej. W tej sekcji opisano przypadek, w którym odkształcony kryształ nie znajduje się pod działaniem żadnego ciśnienia zewnętrznego. Opis sytuacji,

w której do układu przyłożone są siły zewnętrzne (w postaci ciśnienia izotropowego, a także dla przypadku ogólnego, gdy wspomniane siły są opisywane za pośrednictwem dowolnego tensora naprężenia termodynamicznego), znajduje się w dalszej części rozprawy (sekcje 2.2.3 oraz 2.2.4), skupiającej się na stosowanej metodzie symulacji komputerowej.

W przypadku braku naprężenia zewnętrznego, energia swobodna odkształconego kryształu może zostać zapisana w postaci [1]

$$F = \frac{1}{2} C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl}, \quad (2.18)$$

gdzie $\mathbf{C} = [C_{ijkl}]$ jest tensorem 4. rzędu – *tensorem stałych sprężystości*. Ze względu na symetrię tensora $\boldsymbol{\varepsilon}$ ($\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$), iloczyn $\varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl}$ nie może ulegać zmianie przy zamianach indeksów: $i \leftrightarrow j$, $k \leftrightarrow l$ oraz ich par $[i, j] \leftrightarrow [k, l]$, co musi dotyczyć również elementów tensora \mathbf{C} . W opisanej sytuacji, liczba niezależnych składowych C_{ijkl} wynosi 21 dla układów 3D oraz 6 dla układów 2D:

$$\mathbf{C}_{3D} = \begin{bmatrix} C_{xxxx} & C_{xxyy} & C_{xxzz} & C_{xxyz} & C_{xxxz} & C_{xxxy} \\ & C_{yyyy} & C_{yyzz} & C_{yyyz} & C_{yyxz} & C_{yyxy} \\ & & C_{zzzz} & C_{zzyz} & C_{zzxz} & C_{zzxy} \\ & & & C_{yzyz} & C_{yzxz} & C_{yzxy} \\ & \text{symm} & & & C_{xzxz} & C_{xzxy} \\ & & & & & C_{xyxy} \end{bmatrix}, \quad (2.19a)$$

$$\mathbf{C}_{2D} = \begin{bmatrix} C_{xxxx} & C_{xxyy} & C_{xxxy} \\ & C_{yyyy} & C_{yyxy} \\ & \text{symm} & C_{xyxy} \end{bmatrix}. \quad (2.19b)$$

Warto zaznaczyć, że w omawianym wcześniej przypadku izotropowym (sekcja 2.1.4), tensor \mathbf{C}_{3D} przyjmuje postać [46]: $C_{ijkl} = \lambda \delta_{ij} \delta_{kl} + \mu (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk})$, a wzór (2.19a):

$$\mathbf{C}_{3D} = \begin{bmatrix} \lambda + 2\mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ & \lambda + 2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ & & \lambda + 2\mu & 0 & 0 & 0 \\ & & & \mu & 0 & 0 \\ & \text{symm} & & & \mu & 0 \\ & & & & & \mu \end{bmatrix}. \quad (2.20)$$

Tak jak wcześniej, równanie konstytutywne można uzyskać na drodze różniczkowania energii swobodnej względem ε_{ij} [1]

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial F}{\partial \varepsilon_{ij}} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl}. \quad (2.21)$$

Można wyznaczyć również relację odwrotną [108]

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl}, \quad (2.22)$$

przy czym tensor $\mathbf{S} = [S_{ijkl}]$ nazywa się *tensoriem podatności sprężystych* [109]. Dla przypadku kryształu 2D o symetrii heksagonalnej, energia swobodna przyjmuje postać [1]

$$F = 2\lambda_1(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})^2 + \lambda_2[(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})^2 + 4\varepsilon_{xy}^2]. \quad (2.23)$$

Jak widać, do opisu odkształcenia takiego kryształu wystarczają dwa współczynniki sprężystości – tak samo jak dla ciała izotropowego (sekcja 2.1.4). Oznacza to, że kryształ 2D o symetrii heksagonalnej również jest izotropowy. Porównując powyższe wyrażenie ze wzorem (2.7), po kilku drobnych przekształceniach można zauważyć, że:

$$\lambda = 4\lambda_1 - 2\lambda_2, \quad (2.24a)$$

$$\mu = 2\lambda_2. \quad (2.24b)$$

Ostatecznie, korzystając z wyrażeń (2.18) i (2.23) można również powiązać odpowiednie elementy tensora stałych sprężystości \mathbf{C} (2.19b) ze stałymi Lamégo [46]:

$$C_{11} = C_{xxxx} = C_{yyyy} = 2(2\lambda_1 + \lambda_2) = \lambda + 2\mu, \quad (2.25a)$$

$$C_{12} = C_{xxyy} = C_{yyxx} = 2(2\lambda_1 - \lambda_2) = \lambda, \quad (2.25b)$$

$$C_{66} = C_{xyxy} = C_{xyyx} = C_{yxxy} = C_{yxyx} = 2\lambda_2 = \mu. \quad (2.25c)$$

2.2. METODA MONTE CARLO

Cechą metody Monte Carlo jest to, że nigdy nie daje ona dokładnej odpowiedzi: wnioski z niej pokazują raczej, że odpowiedź jest zawarta w pewnym przedziale błędu, z takim a takim prawdopodobieństwem – Stanisław Ulam [110].

Jest to metoda probabilistyczna, w której ewolucja symulowanego układu odbywa się poprzez losowe generowanie kolejnych jego stanów, na podstawie stanu wyjściowego. Każdy taki stan podlega następnie odpowiedniej kwalifikacji opartej na zmianie właściwej dla danego układu funkcji stanu, np. energii wewnętrznej U , na podstawie której zostaje akceptowany lub odrzucany. Zarówno stany oferujące wyższą, jak i niższą energię niż poprzedni mogą być akceptowane, jednak w przypadku tych pierw-

szych, prawdopodobieństwo takiego zdarzenia jest odpowiednio mniejsze. W efekcie, po odpowiednio dużej liczbie kroków, układ osiąga stan równowagi termodynamicznej i można rozpocząć badanie jego właściwości.

Średnią wartość obserwowanej wielkości A w stanie równowagi termodynamicznej wyznacza się za pomocą wyrażenia [97, 98]

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \exp\left[-\frac{\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)}{kT}\right]}{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \exp\left[-\frac{\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)}{kT}\right]}, \quad (2.26)$$

gdzie: $\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = U(\mathbf{r}^N) + E_{kin}(\mathbf{p}^N)$ jest hamiltonianem układu, zależnym od położeń $\mathbf{r}^{(i)}$ i pędów $\mathbf{p}^{(i)}$ cząstek układu ($i = 1, \dots, N$), k – stała Boltzmann, T – temperatura. Korzystając z metody MC można stosunkowo łatwo obliczyć średnią wielkości $A(\mathbf{r}^N)$, tj. takiej, do której wchodzi jedynie całki wielowymiarowe po współrzędnych wszystkich cząstek [98, 111]. W takim wypadku, wystarczy skoncentrować się jedynie na konfiguracyjnej części wzoru (2.26):

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\mathbf{r}^N A(\mathbf{r}^N) \exp\left[-\frac{U(\mathbf{r}^N)}{kT}\right]}{\int d\mathbf{r}^N \exp\left[-\frac{U(\mathbf{r}^N)}{kT}\right]} = \frac{1}{Z} \int d\mathbf{r}^N A(\mathbf{r}^N) \exp\left[-\frac{U(\mathbf{r}^N)}{kT}\right]. \quad (2.27)$$

Wielkość $\exp\left[-\frac{U(\mathbf{r}^N)}{kT}\right] / Z \equiv \rho(\mathbf{r}^N)$ stanowi gęstość prawdopodobieństwa konfiguracji opisanej zespołem współrzędnych \mathbf{r}^N ($Z = \int d\mathbf{r}^N \exp\left[-\frac{U(\mathbf{r}^N)}{kT}\right]$ – konfiguracyjna część sumy statystycznej). Jeżeli kolejne stany układu, stanowiące pewne punkty w przestrzeni konfiguracyjnej, generowane będą zgodnie z rozkładem prawdopodobieństwa $\rho(\mathbf{r}^N)$, wówczas średnią wartość obserwowanej wielkości A można wyrazić wzorem [98]

$$\langle A \rangle \approx \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L A(\mathbf{r}^{N(i)}), \quad (2.28)$$

gdzie L jest liczbą wygenerowanych stanów.

Proces generowania stanów o rozkładzie prawdopodobieństwa zadanym przez $\rho(\mathbf{r}^N)$ odbywa się zgodnie z algorytmem Metropolis [98, 111, 112]. Generowany jest proces Markowa – ciąg zdarzeń, w którym prawdopodobieństwo wystąpienia kolejnego, zależy jedynie od zdarzenia poprzedniego. Prawdopodobieństwo przejścia układu z $ak-$

tualnego stanu a do nowego stanu n , można wyrazić poprzez macierz przejścia $\pi(a \rightarrow n)$, spełniającą poniższe warunki:

$$\forall_{a,n} \pi^{(s)}(a \rightarrow n) > 0, \quad (2.29a)$$

$$\forall_a \sum_n \pi(a \rightarrow n) = 1, \quad (2.29b)$$

$$\sum_a \rho(a) \pi(a \rightarrow n) = \rho(n). \quad (2.29c)$$

Macierz ta w ogólnym przypadku powinna być ergodyczna (2.29a), czyli powinna pozwalać osiągnąć każdy punkt przestrzeni stanów z dowolnego innego punktu w skończonej liczbie kroków (s) MC, a także spełniać warunki zupełności (2.29b) i równowagi (2.29c) [97].

W stanie równowagi średnia liczba akceptowanych *ruchów próbnych* sprawiających, że układ opuszcza stan a , jest dokładnie równa średniej liczbie ruchów akceptowanych ze wszystkich pozostałych stanów n do stanu a . W praktyce, wygodnie jest wprowadzić jeszcze *silniejszy* warunek, mówiący, że średnia liczba akceptowanych *ruchów próbnych* opuszczających stan równowagi jest „unieważniana” przez dokładnie taką samą liczbę *ruchów odwrotnych*. Powyższe nosi miano warunku tzw. *równowagi szczegółowej* (ang. *detailed balance condition*) i może zostać wyrażone wzorem

$$\rho(a) \pi(a \rightarrow n) = \rho(n) \pi(n \rightarrow a), \quad (2.30)$$

gdzie poprzez $\rho(i)$ oznaczono gęstość prawdopodobieństwa znajdowania się układu w dowolnym stanie i . Pojedynczy *krok* MC można rozbić na dwa etapy: 1) wygenerowanie w sposób losowy, na podstawie stanu a , kolejnego stanu n , czego prawdopodobieństwo określa pewna macierz przejścia $\mathbf{los}(a \rightarrow n)$; 2) podjęcie decyzji o akceptacji bądź odrzuceniu wygenerowanego stanu n , czego prawdopodobieństwo wyrażone jest poprzez $\mathbf{acc}(a \rightarrow n)$, wówczas

$$\pi(a \rightarrow n) = \mathbf{los}(a \rightarrow n) \cdot \mathbf{acc}(a \rightarrow n). \quad (2.31)$$

Najczęściej wybiera się symetryczną macierz \mathbf{los} (tj. $\mathbf{los}(a \rightarrow n) = \mathbf{los}(n \rightarrow a)$), co po uwzględnieniu we wzorze (2.30) daje:

$$\rho(a) \mathbf{acc}(a \rightarrow n) = \rho(n) \mathbf{acc}(n \rightarrow a), \quad (2.32a)$$

$$\frac{\mathbf{acc}(a \rightarrow n)}{\mathbf{acc}(n \rightarrow a)} = \frac{\rho(n)}{\rho(a)} = \exp \left[-\frac{U(n) - U(a)}{kT} \right] = \exp \left[-\frac{\Delta U}{kT} \right]. \quad (2.32b)$$

Wybór \mathbf{acc} nie jest jednoznaczny, Metropolis przyjął [98]

$$\mathbf{acc}(a \rightarrow n) = \begin{cases} \frac{\rho(n)}{\rho(a)} = \exp \left[-\frac{\Delta U}{kT} \right] & \text{jeżeli: } \rho(n) < \rho(a), \\ 1 & \text{jeżeli: } \rho(n) \geq \rho(a). \end{cases} \quad (2.33)$$

Przyjmując (2.33), do pełnego określenia macierzy przejścia $\boldsymbol{\pi}(a \rightarrow n)$ pozostaje zatem jedynie kwestia macierzy $\mathbf{los}(a \rightarrow n)$, czyli sposobu, w jaki będą generowane kolejne losowe stany układu (istotne, by była to macierz symetryczna).

2.2.1. Zespół kanoniczny (NVT)

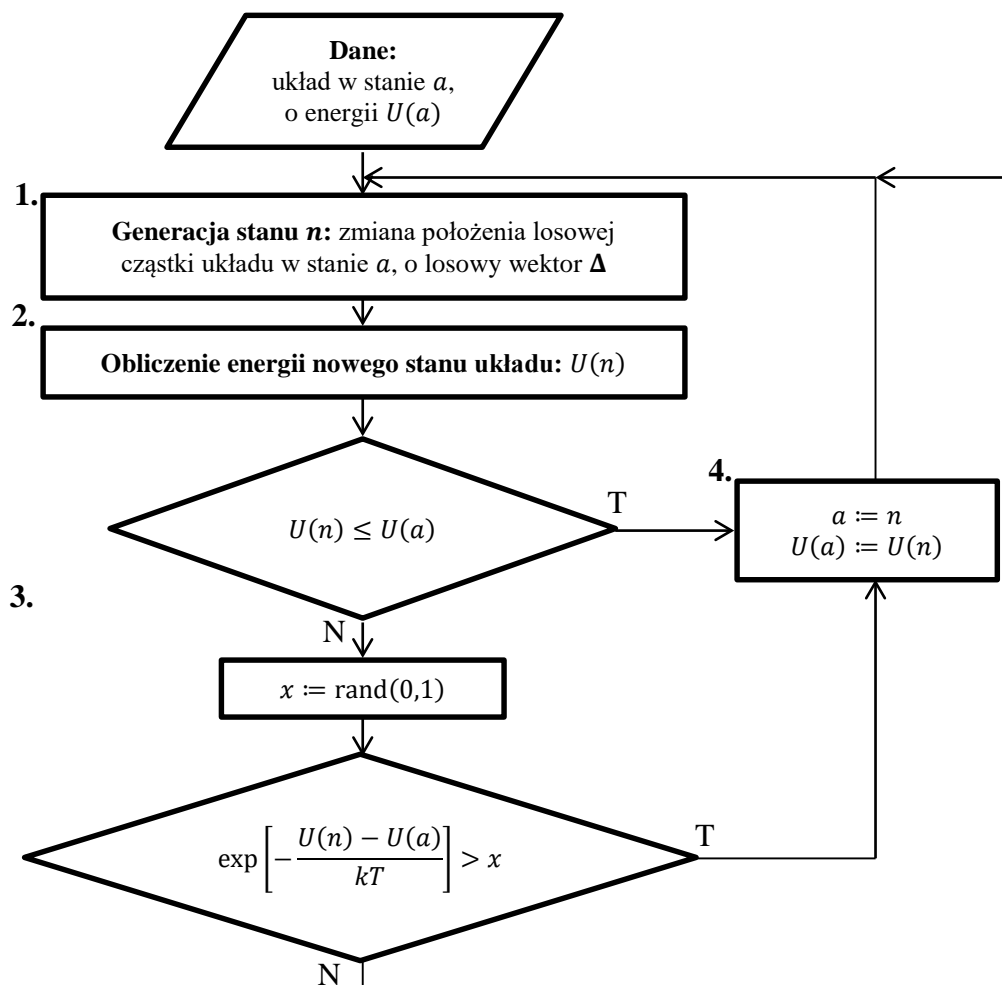
Na Rys. 2.1 pokazano podstawowy algorytm, w formie schematu blokowego, odpowiedzialny za realizację pojedynczego kroku programu wykorzystującego metodę MC Metropolisa, dla układu N cząstek w zespole kanonicznym, tj. przy stałych wartościach: N , V (objętość układu) oraz T .

W kroku 1. widoczna jest typowa realizacja macierzy $\mathbf{los}(a \rightarrow n)$. Spośród N cząstek losowana jest cząstka i , której położenie w aktualnym (a) stanie układu określone jest poprzez wektor $\mathbf{r}^{(i)}(a)$. Następnie, losowo generowany jest wektor $\boldsymbol{\Delta}$, który przemieszcza wylosowaną cząstkę, generując tym samym nowy (n) stan układu:

$$r_{\alpha}^{(i)}(n) = r_{\alpha}^{(i)}(a) + \Delta_{\alpha} = r_{\alpha}^{(i)}(a) + 2\delta[\text{rand}(0,1) - 0.5], \quad (2.34)$$

gdzie: $\alpha \in \{x, y, \dots\}$ oznacza kolejne współrzędne wielkości wektorowych, δ – maksymalna wartość elementów wektora przemieszczenia $\boldsymbol{\Delta}$, natomiast funkcja $\text{rand}()$ generuje liczbę losową na zadanym przedziale (od, do).

W kroku 3. natomiast, realizowana jest decyzja dotycząca akceptacji nowego stanu, tj. $\mathbf{acc}(a \rightarrow n)$ ze wzoru (2.33). Jeżeli wygenerowany został stan o mniejszej energii wewnętrznej ($\Delta U < 0$) to jest on akceptowany automatycznie, w przeciwnym przypadku ($\Delta U > 0$), jest on akceptowany z prawdopodobieństwem równym $\exp\left(-\frac{\Delta U}{kT}\right)$. Do praktycznej realizacji takiego poziomu akceptacji służy kolejna zmienna losowa (x , Rys. 2.1).



Rys. 2.1. Schemat blokowy metody MC

W kroku 4. układ przechodzi do nowej konfiguracji, jeżeli została ona zaakceptowana. W przeciwnym wypadku, układ wraca do konfiguracji starej, na której wykonywane są kolejne *ruchy próbne* MC.

2.2.2. Zespół izobaryczno-izotermiczny (NpT)

Rzeczywiste eksperymenty często przeprowadzane są w warunkach kontrolowanego ciśnienia i temperatury, co jest jednym z powodów, dla których zespół izobaryczno-izotermiczny jest bardzo popularny w symulacjach komputerowych metodą MC. Dodatkowym atutem symulacji w tym zespole jest łatwość wyznaczania EOS badanych układów, co jest jedną z kluczowych kwestii poruszanych w niniejszej rozprawie doktorskiej. W przeciwieństwie do zespołu kanonicznego, w zespole przy stałej liczbie cząstek (N), ciśnieniu (p) oraz temperaturze (T) EOS uzyskuje się właściwie bezpośrednio z pomiaru.

MC w zespole NpT po raz pierwszy opisane zostało przez Wooda [113] oraz później przez McDonalda [114]. Suma statystyczna w tym zespole przyjmuje postać [115]

$$Z_{NpT} = \frac{1}{\Lambda^{DN} N!} \int_0^\infty dV \exp\left(-\frac{pV}{kT}\right) \int_V d\mathbf{r}^N \exp\left[-\frac{U(\mathbf{r}^N)}{kT}\right], \quad (2.35)$$

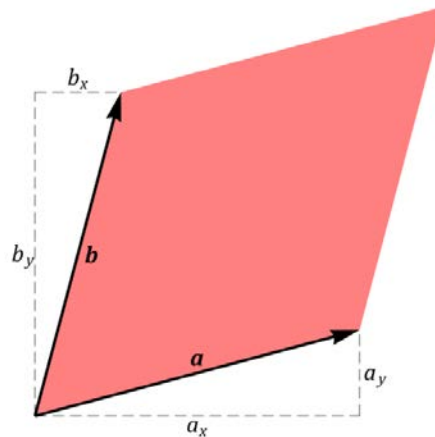
gdzie $\Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi mkT}}$ – długość termicznej fali de Broglie’a (h – stała Plancka, m – masa pojedynczej cząstki), a D – wymiarowość układu. Wówczas, średnia $\langle A \rangle$ po zespole NpT (zależna od konfiguracji układu \mathbf{r}^N oraz jego objętości V):

$$\langle A \rangle_{NpT} = \frac{\int_0^\infty dV \exp\left(-\frac{pV}{kT}\right) \int_V d\mathbf{r}^N A(\mathbf{r}^N, V) \exp\left[-\frac{U(\mathbf{r}^N)}{kT}\right]}{\int_0^\infty dV \exp\left(-\frac{pV}{kT}\right) \int_V d\mathbf{r}^N \exp\left[-\frac{U(\mathbf{r}^N)}{kT}\right]}, \quad (2.36)$$

która z kolei prowadzi do wyrażenia opisującego proporcjonalność gęstości prawdopodobieństwa przebywania układu w stanie opisywanym konfiguracją \mathbf{r}^N w objętości V

$$\rho(\mathbf{r}^N, V) \propto \exp\left(-\frac{pV}{kT}\right) \exp\left[-\frac{U(\mathbf{r}^N)}{kT}\right]. \quad (2.37)$$

Do dalszego opisu warto wprowadzić tzw. *macierz pudła* oraz związane z nią współrzędne zredukowane. W przypadku układu 2D (płaskiego), symulowane cząstki zawarte są w pewnej objętości (precyzyjniej, należałoby ją nazwać w tym przypadku *powierzchnią*) określanej mianem *pudła symulacyjnego*, pokazanego na Rys. 2.2. Zazwyczaj, w celu uniknięcia problemów związanych z efektami na granicach pudła, stosuje się okresowe warunki brzegowe. Oznacza to, że każda cząstka znajdująca się



Rys. 2.2. Pudło symulacyjne zawierające cząstki

w „oryginalnym” pudle posiada swoje kopie (obrazy) w identycznych, sąsiadujących ze wszystkich stron kopiach pudła oryginalnego, wykonujące dokładnie te same ruchy. W okolicy granicy pudła cząstki mogą oddziaływać zatem z obrazami innych oryginalnych cząstek, znajdujących się w danym momencie po przeciwnej stronie pudła.

Zaprezentowane na Rys. 2.2 pudło symulacyjne można opisać za pomocą odpowiedniej, kwadratowej macierzy, której kolumny stanowią wektory jego boków (\mathbf{a} , \mathbf{b})

$$\mathbf{h} = \begin{bmatrix} a_x & b_x \\ a_y & b_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} h_{xx} & h_{xy} \\ h_{yx} & h_{yy} \end{bmatrix}. \quad (2.38)$$

Jedną z metod wyeliminowania niepotrzebnych rotacji pudła w trakcie symulacji jest utrzymywanie macierzy \mathbf{h} w postaci symetrycznej, tj. $h_{xy} = h_{yx}$ [116]. Współrzędne i -tej cząstki, $\mathbf{r}^{(i)}$, można wyrazić w formie zredukowanej

$$\mathbf{s}^{(i)} = \mathbf{h}^{-1}\mathbf{r}^{(i)}, \quad (2.39)$$

co po uwzględnieniu w wyrażeniu (2.36) prowadzi do

$$\langle A \rangle_{NpT} = \frac{\int_0^\infty dV V^N \exp\left(-\frac{pV}{kT}\right) \int_{I^D} d\mathbf{s}^N A([\mathbf{h}\mathbf{s}]^N, V) \exp\left[-\frac{U([\mathbf{h}\mathbf{s}]^N)}{kT}\right]}{\int_0^\infty dV V^N \exp\left(-\frac{pV}{kT}\right) \int_{I^D} d\mathbf{s}^N \exp\left[-\frac{U([\mathbf{h}\mathbf{s}]^N)}{kT}\right]}, \quad (2.40)$$

gdzie $I = [0,1]$ oraz

$$\begin{aligned} \rho([\mathbf{h}\mathbf{s}]^N, V) &\propto V^N \exp\left(-\frac{pV}{kT}\right) \exp\left[-\frac{U([\mathbf{h}\mathbf{s}]^N)}{kT}\right] = \\ &= \exp\left[-\frac{U([\mathbf{h}\mathbf{s}]^N) + pV}{kT} + N \ln V\right]. \end{aligned} \quad (2.41)$$

Zastosowanie gęstości prawdopodobieństwa z (2.41) powoduje zmianę wyrażenia (2.33) na prawdopodobieństwo akceptacji ruchu próbnego MC w stosunku do zespołu NVT :

$$\mathbf{acc}_{NpT}(a \rightarrow n) = \begin{cases} \frac{\rho(n)}{\rho(a)} = \exp\left[-\frac{\Delta U + p\Delta V}{kT} + N \ln \frac{V(n)}{V(a)}\right] & \text{jeżeli: } \rho(n) < \rho(a), \\ 1 & \text{jeżeli: } \rho(n) \geq \rho(a). \end{cases} \quad (2.42)$$

Algorytm symulacji MC w zespole NpT jest podobny do przedstawionego na Rys. 2.1 na potrzeby zespołu kanonicznego, należy jednak zmodyfikować go w kilku kluczowych miejscach.

Pierwsza z różnic dotyczy kroku 1. Układ w zespole izobaryczno-izotermicznym ma więcej stopni swobody, gdyż oprócz ruchów cząstek opisanych w równaniu (2.34), występują jeszcze ruchy próbne zmieniające objętość V układu:

$$V(n) = V(a) + 2\delta_V[\text{rand}(0,1) - 0.5], \quad (2.43)$$

gdzie δ_V – maksymalny przyrost (ubytek) objętości układu. Zespół współrzędnych zredukowanych \mathbf{s}^N cząstek nie ulega zmianie w trakcie takiego ruchu próbnego, w przeciwieństwie do zespołu $\mathbf{r}^N (\equiv [\mathbf{h}\mathbf{s}]^N)$, w związku z czym zmianie może ulec również energia wewnętrzna układu $U(\mathbf{r}^N)$. W przypadku poruszanych w tej pracy oddziaływań *twardych* prowadzi to do znacznie większego kosztu obliczeniowego ruchów objętościowych (2.43), w stosunku do ruchów cząstek (2.34). Po wykonaniu tych pierwszych należy upewnić się, że przeskalowanie rzeczywistych położeń wszystkich cząstek nie generuje przekrywania się dowolnej ich pary (co prowadzioby do $U(\mathbf{r}^N) \rightarrow \infty$). W przypadku tych drugich natomiast, wystarczy rozpatrzyć ewentualne przekrycia związane jedynie z pojedynczą, przemieszczaną cząstką. W związku z powyższym, ruchy objętościowe w implementacjach metody MC na potrzeby badań w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej, wykonywane były średnio \sqrt{N} razy rzadziej [84]. Należy również zauważyć, że wzór (2.43) ma jedynie charakter formalny, ponieważ objętość układu zależna jest od macierzy pudła \mathbf{h} [$V(\mathbf{h}) = |\det(\mathbf{h})|$] i to bezpośrednio na jej elementach zazwyczaj wykonywane są faktyczne ruchy próbne. W związku z tym, że opisywana w tej sekcji metoda uwzględnia jedynie zmiany objętości układu, należy je realizować w taki sposób, aby zmiany elementów $h_{\alpha\beta}$ ((2.38); $\alpha, \beta \in \{x, y, \dots\}$) nie zmieniały *kształtu* układu, np.

$$\begin{aligned} h_{xx}(n) &= h_{xx}(a) + 2\delta_{h_{xx}}[\text{rand}(0,1) - 0.5], \\ \chi &= h_{xx}(n)/h_{xx}(a), \quad h_{\alpha\beta}(n) = \chi h_{\alpha\beta}(a), \end{aligned} \quad (2.44)$$

gdzie $\delta_{h_{xx}}$ – maksymalna zmiana elementu h_{xx} . Generowane w ten sposób ruchy próbne gwarantują stały kształt układu, co najczęściej stosowane jest przy symulacji płynów. Ze względu na to, że nie wykazują one sprężystości postaciowej, „programowe” nieutrzymywanie kształtu pojemnika skutkowałoby dość szybkim „zapadnięciem” się układu w małych gęstościach. Metoda umożliwiająca zmiany kształtu periodycznego pudła symulacyjnego, wykorzystywana do symulacji struktur krystalicznych, ich właściwości sprężystych oraz przejść fazowych, opisana zostanie w kolejnej sekcji (2.2.3).

Zmiany w kroku 3. są bezpośrednim następstwem różnic w wyrażeniach (2.33) i (2.42) dotyczących prawdopodobieństwa akceptacji generowanego ruchu próbnego, $\text{acc}(a \rightarrow n)$. W zespole kanonicznym było ono zależne od zmiany energii wewnętrznej układu ΔU , natomiast na potrzeby zespołu NpT warto wprowadzić tzw. *entalpię mikroskopową* [97, 98]:

$$H([\mathbf{hs}]^N, V) = U([\mathbf{hs}]^N) + pV - NkT \ln V, \quad (2.45)$$

wówczas prawdopodobieństwo akceptacji ruchu próbnego wyrazić można poprzez $\min \left[1, \exp \left(-\frac{\Delta H}{kT} \right) \right]$.

Ostatnia, już czysto formalna modyfikacja dotyczy kroku 4. W przypadku akceptacji ruchu próbnego układ przechodzi do nowego stanu o zmienionej konfiguracji \mathbf{r}^N (czyli o nowej $U(\mathbf{r}^N)$) – w przypadku ruchu cząstki (2.34) lub o zmienionej objętości (czyli zarówno o nowej $U(\mathbf{r}^N \equiv [\mathbf{hs}]^N)$, jak i V) – w przypadku ruchu objętościowego (2.43) i (2.44).

2.2.3. Zespół izobaryczno-izotermiczny (NpT) ze zmiennym kształtem pudła symulacyjnego, przy izotropowym ciśnieniu zewnętrznym

Modyfikacja metody opisanej w poprzedniej sekcji (2.2.2), początkowo opracowana dla metody dynamiki molekularnej, umożliwiająca wyznaczanie właściwości sprężystych kryształów była dokładnie omawiana w szeregu artykułów naukowych [84, 85, 99–102]. W tej sekcji poruszone zostały najistotniejsze kwestie i równania stanowiące filary, na których oparte jest działanie autorskich programów komputerowych, wykorzystanych do przeprowadzenia badań na potrzeby niniejszej rozprawy doktorskiej.

Zmiana energii swobodnej ΔF ciała stałego towarzysząca odkształceniu sprężystemu pod wpływem naprężenia zewnętrznego opisywanego tensorem $\boldsymbol{\sigma} = [\sigma_{ij}]$, może zostać przedstawiona w postaci szeregu potęgowego (do wyrazu 2. rzędu; wykorzystując konwencję sumacyjną Einsteina) [117]

$$\Delta F = V_{\text{ref}} \left(\sigma_{ij} \varepsilon_{ij} + \frac{1}{2} C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} + \dots \right), \quad (2.46)$$

gdzie: V_{ref} – objętość stanu referencyjnego, $\mathbf{C} = [C_{ijkl}]$ – tensor stałych sprężystości (2.18) oraz $\boldsymbol{\varepsilon} = [\varepsilon_{ij}]$ – tensor odkształceń Lagrange’a (2.2). Oznaczając jako \mathbf{H} macierz

puddła stanu referencyjnego, stanowiącą *średnią* macierz \mathbf{h} (2.38; $H_{ij} = \langle h_{ij} \rangle$) w trakcie symulacji MC, akumulowaną od momentu uzyskania przez układ stanu równowagi termodynamicznej, tensor odkształceń $\boldsymbol{\varepsilon}$ można obliczyć na podstawie wyrażenia [67]

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{h}, \mathbf{H}) = \frac{1}{2} (\mathbf{H}^{-1} \cdot \mathbf{h} \cdot \mathbf{h} \cdot \mathbf{H}^{-1} - \mathbf{I}_D), \quad (2.47)$$

gdzie \mathbf{I}_D – macierz jednostkowa stopnia D .

W symulacji w zespole NpT przy izotropowym ciśnieniu zewnętrznym działającym na układ (tj. $\sigma_{ij} = -p\delta_{ij}$ (2.5)) wygodniej jest przejść z opisu opartego na energii swobodnej (Helmholtza), do bazującego na entalpii swobodnej (energii swobodnej Gibbsa), czyli $G = F + pV$. Wówczas, stan referencyjny przy określonym ciśnieniu zewnętrznym p , stanowi stan równowagowy, dla którego funkcja G osiąga minimum [118]. Korzystając z (2.46) można zapisać [107]

$$\Delta G = \Delta F + p\Delta V = V_p \left(\frac{1}{2} B_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} + \dots \right), \quad (2.48)$$

przy czym zachodzi: $\mathbf{B} = [B_{ijkl}] = C_{ijkl} - p(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk} - \delta_{ij}\delta_{kl})$ oraz $V_p \equiv V_{\text{ref}}$ – objętość stanu referencyjnego (tj. w równowadze termodynamicznej przy stałym ciśnieniu p). Stałe sprężystości B_{ijkl} wiążą tensor odkształceń $\boldsymbol{\varepsilon}$ ze zmianami tensora naprężeń $\Delta\sigma_{ij}$ (w odniesieniu do ww. stanu referencyjnego, tj. $\Delta\sigma_{ij} \equiv \sigma_{ij} + p\delta_{ij}$) [84]

$$\Delta\sigma_{ij} = B_{ijkl} \varepsilon_{kl}, \quad (2.49)$$

co po odwróceniu daje

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \Delta\sigma_{kl}, \quad (2.50)$$

gdzie $\mathbf{S} = [S_{ijkl}]$ oznacza tensor podatności sprężystych, związany z tensorem \mathbf{B} zależnością [108]

$$S_{ijmn} B_{mnkl} = \frac{1}{2} (\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}). \quad (2.51)$$

Dla stabilnych stanów referencyjnych, dla których fluktuacje tensora odkształceń są wystarczająco małe – ze względu na rozwinięcie potęgowe jedynie do wyrazów 2. rzędu we wzorze (2.48) – suma statystyczna dla obecnych rozważań przyjmuje formę [84]

$$\begin{aligned}
Z &= \int d\boldsymbol{\varepsilon}^\Gamma \exp\left[-\frac{pV(\boldsymbol{\varepsilon})}{kT}\right] \exp\left\{-\frac{F[V(\boldsymbol{\varepsilon})]}{kT}\right\} = \int d\boldsymbol{\varepsilon}^\Gamma \exp\left\{-\frac{G[V(\boldsymbol{\varepsilon})]}{kT}\right\} = \\
&= \int d\boldsymbol{\varepsilon}^\Gamma \exp\left\{-\frac{G[V(\mathbf{0})] + \Delta G}{kT}\right\} \approx \\
&\approx \exp\left\{-\frac{G[V(\mathbf{0})]}{kT}\right\} \int d\boldsymbol{\varepsilon}^\Gamma \exp\left(-\frac{V_p}{2kT} B_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl}\right),
\end{aligned} \tag{2.52}$$

gdzie $\Gamma = \frac{D(D+1)}{2}$ jest liczbą niezależnych elementów tensora odkształceń, po których wykonywane jest całkowanie. Średnia $\langle A \rangle$ (wzory (2.36) i (2.40)) przyjmuje postać

$$\begin{aligned}
\langle A \rangle_{NpT,\boldsymbol{\varepsilon}} &= \frac{\int d\boldsymbol{\varepsilon}^\Gamma A\{\mathbf{h}\mathbf{s}\}^N, V(\boldsymbol{\varepsilon}) \exp\left\{-\frac{G[V(\boldsymbol{\varepsilon})]}{kT}\right\}}{\int d\boldsymbol{\varepsilon}^\Gamma \exp\left\{-\frac{G[V(\boldsymbol{\varepsilon})]}{kT}\right\}} = \\
&= \frac{\int d\boldsymbol{\varepsilon}^\Gamma A\{\mathbf{h}\mathbf{s}\}^N, V(\boldsymbol{\varepsilon}) \exp\left(-\frac{V_p}{2kT} B_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl}\right)}{\int d\boldsymbol{\varepsilon}^\Gamma \exp\left(-\frac{V_p}{2kT} B_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl}\right)}.
\end{aligned} \tag{2.53}$$

Na podstawie fluktuacji tensora odkształceń w układzie znajdującym się w równowadze termodynamicznej, korzystając z powyższych wzorów (2.51)–(2.53) można uzyskać wyrażenie na elementy tensora podatności sprężystej \mathbf{S} [101, 102]

$$S_{ijkl} = \frac{V_p}{kT} \langle \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \rangle_{NpT,\boldsymbol{\varepsilon}}. \tag{2.54}$$

Całkowania we wzorze (2.53) po elementach tensora odkształceń $\boldsymbol{\varepsilon}$ mogą zostać przekształcone na całkowania po elementach macierzy pudła \mathbf{h} . Wprowadzając Jakobian transformacji ($\mathbf{h} \rightarrow \boldsymbol{\varepsilon}$), $j(\mathbf{h}, \mathbf{H})$ oraz wykorzystując wzór (2.47), wcześniejsza średnia w odniesieniu do $\boldsymbol{\varepsilon}$ (2.53) może zostać wyrażona poprzez stosunek średnich w odniesieniu do \mathbf{h} . Dla przypadku 2D ($D = 2$) [84, 102]:

$$\begin{aligned}
\langle A \rangle_{NpT,\boldsymbol{\varepsilon}} &= \frac{\langle A j(\mathbf{h}, \mathbf{H}) \rangle_{NpT,\mathbf{h}}}{\langle j(\mathbf{h}, \mathbf{H}) \rangle_{NpT,\mathbf{h}}} = \dots = \\
&= \frac{\int dh_{xx} \int dh_{yy} \int dh_{xy} \int d\mathbf{s}^N A \exp\left(-\frac{G_{\text{micro}}}{kT}\right)}{\int dh_{xx} \int dh_{yy} \int dh_{xy} \int d\mathbf{s}^N \exp\left(-\frac{G_{\text{micro}}}{kT}\right)},
\end{aligned} \tag{2.55}$$

gdzie $G_{\text{micro}} = U + pV - kT[(N+1) \ln V + \ln \text{Tr}(\mathbf{h})] - \text{mikroskopowa entalpia swobodna}$. Powyższy wzór jest istotny od strony przeprowadzania symulacji MC przy izotropowym ciśnieniu p – wynika zeń, że mogą być one wykonywane bez wcześniejszej znajomości stanów referencyjnych (czyli macierzy \mathbf{H}) [84].

Należy zwrócić uwagę, że w przypadku układów izotropowych, do pełnego opisu właściwości sprężystych wystarcza jedna para dowolnie wybranych modułów sprężystych charakteryzujących układ. Rozwinięcie energii swobodnej F względem elementów tensora odkształceń ε_{ij} , dla kryształu 2D o symetrii heksagonalnej znajdującego się pod działaniem izotropowego ciśnienia zewnętrznego p , ma postać [1, 67]

$$F(\boldsymbol{\varepsilon}) = F(\mathbf{0}) - pV_p(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) + 2\lambda_1 V_p(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})^2 + \lambda_2 V_p[(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})^2 + 4\varepsilon_{xy}^2]. \quad (2.56)$$

Występujące w powyższym wzorze moduły sprężyste λ_i ($i = 1, 2$) mogą zostać wyrażone poprzez elementy tensora podatności S_{ijkl} (2.54) [108]:

$$\lambda_1 = [8(S_{iiii} + S_{ijjj})]^{-1}, \quad (2.57a)$$

$$\lambda_2 = [4(S_{iiii} - S_{ijjj})]^{-1}, \quad (2.57b)$$

$$\lambda_2 = (8S_{ijij})^{-1}, \quad (2.57c)$$

a także przekształcone do dowolnej innej pary współczynników sprężystych charakteryzującej układ. Poniżej znajdują się wyrażenia, które wiążą – występujące w równaniach (2.56) oraz (2.57) – moduły λ_i , z innymi najczęściej stosowanymi współczynnikami sprężystymi, takimi jak: stałe Lamégo λ i μ (moduł ścinania), moduł objętościowy B , moduł Younga E oraz PR ν [67]:

$$\lambda = 4\lambda_1 - 2\lambda_2 + p, \quad (2.58a)$$

$$\mu = 2\lambda_2 - p, \quad (2.58b)$$

$$B = 4\lambda_1, \quad (2.58c)$$

$$E = 4 \frac{B\mu}{B + \mu} = \frac{16\lambda_1(2\lambda_2 - p)}{4\lambda_1 + 2\lambda_2 - p}, \quad (2.58d)$$

$$\nu = \frac{B - \mu}{B + \mu} = \frac{4\lambda_1 - 2\lambda_2 + p}{4\lambda_1 + 2\lambda_2 - p}. \quad (2.58e)$$

Korzystając z definicji PR (1.1), można go wyznaczyć również bezpośrednio z elementów tensora podatności [84, 119]

$$\nu_{ij} = -\frac{\varepsilon_{jj}}{\varepsilon_{ii}} = -\frac{S_{jjii}}{S_{iiii}}, \quad (2.59)$$

przy czym, dla izotropowych układów PR nie jest zależny od kierunku, stąd: $\nu_{iso} = \nu_{ij} = \nu_{ji}$.

Algorytm symulacji metodą MC w zespole NpT przy zmiennym kształcie pudła symulacyjnego jest podobny do przedstawionego w poprzedniej sekcji, dla stałego kształtu pudła (2.2.2). Niewielkim modyfikacjom ulega jedynie krok 1. oraz 3. Po pierwsze, ruchy próbne kroku 1. zmieniające objętość układu mogą zmieniać teraz również kształt pudła symulacyjnego. Wzory (2.43) i (2.44) zastępowane są przez

$$h_{ij}(n) = h_{ij}(a) + 2\delta_{h_{ij}}[\text{rand}(0,1) - 0.5], \quad (2.60)$$

gdzie $\delta_{h_{ij}}$ – maksymalna zmiana elementu h_{ij} . Zmiany w kroku 3. wynikają z różnic wyrażen na *entalpię mikroskopową* (2.45) oraz *mikroskopową entalpię swobodną*. Prawdopodobieństwo akceptacji ruchu próbnego dla tego wariantu metody wyrazić można poprzez $\min\left[1, \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{micro}}}{kT}\right)\right]$.

2.2.4. Zespół izobaryczno-izotermiczny (NpT) ze zmiennym kształtem pudła symulacyjnego, przy tensorze naprężenia termodynamicznego

Niewielka modyfikacja wariantu metody MC w zespole NpT , opisanego w poprzedniej sekcji (2.2.3) dla badań przy izotropowym ciśnieniu zewnętrznym, umożliwia przeprowadzenie symulacji przy dowolnym zewnętrznym tensorze naprężeń termodynamicznych. Szczegółowy opis procedury symulacyjnej znaleźć można w Ref. [46], korzystając jednak z tego, co zostało zawarte w sekcjach poprzednich, istotnej modyfikacji ulega jedynie warunek akceptacji generowanych ruchów próbnych.

Podobnie jak wcześniej, stanem referencyjnym, względem którego obliczane są właściwości układu jest stan pod pewnym izotropowym ciśnieniem p . Entalpia takiego układu o objętości V wynosi

$$H_p = U + pV. \quad (2.61)$$

Do układu przykłada się następnie symetryczny ($\tau_{ij} = \tau_{ji}$) tensor naprężeń termodynamicznych $\boldsymbol{\tau} = [\tau_{ij}]$ w postaci

$$\boldsymbol{\tau} = \begin{bmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} \\ \tau_{xy} & \tau_{yy} \end{bmatrix}. \quad (2.62)$$

Po dodaniu wyrazu energetycznego wynikającego z przyłożonego tensora $\boldsymbol{\tau}$, entalpia układu wynosi [46, 120]

$$H_{p,\boldsymbol{\tau}} = U + pV - V_p \text{Tr}(\boldsymbol{\tau} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}), \quad (2.63)$$

co należy uwzględnić w wyrażeniu na *mikroskopową entalpię swobodną* występującą we wzorze (2.55). Wprowadzenie tensora naprężeń termodynamicznych umożliwia przeprowadzenie badań m.in. jednoosiowego ściskania (rozciągania) modelowanych struktur, znajdujących się pod działaniem izotropowego ciśnienia p . Wówczas należy przyjąć postać $\boldsymbol{\tau}$, np.

$$\boldsymbol{\tau} = \begin{bmatrix} \tau_x & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \boldsymbol{\tau} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \tau_y \end{bmatrix}, \quad (2.64a)$$

odpowiednio dla ściskania (rozciągania) w kierunku osi x oraz y . Dla badań ścinania:

$$\boldsymbol{\tau} = \begin{bmatrix} 0 & \tau_s \\ \tau_s & 0 \end{bmatrix}. \quad (2.64b)$$

W pozostałych aspektach, algorytm symulacji w tym wariantcie metody nie różni się od opisanego w sekcji poprzedniej (2.2.3). Należy jednak zwrócić uwagę na znajdujące się we wzorze (2.63) wyrazy: $V_p \equiv V(\mathbf{H}) = |\det(\mathbf{H})|$, charakteryzujący objętość stanu referencyjnego oraz tensor odkształceń $\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{h}, \mathbf{H})$ (2.47). W przeciwieństwie do symulacji przy izotropowym ciśnieniu dla ustalonego kształtu pudła symulacyjnego, w tym wariantcie metody niezbędna jest znajomość parametrów strukturalnych (tj. macierzy pudła \mathbf{H}) jeszcze przed rozpoczęciem badania. Konieczne jest zatem np. przeprowadzenie symulacji metodą opisaną w sekcji 2.2.2 lub 2.2.3 przed badaniami przy zewnętrznym tensorze naprężeń termodynamicznych.

2.3. METODA FRENKLA-LADDA OBLICZANIA ENERGII SWOBODNEJ – LOKALIZACJA PRZEJŚĆ FAZOWYCH

Lokalizacja przejść fazowych I rodzaju w badanych układach w dalszej części pracy realizowana była za pomocą dwóch metod. Pierwsza z nich polegała na analizie histerezy obecnych na EOS układów (zależności ciśnienia p od gęstości ρ lub objętości V), wyznaczonych metodami opisanymi w poprzednim podrozdziale (2.2), poprzez sprężanie oraz rozprężanie struktur. Ciśnienie przejścia fazowego może zostać oszacowane jako średnia arytmetyczna z: 1) najmniejszego ciśnienia zaobserwowanego dla fazy gęstszej oraz; 2) największego ciśnienia zaobserwowanego dla fazy mniej gęstej (rzadszej). Gęstości, dla których w danej strukturze współistnieją dwie różne fazy mogą następnie zostać wyznaczone z odpowiednich „gałęzi” EOS, przy oszacowanym ciśnieniu przejścia.

Powyżej opisana metoda jest bardzo szybka i łatwa w zastosowaniu, jednak precyzyjny sposób lokalizacji przejść fazowych jest bardziej skomplikowany i opiera się na wyznaczeniu energii swobodnej, a następnie entalpii swobodnej każdej z faz. Ogólna idea obliczania energii swobodnej polega na połączeniu danego punktu EOS, dla którego energię swobodną chcemy wyznaczyć, z innym stanem (o znanej energii swobodnej) za pośrednictwem gładkiej, termodynamicznie odwracalnej drogi. Istnienie takiej drogi prowadzi do [98]

$$f_{\text{fin}} = f_{\text{ref}} + \int_{s_{\text{ref}}}^{s_{\text{fin}}} \frac{\partial f(s)}{\partial s} ds, \quad (2.65)$$

gdzie: f_{fin} – szukana (*finalna*) energia swobodna danego stanu, f_{ref} – energia swobodna stanu referencyjnego, natomiast s jest wielkością parametryzującą termodynamiczną drogę. Zastosowanie powyższej metody przede wszystkim wymaga wyboru odpowiedniego stanu referencyjnego. Najłatwiej jest w przypadku fazy płynnej – w przypadku rozważanych w tej pracy układów HCH nie istnieje rozróżnienie między fazą ciekłą i gazową, w związku z czym jako układ referencyjny wybrano gaz idealny HCH. Termodynamicznie odwracalna droga realizowana była w oparciu o „gałąź” EOS odpowiadającą fazie płynnej, parametryzowaną przez gęstość ρ . Wówczas, energia swobodna f_{flu} (fluid) przypadająca na pojedynczą cząstkę układu w fazie płynnej [79]:

$$f_{\text{flu}} = f_{\text{g.id.}} + \int_0^{\rho} (p - p_{\text{g.id.}})/\rho^2 d\rho, \quad (2.66)$$

gdzie $f_{\text{g.id.}} = -kT \left(1 + \ln \frac{\pi}{3\rho}\right)$ – energia swobodna gazu idealnego (tj. wzajemnie nieoddziałujących) HCH, a $(p - p_{\text{g.id.}})$ – stanowi różnicę między ciśnieniem (oddziałujących) HCH oraz gazem idealnym. Całka w powyższym równaniu wyznaczana była analitycznie, wykorzystując rozwinięcie wirialne EOS (do piątego wyrazu) w fazie płynnej

$$\frac{p - p_{\text{g.id.}}}{kT} = B_2 \rho^2 + \sum_{i=3}^5 B_i \rho^i, \quad (2.67)$$

przy określonym, znanym współczynniku B_2 [70] oraz pozostałych B_i wyznaczonych na drodze dopasowania wielomianowego do EOS.

W przypadku faz stałych, do obliczeń energii swobodnej wykorzystano metodę Frenkla-Ladda [121], która była z powodzeniem wykorzystywana wcześniej przy bada-

niu m.in. twardych dimerów [51, 72] oraz pentamerów cyklicznych [79]. Układem referencyjnym w ww. metodzie jest kryształ Einsteina (ang. *Einstein crystal*, EC), o strukturze badanego ciała stałego (tj. sieć trójkątna/heksagonalna w przypadku układów HCH). Na potrzeby opisu modelu tego kryształu wprowadzono dwie stałe sprężyste, λ_{tr} oraz λ_{rot} charakteryzujące *energie harmoniczne* związane z, odpowiednio, odchyleniami translacyjnymi oraz rotacyjnymi HCH od pewnych wartości średnich, właściwych badanym fazom. W takiej sytuacji, w celu znalezienia odpowiedniej, termodynamicznie odwracalnej drogi łączącej analizowany stan z odpowiadającym mu stanem EC, wygodnie jest wprowadzić uogólniony model kryształu, którego energia [79]

$$U^{\text{SM}}(\lambda_{\text{tr}}, \lambda_{\text{rot}}) = U_{\text{HCH}}^{\text{SM}} + \lambda_{\text{tr}} N (\Delta_N^2 \mathbf{r})^{\text{SM}} + \lambda_{\text{rot}} N (\Delta_N^2 \phi) = U_{\text{HCH}}^{\text{SM}} + U_{\text{EC}}^{\text{SM}}. \quad (2.68)$$

$U_{\text{HCH}}^{\text{SM}}$ odpowiada energii zwykłego kryształu HCH, przy czym indeks górny (SM) wskazuje, że układ ma ustalony środek masy (by uniknąć jego *płynięcia* i odłączania się od skojarzonej, trójkątnej sieci węzłów przy $\lambda_{\text{tr}} \rightarrow 0$). Wielkości stojące przy stałych λ , wchodzące w skład $U_{\text{EC}}^{\text{SM}}$, opisane są wzorami:

$$(\Delta_N^2 \mathbf{r})^{\text{SM}} = N^{-1} \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}^{(i)} - \mathbf{r}_0^{(i)})^2, \quad (2.69a)$$

$$(\Delta_N^2 \phi) = N^{-1} \sum_{i=1}^N \sin^2(\phi^{(i)} - \phi_0^{(i)}), \quad (2.69b)$$

przy czym *wartości referencyjne* $\mathbf{r}_0^{(i)}$ i $\phi_0^{(i)}$ położenia $\mathbf{r}^{(i)}$ oraz orientacji $\phi^{(i)}$ i -tych cząstek stanowiły odpowiednio, położenia węzłów sieci trójkątnej o stałej dopasowanej do gęstości badanej fazy oraz średnie orientacje HCH występujące przy zadanej gęstości. Energia swobodna $f_{\text{f.st.}}$ przypadająca na pojedynczą cząstkę układu w fazie stałej [79, 121]:

$$f_{\text{f.st.}} = -N^{-1} \ln V - kT N^{-1} \ln [(\pi kT / \lambda_{\text{tr}}^{\text{max}})^{N-1} (\pi kT / \lambda_{\text{rot}}^{\text{max}})^{N/2} / N] + f_{\text{corr.}} + \\ - \int_{-1}^1 ds \left[\frac{\partial \lambda_{\text{tr}}}{\partial s} \langle (\Delta_N^2 \mathbf{r})^{\text{SM}} \rangle_s + \frac{\partial \lambda_{\text{rot}}}{\partial s} \langle (\Delta_N^2 \phi) \rangle_s \right]. \quad (2.70)$$

Pierwszy wyraz po prawej stronie powyższego równania pochodzi od warunku ustalonego środka masy układu – w takiej sytuacji energia swobodna jest większa niż w układzie, w którym środek masy nie jest zamocowany [121]. Drugi składnik odpowiada energii swobodnej układu, którego energia oddziaływania określona jest wzorem (2.68) [51, 79], przy odpowiednio dużych wartościach (co wyjaśnione zostało w kolejnym

akapicie) stałych sprężystości $\lambda_{\text{tr}}^{\text{max}}$ oraz $\lambda_{\text{rot}}^{\text{max}}$. Składnik $f_{\text{corr.}}$ stanowi poprawkę do poprzedniego składnika, pochodzącą od twardych oddziaływań HCH [51]:

$$\begin{aligned} f_{\text{corr.}} &= -kTN^{-1} \ln \langle \exp(-U_{\text{HCH}}^{\text{SM}}/kT) \rangle_{s=1} (\lambda_i = \lambda_i^{\text{max}}) = \\ &= -kTN^{-1} \ln [P^{s=1} (\lambda_i = \lambda_i^{\text{max}}) (\text{brak przekryć})]. \end{aligned} \quad (2.71)$$

Występujące w powyższym wzorze $\{P^{s=1} (\lambda_i = \lambda_i^{\text{max}}) (\text{brak przekryć})\}$ oznacza prawdopodobieństwo tego, że w układzie podlegającym (tylko) potencjałowi oddziaływania $U_{\text{EC}}^{\text{SM}}$ (2.68), żadne cząstki nie będą się wzajemnie przekrywać. Przy odpowiednio dużych wartościach λ_i^{max} prawdopodobieństwo te dąży do 1, wówczas $f_{\text{corr.}} \rightarrow 0$.

Wreszcie, ostatni składnik wzoru (2.70) odpowiada różnicy energii swobodnej między stanami analizowanego układu HCH oraz referencyjnym EC. Gładka, termodynamicznie odwracalna droga łącząca rozważane układy realizowana jest poprzez „włączanie” w zwykłym układzie HCH „coraz silniejszych sprężynek” do momentu, w którym ich oddziaływanie jest na tyle dominujące w stosunku do oddziaływań twardych cząstek, że w praktyce układ staje się referencyjnym EC, którego energia swobodna jest znana. Całkowanie odbywa się po wielkości $s \in [-1, 1]$ parametryzującej stałe $\lambda_i(s)$: $\lambda_i(-1) = 0$, $\lambda_i(1) = \lambda_i^{\text{max}}$ ($i = \text{tr}, \text{rot}$), a do jego praktycznej realizacji zastosowano 20-punktową metodę Gaussa-Legendre’a. Wartości średnich $\langle \dots \rangle_s$ uzyskiwane były za pośrednictwem symulacji MC z potencjałem oddziaływania określonym wzorem (2.68).

Układy HCH występują w (przynajmniej) dwóch fazach stałych: *chiralnej* oraz *prostej* (przewiduje się, że przejście między fazą *prostą* i trzecią fazą stałą – *rotacyjną*, jest wyższego rzędu i nie udało się go do tej pory precyzyjnie zlokalizować). Powyższa metoda nadaje się do badania obydwu z nich, warto jednak zaznaczyć, że w przypadku małych gęstości fazy *prostej*, tj. gdy rotacje HCH można uznać już za praktycznie swobodne (przewidywana faza *rotacyjna*), uogólniony model kryształu zastosowany do obliczeń energii swobodnej (2.68) można dodatkowo uprościć, zakładając $\lambda_{\text{rot}} = 0$. Wówczas, energia swobodna $f_{\text{f.rot.}}$ przypadająca na pojedynczą cząstkę w fazie stałej *rotacyjnej* (pomijając wyraz poprawki, $f_{\text{corr.}}$) [79]:

$$\begin{aligned} f_{\text{f.rot.}} &= -N^{-1} \ln V - kT \{ \ln(\pi/3) + N^{-1} \ln [(\pi kT / \lambda_{\text{tr}}^{\text{max}})^{N-1} / N] \} + \\ &\quad - \int_{-1}^1 ds \left[\frac{\partial \lambda_{\text{tr}}}{\partial s} \langle (\Delta_N^2 \mathbf{r})^{\text{SM}} \rangle_s \right]. \end{aligned} \quad (2.72)$$

Znajomość energii swobodnej w danym punkcie EOS umożliwia obliczenie jej wartości w dowolnym innym jego miejscu (w zakresie tej samej fazy) poprzez całkowanie odpowiedniej izotermy (2.65). Przejścia fazowe mogą być następnie lokalizowane w miejscach przecięć entalpii swobodnej g sąsiadujących faz (przypadającej na pojedynczą cząstkę), w funkcji ciśnienia:

$$g = f + p/\rho. \quad (2.73)$$

2.4. PRZYBLIŻENIE OBJĘTOŚCI SWOBODNEJ

W celu analizy i porównania uzyskiwanych wielkości numerycznych z przewidywaniami teoretycznymi, posłużono się przybliżeniem *objętości swobodnej* (ang. *free volume*, FV) [84, 122–130]. Idea tego przybliżenia polega na spostrzeżeniu, że cząstki w fazie skondensowanej poruszają się jedynie w małej przestrzeni, ograniczonej przez ich najbliższych sąsiadów. Można dowieść, że za pośrednictwem tego przybliżenia, dla wysokich gęstości struktur, uzyskuje się trafne wyniki EOS dla HS (czy HD) [123] oraz kilku innych układów twardych ciał [51, 72, 128]. W przypadku HS i HD, przybliżenie FV celnie przewiduje również współczynniki sprężystości tworzonych przez nie układów [67, 131–133].

Jak zostało to pokazane w innym miejscu [84], ciśnienie p_{FV} oraz objętościowy moduł sprężystości B_{FV} na podstawie przybliżenia FV, dla struktury HCH w okolicy gęstego upakowania (ang. *close packing*, CP), można obliczyć ze wzorów:

$$p_{FV} = \frac{gNkT}{DV} \left(1 + \frac{1}{\delta^*} \right), \quad (2.74a)$$

$$B_{FV} = \frac{gNkT}{DV} \left(1 + \frac{1 + \frac{1}{D}}{\delta^*} + \frac{1}{(\delta^*)^2} \right), \quad (2.74b)$$

gdzie $g = 3$ – liczba stopni swobody oraz $D = 2$ – wymiarowość układu HCH. Parametr δ^* odpowiada $(v^*)^{1/D} - 1$. Symbolem $v^* = V/V_{CP}$ oznaczono objętość zredukowaną układu, przy czym V_{CP} odpowiada jego objętości w CP.

2.5. GENERATOR LICZB PSEUDOLOSOWYCH

W trakcie przeprowadzania symulacji komputerowych wykorzystujących metodę MC istotną kwestią jest wybór odpowiedniego generatora liczb pseudolosowych. Inne metody komputerowe jak np. dynamika molekularna, stosunkowo rzadko mają potrzebę

korzystania z takiego generatora, np. jedynie w celu nadania pewnej losowości w wyborze początkowego mikrostanu (rozkład położenia i pędów cząstek układu) itp. Tymczasem, program komputerowy opierający się na metodzie MC może korzystać z generatora liczb pseudolosowych, w zależności od specyfiki zastosowanego algorytmu, nawet kilkakrotnie w trakcie pojedynczego kroku (Rys. 2.1), których liczba w przebiegach symulacyjnych często przekracza setki miliardów. Do jego zadań może należeć losowe określenie m.in.:

- typu wykonywanego ruchu: *cząstki* (2.34) lub *pułła* (2.43), (2.44) oraz (2.60),
- cząstki (spośród N) w przypadku wylosowania typu ruchu *cząstki*, a następnie wartości D -wymiarowego wektora przemieszczenia Δ (2.34) oraz zmiany orientacji w przypadku molekuł mogących rotować,
- nowych wartości macierzy \mathbf{h} (2.44) oraz (2.60), w przypadku wylosowania typu ruchu *pułła*,
- zmiennej x (Rys. 2.1), służącej do praktycznej realizacji akceptacji stanów próbnych opartej na prawdopodobieństwie.

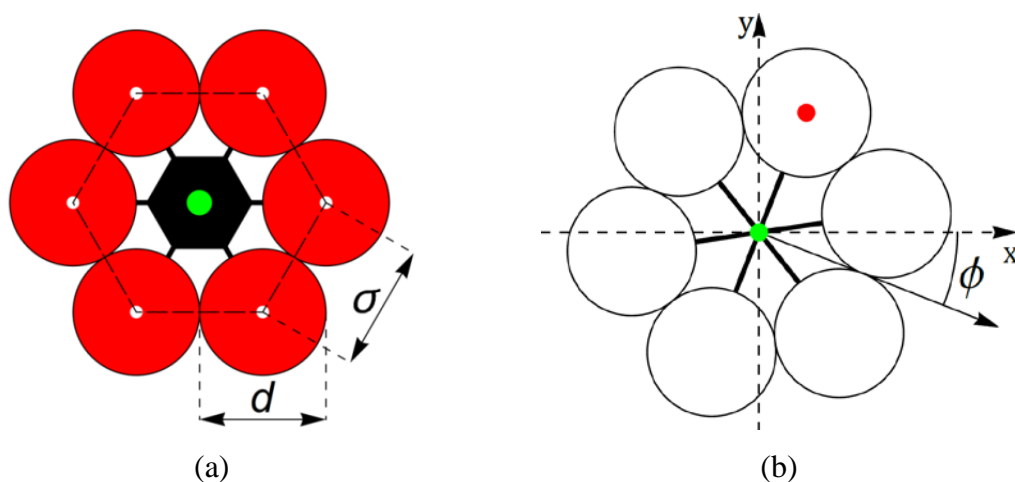
Generatorem użytym do badań w niniejszej pracy był, opracowany w 1997 roku, *Mersenne Twister* [134]. Spełnia on cztery istotne warunki, kwalifikujące go jako odpowiedniego do zastosowania w symulacji metodą MC:

- wystarczająco długi okres, wynoszący: $2^{19937} - 1 \approx 4.3154 \cdot 10^{6001}$,
- wysoki stopień równomiernego rozmieszczenia kolejnych wartości sekwencji wyjściowej,
- spełnianie licznych testów statystycznej losowości (*diehard*),
- duża szybkość działania.

ROZDZIAŁ 3.

UKŁADY TWARDYCH HEKSAMERÓW CYKLICZNYCH

Niniejszy rozdział poświęcony został badaniom 2D układów HCH, których znaczenie było już wspomniane we *Wprowadzeniu*. Struktury tworzone przez HCH są niezwykle z kilku powodów. Po pierwsze, każda z nich jest izotropowa. Oznacza to, że dla małych deformacji, właściwości faz tworzonych przez HCH nie zależą od kierunku. Prowadzone badania wskazują [50, 77, 135], że struktury te istnieją w czterech fazach: chiralnej, prostej, rotacyjnej oraz płynnej (były w tym temacie prowadzone również badania eksperymentalne dla HD i HCM – w tym HCH [50, 77, 135]). Dodatkowo, najgęstsza ze wspomnianych faz (jak wskazuje jej nazwa) jest chiralna – czyli nie pokrywa się z własnym odbiciem zwierciadlanym. Ponadto, układy znajdujące się w tej fazie wykazują charakter auksetyczny (PR, ν , przyjmuje wartość ujemną). Struktury o $\nu < 0$ powiększają (pomniejszają) swoje wymiary poprzeczne podczas rozciągania (ściskania) podłużnego. Przekłada się to na duże zainteresowanie modelami takich materiałów oraz mechanizmami za nimi stojącymi, ze względu na mnogość potencjalnych zastosowań praktycznych, co podkreślano było we *Wprowadzeniu*.



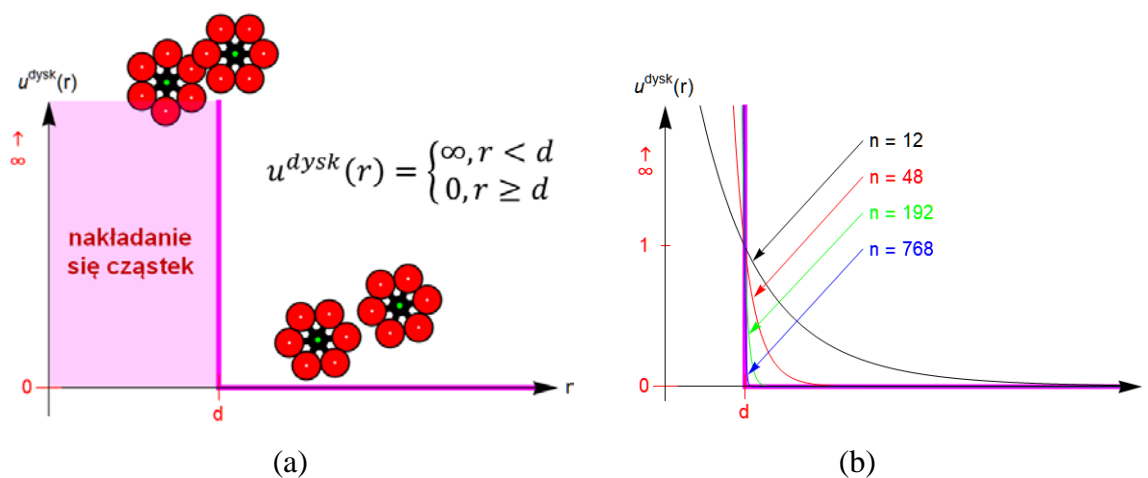
Rys. 3.1. (a) Schemat molekuly HCH; (b) Strzałką zaprezentowano sposób określania orientacji $\phi \in (\pi/6, \pi/6)$ cząstki, mierzonej względem osi x . Dodatkowo, zaznaczono środek wyróżnionego atomu molekuly (kolor czerwony) oraz środek całej cząstki (kolor zielony), co zostało wykorzystane później w sekcji 3.3.3 (Rys. 3.12)

Pojedyncza cząstka HCH pokazana została powyżej, na Rys. 3.1. Składa się na nią sześć identycznych *twardych* dysków (atomów) o średnicy d , których środki rozmiesz-

czone są we wierzchołkach sześciokąta foremnego o boku σ . Przymiotnik *twardy* wskazuje tutaj na nieskończenie odpychające oddziaływanie międzycząsteczkowe, którego idea zaprezentowana została na Rys. 3.2(a). Jeżeli w układzie cząstek oddziałujących wzajemnie za jego pośrednictwem nie występują cząstki nakładające się na siebie, to ma on zerową energię. Każda konfiguracja nie zawierająca przesłaniających się par jest równoważna energetycznie. W przypadku, gdy *ruch próbny MC* (patrz: sekcja 2.2.1) generowałby konfigurację zawierającą nakładające się cząstki, energia układu skokowo wzrastałaby do nieskończoności, w konsekwencji czego byłaby oczywiście natychmiast odrzucana. Zaprezentowany potencjał jest istotny z powodu swej prostoty – oddziaływania określone są jedynie poprzez kształt molekuł, a właściwości fizyczne tworzonych przez nie układów determinowane są wyłącznie przez entropię. Dodatkowo, układy cząstek twardych są atermiczne – znajomość ich właściwości w dowolnej temperaturze wystarcza do wyznaczenia ich dla jakiegokolwiek innej. Warto jeszcze wspomnieć, że potencjał ten stanowi graniczny ($n \rightarrow \infty$) przypadek potencjału odwrotnie-potęgowego – co graficznie zaprezentowane zostało na Rys. 3.2(b) – w formie [86]

$$u(r) = \left(\frac{d}{r}\right)^n, \quad (3.1)$$

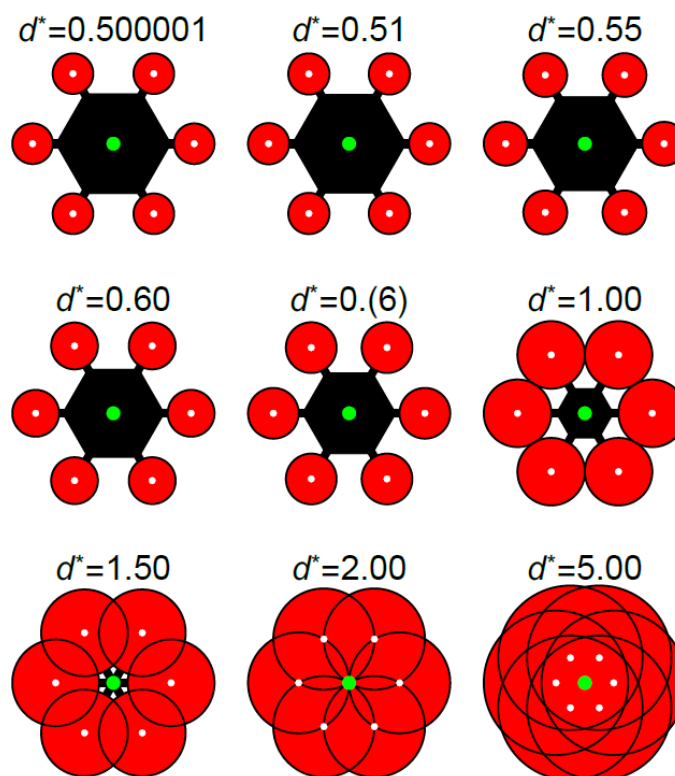
gdzie: r – odległość środków dysków, n – wykładnik potencjału odwrotnie-potęgowego, który również był badany w ramach tej pracy (podrozdział 3.4). Niestety, skrajna nieanalityczność potencjału twardego uniemożliwia użycie dokładnych metod analitycznych do jego badań – pozostają jedynie metody symulacji komputerowych.



Rys. 3.2. (a) Twardy potencjał oddziaływania pomiędzy parami dysków (atomów) odrębnych molekuł; (b) Twardy potencjał jako graniczny przypadek potencjału odwrotnie-potęgowego (3.1)

3.1. PARAMETR ANIZOTROPII

Dyski pojedynczej molekuly nie muszą być styczne do swoich sąsiadów, jak zostało to pokazane na Rys. 3.1. Wprowadza się parametr anizotropii (zwany również parametrem *szorstkości*) $d^* = d/\sigma$, a cząstki o różnych jego wartościach zaprezentowane zostały na Rys. 3.3.



Rys. 3.3. Przykłady molekuł HCH o różnych wartościach d^*

Jak można zauważyć, wraz ze zwiększaniem tego parametru kształt molekuł dąży do dysku. Z drugiej strony, najmniejsze badane anizotropie znajdowały się w okolicy $d^* \approx 0.5$ jednak nie mniej, w związku z czym molekuly nie mogły się wzajemnie *penetrować* (sytuacja, w której dysk jednej molekuly przenika do wnętrza drugiej, przekraczając swoim środkiem granicę sześciokąta foremnego, na którym osadzone są dyski drugiej cząstki – patrz: przerywana linia na Rys. 3.1(a)). Mieszczący się w centralnej części cząstek czarny, heksagonalny rdzeń (Rys. 3.1(a)) również oddziałuje w sposób twardy z dyskami innych molekuł, co dodatkowo uwydatnia tę „niepenetrowalność”. Metoda analityczna umożliwiająca wyznaczanie wzajemnych przekryć par takich cząstek o różnej symetrii (tj. HCM) zaproponowana była wcześniej [70]. Nie nadaje się ona jednak dla cząstek o zbyt małym parametrze anizotropii – granica jej stosowalności oszacowana została na $d^* \approx 0.518$ w przypadku HCH. Na potrzeby badań cząstek

o mniejszej wartości d^* opracowano inną metodę [136], działającą dla dowolnej wartości parametru anizotropii z przedziału $d^* \in (0.5, \infty)$, zachowującą przy tym wysoki stopień wydajności.

3.2. SZCZEGÓŁY SYMULACJI

Symulacje komputerowe przeprowadzono za pomocą metody MC w zespole izobaryczno-izotermicznym (NpT , sekcje 2.2.2–2.2.4) oraz kanonicznym (NVT , sekcja 2.2.1). W pierwszym z nich zrealizowano obliczenia mające na celu dostarczyć informacji o EOS układów (sekcja 3.3.2), ich strukturze (sekcja 3.3.3) oraz właściwościach sprężystych (sekcje 3.3.4 i 3.3.5). Symulacje w drugim zespole posłużyły do wyznaczenia energii swobodnych faz (sekcja 3.3.1), a następnie lokalizacji przejść fazowych I rodzaju oraz stworzenia diagramu fazowego (sekcja 3.3.2).

Wartość parametru anizotropii d^* molekuł w badanych układach zawarta jest w przedziale od 0.5 do ∞ (Rys. 3.3). Wybór dolnej granicy zakresu podyktowany jest chęcią wykluczenia możliwości wzajemnego penetrowania się molekuł, jak zostało to już zaznaczone w sekcji poprzedniej. Największą badaną wartością d^* było natomiast $d^* = 5$, jednak na potrzeby niektórych symulacji, badano nawet układy o $d^* = 100$. Molekuły o takiej wartości d^* są już bardzo zbliżone do HD, stanowiących granicę HCH przy $d^* \rightarrow \infty$.

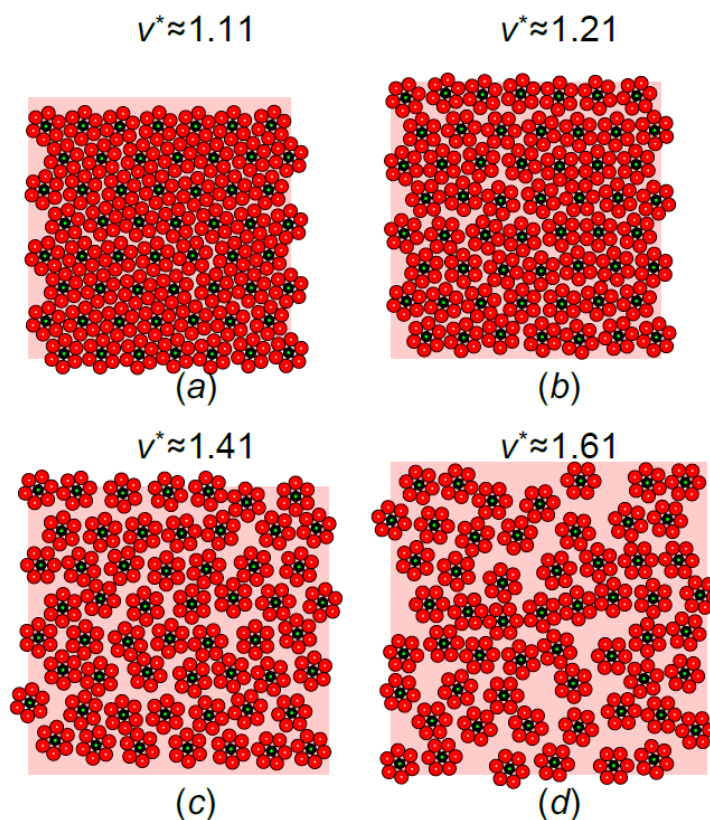
3.2.1. Metoda Monte Carlo w zespole NpT

W symulacjach zastosowano periodyczne warunki brzegowe, by jak najwierniej odwzorzyć warunki systemu w granicy termodynamicznej ($N \rightarrow \infty$). W tym celu przeprowadzono również symulacje układów o różnych wielkościach, natomiast by zminimalizować wpływ anizotropii pudła na generowane wyniki użyto jego kształtów bliskich do kwadratowego: (a) $N = 56$ – cząstki ustawione w sieci trójkątnej składającej się z 8 poziomych rzędów (równoległych do osi x) zawierających po 7 cząstek oraz (b) $N = 780$ – cząstki ustawione w 30 poziomych rzędach, po 26 w każdym. Układy o innych wielkościach: $N = 224, 504$ oraz 896 stanowiły wielokrotności struktury (a), natomiast $N = 3120$ oraz 12480 , wielokrotności struktury (b). Długości przebiegów pomiarowych różniły się w zależności od wielkości N układów. Wynosiły one domyślnie 10^7 ruchów próbnych na cząstkę (cykli) dla $N \leq 224$, 10^8 cykli dla $504 \leq N \leq$

≤ 896 oraz $4 \cdot 10^8$ cykli dla $N \geq 3120$. Ponadto, przy $N \leq 896$ w każdym przypadku symulowanych było po 10 niezależnych struktur, przy $N = 3120$ po 30, a przy $N = 12480$ po 200. Osiągnięcie stanu równowagi termodynamicznej układu wymagało przeprowadzenia pewnej liczby wstępnych cykli, nie włączanych do procedur uśredniających. Długości tych wstępnych (*równowagujących*) etapów zwykle nie przekraczały 10% czasu potrzebnego na właściwy etap symulacji. W trakcie etapu *równowagującego* poziom akceptacji generowanych stanów próbnych utrzymywany był na poziomie bliskim 30% – dla prób ruchów cząstek – oraz 20% dla prób zmian kształtu i objętości pudła. Ze względu na zwiększone zapotrzebowanie obliczeniowe, drugi rodzaj ruchów próbnych wykonywany był średnio \sqrt{N} razy rzadziej [84].

Symulacje w zespole NpT posłużyły do wyznaczenia EOS układów HCH (sekcja 3.3.2). Było to bardzo wygodne ze względu na fakt, że w tym zespole sprowadzało się jedynie do obliczenia średniej objętości układu, $\langle V \rangle$, w toku symulacji.

Drugi rodzaj wyników uzyskiwanych w tym zespole dotyczył struktury układów (sekcja 3.3.3). Wyznaczono rozkłady prawdopodobieństwa dotyczące położenia cząstek względem węzłów sieci, jak i rozkłady oraz inne zależności orientacyjne molekuł. Struktury stworzone z HCH mogą istnieć w różnych fazach stałych, różniących się stopniem swobody ruchów rotacyjnych. Przykładowe konfiguracje układów o różnych objętościach zredukowanych v^* , pokazane zostały na Rys. 3.4. W fazie chiralnej (Rys. 3.4(a)) wszystkie molekuly ulegają jednakowemu skręceniu (o dodatnim lub ujemnym znaku orientacji ϕ , Rys. 3.1(b)), a ruch rotacyjny jest zablokowany. W trakcie rozprężania, struktura przekształca się do fazy prostej (Rys. 3.4(b)), w której możliwe są (początkowo silnie utrudniane) skokowe zmiany orientacji cząstek o $\Delta\phi \approx \pi/3$. Dalszemu rozprężaniu towarzyszy stopniowe zwiększanie swobody ruchu rotacyjnego. Przypuszcza się, że układ posiada jeszcze jedną, trzecią fazę stałą, charakteryzującą się niemal swobodnymi ruchami rotacyjnymi molekuł (faza rotacyjna, Rys. 3.4(c)). Niestety, jak do tej pory nie udało się precyzyjnie zlokalizować przejścia między fazą prostą i rotacyjną (nie jest ono przejściem I rodzaju), aczkolwiek istnieje kilka przesłanek wskazujących na istnienie tej, kolejnej fazy krystalicznej. Dalsza dekompresja skutkuje stopniem układu do fazy płynnej (Rys. 3.4(d)). Warto zwrócić uwagę, że w przypadku badanych układów twardych, nie występuje żadne przejście fazowe rozróżniające ciecz od gazu.



Rys. 3.4. Przykłady struktur $N = 56$ molekuł HCH o różnych objętościach zredukowanych v^* : (a) faza chiralna; (b) faza prosta; (c) faza prosta/rotacyjna; (d) płyn. W tle, kolorem czerwonym zaznaczono granice pudła zawierającego cząstki

Trzecim rodzajem wyników uzyskiwanych w zespole NpT były właściwości sprężyste układów (sekcje 3.3.4 i 3.3.5).

3.2.2. Metoda Monte Carlo w zespole NVT

Na podstawie histerez uzyskanych w symulacjach w zespole NpT , możliwa była przybliżona lokalizacja przejść fazowych I rodzaju, jak zostało to opisane w podrozdziale 2.3. We wspomnianym podrozdziale opisana została również precyzyjna metoda lokalizacji przejść fazowych, oparta na wyznaczeniu energii swobodnej oraz entalpii swobodnej wszystkich faz. Do jej realizacji, a precyzyjniej, do wyznaczenia średnich $\langle \dots \rangle_s$ występujących we wzorach (2.70) i (2.72) wykorzystano właśnie symulacje w zespole NVT .

Przejścia fazowe zostały zlokalizowane obiema metodami, a następnie porównane dla wszystkich badanych anizotropii d^* przy $N = 224$ (sekcja 3.3.2). Oprócz tego, dla trzech wybranych anizotropii: $d^* = 0.51, 1$ oraz 5 , przejścia zostały wyznaczone dla kilku innych N w celu zbadania wpływu rozmiaru układów na generowane wyniki oraz ekstrapolacji do granicy termodynamicznej ($N \rightarrow \infty$).

3.3. WYNIKI

3.3.1. Energia swobodna faz

Jak zostało to opisane w podrozdziale 2.3, znajomość energii swobodnej w pojedynczym punkcie danej izotermie EOS, tj. w pewnym stanie *referencyjnym*, umożliwia obliczenie jej dla dowolnego innego jej punktu, na drodze całkowania (2.65). W tej sekcji zaprezentowano wyniki obliczeń energii swobodnej, opartych na metodzie opisanej w ww. podrozdziale, dla wybranych punktów referencyjnych faz krystalicznych badanych struktur HCH. Obliczenia przeprowadzono dla czterech wartości λ^{\max} w celu sprawdzenia jej wpływu na generowane wyniki.

W Tab. 3.1 zestawiono wyniki dla układu HCH o rozmiarze $N = 224$ i $d^* = 1$ o różnych gęstościach zredukowanych $\rho^* = \rho/\rho_{\text{CP}} = (v^*)^{-1}$ ($\rho = \frac{N}{V}$ – gęstość numeryczna, $\rho_{\text{CP}} = \frac{N}{V_{\text{CP}}}$ – gęstość numeryczna układu w CP), odpowiadających różnym fazom krystalicznym. W fazie chiralnej obliczenia przeprowadzono tylko jedną metodą (2.70), zakładając $\lambda_{\text{rot}} = \lambda_{\text{tr}}$. Dla fazy prostej rozpatrzono 3 różne podejścia: 1) w okolicy topnienia (tj. w małej gęstości – w fazie rotacyjnej) ze swobodnym ruchem rotacyjnym ($\lambda_{\text{rot}} = 0$, (2.72)), 2) w okolicy topnienia z $\lambda_{\text{rot}} = \lambda_{\text{tr}}$ (2.70) oraz 3) w okolicy przejścia orientacyjnego (w dużej gęstości) z $\lambda_{\text{rot}} = \lambda_{\text{tr}}$ (2.70). W ostatnim przypadku obliczono również energię swobodną odpowiadającą gęstości układów z podejść 1) i 2) na drodze całkowania odpowiedniej izotermie (2.65), w celu ich porównania. Jak widać, wszystkie 3 podejścia generowały zbieżne rezultaty.

Tab. 3.1. Parametry termodynamiczne i strukturalne stanów wraz z wyznaczonymi dla nich wartościami energii swobodnych (na pojedynczą cząstkę) dla różnych wartości λ^{\max} (podanych w indeksach górnych energii $f^{\lambda^{\max}}$) układu o $N = 224$ i $d^* = 1$. W ostatnim wierszu podano wartości energii swobodnej odpowiadające gęstości $\rho^* = 0.692$ liczone od punktu referencyjnego w gęstości $\rho^* = 0.837$

ρ^*	$\phi_0 \equiv \langle \varphi \rangle$	f^{1000}	f^{2000}	f^{5000}	f^{10000}
faza chiralna					
0.863	0.167	4.147(4)	4.149(5)	4.148(6)	4.151(7)
faza prosta					
0.692	(rotacje swobodne)	0.691(3)	0.693(3)	0.691(4)	0.689(5)
0.692	0	0.692(6)	0.688(7)	0.694(8)	0.695(9)
0.837	0.162	3.427(4)	3.432(5)	3.431(6)	3.430(7)
(↑ 0.692)		0.686(4)	0.691(5)	0.690(6)	0.689(7)

Wyniki dla innych anizotropii d^* zestawiono w Tab. 3.2 i 3.3. W pierwszej zawarte zostały wartości poprawek do energii swobodnej $f_{\text{corr.}}/kT$ (2.71) do 5. miejsca po

przecinku. Jak widać są one bardzo małe i jedynie przy $\lambda^{\max} = 1000$, w niektórych przypadkach, miały zauważalny wpływ na ostateczne wyniki, zawarte w drugiej z ww. tabel. Oznacza to, że λ^{\max} na poziomie 1000 lub 2000 jest już zupełnie wystarczające do obliczeń energii swobodnej w układach HCH – oddziaływanie twarde w uogólnionym modelu EC (2.68), $U_{\text{HCH}}^{\text{SM}}$, jest wówczas zdecydowanie zdominowane przez człon EC, $U_{\text{EC}}^{\text{SM}}$. Trzeba również pamiętać o tym, że zbyt duże wartości λ^{\max} mogą negatywnie wpływać na dokładność całkowań numerycznych we wzorach (2.70) i (2.72) [51].

Tab. 3.2. Wartości poprawek do energii swobodnej $f_{\text{corr.}}/kT$ ((2.71); w indeksie górnym określono wartość λ^{\max}) z dokładnością do 5. miejsca po przecinku, dla gęstości zredukowanych odpowiadających fazie chiralnej i prostej układów HCH o różnej anizotropii d^* oraz $N = 224$

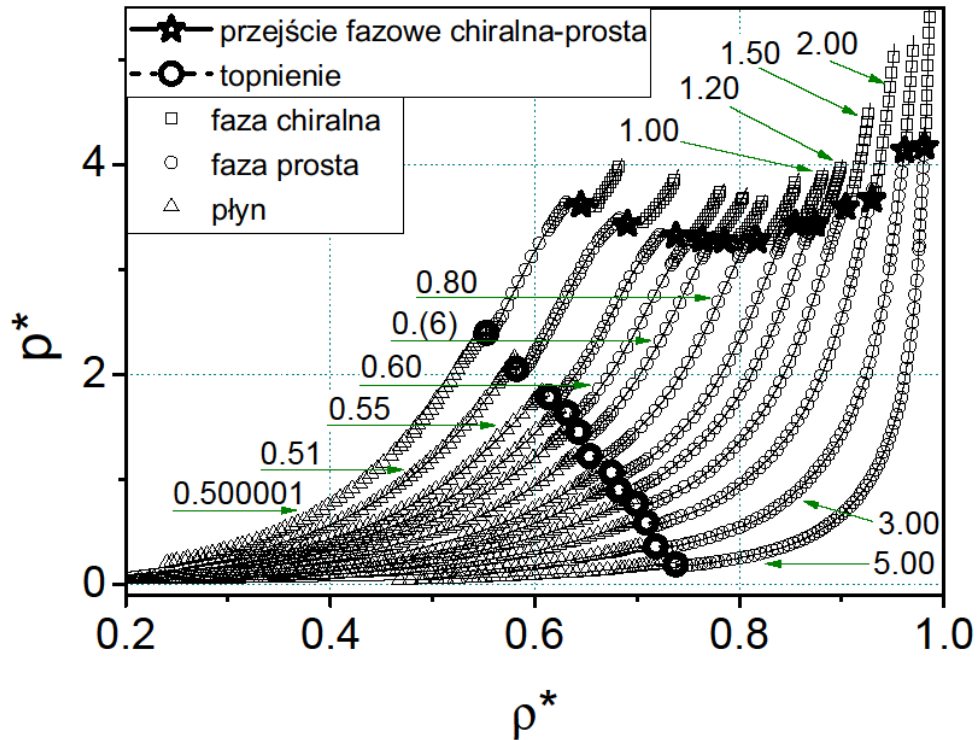
d^*	faza chiralna					faza prosta				
	ρ^*	$f_{\text{corr.}}^{1000}$	$f_{\text{corr.}}^{2000}$	$f_{\text{corr.}}^{5000}$	$f_{\text{corr.}}^{10000}$	ρ^*	$f_{\text{corr.}}^{1000}$	$f_{\text{corr.}}^{2000}$	$f_{\text{corr.}}^{5000}$	$f_{\text{corr.}}^{10000}$
0.500001	0.671	0.00134	0.00000	0.00000	0.00000	0.615	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
0.51	0.717	0.00023	0.00000	0.00000	0.00000	0.668	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
0.55	0.773	0.00015	0.00000	0.00000	0.00000	0.708	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
0.6	0.786	0.00001	0.00000	0.00000	0.00000	0.741	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
0.(6)	0.813	0.00001	0.00000	0.00000	0.00000	0.763	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
0.8	0.834	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.676	0.00012	0.00000	0.00000	0.00000
1	0.863	0.00001	0.00000	0.00000	0.00000	0.692	0.00002	0.00000	0.00000	0.00000
1.2	0.882	0.00001	0.00000	0.00000	0.00000	0.707	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
1.5	0.908	0.00014	0.00000	0.00000	0.00000	0.726	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
2	0.9348	0.00234	0.00001	0.00000	0.00000	0.732	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
3	0.9641	0.04830	0.00274	0.00000	0.00000	0.745	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
5	0.9825	0.09820	0.04680	0.00087	0.00000	0.758	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000

Tab. 3.3. Wartości energii swobodnej (na pojedynczą cząstkę) $f_{\text{f.st./f.rot.}}/kT$ ((2.70) i (2.72); w indeksie górnym określono wartość λ^{\max}) dla gęstości zredukowanych odpowiadających fazie chiralnej i prostej układów HCH o różnej anizotropii d^* oraz $N = 224$. Wartości poprawek $f_{\text{corr.}}$ z Tab. 3.2 zostały uwzględnione

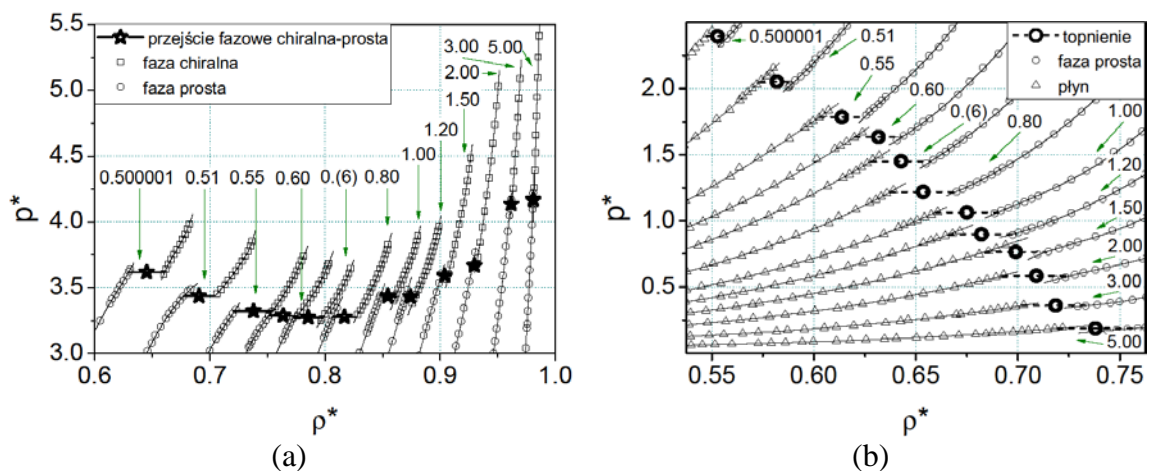
d^*	faza chiralna					faza prosta				
	ρ^*	$f_{\text{f.st.}}^{1000}$	$f_{\text{f.st.}}^{2000}$	$f_{\text{f.st.}}^{5000}$	$f_{\text{f.st.}}^{10000}$	ρ^*	$f_{\text{f.rot.}}^{1000}$	$f_{\text{f.rot.}}^{2000}$	$f_{\text{f.rot.}}^{5000}$	$f_{\text{f.rot.}}^{10000}$
0.500001	0.671	4.823(3)	4.824(4)	4.822(5)	4.823(6)	0.615	3.433(5)	3.434(6)	3.434(7)	3.435(8)
0.51	0.717	4.460(4)	4.461(5)	4.460(6)	4.462(6)	0.668	3.349(5)	3.352(6)	3.346(7)	3.344(7)
0.55	0.773	4.466(4)	4.465(5)	4.468(6)	4.464(6)	0.708	3.061(5)	3.055(6)	3.058(7)	3.055(8)
0.6	0.786	4.102(4)	4.103(5)	4.102(6)	4.104(7)	0.741	3.106(5)	3.111(6)	3.110(7)	3.105(8)
0.(6)	0.813	4.164(4)	4.164(5)	4.162(6)	4.163(7)	0.763	3.015(5)	3.013(6)	3.014(7)	3.017(8)
0.8	0.834	4.020(4)	4.021(5)	4.020(6)	4.019(7)	0.676	0.913(6)	0.908(7)	0.909(8)	0.912(9)
1	0.863	4.147(4)	4.149(5)	4.148(6)	4.151(7)	0.692	0.692(6)	0.688(7)	0.694(8)	0.695(9)
1.2	0.882	4.253(4)	4.251(5)	4.250(6)	4.253(7)	0.707	0.581(6)	0.580(7)	0.582(8)	0.583(9)
1.5	0.908	4.638(4)	4.637(4)	4.636(6)	4.636(6)	0.726	0.476(7)	0.479(7)	0.477(8)	0.482(9)
2	0.9348	5.204(3)	5.206(4)	5.207(5)	5.207(6)	0.732	0.113(7)	0.111(8)	0.115(9)	0.114(9)
3	0.9641	6.254(3)	6.252(3)	6.257(4)	6.257(5)	0.745	-0.367(7)	-0.367(8)	-0.366(9)	-0.363(10)
5	0.9825	7.283(2)	7.288(3)	7.290(4)	7.285(4)	0.758	-1.072(8)	-1.068(8)	-1.065(9)	-1.066(10)

3.3.2. Równania stanu i diagram fazowy

Na EOS, pokazanych na Rys. 3.5 oraz Rys. 3.6 zaznaczono przejścia fazowe zlokalizowane za pośrednictwem obliczeń energii swobodnej. Dokładne wartości ciśnień zredukowanych $p^* = \frac{p\sigma^2}{kT}$ i zakresów gęstości zredukowanych ρ^* przejść fazowych układów HCH o $N = 224$, uzyskane różnymi metodami zestawiono w Tab. 3.4, dla przejścia chiralna-prosta oraz w Tab. 3.5, dla topnienia układów.



Rys. 3.5. EOS ($p^* = \frac{p\sigma^2}{kT}$) układów HCH ($N = 224$) o różnych parametrach anizotropii d^* zaznaczonych strzałkami



Rys. 3.6. EOS układów HCH z Rys. 3.5, zbliżenie na: (a) przejścia między fazami chiralną oraz prostą; (b) obszary topnienia. Wartości d^* zaznaczono strzałkami

Tab. 3.4. Ciśnienia i gęstości zredukowane przejść między fazami chiralną i prostą układów HCH o $N = 224$ i różnym parametrze anizotropii d^*

Metoda	energia swobodna			histereza		
	p^*	ρ_{\min}^*	ρ_{\max}^*	p^*	ρ_{\min}^*	ρ_{\max}^*
0.500001	3.62(5)	0.630(4)	0.661(2)	3.62	0.63	0.661
0.51	3.44(6)	0.677(7)	0.704(8)	3.47	0.681	0.708
0.55	3.32(5)	0.722(4)	0.754(4)	3.31	0.72	0.753
0.6	3.29(7)	0.751(6)	0.776(5)	3.30	0.753	0.777
0. (6)	3.28(6)	0.772(4)	0.798(5)	3.26	0.771	0.797
0.8	3.28(7)	0.807(4)	0.827(4)	3.32	0.809	0.83
1	3.44(10)	0.848(5)	0.861(5)	3.42	0.847	0.861
1.2	3.43(8)	0.870(3)	0.878(4)	3.43	0.87	0.879
1.5	3.59(8)	0.901(3)	0.907(2)	3.59	0.901	0.907
2	3.67(9)	0.9281(25)	0.9314(32)	3.72	0.9294	0.9326
3	4.13(13)	0.9613(20)	0.9622(16)	4.15	0.9615	0.9624
5	4.17(9)	0.9807(6)	0.9814(6)	4.18	0.9808	0.9814

Tab. 3.5. Ciśnienia i gęstości zredukowane topnienia układów HCH o $N = 224$ i różnym parametrze anizotropii d^*

Metoda	energia swobodna			histereza		
	p^*	ρ_{\min}^*	ρ_{\max}^*	p^*	ρ_{\min}^*	ρ_{\max}^*
0.500001	2.40(7)	0.547(4)	0.558(4)	2.39	0.547	0.558
0.51	2.05(8)	0.573(6)	0.590(6)	2.08	0.576	0.593
0.55	1.78(6)	0.603(6)	0.625(4)	1.82	0.606	0.627
0.6	1.63(6)	0.620(6)	0.643(6)	1.64	0.62	0.644
0. (6)	1.45(5)	0.628(5)	0.657(5)	1.46	0.629	0.659
0.8	1.22(3)	0.637(3)	0.670(4)	1.22	0.638	0.671
1	1.06(4)	0.660(6)	0.690(6)	1.06	0.659	0.69
1.2	0.90(2)	0.666(4)	0.698(4)	0.91	0.668	0.7
1.5	0.77(2)	0.684(4)	0.714(4)	0.78	0.687	0.717
2	0.58(2)	0.692(4)	0.726(4)	0.57	0.69	0.723
3	0.36(1)	0.702(4)	0.735(6)	0.36	0.701	0.734
5	0.19(1)	0.719(4)	0.757(4)	0.18	0.715	0.753

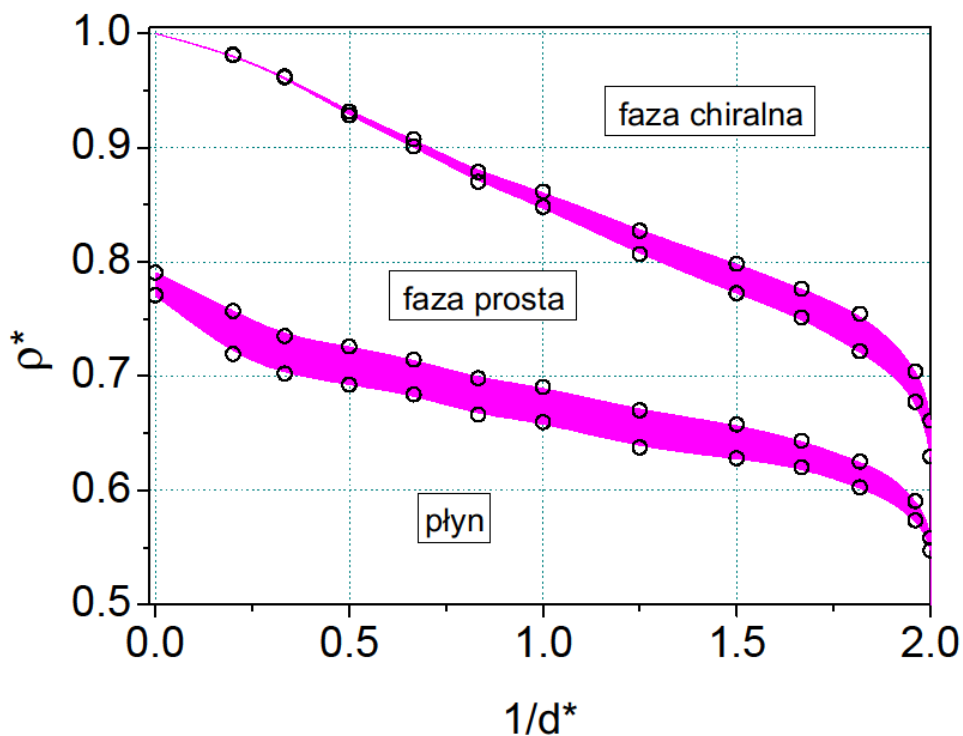
Wyniki uzyskane za pośrednictwem różnych metod okazują się zbieżne w zakresie odchylenia standardowego. Wraz ze zwiększaniem d^* położenie obu przejść fazowych ulegało przesunięciu w kierunku większych gęstości. Dodatkowo, dla trzech wybranych wartości $d^* = 0.51, 1$ oraz 5 , zlokalizowano przejścia fazowe (na podstawie obliczeń energii swobodnej) dla kilku różnych rozmiarów układów N , na podstawie których wyznaczono przewidywane parametry dla granicy termodynamicznej ($N \rightarrow \infty$). Poprawka ich lokalizacji względem układów o $N = 224$ okazuje się nieznaczna, co widoczne jest w Tab. 3.6.

Zgromadzone wyniki umożliwiły stworzenie diagramu fazowego struktury HCH, widocznego na Rys. 3.7. Dla wartości $(d^*)^{-1} = 0$ w diagramie użyto wyników topnienia układu HD [137]. Dla drugiego przejścia założono, że w granicy $(d^*)^{-1} \rightarrow 0$, będzie

miało ono miejsce dla $\rho^* \rightarrow 1$ (tj. w CP), czyli nie będzie obserwowane. Jest to uzasadnione tym, że układ HD takiego przejścia nie posiada.

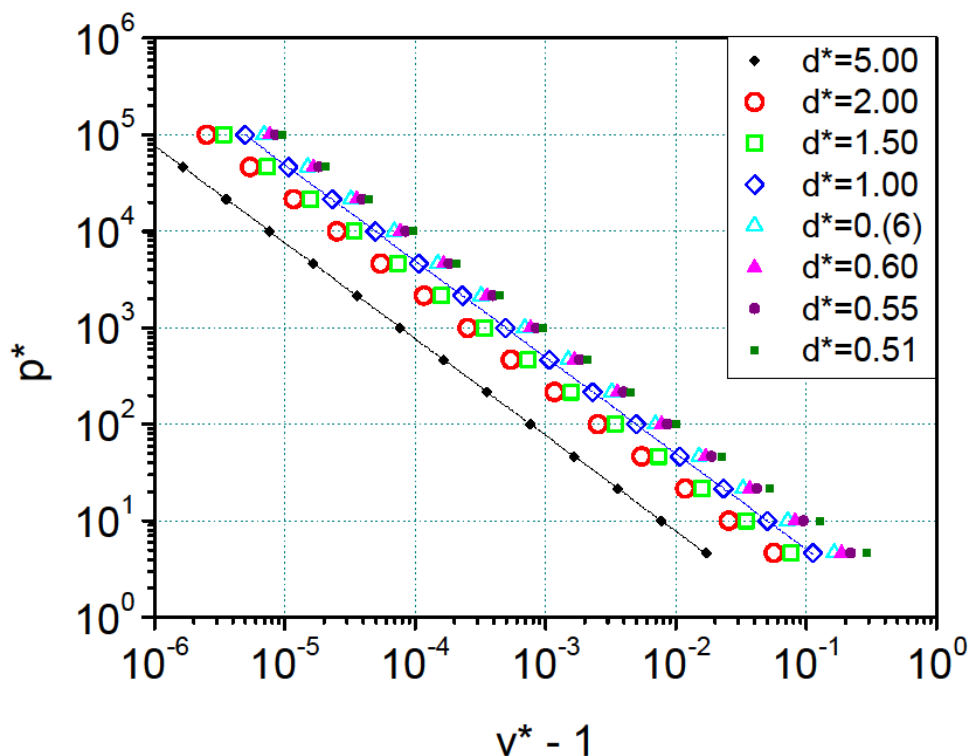
Tab. 3.6. Ciśnienia i gęstości zredukowane przejść fazowych układów HCH dla różnych N i $d^* = 0.51, 1$ oraz 5 . Wykorzystano metodę opierającą się na obliczeniach energii swobodnej

N	przejście fazowe chiralna-prosta			topnienie		
	p^*	ρ_{\min}^*	ρ_{\max}^*	p^*	ρ_{\min}^*	ρ_{\max}^*
$d^* = 0.51$						
56	3.38(9)	0.677(12)	0.694(11)	2.03(7)	0.574(8)	0.590(9)
224	3.44(6)	0.677(7)	0.704(8)	2.05(6)	0.573(6)	0.590(6)
504	3.45(6)	0.678(6)	0.704(6)	2.06(5)	0.573(6)	0.590(6)
780	3.45(4)	0.678(6)	0.703(9)	2.06(3)	0.574(2)	0.590(2)
896	3.46(3)	0.678(5)	0.703(8)	2.06(2)	0.574(2)	0.590(2)
∞	3.458(5)	0.678(1)	0.705(2)	2.061(2)	0.574(1)	0.590(1)
$d^* = 1.00$						
56	3.38(13)	0.850(7)	0.858(6)	1.05(4)	0.666(8)	0.689(6)
224	3.44(10)	0.848(5)	0.861(5)	1.06(4)	0.660(6)	0.690(6)
504	3.44(6)	0.848(3)	0.861(4)	1.07(2)	0.660(3)	0.691(4)
780	3.45(4)	0.848(2)	0.861(3)	1.07(2)	0.660(3)	0.690(4)
896	3.45(4)	0.848(2)	0.861(3)	1.07(2)	0.659(3)	0.690(4)
∞	3.453(3)	0.848(1)	0.861(1)	1.072(2)	0.659(2)	0.690(1)
$d^* = 5.00$						
56	4.09(11)	0.9807(4)	0.9812(3)	0.184(5)	0.719(4)	0.756(5)
224	4.17(9)	0.9807(6)	0.9814(6)	0.187(4)	0.719(4)	0.757(4)
504	4.18(5)	0.9808(8)	0.9815(7)	0.188(2)	0.719(2)	0.757(1)
780	4.19(6)	0.9807(6)	0.9814(6)	0.187(2)	0.719(1)	0.757(1)
896	4.19(6)	0.9807(7)	0.9814(6)	0.188(1)	0.720(1)	0.758(1)
∞	4.195(2)	0.9807(2)	0.9815(4)	0.188(1)	0.719(1)	0.757(1)



Rys. 3.7. Diagram fazowy układu HCH o $N = 224$. Zakolorowane pola przedstawiają obszary przejść fazowych I rodzaju. Czarne symbole odpowiadają danym z Tab. 3.4 i 3.5 (energia swobodna)

W fazie chiralnej, tj. przy dużych wartościach ciśnienia zredukowanego p^* , po zastosowaniu na obu osiach skal logarytmicznych, EOS mają charakter liniowy, co pokazano na Rys. 3.8. Tab. 3.7 zawiera zestawienie współczynników dopasowań liniowych do punktów z tego wykresu. Jak widać, dla bardzo dużych wartości p^* nachylenia prostych są zbliżone.

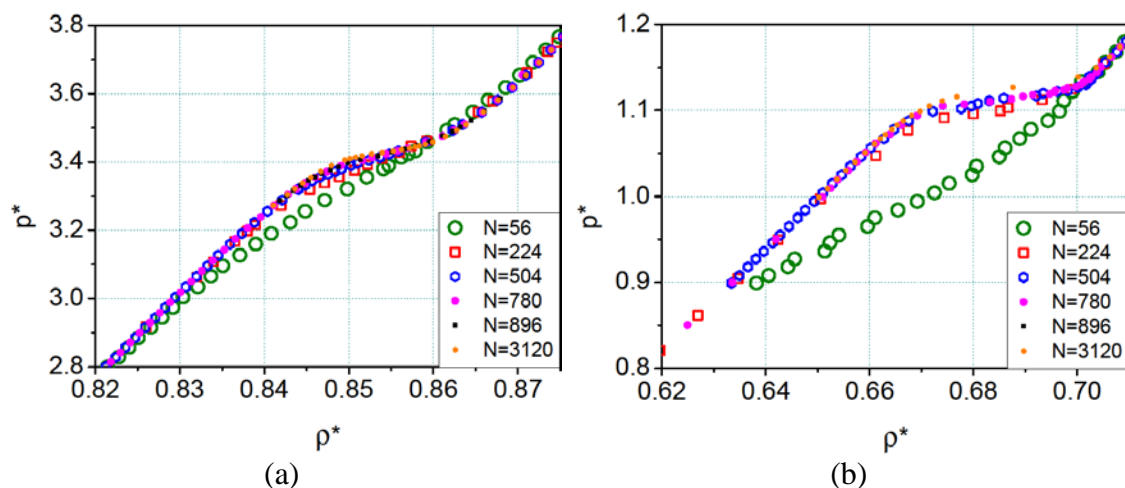


Rys. 3.8. EOS (skale logarytmiczne) układów HCH o różnych d^* , dla $N = 780$.
W celu zachowania przejrzystości rysunku, pokazano dopasowania liniowe tylko dla $d^* = 1$ i 5

Tab. 3.7. Współczynniki prostych (dopasowań liniowych) z Rys. 3.8.
Zakres dopasowania: $v^* - 1 < 10^{-2}$

d^*	a	b
0.51	-0.9956(12)	0.001(4)
0.55	-0.9984(5)	-0.066(2)
0.6	-0.9991(2)	-0.1106(9)
0. (6)	-0.9995(2)	-0.1566(6)
1	-0.99985(6)	-0.3048(2)
1.5	-0.99970(6)	-0.4656(2)
2	-0.99982(9)	-0.5965(4)
5	-0.9996(3)	-1.113(1)

Na Rys. 3.9 pokazano EOS układów o $d^* = 1$ i różnych rozmiarach N . Widoczne różnice między układami o różnych rozmiarach pojawiają się wyłącznie w okolicy przejść fazowych I rodzaju. Poza tymi obszarami EOS wydają się nie zależeć od rozmiaru układów.

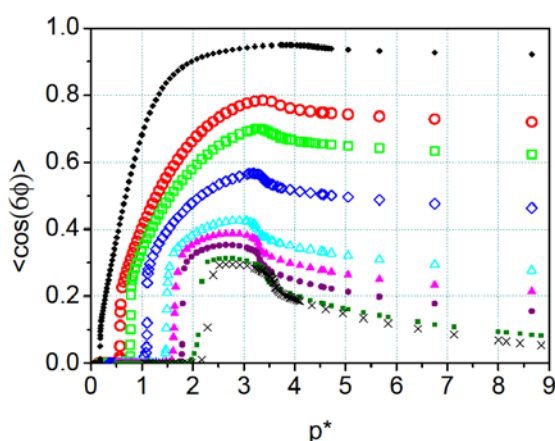
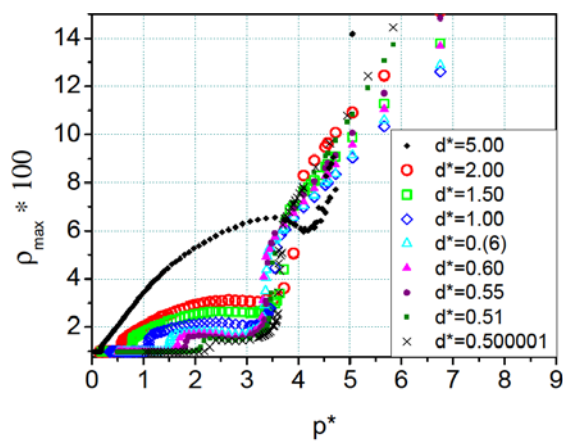
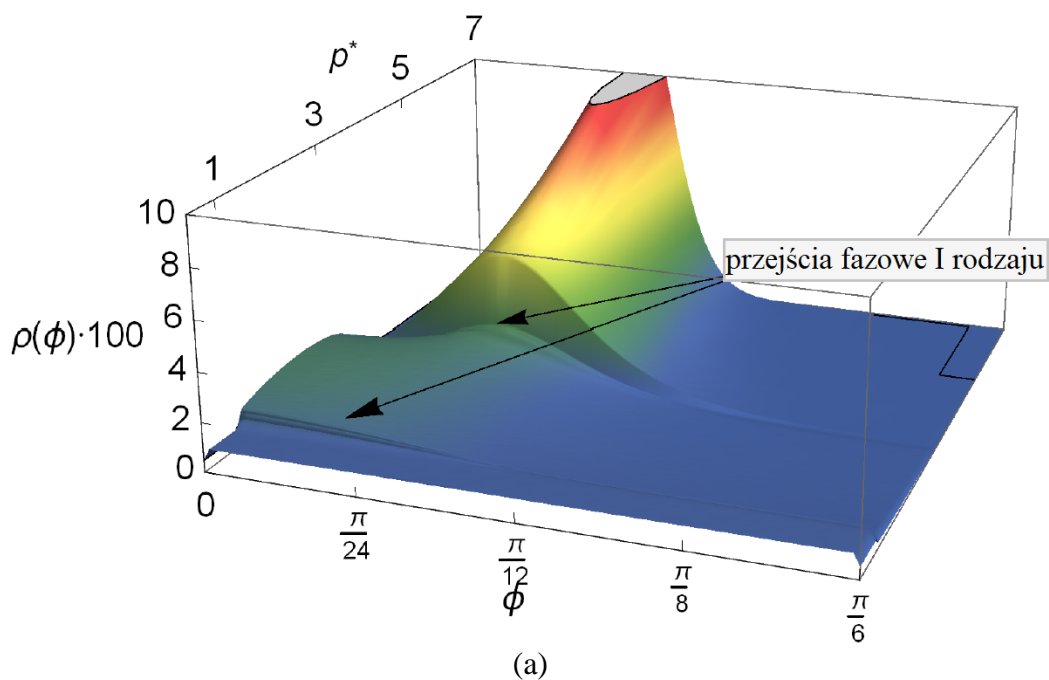


Rys. 3.9. EOS układów HCH o $d^* = 1$ i różnych rozmiarach N : (a) okolica przejścia z fazy chiralnej do prostej; (b) okolica topnienia

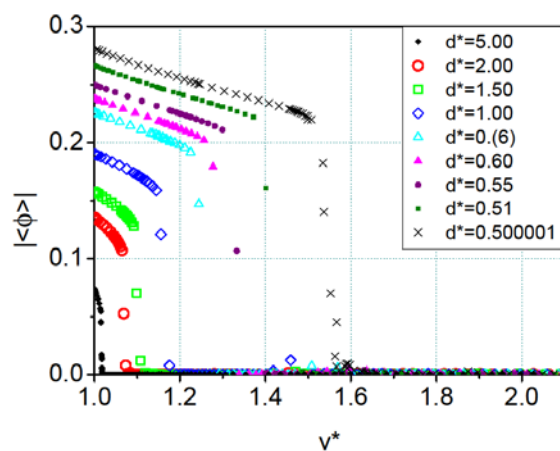
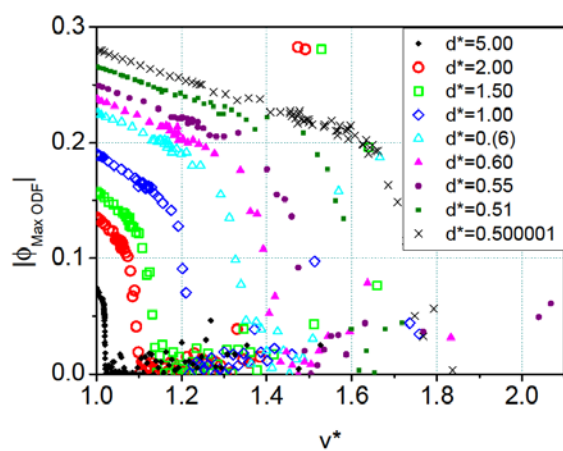
Na powyższych obrazach nie są widoczne histerezy, jak w przypadku Rys. 3.5, ze względu na zastosowanie wówczas znacznie krótszych (ok. 1000-krotnie) przebiegów pomiarowych. Do wyznaczenia EOS (tj. do określenia wielkości stanowiących pierwsze pochodne energii swobodnej) wystarczają stosunkowo krótkie przebiegi. W celu zaobserwowania histerez są nawet wskazane, ponieważ wraz z ich wydłużaniem rośnie prawdopodobieństwo opuszczania przez układ stanów metastabilnych, a uzyskiwany wynik staje się pewnym *uśrednieniem* po obydwu współistniejących fazach, jak zostało to zaprezentowane właśnie na Rys. 3.9. Dłuższe przebiegi są jednak niezbędne do wyznaczenia np. stałych elastyczności (stanowiących drugie pochodne energii swobodnej). Wyniki związane z właściwościami sprężystymi znalazły się w dalszej sekcji, 3.3.4.

3.3.3. Badane struktury i trzecie przejście fazowe

Na Rys. 3.10 pokazano zależności kątowe układów HCH o rozmiarach $N = 224$ i 780, w funkcji ciśnienia zredukowanego p^* . Na każdym z wykresów można zidentyfikować po 2 przejścia fazowe I rodzaju omawiane wcześniej. Dodatkowo, na Rys. 3.11 zaprezentowano orientacje molekuł ϕ (patrz: Rys. 3.1(b)) odpowiadające maksymalnej wartości funkcji rozkładu orientacyjnego (ang. *orientational singlet distribution function*, OSDF) oraz średnie ϕ , w funkcji objętości zredukowanej v^* .

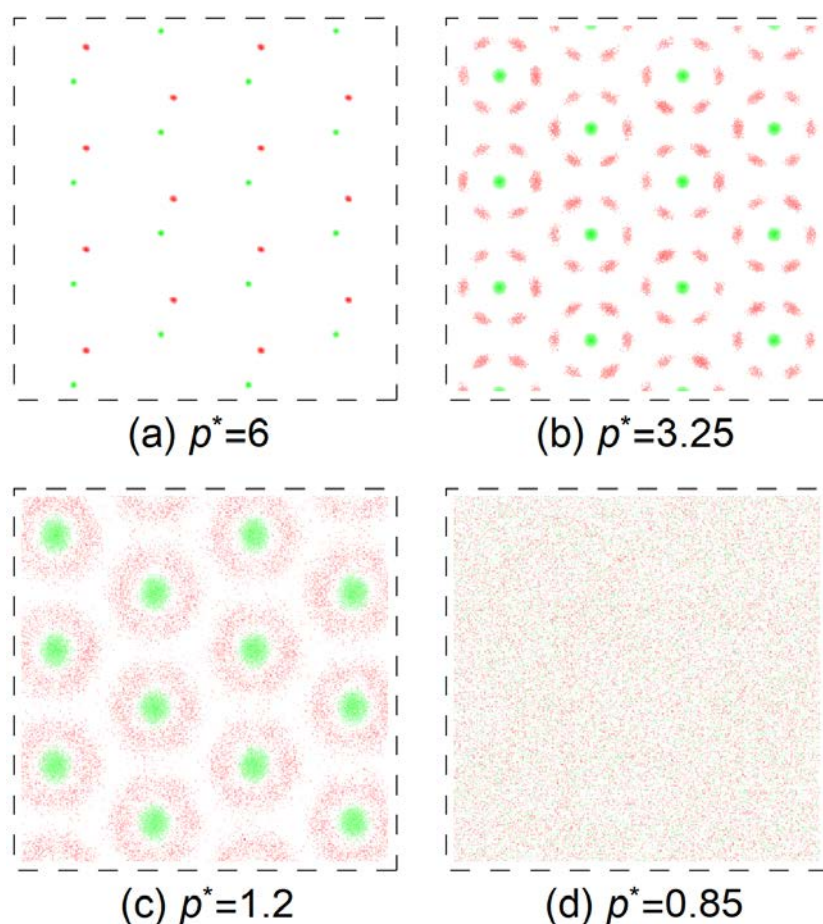


Rys. 3.10. Zależności kątowe układów HCH: (a) OSDF (postać symetryczna względem $\phi = 0$) dla $N = 780$ i $d^* = 1$; (b) maksymalna wartość OSDF; (c) średnia wartość $\cos(6\phi)$, w funkcji ciśnienia zredukowanego p^* , dla różnych d^* oraz $N = 224$



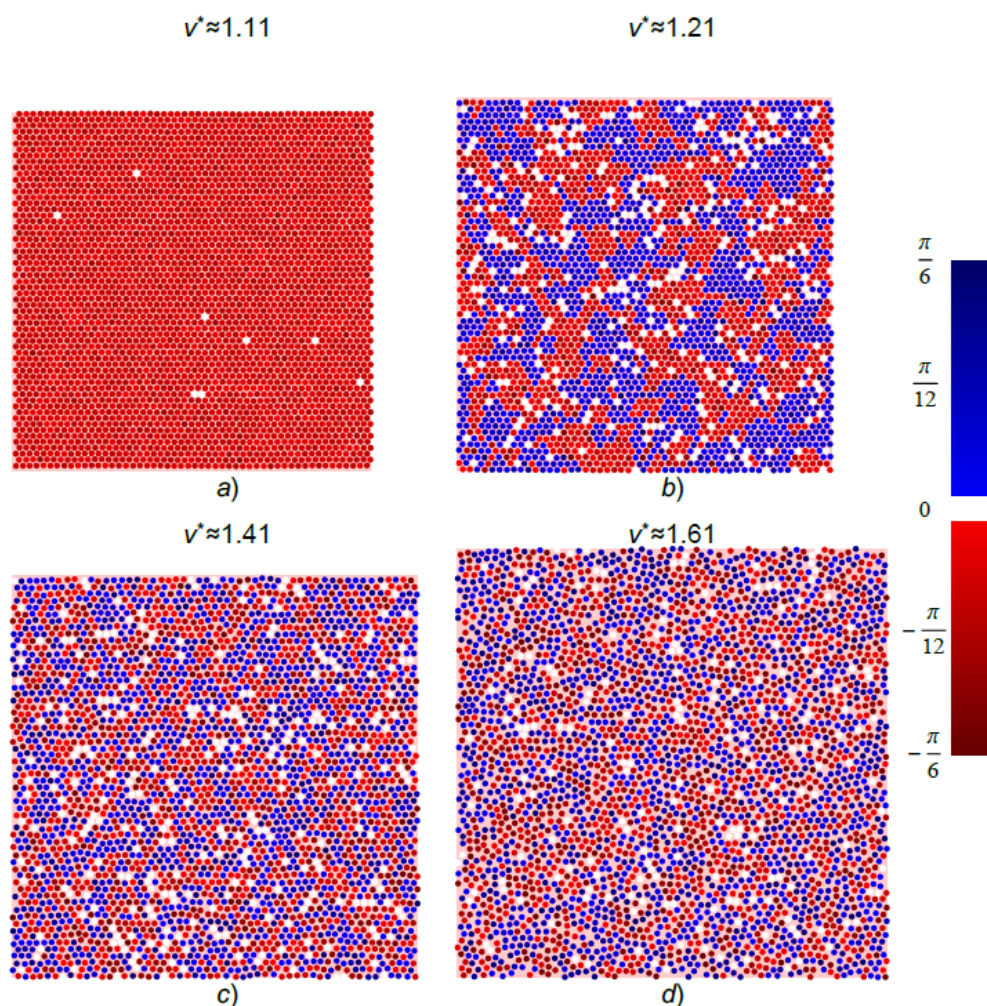
Rys. 3.11. Zależności kątowe układów HCH: (a) ϕ odpowiadające maksymalnej wartości OSDF; (b) średnia wartość ϕ , w funkcji objętości zredukowanej v^* , dla różnych d^* oraz $N = 224$

Na prezentowanych dotychczas wykresach (Rys. 3.5, 3.9–3.11) udało się wyraźnie zaobserwować dwa przejścia fazowe: 1) z fazy chiralnej do prostej oraz 2) topnienie układu HCH do fazy płynnej. Potwierdzają one istnienie co najmniej dwóch faz stałych, różniących się rotacyjnym stopniem swobody. Jak było to już wspomniane w sekcji 3.2.1, w fazie chiralnej ruch rotacyjny molekuł jest „zamrożony”, w fazie prostej natomiast jest już obecny, ale silnie utrudniony – molekuły mogą ulegać skokowym reorientacjom o $\Delta\phi \approx \pi/3$. Wraz ze zmniejszaniem działającego w układzie ciśnienia, molekuły dokonują tych reorientacji coraz częściej, co w pewnym momencie mogłoby zostać uznane za praktycznie *swobodny* ruch rotacyjny. Przypuszcza się zatem, jak sugerowały wcześniejsze badania eksperymentalnej realizacji rozważanego tu modelu [50, 85, 88], że pomiędzy wcześniej prezentowanymi przejściami fazowymi może istnieć jeszcze jedno, *miękkie* przejście, oddzielające fazę prostą (z silnie tłumioną rotacją) od jeszcze jednej fazy stałej (z prawie swobodną rotacją). Przeprowadzone wcześniej symulacje wskazały jednak, że jeśli takie przejście występuje, to jest ono wyższego rzędu niż



Rys. 3.12. Obrazy odzwierciedlające rozkłady prawdopodobieństwa położenia atomów molekuł HCH o $d^* = 1$, w różnych fazach układu: (a) chiralnej; (b) prostej; (c) *przypuszczalnej* rotacyjnej; (d) płynnej

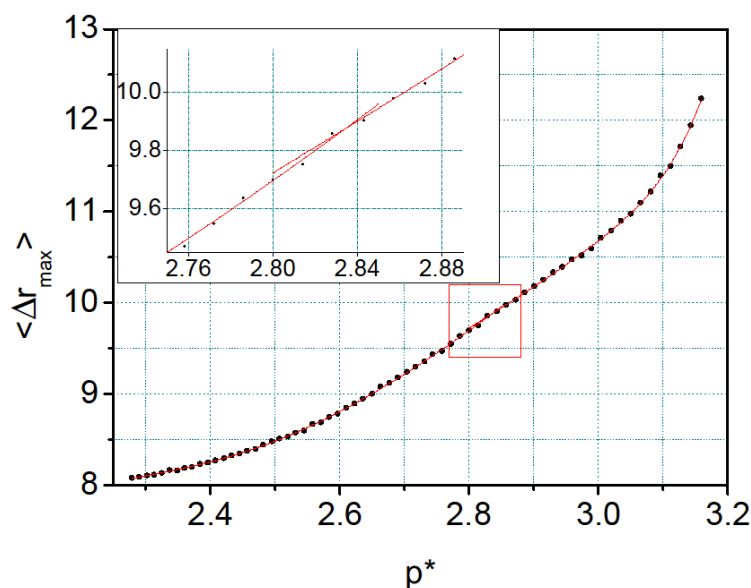
pierwszy [85] i nie jest widoczne w zależności ciśnienia od gęstości. Na Rys. 3.12 zaprezentowano obrazy stanowiące rozkłady prawdopodobieństwa położenia środków wyróżnionych atomów (kolor czerwony; kolor zielony przedstawia rozkład prawdopodobieństwa położenia środków całych molekuł, patrz: Rys. 3.1(b)) HCH o $d^* = 1$, wokół węzłów sieci w okolicy (powyżej oraz poniżej) dwóch zaobserwowanych dotychczas przejść fazowych. Widać na nich opisane wcześniej zachowania cząstek układu: (a) bardzo ograniczony ruch rotacyjny (faza chiralna); (b) możliwe skokowe reorientacje molekuł (faza prosta); (c) praktycznie swobodny ruch rotacyjny (faza rotacyjna). Niestety, na żadnej z uzyskanych dotychczas charakterystyk różnych wielkości opisujących badane układy HCH, nie udało się zaobserwować czegoś, co umożliwiłoby jednoznaczne zlokalizowanie *dotychczasowego* przejścia fazowego (do fazy rotacyjnej).



Rys. 3.13. Przykłady struktur HCH o $N = 3120$ i $d^* = 1$, w czterech różnych objętościach zredukowanych v^* . Kolory molekuł określają ich orientację w zakresie $\phi \in \left(-\frac{\pi}{6}, \frac{\pi}{6}\right)$; kolor biały odpowiada orientacjom bliskim $\phi = 0$ (patrz: legenda po prawej stronie). Na potrzeby tego rysunku cząstki zaprezentowane zostały w formie dysków

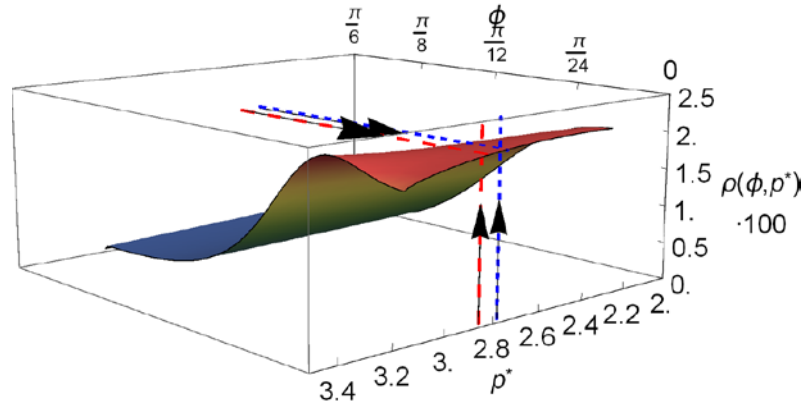
Opisywane trzecie przejście fazowe jest bardzo subtelne, niewidoczne na EOS lub charakterystykach współczynników sprężystości (sekcja 3.3.4). W celu próby jego obserwacji przeprowadzono symulacje układu o $N = 12480$, podczas których zbadano zależność wielkości domen orientacyjnych (tworzonych przez cząstki o jednakowym znaku orientacji) od ciśnienia. Tworzenie się takich domen przy wystarczająco dużym ciśnieniu jest widoczne na Rys. 3.10(a), przedstawiającym OSDF jedynie dla dodatnich wartości ϕ . W pełnym zakresie $\phi \in \left(-\frac{\pi}{6}, \frac{\pi}{6}\right)$, rysunek ten miałby podstać symetryczną względem płaszczyzny $Op^*\rho$ (Oyz , zakładając $x \equiv \phi$, $y \equiv p^*$ i $z \equiv \rho$). Warto jednak zaznaczyć, że pojedynczy układ HCH w fazie chiralnej (w dużych ciśnieniach) przyjmowałby jedynie dodatnie albo ujemne wartości z zaprezentowanego rozkładu (następuje tam specyficzne łamanie symetrii). Powstawanie domen w układach HCH zaprezentowane zostało również powyżej, na Rys. 3.13, przedstawiającym układ o $N = 3120$ i $d^* = 1$ w czterech różnych objętościach zredukowanych.

W celu zbadania zależności wielkości domen orientacyjnych od ciśnienia, zapisywano konfiguracje symulowanej struktury (o $N = 12480$) co 100 cykli, a następnie znajdowano dla każdej z nich maksimum, Δr_{\max} , spośród odległości między dowolną cząstką i najbliższą jej inną o przeciwnym znaku orientacji. Odległość ta charakteryzowała rozmiar największej z istniejących w układzie (w danej chwili) domen – można ją interpretować jako promień największego okręgu dającego się w całości zawrzeć we-



Rys. 3.14. Maksymalna wielkość domen molekuł o jednakowym znaku orientacji, w funkcji ciśnienia zredukowanego p^* . Do uzyskanych danych dopasowano dwie krzywe wielomianowe dla zakresów $p^* < 2.828$ oraz $p^* > 2.828$

wewnątrz pojedynczej domeny orientacyjnej. Na Rys. 3.14 pokazano średnią wartość Δr_{\max} w funkcji ciśnienia zredukowanego p^* . W okolicy $p^* \approx 2.83$ zaobserwować można subtelną osobliwość, mogącą świadczyć o istnieniu w jej okolicy dodatkowego przejścia fazowego wyższego rzędu. Jak zaprezentowano na Rys. 3.15 położenie tej osobliwości (czerwona przerywana linia) odpowiada okolicy, w której następuje rozdzielenie maksimum funkcji OSDF $\rho(\phi, p^*)$.



Rys. 3.15. OSDF układu HCH o $N = 12480$ i $d^* = 1$ z zaznaczonymi punktami $p^* = 2.828$ (czerwony kolor) oraz $p^* = 2.75$ (niebieski kolor)

Oprócz tego, przeprowadzono również dyskretną analizę Fouriera uzyskiwanych, dla kolejnych ciśnień, profili OSDF (przekrojów poprzecznych Rys. 3.10(a)):

$$\rho(\phi, p^*) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{10} \left[a_n(p^*) \cos\left(\frac{2\pi n}{T} \phi\right) + b_n(p^*) \sin\left(\frac{2\pi n}{T} \phi\right) \right], \quad (3.2)$$

gdzie T dla analizowanej funkcji $\rho(\phi, p^*)$ wynosi $\frac{\pi}{3}$ (ze względu na 6-krotną symetrię HCH), natomiast a_n i b_n to współczynniki członów cosinus- i sinusoidalnych szeregu Fouriera (na potrzeby tej analizy $n \in \{1, 2, \dots, 10\}$):

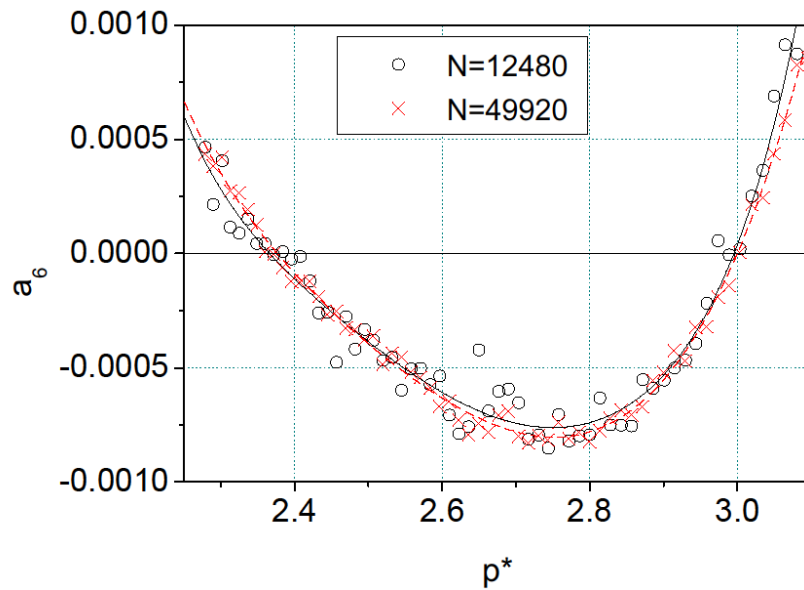
$$\phi_i = -\frac{T}{2} + i\Delta\phi, \quad (3.3a)$$

$$a_n(p^*) = \frac{2}{T} \sum_i \left[\rho(\phi, p^*) \cos\left(\frac{2\pi n}{T} \phi_i\right) \Delta\phi \right], \quad (3.3b)$$

$$b_n(p^*) = \frac{2}{T} \sum_i \left[\rho(\phi, p^*) \sin\left(\frac{2\pi n}{T} \phi_i\right) \Delta\phi \right], \quad (3.3c)$$

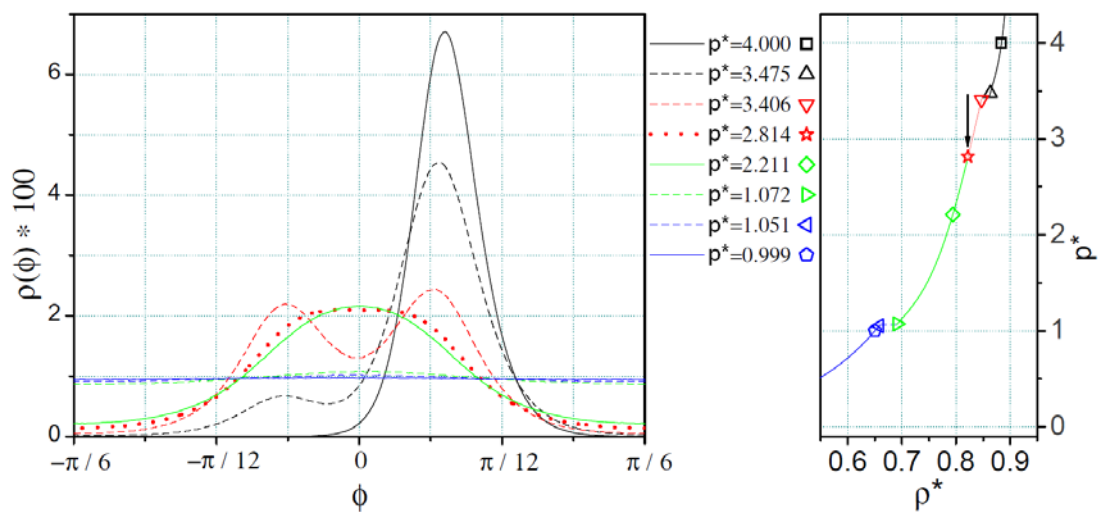
przy czym rozmiar *pojemnika* histogramu (rozdzielczość) wynosił $\Delta\phi = \frac{\pi}{600}$. Zależność współczynnika a_6 dla układów o $N = 12480$ oraz 49920 pokazano na Rys. 3.16. W obydwu przypadkach osiąga on ekstremum w okolicy $p^* \approx 2.75$ i stanowi kolejną

wielkość układu wykazującą charakterystyczne zachowanie w okolicy rozdwojenia maksimum OSDF (niebieska linia kropkowana na Rys. 3.15).



Rys. 3.16. Współczynnik a_6 (3.3b) szeregu Fouriera w funkcji p^*

Rozważenie okolicy p^* , w której następuje rozdwojenie maksimum OSDF (Rys. 3.15) jako miejsce *dotatkowego* przejścia fazowego wyższego rzędu, oddzielającego fazy prostą i rotacyjną, zaprezentowane zostało na Rys. 3.17. Skupiono się tam na pojedynczym parametrze anizotropii $d^* = 1$, dla którego zaprezentowano profile OSDF dla kilku charakterystycznych wartości ciśnienia zredukowanego p^* , m.in. znajdujących się w okolicy przejść fazowych I rzędu (linie przerywane). Linia kropkowaną zaznaczo-

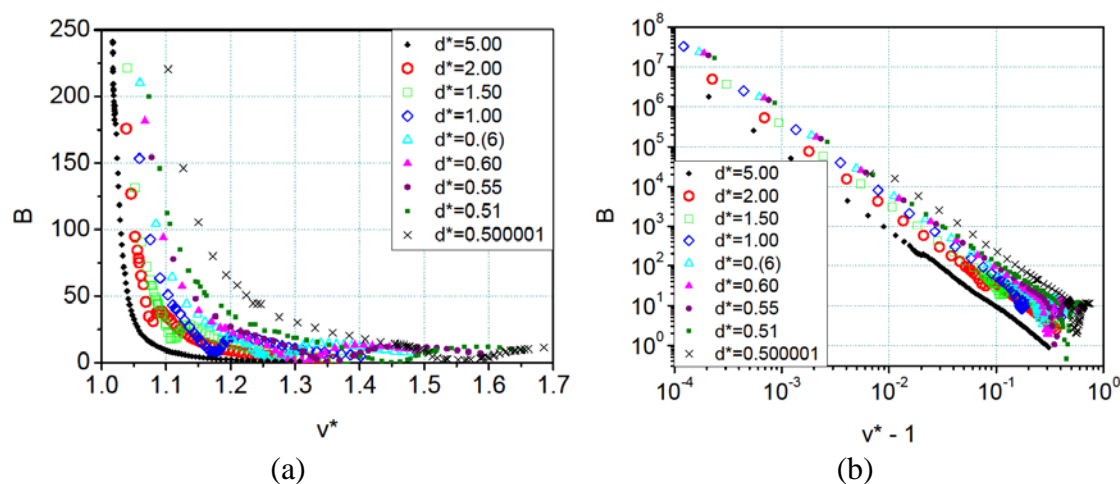


Rys. 3.17. OSDF układów HCH o $N = 780$ i $d^* = 1$ dla różnych ciśnień zredukowanych p^* . Po prawej znajduje się fragment EOS dla HCH o $d^* = 1$ z naniesionymi punktami odpowiadającymi cięśnieniom charakterystyk widocznych po lewej stronie. Strzałką oznaczono okolicę przejścia wyższego rzędu między fazami prostą i rotacyjną

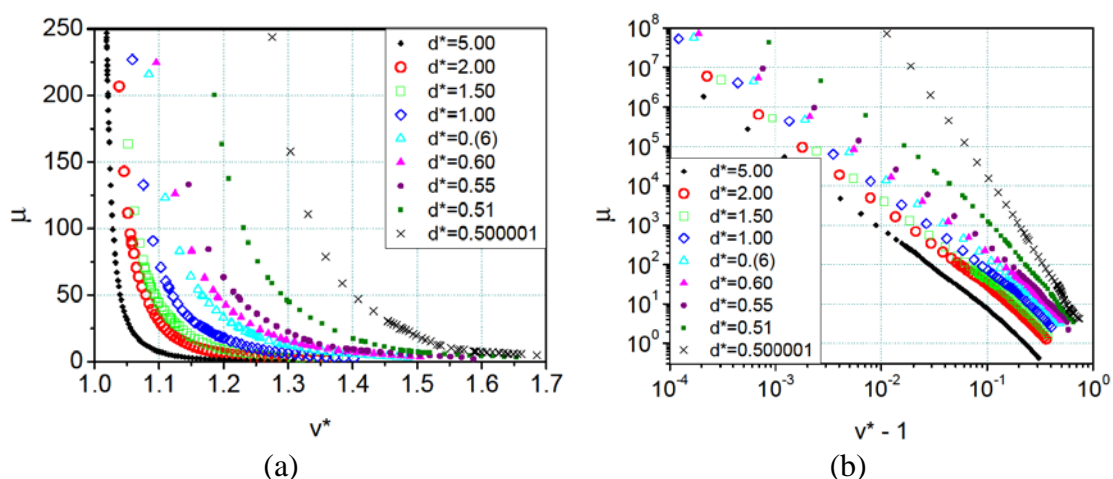
no ciśnienie, w której układ znajdował się w okolicy przejścia fazowego wyższego rzędu (miejsce *rozdawania się* maksimum OSDF). Dodatkowo, po prawej stronie zaprezentowano fragment EOS z naniesionymi punktami odpowiadającymi ciśnieniom charakterystyk z lewej strony. Fazy układu rozróżniono kolorami: 1) niebieski – płyn, 2) zielony – faza rotacyjna, 3) czerwony – faza prosta oraz 4) czarny – faza chiralna.

3.3.4. Właściwości sprężyste

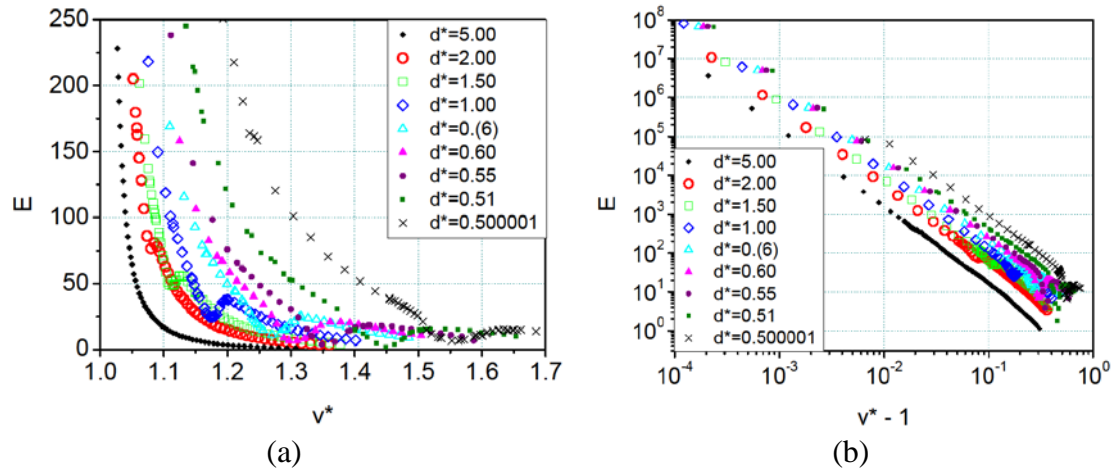
Na Rys. 3.18–3.24 zaprezentowano właściwości sprężyste badanych układów w fazach stałych. Moduły: objętościowy B oraz ścinania μ pokazano również w stosunku do wartości B_{FV} (Rys. 3.21 i 3.22), stanowiącej moduł objętościowy w przybliżeniu FV (patrz: podrozdział 2.4).



Rys. 3.18. Moduł objętościowy B w funkcji v^* układów HCH o różnych d^* i $N = 224$: (a) osie w skali liniowej; (b) osie w skali logarytmicznej (wyniki dla dużych ciśnień)

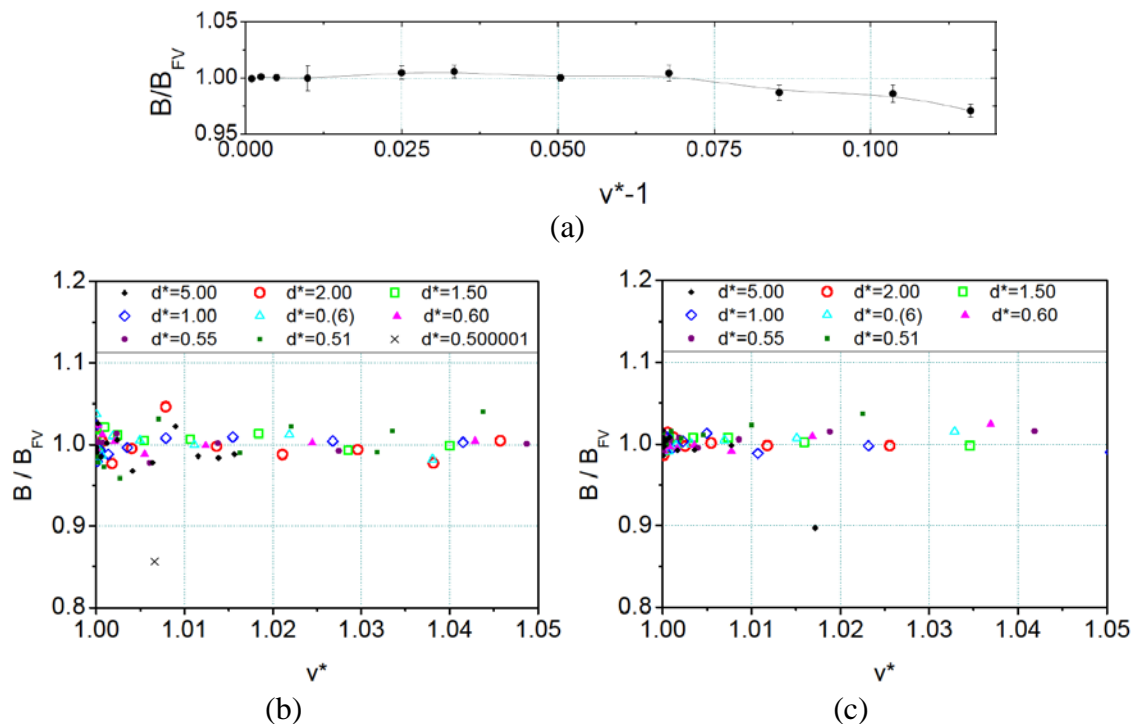


Rys. 3.19. Moduł ścinania μ w funkcji v^* układów HCH o różnych d^* i $N = 224$: (a) osie w skali liniowej; (b) osie w skali logarytmicznej (wyniki dla dużych ciśnień)

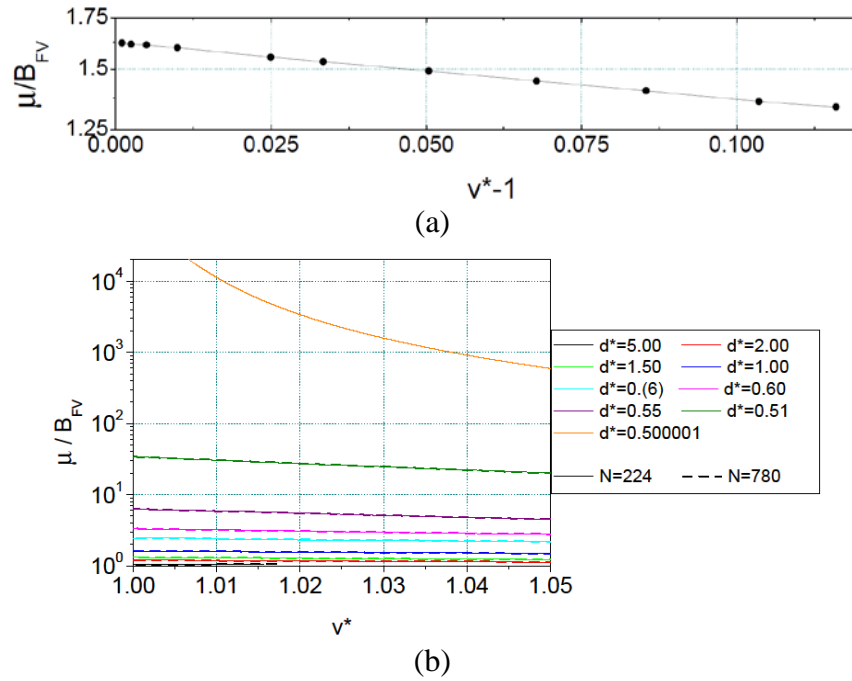


Rys. 3.20. Moduł Younga E w funkcji v^* układów HCH o różnych d^* i $N = 224$: (a) osie w skali liniowej; (b) osie w skali logarytmicznej (wyniki dla dużych ciśnień)

Zależności modułów: objętościowego B (Rys. 3.21(b) i (c)) oraz ścinania μ (Rys. 3.22(b)) w stosunku do wartości B_{FV} (2.74b) dla obu pokazanych N są do siebie bardzo zbliżone. Widać, że wartości B/B_{FV} oscylują blisko jedności, co pozwala twierdzić, że wspomniane przybliżenie (w dużych gęstościach) dobrze się sprawdza również w przypadku struktur HCH. Dla obydwu modułów pokazano również analogiczne zależności dla $d^* = 1$ w granicy termodynamicznej, tj. przy $N \rightarrow \infty$ (Rys. 3.21(a) i 3.22(a)). W przypadku B/B_{FV} , wraz ze zbliżaniem się do CP uzyskiwane wartości



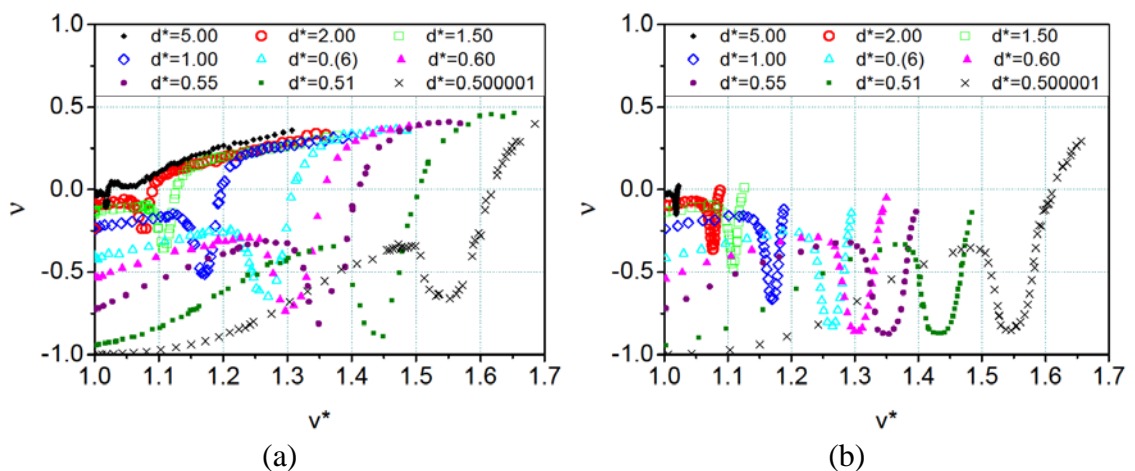
Rys. 3.21. Stosunek modułu objętościowego B do jego przybliżenia FV (2.74b), w funkcji v^* układów HCH: (a) $d^* = 1$ i $N \rightarrow \infty$; (b) różne d^* i $N = 224$; (c) różne d^* i $N = 780$



Rys. 3.22. Stosunek modułu ścinania μ do B_{FV} (2.74b), w funkcji v^* układów HCH: (a) $d^* = 1$ i $N \rightarrow \infty$; (b) różne d^* i $N = 224$ oraz 780

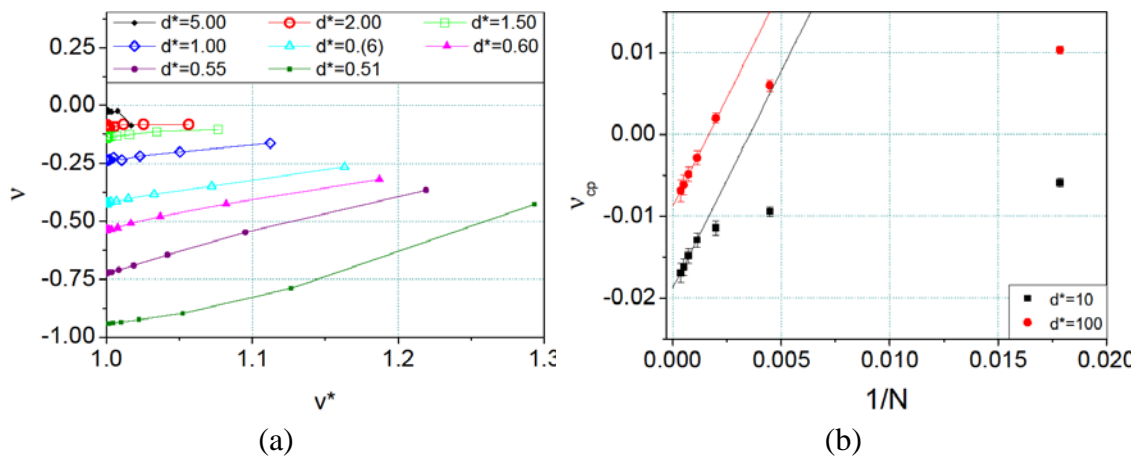
dużą do jedności. Wartości μ/B_{FV} w funkcji objętości zredukowanej wykazują zaś charakter liniowy (poza skrajną anizotropią, $d^* = 0.500001$). Nachylenie tych zależności rosło wraz ze zmniejszaniem parametru anizotropii.

Na Rys. 3.23 pokazano wykresy PR w funkcji v^* . Każdy z badanych układów w fazie chiralnej wykazywał ujemną wartość PR – zatem w każdym przypadku symulowane struktury były auksetykami. Zauważyć również można, że przy wzroście parametru anizotropii d^* , głębokość „dołka” przejścia fazowego (chiralna-prosta) ulegała zmniejszeniu.



Rys. 3.23. PR v w funkcji v^* układów HCH o różnych d^* oraz N : (a) 224; (b) 896

W ramach rozważań dotyczących ujemności PR w okolicy CP rozważono dodatkowo dwie szczególnie duże wartości $d^* = 10$ oraz 100 . Jak pokazano na Rys. 3.23 oraz Rys. 3.24(a), PR w CP ($v^* \rightarrow 1 \Rightarrow v \rightarrow v_{\text{CP}}$) układów o dużych d^* jest bardzo blisko zera, kluczowa zatem okazała się jego analiza w funkcji rozmiaru układów (Rys. 3.24(b)). Przy mniejszych d^* stosunkowo niewielka poprawka do wartości v w granicy termodynamicznej była nieistotna z punktu widzenia kwestii stwierdzenia auksetyczności układów. W przypadku $d^* = 100$ wartość v_{CP} pozostawała dodatnia jeszcze dla $N = 504$. Dla rozmiarów $N \geq 896$ charakter zależności $v_{\text{CP}} = f(1/N)$ stawał się (w przybliżeniu) liniowy, natomiast PR osiągał wartości wyraźnie ujemne.



Rys. 3.24. PR układów HCH: (a) w okolicy CP dla różnych d^* i $N = 780$; (b) w CP (v_{CP}) dla $d^* = 10$ i 100 o różnych rozmiarach $N = 56i^2$ przy $i \in \{1, 2, \dots, 7\}$. Pokazano dopasowania liniowe dla 4 punktów najbliższych $1/N \rightarrow 0$

Wykresy modułów sprężystości potwierdzają istnienie przejścia między fazami chiralną i prostą. Jest ono nawet wyraźniej widoczne niż na EOS (sekcja 3.3.2). Wraz ze wzrostem d^* zwiększeniu ulegała również wartość PR. Jego ekstrapolowane wartości dla układu o $N = 224$, znajdującego się w warunkach CP ($v^* \rightarrow 1$) zestawiono w Tab. 3.8 razem z analogicznymi wynikami dla układu o $N = 780$. Dla dwóch największych d^* (10 i 100) podano również wartości v ekstrapolowane dla granicy termodynamicznej ($N \rightarrow \infty$) uzyskane na podstawie dopasowań liniowych z Rys. 3.24(b). W zestawieniu zabrakło układów o $N = 896$ ze względu na zbyt małe zagęszczenie punktów pomiarowych w okolicy CP.

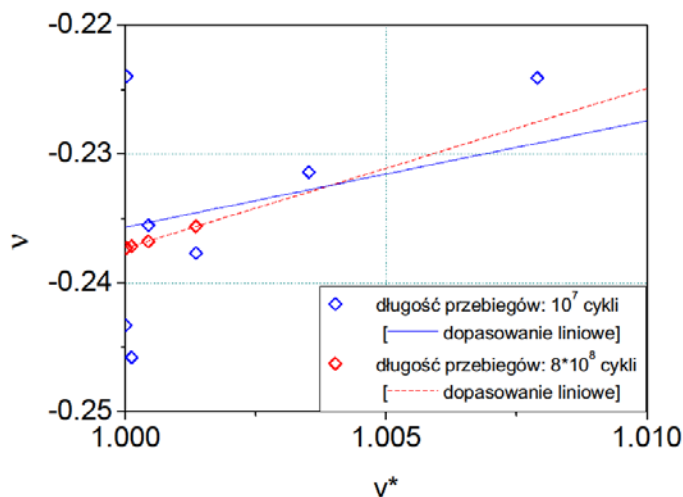
Ekstrapolacja została przeprowadzona na drodze dopasowywania funkcji liniowych do punktów z Rys. 3.23(a) i 3.24(a), dla obszarów o odpowiednio niskiej objętości zredukowanej (gdy zależność $v = f(v^*)$ można było uznać za liniową). W okolicy bardzo bliskiej CP (np. $v^* < 1.0005$ dla $d^* = 1$) zastosowane długości przebiegów pomiaro-

wych były niewystarczające – zachodziły tam stosunkowo duże fluktuacje mierzonych wielkości.

Tab. 3.8. PR w CP ($v^* \rightarrow 1$) dla $N = 224$ i 780 (Rys. 3.23(a) i 3.24(a)) – w przypadku kilku wartości d^* symulacje przeprowadzone zostały tylko dla okolicy bardzo bliskiej CP i nie znalazły się na ww. wykresach. W przypadku dwóch największych d^* (10 i 100), podano również wartość v ekstrapolowaną dla granicy termodynamicznej ($N \rightarrow \infty$) na podstawie Rys. 3.24(b)

d^*	$v_{\text{CP-224}}$	$v_{\text{CP-780}}$	$v_{\text{CP-}\infty}$
0.500001	-1.001(35)		
0.51	-0.945	-0.943	
0.55	-0.727	-0.725	
0.6	-0.535	-0.538	
0. (6)	-0.419	-0.422	
0.8	-0.322	-0.320	
1	-0.236	-0.235	
1.2	-0.181	-0.185	
1.5	-0.132	-0.140	
2	-0.094	-0.092	
3	-0.051	-0.053	
5	-0.026	-0.025	
10	-0.0095(6)		-0.019(2)
100	0.0060(7)		-0.009(2)

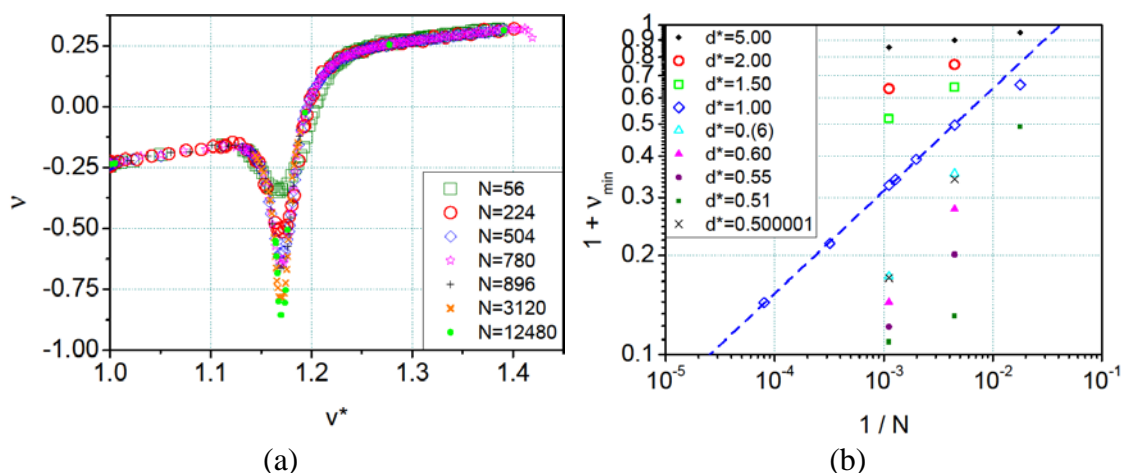
Dla pojedynczego przypadku anizotropii $d^* = 1$ i rozmiaru $N = 224$ przeprowadzono symulacje dla wspomnianego zakresu wydłużając domyślną długość przebiegów pomiarowych 80-krotnie (Rys. 3.25). Uzyskano w ten sposób wartość $v_{\text{CP-224-1}} = -0.237 \pm 0.026$, która jest zgodna (w granicach błędów) z wynikami dla tej anizotropii, prezentowanymi w Tab. 3.8. Stanowi to przykład świadczący o wiarygodności pozostałych wyników.



Rys. 3.25. PR v w funkcji v^* dla układu HCH o $N = 224$ i $d^* = 1$ w okolicy CP

Na Rys. 3.26(a) pokazano zależność PR układów o $d^* = 1$ i różnych rozmiarach N , od objętości zredukowanej v^* . Widoczna jest dobra zbieżność wyników uzyskanych dla

różnych N , za wyjątkiem jedynie obszaru przejścia fazowego. Wraz ze wzrostem rozmiaru N , „dołek” przejścia fazowego ulegał wyraźnemu pogłębieniu. Efekt ten najlepiej widać dla omawianej tutaj anizotropii $d^* = 1$, dla której obliczenia zostały przeprowadzone w największej liczbie układów o różnej wielkości. Niemniej jednak, na Rys. 3.26(b) zestawiono również wyniki $(v_{\min} + 1) = f(1/N)$ (skale logarytmiczne) dla innych d^* , którymi dysponowano. W każdym przypadku widać opisany powyżej efekt – minimum przejścia fazowego z fazy chiralnej do prostej ulegało pogłębieniu wraz ze wzrostem rozmiaru N układu.



Rys. 3.26. (a) PR układów HCH dla $d^* = 1$ i różnych N ; (b) minimalne wartości PR układów o różnych d^* w obszarze przejścia fazowego chiralna-prosta w funkcji $1/N$

3.3.5. Układy ściskane „w szczelinie” oraz odkształcane za pośrednictwem tensora naprężenia termodynamicznego

W tej sekcji przedstawiono wyniki dotyczące silnie anizotropowych układów HCH (tj. o bardzo małym parametrze d^*), poddawanych znacznym deformacjom. Symulacje przeprowadzono wykorzystując dwie metody. Pierwsza z nich (#1) została opisana w sekcji 2.2.4 i polegała na przykładaniu do pewnego, wybranego stanu referencyjnego rozpatrywanej struktury (określanego pewnym ciśnieniem p^*) sił odkształcających układ w jednakowym kierunku (ściskających lub rozciągających). W tym wypadku, praktyczna realizacja *przykładania sił* do układu polegała na określeniu odpowiedniego tensora naprężenia termodynamicznego, co szczegółowo opisane zostało we wspomnianej sekcji. Druga metoda (#2) bazuje na działaniu odwrotnym, w którym to deformacja układu (w wybranym kierunku) zadawana jest odgórnie w programie. Można to porównać do umieszczenia badanej próbki w swoistej „szczelinie”, której szerokością można

sterować. Podstawowe różnice tej metody w stosunku do typowej metody MC w zespole NpT (sekcja 2.2.2) wypunktowano poniżej:

- Dla danego ciśnienia zredukowanego p^* , dla którego zrealizowany ma zostać pomiar, najpierw znajdowany jest stan referencyjny (opisywany macierzą \mathbf{H}) na drodze „zwykłej” symulacji MC w zespole NpT , przy utrzymywanym prostokątnym kształcie periodycznego pudła symulacyjnego ($h_{xy} = h_{yx} = 0$), $H_{ij} = \langle h_{ij} \rangle_{NpT}$.
- Utrzymując jednakowe ciśnienie p^* (wyznaczonego stanu referencyjnego), zmienia się długość wybranego (poziomego/pionowego) boku pudła. Jest to moment, w którym następuje (odgórne) określenie deformacji w wybranym kierunku.
- Przeprowadzana jest symulacja, w której zmiany wymiarów pudła symulacyjnego następują wyłącznie w kierunku prostopadłym do tego, w którym ustalona została deformacja. Matematycznie można wyrazić to za pomocą równania (2.60), stosowanego w trakcie symulacji wyłącznie dla elementu h_{xx} (stała deformacja określana na h_{yy}) lub h_{yy} (stała deformacja określana na h_{xx}).

W przypadku, w którym deformacja układu zadawana jest w wymiarze poziomym (x), PR (def. (1.1)) można wyznaczyć za pomocą poniższego wyrażenia

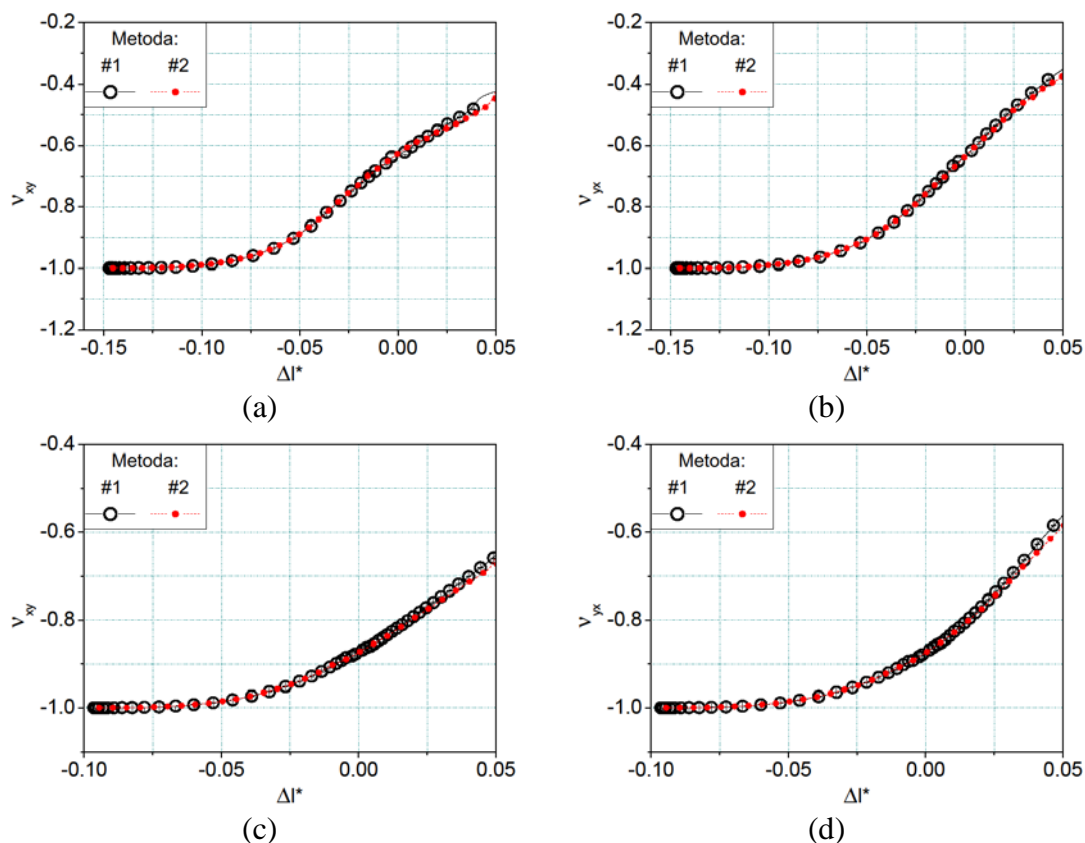
$$v_{xy} = -\frac{\frac{\langle h_{yy} \rangle - H_{yy}}{H_{yy}}}{\frac{h_{xx(\text{fixed})} - H_{xx}}{H_{xx}}} = -\frac{\langle \varepsilon_{yy} \rangle}{\varepsilon_{xx(\text{fixed})}}, \quad (3.4)$$

gdzie $\langle \dots \rangle$ oznacza średnią po zespole NpT .

Na Rys. 3.27 pokazano wyniki v uzyskane dla HCH o $d^* = 0.500001$ przy wzajemnie prostopadłych kierunkach zadawanych sił (metoda #1) i deformacji (metoda #2), x oraz y , dla dwóch ciśnień odpowiadających fazie chiralnej stanu referencyjnego badanej struktury (Rys. 3.6(a)). Zależności przedstawione zostały w funkcji wielkości

$$\Delta l^* = \frac{\Delta L}{L_{CP}} = \frac{L - L_{\text{ref}}}{L_{CP}} = l^* - l_{\text{ref}}^*, \quad (3.5)$$

gdzie $l^* = L/L_{CP}$ – zredukowana długość boku *ustalonego (fixed)* w trakcie symulacji (L_{CP} – długość tego boku w CP). Ujemne wartości Δl^* oznaczają ściskanie struktury, a dodatnie, jej rozciąganie.



Rys. 3.27. PR v (3.4) układów HCH o $d^* = 0.500001$ i $N = 780$. Zestawiono wyniki uzyskane za pomocą dwóch zastosowanych metod, przy kierunku ściskania/rozciągania: (a, c) x ; (b, d) y ; oraz ciśnienie zredukowanych p^* : (a, b) 5.996 oraz (c, d) 9.507

Jak można zauważyć, wyniki uzyskiwane przy użyciu obydwu metod są we wzajemnej zgodności dla każdej z charakterystyk. Ponadto, wskazują na bardzo małą wartość PR na znacznym zakresie osiągniętych przez układ odkształceń.

3.4. UKŁADY O POTENCJALE ODWROTNIE-POTĘGOWYM

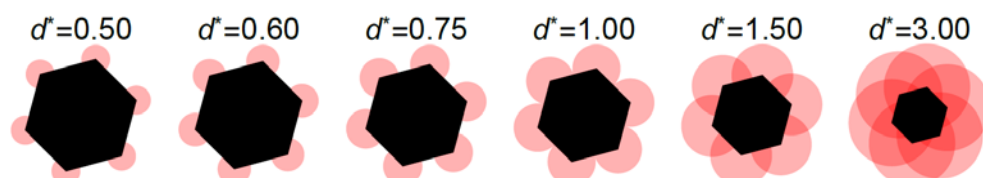
Oprócz układów HCH, symulowane również były *miękkie* heksamery cykliczne (ang. *soft cyclic hexamers*, SCH). Słowo „miękki” zostało wybrane w celu odróżnienia typu potencjału oddziaływania międzycząsteczkowego w stosunku do HCH. Dyski omawianych w tej sekcji molekuł oddziałują z dyskami cząstek stanowiących ich *najbliższych sąsiadów* za pośrednictwem potencjału odwrotnie-potęgowego ((3.1); Rys. 3.2(b)) w formie [86]

$$u(r_{ij}, \phi_i, \phi_j) = \sum_{\alpha, \beta=1}^6 \left(\frac{d}{r_{ij}^{\alpha\beta}} \right)^n, \quad (3.6)$$

gdzie $r_{ij}^{\alpha\beta}$ – odległość między dyskiem α molekuly i oraz dyskiem β molekuly j . Dodatkowo, sześciokąty foremne, na których rozmieszczone zostały dyski poszczególnych

cząstek (Rys. 3.28), stanowią ich *twarde* rdzenie. Oznacza to, że niedozwolone są konfiguracje zawierające pary cząstek, których rdzenie się przesłaniają – ich energia byłaby nieskończona.

Zrealizowane zostały symulacje układów o stosunkowo małych rozmiarach ($N = 56$; w niektórych przypadkach $N = 224$) dla czterech wartości wykładnika n po-

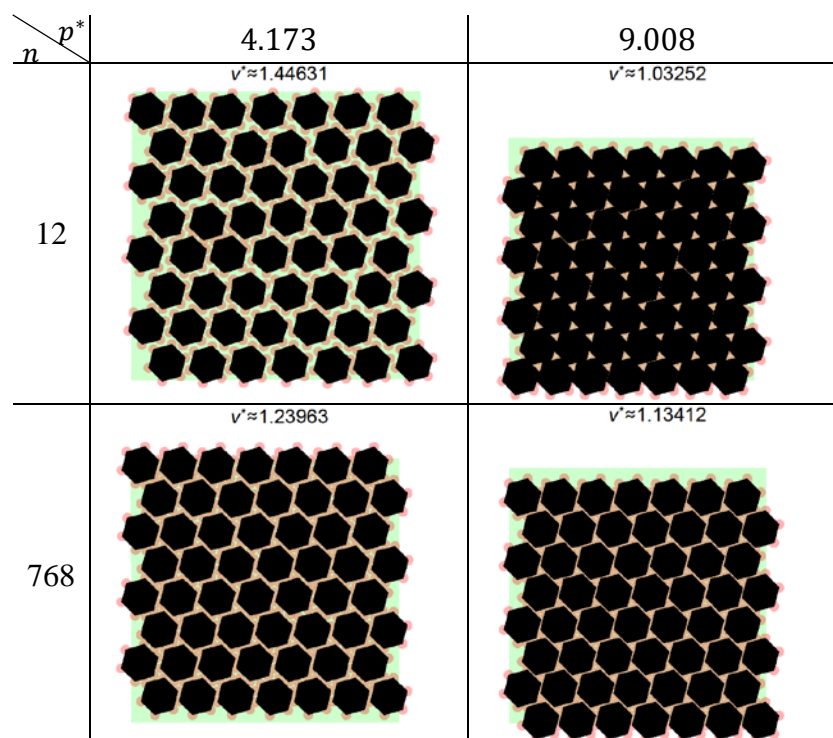


Rys. 3.28. Przykłady molekuł SCH o różnych wartościach d^*

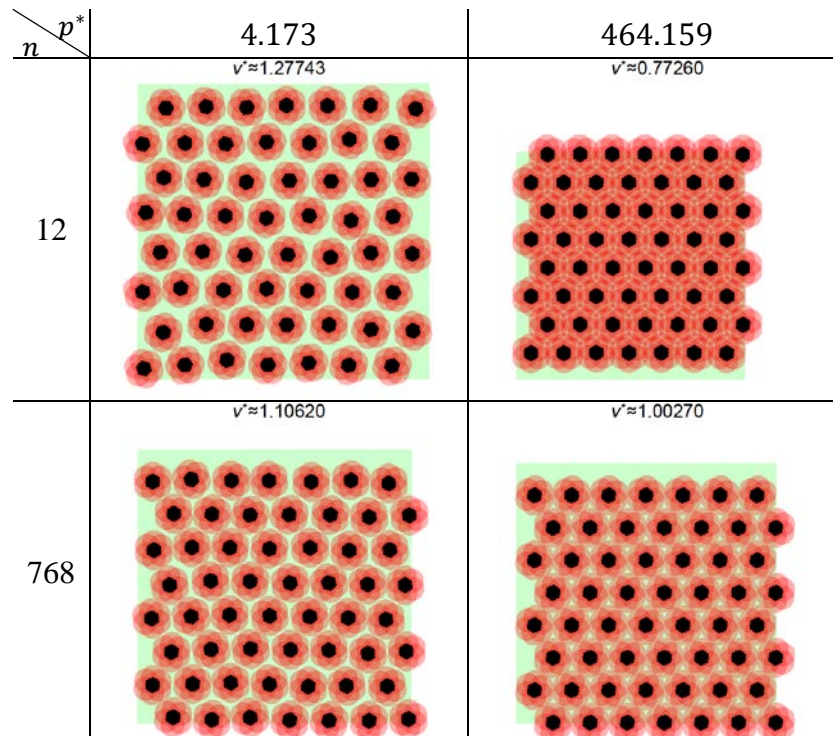
tencjału odwrotnie-potęgowego: $n = 12, 48, 192$ oraz 768 (Rys. 3.2(b)), w celu sprawdzenia jak zmieniają się właściwości struktur, gdy potencjał coraz bardziej zbliża się do potencjału *twardego*, stanowiącego graniczny przypadek ($n \rightarrow \infty$) potencjału odwrotnie-potęgowego. W przeciwieństwie do HCH, układy SCH nie są atermiczne – w celu sprawdzenia zależności uzyskiwanych wyników od temperatury, symulacje przeprowadzone zostały dla różnych jej wartości. Posługując się jednostkami zredukowanymi ($T^* \equiv kT/\epsilon$, ϵ – jednostka energii), były to: $T^* = 0.5, 1$ oraz 2 . Część dodatkowych badań została zrealizowana przy $T^* = 0.001$. Symulacje prowadzone były dla 10 niezależnych układów, dla których długości przebiegów pomiarowych wynosiły domyślnie 10^5 cykli (nie wliczając etapów równowagujących). Pozostałe szczegóły techniczne były identyczne do opisanych w sekcji 3.2.1.

3.4.1. Badane struktury

Na Rys. 3.29 oraz Rys. 3.30 zaprezentowano przykładowe struktury SCH o dwóch wartościach $d^* = 0.5$ i 3 , powstałe w trakcie symulacji MC. Przy mniejszych wartościach ciśnienia, układy o małym wykładniku potencjału n osiągały wyraźnie większe objętości zredukowane v^* . Ma to związek ze stosunkowo powolnym zanikaniem oddziaływania (odpychającego) wraz z odległością, widocznym na Rys. 3.2(b). Jednocześnie, ze względu na mniejszą wartość bezwzględną nachylenia krzywej $u(r)$, tj. $\left| \frac{\partial u}{\partial r} \right|$ w okolicy $r \approx d$ dla małych n , dostatecznie wysokie ciśnienia powodowały nakładanie się dysków SCH. Zwiększanie n prowadziło natomiast do stopniowego upodabniania się cząstek SCH do HCH – zasięg oddziaływania malał, natomiast znaczne nachylenie



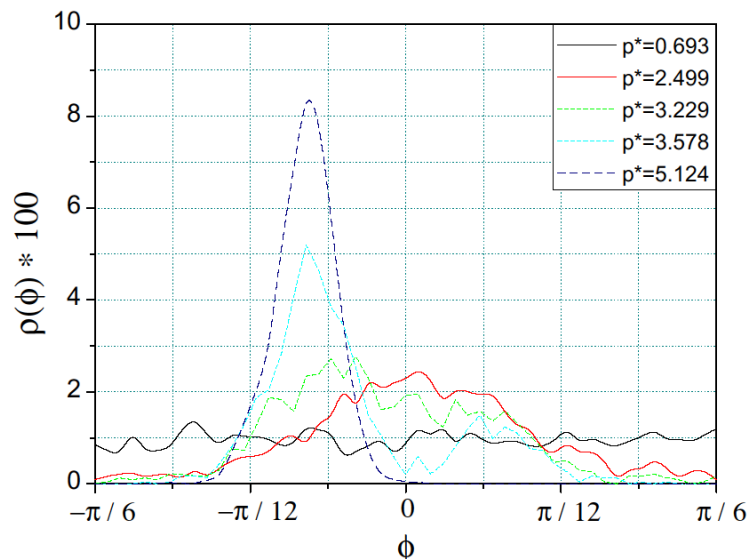
Rys. 3.29. Przykłady struktur SCH o $N = 56$ i $d^* = 0.5$ oraz $n = 12$ i 768 przy różnych wartościach zredukowanego ciśnienia ($p^* = pd^*\sigma^2/kT$) i temperaturze $T^* = 0.5$. Powyżej każdej konfiguracji znajduje się odpowiadająca jej objętość zredukowana v^* (wyznaczana w stosunku do CP układów HCH)



Rys. 3.30. Przykłady struktur SCH o $N = 56$ i $d^* = 3$ oraz $n = 12$ i 768 przy różnych wartościach zredukowanego ciśnienia ($p^* = pd^*\sigma^2/kT$) i temperaturze $T^* = 0.5$. Powyżej każdej konfiguracji znajduje się odpowiadająca jej objętość zredukowana v^* (wyznaczana w stosunku do CP układów HCH)

$\left| \frac{\partial u}{\partial r} \right|$ w okolicy $r \approx d$ prowadziło do szybkiego wzrostu energii generowanych konfiguracji zawierających przekrycia. W efekcie, w małych ciśnieniach, cząstki o dużych n odczuwały znacznie słabsze odpychanie ze strony swoich sąsiadów, co prowadziło do zmniejszenia v^* (w stosunku do układów o mniejszych n). W ciśnieniach wysokich, szybki wzrost energii generowanych stanów próbnych, zawierających przekrycia dysków sąsiadujących SCH, powodował znaczne zmniejszenie prawdopodobieństwa ich akceptacji. W konsekwencji, układy o większych n w jednakowym (dużym) ciśnieniu, przyjmowały większe wartości objętości zredukowanej v^* .

Warto zauważyć jeszcze jeden efekt zachodzący przy wystarczająco dużym ciśnieniu, który jest znacznie łatwiej obserwowalny dla małych n oraz d^* . Na Rys. 3.29 ($n = 12$, $p^* = 9.008$) widoczny jest układ w fazie *zapadniętej*. Struktura została na tyle mocno ściśnięta przez ciśnienie zewnętrzne, że zmienił się rodzaj *dominującego* oddziaływania międzycząsteczkowego w układzie. Wraz z dalszym zwiększaniem ciśnienia, coraz mniejszy wpływ na strukturę mają oddziaływania odwrotnie-potęęgowe *miękkich* dysków, a coraz większy oddziaływania *twardych* rdzeni SCH. Jako że objętość zredukowana v^* wyznaczana jest w stosunku do CP układów HCH ($v^* = V/V_{CP-HCH}$), postępujące przekrywanie się dysków na coraz większej ich powierzchni, prowadzi do przyjmowania przez układ wartości $v^* < 1$.



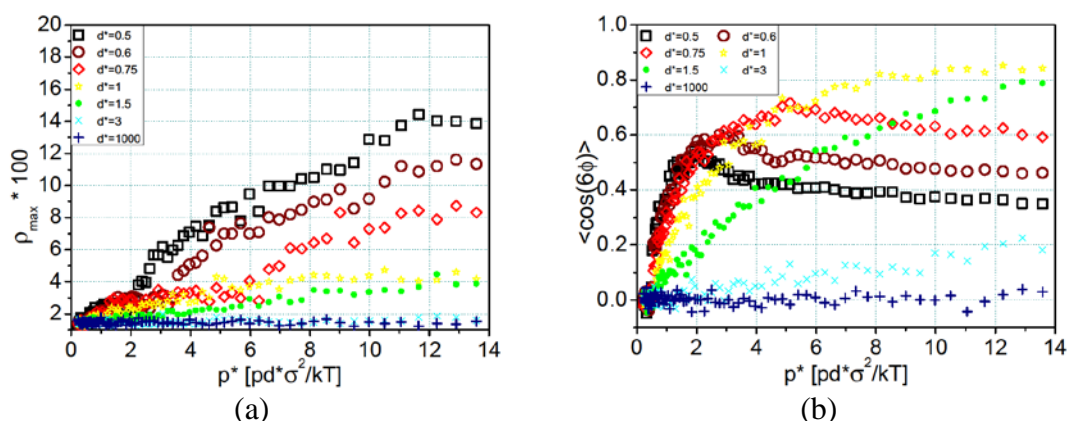
Rys. 3.31. OSDF układów SCH o $d^* = 1$ i $n = 768$ przy $T^* = 0.001$ dla różnych wartości ciśnienia zredukowanego p^*

Na Rys. 3.31 pokazano funkcje OSDF układów SCH o $d^* = 1$, dla największego badanego wykładnika potencjału odwrotnie-potęgowego ($n = 768$) oraz małej tempera-

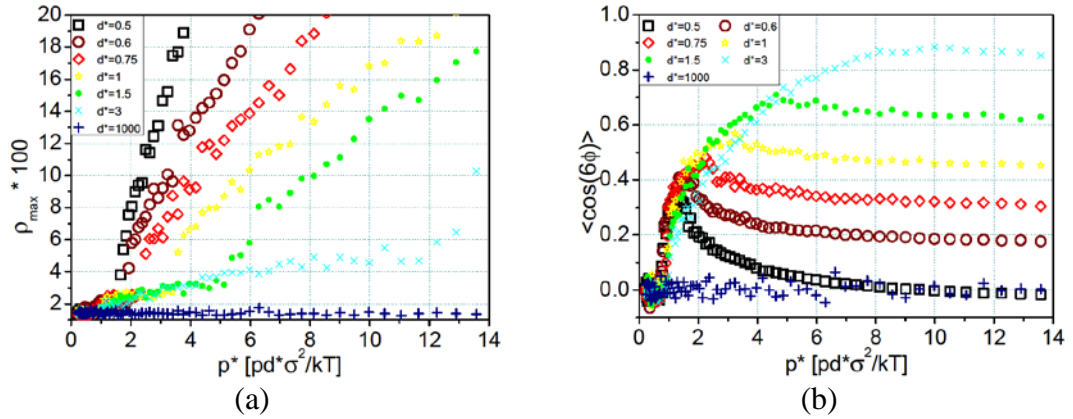
tury ($T^* = 0.001$). Zaobserwować można jego jakościowe podobieństwo do prezentowanego wcześniej Rys. 3.17 (lewa część), na którym pokazano OSDF układów HCH. Nie jest to niczym zaskakującym, biorąc pod uwagę zbliżony charakter oddziaływania odwrotnie-potęgowego o tak dużym n i oddziaływania twardego, widoczny na Rys. 3.2(b).

Podobnie jak w przypadku HCH, w strukturach krystalicznych SCH wraz ze zwiększaniem ciśnienia zachodzą przejścia fazowe wpływające na stopień swobody ruchu rotacyjnego molekuł. Korzystając ze wcześniejszego nazewnictwa, tutaj również wyróżnić można fazę *prostą*, w której wraz ze wzrostem ciśnienia następuje stopniowe zmniejszanie swobody ruchu obrotowego, aż do jego całkowitego „zamrożenia” po przejściu do fazy *chiralnej*. Na obrazie OSDF, faza prosta charakteryzuje się pojedynczym maksimum przypadającym w okolicy $\phi = 0$, które wraz ze wzrostem ciśnienia ulega rozdzieleniu (w strukturze powstają domeny cząstek charakteryzujące się innym znakiem ϕ). Po przejściu do fazy chiralnej („skręconej”), wszystkie molekuły dążą do jednakowego ustawienia orientacyjnego.

Na Rys. 3.32 i 3.33 pokazano zależności kątowe układów SCH o różnych d^* , odpowiednio dla $n = 12$ oraz 768. Na większości krzywych (tj. z wyłączeniem największych d^* , dla których prezentacja wymagałaby zastosowania indywidualnych skal osi, a w przypadku przejścia między fazą chiralną-prostą, również zwiększenia dokładności) można zauważyć po dwa przejścia fazowe I rodzaju. Najlepiej widoczne są one na Rys. 3.33(b) w okolicy $p^* = 1$, gdzie następuje nagły wzrost średniej wartości $\langle \cos(6\phi) \rangle$, a następnie, przy większych p^* , wyraźny jej spadek i stabilizacja.



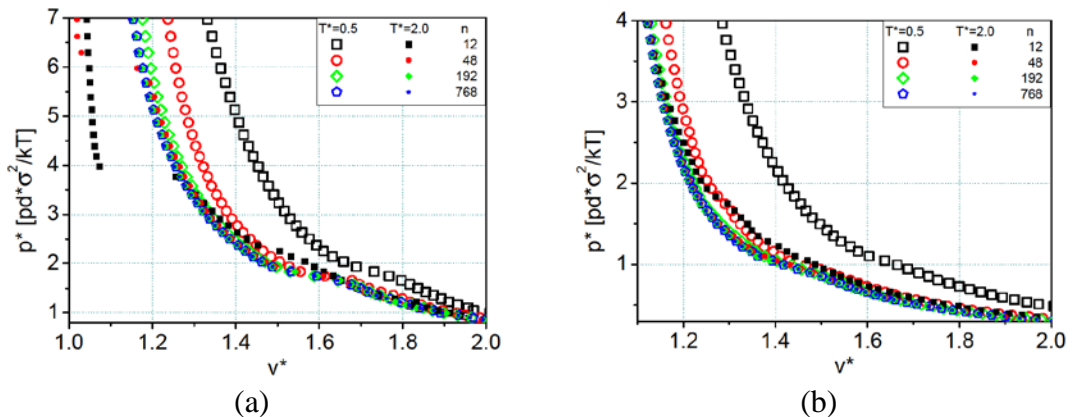
Rys. 3.32. Zależności kątowe układów SCH: (a) maksymalne wartości OSDF; (b) $\langle \cos(6\phi) \rangle$, w funkcji ciśnienia zredukowanego p^* dla układów SCH o $n = 12$ i różnych d^* , przy $T^* = 0.001$



Rys. 3.33. Zależności kątowe układów SCH: (a) maksymalne wartości OSDF; (b) $\langle \cos(6\phi) \rangle$, w funkcji ciśnienia zredukowanego p^* dla układów SCH o $n = 768$ i różnych d^* , przy $T^* = 0.001$

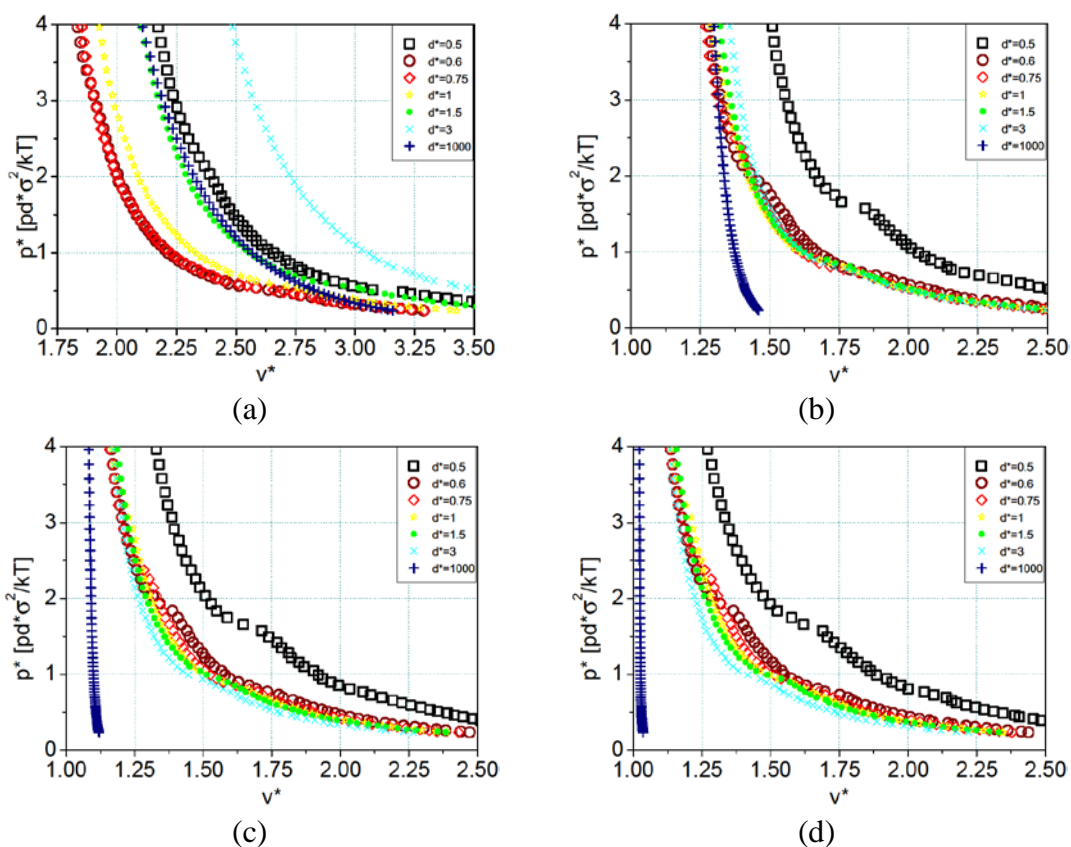
3.4.2. Równania stanu i diagram fazowy

Na Rys. 3.34 i 3.35 pokazano EOS struktur SCH. Na pierwszym z nich skupiono się na wpływie temperatury na zachowanie układów o różnej wartości wykładnika n potencjału odwrrotnie-potęgowego. Niezależnie od wartości d^* (0.5 w części (a) rysunku oraz 3 w (b)) widać, że wpływ ten jest duży dla małych n , dla których zauważyć można znaczne rozbieżności wyników dla różnych T^* (np. symbole czarne, puste/pełne) oraz praktycznie niezauważalny dla dużych n (np. symbole niebieskie, puste/pełne). Ponadto, ciekawym zjawiskiem widocznym w części (a) omawianego rysunku jest dodatkowo, trzecie przejście fazowe, najłatwiej obserwowalne (tzn. już w stosunkowo małych ciśnieniach) dla małych n i d^* . Ma ono związek ze swoistym *zapadaniem się* układu (Rys. 3.29; $n = 12$, $p^* = 9.008$), gdy *miękkie* oddziaływanie dysków SCH nie jest w stanie dłużej przeciwstawiać się ciśnieniu i cząstki zaczynają oddziaływać za pośrednictwem twardych rdzeni.



Rys. 3.34. EOS układów SCH (objętość zredukowana v^* wyznaczana jest w stosunku do CP układów HCH) dla różnych n i dwóch T^* oraz d^* : (a) 0.5; (b) 3

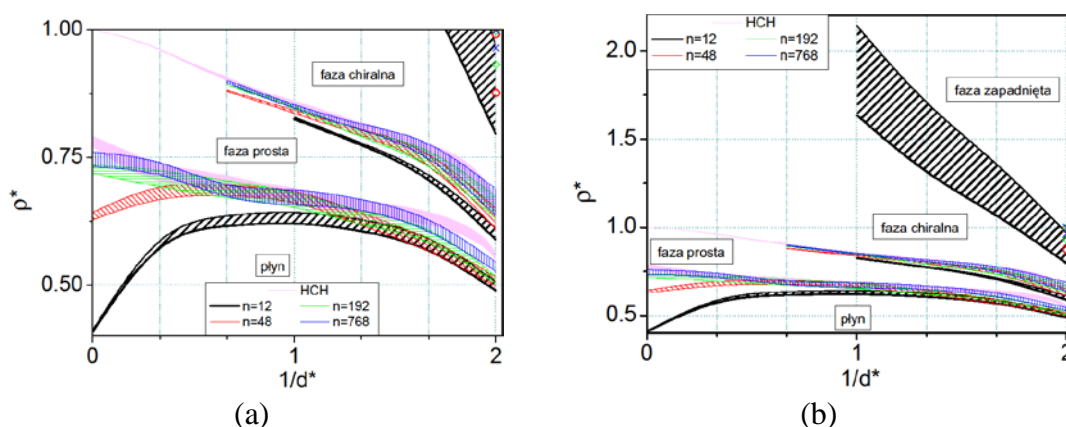
Na Rys. 3.35 pokazano EOS układów SCH skupiając się na wpływie d^* przy zadanej wartości wykładnika n . Na kolejnych częściach rysunku, (a–d), zaprezentowano po 7 krzywych odpowiadających wszystkim badanym d^* , dla kolejnych, coraz większych n . W celu zadowalającego przedstawienia wszystkich krzywych na jednym rysunku, jednostka ciśnienia zredukowanego, p^* , którą zastosowano, bazuje m.in. na parametrze d^* (podobnie jak na wcześniejszych rysunkach w tym rozdziale, na których występuje p^*). Przy tak określonym p^* widać, jak zwiększanie n prowadzi do porządkowania krzywych zgodnie z odpowiadającym im d^* , jak miało to miejsce w układach HCH. Oprócz tego, wraz ze wzrostem n wszystkie krzywe ulegają poziomemu przesunięciu w stronę mniejszych v^* , a także coraz wyraźniejsze stają się przejścia fazowe I rodzaju.



Rys. 3.35. EOS układów SCH (objętość zredukowana v^* wyznaczana jest w stosunku do CP układów HCH) dla różnych d^* przy $T^* = 0.001$ oraz n : (a) 12; (b) 48; (c) 192; (d) 768

Bazując na analizie histerez obserwowanych podczas badań sprężania i rozprężania układów SCH, wyznaczono diagram fazowy dla takich struktur (Rys. 3.36). Wyniki tej metody, opisaney na początku podrozdziału 2.3, nie zostały porównane tutaj z wynikami uzyskiwanymi za pośrednictwem sposobu polegającego na wyznaczaniu energii swobodnej każdej z faz, jak zostało to zrealizowane w sekcji 3.3.2 dla HCH. Z uwagi na powyższe, nie ma całkowitej pewności, że jest ona odpowiednia również dla struktur

składających się z cząstek oddziałujących aktualnie rozważanym, *miękkim* potencjałem. Niemniej jednak, na Rys. 3.36(a), na którym zaprezentowano diagram fazowy dla układów SCH (skupiając się na zakresie gęstości zredukowanej, ρ^* , właściwej układom HCH) można zauważyć, że wraz ze zwiększaniem n , wyznaczone charakterystyki dążą do wcześniej uzyskanych dla HCH (Rys. 3.7). Stanowi to przekonujący argument, że metoda wyznaczania przejść fazowych bazująca na analizie histerez jest poprawna również dla cząstek oddziałujących potencjałem odwrotnie-potęgowym, przynajmniej dla wystarczająco dużych wartości wykładnika n . W przypadku drugiego przejścia, tj. między fazami prostą i chiralną, dla niektórych anizotropii molekularnych [$(d^*)^{-1} < 1$ lub $(d^*)^{-1} < 2/3$, w zależności od n] obszary histerezy były niestety zbyt małe i niewyraźne by dokonać na ich podstawie zadowalającej lokalizacji tego przejścia fazowego.



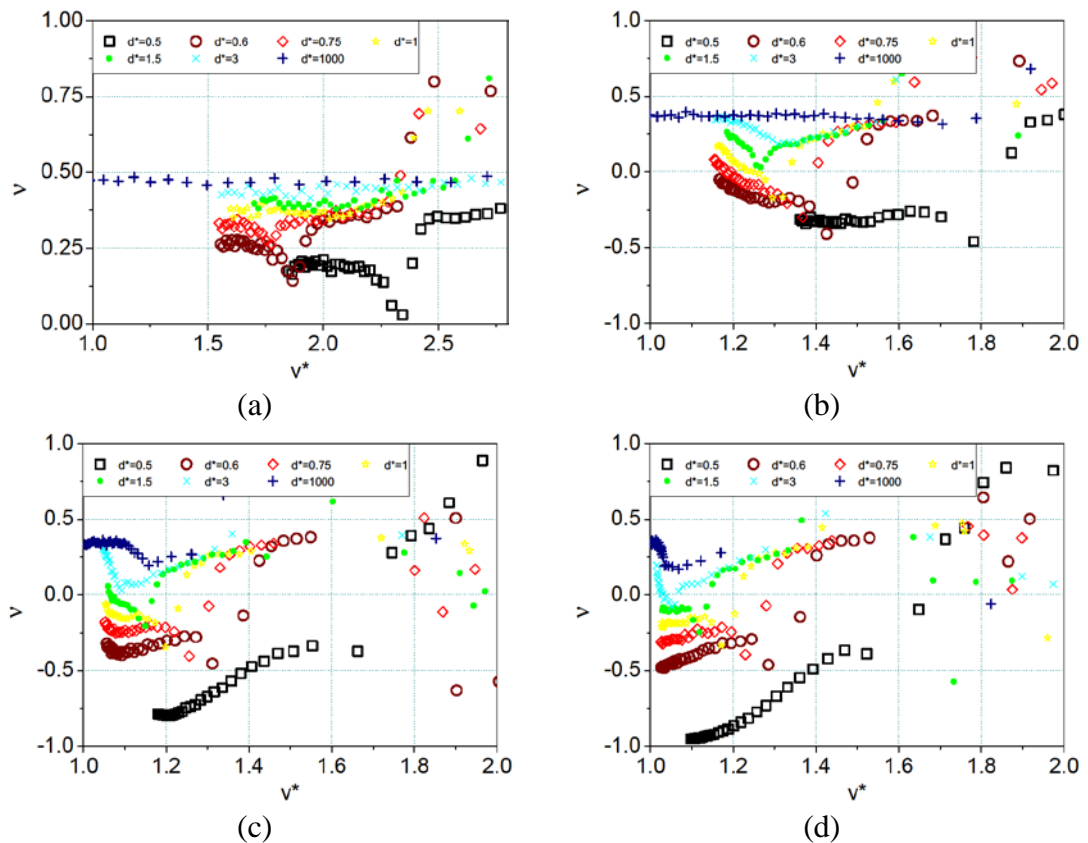
Rys. 3.36. Diagramy fazowe układów SCH dla różnych n i $T^* = 0.5$. W tle, kolorem różowym zaznaczono diagram fazowy układów HCH (Rys. 3.7)

Na drugiej części rysunku, (b), pokazano diagram fazowy dla rozszerzonego zakresu gęstości zredukowanej, zawierając w nim dodatkowe przejście fazowe, odpowiadające *zapadaniu się* układów SCH. Z powodów opisanych wcześniej, w sekcji 3.4.1, przejście to jest najłatwiej obserwowalne (tzn. zachodzi już w stosunkowo małych ciśnieniach) dla małych n oraz d^* . W przeprowadzonych badaniach, jedynie dla $n = 12$ udało się je zaobserwować dla kilku d^* ($1 \leq (d^*)^{-1} \leq 2$), a dla pozostałych (większych) n , wyłącznie dla $d^* = 0.5$ (zaznaczono to symbolami w kolorach odpowiadających obszarom pozostałych przejść fazowych dla danego n).

3.4.3. Współczynnik Poissona

Układy SCH zostały również zbadane pod kątem ich właściwości sprężystych. Na Rys. 3.37 pokazano zależności PR w funkcji objętości zredukowanej dla różnych d^* oraz n . Porównanie uzyskanych wyników z wcześniejszymi (HCH, Rys. 3.23) ukazuje

pewne jakościowe podobieństwa. Tak jak w przypadku HCH, struktury SCH również charakteryzują się wyraźnym spadkiem ν w obszarze przejścia między fazami prostą i chiralną oraz ogólnym zwiększaniem jego wartości wraz z d^* . Wyraźne różnice można zaobserwować jednak w kwestii *auksetyczności* układów SCH. Dla najmniejszej badanej wartości n (12), struktury w żadnym przypadku (nawet w okolicy przejścia fazowego) nie wykazują ujemnej wartości PR. Wraz ze zwiększaniem n , coraz więcej struktur, w coraz większym zakresie ν^* zaczyna wykazywać zachowanie auksetyczne, a uzyskiwane charakterystyki upodabniają się do otrzymanych wcześniej dla HCH. Należy jednak zaznaczyć, że nawet przy największym badanym n (768), PR układów SCH wciąż zauważalnie różni się od HCH, zwłaszcza dla dużych d^* . Struktury tworzone z twardych molekuł wykazują właściwości auksetyczne w fazie chiralnej nawet dla bardzo dużych d^* (Rys. 3.23 i 3.24), natomiast SCH o $n = 768$ już przy $d^* = 3$ osiągają wyraźnie dodatnie wartości ν (Rys. 3.37(d)).



Rys. 3.37. PR ν w funkcji ν^* (wyznaczonej w stosunku do CP struktur HCH) układów SCH o różnych d^* , $T^* = 0.001$ oraz n : (a) 12; (b) 48; (c) 192; (d) 768

3.5. CIENKIE WARSTWY O WŁAŚCIWOŚCIACH TWARDYCH HEKSAMERÓW CYKLICZNYCH

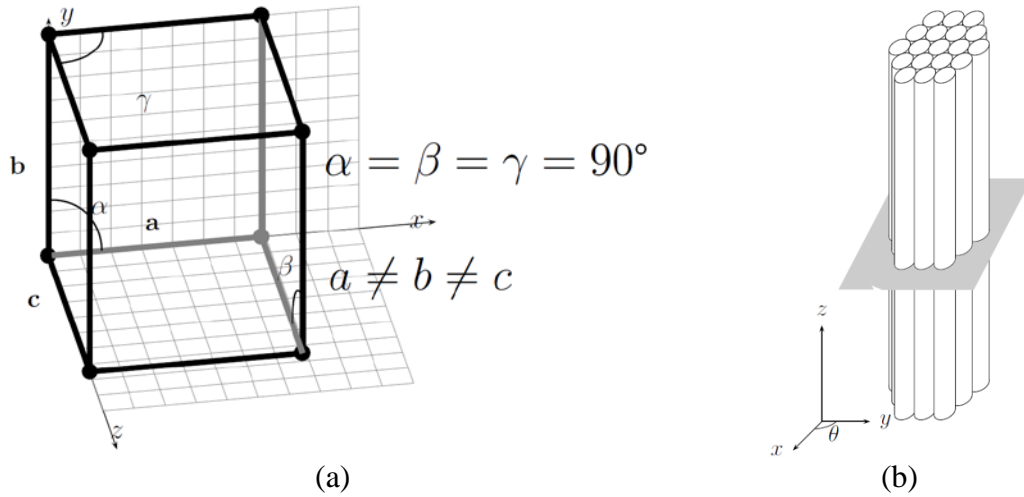
W podrozdziałach 3.1–3.4 szczegółowo opisano właściwości termodynamiczne, strukturalne oraz sprężyste układów tworzonych przez pewne modelowe molekuly – heksamery cykliczne (HCH, a także SCH). Korzystając z zaprezentowanych wyników, można by spróbować wytwarzać pojedyncze heksamery cykliczne o odpowiedniej geometrii – dopasowanej do warunków termodynamicznych, w których miałyby *pracować*, a następnie zaimplementować je w formie cienkich warstw, czy powłok. Na koniec niniejszego rozdziału zdecydowano się sprawdzić jak takie struktury, czy raczej – teoretyczne struktury o zbliżonych właściwościach mechanicznych – wpływałyby na zachowanie innych (nieauksetycznych) materiałów 3D. W tym celu, wykorzystując oprogramowanie COMSOL Multiphysics umożliwiające analizę FEM, zamodelowano różne kompozyty, składające się z dwóch materiałów: (a) nieauksetycznego silikonu oraz; (b) cienkiej warstwy o właściwościach HCH o $d^* = 0.500001$ (czarne krzyżyki na Rys. 3.20 i 3.23).

Na potrzeby przeprowadzonych w ramach tego podrozdziału symulacji FEM, pierwszy z materiałów (a) – stanowiący *nieauksetyczny rdzeń* – modelowany był przy założeniu jego izotropowości (jednakowe właściwości sprężyste we wszystkich kierunkach). Inaczej postąpiono w przypadku modelu drugiego materiału (b), którego zadaniem było odtwarzać właściwości 2D struktur HCH. W celu jak najlepszej aproksymacji kompozytu zawierającego bardzo cienką warstwę struktury o właściwościach HCH (lub taką warstwę powleczonego), wykorzystano model *poprzecznie izotropowy*, stanowiący szczególny przypadek modelu *ortotropowego*. Właściwości sprężyste takich modeli opisano w kolejnej sekcji.

3.5.1. Modele ortotropowe oraz poprzecznie izotropowe

W przypadku ortotropowym (Rys. 3.38(a)), tensor stałych sprężystości \mathbf{C}_{3D} ze wzoru (2.19a) przyjmuje postać zawierającą tylko 9 niezależnych elementów C_{ijkl} [1, 138]

$$\mathbf{C}_{3D} = \begin{bmatrix} C_{xxxx} & C_{xxyy} & C_{xxzz} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{yyyy} & C_{yyzz} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{zzzz} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{yzyz} & 0 & 0 \\ & \text{symm} & & & C_{zxzx} & 0 \\ & & & & & C_{xyxy} \end{bmatrix}, \quad (3.7)$$



Rys. 3.38. Układy: (a) ortotropowy; (b) poprzecznie izotropowy

które mogą zostać wyrażone za pomocą zestawu 9 innych, powszechnie stosowanych modułów sprężystych. Wówczas, tensor z równania (3.7) przyjmuje postać [138]

$$\mathbf{C}_{3D} = \begin{bmatrix} \frac{E_x(v_{yz}v_{zy}-1)}{\chi} & -\frac{E_x(v_{yx}+v_{yz}v_{zx})}{\chi} & -\frac{E_x(v_{zx}+v_{yx}v_{zy})}{\chi} & 0 & 0 & 0 \\ & \frac{E_y(v_{xz}v_{zx}-1)}{\chi} & -\frac{E_y(v_{xy}v_{zx}+v_{zy})}{\chi} & 0 & 0 & 0 \\ & & \frac{E_z(v_{xy}v_{yx}-1)}{\chi} & 0 & 0 & 0 \\ & & & G_{yz} & 0 & 0 \\ & & & & G_{zx} & 0 \\ & & & & & G_{xy} \end{bmatrix}, \quad (3.8)$$

symm

gdzie: $\chi = v_{xy}(v_{yx} + v_{yz}v_{zx}) + v_{yz}v_{zy} + v_{xz}(v_{zx} + v_{yx}v_{zy}) - 1$, E_i odpowiada modułowi Younga wzdłuż osi i , G_{ij} to moduł ścinania w kierunku j na płaszczyźnie o normalnej w kierunku i , a v_{ij} to PR odpowiadający reakcji struktury w kierunku j na odkształcenie przykładane w kierunku i . Ze względu na symetrię tensora \mathbf{C} , spełnione muszą być również zależności: $\frac{v_{yx}}{E_y} = \frac{v_{xy}}{E_x}$, $\frac{v_{zx}}{E_z} = \frac{v_{xz}}{E_x}$, $\frac{v_{zy}}{E_z} = \frac{v_{yz}}{E_y}$.

Szczególnym przypadkiem układów ortotropowych są takie, które posiadają jednokowe właściwości w jednej płaszczyźnie (np. Oxy), a inne w kierunku prostopadłym do tej płaszczyzny (np. w kierunku osi z). W przypadku takich *poprzecznie izotropowych* struktur (Rys. 3.38(b)) liczba niezależnych elementów tensora \mathbf{C} zmniejsza się do 5, a wzór (3.7) przyjmuje postać [139]

$$\mathbf{C}_{3D} = \begin{bmatrix} C_{xxxx} & C_{xxyy} & C_{xxzz} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{xxxx} & C_{xxzz} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{zzzz} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{yzyz} & 0 & 0 \\ & \text{symm} & & & C_{yzyz} & 0 \\ & & & & & \frac{C_{xxxx}-C_{xxyy}}{2} \end{bmatrix}. \quad (3.9)$$

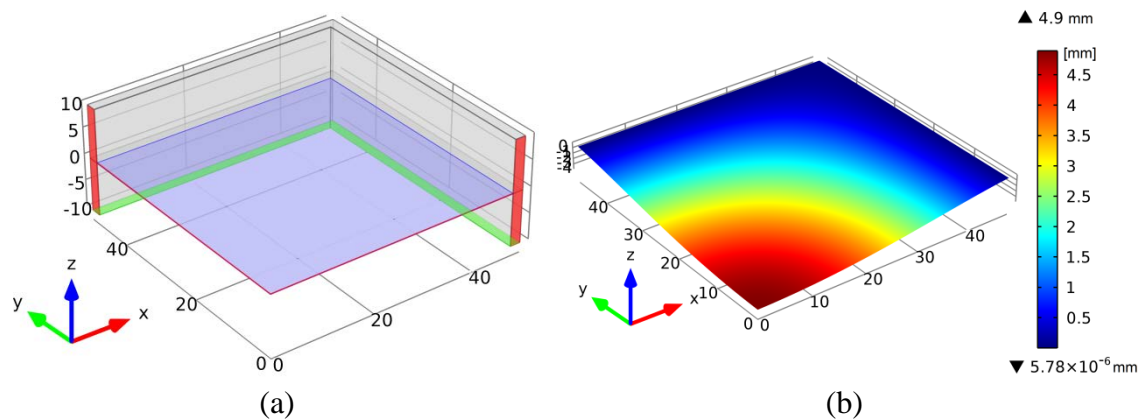
Po podstawieniu następujących zależności: $E_x = E_y$, $\nu_{xy} = \nu_{yx}$, $\nu_{zx} = \nu_{zy}$, $\nu_{xz} = \nu_{yz}$, $G_{yz} = G_{zx}$ oraz $G_{xy} = \frac{E_x}{2(1+\nu_{xy})}$, wzór (3.8) również zmienia formę

$$\mathbf{C}_{3D} = \begin{bmatrix} \frac{E_x(\nu_{xz}\nu_{zx}-1)}{\chi_1} & -\frac{E_x(\nu_{xy}+\nu_{xz}\nu_{zx})}{\chi_1} & -\frac{E_x\nu_{zx}}{\chi_2} & 0 & 0 & 0 \\ & \frac{E_x(\nu_{xz}\nu_{zx}-1)}{\chi_1} & -\frac{E_x\nu_{zx}}{\chi_2} & 0 & 0 & 0 \\ & & \frac{E_z(\nu_{xy}-1)}{\chi_2} & 0 & 0 & 0 \\ & \text{symm} & & G_{yz} & 0 & 0 \\ & & & & G_{yz} & 0 \\ & & & & & \frac{E_x}{2(1+\nu_{xy})} \end{bmatrix}, \quad (3.10)$$

gdzie $\chi_1 = (1 + \nu_{xy})(\nu_{xy} + 2\nu_{xz}\nu_{zx} - 1)$ oraz $\chi_2 = \nu_{xy} + 2\nu_{xz}\nu_{zx} - 1$, a ze względu na symetrię tensora \mathbf{C} spełniona musi być także relacja: $\frac{\nu_{zx}}{E_z} = \frac{\nu_{xz}}{E_x}$.

3.5.2. Przykład 1. Obciążenie cienkiej membrany

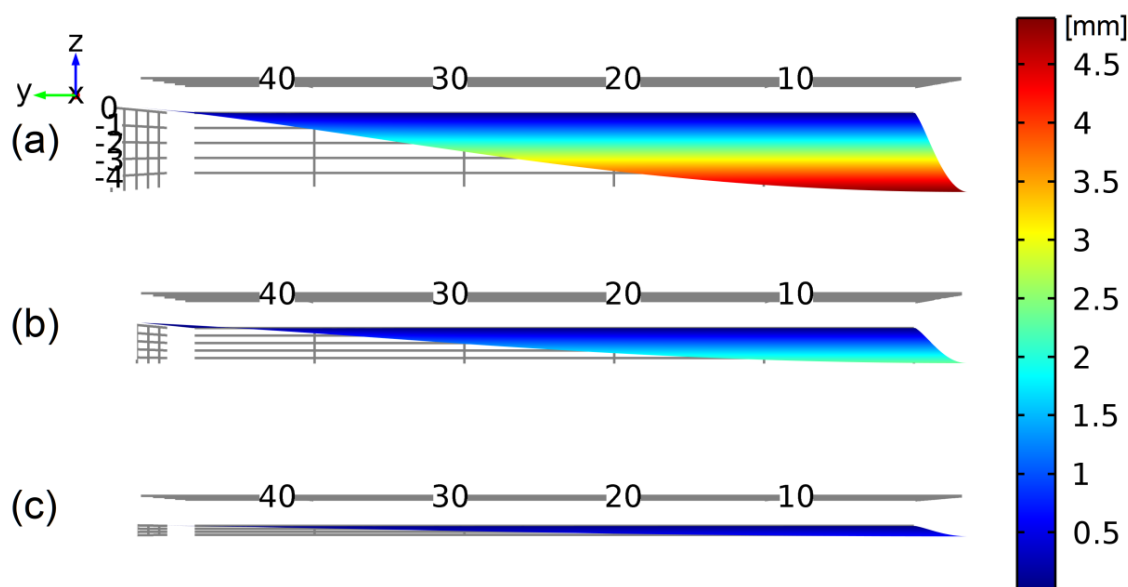
Pierwszym analizowanym modelem była cienka membrana o grubości równej 100 μm , przymocowana do wnętrza kwadratowej podstawy o boku 10 cm i obciążona



Rys. 3.39. (a) Model FEM pokazujący geometrię ćwiartki układu zawierającego cienką membranę (kolor niebieski) przymocowaną do pionowych ścianek i obciążoną w kierunku pionowym (z). Kolorem zielonym oznaczono powierzchnie, których przemieszczenie w trakcie symulacji było zablokowane (*fixed constraint*), a czerwonym – powierzchnie pokazujące warunek symetrii; (b) Przykładowe odkształcenie membrany o właściwościach mechanicznych silikonu. Wszystkie wymiary na rysunkach podane są w milimetrach

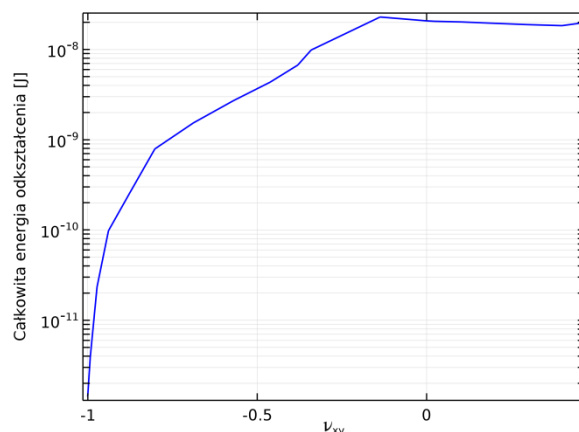
niewielką siłą (10 mN/m^2) w kierunku pionowym. Model FEM układu oraz przykładowe odkształcenie membrany pokazano na Rys. 3.39 (ze względu na warunki symetrii, na rysunku widoczna jest tylko jedna ćwiartka układu).

Właściwości sprężyste membrany opisywane są tensorem \mathbf{C}_{3D} z równania (3.10), tj. dla modelu poprzecznie izotropowego. Przypadek odkształcenia pokazanego na Rys. 3.39(b) został uzyskany dla jednakowych wartości odpowiednich modułów sprężystych zarówno dla płaszczyzny Oxy , jak i kierunku z , odpowiadających stałym materiałowym silikonu w temperaturze pokojowej (20°C). W dalszej analizie sterowano jednak modułami: $E_x (= E_y)$ oraz ν_{xy} występującymi w (3.10) w taki sposób, by odpowiadały one wartościom uzyskanym dla struktur HCH o $d^* = 0.500001$ z Rys. 3.20 i 3.23, przy jednakowych ν^* (pominięto zakres ν^* odpowiadający przejściu między fazami prostą i chiralną). Na Rys. 3.40 pokazano jak zmieniała się deformacja membrany przy zmienianiu właściwości sprężystych w (wyłącznie) jej płaszczyźnie. Wyniki symulacji FEM wskazują na widoczne zmniejszanie się odkształceń membrany w efekcie stopniowego zmniejszania jej PR.



Rys. 3.40. Deformacja membrany (rzut w kierunku osi x) o różnych właściwościach sprężystych w jej płaszczyźnie: (a) $\nu_{xy} = \nu_{zx} = \nu_{\text{silikon}} > 0$; (b) $\nu_{xy} \approx -0.34$; (c) $\nu_{xy} \approx -0.57$. Wszystkie wymiary na rysunku podane są w milimetrach

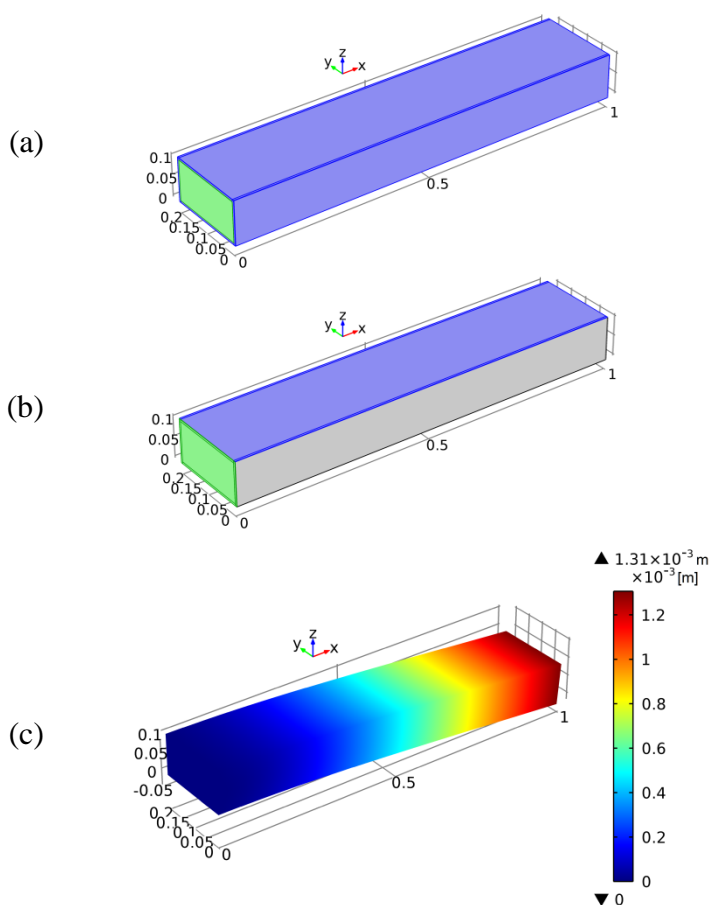
Na Rys. 3.41 pokazano całkowitą energię sprężystą odkształceń membrany w funkcji ν_{xy} – zmniejszanie PR membrany skutkuje zmniejszaniem tej energii.



Rys. 3.41. Całkowita energia sprężysta odkształceń membrany w funkcji jej PR

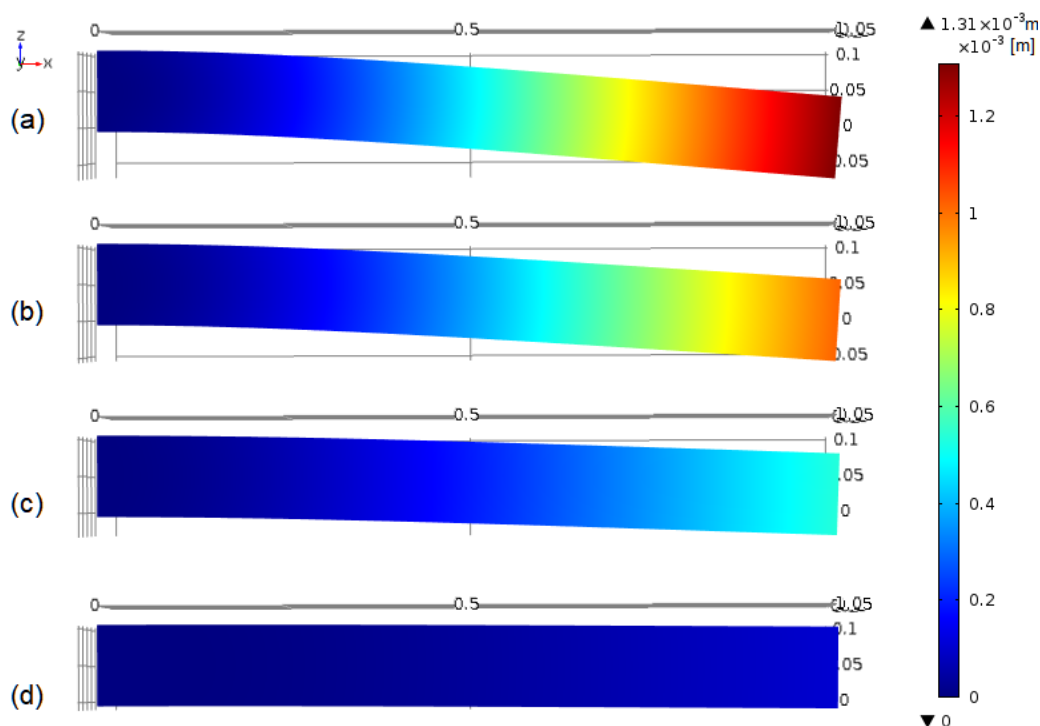
3.5.3. Przykład 2. Obciążenie kompozytu z cienką powłoką

Drugi z analizowanych modeli pokazany został na Rys. 3.42 – stanowi go kompozyt składający się z nieauksetycznego rdzenia powleczonego cienką warstwą (ponad 20-krotnie cieńszą od samego rdzenia) o właściwościach struktur HCH.



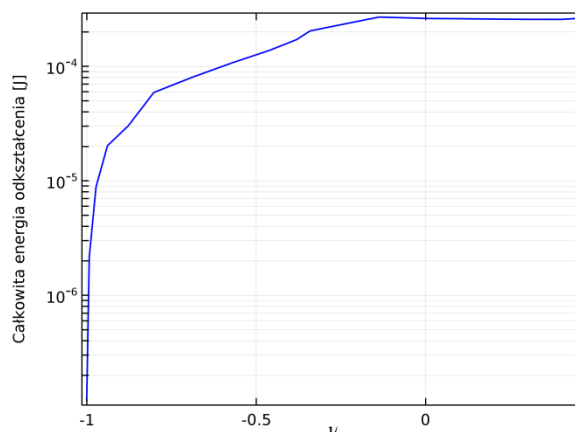
Rys. 3.42. (a) Geometria modelowanego kompozytu z wyróżnionym rdzeniem (kolor **zielony**) oraz cienką powłoką (kolor **niebieski**); (b) Model FEM pokazujący zastosowane warunki brzegowe: na **zielono** – zablokowane przemieszczenie (*fixed constraint*) oraz na **niebiesko** – obciążenie o kierunku pionowym (z); (c) Przykładowe odkształcenie kompozytu w przypadku braku powłoki HCH (50-krotne wzmocnienie na potrzeby wizualizacji). Wszystkie wymiary na rysunkach podane są w metrach

Szczegóły techniczne symulacji FEM były analogiczne jak w przykładzie 1. dotyczącym membrany – ponownie zrealizowane zostały obliczenia dla różnych zestawów modułów sprężystych (E oraz ν) w płaszczyźnie cienkiej powłoki (Oxy oraz Oxz przy braku obciążenia, tj. w sytuacji przedstawionej np. na Rys. 3.42(a)). Grubość powłoki z Rys. 3.42(a) nie przekraczała 5 mm, a na potrzeby analizy zastosowano stosunkowo niewielkie obciążenie pionowe równe 1 N, rozłożone równomiernie na całą górną powierzchnię belki, jak pokazano na Rys. 3.42(b).



Rys. 3.43. Deformacja kompozytu (50-krotne wzmocnienie na potrzeby wizualizacji) – (a) bez powłoki HCH – oraz z powłoką o różnych wartościach PR: (b) $\nu \approx -0.34$, (c) $\nu \approx -0.57$, (d) $\nu \approx -0.94$.
Wszystkie wymiary na rysunkach podane są w metrach

Na Rys. 3.43 pokazano rzut w kierunku osi y przedstawiający symulację deformacji analizowanego kompozytu, której charakter jest podobny do uzyskanego wcześniej w przypadku membrany. Ponownie, na Rys. 3.43(a) można zobaczyć zachowanie belki nie zawierającej powłoki o auksetycznych właściwościach HCH, a na Rys. 3.43(b–d) – zawierającą – o coraz mniejszych wartościach PR. Tak jak w przypadku membrany – zmniejszanie PR w cienkiej powłoce HCH sprawia, że zmniejsza się ugięcie kompozytu. Na Rys. 3.44 pokazano również całkowitą energię sprężystą odkształceń kompozytu i wpływ jaki ma na nią PR powłoki HCH. Podobnie jak wcześniej, zastosowanie cienkich struktur o właściwościach auksetycznych w widoczny sposób zmniejsza tę energię.



Rys. 3.44. Całkowita energia sprężysta odkształceń kompozytu w funkcji PR powłoki HCH

3.6. PODSUMOWANIE

- Zaprezentowano modele 2D układów twardych molekuł istniejących w przynajmniej trzech izotropowych fazach, z których dwie są stałe. Przedstawiono również kilka argumentów za istnieniem przejścia fazowego wyższego rodzaju, świadczącego o dodatkowej fazie stałej, w której może istnieć układ, charakteryzującej się wysoką swobodą ruchu rotacyjnego molekuł.
- Zbadano strukturę ww. układów, a także wyznaczono ich EOS dla różnych parametrów anizotropii d^* . Zlokalizowano na nich przejścia fazowe I rodzaju używając dwóch metod (analiza histerez oraz wyznaczanie energii swobodnej faz), a uzyskane wyniki posłużyły do stworzenia diagramu fazowego dla pełnego zakresu d^* . Dodatkowo, wykazano zbieżność wyników uzyskiwanych obiema metodami lokalizacji przejść fazowych. Oznacza to, że (przynajmniej) w przypadku struktur HCM, w celu uzyskania zadowalających wyników można posługiwać się wyłącznie pierwszą z nich (znacznie mniej skompikowaną i czasochłonną).
- Zaprezentowano wyniki dotyczące właściwości sprężystych układów i wykazano ich zbieżność z przybliżeniem FV w obszarach gęstości bliskich CP. W ramach analizy PR pokazano, że struktury o dowolnym d^* mają jego wartość ujemną (są auksetykami) w fazie chiralnej oraz w obszarze przejścia fazowego I rodzaju między najgęstszymi fazami. Zaprezentowano również jak „dołek” PR charakterystyczny dla ww. przejścia fazowego ulegał pogłębieniu wraz ze zwiększaniem rozmiaru badanych struktur.
- Wyznaczono PR w granicy CP badanych układów. Szczególnie interesujące są jego wartości uzyskiwane dla ekstremalnie anizotropowych molekuł HCH ($d^* \rightarrow 0.5$),

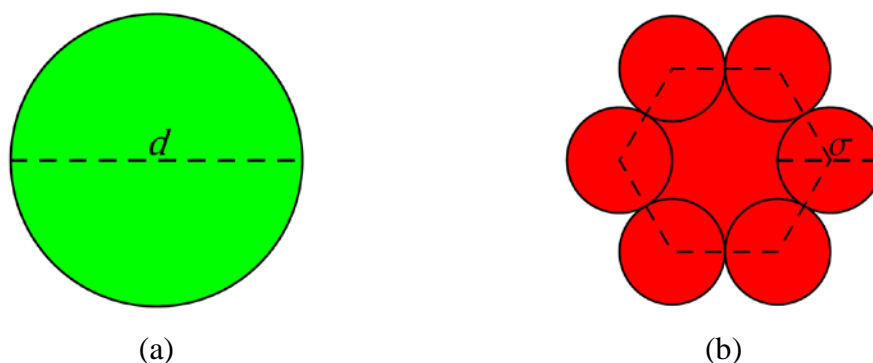
które dążą do -1 . Oznacza to, że tego typu układy (w CP) stanowią *idealne auksetyki*.

- Badania silnie anizotropowych układów HCH poddawanych znacznym deformacjom pokazały, że tego typu struktury mogą przyjmować bardzo małe (sięgające -1) wartości PR na stosunkowo dużym zakresie generowanych odkształceń.
- Zbadano również układy SCH, stanowiące *miękkie* odpowiedniki układów HCH, w zakresie ich struktury, równań stanu oraz właściwości sprężystych dla różnych wykładników n odwrotnie-potęgowego potencjału oddziaływania. Na wyznaczonych diagramach fazowych oraz pozostałych zaprezentowanych wynikach da się zaobserwować ich dążenie do charakterystyk uzyskanych dla HCH, wraz ze zwiększaniem n do ∞ .
- Na sam koniec zaprezentowanych w tym rozdziale rozważań – koncentrujących się na *czystych* układach HCH – dokonano analizy FEM dotyczącej tego, jak cienkie struktury o właściwościach odpowiadających HCH potencjalnie mogłyby wpłynąć na inne (nieauksetyczne) materiały, w przypadku ich zastosowania w postaci cienkich warstw lub powłok. Analiza obydwu stworzonych modeli (cienkiej membrany oraz kompozytu z cienką powłoką HCH) pokazały, że zastosowanie auksetyków może prowadzić do zmniejszenia odkształceń powstających w wyniku ich obciążenia.

ROZDZIAŁ 4.

METODA MODYFIKACJI WSPÓŁCZYNNIKA POISSONA KRYSTAŁÓW

W tym rozdziale opisano metodę modyfikacji PR kryształów, która po raz pierwszy została zaproponowana w jednym z artykułów autora niniejszej rozprawy doktorskiej [140], w roku 2016. Idea opiera się na wprowadzaniu do pewnego materiału (A) równoległych warstw, wypełnionych innym materiałem (B). Przykładowe zastosowanie tej metody zostało zaprezentowane na 2D kryształ HD (A), którego warstwy wypełniane były, omówionymi w poprzednim rozdziale, cząstkami HCH (B) o parametrze anizotropii $d^* = 1$. Obydwa rodzaje rozważanych molekuł zaprezentowano poniżej, na Rys. 4.1.



Rys. 4.1. Rozważane rodzaje molekuł [140]: (a) HD o średnicy d ; (b) HCH o $d^* = 1$

W niniejszym rozdziale, oprócz wyników przedstawionych we wspomnianej pracy [140], zaprezentowano również materiały wówczas niepublikowane. Uzupełniają one ww. artykuł o informacje dotyczące wpływu stosowanych warunków termodynamicznych na właściwości badanych układów.

4.1. DWUWYMIAROWE UKŁADY TWARDEYCH DYSKÓW Z WARSTWAMI TWARDEYCH HEKSAMERÓW CYKLICZNYCH

Jak zostało pokazane w innym miejscu [67], *czyste* układy HD w fazie krystalicznej charakteryzują się dodatnią wartością PR, nie zaliczają się zatem do grupy materiałów auksetycznych. Z drugiej strony, w rozdziale poprzednim zaprezentowano i omówiono

czyste układy HCH, które w odpowiednich warunkach termodynamicznych, w sposób spontaniczny tworzą fazę auksetyczną (chiralną). Ze względu na symetrię [1], obydwie ww. układy, w zakresie małych odkształceń charakteryzują się izotropowymi właściwościami sprężystymi. Należy jednak pamiętać, że struktury badane w tej sekcji, w ogólnym przypadku są anizotropowe – ze względu na to, że zawarte w nich równoległe warstwy, zorientowane są w kierunku jednej z osi krystalograficznych układu HD. W przypadku 3D, PR układów anizotropowych może zależeć zarówno od kierunku *podłużnego*, w którym działa naprężenie, jak i *poprzecznego*, w którym mierzone jest odkształcenie (reakcja) układu. Powyższa kwestia ulega jednak znacznemu uproszczeniu w układach 2D, ze względu na istnienie (na płaszczyźnie) tylko jednego kierunku prostopadłego do jakiegokolwiek innego, przez co PR zależy wyłącznie od (pojedynczego) kierunku, odpowiadającego działającemu naprężeniu.

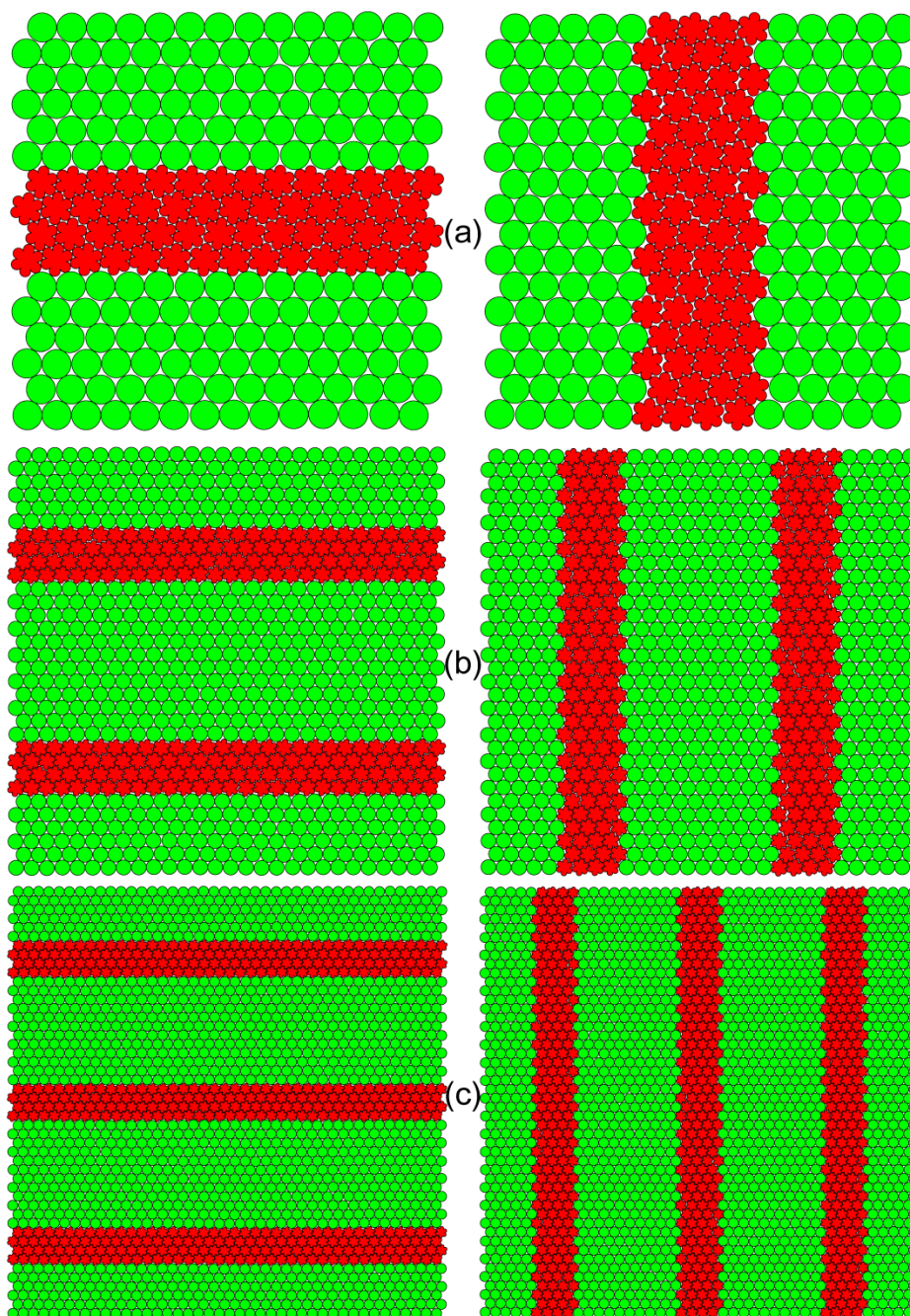
4.1.1. Badane struktury i szczegóły symulacji

Rozważane układy składają się z dwóch rodzajów cząstek (Rys. 4.1). Pierwszym z nich są HD, 2D odpowiedniki HS, drugimi zaś HCH. Jak widać na Rys. 4.1(b), na potrzeby prezentacji omawianej w tym rozdziale metody modyfikacji PR, rozważano wyłącznie HCH o $d^* = 1$ (długość boku sześciokąta foremego, σ , w dalszej części tej sekcji traktowana będzie jako podstawowa jednostka długości, tj. $\sigma \equiv 1$). Symbol d został w tym przypadku wykorzystany do oznaczenia średnicy HD (Rys. 4.1(a)). Układy tworzone były z $N = N_{\text{HCH}} + N_{\text{HD}}$ cząstek (indeks dolny określa typ molekuł), w sposób zaprezentowany na Rys. 4.2. Do *czystego* układu HD o symetrii trójkątnej, wstawiano warstwy HCH zorientowane (H) horyzontalnie lub (V) wertykalnie.

Potencjał wzajemnego oddziaływania wszystkich cząstek jest twardy i został on już omówiony wcześniej, na początku rozdziału 3. (Rys. 3.2(a)). Jediną istotną zmianą jest to, że w aktualnie rozważanych układach mogą oddziaływać ze sobą zarówno homogeniczne pary cząstek (HCH-HCH, HD-HD), jak i heterogeniczne (HD-HCH). Analiza wpływu szerokości warstw HCH na właściwości sprężyste struktur przeprowadzona została w oparciu o parametr koncentracji c , wyrażający ogólne stężenie molekuł HCH w układzie:

$$c = \frac{N_{\text{HCH}}}{N} \cdot 100\%. \quad (4.1)$$

Tak wyrażone c może przyjmować, w ramach konkretnego układu, jedynie skwantowane wartości, odpowiadające stosunkowi *pełnych* rzędów (kolumn) HCH do całkowitej ich liczby w układzie o zadanej wielkości.



Rys. 4.2. Przykładowe badane struktury o $d = \sqrt{7}\sigma$ z warstwami składającymi się z 4 linii HCH [140]. W lewej kolumnie rozważane warstwy są poziome (ang. *horizontal*, H), w prawej natomiast pionowe (ang. *vertical*, V). Wielkości N układów są następujące: (a) 224 (układ bazowy); (b) 896 (podwojenie liniowe); (c) 2016 (potrójnie liniowe)

Na potrzeby niniejszego rozdziału zbadano układy o wielkości $N = 224$, przy użyciu periodycznych warunków brzegowych. Zastosowano kształty pudła symulacyjnego

zbliżone do kwadratowego – w tym celu molekuly były początkowo ustawiane w sieci trójkątnej, w 16 horyzontalnych rzędach, po 14 w każdym (Rys. 4.2(a)). Dla obu typów warstw (H oraz V) symulacje przeprowadzone zostały dla pełnego zakresu stężenia molekuł HCH c , tj. od 0% (czysty układ HD) do 100% (czysty układ HCH). W celu sprawdzenia zależności właściwości układów od rozmiaru, rozważono również układy stanowiące jego wielokrotności. Układy o $N = 896$ (Rys. 4.2(b)) stanowiły podwojenie liniowe (czterokrotność N) układu bazowego, natomiast o $N = 2016$ (Rys. 4.2(c)), jego potrojenie liniowe (dziewięciokrotność N).

Sprawdzono wiele rozmiarów HD, których średnica zawarta była w przedziale $d \in [2, 2.8]$, ostatecznie wyniki przedstawiono jednak wyłącznie dla trzech z nich: $d = 2.55, 2.6$ oraz $\sqrt{7} \approx 2.646$, przy czym rozmiar HCH był zawsze taki sam ($\sigma = 1$). Wybrane rozmiary HD znajdują uzasadnienie po dokonaniu obserwacji zachowania struktur w trakcie symulacji. Odległość molekuł HCH o $d^* = 1$ w CP wynosi $\sqrt{7}$ i przy takim właśnie rozmiarze HD najbardziej *pasują* do struktury cząstek drugiego typu. Przy $d > \sqrt{7}$ HCH uzyskują nadmiar objętości, co powoduje ich „odkręcanie” i utratę właściwości (auksetycznych) charakterystycznych dla ich fazy „skręconej” (chiralnej). Zmniejszanie d poniżej wartości $\sqrt{7}$ nie ma wpływu na „skręcenie” HCH (jest ono zachowane), jednak przy zbyt małych wartościach układ traci uporządkowanie translacyjne. Przy identycznych warunkach termodynamicznych, opisany efekt został zaobserwowany już przy $d = 2.5$.

Symulacje przeprowadzone zostały dla czterech wartości ciśnienia zredukowanego: $p^* = \frac{p\sigma^2}{kT} = 5, 10, 20$ oraz 100 . Wybór warunków termodynamicznych oparty został o wyniki rozdziału 3. oraz prac wcześniejszych [46, 57, 88], z których wynika, że przy takich wartościach ciśnień układ HD tworzy gęstą fazę stałą (należy zaznaczyć, że ciśnienie zredukowane w przypadku układów HD definiowane jest najczęściej poprzez parametr d a nie σ , właściwy dla HCH, a tutaj: $d \geq 2.55\sigma$), a cząstki HCH tworzą termodynamicznie stabilną fazę auksetyczną (chiralną). Pozostałe szczegóły techniczne symulacji były identyczne do opisanych w sekcji 3.2.1.

4.1.2. Współczynnik Poissona dla dwuwymiarowych układów anizotropowych

Na drodze symulacji MC w zespole NpT z fluktuującym kształtem periodycznego pudła symulacyjnego (sekcja 2.2.3) można wyznaczyć wszystkie elementy tensora po-

datności sprężystych S_{ijkl} (2.54). Ich znajomość, z kolei, umożliwia obliczenie wartości PR w dowolnym kierunku sieci, w którym następuje deformacja, wyznaczanym przez wektor \hat{n} . W przestrzeni 2D \hat{n} jest w pełni określany poprzez pojedynczy kąt ϕ : $\hat{n} = (\cos \phi, \sin \phi)$. Poprzeczna reakcja układu następuje w kierunku prostopadłym do \hat{n} , określanym przez wektor $\hat{m} = (-\sin \phi, \cos \phi)$. Podstawienie tych wektorów do definicji PR (2.59):

$$v_{nm} = -\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_n} = -\frac{S_{mmnn}}{S_{nnnn}} = -\frac{m_i m_j S_{ijkl} n_k n_l}{n_p n_r S_{prst} n_s n_t}, \quad (4.2)$$

skutkuje uzyskaniem analitycznego wyrażenia na PR dla przypadku ogólnego 2D, tj. kiedy wszystkie elementy tensora podatności są różne od zera [140]:

$$v(\phi) = \left[1 + 4 \frac{S_{11} + 2S_{12} + S_{22} + (S_{11} - S_{22}) \cos(2\phi) + (S_{13} + S_{23}) \sin(2\phi)}{-S_{11} - 6S_{12} - S_{22} + S_{33} + (S_{11} - 2S_{12} + S_{22} - S_{33}) \cos(4\phi) + 2(S_{13} - S_{23}) \sin(4\phi)} \right]^{-1}, \quad (4.3)$$

w którym wykorzystano notację Voigta ($S_{ij} = S_{ji}$):

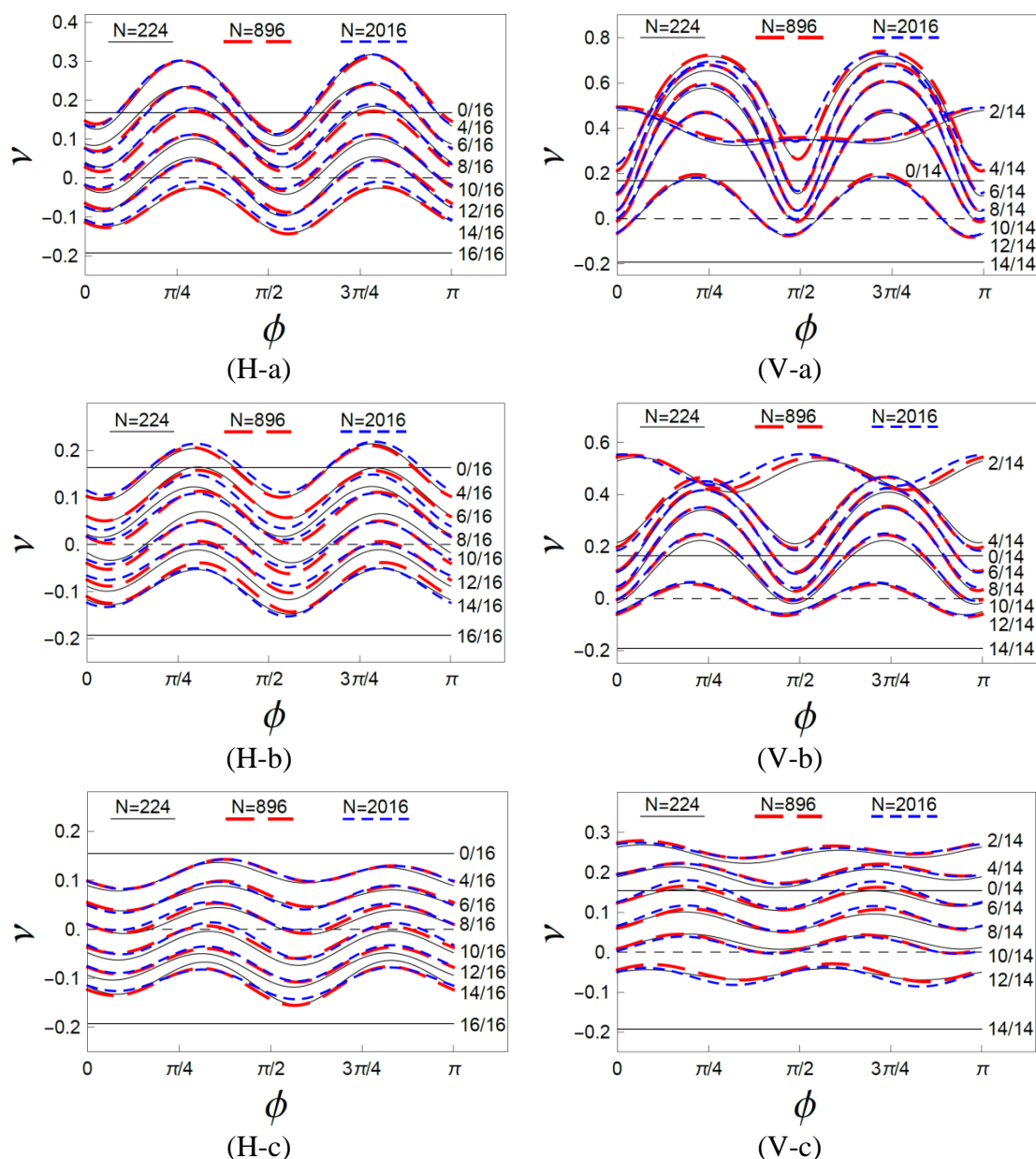
$$S_{11} = S_{xxxx}, S_{12} = S_{xyxy}, S_{22} = S_{yyyy}, S_{13} = 2S_{xxxy}, S_{23} = 2S_{xyyy}, S_{33} = 4S_{xyxy}. \quad (4.4)$$

Jak wynika z równania (4.3), $v(\phi)$ musi mieć okres równy π . Zostało to wykorzystane w kolejnej sekcji, w której przedstawione zostały wyniki dla ϕ ograniczonego do przedziału $\phi \in [0, \pi]$.

4.1.3. Wyniki

Uzyskane w toku symulacji wyniki PR przy $p^* = 10$, dla warstw H i V, widoczne są na Rys. 4.3. Jak widać, charakterystyki układów o różnych wielkościach ($N = 224, 896$ i 2016) w zadawalającym stopniu pokrywają się ze sobą. Oznacza to, że układy podstawowe, składające się z $N = 224$ molekuł, stanowią przykład reprezentatywny. Na wykresach nie zaprezentowano wyników dla struktur o warstwach H składających się z dwóch linii HCH. Warstwy takich układów po podwojeniu (potrojeniu) liniowym nie były stabilne – nie charakteryzowały się jednorodnym „skręceniem” molekuł, co miało zasadniczy wpływ na ich właściwości sprężyste. W efekcie, dla struktur o różnych rozmiarach, uzyskiwane były rozbieżne wyniki.

Jak wspomniano wcześniej, czyste struktury HD i HCH ($c = 0\%$ oraz $c = 100\%$) są izotropowe i w ich przypadku v jest niezależne od ϕ . Dla pozostałych wartości c obserwuje się maksima i minima oddalone wzajemnie o $\phi \approx \pi/4$, co pokazane zostało



Rys. 4.3. PR w funkcji kąta, $\nu(\phi)$, układów z warstwami H (lewa kolumna) oraz V (prawa kolumna), dla różnych średnic HD, d: (a) 2.55; (b) 2.6; (c) $\sqrt{7}$. Zestawiono wyniki dla różnych rozmiarów N (224, 896, 2016) układów. Opisy po prawej stronie odpowiadają liczbie rzędów/kolumn HCH w pojedynczej warstwie, podzielonej przez ich liczbę w układzie bazowym, n_{HCH}/n (pomnożone przez 100 stanowi to procentową koncentrację c) [140]

na Rys. 4.3. Wyraźnie widać również spadek wartości ν dla wzrastającego c , co było spodziewanym efektem ze względu na właściwości molekuł HCH, które w czystej postaci oraz przy analogicznych warunkach termodynamicznych, tworzą układ auksetyczny (rozdział 3. oraz [46, 88]).

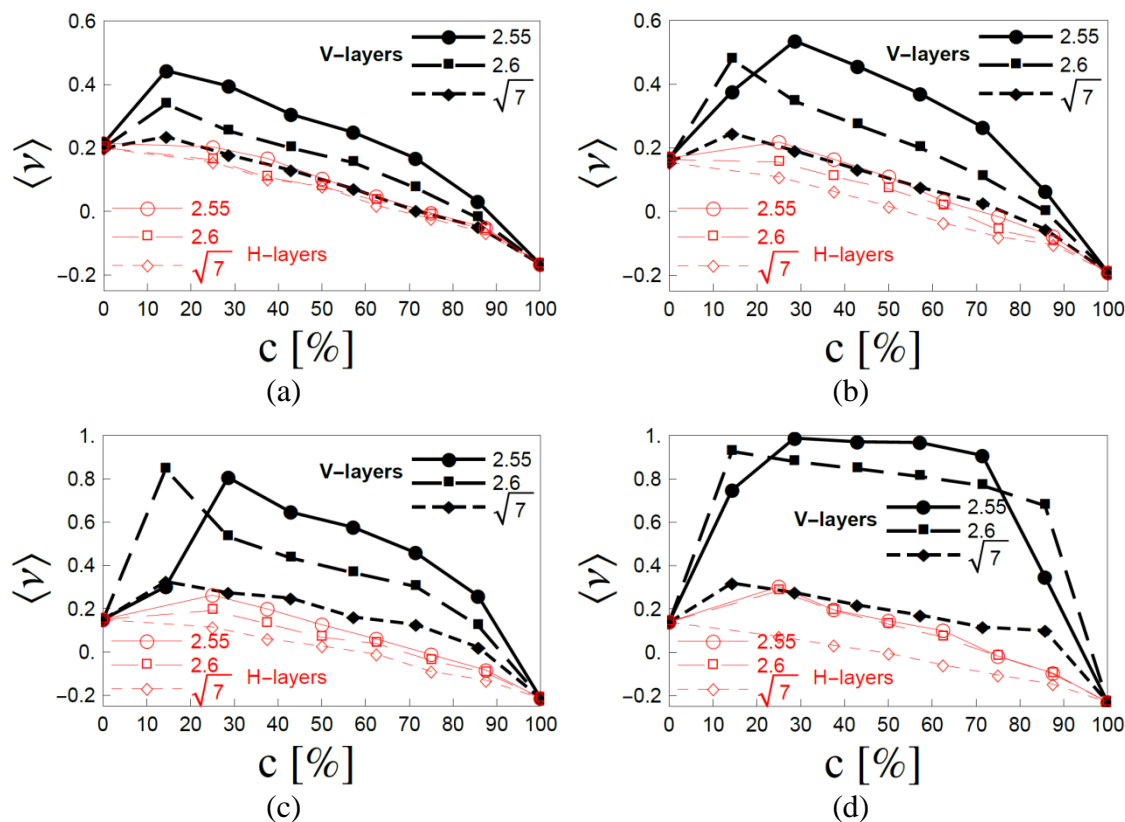
Funkcje $\nu = f(\phi)$ odpowiadające wzrastającym wartościom d pokazano kolejno na wykresach (Rys. 4.3(a–c)). W typowym przypadku wzrostowi d towarzyszył spadek

wartości ν oraz spłaszczenie jego charakterystyki, czyli zmniejszenie zmienności w funkcji ϕ .

Średnie wartości PR

$$\langle \nu \rangle = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \nu(\phi) d\phi, \quad (4.5)$$

dla struktur bazowych (tj. o $N = 224$), przy różnych wartościach ciśnienia zredukowanego p^* , pokazano w funkcji koncentracji HCH na Rys. 4.4. Jak widać, nie są to funkcje monotoniczne – początkowo, dla małych koncentracji c , $\langle \nu \rangle$ rośnie. Można zaobserwować, że znacznie mniejsze wartości $\langle \nu \rangle$ w całym zakresie zmienności (pomijając graniczne wartości c) osiągały układy z warstwami horyzontalnymi HCH. Charakteryzowały się one również znacznie mniejszą zależnością $\langle \nu \rangle$ od d .



Rys. 4.4. Średnie wartości PR $\langle \nu \rangle$ w funkcji koncentracji molekuł HCH c , w układach zawierających warstwy horyzontalne (H) i wertykalne (V), dla różnych średnic HD d oraz ciśnień zredukowanych p^* : (a) 5; (b) 10; (c) 20; (d) 100

Ciśnienie zredukowane p^* miało widoczny wpływ na właściwości badanych struktur (Rys. 4.4(a–d)). Jego zwiększanie prowadziło do zmniejszania ν układów czystych, tj. dla granicznych wartości c , oraz do powiększania wzajemnej „separacji” między wynikami dla różnych d . Miało ono również wpływ na wartość koncentracji, przy któ-

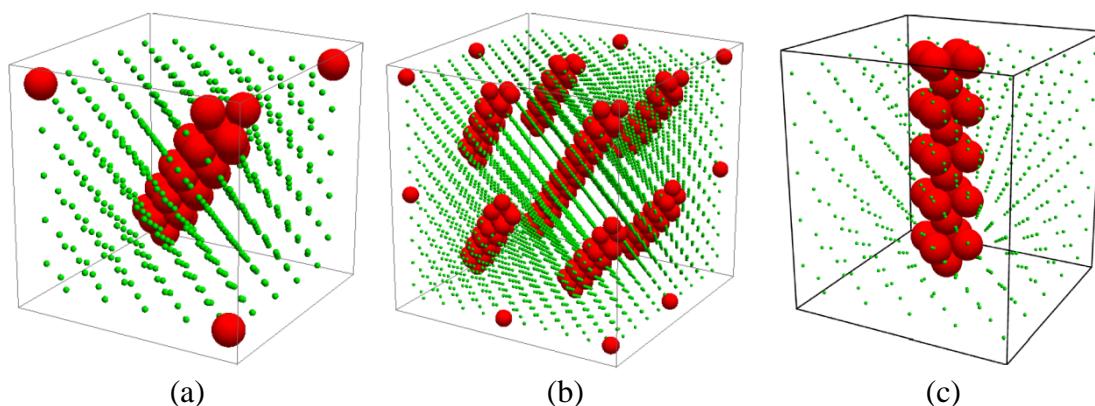
rej struktury zmieniały znak PR. Skupiając się na wartości $p^* = 10$ (Rys. 4.4(b)); dla której wcześniej pokazane zostały również pełne charakterystyki kątowe, $\nu = f(\phi)$ (Rys. 4.3)), układy z warstwami H o $d = \sqrt{7}$ stawały się auksetykami (posiadały ujemną wartość ν dla *wszystkich* kątów) przy stężeniu HCH $c \approx 60$. Struktury o mniejszych d potrzebowały większych koncentracji, $c \approx 70\%$ i więcej, by przekroczyć tę granicę. W przypadku warstw V, układy stawały się auksetyczne dla znacznie większych wartości c : $\approx 80\%$ dla $d = \sqrt{7}$ i jeszcze większych dla mniejszych d . Omawiane układy są jednak anizotropowe i stawały się *częściowo auksetyczne* (znak PR był zależny od ϕ) już przy mniejszych koncentracjach. Działo się to, w przypadku warstw H: dla $d = 2.55$ i 2.6 przy $c \approx 62.5\%$ (Rys. 4.3(H-a, H-b)), dla $d = \sqrt{7}$ przy $c \approx 50\%$ (Rys. 4.3(H-c)), natomiast w przypadku warstw V *częściowa auksetyczność* była obserwowana w okolicy $c \approx 70\%$ dla wszystkich badanych d (Rys. 4.3(V-a–V-c)).

4.2. PODSUMOWANIE

- Zaproponowano metodę modyfikacji PR kryształów, polegającą na wprowadzaniu do ich struktury warstw wypełnionych materiałem innego typu. Przykładowe jej zastosowanie pokazano na 2D kryształ HD, w którym umieszczono równoległe warstwy wypełnione HCH. Uzyskano w ten sposób termodynamicznie stabilne struktury auksetyczne, nieauksetyczne oraz częściowo auksetyczne.
- Bazując na definicji PR, wyprowadzono analityczne wyrażenie opisujące go w funkcji kąta określającego kierunek działającego naprężenia, dla ogólnego przypadku 2D. Wykorzystując symulacje MC w zespole NpT z fluktuującym kształtem pudła symulacyjnego wyznaczono wszystkie elementy tensora podatności występujące w ww. wyrażeniu dla różnych: średnic HD, szerokości i orientacji warstw HCH oraz ciśnień zredukowanych. Umożliwiło to przedstawienie oraz analizę szeregu funkcji, $\nu = f(\phi)$ oraz $\langle \nu \rangle = f(c)$.
- Potraktowanie HD i HCH jako modeli pewnych bardzo małych molekuł lub nanocząstek daje możliwość interpretowania wyników tego rozdziału w sensie nanomateriałowym. W takiej interpretacji, wprowadzane do struktury warstwy mogą odgrywać rolę „nanowarstw” modyfikujących właściwości kryształu wyjściowego.
- Warto dodać, że omówiona w tym rozdziale metoda została zaimplementowana również do kryształów 3D. Przejściu z przestrzeni 2D do 3D towarzyszy przekształcenie się *warstw*, stanowiących inkluzje wprowadzane do kryształu bazowe-

go, w kanały zorientowane w wybranych kierunkach krystalograficznych. W latach 2018 i 2019 zaowocowało to kolejnymi artykułami w tej tematyce, przedstawiającymi [141, 142]:

- 1) Indukowanie częściowej auksetyczności w kryształach składającym się z cząstek oddziałujących za pośrednictwem potencjału Yukawy. W tym przypadku do struktury fcc (regularna, ściennie centrowana; ang. *face-centered cubic*) wprowadzane były nanokanały w kierunku krystalograficznym [111], wypełnione HS (Rys. 4.5(a, b)).
- 2) PR kryształów składających się z identycznych HS, do których wprowadza się nanokanały zorientowane w kierunku [001], wypełniane HS o innej średnicy (Rys. 4.5(c)). W artykule badany jest wpływ względnej wielkości cząstek w nanokanałach (mniejsze/większe od cząstek kryształu bazowego) na PR mierzony w różnych kierunkach krystalograficznych.



Rys. 4.5. Struktury kryształów 3D występujących w artykułach [141, 142]. Zielonymi kropkami zaznaczono cząstki kryształów bazowych, których rozmiar w celu prezentacji został znacznie pomniejszony. Kolorem czerwonym zaznaczono cząstki stanowiące kanały w kierunku krystalograficznym: (a, b) [111] [141]; (c) [001] [142]. Na rysunku (b) pokazano wpływ periodycznych warunków brzegowych na układ (a)

ROZDZIAŁ 5.

UKŁADY IZOTROPOWE O EKSTREMALNIE DUŻYCH WARTOŚCIACH WSPÓŁCZYNNIKA POISSONA

W przypadku izotropowych układów 3D, PR, ze względu na stabilność termodynamiczną, może przyjmować wartości z zakresu: $\nu \in [-1, 0.5]$. Inaczej jest w przypadku układów 2D, wówczas: $\nu \in [-1, 1]$. Obydwa z powyższych zakresów wynikają wprost z zależności [94, 107]

$$\nu = \frac{DK - 2\mu}{(D - 1)DK + 2\mu}, \quad (5.1)$$

gdzie: K – moduł objętościowy (Helmholtza, zazwyczaj w zagadnieniach 2D oznaczany symbolem B), μ – moduł ścinania (Kirchhoffa, często oznaczany symbolem G). Stabilność termodynamiczna wymaga by oba ww. moduły były dodatnie ($K > 0, \mu > 0$), co prowadzi do

$$-1 \leq \nu \leq \frac{1}{D - 1}. \quad (5.2)$$

Podstawienie $D = 3$ lub 2 do powyższego wyrażenia skutkuje wymienionymi na początku akapitu zakresami.

Omówione w rozdziale 3. struktury składające się z HCH mogły osiągać wartości PR skrajnie ujemne, tj. $\nu \approx -1$ (istnieją również inne przykłady struktur posiadających tę właściwość [95, 96]). Do momentu publikacji artykułu [143], którego jednym z twórców jest autor niniejszej pracy doktorskiej, nie zaproponowano jednak prostego, izotropowego modelu osiągającego wartości PR skrajnie dodatnie, tj. $\nu \approx +1$ (odpowiednik „gumy”). Jest on istotny m.in. z tego względu, że może okazać się bardzo przydatny w analizie teoretycznej, dotyczącej stabilności mechanicznej, a także w zrozumieniu mechanizmów prowadzących do osiągnięcia maksymalnych wartości PR przez nieuporządkowane struktury 2D (dyski polidispersyjne [88, 144] i inne [145]).

W tym rozdziale opisano modele 2D izotropowych struktur składających się z binarnych HD (tj. o dwóch, nieznacznie różniących się średnicach), wykazujące duże

wartości PR, a w niektórych przypadkach, maksymalne ($\nu \approx +1$). Część z nich zawarta została w artykule z roku 2017 [143], tutaj jednak zaprezentowano pełne spektrum przeanalizowanych struktur, uwzględniając wyniki wówczas nieopublikowane.

5.1. MODEL I SZCZEGÓŁY SYMULACJI

Wszystkie struktury omawiane w tym rozdziale składają się wyłącznie z HD o dwóch, nieznacznie różniących się rozmiarach (określanych przez ich średnice d_i). Potencjał oddziaływania międzycząstkowego jest twardy (patrz: początek rozdziału 3.), a dla przypadku takich binarnych struktur, można opisać go poprzez:

$$u_{ij} = \begin{cases} \infty, & r_{ij} < \bar{d}_{ij}, \\ 0, & r_{ij} \geq \bar{d}_{ij}, \end{cases} \quad (5.3)$$

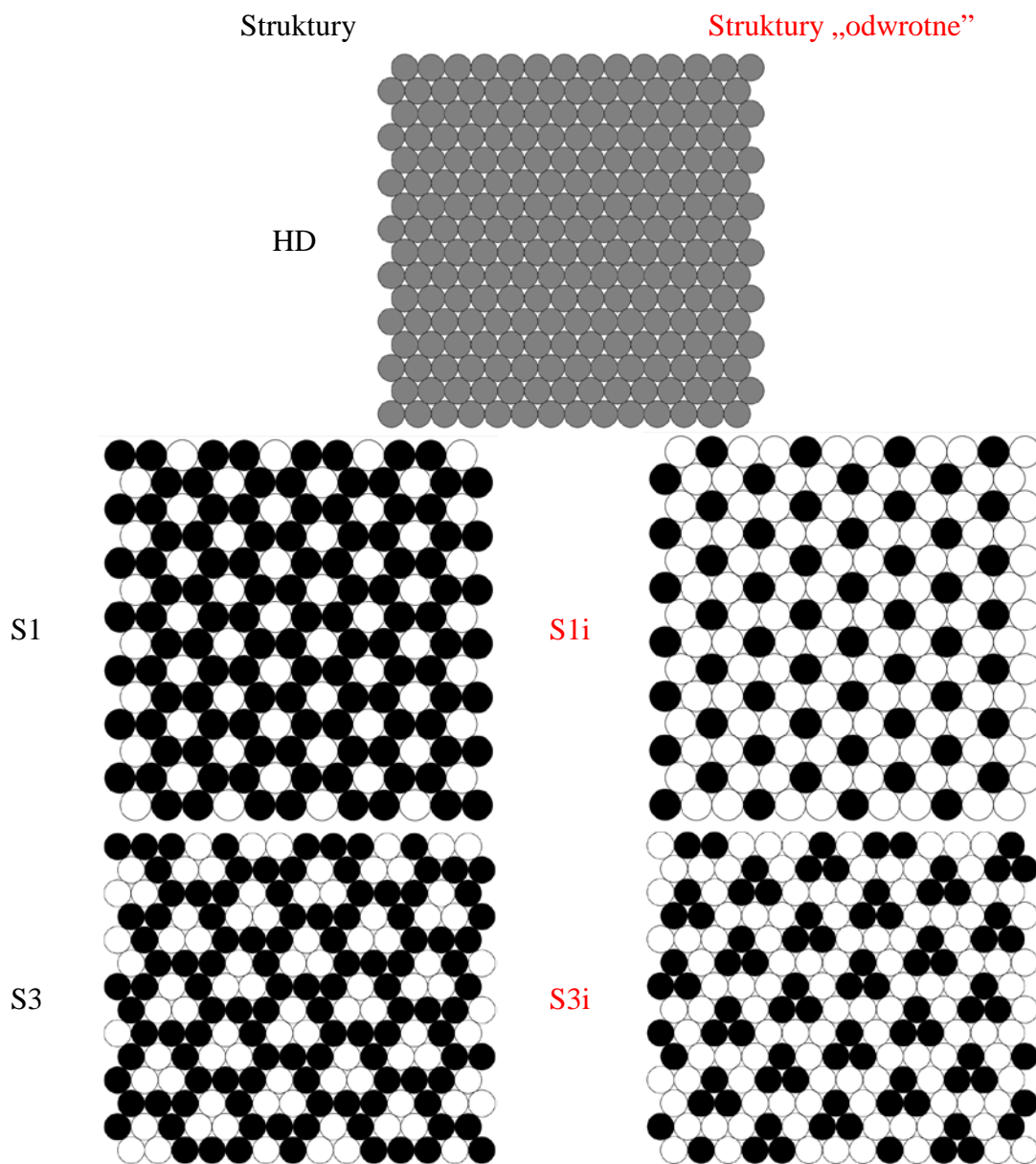
gdzie $\bar{d}_{ij} = (d_i + d_j)/2$ stanowi wartość średnią średnic dysków i oraz j .

5.1.1. Izotropowe struktury dysków binarnych

Symulacjom MC w zespole NpT przy fluktuującym kształcie pudła (sekcja 2.2.3) poddano 50 różnych struktur, spośród których jedynie piąta część znalazła się w artykule z roku 2017 [143]. Na Rys. 5.1 i 5.2 pokazano kilka z nich. Układem referencyjnym była struktura *czystych* HD o średnicy d (stanowiącej podstawową jednostkę długości w przedstawianych zagadnieniach, tj. $d \equiv 1$) pokazana na górze Rys. 5.1. Pozostałe badane modele stanowiły różne struktury składające się z HD o średnicach równych $1.0005d$ oraz $0.9995d$ (tj. $d \pm \delta$ przy $\delta = 0.0005d$). Na rysunkach dyski „duże” zaznaczone są kolorem czarnym, a „małe” białym. Pierwsza ze struktur binarnych, S1, stworzona została poprzez otoczenie pojedynczych „małych” dysków, „dużymi”. Odpowiadająca jej druga struktura, S1i, różni się tym, że pojedynczy „duży” dysk, otoczony jest „małymi”. Można stwierdzić, że struktura S1i stanowi zatem odwrotność S1, dlatego w jej nazwie dodano literę „i” (ang. *inverse*). Wszystkie struktury typu S tworzone były w analogiczny sposób, używając różnej wielkości *inkluzji* (określanej przez liczbę dysków ją tworzącą, n , wyszczególnioną w nazwie każdej struktury), otaczanej dyskami o innym rozmiarze (np. przy $n = 3$, struktury S3 oraz S3i na Rys. 5.1).

Drugi rodzaj badanych struktur, typ D, tworzony był w analogiczny sposób jak struktury S, jednak *inkluzje* otaczane były nie pojedynczą (ang. *single*, S), a podwójną (ang. *double*, D) *warstwą* HD o innej średnicy. W przypadku struktur typu D można

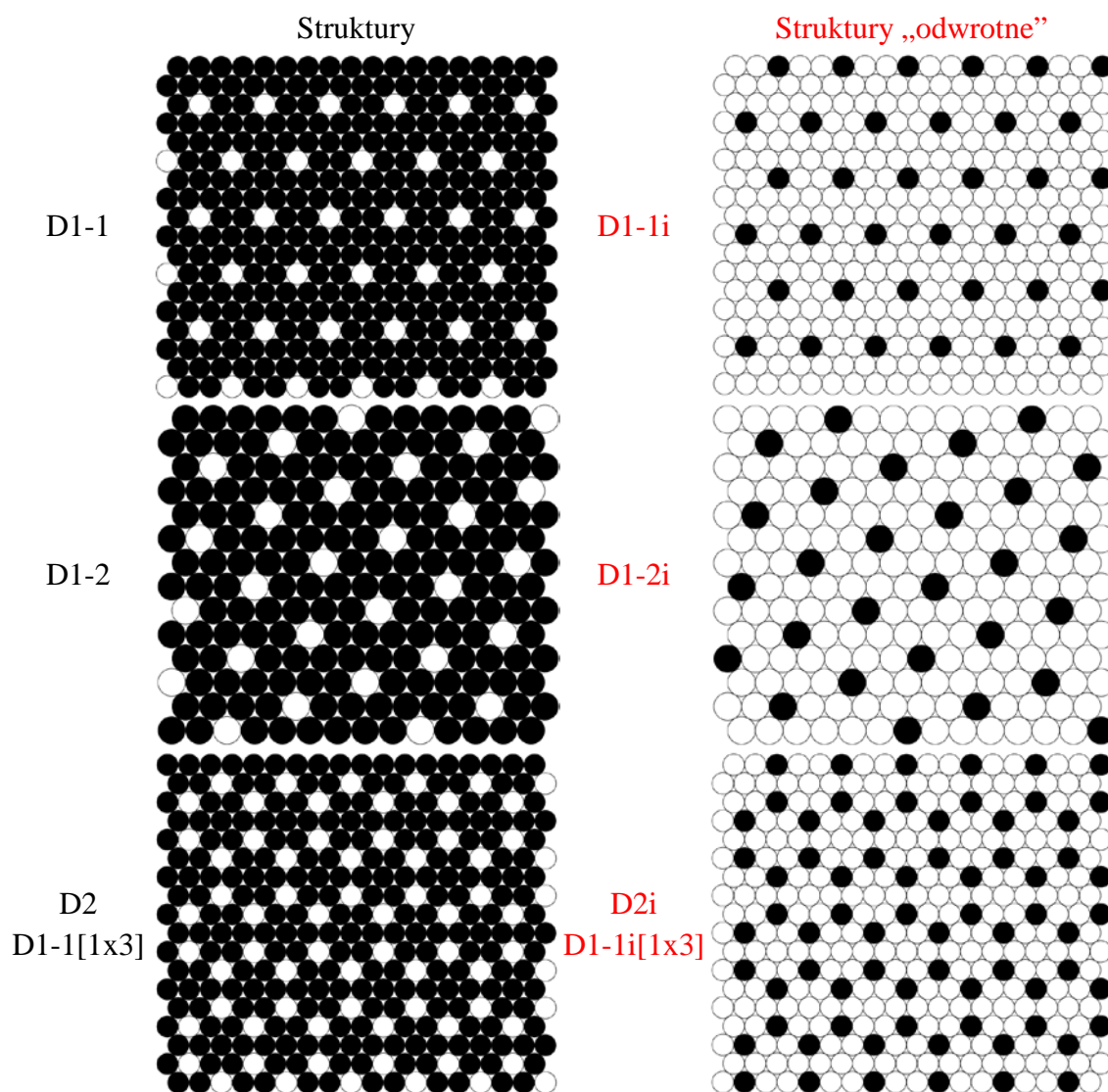
wyszczególnić więcej niż jeden wariant dla każdej liczby n określającej wielkość inkluzji. Różne warianty struktur dla jednakowego n numerowane były kolejno w sposób: D1-1, D1-2 (Rys. 5.2) itd., zaczynając od tych, w których inkluzje ułożone były wzdłuż poziomej osi układu. W przypadku niektórych struktur typu D dodatkową, niezaburzającą izotropii modyfikacją, było dodanie dodatkowych (nie większych niż bazowe) inkluzji w symetrii trójkratnej (x3) lub sześciokrotnej (x6). Przykładem może być struktura D2 (Rys. 5.2), która odpowiada strukturze D1-1, do której włączono dodatkowe in-



Rys. 5.1. Przykładowe struktury dysków binarnych typu S oraz referencyjny układ homogenicznych HD (na górze). Kolory wskazują na średnicę HD: szary – d , czarny – $1.0005d$ („duże” HD), biały – $0.9995d$ („małe” HD). W prawej kolumnie znalazły się struktury „odwrotne” do podstawowych, znajdujących się w kolumnie lewej.

kluzje w symetrii $x3$ ($D2 \equiv D1-1[1x3]$). Dodanie kolejnych inkluzji w ten sposób skutkowałoby strukturą $S1$ ($D3 \equiv D1-1[1x6] \equiv S1$). Jak widać, do pełnego opisu struktur typu D z dodatkowymi inkluzjami można zastosować dwojaki sposób nazewnictwa:

- 1) *Długi*, oparty na n określającym wielkość inkluzji *bazowej*, dodający informację o wielkości (n_d) i symetrii ($s \in \{3, 6\}$) ewentualnych inkluzji *dodatkowych*, „ $Dn-X[n_dxs]$ ” (np. $D1-1[1x3]$, $D7-1[3x3]$, $D7-1[3x6]$, $D7-2[1x3]$ itd.).
- 2) *Krótki*, oparty na $n' = n + \frac{n_d s}{3}$ (np. $D2$, $D10$, $D13$, $D8$ itd.).



Rys. 5.2. Przykładowe struktury dysków binarnych typu D . Kolory wskazują na średnicę HD: czarny – $1.0005d$ („duże” HD), biały – $0.9995d$ („małe” HD). W prawej kolumnie znalazły się struktury „odwrotne” do podstawowych, znajdujących się w kolumnie lewej. W przypadku struktur z *dodatkowymi inkluzjami* ($D2$) zestawiono obie metody nazewnictwa wymienione w tekście.

Ze względu na dużą liczbę analizowanych struktur, nie zostały one zaprezentowane tutaj (na Rys. 5.1 i 5.2) w całości. Pełen zestaw struktur i ich odwrotności znaleźć można w *Dodatku* do niniejszej rozprawy doktorskiej.

5.1.2. Szczegóły symulacji

W symulacjach wykorzystano metodę MC w zespole NpT przy fluktuującym kształcie pudła opisaną w sekcji 2.2.3. Pozwoliła ona na wyznaczenie wszystkich elementów tensora podatności S_{ijkl} (2.54) oraz PR (2.59) badanych układów.

Większość szczegółów technicznych jest identyczna do opisanych w sekcji 3.2.1, z kilkoma modyfikacjami wynikającymi ze specyfiki struktur rozważanych w tym rozdziale. Każdy przebieg pomiarowy uruchamiany był z początkowego ustawienia charakteryzującego się ułożeniem cząstek w idealnej sieci trójkątnej, o stałej sieci wystarczająco dużej, by nie generowała wzajemnych przekryć dysków. Zależnie od rodzaju struktury krystalograficznej, stosowano różne wielkości układów N :

- 168: S1,
- 192: S6, S7,
- 196: S3, D1-2,
- 224: HD,
- 300: D7-1, D10, D13,
- 324: D1-1, D2,
- 432: S19,
- 588: D7-2, D8, D9, D19-1, D22-1, D25-1, D25-2, D31,
- 768: S37,
- 1200: S61,
- 1444: D7-3,
- 2028: D19-3, D20, D21,

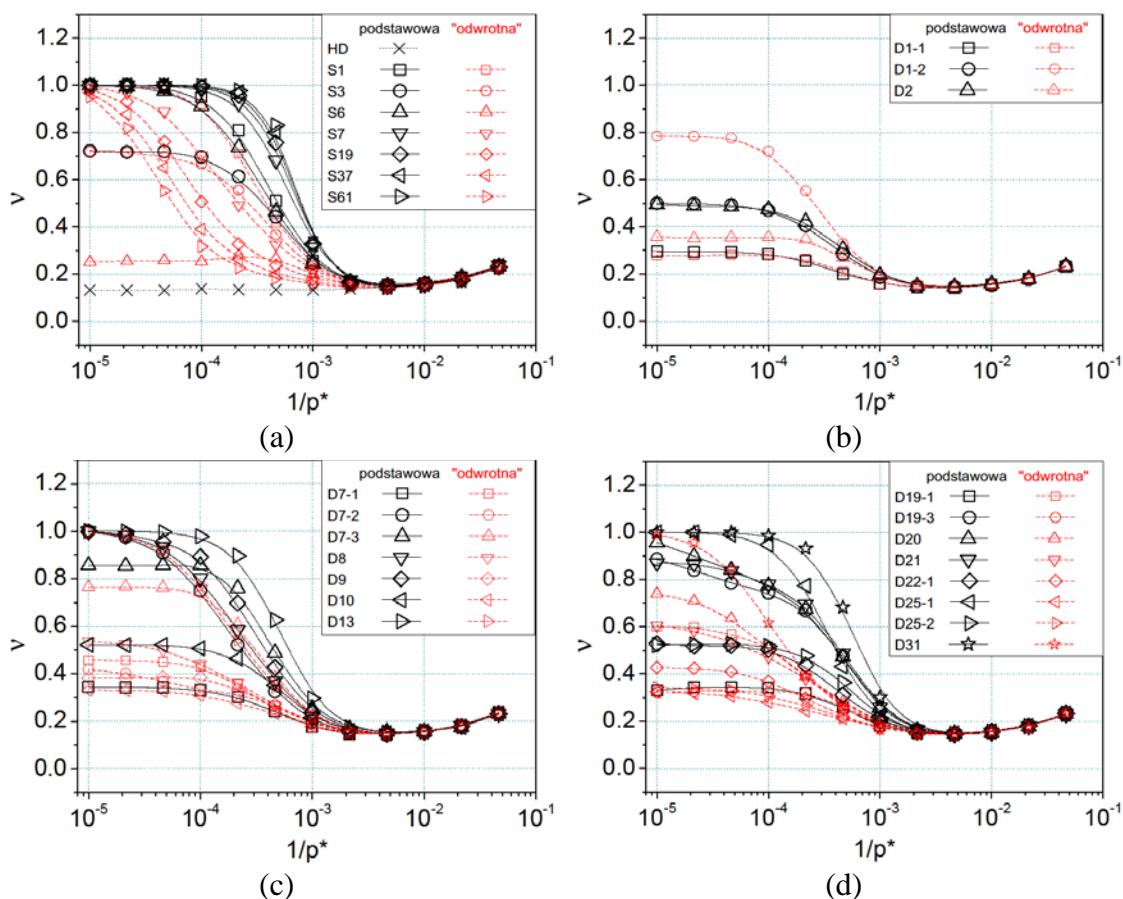
z periodycznymi warunkami brzegowymi. Ze względu na zwiększony koszt obliczeniowy, wśród zasymulowanych struktur zabrakło kilku, wymagających użycia rozmiarów sklasyfikowanych jako zbyt duże, takich jak: D19-2, D22-2, D25-3 ($N \geq 7396$) oraz D19-4 ($N \geq 5476$). Długości przebiegów pomiarowych w każdym przypadku wynosiły 10^8 cykli MC (ruchów próbnych na cząstkę) i były poprzedzone etapem równowagującym stanowiącym 10% tej długości.

5.2. WYNIKI

Symulacje jednakowych HD [146], jak i układów innych twardych, niewypukłych molekuł [84], składających się z ok. 100 cząstek dostarczyły wyników w zakresie PR i innych modułów sprężystych różniących się jedynie nieznacznie od wyników uzyskanych na drodze ekstrapolacji do granicy termodynamicznej ($N \rightarrow \infty$). Z tego powodu większość struktur analizowanych w tym rozdziale symulowana była w układach zawierających kilkaset cząstek. Nieliczne wyjątki przekraczające $N = 1000$ wynikają z faktu, że niektórych struktur krystalograficznych nie dało się zawrzeć w zbliżonym do kwadratowego, periodycznym pudle symulacyjnym, a nie z potrzeby uzyskania większej dokładności obliczeń (mniej podatnych na skończone rozmiary symulowanych układów).

Wyniki w zakresie PR symulowanych układów w funkcji odwrotności ciśnienia zredukowanego pokazano na Rys. 5.3. Na kolejnych częściach rysunku zaprezentowano układy typu: (a) S; (b) D oparte na strukturach D1; (c) D oparte na strukturach D7; (d) D oparte na strukturach D19. Czarne symbole z liniami ciągłymi odpowiadają strukturom „podstawowym”, a czerwone z liniami przerywanymi, strukturom „odwrotnym” (patrz: Rys. 5.1 i 5.2 oraz *Dodatek*).

Symulacje pokazały, że wartość PR bardzo bliską maksymalnej, dozwolonej dla izotropowych układów 2D ($\nu = +1$) uzyskało 20 struktur w granicy CP [$(p^*)^{-1} \rightarrow 0$]: S1, S1i, S6, S7, S7i, S19, S19i, S37, S37i, S61, S61i (Rys. 5.3(a)), D7-2, D8, D9, D13, D13i (Rys. 5.3(c)), D20, D25-1, D31 oraz D31i (Rys. 5.3(d)). PR pozostałych struktur w granicy CP dążył natomiast do pewnych pośrednich wartości mieszczących się między 0.1308(22) (odpowiadającej układowi homogenicznych HD [146]) oraz wartością maksymalną (+1). W przypadku struktur typu S można łatwo zauważyć, że dla wszystkich przypominających strukturę plastra miodu (ang. *honeycomb*), tj. S1, S7, S19, S37, S61 oraz ich „odwrotności”, PR w wysokich ciśnieniach dążył do +1. Spośród struktur, które zamiast 6-krotnej symetrii (charakterystycznej dla plastra miodu) miały symetrię 3-krotną, jedynie struktura S6 osiągała tę wartość PR. Należy jednak podkreślić, że powyższe nie ma zastosowania do struktur typu D, dla których można znaleźć zarówno struktury o symetrii 6- i 3-krotnej osiągające maksymalne PR (np. (x6) D9, D13; (x3) D8, D20), jak i nieosiągające tej wartości (np. (x6) D1-1, D7-1; (x3) D10, D22-1).



Rys. 5.3. PR badanych układów w funkcji odwrotności ciśnienia zredukowanego ($p^* = pd^2/kT$). Czarne symbole (z liniami ciągłymi) odpowiadają strukturom podstawowym, widocznym w lewej kolumnie na Rys. 5.1 i 5.2 oraz w *Dodatku*, a czerwone (z liniami przerywanymi) strukturom „odwrotnym”, zawartym w prawych kolumnach ww. rysunków

Na Rys. 5.3 zauważyć można również niemal identyczne zachowanie PR dla wszystkich badanych struktur przy małych wartościach ciśnienia zredukowanego, czyli dla małych gęstości układów. Jest to spowodowane tym, że niewielka różnica rozmiarów dysków jest wówczas mało istotna – HD są prawie nierozróżnialne i oddziałują jak homogeniczne HD, tj. o jednakowych średnicach. Różnica rozmiarów HD nabiera znaczenia dopiero w wysokich ciśnieniach (w dużych gęstościach), kiedy to wspólne (kolektywne) oddziaływania wielu dysków zaczynają mieć dominujący wpływ na właściwości układu.

5.3. PODSUMOWANIE

- Znalaziono 20 prostych, izotropowych, mikroskopowych modeli wykazujących maksymalną wartość PR dla układów 2D (+1). Modele te stanowią struktury kryształiczne składające się z binarnych HD.

- Efekty fizyczne związane z osiągnięciem maksymalnego PR, jak i innych, pośrednich jego wartości (zawartych między wartością odpowiadającą układowi homogenicznych HD oraz +1) przez struktury binarnych HD powiązane są z kolektywnymi oddziaływaniami występującymi w badanych układach. Oddziaływania te nabierają dominującego znaczenia przy dużych gęstościach symulowanych układów i zależą od struktury tworzonej przez binarne HD.
- Modele struktur oddziałujących za pośrednictwem twardego potencjału są najprostszymi, prawidłowo opisującymi efekty objętości wyłączonej (ang. *excluded volume*). Stanowią przez to ważną grupę z punktu widzenia fizyki materii skondensowanej. Opisane w tym rozdziale badania mogą być użyteczne do przewidywania właściwości sprężystych niektórych realnych układów, jak np. monowarstwy atomowe, w których wspomniane efekty objętości wyłączonej są istotne.
- Wyniki numeryczne zaprezentowane w tym rozdziale wraz z ich analizą teoretyczną będą stanowić punkt wyjściowy dla przyszłych badań dotyczących bardziej złożonych układów nieuporządkowanych, takich jak dyski polidispersyjne [88, 144] i inne [145].

ROZDZIAŁ 6.

WNIOSKI

Najważniejsze wyniki niniejszej pracy doktorskiej zostały zestawione w punktach poniżej:

- Korzystając z metod symulacji komputerowych dostarczono wielu nowych wyników badań związanych z 2D układami HCH o różnych anizotropiach molekularnych. Dotyczą one przede wszystkim lokalizacji przejść fazowych oraz właściwości sprężystych.
- Pokazano w jakich warunkach termodynamicznych układy HCH stają się auksetyczne. Uzyskane wyniki wskazują, że badane cząstki mogą przejawiać taki charakter dla każdej anizotropii molekularnej. Ponadto, w przypadku skrajnym, tworzone struktury mogą stanowić *idealne auksetyki* ($\nu = -1$ o charakterze izotropowym).
- Większość symulacji przeprowadzonych zostało dla przypadku bardzo małych odkształceń, niemniej jednak, układy HCH mogą zachowywać wysoki stopień auksetyczności także dla dużych odkształceń, co również zostało pokazane w pracy.
- Zaprezentowano wyniki układów SCH, oddziałujących za pośrednictwem potencjału odwrotnie-potęgowego. Pokazano zbliżanie się właściwości symulowanych struktur do ich twardych odpowiedników wraz ze zwiększaniem wykładnika potencjału. Badania te stanowią pierwszy krok w kierunku urealnienia rozważanych modeli.
- Pokazano, bazując na obliczeniach FEM, jaki potencjalny wpływ na inne (nieauksetyczne) materiały może mieć zastosowanie – w formie cienkich warstw lub powłok – struktur auksetycznych o właściwościach odpowiadających HCH.

- Zaproponowano metodę modyfikacji PR kryształów, a następnie pokazano jej praktyczną realizację wykorzystując do tego celu układy HD oraz HCH. Metoda może skutkować wytwarzaniem struktur auksetycznych, nieauksetycznych i częściowo auksetycznych oraz może być interpretowana zarówno w skali makro, jak i mikro.
- Przedstawiono wyrażenie analityczne umożliwiające wyznaczanie PR w funkcji kąta przykładanego naprężenia, dla ogólnego przypadku 2D.
- Zaprezentowano szereg prostych modeli wykazujących maksymalną wartość PR (odpowiedników gumy), stworzonych z binarnych HD. Efekty odpowiedzialne za te właściwości mają źródło w kolektywnych oddziaływaniach występujących w rozważanych układach i zależą od indywidualnego ułożenia cząstek (tj. od struktury).
- Należy zaznaczyć, że wyniki numeryczne oraz ich analiza teoretyczna, związane z układami binarnych HD, będą wykorzystane w planowanych przyszłych badaniach dotyczących bardziej złożonych układów nieuporządkowanych.

LITERATURA

- [1] L.D. Landau, E.M. Lifshits, *Theory of Elasticity*, Pergamon Press, Oxford, 3ed. (1993).
- [2] R.S. Lakes, *Foam Structures with a Negative Poisson's Ratio*, *Science* **235**, 1038–1040 (1987). DOI: 10.1126/science.235.4792.1038.
- [3] K.E. Evans, *Auxetic polymers: a new range of materials*, *Endeavour* **15**, 170–174 (1991). DOI: 10.1016/0160-9327(91)90123-S.
- [4] K.E. Evans, M.A. Nkansah, I.J. Hutchinson, S.C. Rogers, *Molecular Network Design*, *Nature* **353**, 124–125 (1991). DOI: 10.1038/353124a0.
- [5] R.H. Baughman, *Auxetic materials: Avoiding the shrink*, *Nature* **425**, 667 (2003). DOI: 10.1038/425667a.
- [6] R. Lakes, *Advances in negative Poisson's ratio materials*, *Adv. Mat.* **5**, 293–296 (1993). DOI: 10.1002/adma.19930050416.
- [7] K.E. Evans, A. Alderson, *Auxetic Materials: Functional Materials and Structures from Lateral Thinking!*, *Adv. Mat.* **12**, 617–628 (2000). DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(200005)12:9<617::AID-ADMA617>3.0.CO;2-3
- [8] Y. Prawoto, *Seeing auxetic materials from the mechanics point of view: A structural review on the negative Poisson's ratio*, *Comp. Mat. Science* **58**, 140–153 (2012). DOI: 10.1016/j.commatsci.2012.02.012.
- [9] Y. Ma, F. Scarpa, D. Zhang, B. Zhu, L. Chen, J. Hong, *A nonlinear auxetic structural vibration damper with metal rubber particles*, *Smart Mater. Struct.* **22**, 084012 (2013). DOI: 10.1088/0964-1726/22/8/084012.
- [10] T.C. Lim, *Auxetic Materials and Structures*, Springer, Singapore (2015).
- [11] O. Duncan, T. Shepherd, C. Moroney, L. Foster, P.D. Venkatraman, K. Winwood, T. Allen, A. Alderson, *Review of Auxetic Materials for Sports Applications: Expanding Options in Comfort and Protection*, *Appl. Sci. Basel* **8**, 941 (2018). DOI: 10.3390/app8060941.
- [12] J.W. Narojczyk, K.W. Wojciechowski, to be published.
- [13] A. Garber, *Pyrolytic Materials for Thermal Protection Systems*, *Aerospace Eng.* **22**, 126–137 (1963).

- [14] D. Veronda, R. Westmann, *Mechanical characterization of skin finite deformations*, J. Biomech. **3**, 111–124 (1970). DOI: 10.1016/0021-9290(70)90055-2.
- [15] J. Williams, J. Lewis, *Properties and an anisotropic model of cancellous bone from the proximal tibial epiphysis*, J. Biomech. Eng. **104**, 50–56 (1982). DOI: 10.1115/1.3138303.
- [16] N. Keskar, J. Chelikowsky, *Structural properties of nine silica polymorphs*, Phys. Rev. B **46**, 1–13 (1992). DOI: 10.1103/PhysRevB.46.1.
- [17] H. Kimizuka, H. Kaburaki, Y. Kogure, *Mechanism for negative poisson ratios over the alpha- beta transition of cristobalite, SiO₂: A molecular-dynamics study*, Phys. Rev. Lett. **84**, 5548–5551 (2000). DOI: 10.1103/PhysRevLett.84.5548.
- [18] H. Kimizuka, S. Ogata, Y. Shibutani, *Atomistic characterization of structural and elastic properties of auxetic crystalline SiO₂*, Phys. Status Solidi B **244**, 900–909 (2007). DOI: 10.1002/pssb.200572709.
- [19] B. Caddock, K. Evans, *Microporous materials with negative Poisson's ratios. I. Microstructure and mechanical properties*, J. Phys. D: Appl. Phys. **22**, 1877–1882 (1989). DOI: 10.1088/0022-3727/22/12/012.
- [20] K. Evans, B. Caddock, *Microporous materials with negative Poisson's ratios. II. Mechanisms and interpretation*, J. Phys. D: Appl. Phys. **22**, 1883–1887 (1989). DOI: 10.1088/0022-3727/22/12/013.
- [21] K. Evans, K. Alderson, *Auxetic materials: the positive side of being negative*, Eng. Sci. Educ. J. **9**, 148–154 (2000). DOI: 10.1049/esej:20000402.
- [22] C. Sanchez-Valle, Z.A.D. Lethbridge, S.V. Sinogeikin, J.J. Williams, R.I. Walton, K.E. Evans, J.D. Bass, *Negative Poisson's ratios in siliceous zeolite MFI-silicalite*, J. Chem. Phys. **128**, 184503 (2008). DOI: 10.1063/1.2912061.
- [23] G. Greaves, A. Greer, R. Lakes, T. Rouxel, *Poisson's ratio and modern materials*, Nat. Mater. **10**, 823–837 (2011). DOI: 10.1038/nmat3134.
- [24] L. Gibson, M. Ashby, G. Schajer, C. Robertson, *The mechanics of two-dimensional cellular materials*, J. Proc. Lond. Roy. Soc. **382**, 25–42 (1982). DOI: 10.1098/rspa.1982.0087.
- [25] I. Masters, K. Evans, *Models for the elastic deformation of honeycombs*, Compos. Struct. **35**, 403–422 (1996). DOI: 10.1016/S0263-8223(96)00054-2.
- [26] D. Prall, R. Lakes, *Properties of a chiral honeycomb with a Poisson's ratio of -1*, Int. J. Mech. Sci. **39**, 305–314 (1997). DOI: 10.1016/S0020-7403(96)00025-2.

- [27] J.N. Grima, R. Gatt, B. Ellul, E. Chetcuti, *Auxetic behaviour in non-crystalline materials having star or triangular shaped perforations*, *J. Non-Cryst. Solids* **356**, 1980–1987 (2010). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.05.074.
- [28] R. Blumenfeld, S. Edwards, *Theory of Strains in Auxetic Materials*, *Condensed Mat. Matrl-sci arXiv:1111.6684* (2011).
- [29] A. Alderson, *A triumph of lateral thought*, *Chem. Ind.* **10**, 384–391 (1999).
- [30] X. Ren, J. Shen, P. Tran, T.D. Ngo, Y.M. Xie, *Auxetic nail: Design and experimental study*, *Compos. Struct.* **184**, 288–298 (2018). DOI: 10.1016/j.compstruct.2017.10.013.
- [31] F. Amin, M.N. Ali, U. Ansari, M. Mir, M.A. Minhas, W. Shahid, *Auxetic coronary stent endoprosthesis: fabrication and structural analysis*, *J. Appl. Biomater. Funct. Mater.* **13**, e127–e135 (2014). DOI: 10.5301/jabfm.5000213.
- [32] W.Wu, X. Song, J. Liang, R. Xia, G. Qian, D. Fang, *Mechanical properties of anti-tetrachiral auxetic stents*, *Compos. Struct.* **185**, 381–392 (2018). DOI: 10.1016/j.compstruct.2017.11.048.
- [33] K.L. Alderson, K.E. Evans, *The fabrication of microporous polyethylene having a negative Poisson's ratio*, *Polymer* **33**, 4435–4438 (1992). DOI: 10.1016/0032-3861(92)90294-7.
- [34] K.L. Alderson, R.S. Webber, A.P. Kettle, K.E. Evans, *Novel fabrication route for auxetic polyethylene. Part I. Processing and microstructure*, *Polymer Eng. & Sci.* **45**, 568–578 (2005). DOI: 10.1002/pen.20311.
- [35] Z. Wang, H. Hu, *Auxetic materials and their potential applications in textiles*, *Textile Research Journal* **84**, 1600–1611 (2014). DOI: 10.1177/0040517512449051.
- [36] D. Mousanezhad, S. Babaei, H. Ebrahimi, R. Ghosh, A.S. Hamouda, K. Bertoldi, A. Vaziri, *Hierarchical honeycomb auxetic metamaterials*, *Sci. Rep.* **5**, 18306 (2016). DOI: 10.1038/srep18306.
- [37] X. Hou, V.V. Silberschmidt, *Metamaterials with negative Poisson's ratio: a review of mechanical properties and deformation mechanisms*, [In:] V.V. Silberschmidt, V.P. Matveenko (eds), *Mechanics of advanced materials – analysis of properties and performance*, 155–179, Springer, Switzerland (2015). DOI: 10.1007/978-3-319-17118-0_7.

- [38] A. Alderson, J. Rasburn, K.E. Evans, J.N. Grima, *Auxetic polymeric filters display enhanced de-fouling and pressure compensation properties*, Membrane Technology **2001**, 6–8 (2001). DOI: 10.1016/S0958-2118(01)80299-8.
- [39] B.S. Kim, K. Lee, S. Kang, S. Lee, J.B. Pyo, I.S. Choi, K. Char, J.H. Park, S.-S. Lee, J. Lee, J.G. Son, *2D reentrant auxetic structures of graphene/CNT networks for omnidirectionally stretchable supercapacitors*, Nanoscale **9**, 13272–13280 (2017). DOI: 10.1039/C7NR02869E.
- [40] S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Dommett, K.M. Kohlhaas, E. Zimney, E.A. Stach, R. Piner, S. Nguyen, R. Ruoff, *Graphene-based composite materials*, Nature **442**, 282–286 (2006). DOI: 10.1038/nature04969.
- [41] J.G. Rao, K.H. Sinnur, R.K. Jain, *Effect of weave texture of carbon fabric on mechanical, thermal and tribological properties of carbon/carbon aircraft brakes*, Int. J. Compos. Mater. **5**, 89–96 (2015). DOI: 10.5923/j.cmaterials.20150505.01.
- [42] M.E. Davis, *Ordered porous materials for emerging applications*, Nature **417**, 813–821 (2002). DOI: 10.1038/nature00785.
- [43] Y.B. Wang, G.A. Sotzing, R.A. Weiss, *Conductive Polymer Foams as Sensors for Volatile Amines*, Chem. Mater. **15**, 375–377 (2003). DOI: 10.1021/cm025677v.
- [44] X.C. Zhang, F. Scarpa, R. McHale, A.P. Limmack, H.X. Peng, *Carbon nano-ink coated open cell polyurethane foam with micro-architected multilayer skeleton for damping applications*, RSC Adv. **6**, 80334–80341 (2016). DOI: 10.1039/C6RA15868D.
- [45] K.W. Wojciechowski, *Isotropic systems of negative Poisson ratios, [W:] Statistical Physics: Experiments, Theories and Computer Simulations*, Eds. M. Tokuyama, I. Oppenheim, World Scientific (1998). DOI: 10.1142/9789814528870.
- [46] K.W. Wojciechowski, *Constant thermodynamic tension Monte Carlo studies of elastic properties of a two-dimensional system of hard cyclic hexamers*, Mol. Phys. **61**, 1247–1258 (1987). DOI: 10.1080/00268978700101761.
- [47] J.E. Lennard-Jones, *On the Determination of Molecular Fields*, Proc. R. Soc. Lond. A **106**, 463–477 (1924). DOI: 10.1098/rspa.1924.0082.
- [48] J.D. Weeks, D. Chandler, H.C. Andersen, *Perturbation Theory of the Thermodynamic Properties of Simple Liquids*, J. Chem. Phys. **55**, 5422 (1971). DOI: 10.1063/1.1675700.

- [49] M.P. Allen, G.T. Evans, D. Frenkel, B.M. Mulder, *Hard Convex Body Fluids*, Adv. Chem. Phys. **86**, 1–166 (1993). DOI: 10.1002/9780470141458.ch1.
- [50] A.C. Brańka, P. Pierański, K.W. Wojciechowski, *Rotatory phase in a system of hard cyclic hexamers; an experimental modelling study*, J. Phys. Chem. Solids **43**, 817–818 (1982). DOI: 10.1016/0022-3697(82)90029-4.
- [51] K.W. Wojciechowski, *Monte Carlo simulations of highly anisotropic two-dimensional hard dumbbell-shaped molecules: Nonperiodic phase between fluid and dense solid*, Phys. Rev. B **46**, 26–39 (1992). DOI: 10.1103/physrevb.46.26.
- [52] K.M. Aoki, N. Ito, *Effect of size polydispersity on granular materials*, Phys. Rev. E **54**, 1990–1996 (1996). DOI: 10.1103/PhysRevE.54.1990.
- [53] J.A. Both, D.C. Hong, *Variational Approach to Hard Sphere Segregation under Gravity*, Phys. Rev. Lett. **88**, 124301 (2002). DOI: 10.1103/PhysRevLett.88.124301.
- [54] A.A. Berlin, L. Rothenburg, R.J. Bathurst, *Computer Simulation of Assemblies of Rigid Elastic Elliptic Particles*, Polym.-Plast. Technol. Eng. **35**, 605–648 (1996). DOI: 10.1080/03602559608000596.
- [55] B.J. Alder, T.E. Wainwright, *Studies in Molecular Dynamics. II. Behavior of a Small Number of Elastic Spheres*, J. Chem. Phys. **33**, 1439–1451 (1960). DOI: 10.1063/1.1731425.
- [56] W.G. Hoover, F.H. Ree, *Melting Transition and Communal Entropy for Hard Spheres*, J. Chem. Phys. **49**, 3609–3617 (1968). DOI: 10.1063/1.1670641.
- [57] B.J. Alder, W.G. Hoover, D.A. Young, *Studies in Molecular Dynamics. V. High-Density Equation of State and Entropy for Hard Disks and Spheres*, J. Chem. Phys. **49**, 3688 (1968). DOI: 10.1063/1.1670653.
- [58] J.A. Barker, D. Henderson, *Monte Carlo Values for the Radial Distribution Function of a System of Fluid Hard Spheres*, Mol. Phys. **21**, 187–191 (1971). DOI: 10.1080/00268977100101331.
- [59] D.J. Adams, *Chemical Potential of Hard Sphere Fluids by Monte Carlo Methods*, Mol. Phys. **28**, 1241–1252 (1974). DOI: 10.1080/00268977400102551.
- [60] L.V. Woodcock, *Hard-Sphere Fluid Equation of State*, J. Chem. Soc. Faraday Soc. II **72**, 731–735 (1976). DOI: 10.1039/F29767200731.
- [61] S. Labik, A. Malijevsky, *Monte Carlo Simulations of the Radial Distribution Function of Fluid Hard Spheres*, Mol. Phys. **42**, 739–744 (1981). DOI: 10.1080/00268978100100581.

- [62] J.J. Erpenbeck, W.W. Wood, *Molecular Dynamics Calculations of the Hard-Sphere Equation of State*, J. Stat. Phys. **35**, 321–340 (1984). DOI: 10.1007/BF01014387.
- [63] R. Car, *How hard spheres stack up*, Nature **385**, 115–116 (1997). DOI: 10.1038/385115a0.
- [64] W.W. Wood, *Monte Carlo calculations of the equation of state of systems of 12 and 48 hard circles*, Los Alamos Scientific Laboratory Report LA-2827 (1963).
- [65] J. Kolafa, M. Rottner, *Simulation-based equation of state of the hard disk fluid and prediction of higher-order virial coefficients*, Mol. Phys. **104**, 3435–3441 (2006). DOI: 10.1080/00268970600967963.
- [66] M. Khanpour, G.A. Parsafar, *New equations of state for hard disk fluid by asymptotic expansion method*, Fluid Phase Equilibria **262**, 157–160 (2007). DOI: 10.1016/j.fluid.2007.08.019.
- [67] K.W. Wojciechowski, A.C. Brańka, *Elastic moduli of a perfect hard disc crystal in two dimensions*, Phys. Lett. A **134**, 314–318 (1989). DOI: 10.1016/0375-9601(89)90642-7.
- [68] K.V. Tretiakov, K.W. Wojciechowski, *Poisson's ratio of simple planar 'isotropic' solids in two dimensions*, Phys. Stat. Solidi B **244**, 1038–1046 (2007). DOI: 10.1002/pssb.200572721.
- [69] L. Tonks, *The Complete Equation of State of One, Two and Three-Dimensional Gases of Hard Elastic Spheres*, Phys. Rev. **50**, 955–963 (1936). DOI: 10.1103/PhysRev.50.955.
- [70] A.C. Brańka, K.W. Wojciechowski, *Equation of state of planar hard molecular fluids; hard cyclic multimer system*, Chem. Phys. **181**, 29–38 (1994). DOI: 10.1016/0301-0104(94)85011-9.
- [71] K.W. Wojciechowski, D. Frenkel, A.C. Brańka, *Nonperiodic Solid Phase in a Two-Dimensional Hard-Dimer System*, Phys. Rev. Lett. **66**, 3168–3171 (1991). DOI: 10.1103/PhysRevLett.66.3168.
- [72] K.W. Wojciechowski, A.C. Brańka, D. Frenkel, *Monte Carlo simulations of a two-dimensional hard dimer system*, Phys. A **196**, 519–545 (1993). DOI: 10.1016/0378-4371(93)90033-Z.
- [73] K.V. Tretiakov, K.W. Wojciechowski, *Elastic properties of the degenerate crystalline phase of two-dimensional hard dimers*, J. Non-Cryst. Solids **352**, 4221–4228 (2006). DOI: 10.1016/j.jnoncrsol.2006.08.004.

- [74] K.W. Wojciechowski, *Non-chiral, molecular model of negative Poisson ratio in two dimensions*, J. Phys. A: Mathematical and General **36**, 11765 (2003). DOI: 10.1088/0305-4470/36/47/005.
- [75] A.C. Brańka, K.W. Wojciechowski, *Rotational Phase Transition and Melting in a Two-Dimensional Hard-Cyclic-Tetramer System*, Phys. Rev. Lett. **50**, 846–849 (1983). DOI: 10.1103/PhysRevLett.50.846.
- [76] K.V. Tretiakov, *Negative Poisson's ratio of two-dimensional hard cyclic tetramers*, J. Non-Crystal. Sol. **355**, 1435–1438 (2009). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2009.05.043.
- [77] A.C. Brańka, K.W. Wojciechowski, *Rotational phase transitions and melting in a 2D system of hard cyclic pentamers*, Phys. Lett. A **101**, 349–352 (1984). DOI: 10.1016/0375-9601(84)90854-5.
- [78] K.W. Wojciechowski, *Hard star-shaped bodies and Monte Carlo simulations*, J. Chem. Phys. **94**, 4099–4100 (1991). DOI: 10.1063/1.460642.
- [79] A.C. Brańka, K.W. Wojciechowski, *Monte Carlo simulation of hard cyclic pentamers in two dimensions*, Mol. Phys. **72**, 941–953 (1991). DOI: 10.1080/00268979100100661.
- [80] A.C. Brańka, K.W. Wojciechowski, *Monte Carlo simulations of hard cyclic pentamers in two dimensions. Translational-rotational coupling in the orientationally disordered phase*, Mol. Phys. **78**, 1513–1526 (1993). DOI: 10.1080/00268979300100991.
- [81] K.W. Wojciechowski, K.V. Tretiakov, *Elastic Constants of Dense Crystalline Phases of Two-Dimensional Hard Cyclic Heptamers*, Comput. Methods Sci. Technol. **6**, 101–119 (2000). DOI: 10.12921/cmst.2000.06.01.101-119.
- [82] K.V. Tretiakov, K.W. Wojciechowski, *Elastic Properties of the Rectangular Crystalline Phase of Planar Hard Cyclic Pentamers*, Task Q. **5**, 331 (2001).
- [83] K.V. Tretiakov, K.W. Wojciechowski, *Orientalional phase transition between hexagonal solids in planar systems of hard cyclic pentamers and heptamers*, J. Phys. Condens. Matter. **14**, 1261–1273 (2002). DOI: 10.1088/0953-8984/14/6/313.
- [84] K.W. Wojciechowski, K.V. Tretiakov, M. Kowalik, *Elastic properties of dense solid phases of hard cyclic pentamers and heptamers in two dimensions*, Phys. Rev. E **67**, 036121 (2003). DOI: 10.1103/PhysRevE.67.036121.

- [85] K.W. Wojciechowski, A.C. Brańka, M. Parrinello, *Monte Carlo study of the phase diagram of a two dimensional system of hard cyclic hexamers*, *Mol. Phys.* **53**, 1541–1545 (1984). DOI: 10.1080/00268978400103171.
- [86] K.W. Wojciechowski, *Two-dimensional isotropic system with a negative poisson ratio*, *Phys. Lett. A* **137**, 60–64 (1989). DOI: 10.1016/0375-9601(89)90971-7.
- [87] K.W. Wojciechowski, A.C. Brańka, *Negative Poisson ratio in a two-dimensional "isotropic" solid*, *Phys. Rev. A* **40**, 7222–7225 (1989). DOI: 10.1103/physreva.40.7222.
- [88] K.V. Tretiakov, K.W. Wojciechowski, *Monte Carlo simulation of two-dimensional hard body systems with extreme values of the Poisson's ratio*, *Phys. Stat. Solidi B* **242**, 730–741 (2005). DOI: 10.1002/pssb.200460390.
- [89] R.L. Smith, G.E. Sandland, *An accurate method of determining the hardness of metals, with particular reference to those of a high degree of hardness*, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers* **1**, 623–641 (1922).
- [90] S.P. Rockwell, *Testing metals for hardness*, *Transactions of the American Society for Steel Treating* **2**, 1013–1033 (1922).
- [91] V.E. Lysaght, *Indentation Hardness Testing*, Reinhold Publishing Corp., New York (1949).
- [92] J. Iñes-Mullol, D.K. Schwartz, *Shear-induced molecular precession in a hexatic Langmuir monolayer*, *Nature* **410**, 348–351 (2001). DOI: 10.1038/35066539.
- [93] C.A. Widrig, C.A. Alves, M.D. Porter, *Scanning tunneling microscopy of ethanethiolate and normal-octadecanethiolate monolayers spontaneously adsorbed at gold surfaces*, *J. American Chem. Soc.* **113**, 2805–2810 (1991). DOI: 10.1021/ja00008a001.
- [94] K.W. Wojciechowski, *Remarks on "Poisson Ratio beyond the Limits of the Elasticity Theory"*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 1819–1820 (2003). DOI: 10.1143/jpsj.72.1819.
- [95] R.F. Almgren, *An isotropic three-dimensional structure with Poisson's ratio = -1*, *J. Elasticity* **15**, 427–430 (1985). DOI: 10.1007/BF00042531.
- [96] I. Shufrin, E. Pasternak, A.V. Dyskin, *Planar isotropic structures with negative Poisson's ratio*, *Int. J. Sol. Struct.* **49**, 2239–2253 (2012). DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2012.04.022.
- [97] M.P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford (1996).

- [98] D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications*, Academic Press, Elsevier, 2ed. (2002).
- [99] M. Parrinello, A. Rahman, *Crystal Structure and Pair Potentials: A Molecular-Dynamics Study*, Phys. Rev. Lett. **45**, 1196 (1980). DOI: 10.1103/PhysRevLett.45.1196.
- [100] M. Parrinello, A. Rahman, *Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method*, J. Appl. Phys. **52**, 7182 (1981). DOI: 10.1063/1.328693.
- [101] M. Parrinello, A. Rahman, *Strain fluctuations and elastic constants*, J. Chem. Phys. **76**, 2662 (1982). DOI: 10.1063/1.443248.
- [102] K.W. Wojciechowski, K.V. Tretyakov, *Computer simulation of elastic properties of solids under pressure*, Comput. Phys. Communic. **121-122**, 528–530 (1999). DOI: 10.1016/S0010-4655(99)00398-7.
- [103] I.E. Berinskii, *Elastic networks to model auxetic properties of cellular materials*, Int. J. Mech. Sci. **115-116**, 481–488 (2016). DOI: 10.1016/j.ijmecsci.2016.07.038.
- [104] I.E. Berinskii, H. Altenbach, *In-plane and out-of-plane elastic properties of two-dimensional single crystal*, Acta Mech. **228**, 683–691 (2017). DOI: 10.1007/s00707-016-1732-0.
- [105] I.E. Berinskii, *In-plane elastic properties of auxetic multilattices*, Smart Mater. Struct. **27**, 075012 (2018). DOI: 10.1088/1361-665X/aac292.
- [106] B. Lautrup, *Physics of Continuous Matter, Exotic and Everyday Phenomena in the Macroscopic World*, IOP, Bristol (2005).
- [107] K.W. Wojciechowski, *Negative Poisson ratios at negative pressures*, Mol. Phys. Rep. **10**, 129–136 (1995).
- [108] J.H. Weiner, *Statistical Mechanics of Elasticity*, Wiley, New York (1983).
- [109] Ch. Kittel, *Wstęp do fizyki ciała stałego*, PWN, Warszawa (1999).
- [110] S.M. Ulam, *Adventures of a mathematician*, Charles Scribner's Sons, New York (1976).
- [111] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Teller, E. Teller, *Equation of State Calculations by Fast Computing Machines*, J. Chem. Phys. **21**, 1087–1092 (1953). DOI: 10.1063/1.1699114.
- [112] D. Frenkel, *Advanced Monte Carlo Techniques in Computer Simulation in Chemical Physics*, Eds. M.P. Allen, D.J. Tildesley, Kluwer Amsterdam (1993).

- [113] W.W. Wood, *Monte Carlo Calculations for Hard Disks in the Isothermal-Isobaric Ensemble*, J. Chem. Phys. **48**, 415–434 (1968). DOI: 10.1063/1.1667938.
- [114] I.R. McDonald, *NpT-ensemble Monte Carlo calculations for binary liquid mixtures*, Mol. Phys. **23**, 41–58 (1972). DOI: 10.1080/00268977200100031.
- [115] T.L. Hill, *Statistical Mechanics*, McGraw-Hill Book Co., New York (1956).
- [116] S. Nose, M.L. Klein, *Constant pressure molecular dynamics for molecular systems*, Mol. Phys. **50**, 1055–1076 (1983). DOI: 10.1080/00268978300102851.
- [117] D.C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals*, Wiley, New York (1972).
- [118] R. Kubo, *Thermodynamics: an advanced course with problems and solutions*, Wiley, New York (1968).
- [119] S.P. Tokmakova, *Stereographic projections of Poisson's ratio in auxetic crystals*, Phys. Stat. Solidi B **242**, 721–729 (2005). DOI: 10.1002/pssb.200460389.
- [120] T.H.K. Barron, T.G. Gibbons, R.W. Munn, *Thermodynamics of internal strain in perfect crystals*, J. Phys. C: Solid State Physics **4**, 2805 (1971). DOI: 10.1088/0022-3719/4/17/013.
- [121] D. Frenkel, A.J.C. Ladd, *New Monte Carlo method to compute the free energy of arbitrary solids. Application to the fcc and hcp phases of hard spheres*, J. Chem. Phys. **81**, 3188–3193 (1984). DOI: 10.1063/1.448024.
- [122] J.A. Barker, *Lattice Theories of the Liquid State*, Pergamon Press, Oxford (1963).
- [123] F.H. Stillinger, E.A. DiMarzio, R.I. Kornegay, *Systematic Approach to Explanation of the Rigid Disk Phase Transition*, J. Chem. Phys. **40**, 1564–1576 (1964). DOI: 10.1063/1.1725362.
- [124] W.G. Hoover, W.T. Ashurst, R. Grover, *Exact Dynamical Basis for a Fluctuating Cell Model*, J. Chem. Phys. **57**, 1259–1262 (1972). DOI: 10.1063/1.1678384.
- [125] W.G. Hoover, N.E. Hoover, K. Hanson, *Exact hard-disk free volumes*, J. Chem. Phys. **70**, 1837–1844 (1979). DOI: 10.1063/1.437660.
- [126] K.W. Wojciechowski, A.C. Brańka, *Orientational phase transition in a two-dimensional system of hard cyclic hexamers; Free volume approximation*, J. Phys. Chem. Solids **45**, 913–916 (1984). DOI: 10.1016/0022-3697(84)90133-1.
- [127] K.W. Wojciechowski, *Solid phases of two-dimensional hard dumb-bells in the free volume approximation: Crystal-aperiodic-solid phase transition*, Phys. Lett. A **122**, 377–380 (1987). DOI: 10.1016/0375-9601(87)90846-2.

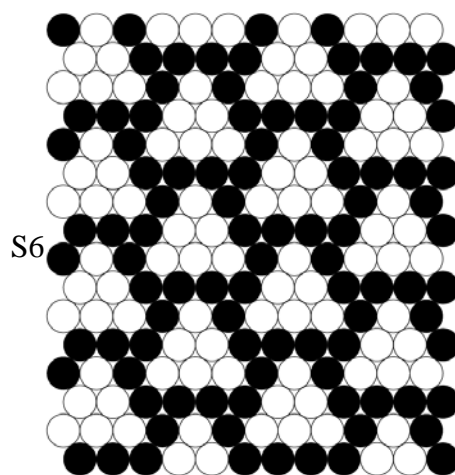
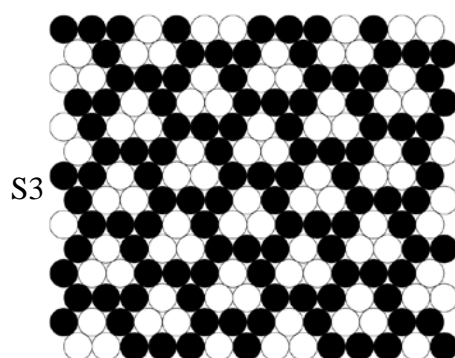
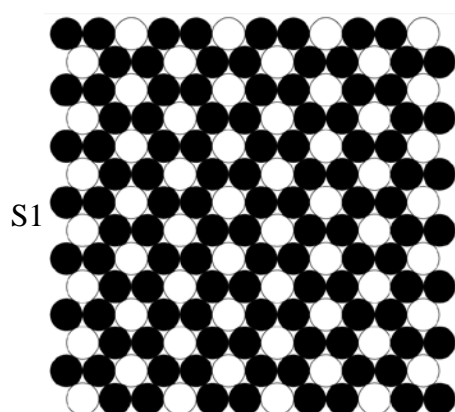
- [128] M.P. Taylor, R. Hentschke, J. Herzfeld, *Theory of ordered phases in a system of parallel hard spherocylinders*, Phys. Rev. Lett **62**, 800–803 (1989). DOI: 10.1103/PhysRevLett.62.800.
- [129] K.W. Wojciechowski, *Entropy driven demixing: why?*, Phys. A **232**, 723–736 (1996). DOI: 10.1016/0378-4371(96)00180-X.
- [130] M. Schmidt, H. Lowen, *Phase diagram of hard spheres confined between two parallel plates*, Phys. Rev. E **55**, 7228–7241 (1997). DOI: 10.1103/PhysRevE.55.7228.
- [131] F.H. Stillinger, Z.W. Salsburg, *Elasticity in Rigid-Disk and -Sphere Crystals*, J. Chem Phys. **46**, 3962–3975 (1967). DOI: 10.1063/1.1840472.
- [132] D. Frenkel, A.J.C. Ladd, *Elastic constants of hard-sphere crystals*, Phys. Rev. Lett. **59**, 1169 (1987). DOI: 10.1103/PhysRevLett.59.1169.
- [133] K.W. Wojciechowski, *Elastic constants of the hard disk system in the self-consistent free volume approximation*, Mol. Phys. **72**, 955–959 (1991). DOI: 10.1080/00268979100100671.
- [134] M. Matsumoto, T. Nishimura, *Mersenne twister: A 623-dimensionally equidistributed uniform pseudo-random number generator*, J. ACM Trans. Mod. and Comp. Sim. **8**, 3–30 (1998). DOI: 10.1145/272991.272995.
- [135] P. Piterański, J. Małecki, W. Kuczyński, K.W. Wojciechowski, *A hard-disc system, an experimental model*, Phil. Mag. A **37**, 107–115 (1978). DOI: 10.1080/01418617808239165.
- [136] M. Bilski, *A new, effective method for computing the interaction potential of hard cyclic multimer systems*, Task Q. **19**, 5–13 (2015). DOI: 10.17466/tq2015/19.1/a.
- [137] M. Engel, J.A. Anderson, S.C. Glotzer, M. Isobe, E.P. Bernard, W. Krauth, *Hard-disk equation of state: First-order liquid-hexatic transition in two dimensions with three simulation methods*, Phys. Rev. E **87**, 042134 (2013). DOI: 10.1103/PhysRevE.87.042134.
- [138] A.P. Boreisi, R.J. Schmidt, O.M. Sidebottom, *Advanced Mechanics of Materials*, Strain **29**, 141–142 (1993). DOI: 10.1111/j.1475-1305.1993.tb00852.x.
- [139] J.R. Turner, *Contact on a transversely isotropic half-space, or between two transversely isotropic bodies*, Int. J. Sol. Struct. **16**, 409–419 (1980). DOI: 10.1016/0020-7683(80)90039-6.

- [140] M. Bilski, K.W. Wojciechowski, *Tailoring Poisson's ratio by introducing auxetic layers*, Phys. Stat. Solidi B **253**, 1318–1323 (2016). DOI: 10.1002/pssb.201600140.
- [141] K.V. Tretiakov, P.M. Pięłowski, J.W. Narojczyk, M. Bilski, K.W. Wojciechowski, *High Partial Auxeticity Induced by Nanochannels in [111]-Direction in a Simple Model with Yukawa Interactions*, Materials **11**, 2550 (2018). DOI: 10.3390/ma11122550.
- [142] J.W. Narojczyk, K.W. Wojciechowski, K.V. Tretiakov, J. Smardzewski, F. Scarpa, P.M. Pięłowski, M. Kowalik, A.R. Imre, M. Bilski, *Auxetic Properties of a f.c.c. Crystal of Hard Spheres with an Array of [001]-Nanochannels Filled by Hard Spheres of Another Diameter*, Phys. Stat. Solidi B **256**, 1800611 (2019). DOI: 10.1002/pssb.201970012.
- [143] K.V. Tretiakov, M. Bilski, K.W. Wojciechowski, *Maximum Poisson's Ratios in Planar Isotropic Crystals of Binary Hard Discs at High Pressures*, Phys. Stat. Solidi B **254**, 1700543 (2017). DOI: 10.1002/pssb.201700543.
- [144] K.V. Tretiakov, K.W. Wojciechowski, *Elasticity of two-dimensional crystals of polydisperse hard disks near close packing: Surprising behavior of the Poisson's ratio*, J. Chem. Phys. **136**, 204506 (2012). DOI: 10.1063/1.4722100.
- [145] K.W. Wojciechowski, J.W. Narojczyk, *Influence of disorder on the Poisson's ratio of static solids in two dimensions*, Rev. Adv. Mat. Sci. **12**, 120–126 (2006).
- [146] K.W. Wojciechowski, K.V. Tretiakov, A.C. Brańka, M. Kowalik, *Elastic properties of two-dimensional hard disks in the close-packing limit*, J. Chem. Phys. **119**, 939 (2003). DOI: 10.1063/1.1577531.

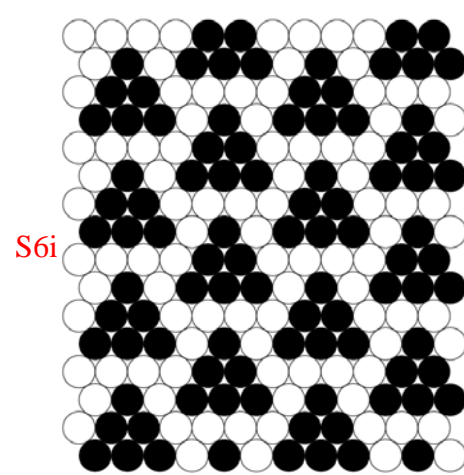
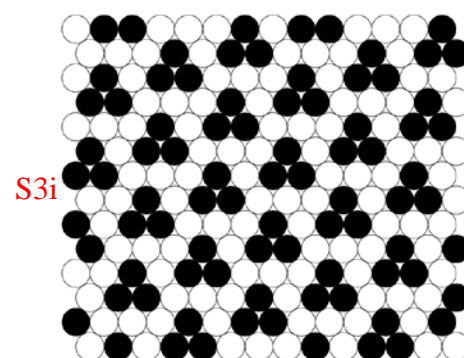
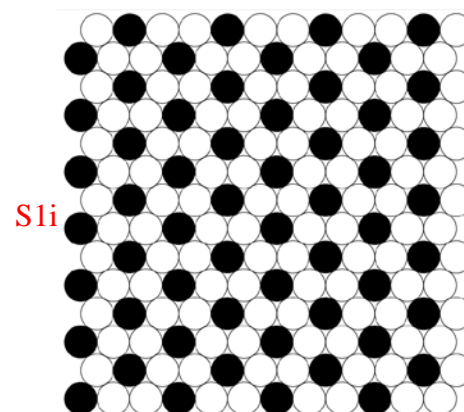
DODATEK

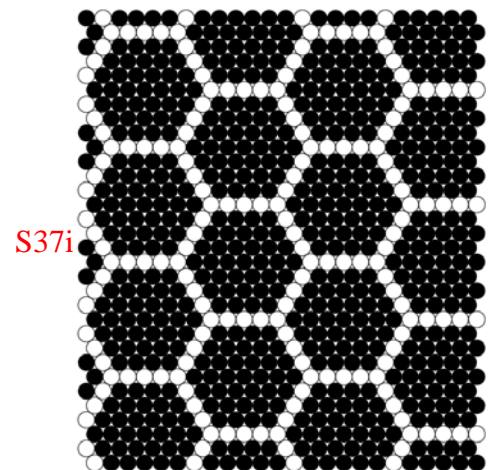
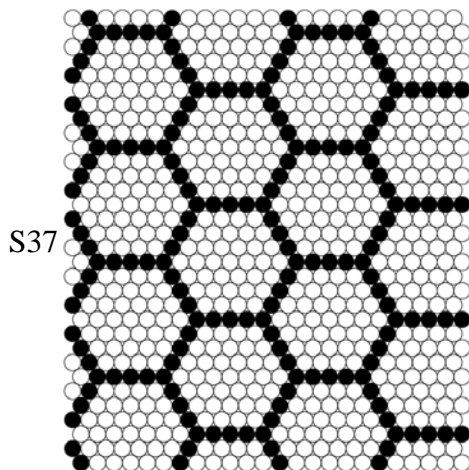
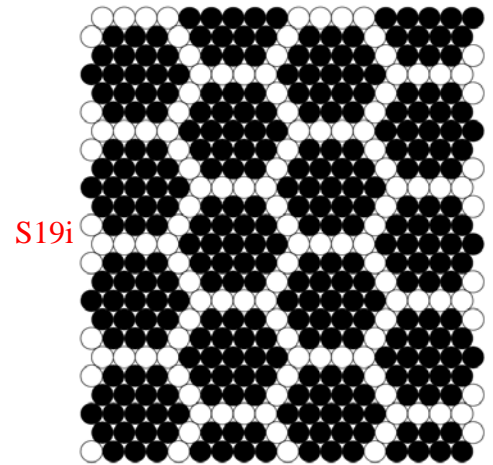
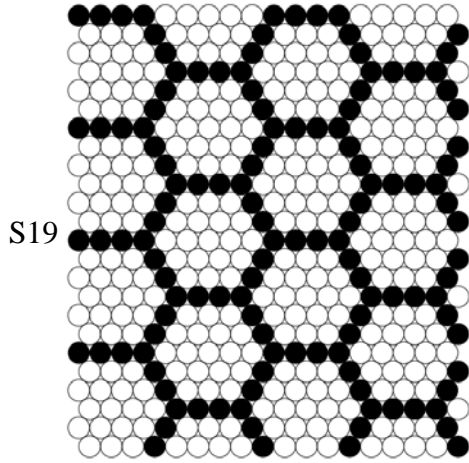
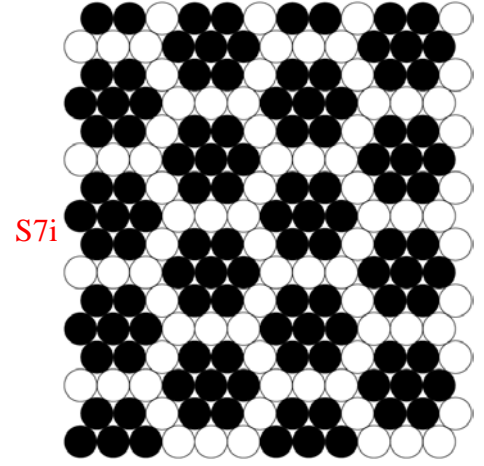
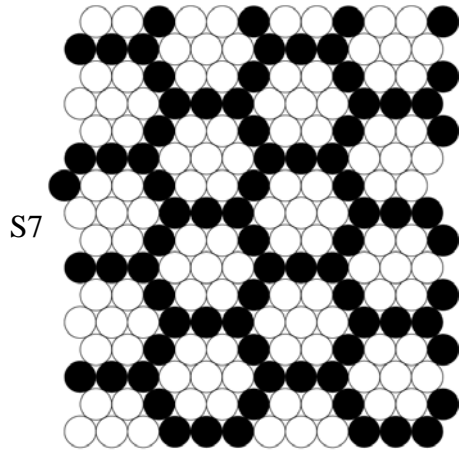
Poniżej znaleźć można pełen wykaz izotropowych struktur binarnych HD, omawianych w rozdziale 5.

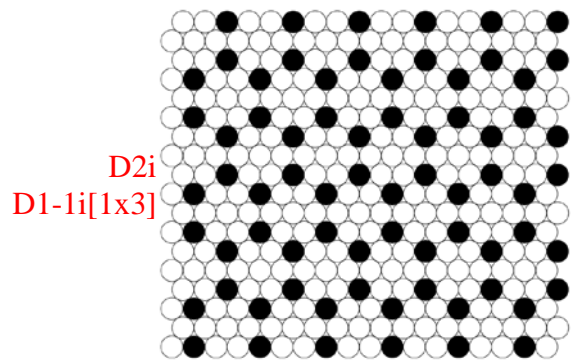
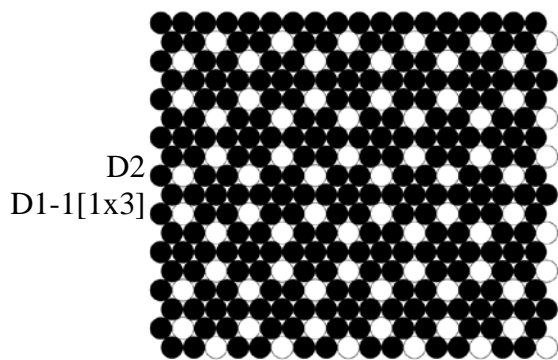
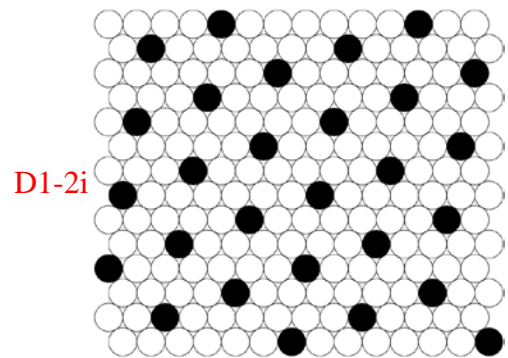
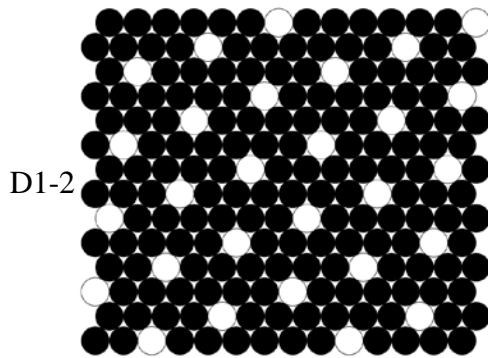
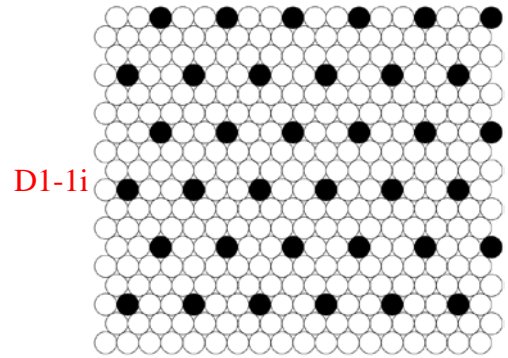
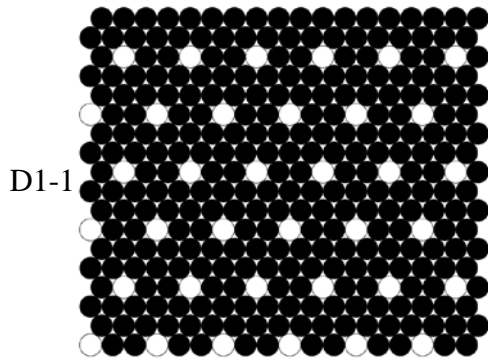
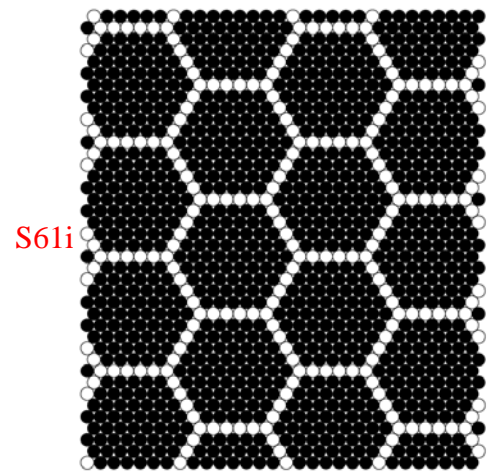
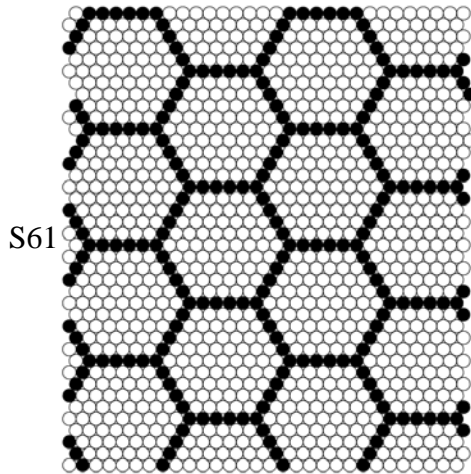
Struktury

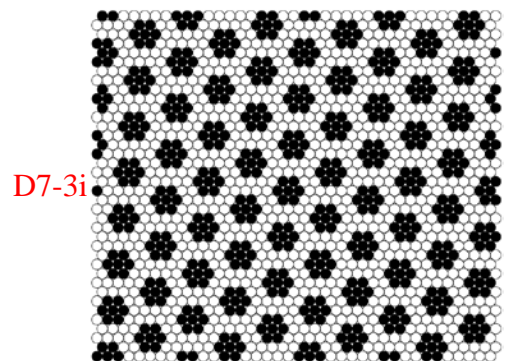
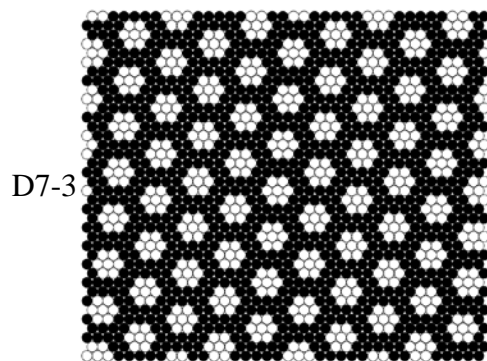
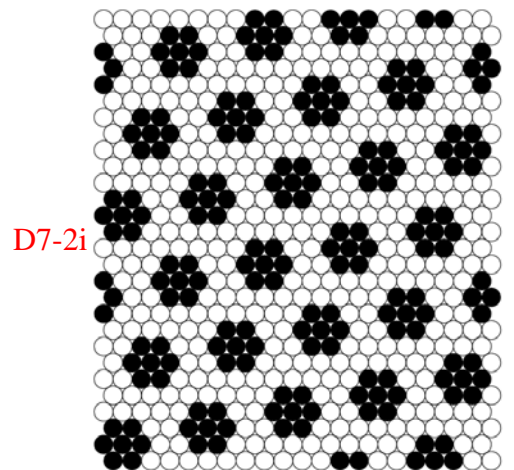
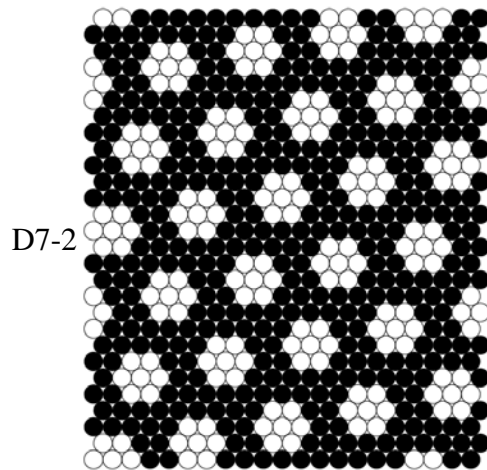
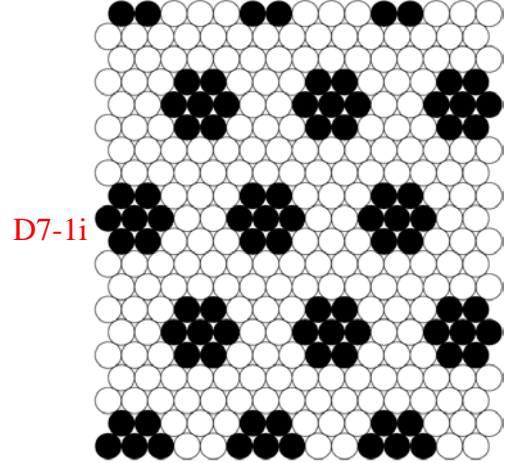
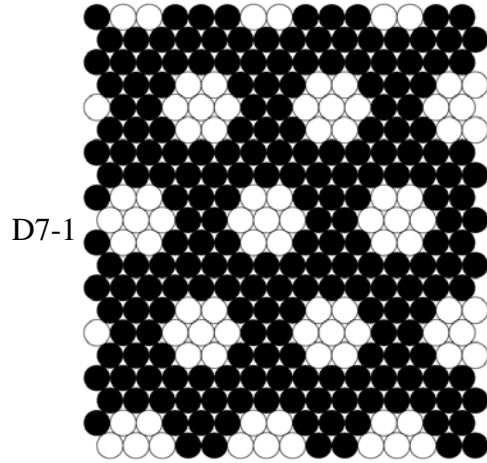


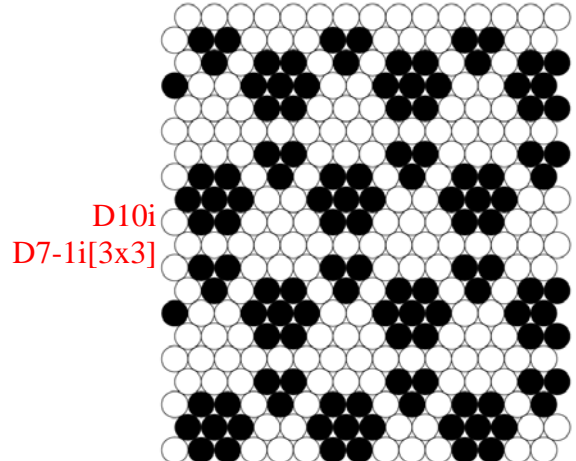
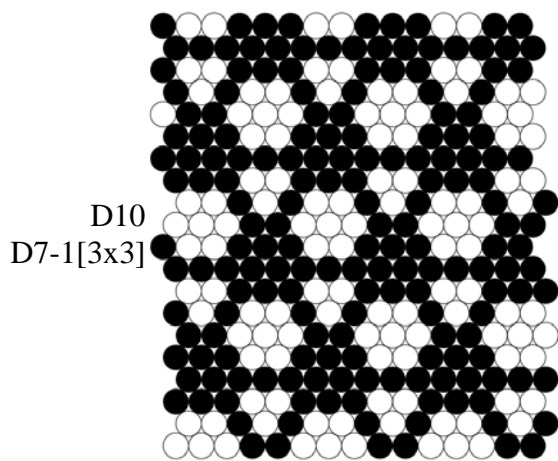
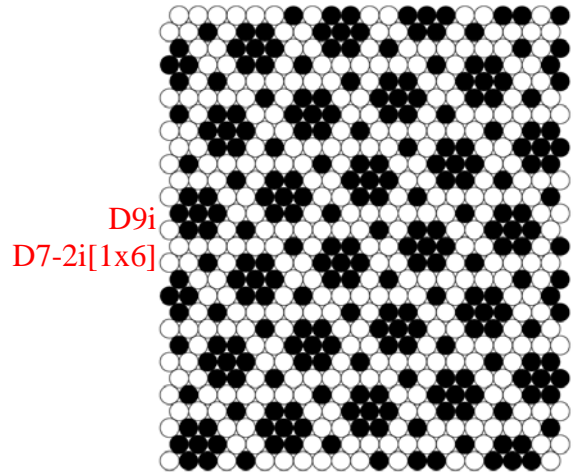
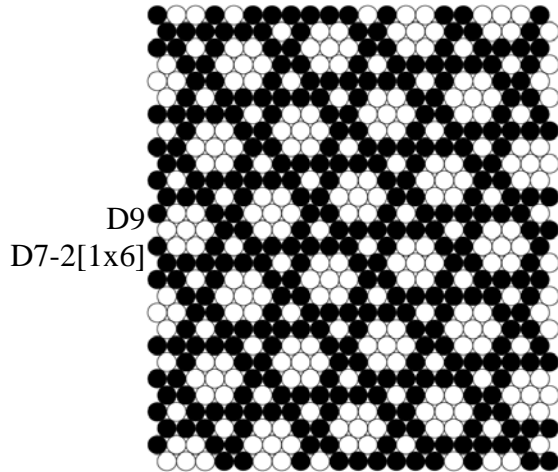
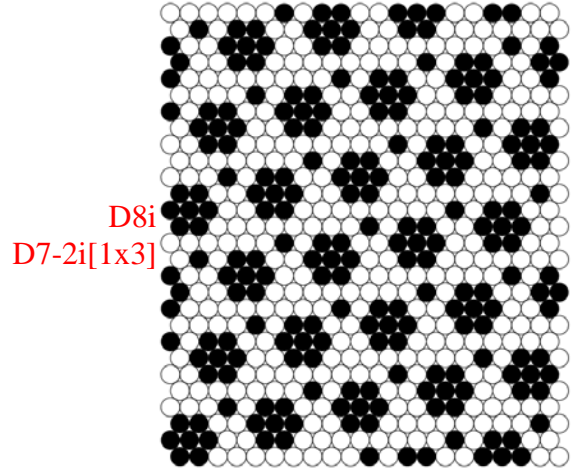
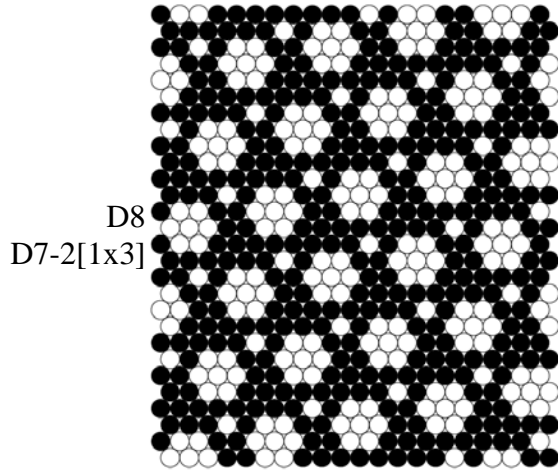
Struktury „odwrotne”

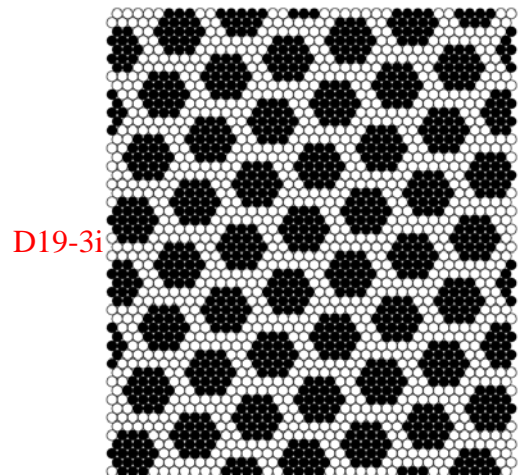
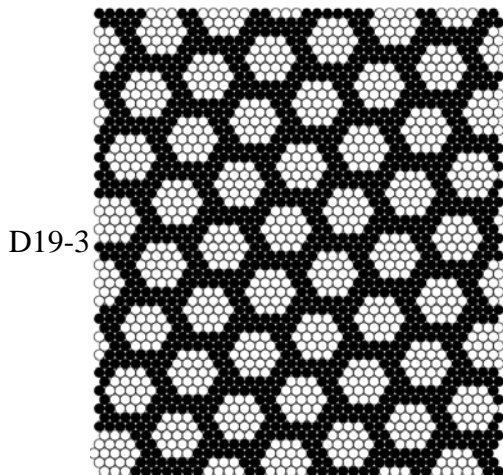
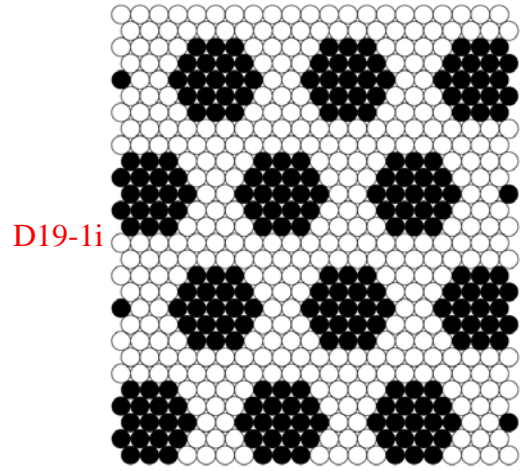
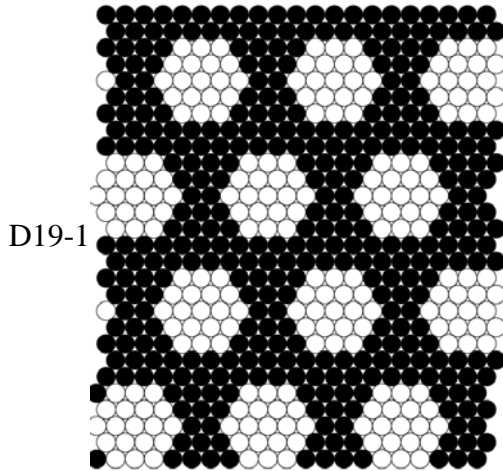
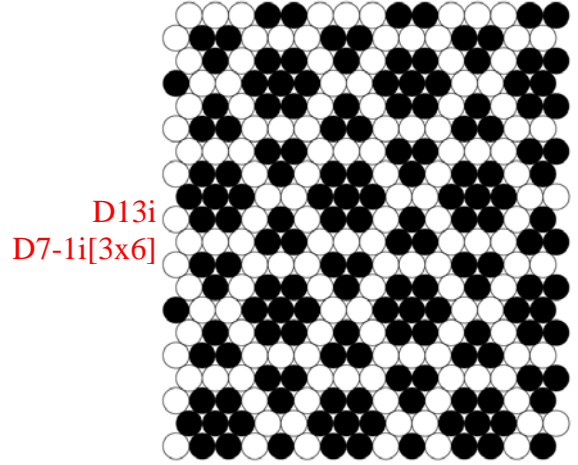
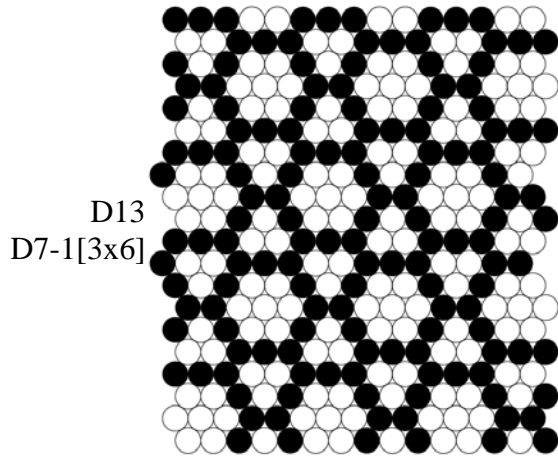


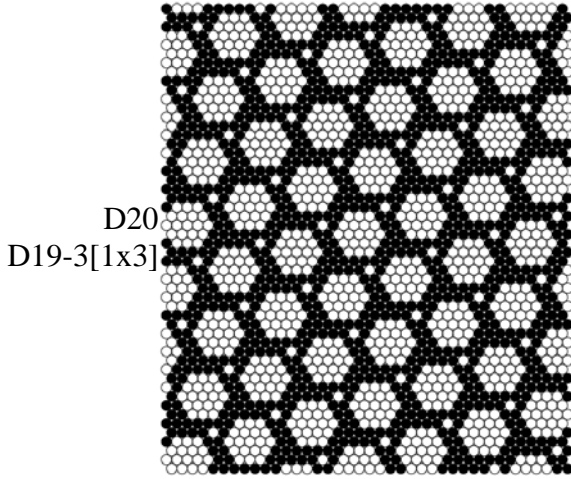




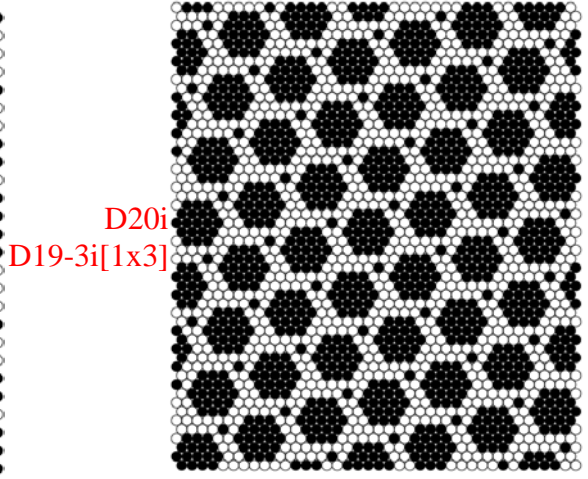




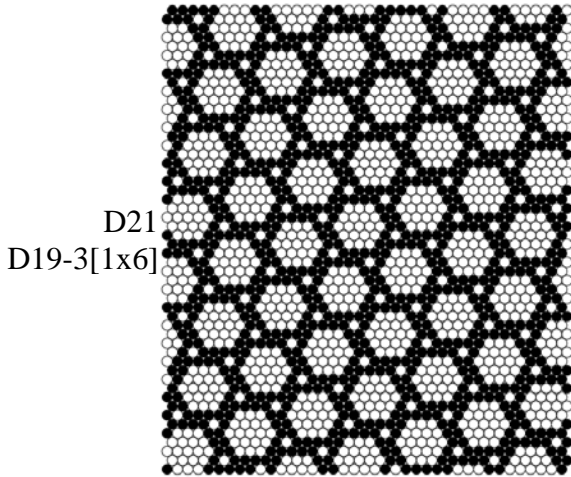




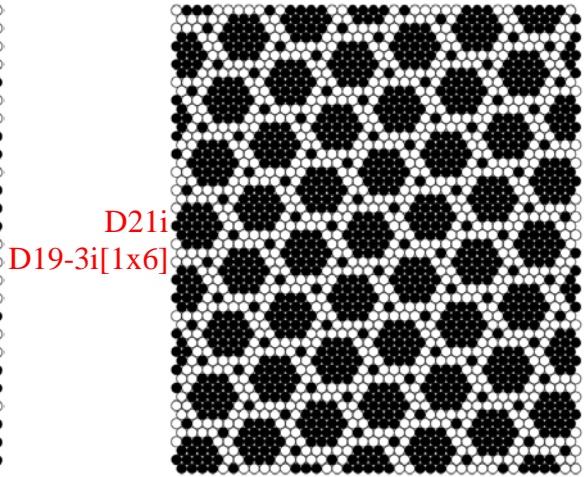
D20
D19-3[1x3]



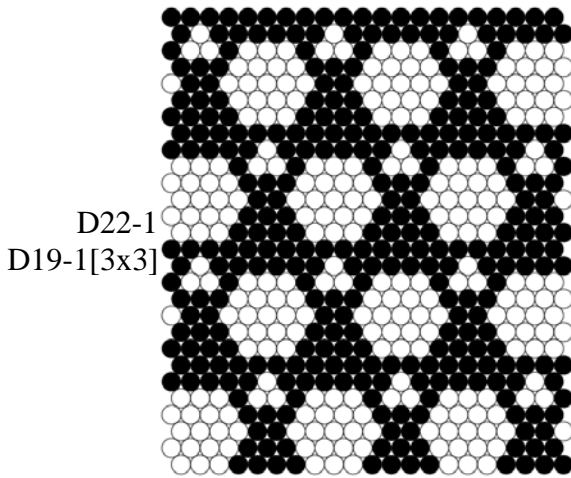
D20i
D19-3i[1x3]



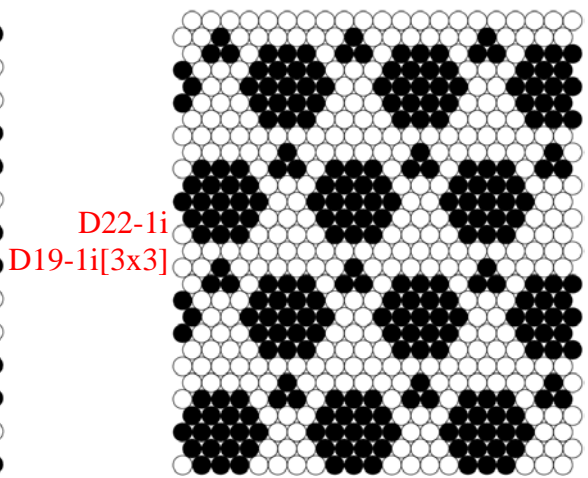
D21
D19-3[1x6]



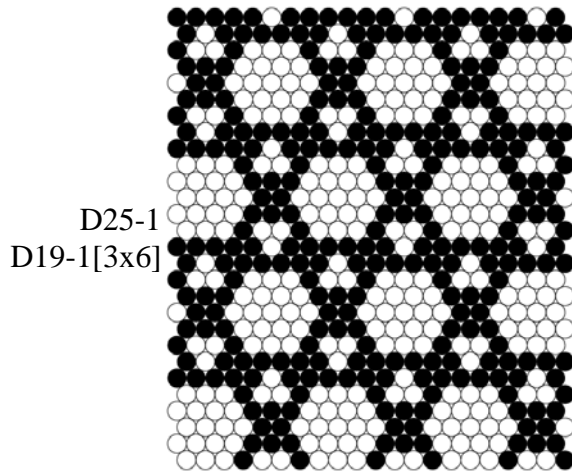
D21i
D19-3i[1x6]



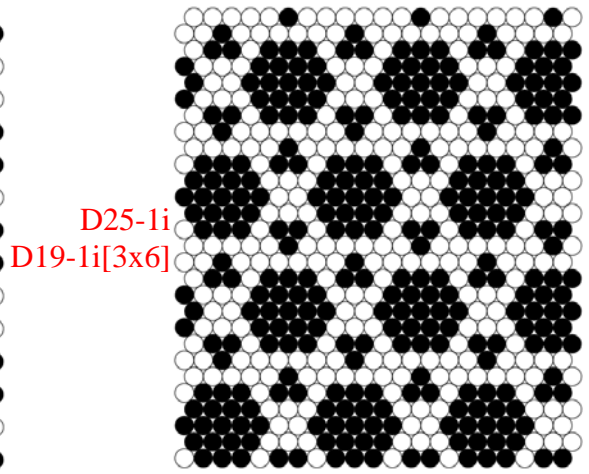
D22-1
D19-1[3x3]



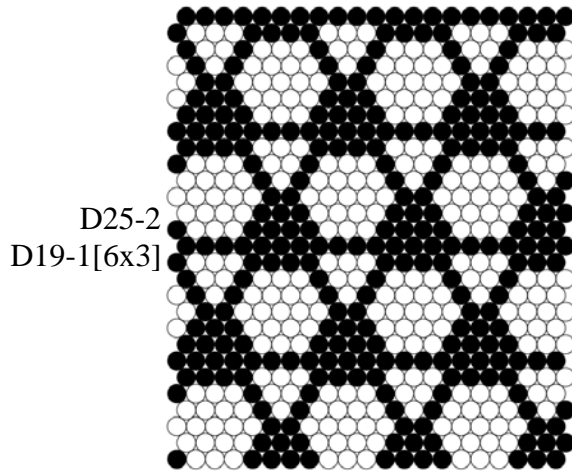
D22-1i
D19-1i[3x3]



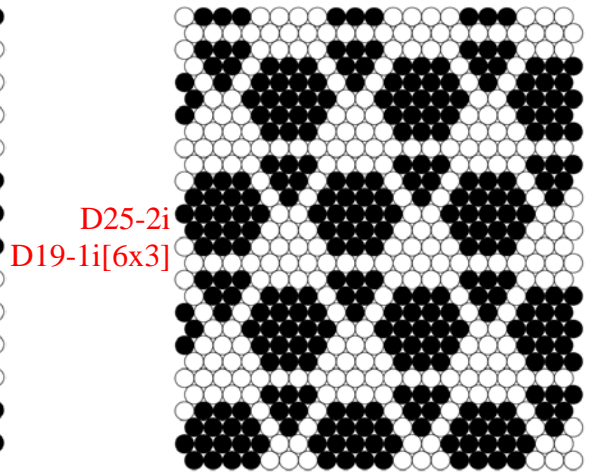
D25-1
D19-1[3x6]



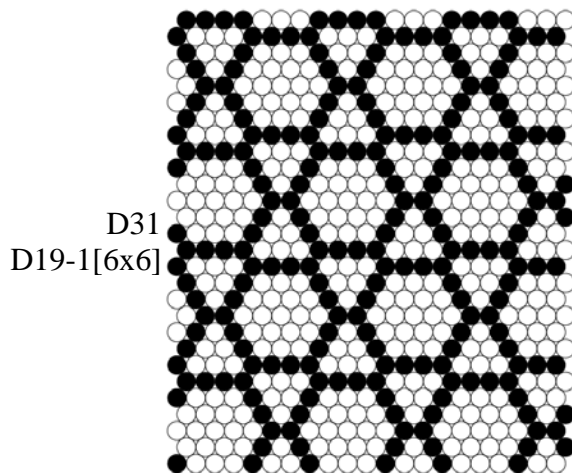
D25-1i
D19-1i[3x6]



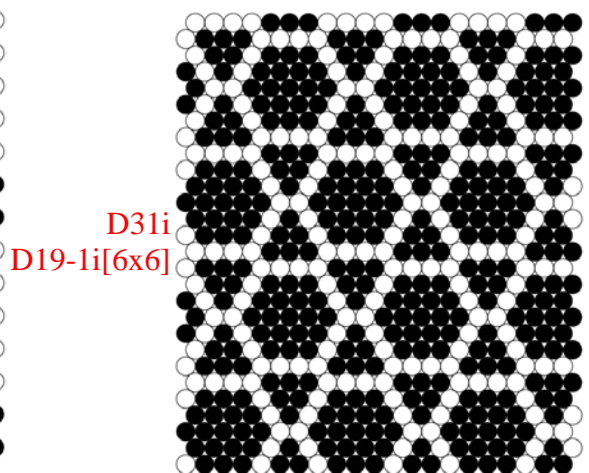
D25-2
D19-1[6x3]



D25-2i
D19-1i[6x3]



D31
D19-1[6x6]



D31i
D19-1i[6x6]