



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ - ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ - ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ ΜΕ ΤΙΤΛΟ:

ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ – ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΩΝ, ΔΟΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ, ΚΑΘΩΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΜΗΧΑΝΙΣΜΩΝ ΕΠΙΔΙΑΛΥΤΩΣΗΣ ΙΟΝΤΩΝ SCN^- ΣΕ ΜΙΚΤΟΥΣ ΥΓΡΟΥΣ ΔΙΑΛΥΤΕΣ N,N-ΔΙΜΕΘΥΛΟΦΟΡΜΑΜΙΔΙΟΥ – ΥΔΑΤΟΣ.

ΥΠΟΒΛΗΘΕΙΣΑ ΥΠΟ

ΗΛΙΑ ΚΑΡΒΟΥΝΗ

ΧΗΜΙΚΟΥ

ΜΕΛΗ ΤΡΙΜΕΛΟΥΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ

ΙΩΑΝΝΗΣ ΣΚΑΡΜΟΥΤΣΟΣ – ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ – ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ – Π.Ι. [ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ]

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΒΛΑΧΟΣ – ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ – ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ – Π.Ι.

ΑΓΓΕΛΟΣ ΚΑΛΑΜΠΟΥΝΙΑΣ – ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ – ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ – Π.Ι.

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 2024



UNIVERSITY OF IOANNINA – SCHOOL OF SCIENCES – DEPARTMENT OF CHEMISTRY

MASTER'S THESIS WITH TITLE:

THEORETICAL – COMPUTATIONAL STUDY OF THE THERMODYNAMIC, STRUCTURAL AND DYNAMIC PROPERTIES, AS WELL AS OF THE SOLVATION MECHANISMS OF SCN^- IONS IN MIXED N,N-DIMETHYLFORMAMIDE – WATER LIQUID SOLVENTS.

SUBMITTED BY

ILIAS KARVOUNIS

CHEMIST

MEMBERS OF THE THREE-MEMBER COMMITTEE

IOANNIS SKARMOUTSOS – ASSISTANT PROFESSOR – DEPARTMENT OF CHEMISTRY – UoI [SUPERVISOR]

CONSTANTINOS VLAHOS – PROFESSOR – DEPARTMENT OF CHEMISTRY – UoI

AGGELOS KALAMPOUNIAS – ASSOCIATE PROFESSOR – DEPARTMENT OF CHEMISTRY – UoI

IOANNINA, 2024

Στην οικογένειά μου

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών (Κατεύθυνση 2: Χημεία, φυσικοχημεία και τεχνολογία υλικών – Επιστημολογία) του τμήματος χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Υλοποιήθηκε στον τομέα φυσικοχημείας υπό την επίβλεψη του επίκουρου καθηγητή κ. Ιωάννη Σκαρμούτσου κατά την περίοδο Οκτωβρίου 2022 – Σεπτεμβρίου 2024. Πραγματεύεται τη θεωρητική – υπολογιστική μελέτη των θερμοδυναμικών, δομικών και δυναμικών ιδιοτήτων, καθώς και των μηχανισμών επιδιαλύτωσης των ιόντων SCN⁻ σε μικτούς υγρούς διαλύτες N,N-Διμεθυλοφορμαμίδιου – Ύδατος.

Στο σημείο αυτό – και ευρισκόμενος ένα σκαλοπάτι πριν τη λήψη του διπλώματος μεταπτυχιακών σπουδών και ατενίζοντας με αισιοδοξία το ακαδημαϊκό μου μέλλον – θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλο το διδακτικό και εργαστηριακό προσωπικό του τμήματος για τις γνώσεις που μου μετέδωσαν και ιδιαίτερα τον επιβλέποντά μου, κ. Ιωάννη Σκαρμούτσο τόσο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε όσο και για την συνεργασία που είχαμε τα τελευταία δύο χρόνια και την υπομονή του να απαντάει στις αμέτρητες απορίες μου. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω, αφενός τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Άγγελο Καλαμπούνια για την προθυμία του να αποτελέσει μέλος της τριμελούς επιτροπής της διατριβής μου και αφετέρου τον καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Βλάχο και τον υποψήφιο διδάκτορα κ. Χρήστο Γιολδάση τόσο για τις συμβουλές τους όσο και για κάλο κλίμα που διατηρούν στην ομάδα των μοριακών προσομοιώσεων.

Επίσης, οφείλω ένα μεγάλο «ευχαριστώ» στους γονείς μου (και δη στη μητέρα μου). Όχι επειδή με κάνουν κάθε μέρα καλύτερο επιστήμονα (καλύτερο επιστήμονα με κάνουν οι άνθρωποι της προηγούμενης παραγράφου), αλλά επειδή με κάνουν κάθε μέρα καλύτερο άνθρωπο. Επειδή με εμπότισαν με τις αξίες της εντιμότητας, της αλληλεγγύης και της δικαιοσύνης. Με αξίες που σπανίζουν – αν όχι εκλείπουν – στην εποχή μας.

Τέλος, δεν γίνεται να μην αναφέρω τον άνθρωπο που με καταλαβαίνει καλύτερα από τους περισσότερους. Τον άνθρωπο που δίνει τον δικό του αγώνα στον «ακαδημαϊκό στίβο». Τον αγώνα της αριστείας και της διάκρισης. Τον αδερφό μου. Του εύχομαι να αρχικά να φτάσει και έπειτα να ξεπεράσει τους στόχους του!

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1 – ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΤΗΣ ΥΓΡΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΤΗΣ ΥΛΗΣ	1
1.1 – Στατιστική θερμοδυναμική.....	2
1.2 – Στατιστική θερμοδυναμική υπό την κλασική προσέγγιση	5
1.3 – Διαμοριακές αλληλεπιδράσεις.....	7
1.3.1 – Ατομικά συστήματα.....	7
1.3.2 – Μοριακά συστήματα	9
1.3.3 – Πεδία δυνάμεων.....	11
2 – ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΜΟΡΙΑΚΕΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ	13
2.1 – Οι κατηγορίες των μοριακών προσομοιώσεων	14
2.1.1 – Κατηγοριοποίηση μοριακών προσομοιώσεων με βάση την χρονική και χωρική κλίμακα του υπό μελέτη συστήματος	14
2.1.2 – Κατηγοριοποίηση των μοριακών προσομοιώσεων με βάση τον τρόπο με τον οποίο πραγματοποιείται η προσομοίωση	16
2.2 – Προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής	17
2.3 – Αριθμητική επίλυση των εξισώσεων κίνησης στην μοριακή δυναμική	20
2.3.1 – Αριθμητική επίλυση των εξισώσεων κίνησης έχοντας περιορισμούς	22
2.3.2 – Αριθμητική επίλυση των εξισώσεων κίνησης για άκαμπτα μόρια	24
2.4 – Παραδοχές στις μοριακές προσομοιώσεις.....	29
2.4.1 – Εργονδικότητα.....	29
2.4.2 – Περιοδικές οριακές συνθήκες	30
2.4.3 – Ακτίνα αποκοπής και υπολογισμός δυναμικής ενέργειας	31
2.5 – Προσομοίωση σε στατιστικά σύνολα εκτός του μικροκανονικού στατιστικού συνόλου	34
2.5.1 – Προσομοίωση στο NVT στατιστικό σύνολο.....	34
2.5.2 – Προσομοίωση στο NPT στατιστικό σύνολο	35
2.5.3 – Θερμοστάτες και βαροστάτες στις προσομοιώσεις άκαμπτων μορίων	37
2.6 – Ιδιότητες που βρίσκουμε μέσω μοριακών προσομοιώσεων	37
2.6.1 – Συναρτήσεις συσχετισμού χρόνου	38
2.6.2 – Συναρτήσεις ακτινικής κατανομής	45
2.6.3 – Ανάλυση δεσμών υδρογόνου	47
3 – N,N-ΔΙΜΕΘΥΛΟΦΟΡΜΑΜΙΔΙΟ – ΝΕΡΟ	48
3.1 – Το N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο	48
3.2 – Το δυναμικό αλληλεπίδρασης.....	50
3.2.1 – Το μοντέλο του DMF.....	50
3.2.2 – Το μοντέλο του νερού	51
3.2.3 – Κριτήρια επιλογής μοντέλων.....	52
3.3 – Αποτελέσματα	53
3.3.1 – Πυκνότητα και γραμμομοριακός όγκος	53

3.3.2 – Μερικός γραμμομοριακός όγκος νερού και DMF	55
3.3.3 – Γραμμομοριακός όγκος περισσειας	56
3.3.4 – Γραμμομοριακή ενθαλπία εξάτμισης και εσωτερική ενέργεια ανάμιξης	57
3.3.5 – Συναρτήσεις ακτινικής κατανομής	59
3.3.6 – Ανάλυση δεσμών υδρογόνου	64
3.3.7 – Συντελεστής διάχυσης νερού και DMF	69
3.3.8 – Δυναμική επαναπροσανατολισμού ενδομοριακών αξόνων	72
4 – Ν,N-ΔΙΜΕΘΥΛΟΦΟΡΜΑΜΙΔΙΟ – ΝΕΡΟ – ΘΕΙΟΚΥΑΝΙΚΟ ΑΝΙΟΝ	85
4.1 – Το θειοκυανικό ανιόν	85
4.2 – Το δυναμικό αλληλεπίδρασης.....	85
4.2.1 – Το μοντέλο του θειοκυανικού ανιόντος.....	86
4.3 – Αποτελέσματα	86
4.3.1 – Συναρτήσεις ακτινικής κατανομής	86
4.3.2 – Ανάλυση δεσμών υδρογόνου.....	92
4.3.3 – Δυναμική επαναπροσανατολισμού του άξονα του γραμμικού θειοκυανικού ανιόντος.....	94
4.3.4 – Δυναμική δεσμών υδρογόνου	94
4.3.5 – Δυναμική παραμονής σε σφαίρα επιδιαλύτωσης	95
5 – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ	98
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	99

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής διεξήχθη μια θεωρητική – υπολογιστική μελέτη, μέσω προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής, των θερμοδυναμικών, δομικών και δυναμικών ιδιοτήτων, καθώς και των μηχανισμών επιδιалύτωσης των θειοκυανικών ανιόντων σε μικτούς υγρούς διαλύτες N,N-Διμεθυλοφορμαμίδιου – Νερού. Για το N,N-Διμεθυλοφορμαμίδιο χρησιμοποιήθηκε ένα τροποποιημένο μοντέλο του δυναμικού αλληλεπίδρασης CS2 – το οποίο ονομάστηκε CS2_M – και για το νερό το μοντέλο του δυναμικού αλληλεπίδρασης TIP4P/2005. Για τα θειοκυανικά ανιόντα χρησιμοποιήθηκε ένα τροποποιημένο μοντέλο του δυναμικού αλληλεπίδρασης OPLS.

Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων κατέδειξαν ότι οι θερμοδυναμικές ιδιότητες – ήτοι η πυκνότητα, ο γραμμομοριακός όγκος, ο μερικός γραμμομοριακός όγκος του N,N-Διμεθυλοφορμαμίδιου, ο μερικός γραμμομοριακός όγκος του νερού, ο γραμμομοριακός όγκος περίσσειας, η γραμμομοριακή ενθαλπία εξάτμισης και η γραμμομοριακή εσωτερική ενέργεια ανάμιξης – βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα.

Μέσω των συναρτήσεων ακτινικής κατανομής διαπιστώθηκε ότι τα μόρια του νερού αλληλεπιδρούν μεταξύ τους σε μικρές αποστάσεις και σε αυτές τις αποστάσεις η τοπική συγκέντρωση του νερού είναι μεγαλύτερη από ό,τι στο υπόλοιπο διάλυμα. Επίσης, το ελάχιστο της συνάρτησης ακτινικής κατανομής του ζεύγους των κέντρων μάζας N,N-Διμεθυλοφορμαμίδιο – Νερό βρίσκεται στα 6.30 Å. Το ελάχιστο της συνάρτησης ακτινικής κατανομής του ζεύγους των κέντρων αλληλεπίδρασης O-HW βρίσκεται στα 2.55 Å. Αυτό υποδηλώνει ότι τα μόρια του N,N-Διμεθυλοφορμαμίδιου αλληλεπιδρούν με τα μόρια του νερού μέσω των ατόμων οξυγόνου τους, σχηματίζοντας δεσμούς υδρογόνου με τα άτομα υδρογόνου των μορίων του νερού.

Μέσω της ανάλυσης των δεσμών υδρογόνου διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη του N,N-Διμεθυλοφορμαμίδιου στο νερό ελαττώνει τον συνολικό αριθμό των δεσμών υδρογόνου του μίγματος. Συγκεκριμένα, ελαττώνει τον μέσο αριθμό των δεσμών υδρογόνου που σχηματίζει κάθε μόριο νερού και αυξάνει τον μέσο όρο των δεσμών υδρογόνου που σχηματίζει κάθε μόριο N,N-Διμεθυλοφορμαμίδιου. Επιπλέον, η προσθήκη του N,N-Διμεθυλοφορμαμίδιου καταστρέφει το δίκτυο των δεσμών υδρογόνου των μορίων του νερού. Αυτό αποτυπώνεται από το γεγονός πως το ποσοστό των μορίων του νερού που σχηματίζουν τρεις δεσμούς υδρογόνου με άλλα μόρια νερού λαμβάνει τη μέγιστη τιμή του όταν $X_{DMF} = 0.2$ και το αντίστοιχο ποσοστό για τους δύο δεσμούς υδρογόνου λαμβάνει τη μέγιστη τιμή του όταν $X_{DMF} = 0.5$. Στην πλούσια σε N,N-Διμεθυλοφορμαμίδιο περιοχή τα μόρια του νερού σχηματίζουν κατά βάση (ως δότες δεσμών υδρογόνου) δύο δεσμούς υδρογόνου με τα μόρια του N,N-Διμεθυλοφορμαμίδιου.

Ο υπολογισμός των συντελεστών διάχυσης κατέδειξε ότι η διάχυση των μορίων του N,N-Διμεθυλοφορμαμίδιου είναι μειωμένη όταν $X_{DMF} = 0.4$, ενώ η διάχυση των μορίων του νερού είναι μειωμένη όταν $X_{DMF} = 0.5$. Αντίθετα, στην περιοχή υψηλής συγκέντρωσης σε N,N-Διμεθυλοφορμαμίδιο και στην περιοχή υψηλής συγκέντρωσης σε νερό, τα μόρια, παρουσιάζουν αυξημένη διάχυση.

Μέσω της δυναμικής επαναπροσανατολισμού του διανύσματος του ενδομοριακού άξονα OW-HW διαπιστώθηκε ότι οι αντίστοιχοι χρόνοι επαναπροσανατολισμού μεγιστοποιούνται όταν $X_{DMF} = 0.5$. Πειραματικά, έχουν υπολογιστεί οι χρόνοι επαναπροσανατολισμού τ_{2R} του ενδομοριακού άξονα OW-DW. Το ίδιο έγινε και στα πλαίσια της παρούσας διατριβής με αντικατάσταση ενός

ατόμου υδρογόνου στο μοντέλο του νερού από ένα άτομο δευτερίου. Διαπιστώθηκε ότι το διάγραμμα $\tau_{2R} = f(X_{DMF})$ παρουσιάζει μέγιστο όταν $X_{DMF} = 0.6$. Δηλαδή, η αντικατάσταση ενός ατόμου υδρογόνου από ένα άτομο δευτερίου στο μόριο του νερού επιφέρει κάποιες μικρές αλλαγές στον επαναπροσανατολισμό. Επιπλέον, οι χρόνοι επαναπροσανατολισμού που αφορούν τα διανύσματα των ενδομοριακών αξόνων C-H, C-O, C-N, N-M1, N-M2 παρουσιάζουν κάτι κοινό: Λαμβάνουν τη μέγιστη τιμή τους όταν $X_{DMF} = 0.4$. Παρουσιάζουν και διαφορές: Οι χρόνοι επαναπροσανατολισμού του διανύσματος του ενδομοριακού άξονα C-O είναι αρκετά μεγαλύτεροι συγκριτικά με αυτούς που αφορούν τα διανύσματα των ενδομοριακών αξόνων C-H και C-N. Αυτό, πιθανότατα, οφείλεται στο γεγονός πως το άτομο του οξυγόνου του N,N-Διμεθυλοφορμαμίδιου είναι δέκτης δεσμού υδρογόνου και σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου με το άτομο του υδρογόνου του νερού. Επίσης, οι χρόνοι επαναπροσανατολισμού του διανύσματος του ενδομοριακού άξονα N-M2 είναι αρκετά μεγαλύτεροι από αυτούς του ενδομοριακού άξονα N-M1. Αυτό, πιθανότατα, οφείλεται στο γεγονός πως το κέντρο αλληλεπίδρασης M2 είναι σε θέση cis ως προς το άτομο του υδρογόνου του N,N-Διμεθυλοφορμαμίδιου, το οποίο σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου με το άτομο του οξυγόνου του νερού.

Το θειοκυανικό ανιόν επιδιαλυτώνεται, κυρίως, από τα μόρια του νερού. Ο χρόνος παραμονής των μορίων του νερού στη σφαίρα επιδιαλύτωσης του θειοκυανικού ανιόντος είναι σημαντικά μεγαλύτερος σε σύγκριση με τον χρόνο παραμονής των μορίων του N,N-Διμεθυλοφορμαμίδιου στη σφαίρα επιδιαλύτωσης του θειοκυανικού ανιόντος. Το θειοκυανικό ανιόν αλληλεπιδρά με το νερό, κυρίως, μέσω δεσμών υδρογόνου που σχηματίζονται ανάμεσα στο άτομο του αζώτου του και στο άτομο του υδρογόνου του νερού. Συγκεκριμένα, τα μόρια του νερού στην περιοχή γύρω από το θειοκυανικό ανιόν διατάσσονται με τέτοιο τρόπο ώστε τα άτομα του υδρογόνου τους να βρίσκονται πιο κοντά στο ανιόν, ενώ τα άτομα του οξυγόνου τους να βρίσκονται πιο μακριά. Επιπλέον, ο επαναπροσανατολισμός του γραμμικού άξονα του θειοκυανικού ανιόντος επιβραδύνεται όταν το μίγμα N,N-Διμεθυλοφορμαμίδιο-Νερό έχει ισομοριακή σύσταση.

ABSTRACT

In this thesis, a theoretical and computational study was conducted through molecular dynamics simulations to investigate the thermodynamic, structural, and dynamic properties, as well as the solvation mechanisms of thiocyanate anions in mixed N,N-Dimethylformamide–Water solvents. A modified version of the CS2 model, named CS2_M, was used for N,N-Dimethylformamide, and the TIP4P/2005 model was used for water. A modified OPLS model was employed for the thiocyanate anions.

The simulation results demonstrated that the thermodynamic properties—namely density, molar volume, partial molar volume of N,N-Dimethylformamide, partial molar volume of water, excess molar volume, molar enthalpy of vaporization, and molar internal energy of mixing—are in good agreement with experimental data.

Through the radial distribution functions, it was found that water molecules interact with each other at short distances, and at these distances, the local concentration of water is higher than in the rest of the solution. Additionally, the minimum of the radial distribution function for the pair of N,N-Dimethylformamide and water centers of mass is at 6.30 Å, and the minimum for the O-HW interaction centers is at 2.55 Å. This suggests that the N,N-Dimethylformamide molecules interact with the water molecules through their oxygen atoms, forming hydrogen bonds with the hydrogen atoms of the water molecules.

The hydrogen bond analysis demonstrated that adding N,N-Dimethylformamide to water reduces the overall number of hydrogen bonds in the mixture. Specifically, it decreases the average number of hydrogen bonds formed by each water molecule and increases the average number of hydrogen bonds formed by each N,N-Dimethylformamide molecule. Furthermore, the addition of N,N-Dimethylformamide disrupts the hydrogen bond network of water. This is evident from the fact that the percentage of water molecules forming three hydrogen bonds with other water molecules reaches its maximum when $X_{\text{DMF}} = 0.2$, and the corresponding percentage for two hydrogen bonds peaks when $X_{\text{DMF}} = 0.5$. In the N,N-Dimethylformamide-rich region, water molecules primarily act as hydrogen bond donors and form two hydrogen bonds with the molecules of N,N-Dimethylformamide.

The calculation of diffusion coefficients demonstrated that the diffusion of N,N-Dimethylformamide molecules is reduced when $X_{\text{DMF}} = 0.4$, while the diffusion of water molecules is reduced when $X_{\text{DMF}} = 0.5$. Conversely, in regions of high N,N-Dimethylformamide and high water concentrations, the molecules exhibit increased diffusion.

Through the dynamics of the reorientation of the OW-HW intramolecular axis vector, it was observed that the corresponding reorientation times maximize when $X_{\text{DMF}} = 0.5$. Experimentally, the reorientation times τ_{2R} of the OW-DW intramolecular axis have been calculated. The same was done in this thesis by replacing a hydrogen atom in the water model with a deuterium atom. It was found that the $\tau_{2R} = f(X_{\text{DMF}})$ diagram shows a maximum when $X_{\text{DMF}} = 0.6$. This indicates that replacing a hydrogen atom with a deuterium atom in the water molecule induces some minor changes in reorientation. Additionally, the reorientation times concerning the vectors of the intramolecular axes C-H, C-O, C-N, N-M1, N-M2 have something in common: they reach their maximum value when $X_{\text{DMF}} = 0.4$. They also present differences: the reorientation times of the C-O intramolecular axis

vector are significantly longer compared to those concerning the C-H and C-N intramolecular axis vectors. This is likely due to the fact that the oxygen atom of N,N-Dimethylformamide is a hydrogen bond acceptor and forms hydrogen bonds with the hydrogen atom of water. Also, the reorientation times of the N-M2 intramolecular axis vector is significantly longer than those of the N-M1 intramolecular axis. This is likely because the M2 interaction center is in the cis position relative to the hydrogen atom of N,N-Dimethylformamide, which forms hydrogen bonds with the oxygen atom of water.

The thiocyanate anion is primarily solvated by water molecules. The residence time of water molecules in the solvation shell of the thiocyanate anion is significantly longer compared to the residence time of N,N-Dimethylformamide molecules in the solvation shell of the thiocyanate anion. The thiocyanate anion interacts with water mainly through hydrogen bonds formed between its nitrogen atom and the hydrogen atoms of water. Specifically, the water molecules around the thiocyanate anion are arranged such that their hydrogen atoms are closer to the anion, while their oxygen atoms are farther away. Additionally, the reorientation of the linear axis of the thiocyanate anion slows down when the N,N-Dimethylformamide-water mixture has an equimolar composition.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΤΗΣ ΥΓΡΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΤΗΣ ΥΛΗΣ

Εισαγωγή

Η μελέτη της υγρής κατάστασης της ύλης αποτελεί ένα πεδίο της σύγχρονης έρευνας που έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας [1]. Ο κύριος στόχος των ερευνών σε αυτό το πεδίο είναι η μελέτη της δομής και της δυναμικής των συστημάτων στην προαναφερθείσα κατάσταση της ύλης. Για την επίτευξη αυτού του στόχου, επιστρατεύονται τόσο πειραματικές όσο και θεωρητικές προσεγγίσεις [2].

Από τη μία, οι πειραματικές προσεγγίσεις βασίζονται σε μια σειρά πειραματικών τεχνικών που περιγράφονται αναλυτικά στη βιβλιογραφία [3-6]. Από την άλλη, οι θεωρητικές προσεγγίσεις, κατά βάση, βασίζονται στην ανάπτυξη μοντέλων περιγραφής των αλληλεπιδράσεων των μορίων του συστήματος και στην διεξαγωγή μοριακών προσομοιώσεων (κεφάλαιο 2). Γενικά, ο συνδυασμός των πειραματικών και των θεωρητικών προσεγγίσεων είναι απαραίτητος για την πλήρη κατανόηση της υγρής κατάστασης της ύλης.

Εν ολίγοις, οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην υγρή κατάσταση της ύλης και η ερμηνεία αυτών των διεργασιών γίνεται είτε πειραματικά είτε θεωρητικά. Η παρούσα διατριβή βασίζεται σε θεωρητικές προσεγγίσεις, οπότε, και το υπόλοιπο του κεφαλαίου είναι αφιερωμένο σε αυτές. Από θεωρητική πλευρά, λοιπόν, τα μοριακά συστήματα στην υγρή κατάσταση της ύλης μπορούν να μελετηθούν είτε σε μακροσκοπικό επίπεδο, μέσω της κλασικής θερμοδυναμικής, είτε μικροσκοπικό επίπεδο μέσω της στατιστικής μηχανικής.

Η κλασική θερμοδυναμική, από την μία, βασίζεται σε κάποιες βασικές αρχές – τους γνωστούς θερμοδυναμικούς νόμους – που προέκυψαν από ένα μεγάλο αριθμό πειραμάτων σε μακροσκοπικά συστήματα. Η κλασική θερμοδυναμική αποτελεί μία φαινομενολογική προσέγγιση, δηλαδή, αγνοεί τις μοριακές έννοιες και ασχολείται με μακροσκοπικά μεγέθη (όπως η πίεση, η ενθαλπία, η εντροπία και ούτω καθεξής) και τις μεταξύ τους σχέσεις. Συνεπώς, οι μοριακές διεργασίες στις οποίες βασίζονται τα διάφορα φαινόμενα στην υγρή κατάσταση της ύλης δεν μπορούν να εξηγηθούν μέσω της κλασικής θερμοδυναμικής.

Η στατιστική μηχανική, από την άλλη, γεφυρώνει το χάσμα μεταξύ των μικροσκοπικών και των μακροσκοπικών ιδιοτήτων της υγρής κατάστασης της ύλης. Στόχος της στατιστικής μηχανικής είναι η κατανόηση και η πρόβλεψη μακροσκοπικών φαινομένων και ο υπολογισμός μακροσκοπικών ιδιοτήτων από τις ιδιότητες των μικροσκοπικών σωματιδίων (δηλαδή, των μορίων) που απαρτίζουν το σύστημα.

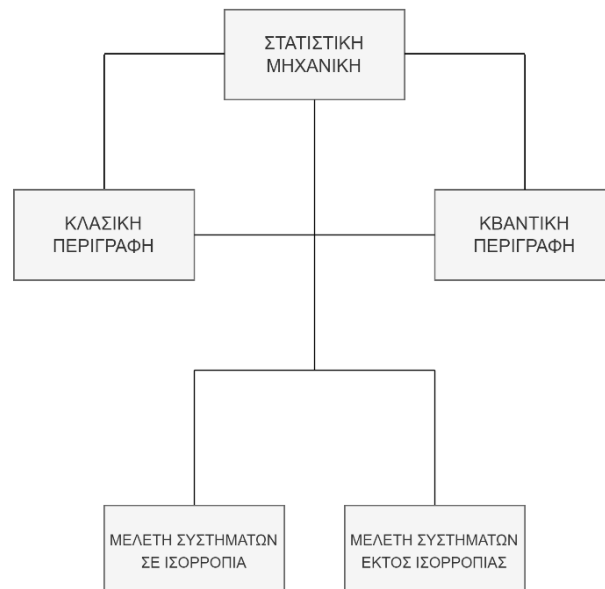
Η στατιστική μηχανική εξετάζεται υπό δύο διαφορετικές θεωρητικές προσεγγίσεις, η μία εκ των οποίων βασίζεται στις αρχές της κλασικής μηχανικής, ενώ η άλλη στις αρχές της κβαντικής μηχανικής. Η πρώτη προσέγγιση, γνωστή ως κλασική στατιστική μηχανική, επιδιώκει τη μοντελοποίηση και την ανάλυση συστημάτων με χρήση κλασικών θεωριών, ενώ η δεύτερη προσέγγιση, η κβαντική στατιστική μηχανική, επιδιώκει τη μοντελοποίηση και την ανάλυση συστη-

μάτων με χρήση κβαντικών θεωριών [7,8,9].



Εικόνα 1.1: Σχηματική αναπαράσταση της περιγραφής της υγρής κατάστασης της ύλης.

Η στατιστική μηχανική παρέχει το θεωρητικό πλαίσιο μελέτης δύο ειδών συστημάτων. Αυτών που βρίσκονται σε ισορροπία και αυτών που βρίσκονται εκτός ισορροπίας. Το επιστημονικό πεδίο που πραγματεύεται την μελέτη συστημάτων σε ισορροπία ονομάζεται στατιστική θερμοδυναμική.



Εικόνα 1.2: Σχηματική αναπαράσταση της κατηγοριοποίησης της στατιστικής μηχανικής.

Η στατιστική θερμοδυναμική κατηγοριοποιείται σε δύο υπο – πεδία. Το πρώτο μελετά συστήματα στα οποία οι μοριακές αλληλεπιδράσεις αγνοούνται (όπως στα τέλεια αέρια). Το δεύτερο μελετά συστήματα στα οποία οι μοριακές αλληλεπιδράσεις διαδραματίζουν κομβικό ρόλο (όπως στα υγρά).

Σε αυτό το κεφάλαιο θα ασχοληθούμε με την μελέτη της υγρής κατάστασης της ύλης μέσω της στατιστικής θερμοδυναμικής.

1.1 – Στατιστική θερμοδυναμική

Η στατιστική θερμοδυναμική έχει ευρεία εφαρμογή στην αναπαραγωγή και πρόβλεψη θερμοδυναμικών ιδιοτήτων της υγρής κατάστασης της ύλης. Σύμφωνα με τη στατιστική θερμοδυναμική ο υπολογισμός οποιασδήποτε θερμοδυναμικής ιδιότητας προϋποθέτει τον

υπολογισμό της τιμής της σε κάθε κβαντική κατάσταση που είναι συνεπής με μερικές παραμέτρους που είναι απαραίτητες για να ορίσουν το σύστημα από μακροσκοπική σκοπιά. Έπειτα, λαμβάνεται ο μέσος όρος των τιμών της ιδιότητας σε κάθε κβαντική κατάσταση, αφού όμως σε κάθε κβαντική κατάσταση έχει δοθεί προηγουμένως ένα ορισμένο στατιστικό βάρος.

Επιπλέον, γίνεται μία παραδοχή: ο μέσος όρος των τιμών της σε κάθε κβαντική κατάσταση είναι ίσος με την τιμή της ιδιότητας, αν αυτή υπολογιζόταν μέσω της κλασικής θερμοδυναμικής. Για παράδειγμα, θεωρούμε ότι η μέση ενέργεια αντιστοιχεί στην θερμοδυναμική ενέργεια και ότι η μέση πίεση αντιστοιχεί στην θερμοδυναμική πίεση. Ο υπολογισμός αυτών των μέσων όρων είναι απλός αλλά για να γίνει απαιτείται εξοικείωση με την έννοια των στατιστικών συνόλων που θα αναλυθεί παρακάτω.

Στην παρούσα διατριβή υιοθετείται ο ορισμός του Gibbs [10] για το στατιστικό σύνολο:

Ένα στατιστικό σύνολο είναι μια νοητή ή εικονική συλλογή ενός πολύ μεγάλου αριθμού συστημάτων, ας πούμε $\mathcal{A}$, που το καθένα έχει κατασκευαστεί έτσι ώστε να είναι αντίγραφο, υπό μακροσκοπική σκοπιά, ενός υπό μελέτη θερμοδυναμικού συστήματος.

Για παράδειγμα, ας υποθέσουμε ότι το σύστημα έχει όγκο V , περιέχει N μόρια του ίδιου είδους και έχει σταθερή ενέργεια που είναι ίση με E . Αυτό είναι ένα απομονωμένο σύστημα με N, V, E σταθερά. Με βάση τα παραπάνω το στατιστικό σύνολο θα έχει όγκο $\mathcal{A} \cdot V$ και ενέργεια $\mathcal{A} \cdot E$. Καθένα από τα συστήματα του στατιστικού συνόλου είναι ένα σύστημα με N αλληλεπιδρώντα μόρια σε δοχείο όγκου V . Οι τιμές των N και V μαζί με την γνώση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων του συστήματος είναι επαρκής για τον προσδιορισμό των ενεργειακών ιδιοτιμών της εξίσωσης του Schrödinger. Αυτές οι ενεργειακές καταστάσεις είναι οι μοναδικές που επιτρέπονται στο σύστημα.

Παρόλο που όλα τα συστήματα στο στατιστικό σύνολο είναι ίδια από μακροσκοπική σκοπιά, δεν είναι απαραίτητα ίδια από μικροσκοπική σκοπιά. Ένα στατιστικό σύνολο που αποτελείται από απομονωμένα συστήματα ονομάζεται μικροκανονικό και υπακούει στην αρχή των ίσων a priori πιθανοτήτων, δηλαδή, όλες οι ενεργειακές καταστάσεις είναι ισοπίθανες, επομένως, όταν $N, V, E =$ σταθερά όλες οι κβαντικές καταστάσεις είναι ισοπίθανες.

Στο μικροκανονικό στατιστικό σύνολο η πιθανότητα να βρούμε το σύστημα σε μια συγκεκριμένη ενεργειακή κατάσταση, ας πούμε E_i , είναι:

$$P_i = \frac{1}{Q_{NVE}} \quad (1.1)$$

Ορίζουμε το άθροισμα όλων των ενεργειακών καταστάσεων, Q_{NVE} , σαν συνάρτηση κατανομής.

Η σύνδεση με την κλασική θερμοδυναμική γίνεται μέσω της συνάρτησης κατανομής.

$$S = k_B \cdot \ln Q_{NVE} \quad (1.2)$$

όπου S είναι η εντροπία και k_B η σταθερά του Boltzmann.

Βέβαια, πέρα από το μικροκανονικό στατιστικό σύνολο υπάρχουν και άλλα στατιστικά σύνολα. Μερικά από αυτά είναι το κανονικό στατιστικό σύνολο, στο οποίο διατηρούνται σταθερά ο αριθμός

των σωματιδίων κάθε συστήματος, ο όγκος κάθε συστήματος και η θερμοκρασία κάθε συστήματος ($N, V, T = \text{σταθερά}$), το ισόθερμο – ισοβαρές στατιστικό σύνολο, στο οποίο διατηρούνται σταθερά ο αριθμός των σωματιδίων κάθε συστήματος, η πίεση κάθε συστήματος και η θερμοκρασία κάθε συστήματος ($N, P, T = \text{σταθερά}$) και το μεγακανονικό στατιστικό σύνολο, στο οποίο διατηρούνται σταθερά το χημικό δυναμικό κάθε συστήματος, ο όγκος κάθε συστήματος και η θερμοκρασία κάθε συστήματος ($\mu, V, T = \text{σταθερά}$).

Στο κανονικό στατιστικό σύνολο η συνάρτηση κατανομής δίνεται από τη σχέση:

$$Q_{NVT} = \sum_i e^{-\beta \cdot E_i} \quad (1.3)$$

όπου $\beta = 1/(k_B \cdot T)$. Η σύνδεση με την κλασική θερμοδυναμική γίνεται μέσω της συνάρτησης κατανομής.

$$A = -k \cdot T \cdot \ln Q_{NVT} \quad (1.4)$$

όπου A η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz.

Στο ισόθερμο – ισοβαρές στατιστικό σύνολο η συνάρτηση κατανομής δίνεται από τη σχέση:

$$Q_{NPT} = \sum_V \sum_i e^{-\beta \cdot E_{Vi}(P)} \cdot e^{-\beta \cdot P} \quad (1.5)$$

Η σύνδεση με την κλασική θερμοδυναμική γίνεται μέσω της συνάρτησης κατανομής.

$$G = -k \cdot T \cdot \ln Q_{NPT} \quad (1.6)$$

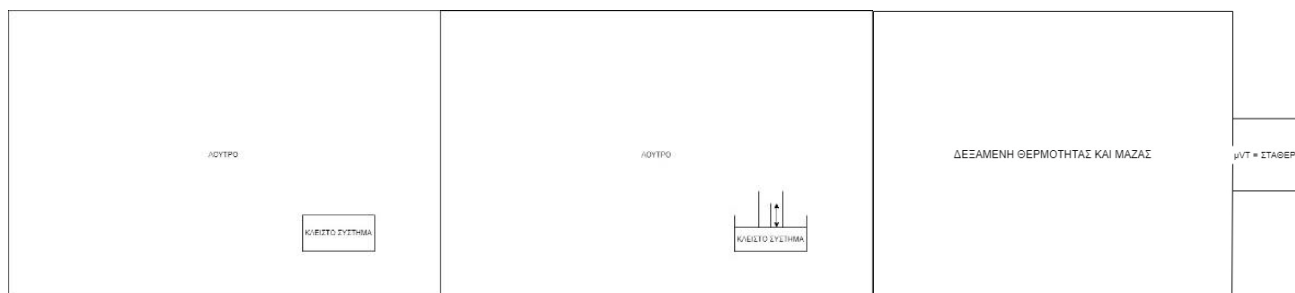
όπου G η ελεύθερη ενέργεια Gibbs.

Στο μεγακανονικό στατιστικό σύνολο η συνάρτηση κατανομής δίνεται από τη σχέση:

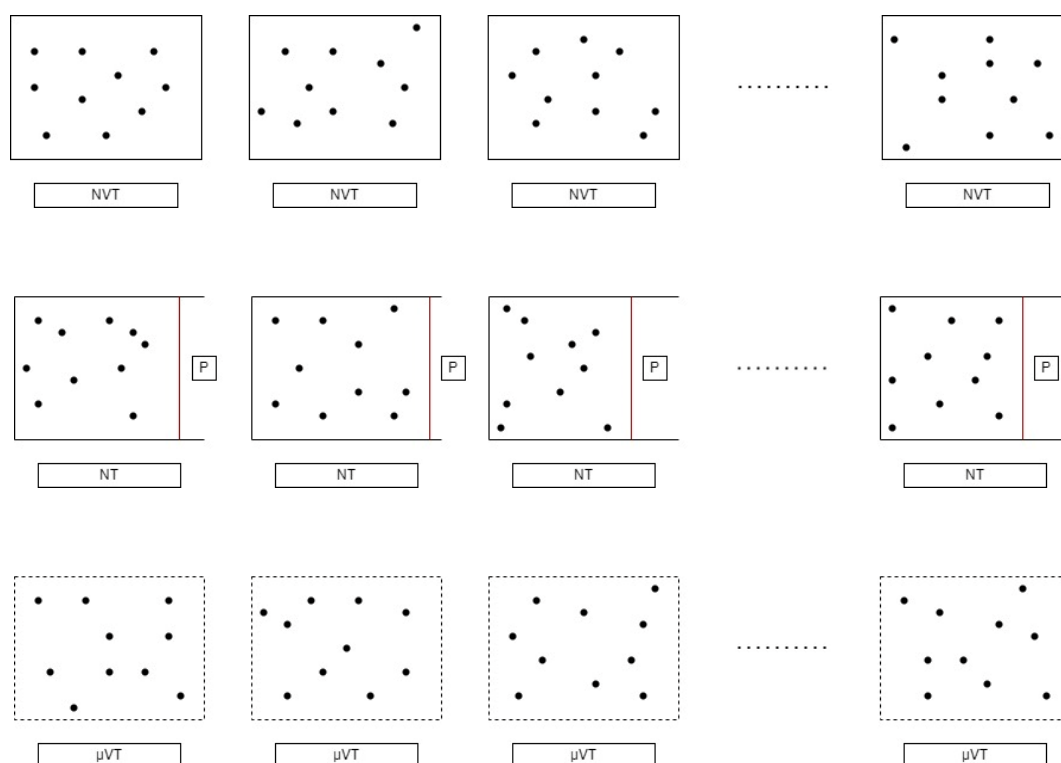
$$Q_{\mu VT} = \sum_N \sum_i e^{-\beta \cdot E_{Ni}(V)} \cdot e^{-\beta \cdot \mu \cdot N} \quad (1.7)$$

Η σύνδεση με την κλασική θερμοδυναμική γίνεται μέσω της συνάρτησης κατανομής.

$$PV = k \cdot T \cdot \ln Q_{\mu VT} \quad (1.8)$$



Εικόνα 1.3: Α) Το κανονικό στατιστικό σύνολο: θεωρούμε κλειστό σύστημα σε θερμική επαφή με ένα πολύ μεγαλύτερο λουτρό. Το ολικό σύστημα είναι απομονωμένο. Β) Το ισόθερμο – ισοβαρές στατιστικό σύνολο: θεωρούμε κλειστό σύστημα σε θερμική επαφή με ένα πολύ μεγαλύτερο λουτρό. Η πίεση παραμένει σταθερή μέσω ενός εμβόλου. Το ολικό σύστημα είναι απομονωμένο. Γ) Το μεγακανονικό στατιστικό σύνολο: θεωρούμε σύστημα συνδεδεμένο με μία δεξαμενή μάζας και θερμότητας. Μεταξύ δεξαμενής και συστήματος επιτρέπεται η διέλευση σωματιδίων.



Εικόνα 1.4: Α) Το κανονικό στατιστικό σύνολο. Β) Το ισόθερμο – ισοβαρές στατιστικό σύνολο. Γ) Το μεγακανονικό στατιστικό σύνολο.

1.2 – Στατιστική θερμοδυναμική υπό την κλασική προσέγγιση

Στην εισαγωγή του κεφαλαίου αναφέρθηκε ότι η στατιστική μηχανική εξετάζεται υπό δύο διαφορετικές θεωρητικές προσεγγίσεις: την κλασική στατιστική μηχανική και την κβαντική στατιστική μηχανική. Αντίστοιχα, και η στατιστική θερμοδυναμική εξετάζεται είτε με βάση τις αρχές της κλασικής μηχανικής είτε με βάση τις αρχές της κβαντικής μηχανικής. Στην παρούσα διατριβή θα επιστήσουμε την προσοχή μας στην πρώτη περίπτωση.

Η μελέτη των συστημάτων που βρίσκονται στην υγρή κατάσταση της ύλης μέσω της στατιστικής θερ-

μοδυναμικής υπό το πρίσμα της κλασικής μηχανικής απαιτεί την γνώση της έννοιας του χώρου φάσεων. Αυτό συμβαίνει γιατί η δυναμική κατάσταση κάθε συστήματος που ανήκει σε ένα στατιστικό σύνολο περιγράφεται από ένα σημείο του χώρου αυτού και προσδιορίζεται από τις $3N$ συντεταγμένες των γενικευμένων συντεταγμένων $\vec{r}$ και τις $3N$ συντεταγμένες των γενικευμένων ορμών $\vec{p}$ (με N συμβολίζεται ο συνολικός αριθμός των ατόμων).

Οι γενικευμένες συντεταγμένες ορίζονται ως $\vec{r}^{3N} \equiv (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{3N})$ και οι γενικευμένες ορμές ως $\vec{p}^{3N} \equiv (\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_{3N})$.

Ο χώρος των συντεταγμένων ορίζεται ως ένας πολυδιάστατος διανυσματικός χώρος από τον οποίον παίρνει τιμές στο διάνυσμα των γενικευμένων συντεταγμένων $[\vec{r}^{3N} \equiv (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{3N})]$. Με τον ίδιο τρόπο ο χώρος των ορμών ορίζεται ως ένας πολυδιάστατος διανυσματικός χώρος από τον οποίον παίρνει τιμές το διάνυσμα των γενικευμένων ορμών $[\vec{p}^{3N} \equiv (\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_{3N})]$.

Ο χώρος φάσεων ορίζεται ως ο πολυδιάστατος διανυσματικός χώρος από τον οποίο παίρνει τιμές το διάνυσμα [10]:

$$\vec{X} \equiv \vec{X}^{6N} \equiv (\vec{p}^{3N}; \vec{r}^{3N}) \equiv (\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_{3N}; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{3N}) \quad (1.9)$$

Κάθε σημείο στον χώρο φάσεων αποτελεί ένα σύστημα που βρίσκεται σε μία συγκεκριμένη μικροκατάσταση. Το σύνολο όλων των σημείων στον χώρο φάσεων συνιστά ένα στατιστικό σύνολο. Δηλαδή, κάθε σύστημα αντιπροσωπεύεται από ένα διάνυσμα $\vec{X} \equiv \vec{X}^{6N} \equiv (\vec{p}^{3N}; \vec{r}^{3N}) \equiv (\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_{3N}; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{3N})$. Η πιθανότητα να βρούμε το σύστημα σε ένα όγκο $d\vec{X}$ γύρω από το σημείο $\vec{X}$ στο χρόνο t συμβολίζεται με $\rho(\vec{X}; t) \cdot d\vec{X}$, όπου $\rho(\vec{X}; t)$ είναι η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας στο χώρο φάσεων. Ο συνολικός αριθμός συστημάτων στο στατιστικό σύνολο προκύπτει από την ολοκλήρωση της συνάρτησης πυκνότητας πιθανότητας $\int \rho(\vec{X}; t) \cdot d\vec{X}$.

Σύμφωνα με το θεώρημα Liouville η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας στον χώρο φάσεων παραμένει σταθερή κατά μήκος οποιασδήποτε τροχιάς στο χώρο φάσεων. Απότοκο των προηγούμενων είναι η εξίσωση Liouville:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho(\vec{X}; t)}{\partial t} + \dot{\vec{X}} \cdot \nabla_{\vec{X}} (\rho(\vec{X}; t)) = 0 \quad (1.10)$$

Η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας είναι απαραίτητη για τον υπολογισμό οποιασδήποτε ιδιότητας. Έστω ότι θέλουμε να υπολογίσουμε την ιδιότητα A . Τότε:

$$\langle A \rangle = \int \rho(\vec{X}; t) \cdot A(\vec{X}) \cdot d\vec{X} \quad (1.11)$$

Η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας είναι συνάρτηση του $\vec{X}$ και κατά επέκταση των $\vec{p}$ και $\vec{r}$. Τα $\vec{p}$ και $\vec{r}$ (ήτοι οι συντεταγμένες και οι ορμές των μορίων) υπολογίζονται σύμφωνα με τις εξισώσεις κίνησης της κλασικής μηχανικής: $d\vec{q}/dt = \partial \mathcal{H} / \partial \vec{p}$ και $d\vec{p}/dt = -\partial \mathcal{H} / \partial \vec{q}$.

Από την κλασική μηχανική γνωρίζουμε ότι $\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{r}) = K(\vec{p}) + \mathcal{V}(\vec{r})$. Άρα, ο υπολογισμός κάθε θερμοδυναμικής ιδιότητας έγκειται στην γνώση της κινητικής ενέργειας και δυναμικής ενέργειας αλληλεπίδρασης των μορίων που απαρτίζουν το σύστημα!

1.3 – Διαμοριακές αλληλεπιδράσεις

Από όλα τα προηγούμενα προκύπτει ένα συμπέρασμα: η εύρεση των μέσων όρων των ιδιοτήτων προϋποθέτει την γνώση της ενέργειας του συστήματος και κατ' επέκταση τη γνώση της ενέργειας κάθε σωματιδίου του συστήματος και της ενέργειας αλληλεπίδρασης κάθε σωματιδίου με τα υπόλοιπα σωματίδια του συστήματος. Η ενέργεια είναι το άθροισμα της κινητικής ενέργειας και της δυναμικής ενέργειας. Η πρώτη είναι το άθροισμα της συνεισφοράς μεταφορικών και περιστροφικών κινήσεων και ο υπολογισμός της είναι πιο εύκολος. Η δεύτερη, όμως, απαιτεί τη γνώση της φύσης των αλληλεπιδράσεων των μορίων. Οπότε σε αυτή την ενότητα θα δούμε πώς υπολογίζεται η δυναμική ενέργεια σε ένα σύστημα.

Οι διατομικές και οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις στην πλειονότητα των περιπτώσεων εκφράζονται μέσω των λεγόμενων δυναμικών αλληλεπίδρασης. Στην περίπτωση της αλληλεπίδρασης δύο ατόμων ή μορίων ως δυναμικό αλληλεπίδρασης ορίζεται η διαφορά της ενέργειας του συστήματος των δύο ατόμων ή μορίων, $\mathcal{V}_{AB}$, και του αθροίσματος των ενεργειών των δύο απομονωμένων ατόμων ή μορίων $\mathcal{V}_A$, και $\mathcal{V}_B$, κατά την γενική εξίσωση:

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}_{AB} - \mathcal{V}_A - \mathcal{V}_B \quad (1.11)$$

1.3.1 – Ατομικά συστήματα

Η δυναμική ενέργεια μπορεί να οριστεί ως μια συνάρτηση των συντεταγμένων το ατόμων.

$$\mathcal{V} = \sum_i u_1(\vec{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} u_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots \quad (1.12)$$

Ο όρος $\sum_i u_1(\vec{r}_i)$ δηλώνει την επίδραση ενός εξωτερικού πεδίου (συμπεριλαμβανομένων και των τοιχωμάτων του δοχείου) στο σύστημα. Ο όρος $\sum_i \sum_{j>i} u_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ δηλώνει το άθροισμα της συνεισφοράς από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ ζευγών. Ο όρος $\sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} u_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k)$ δηλώνει το άθροισμα της συνεισφοράς των αλληλεπιδράσεων τριών ατόμων. Το u_2 εξαρτάται μόνο από την απόσταση i και j και, συνεπώς, μπορεί να γραφτεί και σαν $u_2(|\vec{r}_{ij}|)$.

Η συνεισφορά του τρίτου ορού και μεγαλύτερων από αυτόν είναι πολύ μικρή στη συνολική δυναμική ενέργεια οπότε είναι συχνό φαινόμενο να θεωρούμε αυτούς τους όρους ίσους με μηδέν. Επίσης, πολύ συχνά θεωρούμε τον πρώτο όρο της συνεισφοράς από ένα εξωτερικό πεδίο ίσο με το μηδέν. Οπότε, ο εναπομείναντας όρος είναι ο δεύτερος. Για να εισάγουμε και τις μικρές συνεισφορές από τον τρίτο, τον τέταρτο και τους μεγαλύτερους όρους στο δυναμικό κατασκευάζουμε ένα 'δραστικό' (effective) δυναμικό το οποίο δίνεται από τη εξίσωση:

$$V = \sum_i \sum_{j>i} v_2^{\text{eff}}(|\vec{r}_{ij}|) \quad (1.13)$$

ή για συντομία:

$$V = \sum_i \sum_{j>i} v(|\vec{r}_{ij}|) \quad (1.14)$$

Ένα συνηθισμένο δυναμικό είναι το Lennard – Jones που έχει την παρακάτω αναλυτική μορφή:

$$V = \varepsilon \cdot \frac{1}{n-m} \cdot \left(\frac{n^n}{m^m}\right)^{\frac{1}{n-m}} \cdot \left[\left(\frac{\sigma}{|\vec{r}_{ij}|}\right)^n - \left(\frac{\sigma}{|\vec{r}_{ij}|}\right)^m \right] \quad (1.15)$$

όπου αν θέσουμε $n = 6$ και $m = 12$, τότε, παίρνουμε το δυναμικό Lennard – Jones 12 – 6:

$$V = 4 \cdot \varepsilon \cdot \left[\left(\frac{\sigma}{|\vec{r}_{ij}|}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{|\vec{r}_{ij}|}\right)^6 \right] \quad (1.16)$$

Στο δυναμικό Lennard – Jones παρουσιάζονται δύο παράμετροι. Η παράμετρος ε , που προσδιορίζει την ισχύ της αλληλεπίδρασης (βάθος δυναμικού) και η παράμετρος σ , που προσδιορίζει κατά προσέγγιση την διάμετρο του ατόμου (ακτίνα van der Waals). Βλέπουμε ότι το δυναμικό Lennard – Jones απαρτίζεται από δύο όρους, έναν απωστικό ($|\vec{r}|^{-12}$) καθώς και έναν ελκτικό όρο ($-|\vec{r}|^{-6}$). Ο ελκτικός όρος είναι σύμφωνος με τους όρους που προβλέπει η θεωρία για μεγάλες αποστάσεις, αλλά ο απωστικός όρος παρουσιάζει βραδύτερη πτώση σε σχέση με τον θεωρητικά προβλεπόμενο $e^{-\frac{|\vec{r}|}{\rho}}$ και ως εκ τούτου παρουσιάζει προβλήματα στην περιγραφή των αλληλεπιδράσεων σε μικρές αποστάσεις. Στην περίπτωση που έχουμε σύστημα δύο μονοατομικών συστατικών, για τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μη ομοειδών ατόμων, τροποποιούμε τις παραμέτρους του δυναμικού αλληλεπίδρασης. Η συνηθέστερη τροποποίηση γίνεται με βάση τον κανόνα Lorentz – Berthelot. Σύμφωνα με αυτόν, οι παράμετροι σ και ε για τους διασταυρούμενους όρους των αλληλεπιδράσεων, ορίζονται σαν ο αριθμητικός και ο γεωμετρικός μέσος αντίστοιχα, πολλαπλασιασμένοι με κάποιο συντελεστή κάθε φορά. Οι συντελεστές αυτοί καταδεικνύουν την απόκλιση των διασταυρούμενων παραμέτρων από τον αριθμητικό και τον γεωμετρικό μέσο, είναι δε δυνατόν να εκτιμηθούν από διάφορες στατιστικές μηχανικές θεωρίες, αποτελέσματα των οποίων συγκρίνονται με πειραματικά δεδομένα [11,12].

$$\varepsilon_{ij} = \xi \cdot \sqrt{\varepsilon_{ii} \cdot \varepsilon_{jj}} \quad (1.17)$$

Οι συνήθεις τιμές του ξ διαφοροποιούνται ελαφρά σε σχέση με την μονάδα, για πολυατομικά μοριακά συστήματα. Στις περισσότερες των περιπτώσεων η επικρατέστερη τιμή είναι η μονάδα.

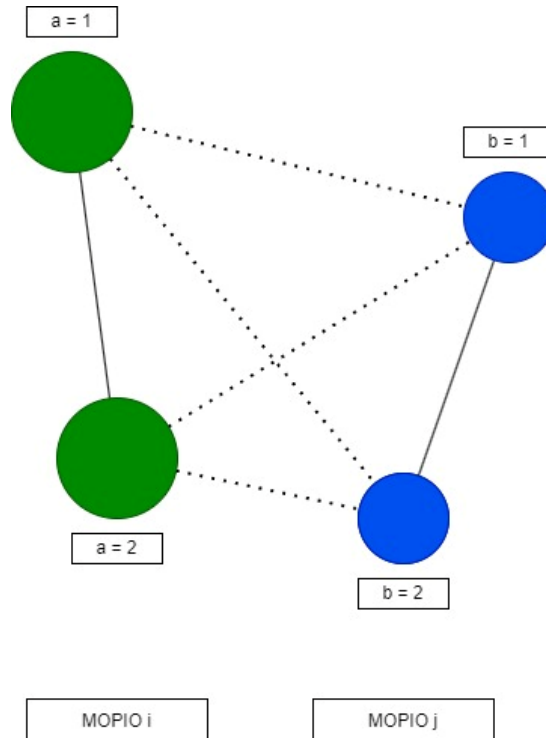
$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} \cdot n \cdot (\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad (1.18)$$

Οι συνήθεις τιμές του σ διαφοροποιούνται ελαφρά σε σχέση με την μονάδα, για πολυατομικά μοριακά συστήματα. Στις περισσότερες των περιπτώσεων η επικρατέστερη τιμή είναι η μονάδα.

1.3.2 – Μοριακά συστήματα

Στην περίπτωση μοριακών συστημάτων, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε το δυναμικό Lennard – Jones μεταξύ των μορίων. Παρά το γεγονός ότι είναι δυνατόν να εξαχθούν κάποιες πληροφορίες με τα δυναμικά αυτά, δε λαμβάνονται υπόψιν η ανισοτροπία και τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των μορίων. Αυτό έχει ως συνέπεια να προκύπτουν σημαντικά σφάλματα στην εκτίμηση αλληλεπιδράσεων που αφορούν μικρές και μεσαίες αποστάσεις. Το πρόβλημα αυτό αίρεται χρησιμοποιώντας μια προσέγγιση, με τον εντοπισμό επιμέρους κέντρων αλληλεπιδράσεως στα μόρια, που συνήθως συμπίπτουν με τους πυρήνες των ατόμων που τα απαρτίζουν. Τα δυναμικά αυτά είναι γνωστά ως «πολυκεντρικά» ή «αλληλεπιδράσεως πλευρικών ομάδων» δυναμικά. Η γενική μορφή αυτών των δυναμικών (υποθέτοντας δυναμικό Lennard – Jones 12 – 6) είναι:

$$V = \sum_{a(i)} \sum_{b(j)} 4 \cdot \epsilon_{ab} \cdot \left[\left(\frac{\sigma_{ab}}{|\vec{r}_{ab}|} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ab}}{|\vec{r}_{ab}|} \right)^6 \right] \quad (1.19)$$



Εικόνα 1.5: Οι αλληλεπιδράσεις στα «πολυκεντρικά» ή «αλληλεπιδράσεως πλευρικών ομάδων» δυναμικά.

Η χρήση τέτοιων δυναμικών παρέχει την δυνατότητα περιγραφής αλληλεπιδράσεων μεταξύ πολύ-

πλοκων μορίων, χωρίς να χρησιμοποιεί γωνιακές συναρτήσεις στη συναρτησιακή μορφή του δυναμικού αλληλεπιδράσεως. Έτσι, μόνο με τη χρήση απλών ακτινικών συναρτήσεων «αλληλεπιδράσεως πλευρικών ομάδων», να μπορεί να είναι εξίσου ακριβές και αποτελεσματικό. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των πλευρικών ομάδων δύο μορίων παριστάνεται στην εικόνα 1.5.

Για μόρια τα οποία είναι φορτισμένα (ιόντα) ή παρουσιάζουν μόνιμες ηλεκτρικές ροπές, είναι σκόπιμο να εντοπίσουμε φορτία στα άτομα (είτε στις «πλευρικές ομάδες αλληλεπιδράσεως») και να προσθέσουμε στο δυναμικό της εξίσωσης (1.19) τους όρους ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Ο προσαρμοζόμενος όρος που περιγράφει αυτού του είδους την αλληλεπίδραση δίνεται από τη σχέση:

$$V = \sum_{a(i)} \sum_{b(j)} \frac{q_a \cdot q_b}{|\vec{r}_{ab}|} \quad (1.20)$$

Ο τρόπος με τον οποίο γίνεται ο υπολογισμός του δυναμικού στις μοριακές προσομοιώσεις επισημαίνεται στο κεφάλαιο 2 (και δη στην ενότητα 2.4.3).

Παραδοχές και προσεγγίσεις στον υπολογισμό της δυναμικής ενέργειας μοριακών συστημάτων

Κατά τη μελέτη των ιδιοτήτων των διαφόρων μοριακών συστημάτων με βάση τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις σε αυτά, πολλές φορές εισάγονται (όπου αυτό είναι εφικτό) κάποιες προσεγγίσεις προκειμένου να εκφραστούν τα διαμοριακά δυναμικά αλληλεπίδρασης υπό αναλυτική συναρτησιακή μορφή. Μια εκ των προσεγγίσεων αυτών είναι αυτή του άκαμπτου μορίου, όπου λαμβάνεται υπόψη μόνο η μέση κατάσταση ως προς τις εσωτερικές συντεταγμένες δονήσεως του μορίου, έτσι ώστε το διαμοριακό δυναμικό να μην εξαρτάται από αυτές. Επίσης, ενώ στο δυναμικό αλληλεπίδρασης εμπεριέχεται η δυναμική ενέργεια ενός συνόλου κινουμένων ηλεκτρονίων και πυρήνων, πρακτικά υπολογίζεται η ενέργεια για μια συγκεκριμένη διάταξη των πυρήνων έχοντας λάβει υπόψη μια μέση κατάσταση για τις συντεταγμένες των ηλεκτρονίων. Η διαδικασία αυτή ενέχει την προσέγγιση Born-Oppenheimer και συνήθως είναι πολύ ακριβής. Τα μόρια θεωρούνται επίσης ότι βρίσκονται στις θεμελιώδεις ηλεκτρονιακές τους καταστάσεις. Μια άλλη βασική υπόθεση που πολύ συχνά λαμβάνεται υπόψη, είναι η κλασική συμπεριφορά των περισσότερων μοριακών ρευστών. Η βασική συνθήκη προκειμένου τα κυματομηχανικά φαινόμενα συμβολής μεταξύ των κυμάτων de Broglie των διαφόρων μορίων να καθίστανται αμελητέα είναι:

$$\Lambda \ll \rho^{-\frac{1}{3}} \quad (1.21)$$

όπου ρ η πυκνότητα των σωματιδίων και το Λ δίνεται από τη σχέση:

$$\Lambda = \frac{h}{(2 \cdot \pi \cdot m \cdot k_B \cdot T)^{\frac{1}{2}}} \quad (1.22)$$

Η σχέση αυτή υποδηλώνει ότι η μέση διαμοριακή απόσταση πρέπει να είναι αρκετά μεγαλύτερη από το μήκος κύματος de Broglie, Λ , των μορίων ώστε τα φαινόμενα αυτά να καθίστανται αμελητέα.

Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι τέτοια κβαντικά φαινόμενα που επηρεάζουν τη μεταφορική και περιστροφική κίνηση των μορίων καθίστανται σημαντικά για μόρια μικρής μάζας και σε περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών (π.χ. HF, HCl, HD, CH₄ και ιδιαιτέρως το H₂). Μια τρίτη παραδοχή που γίνεται, έχει σχέση με τη συνεισφορά των όρων αλληλεπίδρασης πολλών σωματιδίων στο συνολικό διαμοριακό δυναμικό.

Έτσι θεωρείται ότι η ολική διαμοριακή ενέργεια αλληλεπίδρασης είναι απλά το άθροισμα των διαμοριακών ενεργειών αλληλεπίδρασης για απομονωμένα ζεύγη μορίων (όπως γίνεται και στα ατομικά συστήματα):

$$V = \sum_i \sum_{j>i} v(|\vec{r}_{ij}|) \quad (1.23)$$

όπου $v(|\vec{r}_{ij}|)$ είναι το διαμοριακό δυναμικό αλληλεπίδρασης του μορίου i με το μόριο j θεωρούμενα απομονωμένα από τα υπόλοιπα μόρια. Μια τέτοια παραδοχή είναι αρκετά ακριβής για αέρια συστήματα μικρής πυκνότητας, καθώς η πιθανότητα γειτνίασης τριών ή περισσότερων μορίων σε πολύ κοντινή απόσταση μεταξύ τους είναι αρκετά μικρή. Σε πυκνότερα όμως συστήματα, η παρουσία ενός τρίτου ή περισσότερων μορίων σε κοντινή απόσταση έχει ως αποτέλεσμα την παραμόρφωση του ηλεκτρονιακού νέφους ενός ζεύγους μορίων σε σχέση με την ηλεκτρονιακή του κατανομή αν θεωρηθεί το ζεύγος απομονωμένο. Αυτό έχει φυσικά ως άμεση συνέπεια τη διαφοροποίηση του διαμοριακού δυναμικού μεταξύ των δύο μορίων [13]. Πρακτικά, χρησιμοποιείται ένα «δραστικό» δυναμικό.

1.3.3 – Δυναμικά αλληλεπίδρασης

Στα μοριακά συστήματα η δυναμική ενέργεια υπολογίζεται μέσω των μοντέλων δυναμικών αλληλεπίδρασης (force fields). Τί είναι, όμως, τα δυναμικά αλληλεπίδρασης; Τα μοντέλα δυναμικών αλληλεπίδρασης είναι μαθηματικές σχέσεις που περιγράφουν την ενδομοριακή ή/και την διαμοριακή δυναμική ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ ατόμων (ή συλλογών ατόμων). Πιο συγκεκριμένα, ο όρος δυναμικό αλληλεπίδρασης αναφέρεται στη συναρτησιακή μορφή και στις παραμέτρους που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της δυναμικής ενέργειας ενός πολύπλοκου μοριακού συστήματος. Οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται προέρχονται από πειραματικά αποτελέσματα ή/και κβαντομηχανικούς υπολογισμούς.

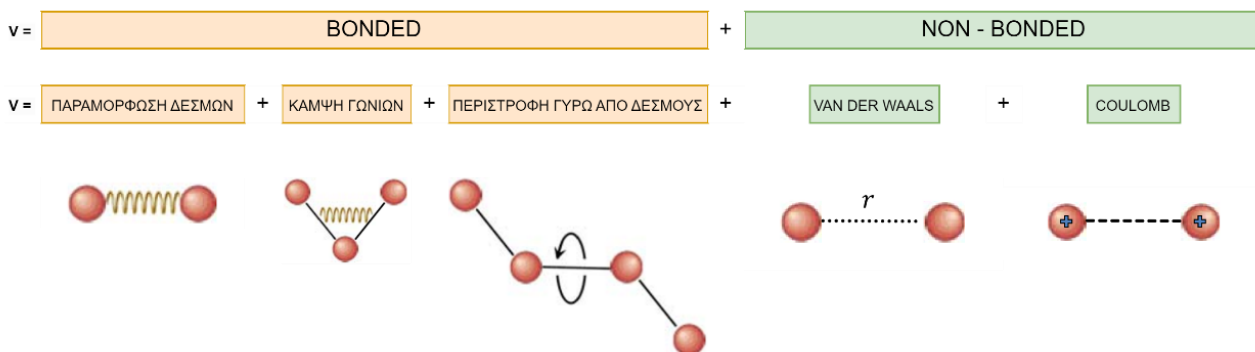
Η συναρτησιακή μορφή ενός δυναμικού αλληλεπίδρασης αποτελείται από δύο όρους. Ο πρώτος οφείλεται στις ενδομοριακές συνεισφορές και ο δεύτερος στις διαμοριακές συνεισφορές. Δηλαδή:

$$V = V_{\text{BONDED}} + V_{\text{NON - BONDED}} \quad (1.24)$$

Στον πρώτο όρο συνεισφέρουν οι παραμορφώσεις δεσμών, οι κάμψεις γωνιών και οι περιστροφές γύρω από δεσμό. Στον δεύτερο όρο συνεισφέρουν οι αλληλεπιδράσεις Van der Waals και οι αλληλεπιδράσεις Coulomb. Όλα τα παραπάνω μπορούν να συνοψιστούν στην παρακάτω γενική εξίσωση, η οποία δίνει τη συνολική δυναμική ενέργεια (εφόσον είναι γνωστές οι τιμές κάποιων παραμέτρων):

$$v = \sum k_r \cdot (|\vec{r}_{ij}| - |\vec{r}_0|)^2 + \sum \frac{1}{2} \cdot k_\theta \cdot (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 + \sum \sum k_{\varphi,n} \cdot [\cos(n \cdot \varphi_{ijkl} + \delta_n)] + \sum \left(\frac{A_{ij}}{|\vec{r}_{ij}|^{12}} - \frac{B_{ij}}{|\vec{r}_{ij}|^6} \right) + \sum \frac{q_i \cdot q_j}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot |\vec{r}_{ij}|} \quad (1.25)$$

Σημειωτέον ότι στην εξίσωση (1.25) περιγράφονται κάποιοι βασικοί και γενικοί όροι που αποτελούν ένα πεδίο δύναμης. Σε μερικές περιπτώσεις, και ανάλογα με το υπό μελέτη σύστημα, υπάρχουν και άλλοι όροι στο πεδίο δύναμης.

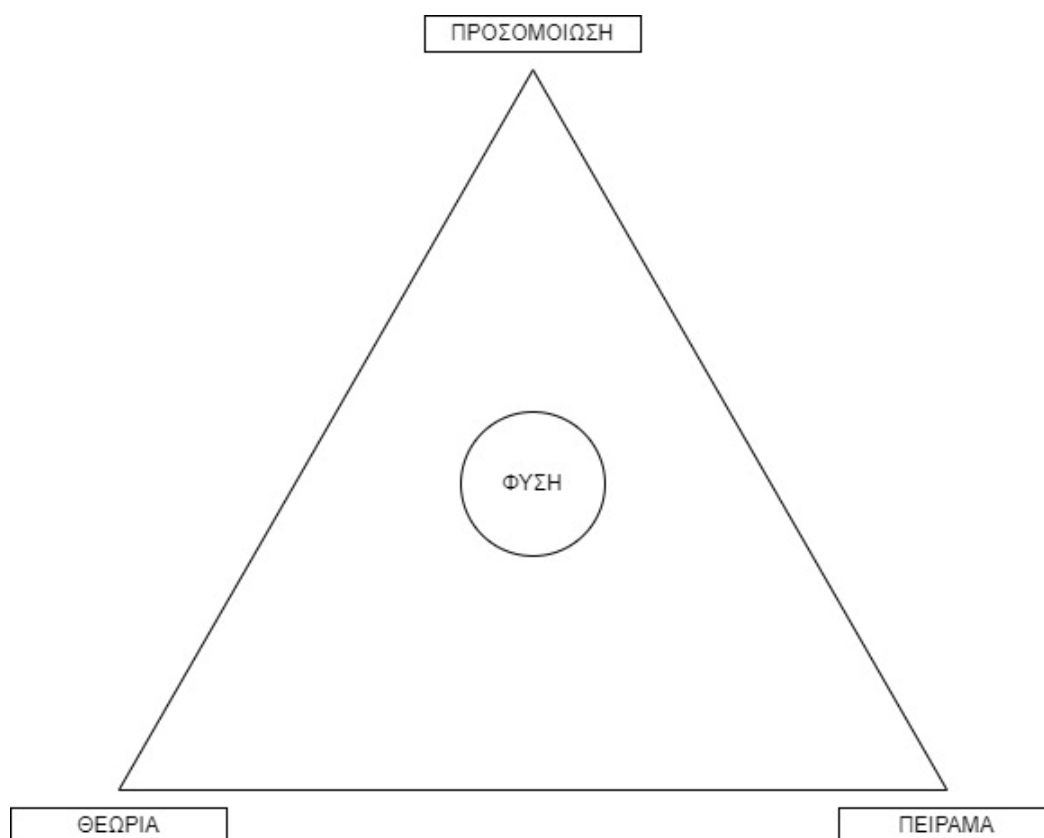


Εικόνα 1.6: Οι ενδομοριακές και οι διαμοριακές συνεισφορές στο πεδίο δυνάμεων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΜΟΡΙΑΚΕΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ

Εισαγωγή

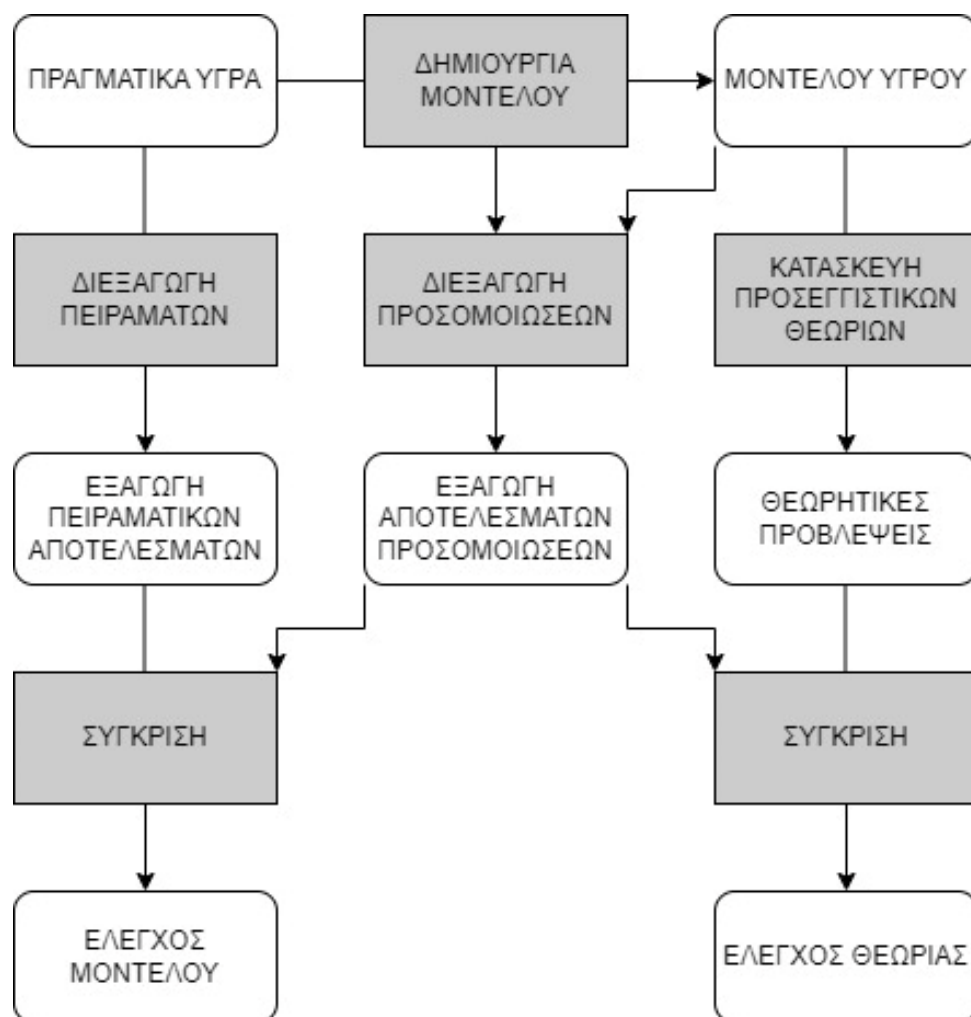
Μέχρι τα μέσα του 20^{ου} αιώνα η μελέτη των χημικών συστημάτων γινόταν με δύο τρόπους. Είτε πειραματικά είτε θεωρητικά. Αυτός ο καθιερωμένος τρόπος μελέτης άλλαξε με την αυγή του δεύτερου μισού του προηγούμενου αιώνα και την ανάπτυξη των υπολογιστικών συστημάτων. Από εκεί και ύστερα η μελέτη των χημικών συστημάτων απέκτησε μία τρίτη ισότιμη μεθοδολογία: τις μοριακές προσομοιώσεις. Αυτές οι προσομοιώσεις εκτελούνται σε υπολογιστές μέσω προηγμένων αλγορίθμων, χρησιμοποιώντας, κάποιο μοντέλο περιγραφής των αλληλεπιδράσεων των μορίων του συστήματος. Μπορούν να επιβεβαιώσουν/απορρίψουν πειραματικά αποτελέσματα ή να παράγουν πληροφορίες που δεν είναι εύκολα προσβάσιμες με το πείραμα, με σύντομο, οικονομικό και αξιόπιστο τρόπο. Επίσης, μπορούν να επιβεβαιώσουν/απορρίψουν τις προβλέψεις μίας θεωρητικής προσέγγισης. Οι μοριακές προσομοιώσεις, εν ολίγοις, αποτελούν έναν ισχυρό εργαλείο για την εξέταση και την κατανόηση των μοριακών διεργασιών [14,15].



Εικόνα 2.1: Οι τρόποι με τους οποίους μελετούμε τη φύση.

Μέσω της προσομοίωσης της κίνησης όλων των ατόμων (που απαρτίζουν τα μόρια) του συστήματος μπορούμε σε κάθε χρονικό βήμα να βρούμε τις συντεταγμένες τους και έπειτα να εξαγάγουμε θερμοδυναμικές ιδιότητες. Όπως φαίνεται στην εικόνα 2.1, η εμφάνιση αυτής της τεχνολογίας δεν παρέχει απλώς μια εναλλακτική μέθοδο έρευνας, αλλά προσφέρει επίσης εργαλεία που υποστηρίζουν τόσο τη θεωρία όσο και τα πειράματα.

Οι μοριακές προσομοιώσεις διαδραματίζουν διττό ρόλο. Μπορούν να ελέγξουν την αξιοπιστία της θεωρίας, αλλά, και να ελεγχθούν και οι ίδιες μέσα από το πείραμα (ή/και να ελέγξουν το πείραμα). Ο διττός ρόλος των μοριακών προσομοιώσεων απεικονίζεται παραστατικά στην εικόνα 2.2.



Εικόνα 2.2: Ο διττός ρόλος που διαδραματίζουν οι μοριακές προσομοιώσεις.

2.1 – Οι κατηγορίες των μοριακών προσομοιώσεων

Μπορούμε να κατηγοριοποιήσουμε τις μοριακές προσομοιώσεις με βάση δύο κριτήρια. Το πρώτο κριτήριο αφορά την χρονική και χωρική κλίμακα του υπό μελέτη συστήματος και το δεύτερο αφορά τον τρόπο με τον οποίο πραγματοποιείται η προσομοίωση. Δηλαδή, αν πραγματοποιείται με βάση στοχαστικές ή αιτιοκρατικές μεθοδολογίες.

2.1.1 – Κατηγοριοποίηση μοριακών προσομοιώσεων με βάση την χρονική και χωρική κλίμακα του υπό μελέτη συστήματος

Η χρονική κλίμακα στις μοριακές προσομοιώσεις εξαρτάται από την χρονική διάρκεια των διεργασιών. Η χωρική κλίμακα εξαρτάται από το μέγεθος του συστήματος και το επίπεδο λεπτομέρειας του μοντέλου. Σε γενικές γραμμές, οι μοριακές προσομοιώσεις με βάση την χρονική και χωρική κλίμακα του υπό μελέτη συστήματος, ταξινομούνται σε 3 κατηγορίες.

Ab initio μοριακές προσομοιώσεις

Η μελέτη φαινομένων που συμβαίνουν χρονικά στα ps και χωρικά στα pm γίνεται κατά βάση μέσω ab initio μοριακών προσομοιώσεων. Το θεωρητικό υπόβαθρο των ab initio μοριακών προσομοιώσεων βασίζεται στη χρονικά εξαρτώμενη εξίσωση Schrödinger και στην προσέγγιση Born – Oppenheimer (για τον διαχωρισμό της κίνησης των πυρήνων και των ηλεκτρονίων). Συχνά, σε αυτές τις προσομοιώσεις χρησιμοποιείται ο αλγόριθμος του αυτοσυνεπούς πεδίου. Δύο μέθοδοι ab initio μοριακής δυναμικής είναι η Born – Oppenheimer μοριακή δυναμική και η Car – Parinello μοριακή δυναμική [16-22].

Ατομιστικές προσομοιώσεις

Ενώ οι ab initio μέθοδοι μπορούν να παρέχουν πολύ καλή ακρίβεια, απαιτούν εξαιρετικούς υπολογιστικούς πόρους [23]. Για την μελέτη, όμως, φαινομένων που συμβαίνουν χρονικά και χωρικά στη νανοκλίμακα, οι ατομιστικές προσομοιώσεις είναι η καταλληλότερη προσέγγιση. Οι ατομιστικές προσομοιώσεις μπορεί να βασίζονται είτε αιτιοκρατικούς νόμους (ατομιστική μοριακή δυναμική) είτε σε πιθανοτικούς νόμους (Monte Carlo).

Στην ατομιστική μοριακή δυναμική ξεκινάμε από ένα κουτί N ατόμων (των οποίων ορίζουμε ή γνωρίζουμε τις αρχικές συντεταγμένες) και λαμβάνουμε τις συντεταγμένες, $\vec{r}_i$, και τις ταχύτητες, $\dot{\vec{r}}_i$, κάθε ατόμου i του συστήματος μέσω του δεύτερου νόμου του Newton:

$$\vec{F}_i = \frac{d\vec{p}_i}{dt} = \frac{m_i \cdot d\dot{\vec{r}}_i}{dt} = m_i \cdot \ddot{\vec{r}}_i = m_i \cdot \vec{a}_i \quad (2.1)$$

με τις δυνάμεις $\vec{F}_i$ που δρουν στο άτομο i να σχετίζονται με τη δυναμική ενέργεια του συστήματος, $\mathcal{V}(\vec{r})$, μέσω της σχέσης:

$$\vec{F}_i = -\frac{\partial \mathcal{V}(\vec{r})}{\partial \vec{r}_i} \quad (2.2)$$

Στο κουτί προσομοίωσης εφαρμόζονται περιοδικές οριακές συνθήκες (κεφάλαιο 2.4.2) και ακτίνες αποκοπής δυναμικού (κεφάλαιο 2.4.3). Η επίλυση των εξισώσεων κίνησης του Newton γίνεται αριθμητικά. Για τον σκοπό αυτό έχουν αναπτυχθεί διάφοροι αλγόριθμοι. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι είναι οι αλγόριθμοι Verlet, Velocity Verlet και Leapfrog. Στο υπόλοιπο του κεφαλαίου θα γίνει εκτενής αναφορά στις ατομιστικές προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής.

Στη μέθοδο Monte Carlo πρωταγωνιστικό ρόλο διαδραματίζει τυχαιότητα. Κατά τη διάρκεια μιας προσομοίωσης Monte Carlo, οι μοριακές συντεταγμένες προσομοιώνονται μέσω της τυχαίας επιλογής και αποδοχής κινήσεων με βάση πιθανοτικούς νόμους.

Και στις δύο περιπτώσεις η σημαντικότερη διαδικασία είναι ο ορισμός του δυναμικού αλληλεπίδρασης. Το δυναμικό αλληλεπίδρασης περιέχει τις πληροφορίες σχετικά με τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων του συστήματος. Οι παράμετροι του δυναμικού αλληλεπίδρασης λαμβάνονται είτε από πειραματικά δεδομένα είτε από ab initio υπολογισμούς.

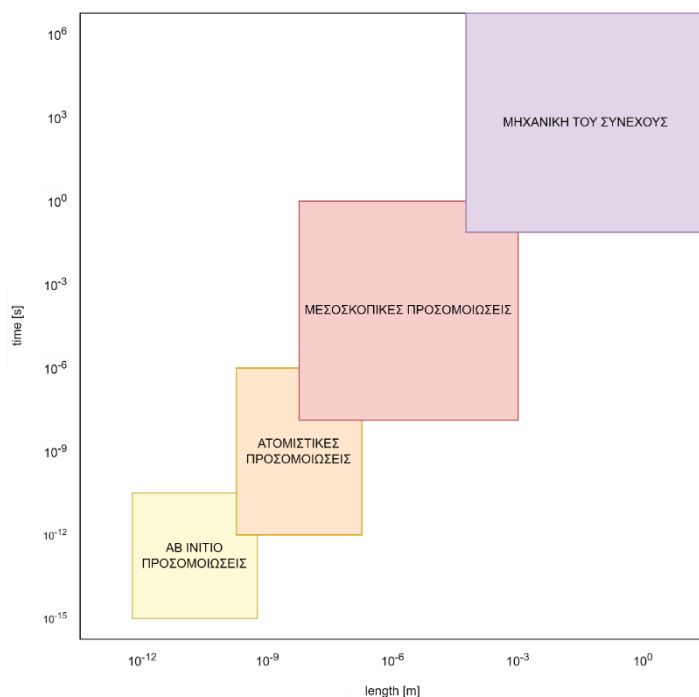
Μεσοσκοπικές προσομοιώσεις

Παρά τη δραματική αύξηση της υπολογιστικής ισχύος, οι ατομιστικές προσομοιώσεις είναι χρήσιμες στη μελέτη συστημάτων που χρονικά φτάνουν συνήθως μέχρι την κλίμακα μερικών μς και χωρικά φτάνουν συνήθως μέχρι μερικά εκατομμύρια άτομα.

Στις μεσοσκοπικές προσομοιώσεις γίνονται κάποιες απλουστεύσεις. Με τον ίδιο τρόπο που γίνεται η μετάβαση από τα ab initio μοντέλα στα ατομιστικά μοντέλα, δηλαδή, με απώλεια λεπτομέρειας της ηλεκτρονιακής δομής (η οποία αντικαθίσταται από μια μέση αναπαράσταση), είναι δυνατόν να προχωρήσουμε ένα βήμα παραπέρα και να αντικαταστήσουμε ένα σύνολο ατόμων με ένα «υπεράτομο». Έτσι, μειώνουμε τον συνολικό αριθμό των σωματιδίων και απλοποιούμε σημαντικά τα δυναμικά αλληλεπίδρασης. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται αδροποίηση [24,25].

Στις μεσοσκοπικές προσομοιώσεις χρονικά φτάνουμε μέχρι τα δευτερόλεπτα και χωρικά μέχρι εκατομμύρια ή δισεκατομμύρια άτομα. Αυτές οι προσομοιώσεις πραγματοποιούνται συχνά όταν μελετούμε βιομόρια, πολυμερή και άλλα συστήματα. Οι μεσοσκοπικές προσομοιώσεις μπορεί να βασίζονται είτε αιτιοκρατικούς νόμους (μεσοσκοπική μοριακή δυναμική) είτε σε πιθανοτικούς νόμους (Monte Carlo).

Τέλος, όταν οι μοριακές δομές αγνοούνται εντελώς, τότε αναφερόμαστε στη μηχανική του συνεχούς.



Εικόνα 2.3: Κατηγοριοποίηση μοριακών προσομοιώσεων με βάση την χρονική και χωρική κλίμακα του υπό μελέτη συστήματος [26].

2.1.2 – Κατηγοριοποίηση των μοριακών προσομοιώσεων με βάση τον τρόπο με τον οποίο πραγματοποιείται η προσομοίωση

Οι δύο κύριες κατηγορίες μεθόδων στη μοριακή προσομοίωση είναι οι αιτιοκρατικές μέθοδοι, όπως η μοριακή δυναμική και οι στοχαστικές μέθοδοι, όπως η μέθοδος Monte Carlo.

Η μοριακή δυναμική ακολουθεί μια προσέγγιση που βασίζεται στη φυσική των σωματιδίων. Κατά τη διάρκεια μιας προσομοίωσης μοριακής δυναμικής, οι εξισώσεις της κίνησης λύνονται για κάθε μόριο στο σύστημα, λαμβάνοντας υπόψη τις ατομικές μάζες, τις ταχύτητες και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων. Αυτή η προσέγγιση παρέχει λεπτομερή εικόνα της δυναμικής του συστήματος και επιτρέπει τη μελέτη ιδιοτήτων που εξαρτώνται από τον χρόνο.

Αντίθετα, η μέθοδος Monte Carlo βασίζεται σε στοχαστικές μεθόδους δειγματοληψίας. Κατά τη διάρκεια μιας προσομοίωσης Monte Carlo, οι μοριακές συντεταγμένες προσομοιώνονται μέσω της τυχαίας επιλογής και αποδοχής κινήσεων με βάση πιθανοτικούς νόμους. Αυτή η προσέγγιση είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τη μοριακή προσομοίωση σε συστήματα μεγάλης κλίμακας, όπου ο αριθμός των μορίων είναι τόσο μεγάλος που η πλήρης ανάλυση όλων των αλληλεπιδράσεων γίνεται ανέφικτη.

Και οι δύο μέθοδοι έχουν τα πλεονεκτήματά τους και εφαρμόζονται σε διαφορετικές περιπτώσεις ανάλογα με τα ερευνητικά ερωτήματα και τη φύση του συστήματος που εξετάζεται. Η επιλογή μεταξύ των δύο προσεγγίσεων εξαρτάται συχνά από την χρονική και χωρική κλίμακα του προβλήματος, τους υπολογιστικούς πόρους και τους στόχους της μελέτης.

2.2 – Προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής

Στην ενότητα αυτή θα συζητηθεί ο τρόπος με τον οποίο επιλύονται οι εξισώσεις κίνησης της κλασικής μηχανικής στις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής. Οι εξισώσεις κίνησης του Newton, για ένα σύστημα N σωματιδίων που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους μέσω ενός δυναμικού $\mathcal{V}$ μπορούν να περιγραφούν από μια διαφορική εξίσωση δεύτερης τάξης:

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt} = \frac{m \cdot d\vec{v}}{dt} = m \cdot \ddot{\vec{r}} = m \cdot \vec{a} \quad (2.3)$$

ή ισοδύναμα από δυο διαφορικές εξισώσεις πρώτης τάξης:

$$\dot{\vec{r}} = \frac{\vec{p}}{m} \text{ και } \dot{\vec{p}} = \vec{F} \quad (2.4)$$

όπου η δύναμη $\vec{F}$ δίνεται από τη σχέση:

$$\vec{F} = -\frac{\partial \mathcal{V}(\vec{r})}{\partial \vec{r}} \quad (2.5)$$

Έτσι, πρέπει να λυθεί σε κάθε χρονικό βήμα είτε ένα σύνολο $3N$ διαφορικών εξισώσεων δεύτερης τάξης είτε ένα σύνολο $6N$ διαφορικών εξισώσεων πρώτης τάξης.

Μια συνηθισμένη μεθοδολογία για την επίλυση των εξισώσεων κίνησης είναι η προσέγγιση των πεπερασμένων διαφορών. Δηλαδή, έχοντας τις μοριακές συντεταγμένες, ταχύτητες και άλλες

δυναμικές ιδιότητες σε χρόνο t , προσπαθούμε να λάβουμε πληροφορίες για τις συντεταγμένες, τις ταχύτητες και τις άλλες δυναμικές ιδιότητες σε χρόνο $t + \delta t$ με μια επαρκή ακρίβεια.

Οι εξισώσεις κίνησης λύνονται βήμα προς βήμα και η επιλογή του δt εξαρτάται από την κάθε περίπτωση. Ένας επιτυχής αλγόριθμος θα πρέπει [27]:

- να είναι γρήγορος και να απαιτεί λίγη μνήμη
- να επιτρέπει τη χρησιμοποίηση ενός μεγάλου δt
- να αντιγράφει, όσο πιο πολύ γίνεται, την κλασική τροχιά
- να ικανοποιεί τους νόμους της διατήρησης της ενέργειας και της διατήρησης της ορμής και να είναι χρονικά αντιστρέψιμος
- να έχει απλή μορφή και να είναι εύκολος στον προγραμματισμό.

Ο αλγόριθμος πρέπει, επίσης, να είναι συμπλεκτικός. Δηλαδή, να ικανοποιεί το θεώρημα Liouville. Ένας συμπλεκτικός αλγόριθμος είναι αρκετά ακριβής αλλά ένας ακριβής αλγόριθμος δεν είναι κατά ανάγκη συμπλεκτικός. Οι ακριβείς αλγόριθμοι επιτυγχάνουν βραχυπρόθεσμη διατήρηση της ενέργειας, όμως, μακροπρόθεσμα ενδέχεται να μην εξασφαλίζουν τη διατήρηση ενέργειας. Η συμπλεκτικοί αλγόριθμοι δεν εξασφαλίζουν τη διατήρηση της ενέργειας βραχυπρόθεσμα αλλά μακροπρόθεσμα το επιτυγχάνουν.

Όπως έχει τονιστεί σε πολλά σημεία της παρούσας διατριβής, κάθε σύστημα που ανήκει σε ένα στατιστικό σύνολο αντιπροσωπεύεται από ένα διάνυσμα $\vec{X} \equiv \vec{X}^{6N} \equiv (\vec{p}^{3N}; \vec{r}^{3N}) \equiv (\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_{3N}; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{3N})$. Αυτό το διάνυσμα με το πέρασμα του χρόνου διαγράφει μία τροχιά στον χώρο φάσεων. Η τροχιά περιγράφεται μέσω των εξισώσεων κινήσεις της κλασικής μηχανικής και παίρνει την μορφή μιας εξίσωσης τελεστών:

$$\dot{\vec{X}} = iL\vec{X} \quad (2.6)$$

όπου iL είναι ο τελεστής του Liouville. Η λύση της παραπάνω διαφορικής εξίσωσης είναι:

$$\vec{X}(t) = \vec{X}(0) \cdot e^{iLt} \quad (2.7)$$

Σε ένα σύστημα που η συνάρτηση Hamilton δίνεται από την εξίσωση $\mathcal{H} = K + \mathcal{V} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \mathcal{V}(\vec{r}^{3N})$ ο τελεστής του Liouville δίνεται από τη σχέση:

$$iL = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{p}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{r}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} \right) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i}{m_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} + \sum_{i=1}^N \vec{F}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} = \sum_{i=1}^N \dot{\vec{r}}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} + \sum_{i=1}^N \dot{\vec{p}}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} \equiv iL_1 + iL_2 \quad (2.8)$$

Η λύση της εξίσωσης (2.8) μπορεί να προσδιοριστεί μόνο για μερικές απλές περιπτώσεις, για παράδειγμα, για στην περίπτωση που $iL = iL_1$ ή $iL = iL_2$. Αν

$$iL = iL_1 = \sum_{i=1}^N \dot{\vec{r}}_i(0) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} \quad (2.9)$$

τότε αντικαθιστώντας στην εξίσωση (2.9) και χρησιμοποιώντας το ανάπτυγμα Taylor, προκύπτει το ακόλουθο αποτέλεσμα:

$$\begin{aligned} \vec{X}(t) &= \vec{X}(0) \cdot e^{iL_1 t} = \vec{X}(0) \cdot e^{\sum_{i=1}^N \dot{\vec{r}}_i(0) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} t} = \vec{X}(0) + \vec{X}(0) \cdot iL_1 \cdot t + \vec{X}(0) \cdot \frac{(iL_1 \cdot t)^2}{2!} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \sum_{i=1}^N \left[\frac{(\dot{\vec{r}}_i(0) \cdot t)^n}{n!} \cdot \frac{\partial^n}{\partial \vec{r}_i^n} \right] \cdot \vec{X}(0) \right\} = \vec{X} \{ [\dot{\vec{p}}_i(0)], [(\vec{r}_i + \dot{\vec{r}}_i(0) \cdot t)] \} \end{aligned} \quad (2.10)$$

όπου οι ορμές είναι για $t=0$ και στις συντεταγμένες προστίθενται οι ταχύτητες πολλαπλασιαζόμενες επί το χρόνο t . Ως εκ τούτου, το αποτέλεσμα της εφαρμογής του $e^{iL_1 t}$ είναι μια απλή μετατόπιση των συντεταγμένων. Μπορεί να αποδειχθεί με παρόμοιο τρόπο ότι αν $iL = iL_2$:

$$iL_2 = \sum_{i=1}^N \dot{\vec{p}}_i(0) \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} \quad (2.11)$$

τότε το αποτέλεσμα της εφαρμογής του $e^{iL_2 t}$ είναι μια απλή μετατόπιση των ροπών.

Ένα ακόμη εργαλείο που χρησιμοποιείται στην ανάπτυξη αλγορίθμων που επιλύουν εξισώσεις κίνησης στις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής είναι το ανάπτυγμα Trotter. Το ανάπτυγμα Trotter χρησιμοποιείται για να βρεθεί η επίδραση του συνολικού τελεστή Liouville. Σύμφωνα με το ανάπτυγμα Trotter:

$$e^{iL_1 t} = e^{(iL_1 + iL_2) \cdot t} = \lim_{P \rightarrow \infty} \left[e^{\frac{iL_2 \cdot t}{2 \cdot P}} \cdot e^{\frac{iL_1 \cdot t}{P}} \cdot e^{\frac{iL_2 \cdot t}{2 \cdot P}} \right]^P \quad (2.12)$$

Ορίζοντας $\Delta t = t/P$ για ένα πεπερασμένο και μεγάλο P προκύπτει η ακόλουθη προσέγγιση:

$$e^{iL \cdot \Delta t} = \left[e^{iL_2 \cdot \frac{\Delta t}{2}} \cdot e^{iL_1 \cdot \Delta t} \cdot e^{iL_2 \cdot \frac{\Delta t}{2}} \right] + \dots \quad (2.13)$$

$$e^{iL \cdot P \cdot \Delta t} = \prod_{k=1}^P \left[e^{iL_2 \cdot \frac{\Delta t}{2}} \cdot e^{iL_1 \cdot \Delta t} \cdot e^{iL_2 \cdot \frac{\Delta t}{2}} \right] + \dots \quad (2.14)$$

και η τυπική λύση της εξίσωσης Liouville μπορεί να αντικατασταθεί από ένα διακριτό σχήμα, χρησιμοποιώντας την παραπάνω προσέγγιση. Ως εκ τούτου, εφαρμόζοντας τον τελεστή $e^{iL_2 \frac{\Delta t}{2}} \cdot e^{iL_1 \Delta t} \cdot e^{iL_2 \frac{\Delta t}{2}}$, το σύστημα προχωρά ένα χρονικό βήμα. Το συνολικό αποτέλεσμα της εφαρμογής αυτού του τελεστή στις συντεταγμένες και στην ορμή είναι:

$$\begin{aligned}\vec{p}_i(0) &\rightarrow \vec{p}_i(0) + \Delta t \cdot (\vec{F}_i(0) + \vec{F}_i(\Delta t)) \\ \vec{r}_i(0) &\rightarrow \vec{r}_i(0) + \Delta t \cdot \vec{v}_i\left(\frac{\Delta t}{2}\right) = \vec{r}_i(0) + \Delta t \cdot \vec{v}_i(0) + \frac{\Delta^2 t}{2 \cdot m_i} \cdot \vec{F}_i(0)\end{aligned}\quad (2.15)$$

Πρακτικά, οι δύο παρακάτω εξισώσεις είναι ισοδύναμες με τον αλγόριθμο Verlet (με ακρίβεια δεύτερης τάξης). Ο συγκεκριμένος αλγόριθμος θα συζητηθεί πιο αναλυτικά στην επόμενη ενότητα, όπου θα οριστεί με έναν διαφορετικό τρόπο.

2.3 – Αριθμητική επίλυση των εξισώσεων κίνησης στην μοριακή δυναμική

Είπαμε και παραπάνω ότι ένας αλγόριθμος που χρησιμοποιείται στις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής είναι ο αλγόριθμος Verlet. Ο αλγόριθμος Verlet βασίζεται σε ένα έξυπνο συνδυασμό του αναπτύγματος Taylor πίσω και μπροστά στον χρόνο. Έστω ότι θέλουμε να γνωρίζουμε το r_i σε χρόνο $t + \delta t$ με μια ακρίβεια τρίτης τάξης:

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i \cdot \delta t + \frac{\delta t^2}{2 \cdot m_i} \cdot \vec{F}_i(t) + \frac{\delta t^3}{6} \cdot \vec{B}_i(t) + \dots \quad (2.16)$$

η αντίστοιχη εξίσωση πίσω στο χρόνο $t - \delta t$ είναι:

$$\vec{r}_i(t - \delta t) = \vec{r}_i(t) - \vec{v}_i \cdot \delta t + \frac{\delta t^2}{2 \cdot m_i} \cdot \vec{F}_i(t) - \frac{\delta t^3}{6} \cdot \vec{B}_i(t) + \dots \quad (2.17)$$

αν προσθέσουμε τις εξισώσεις (2.16) και (2.17) θα πάρουμε (με ακρίβεια τρίτης τάξεως):

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = 2 \cdot \vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \delta t) + \frac{\delta t^2}{m_i} \cdot \vec{F}_i(t) + \dots \quad (2.18)$$

η ταχύτητα λαμβάνεται από την αφαίρεση της εξίσωσης (2.17) από την εξίσωση (2.16):

$$\vec{v}_i(t) = \frac{1}{2 \cdot \delta t} \cdot [\vec{r}_i(t + \delta t) - \vec{r}_i(t - \delta t)] + \dots \quad (2.19)$$

Παρατηρούμε ότι η ταχύτητα είναι ένα βήμα πίσω από τη θέση. Μπορούμε να φέρουμε τη θέση και τη ταχύτητα στο ίδιο βήμα αλλά θα πρέπει να κάνουμε κάποιες μετατροπές στον αλγόριθμο Verlet.

Έτσι οδηγούμαστε σε έναν νέο αλγόριθμο που ονομάζεται Velocity Verlet.

Έστω ότι θέλουμε να βρούμε το $\vec{r}_i(t + \delta t)$ με μια ακρίβεια δεύτερης τάξης, τότε:

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t) \cdot \delta t + \frac{\delta t^2}{2 \cdot m_i} \cdot \vec{F}_i(t) + \dots \quad (2.20)$$

από τη θέση $\vec{r}_i(t + \delta t)$ μπορούμε να βρούμε τις δυνάμεις σε χρόνο $t + \delta t$:

$$\vec{F}_i(t + \delta t) = \vec{F}_i[\vec{r}_i(t + \delta t)] = \vec{F}_i \left[\vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t) \cdot \delta t + \frac{\delta t^2}{2 \cdot m_i} \cdot \vec{F}_i(t) + \dots \right] \quad (2.21)$$

Αντικαθιστώντας την εξίσωση (2.20) στο ανάπτυγμα Taylor προς τα πίσω στον χρόνο $t \leftarrow t + \delta t$ και χρησιμοποιώντας τον προηγούμενο χρόνο $t + \delta t$ ως αναφορά, προκύπτει:

$$\vec{r}_i(t) = 2 \cdot \vec{r}_i(t + \delta t) - \vec{v}_i(t + \delta t) \cdot \delta t + \frac{\delta t^2}{m_i} \cdot \vec{F}_i(t + \delta t) + \dots \quad (2.22)$$

Ο συνδυασμός των εξισώσεων (2.20) και (2.22) μας οδηγεί στην εξίσωση (2.23):

$$\vec{v}_i(t + \delta t) = \vec{v}_i(t) \cdot \delta t + \frac{\delta t}{2 \cdot m_i} \cdot [\vec{F}_i(t) + \vec{F}_i(t + \delta t)] + \dots \quad (2.23)$$

Οι εξισώσεις Verlet και Velocity Verlet μπορούν να φαίνονται διαφορετικές αλλά στην πραγματικότητα η μία εκπορεύεται από την άλλη.

Ένας ακόμα αλγόριθμος που χρησιμοποιείται είναι ο αλγόριθμος leap-frog. Η ταχύτητα και η θέση υπολογίζονται από τις εξισώσεις:

$$\vec{v}_i \left(t + \frac{1}{2} \cdot \delta t \right) = \vec{v}_i \left(t - \frac{1}{2} \cdot \delta t \right) + \delta t \cdot \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} \quad (2.24)$$

και

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = \vec{r}_i(t) + \delta t \cdot \vec{v}_i \left(t + \frac{1}{2} \cdot \delta t \right) \quad (2.25)$$

Στον αλγόριθμο leap-frog η δύναμη στο σωματίδιο i στο χρονικό βήμα n , χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της ταχύτητας $\vec{v}_i \left(t + \frac{1}{2} \cdot \delta t \right)$ του επόμενου χρονικού βήματος, από την ταχύτητα $\vec{v}_i \left(t - \frac{1}{2} \cdot \delta t \right)$ του προηγούμενου χρονικού βήματος (δt είναι το μέγεθος του χρονικού βήματος). Η ταχύτητα που υπολογίζεται χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της νέας θέσης $\vec{r}_i(t + \delta t)$ του σωματιδίου. Ο αλγόριθμος αυτός έχει αποδειχτεί ιδιαίτερα αποδοτικός και σταθερός [28].

[21]

2.3.1 – Αριθμητική επίλυση των εξισώσεων κίνησης έχοντας περιορισμούς

Σε πολλές περιπτώσεις κατά την προσομοίωση, είναι αναγκαίο να διατηρούνται συγκεκριμένοι βαθμοί ελευθερίας από τα μόρια, οι οποίοι χαρακτηρίζουν την κίνησή τους, όπως οι μεταφορικοί, περιστροφικοί και δονητικοί βαθμοί ελευθερίας. Για να εξασφαλιστεί η αριθμητική ολοκλήρωση των εξισώσεων κίνησης των σωματιδίων του συστήματος σε αυτές τις περιπτώσεις, είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθούν ειδικές περιοριστικές συνθήκες. Σε περιπτώσεις όπου είναι επιθυμητό να διατηρούνται και οι δονητικοί βαθμοί ελευθερίας των μορίων κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης, το χρονικό βήμα δt που χρησιμοποιείται για την αριθμητική επίλυση των διαφορικών εξισώσεων κίνησης και η συχνότητα ν_{vib} της δόνησης συνδέονται μεταξύ τους με μία συγκεκριμένη σχέση:

$$\delta t \ll \nu_{\text{vib}}^{-1} \quad (2.26)$$

Στην αντίθετη περίπτωση, θα πρέπει οι συγκεκριμένοι βαθμοί ελευθερίας να διατηρούνται, με τη χρήση περιοριστικών συνθηκών, «παγωμένοι» κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης (αυτό συμβαίνει αρκετές φορές στην περίπτωση κυρίως δονήσεων υψηλής συχνότητας, όπως οι δονήσεις τάσεως δεσμού).

Γενικά, για τη διεξαγωγή μοριακών δυναμικών προσομοιώσεων υπό περιοριστικές συνθήκες (constraint dynamics) έχουν προταθεί στη διεθνή βιβλιογραφία διάφοροι αλγόριθμοι. Ένας γνωστός αλγόριθμος είναι ο SHAKE [29].

Ας υποθέσουμε ότι στην προσομοίωση αυτή λαμβάνουμε υπόψη μας τη διατήρηση του μήκους του δεσμού μεταξύ των δύο ατόμων i και j ως περιοριστική συνθήκη. Σε μια συγκεκριμένη χρονική στιγμή t , αυτή η περιοριστική συνθήκη εκφράζεται μέσω της παρακάτω εξίσωσης:

$$\sigma_k = (\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2 - |\vec{d}_{ij}|^2 = 0 \quad (2.27)$$

Στην περίπτωση αυτή, εξετάζοντας την κίνηση των σωματιδίων, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη για κάθε σωματίδιο εκτός των δυνάμεων $\vec{F}_i = \frac{1}{2} \cdot \sum_i \sum_j \vec{F}_{ij}$ που τους ασκούνται από τα υπόλοιπα σωματίδια και οι δυνάμεις που ασκούνται στα σωματίδια λόγω της ύπαρξης των περιοριστικών συνθηκών $\vec{F}_{\text{constraint}}$ (constraint – forces).

Στην περίπτωση αυτή η διαφορική εξίσωση κίνησης κάθε σωματιδίου παίρνει τη μορφή:

$$m_i \cdot \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i + \vec{F}_{\text{constraint}(i)} = - \sum_{i,j \neq i} \nabla_{|\vec{r}_{ij}|} \mathcal{V}(|\vec{r}_{ij}|) - \sum_k \lambda_k \cdot \nabla_{|\vec{r}_i|} \sigma_k \quad (2.28)$$

Οι συντελεστές είναι πολλαπλασιαστές Lagrange, οι οποίοι πρέπει να καθοριστούν κατά τρόπο τέτοιο ώστε να ικανοποιούνται όλες οι περιοριστικές συνθήκες. Σύμφωνα με τον αλγόριθμο SHAKE αυτό επιτυγχάνεται σε κάθε βήμα αν υπολογισθεί η θέση $\vec{r}_i'$ που θα είχε κάθε σωματίδιο αν κινούνταν δίχως περιοριστικές συνθήκες (π.χ. με χρήση ενός αλγόριθμου leapfrog) και στη συνέχεια η θέση αυτή διορθωθεί κατά $\delta \vec{r}_i$ προκειμένου να βρεθεί η θέση $\vec{r}_i$ του σωματιδίου στην περίπτωση που υπάρχουν περιοριστικές συνθήκες σύμφωνα με τη σχέση:

[22]

$$\vec{r}_i = \vec{r}'_i + \delta\vec{r}_i \quad (2.29)$$

Η διόρθωση επιτελείται επί του διανύσματος $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ τη χρονική στιγμή t , με αποτέλεσμα τη χρονική στιγμή $t + \delta t$ να έχουμε:

$$\delta\vec{r}_i(t + \delta t) = -\frac{\delta t^2}{m_i} \cdot \sum_k \lambda_k \cdot (\nabla_{\vec{r}_i} \sigma_k)_t = -\frac{2 \cdot \delta t^2}{m_i} \cdot \sum_k \lambda_k \cdot \vec{r}_{ij}(t) \quad (2.30)$$

Στην περίπτωση αυτή το μοναδικό πρόβλημα έγκειται στον καθορισμό των πολλαπλασιαστών Lagrange, έτσι ώστε όλες οι περιοριστικές συνθήκες να ικανοποιούνται ταυτόχρονα. Το πρόβλημα αυτό δύναται να πάρει αλγεβρική λύση μόνο σε περιπτώσεις απλές, όπως στην περίπτωση ενός διατομικού μορίου όπου η μόνη περιοριστική συνθήκη είναι η διατήρηση του μήκους δεσμού μεταξύ των δύο ατόμων.

Στην περίπτωση αυτή έχουμε:

$$\vec{r}_1(t + \delta t) = \vec{r}'_1(t + \delta t) + \frac{2 \cdot \delta t^2}{m_1} \cdot \lambda \cdot \vec{r}_{12}(t) \quad (2.31)$$

και

$$\vec{r}_2(t + \delta t) = \vec{r}'_2(t + \delta t) + \frac{2 \cdot \delta t^2}{m_2} \cdot \lambda \cdot \vec{r}_{12}(t) \quad (2.32)$$

Η τρίτη εξίσωση προκύπτει από την περιοριστική συνθήκη ότι το μήκος δεσμού πρέπει να διατηρείται σταθερό:

$$|\vec{r}_1(t + \delta t) - \vec{r}_2(t + \delta t)|^2 = |\vec{r}_1(t) - \vec{r}_2(t)|^2 = |\vec{d}_{12}|^2 \quad (2.33)$$

Στην περίπτωση αυτή οι εξισώσεις (2.31) έως (2.33) αποτελούν ένα σύστημα τριών εξισώσεων με τρεις αγνώστους. Αφαιρώντας κατά μέλη από την εξίσωση (2.30) την εξίσωση (2.31) παίρνουμε την εξίσωση (2.34):

$$\vec{r}_{12}(t + \delta t) = \vec{r}'_{12}(t + \delta t) + 2 \cdot \lambda \cdot \delta t^2 \cdot \left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2} \right) \cdot \vec{r}_{12}(t) \quad (2.34)$$

Από τις σχέσεις (2.33) και (2.34) μπορεί εύκολα να προκύψει ότι:

$$|\vec{r}'_{12}(t + \delta t)|^2 + 4 \cdot \lambda \cdot \delta t^2 \cdot \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \cdot |\vec{r}'_{12}(t)| + 2 \cdot \lambda^2 \cdot \delta t^4 \cdot \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)^2 \cdot |\vec{r}'_{12}(t)|^2 = |\vec{d}_{12}|^2 \quad (2.35)$$

Η εξίσωση (2.35) είναι μία δευτεροβάθμια εξίσωση με μοναδικό άγνωστο το λ . Λύνοντας την εξίσωση αυτή προσδιορίζεται η τιμή του και έπειτα από τις εξισώσεις (2.31) και (2.32) είναι δυνατό να προσδιοριστούν οι συντεταγμένες των ατόμων $\vec{r}_1(t + \delta t)$ και $\vec{r}_2(t + \delta t)$ στο επόμενο χρονικό βήμα. Στην περίπτωση όπου έχουμε πολυατομικά μόρια και πολλές περιοριστικές συνθήκες για κάθε άτομο, τότε η αλγεβρική επίλυση του παραπάνω προβλήματος καθίσταται αρκετά πολύπλοκη. Στην περίπτωση αυτή προκειμένου η επίλυση του προβλήματος να απλουστευθεί, οι εξισώσεις που είναι της μορφής της εξίσωσης (2.35) απλουστεύονται σε εξισώσεις πρώτου βαθμού ως προς λ (αγνοούνται οι παραπάνω όροι) και στη συνέχεια ακολουθείται μία επαναληπτική διαδικασία υπολογισμού των πολλαπλασιαστών Lagrange (επαναληπτικοί κύκλοι), μέχρι να ικανοποιηθούν όλες οι περιοριστικές συνθήκες, εντός κάποιων πολύ μικρών ορίων ανοχής (tolerance).

2.3.2 – Αριθμητική επίλυση των εξισώσεων κίνησης για άκαμπτα μόρια

Ένα άκαμπτο μόριο είναι μια συλλογή ατόμων των οποίων η τοπική γεωμετρία είναι χρονικά αμετάβλητη. Ένας τρόπος για να επιβληθεί αυτό σε μια προσομοίωση μοριακής δυναμικής είναι να επιβληθεί επαρκής αριθμός περιορισμών στους δεσμούς μεταξύ των ατόμων που απαρτίζουν το μόριο. Ωστόσο, σε πολλές περιπτώσεις αυτό μπορεί να είναι είτε προβληματικό είτε αδύνατο [30]. Για παράδειγμα:

- Σε γραμμικά μόρια με περισσότερα από δύο άτομα (για παράδειγμα στο CO_2)
- Σε επίπεδα μόρια με περισσότερα από τρία άτομα (για παράδειγμα στο βενζόλιο).

Ακόμη και όταν η δομή μπορεί να οριστεί μέσω περιορισμών στους δεσμούς των ατόμων, υπάρχει πιθανότητα να εμφανιστούν προβλήματα. Αυτό μπορεί να συμβεί όταν ο αριθμός των περιορισμών είναι μεγαλύτερος από αυτούς που απαιτούνται. Επιπλέον, κέντρα αλληλεπίδρασης χωρίς μάζα (για παράδειγμα κέντρα αλληλεπίδρασης μόνο με φορτίο) δεν μπορούν να αντιμετωπιστούν με χρήση περιοριστικών συνθηκών (για παράδειγμα το μοντέλο TIP4P για το νερό [31]).

Όλα αυτά τα προβλήματα μπορούν να παρακαμφθούν με τον ορισμό των άκαμπτων μορίων, η δυναμική των οποίων μπορεί να περιγράφει με όρους μεταφορικής κίνησης του κέντρου μάζας του μορίου και περιστροφής κίνησης γύρω από το κέντρο μάζας του μορίου.

Η μάζα, M , ενός άκαμπτου μορίου είναι το άθροισμα των επιμέρους ατομικών μαζών:

$$M = \sum_{j=1}^N m_j \quad (2.36)$$

όπου m_j είναι η μάζα του ατόμου (ή ενός κέντρου αλληλεπίδρασης) j και N είναι το σύνολο των ατόμων (ή κέντρων αλληλεπιδράσεως) που απαρτίζουν το μόριο. Η θέση του άκαμπτου μορίου ορίζεται ως η θέση του κέντρου μάζας $\vec{R}$.

$$\vec{R} = \frac{1}{M} \cdot \sum_{j=1}^N m_j \cdot \vec{r}_j \quad (2.37)$$

όπου $\vec{r}_j$ είναι το διάνυσμα θέσης του ατόμου (ή ενός κέντρου αλληλεπίδρασης) j . Η μεταφορική ταχύτητα, $\vec{V}$, του άκαμπτου μορίου ορίζεται από την εξίσωση:

$$\vec{V} = \frac{1}{M} \cdot \sum_{j=1}^N m_j \cdot \vec{v}_j \quad (2.38)$$

όπου $\vec{v}_j$ είναι η ταχύτητα του ατόμου (ή ενός κέντρου αλληλεπίδρασης) j . Η μεταφορική δύναμη που δρα στο άκαμπτο μόριο είναι το διανυσματικό άθροισμα των δυνάμεων που δρουν σε όλα τα άτομα (ή κέντρα αλληλεπίδρασης) του μορίου:

$$\vec{F} = \sum_{j=1}^N \vec{F}_j \quad (2.39)$$

όπου $\vec{F}_j$ είναι η δύναμη που ασκείται στο άτομο (ή στο κέντρο αλληλεπίδρασης) j .

Ο τανυστής της ροπής αδράνειας, I , ενός άκαμπτου μορίου που αποτελείται από N άτομα δίνεται από τη σχέση:

$$I = \begin{bmatrix} I_{11} & I_{12} & I_{13} \\ I_{21} & I_{22} & I_{23} \\ I_{31} & I_{32} & I_{33} \end{bmatrix} \quad (2.40)$$

Τα συστατικά του πίνακα δίνονται από τη σχέση:

$$I_{\alpha\beta} = \sum_{j=1}^N m_j \cdot (\vec{d}_j^2 \cdot \delta_{\alpha\beta} - \vec{d}_j^\alpha \cdot \vec{r}_j^\beta) \quad (2.41)$$

όπου α, β παίρνουν τις τιμές 1,2 ή 3 που αντιστοιχεί στον άξονα x, y ή z . Η $\delta_{\alpha\beta}$ είναι μία συνάρτηση δέλτα Kronecker και $\vec{d}_j$ είναι το διάνυσμα μετατόπισης του ατόμου (ή του κέντρου αλληλεπίδρασης) j από το κέντρο μάζας, και δίνεται από τον τύπο:

$$\vec{d}_j = \vec{r}_j - \vec{R} \quad (2.42)$$

Αποτελεί κοινή πρακτική στην περιγραφή της κίνησης των άκαμπτων μορίων να ορίζεται η θέση του κέντρου μάζας $\vec{R}$ του μορίου σε ένα καθολικό πλαίσιο αναφοράς (το λεγόμενο εργαστηριακό ή αδρανειακό πλαίσιο), αλλά ο τανυστής της ροπής αδράνειας να ορίζεται σε ένα πλαίσιο αναφοράς που εντοπίζεται στο άκαμπτο μόριο και αλλάζει καθώς αυτό περιστρέφεται (το λεγόμενο τοπικό πλαίσιο). Το τοπικό πλαίσιο αναφοράς θεωρείται εκείνο στο οποίο ο τανυστής της ροπής αδράνειας I είναι διαγώνιος και τα συστατικά του ικανοποιούν τη σχέση $I_{xx} \geq I_{yy} \geq I_{zz}$. Στο τοπικό πλαίσιο ο

τανυστής της ροπής αδράνειας είναι σταθερός.

Ο προσανατολισμός του τοπικού πλαισίου αναφοράς σε σχέση με το εργαστηριακό ή αδρανειακό πλαίσιο αναφοράς περιγράφεται μέσω ενός τετραδιάστατου μοναδιαίου διανύσματος, της τετραδικής παραμέτρου:

$$\vec{q} = [q_0, q_1, q_2, q_3] \quad (2.43)$$

Για την μετάβαση από το τοπικό πλαίσιο αναφοράς στο εργαστηριακό ή αδρανειακό πλαίσιο αναφοράς χρησιμοποιούμε έναν πίνακα $\mathbf{R}$:

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} q_0^2 + q_1^2 - q_2^2 - q_3^2 & 2 \cdot (q_1 \cdot q_2 - q_0 \cdot q_3) & 2 \cdot (q_1 \cdot q_3 + q_0 \cdot q_2) \\ 2 \cdot (q_1 \cdot q_2 + q_0 \cdot q_3) & q_0^2 - q_1^2 + q_2^2 - q_3^2 & 2 \cdot (q_2 \cdot q_3 - q_0 \cdot q_1) \\ 2 \cdot (q_1 \cdot q_3 - q_0 \cdot q_2) & 2 \cdot (q_2 \cdot q_3 + q_0 \cdot q_1) & q_0^2 - q_1^2 - q_2^2 + q_3^2 \end{bmatrix} \quad (2.44)$$

έτσι ώστε αν $\hat{d}_j$ είναι η θέση ενός ατόμου (ή ενός κέντρου αλληλεπίδρασης) στο τοπικό πλαίσιο, τότε, η θέση του στο εργαστηριακό ή αδρανειακό πλαίσιο είναι:

$$\vec{d}_j = \mathbf{R} \cdot \hat{d}_j \quad (2.45)$$

Με όλα τα παραπάνω μπορούμε τώρα να εξετάσουμε τις εξισώσεις κίνησης για ένα άκαμπτο μόριο.

Οι εξισώσεις της μεταφορικής κίνησης ενός άκαμπτου μορίου είναι οι ίδιες με εκείνες που περιγράφουν την κίνηση ενός μόνο ατόμου (ή ενός κέντρου αλληλεπίδρασης), με τη διαφορά ότι η δύναμη είναι η συνολική δύναμη που ασκείται στο άκαμπτο μόριο και η μάζα είναι η συνολική μάζα του άκαμπτου μορίου. Αυτές οι εξισώσεις μπορούν να ενσωματωθούν στους τυπικούς αλγόριθμους Verlet, Velocity Verlet και leapfrog που περιγράφηκαν σε προηγούμενη ενότητα.

Επομένως, αρκεί να εξετάσουμε εδώ την περιστροφική κίνηση. Η περιστροφική εξίσωση κίνησης για ένα άκαμπτο μόριο είναι:

$$\vec{\tau} = \frac{d\vec{J}}{dt} = \frac{d(I \cdot \vec{\omega})}{dt} \quad (2.46)$$

στην οποία $\vec{J}$ είναι η στροφορμή του άκαμπτου μορίου που ορίζεται από την έκφραση:

$$\vec{J} = \sum_{j=1}^N m_j \cdot \vec{d}_j \times \vec{v}_j \quad (2.47)$$

και $\vec{\omega}$ είναι η γωνιακή ταχύτητα.

Το διάνυσμα $\vec{\tau}$ είναι η ροπή που δρα στο σώμα στο εργαστηριακό ή αδρανειακό πλαίσιο αναφοράς και δίνεται από τον τύπο:

$$\vec{\tau} = \sum_{j=1}^N \vec{d}_j \times \vec{F}_j$$

(2.48)

Οι περιστροφικές εξισώσεις κίνησης, γραμμένες στο τοπικό πλαίσιο αναφοράς του άκαμπτου μορίου, δίνονται από τις εξισώσεις του Euler:

$$\begin{aligned}\dot{\hat{\omega}}_x &= \frac{\hat{\tau}_x}{\hat{I}_{xx}} + (\hat{I}_{yy} - \hat{I}_{zz}) \cdot \hat{\omega}_y \cdot \hat{\omega}_z \\ \dot{\hat{\omega}}_y &= \frac{\hat{\tau}_y}{\hat{I}_{yy}} + (\hat{I}_{zz} - \hat{I}_{xx}) \cdot \hat{\omega}_x \cdot \hat{\omega}_z \\ \dot{\hat{\omega}}_z &= \frac{\hat{\tau}_z}{\hat{I}_{zz}} + (\hat{I}_{xx} - \hat{I}_{yy}) \cdot \hat{\omega}_x \cdot \hat{\omega}_y\end{aligned}$$

(2.49)

Το διάνυσμα $\hat{\omega}$ είναι η γωνιακή ταχύτητα του μορίου. Η ενσωμάτωση της $\hat{\omega}$ περιπλέκεται από το γεγονός ότι καθώς το άκαμπτο μόριο περιστρέφεται, το ίδιο κάνει και το τοπικό πλαίσιο. Επομένως, είναι απαραίτητο να ενσωματωθούν οι εξισώσεις (2.49) ταυτόχρονα με την ολοκλήρωση των τετραδικών παραμέτρων που περιγράφουν τον προσανατολισμό του άκαμπτου σώματος. Η εξίσωση που περιγράφει αυτή τη διαδικασία είναι η:

$$\begin{pmatrix} \dot{q}_0 \\ \dot{q}_1 \\ \dot{q}_2 \\ \dot{q}_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \cdot \begin{pmatrix} +q_0 & -q_1 & -q_2 & -q_3 \\ +q_1 & +q_0 & -q_3 & +q_2 \\ +q_2 & +q_3 & +q_0 & -q_1 \\ +q_3 & -q_2 & +q_1 & +q_0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ \hat{\omega}_x \\ \hat{\omega}_y \\ \hat{\omega}_z \end{pmatrix}$$

(2.50)

Η περιστροφική κίνηση μπορεί να αντιμετωπιστεί με δύο διαφορετικές μεθόδους. Για την υλοποίηση μέσω του αλγορίθμου leapfrog χρησιμοποιείται ο αλγόριθμος Fincham's Implicit Quaternion Algorithm (FIQA) [32]. Για την υλοποίηση μέσω του αλγορίθμου Velocity Verlet χρησιμοποιείται ο αλγόριθμος NOSQUISH του Miller και των συνεργατών του [33].

Η υλοποίηση μέσω του αλγορίθμου leapfrog ξεκινά με την ενσωμάτωση της εξίσωσης της γωνιακής ταχύτητας στο τοπικό πλαίσιο:

$$\hat{\omega}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \hat{\omega}\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \Delta t \cdot \dot{\hat{\omega}}(t)$$

(2.51)

Οι νέοι τετραδικοί παράμετροι βρίσκονται χρησιμοποιώντας τον αλγόριθμο FIQA. Σε αυτόν τον αλγόριθμο οι νέοι τετραδικοί παράμετροι βρίσκονται με την επίλυση της εξίσωσης:

$$q(t + \Delta t) = q(t) + \frac{\Delta t}{2} \cdot \{Q[q(t)] \cdot \hat{\omega}(t) + Q[q(t + \Delta t)] \cdot \hat{\omega}(t + \Delta t)\}$$

(2.52)

όπου $\hat{w} = [0, \hat{\omega}]^T$ και $Q[q]$ είναι:

$$Q = \frac{1}{2} \cdot \begin{pmatrix} +q_0 & -q_1 & -q_2 & -q_3 \\ +q_1 & +q_0 & -q_3 & +q_2 \\ +q_2 & +q_3 & +q_0 & -q_1 \\ +q_3 & -q_2 & +q_1 & +q_0 \end{pmatrix} \quad (2.53)$$

Η υλοποίηση μέσω του αλγορίθμου Velocity Verlet βασίζεται στον αλγόριθμο NOSQUISH, ο οποίος, εκτός από τις τετραδικές παραμέτρους θέσης, απαιτεί και τις τετραδικές παραμέτρους ορμής που ορίζονται μέσω της σχέσης:

$$\begin{pmatrix} p_0 \\ p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{pmatrix} = 2 \cdot \begin{pmatrix} +q_0 & -q_1 & -q_2 & -q_3 \\ +q_1 & +q_0 & -q_3 & +q_2 \\ +q_2 & +q_3 & +q_0 & -q_1 \\ +q_3 & -q_2 & +q_1 & +q_0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ \hat{I}_{xx} \cdot \hat{\omega}_x \\ \hat{I}_{yy} \cdot \hat{\omega}_y \\ \hat{I}_{zz} \cdot \hat{\omega}_z \end{pmatrix} \quad (2.54)$$

και τις τετραδικές παραμέτρους ροπής που ορίζονται μέσω της σχέσης:

$$\begin{pmatrix} Y_0 \\ Y_1 \\ Y_2 \\ Y_3 \end{pmatrix} = 2 \cdot \begin{pmatrix} +q_0 & -q_1 & -q_2 & -q_3 \\ +q_1 & +q_0 & -q_3 & +q_2 \\ +q_2 & +q_3 & +q_0 & -q_1 \\ +q_3 & -q_2 & +q_1 & +q_0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ \hat{\tau}_x \\ \hat{\tau}_y \\ \hat{\tau}_z \end{pmatrix} \quad (2.55)$$

Οι τετραδικοί παράμετροι ορμής προχωρούν μισό βήμα χρησιμοποιώντας τον τύπο:

$$\vec{p}(t + \Delta t) \leftarrow \vec{p}(t) + \frac{\Delta t}{2} \cdot \vec{Y}(t) \quad (2.56)$$

Στη συνέχεια, μια ακολουθία τελεστών εφαρμόζεται στις τετραδικές παραμέτρους θέσης και στις τετραδικές παραμέτρους ορμής:

$$e^{iL_3 \frac{\Delta t}{2}} \cdot e^{iL_2 \frac{\Delta t}{2}} \cdot e^{iL_1 \frac{\Delta t}{2}} \cdot e^{iL_2 \frac{\Delta t}{2}} \cdot e^{iL_3 \frac{\Delta t}{2}} \quad (2.57)$$

Οι τελεστές δίνονται από το ακόλουθο σετ εξισώσεων:

$$\begin{aligned} e^{iL \cdot \delta t} \cdot \vec{q} &= \cos(\zeta_k \cdot \delta t) \cdot \vec{q} + \sin(\zeta_k \cdot \delta t) \cdot P_k \cdot \vec{q} \\ e^{iL \cdot \delta t} \cdot \vec{p} &= \cos(\zeta_k \cdot \delta t) \cdot \vec{p} + \sin(\zeta_k \cdot \delta t) \cdot P_k \cdot \vec{p} \end{aligned} \quad (2.58)$$

όπου P_k είναι ο τελεστής μετάθεσης με $k = 0, 1, 2, 3$ και με τις ακόλουθες ιδιότητες:

$$\begin{aligned}
P_0 \cdot \vec{q} &= \{q_0, q_1, q_2, q_3\} \\
P_1 \cdot \vec{q} &= \{-q_1, q_0, q_3, -q_2\} \\
P_2 \cdot \vec{q} &= \{-q_2, -q_3, q_0, q_1\} \\
P_3 \cdot \vec{q} &= \{-q_3, q_2, -q_1, q_0\}
\end{aligned}$$

(2.59)

και η γωνιακή ταχύτητα $\vec{\zeta}_k$ ορίζεται ως:

$$\vec{\zeta}_k = \frac{1}{4 \cdot I_k} \cdot \vec{p}^T \cdot P_k \cdot \vec{q}$$

(2.60)

Οι εξισώσεις (2.57) έως (2.59) αντιπροσωπεύουν την «καρδιά» του αλγορίθμου NOSQUISH. Το τελικό αποτέλεσμα στο τέλος κάθε βήματος είναι μία καινούργια τιμή για τις τετραδικές παραμέτρους θέσης σε χρόνο $t + \Delta t$, ήτοι $\vec{q}(t + \Delta t)$. Αυτές οι εξισώσεις αποτελούν μέρος του πρώτου σταδίου του αλγορίθμου Velocity Verlet.

Στο δεύτερο στάδιο του αλγορίθμου Velocity Verlet, χρησιμοποιούνται οι καινούργιες τετραδικοί παράμετροι ροπής $\vec{Y}(t + \Delta t)$ για τον υπολογισμό των νέων τετραδικών παραμέτρων ορμής [34]:

$$\vec{p}(t + \Delta t) \leftarrow \vec{p}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{\Delta t}{2} \cdot \vec{Y}(t + \Delta t)$$

(2.61)

2.4 - Παραδοχές στις μοριακές προσομοιώσεις

Στην μοριακή δυναμική κάνουμε κάποιες παραδοχές. Στην ενότητα αυτή θα συζητήσουμε τρεις από αυτές.

2.4.1 Εργοδικότητα

Μια θεμελιώδης παραδοχή στην οποία βασίζεται η ερμηνεία των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής είναι η αρχή της εργοδικότητας. Σύμφωνα με αυτή την αρχή, στο όριο του άπειρου χρόνου, ο χρονικός μέσος όρος μιας ιδιότητας του συστήματος συγκλίνει στον μέσο όρο της ιδιότητας αυτής στο στατιστικό σύνολο [35].

Ο χρονικός μέσος όρος για μια ιδιότητα A δίνεται από τη σχέση:

$$A = \frac{1}{T} \cdot \int_0^T A(t) \cdot dt$$

(2.62)

όπου T είναι ο συνολικός χρόνος προσομοίωσης. Ο μέσος όρος της ιδιότητας A στο στατιστικό σύνολο (στην κλασική προσέγγιση) δίνεται από τη σχέση:

[29]

$$\langle A \rangle = \int \rho(\vec{X}; t) \cdot A(\vec{X}) \cdot d\vec{X} \quad (2.63)$$

όπου $\rho(\vec{X}; t)$ είναι η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας στο χώρο φάσεων $\vec{X}$ και $A(\vec{X})$ είναι η τιμή της ιδιότητας σε ένα σημείο του χώρου φάσεων. Στο όριο του άπειρου χρόνου η αρχή της εργοδικότητας εγγυάται ότι $A = \langle A \rangle$. Η αρχή της εργοδικότητας περιγράφεται από τη σχέση:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \cdot \int_0^T A(t) \cdot dt = \langle A \rangle = \int \rho(\vec{X}; t) \cdot A(\vec{X}) \cdot d\vec{X} \quad (2.64)$$

Το πλεονέκτημα από όλα τα παραπάνω είναι ότι ο υπολογισμός των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων γίνεται ευκολότερος και δεν απαιτείται ο υπολογισμός του μέσου όρου στο στατιστικό σύνολο. Στην πράξη, στις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής, υπολογίζεται ο χρονικός μέσος όρος.

Το μειονέκτημα είναι ότι ο χρόνος της προσομοίωσης είναι πεπερασμένος και όχι άπειρος. Έτσι, ελλοχεύει ο κίνδυνος το σύστημά μας να βρίσκεται παγιδευμένο σε μία σε μετασταθή κατάσταση και ο χρόνος που απαιτείται για να «δραπετεύσει» από την κατάσταση αυτή να είναι μεγαλύτερος από τον πρακτικό χρόνο μίας προσομοίωσης. Με αυτό τον τρόπο η δειγματοληψία στον χώρο φάσεων δεν είναι αντιπροσωπευτική και προκύπτουν σφάλματα στους υπολογισμούς διαφόρων ιδιοτήτων. Σε αυτές τις περιπτώσεις απαιτείται εφαρμογή βελτιωμένων τεχνικών δειγματοληψίας για την εξασφάλιση επαρκούς δειγματοληψίας του χώρου φάσεων [36].

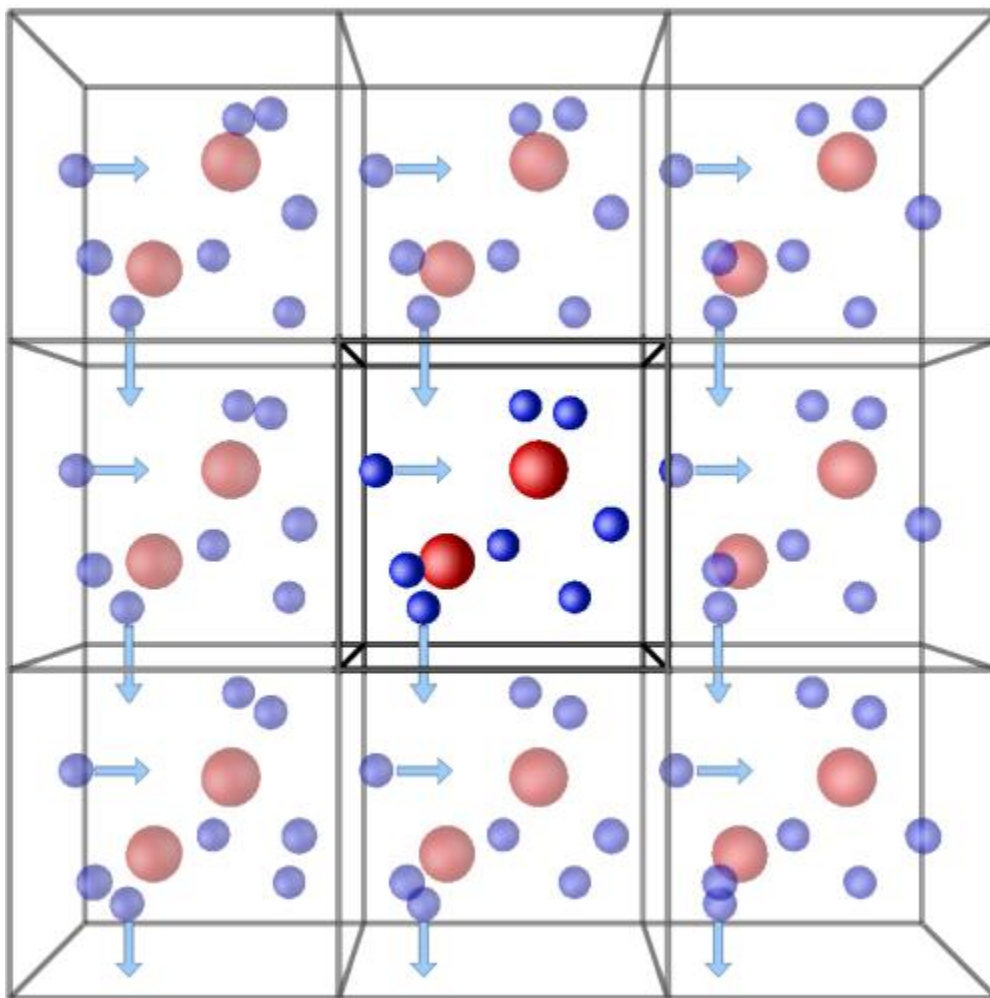
2.4.2 – Περιοδικές οριακές συνθήκες

Μέχρι αυτήν την υποενότητα έχουμε συζητήσει τον τρόπο με τον οποίο αλληλεπιδρούν τα μόρια μεταξύ τους και τον τρόπο επίλυσης των εξισώσεων κίνησης των μορίων. Όμως, δεν έχουμε ορίσει ακόμη την χωρική απεικόνιση του συστήματος. Δηλαδή, πού βρίσκονται τα μόρια που απαρτίζουν το σύστημα;

Τα μόρια τοποθετούνται σε ένα κουτί προσομοίωσης. Στις περισσότερες περιπτώσεις το κουτί προσομοίωσης έχει κυβικό σχήμα. Όμως, παρόλο που απαντήσαμε στην προηγούμενη ερώτηση, πάλι εγείρονται ορισμένα προβλήματα. Σε ένα κουτί προσομοίωσης τα μόρια που βρίσκονται κοντά στις άκρες του κουτιού θα αλληλεπιδρούν με τα τοιχώματα του κουτιού και άρα ο υπολογισμός θερμοδυναμικών και άλλων μεγεθών θα παρουσιάζει σφάλματα. Για να αποφευχθούν τέτοια φαινόμενα εφαρμόζουμε περιοδικές οριακές συνθήκες (Periodic boundary conditions).

Το κουτί προσομοίωσης περιστοιχίζεται από περιοδικώς επαναλαμβανόμενα στις 3 διαστάσεις, πανομοιότυπα ως προς αυτό, κουτιά προσομοίωσης, δημιουργώντας έτσι ένα άπειρο σύστημα. Αφού τα κουτιά προσομοίωσης που περιβάλλουν το κεντρικό κουτί προσομοίωσης είναι πανομοιότυπα με αυτό, οποιαδήποτε κίνηση πραγματοποιείται σε αυτό θα πρέπει εξ ορισμού να πραγματοποιείται και στα περιβάλλοντα κουτιά προσομοίωσης. Ας πάρουμε, για παράδειγμα, το τρισδιάστατο κουτί της εικόνας 2.4. Όταν ένα μπλε μόριο κατευθύνεται προς τα δεξιά, τότε όλες οι εικόνες του σε όλα τα περιβάλλοντα κουτιά προσομοίωσης κινούνται προς τα δεξιά. Αντίστοιχα, όταν

ένα άλλο μπλε μόριο κατευθύνεται προς τα κάτω, τότε όλες οι εικόνες του σε όλα τα περιβάλλοντα κουτιά προσομοίωσης κινούνται προς τα κάτω. Επομένως, η αριθμητική πυκνότητα (δηλαδή, ο αριθμός των μορίων ανά μονάδα όγκου) παραμένει σταθερή μέσα στο κουτί προσομοίωσης, καθώς και σε κάθε περιβάλλον κουτί, αλλά και στο άπειρο σύστημα. Βέβαια, δεν είναι αναγκαίο να γνωρίζουμε (ή να λαμβάνουμε υπόψη) τις συντεταγμένες και τις ταχύτητες (στην περίπτωση της μοριακής δυναμικής) των σωματιδίων που ανήκουν στα δίδυμα κουτιά προσομοίωσης, αρκεί μονάχα να γνωρίζουμε τις συντεταγμένες και τις ταχύτητες των σωματιδίων μέσα στο κουτί προσομοίωσης. Τα υπόλοιπα κουτιά έχουν εισαχθεί ώστε να μπορούμε να αγνοήσουμε τα φαινόμενα που αναφέρθηκαν παραπάνω, τα οποία σε ένα πραγματικό υγρό (στην περιοχή όπου αυτό είναι μακριά από τις άκρες του δοχείου που το περιορίζουν) είναι έτσι και αλλιώς απόντα.



Εικόνα 2.4: Οι περιοδικές οριακές συνθήκες.

2.4.3 – Ακτίνα αποκοπής και υπολογισμός δυναμικής ενέργειας

Ο σημαντικότερος υπολογισμός στις διάφορες μεθόδους προσομοίωσης είναι αυτός της δυναμικής ενέργειας του συστήματος καθώς αυτό εξελίσσεται στο χρόνο. Ο υπολογισμός της δυναμικής ενέργειας με λανθασμένο τρόπο μπορεί να οδηγήσει σε λάθος αποτελέσματα. Έστω, τώρα, ένα δισδιάστατο κουτί προσομοίωσης. Επιθυμούμε να υπολογίσουμε την ολική δύναμη που δέχεται το κόκκινο μόριο στην εικόνα 2.5 από τα υπόλοιπα μόρια του συστήματος. Θα πρέπει να υπολογίσουμε τη δύναμη που δέχεται από όλα τα μόρια του κουτιού προσομοίωσης και από όλα τα μόρια των

δίδυμων κουτιών προσομοίωσης. Βέβαια, κάτι τέτοιο είναι μάλλον αδύνατον να γίνει, καθώς ο αριθμός των μορίων είναι άπειρος. Σε μικρής εμβέλειας αλληλεπιδράσεις, όπως οι αλληλεπιδράσεις van der Waals, μπορούμε να υπολογίσουμε το δυναμικό εάν κάνουμε μια σημαντική προσέγγιση. Έστω ότι το κόκκινο μόριο βρίσκεται στο κέντρο ενός φανταστικού κουτιού με ίδιο μέγεθος και σχήμα με το κουτί προσομοίωσης. Θεωρούμε ότι το κόκκινο μόριο θα αλληλεπιδρά με όλα τα σωματίδια των οποίων το κέντρο μάζας βρίσκεται μέσα σε αυτό το φανταστικό κουτί. Δηλαδή, αλληλεπιδρά με τα υπόλοιπα μόρια του κουτιού προσομοίωσης που βρίσκονται μέσα στο φανταστικό κουτί και με τα είδωλα των υπολοίπων στα δίδυμα κουτιά του κουτιού προσομοίωσης που βρίσκονται μέσα στο φανταστικό κουτί. Αυτή η προσέγγιση – υπόθεση ονομάζεται συνθήκη πλησιέστερου ειδώλου (Minimum Image Convention).

Ακόμα, όμως, και με τη συνθήκη του πλησιέστερου ειδώλου, ο αριθμός των συνολικών αλληλεπιδράσεων μέσα στο κουτί προσομοίωσης είναι $N \cdot (N - 1)/2$ (για κάθε ένα από τα σωματίδια μέσα στο κουτί προσομοίωσης έχουμε $N - 1$ αλληλεπιδράσεις (θεωρούμε N μόρια στο κουτί προσομοίωσης). Θα πρέπει, όμως, να θεωρήσουμε τα μισά από αυτά, αλλιώς θα λαμβάνουμε υπόψη κάθε ζευγάρι δύο φορές). Άρα, προχωρούμε σε μία ακόμη προσέγγιση. Αφού η συνεισφορά στα δυναμικά μικρής εμβέλειας προέρχεται από τα πλησιέστερα μόρια ως προς το υπό μελέτη μόριο, τότε θα μπορούσαμε να ορίσουμε μια κυκλική (και άρα συμμετρική όπως και θα έπρεπε λόγω της συμμετρίας που ήδη εισαγάγαμε στο σύστημα) αποκοπή (cut – off) με κέντρο το υπό θεώρηση κόκκινο μόριο. Προφανώς, στις τρεις διαστάσεις η αποκοπή είναι σφαιρική. Τότε θα λάβουμε υπόψη τις αλληλεπιδράσεις του κόκκινου μορίου με όλα τα μόρια των οποίων τα κέντρα μάζας βρίσκονται μέσα στον κύκλο αυτό και θα αγνοήσουμε τις αλληλεπιδράσεις με όλα τα υπόλοιπα μόρια του φανταστικού κουτιού. Βέβαια, η ακτίνα αποκοπής θα πρέπει να είναι επαρκώς μεγάλη έτσι ώστε να μην υπεισέρχονται μεγάλα σφάλματα. Γενικά, θα πρέπει να είναι μικρότερη από το ήμισυ του μήκους της πλευράς του κουτιού προσομοίωσης.

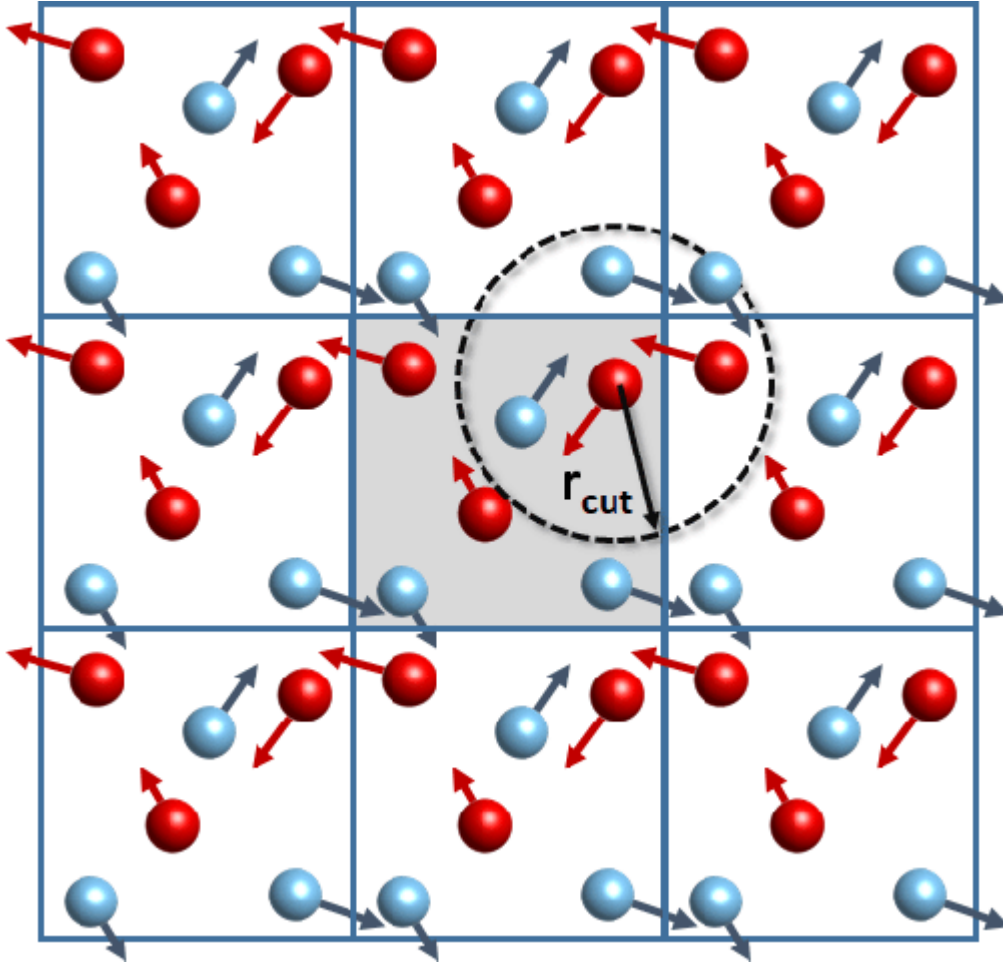
Η συνολική δυναμική ενέργεια μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων, υποθέτοντας δυναμικό Lennard – Jones, δίνεται από τη σχέση:

$$V = \sum_{i < j} V(|\vec{r}_{ij}|) + \frac{N \cdot \rho}{2} \cdot \int_{|\vec{r}_c|}^{\infty} V(\vec{r}) \cdot 4 \cdot \pi \cdot \vec{r}^2 \cdot d\vec{r} \quad (2.65)$$

Στις περισσότερες περιπτώσεις δεν μπορεί να αγνοηθεί η συνεισφορά από τις αλληλεπιδράσεις που βρίσκονται εκτός της απόστασης αποκοπής, οι οποίες εκφράζονται από το δεύτερο όρο στην παραπάνω σχέση. Για ένα συγκεκριμένο άτομο i η μέση δυναμική ενέργεια λόγω μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων δίνεται από την σχέση:

$$V^{\text{TAIL}} = \frac{1}{2} \cdot \int_{|\vec{r}_c|}^{\infty} V(\vec{r}) \cdot \rho(\vec{r}) \cdot 4 \cdot \pi \cdot \vec{r}^2 \cdot d\vec{r} \quad (2.66)$$

Όπου το $\rho(\vec{r})$ δηλώνει τη μέση αριθμητική πυκνότητα σε απόσταση $\vec{r}$ για το άτομο i . Ο όρος $\frac{1}{2}$ προστίθεται για να «διορθώσει» τη διπλή μέτρηση των ενδο – ατομικών αλληλεπιδράσεων. Εάν λάβουμε υπόψη μας το δυναμικό μόνο μέχρι την ακτίνα αποκοπής, αγνοούμε εντελώς την εξίσωση (2.66).



Εικόνα 2.5: Η σύμβαση ελάχιστης εικόνας και η ακτίνα αποκοπής.

Για την απλοποίηση των υπολογισμών υποθέτουμε, χωρίς μεγάλο σφάλμα, ότι στην περιοχή $|r| > |\vec{r}_c|$ η πυκνότητα $\rho(\vec{r})$ ισούται με τη (σταθερή) μέση αριθμητική πυκνότητα ρ . Συνεπώς, για την ενέργεια που αποκόπτεται έχουμε:

$$\mathcal{V}^{\text{TAIL}} = \frac{1}{2} \cdot 4 \cdot \pi \cdot \rho \cdot \int_{|\vec{r}_c|}^{\infty} \mathcal{V}(\vec{r}) \cdot \vec{r}^2 \cdot d\vec{r} = \frac{1}{2} \cdot 16 \cdot \pi \cdot \rho \cdot \varepsilon \cdot \int_{|\vec{r}_c|}^{\infty} \left[\left(\frac{\sigma}{|\vec{r}|} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{|\vec{r}|} \right)^6 \right] \cdot \vec{r}^2 \cdot d\vec{r} \quad (2.67)$$

Η ολοκλήρωση της παραπάνω σχέσης δίνει:

$$\mathcal{V}^{\text{TAIL}} = \frac{8}{3} \cdot \pi \cdot \rho \cdot \varepsilon \cdot \sigma^3 \cdot \left[\frac{1}{3} \cdot \left(\frac{\sigma}{|\vec{r}_c|} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{|\vec{r}_c|} \right)^3 \right] \quad (2.68)$$

Το $\mathcal{V}^{\text{TAIL}}$ προστίθεται στην εκτίμηση της μη δεσμικής δυναμικής ενέργειας για κάθε κέντρο αλληλεπίδρασης. Με αυτόν τον τρόπο βελτιώνουμε την ακρίβεια των υπολογισμών εισάγοντας έναν όρο που δεν πρέπει να αμεληθεί. Η διαδικασία που εφαρμόστηκε ονομάζεται «διόρθωση ουράς δυναμικού» (tail correction) [37].

Γενικά, σε ένα δυναμικό συνεισφέρουν οι αλληλεπιδράσεις Van der Waals και οι αλληλεπιδράσεις Coulomb. Είδαμε για τις πρώτες τον τρόπο με τον οποίο υπολογίζεται η συνεισφορά τους (πριν και

[33]

μετά τη σφαίρα αποκοπής). Πώς υπολογίζεται, όμως, η συνεισφορά των δευτέρων; Μία από τις κύριες προσεγγίσεις για την αντιμετώπιση αυτού του προβληματισμού είναι η άθροιση Ewald. Υπάρχει μία πλειάδα άρθρων στην βιβλιογραφία που περιγράφουν την διαδικασία αθροίσματος Ewald (ενδεικτικά: [38]).

2.5 – Προσομοίωση σε στατιστικά σύνολα εκτός του μικροκανονικού στατιστικού συνόλου

Όλη η συζήτηση μέχρι τώρα στο κεφάλαιο 2 αφορά συστήματα στα οποία η ενέργεια διατηρείται και οι εξισώσεις κίνησης λύνονται κατά τον γνωστό τρόπο. Ο συντριπτικός, όμως, αριθμός προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής γίνεται σε συστήματα με σταθερή θερμοκρασία ή/και σταθερή πίεση. Για τον λόγο αυτό κρίνεται απαραίτητο να παρουσιαστεί η μεθοδολογία επίλυσης των εξισώσεων κίνησης σε τέτοια συστήματα.

2.5.1 – Προσομοίωση στο NVT στατιστικό σύνολο

Όταν διεξάγουμε προσομοιώσεις στο NVT στατιστικό σύνολο, θέλουμε η θερμοκρασία να παραμένει σταθερή. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούμε θερμοστάτες. Οι θερμοστάτες διαδραματίζουν κρίσιμο ρόλο στις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής ελέγχοντας τη θερμοκρασία του συστήματος, επιτρέποντας τη μελέτη διαφόρων θερμοδυναμικών ιδιοτήτων και φαινομένων. Σε αυτή την παράγραφο, εμβαθύνουμε στα θεωρητικά θεμέλια και τις πρακτικές εφαρμογές του θερμοστάτη Nose – Hoover.

Στον θερμοστάτη Nose – Hoover οι εξισώσεις κίνησης του Newton παίρνουν την κάτωθι μορφή [39]:

$$\frac{d\vec{r}(t)}{dt} = \vec{v}(t) \quad (2.69)$$

$$\frac{d\vec{v}(t)}{dt} = \frac{\vec{F}(t)}{m} - \lambda(t) \cdot \vec{v}(t) \quad (2.70)$$

Ο συντελεστής τριβής, $\lambda(t)$, λαμβάνεται από μία διαφορική εξίσωση πρώτης τάξης:

$$\frac{d\lambda(t)}{dt} = \frac{N_f \cdot k_B}{Q} \cdot (T(t) - T_{EXT}) \quad (2.71)$$

όπου $Q = N_f \cdot k_B \cdot T_{EXT} \cdot \tau_T^2$ είναι η δραστική μάζα του θερμοστάτη, τ_T είναι μία χρονική σταθερά (που συχνά παίρνει τιμές έως 2 ps) και N_f είναι ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας στο σύστημα και $T(t)$ είναι η στιγμιαία θερμοκρασία του συστήματος σε χρόνο t .

Στον αλγόριθμο leapfrog το λ αποθηκεύεται στα μισά χρονικά βήματα. Η ενσωμάτωση του λ πραγματοποιείται ως εξής:

$$\lambda\left(t + \frac{1}{2} \cdot \delta t\right) = \lambda\left(t - \frac{1}{2} \cdot \delta t\right) + \delta t \cdot \frac{N_f \cdot k_B}{Q} \cdot (T(t) - T_{EXT}) \quad (2.72)$$

$$\lambda(t) = \frac{1}{2} \cdot \left[\lambda\left(t - \frac{1}{2} \cdot \delta t\right) + \lambda\left(t + \frac{1}{2} \cdot \delta t\right) \right] \quad (2.73)$$

$$\vec{v}\left(t + \frac{1}{2} \cdot \delta t\right) = \vec{v}\left(t - \frac{1}{2} \cdot \delta t\right) + \delta t \cdot \left[\frac{\vec{F}(t)}{m} - \lambda(t) \cdot \vec{v}(t) \right] \quad (2.74)$$

$$\vec{v}(t) = \frac{1}{2} \cdot \left[\vec{v}\left(t - \frac{1}{2} \cdot \delta t\right) + \vec{v}\left(t + \frac{1}{2} \cdot \delta t\right) \right] \quad (2.75)$$

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = \vec{r}_i(t) + \delta t \cdot \vec{v}_i\left(t + \frac{1}{2} \cdot \delta t\right) \quad (2.76)$$

Στο μικροκανονικό στατιστικό σύνολο η συνολική ενέργεια, που εκφράζεται μέσω της Χαμιλτωνειανής του συστήματος ($\mathcal{H} = K + \mathcal{V}$), διατηρείται. Στο κανονικό στατιστικό σύνολο δεν διατηρείται η συνολική ενέργεια, αλλά αντί αυτής διατηρείται η εκτεταμένη Χαμιλτωνειανή:

$$\mathcal{H}_{NVT} = \mathcal{V} + K + \frac{1}{2} \cdot Q \cdot \lambda(t)^2 + \frac{Q}{\tau_T^2} \cdot \int_0^t \lambda(t) \cdot dt \quad (2.77)$$

2.5.2 – Προσομοίωση στο NPT στατιστικό σύνολο

Πώς διατηρείται σταθερή η πίεση σε μια προσομοίωση; Η πίεση διατηρείται στην τιμή – στόχο ρυθμίζοντας τον όγκο. Πώς μπορούμε να μετρήσουμε την πίεση σε μια προσομοίωση; Στις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής η πίεση υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης Virial. Σύμφωνα με αυτή την εξίσωση η πίεση είναι το άθροισμα δύο όρων.

$$P \cdot V = N \cdot k_B \cdot T + \frac{1}{3} \cdot \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \vec{F}_{ij} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \right\rangle \quad (2.78)$$

Η εξίσωση Virial είναι κατάλληλη για προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής καθώς οι δυνάμεις υπολογίζονται σε κάθε βήμα προσομοίωσης ούτως ή άλλως και είναι άμεσα διαθέσιμες.

Όπως και με τον έλεγχο θερμοκρασίας, υπάρχουν διαφορετικοί αλγόριθμοι ελέγχου πίεσης για μια προσομοίωση μοριακής δυναμικής. Στην πράξη αυτό γίνεται με την κλιμάκωση συντεταγμένων κάθε ατόμου στο σύστημα με ένα μικρό παράγοντα, έτσι ώστε το μέγεθος του συστήματος να αλλάζει.

Στην παρούσα υποενότητα θα παρατεθεί η τροποποίηση του αλγορίθμου του Hoover από τον Melchionna, στην οποία οι εξισώσεις κίνησης συνδυάζουν έναν θερμοστάτη Nose - Hoover και έναν βαροστάτη [40].

Για ιστροπικές διακυμάνσεις οι εξισώσεις κίνησης είναι:

$$\frac{d\vec{r}(t)}{dt} = \vec{v}(t) + \eta \cdot [\vec{r}(t) - \vec{R}_0] \quad (2.79)$$

$$\frac{d\vec{v}(t)}{dt} = \frac{\vec{F}(t)}{m} - \vec{v}(t) \cdot [\lambda(t) + \eta(t)] \quad (2.80)$$

$$\frac{d\lambda(t)}{dt} = \frac{N_f \cdot k_B}{Q} \cdot [T(t) - T_{EXT}] + \frac{1}{Q} \cdot [W \cdot \eta(t)^2 - k_B \cdot T_{EXT}] \quad (2.81)$$

$$\frac{d\eta(t)}{dt} = \frac{3}{W} \cdot V(t) \cdot [P(t) - P_{EXT}] - \lambda(t) \cdot \eta(t) \quad (2.82)$$

$$\frac{dV(t)}{dt} = [3 \cdot \eta(t)] \cdot V(t) \quad (2.83)$$

όπου $Q = N_f \cdot k_B \cdot T_{EXT} \cdot \tau_T^2$ είναι η δραστική μάζα του θερμοστάτη, $W = N_f \cdot k_B \cdot T_{EXT} \cdot \tau_P^2$ είναι η δραστική μάζα του βαροστάτη, τ_T είναι μία χρονική σταθερά της θερμοκρασίας (που συχνά παίρνει τιμές έως 2 ps), τ_P είναι μία χρονική σταθερά της πίεσης (που συχνά παίρνει τιμές έως 2 ps), N_f είναι ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας στο σύστημα, η είναι ο συντελεστής τριβής του βαροστάτη, $\vec{R}_0$ είναι το κέντρο μάζας του συστήματος, $T(t)$ είναι η στιγμιαία θερμοκρασία του συστήματος σε χρόνο t , $P(t)$ είναι η στιγμιαία πίεση του συστήματος σε χρόνο t και V είναι ο όγκος του συστήματος.

Στο μικροκανονικό στατιστικό σύνολο η συνάρτηση του Hamilton ($\mathcal{H} = K + \mathcal{V}$) διατηρείται. Στο ισόθερμο – ισοβαρές στατιστικό σύνολο δεν διατηρείται, αλλά, αντί αυτής διατηρείται η εκτεταμένη Χαμιλτωνειανή:

$$\mathcal{H}_{NPT} = \mathcal{V} + K \cdot E + P_{EXT} \cdot V(t) + \frac{1}{2} \cdot Q \cdot \lambda(t)^2 + \frac{1}{2} \cdot W \cdot \eta(t)^2 + \int_0^t \left[\frac{Q}{\tau_T^2} \cdot \lambda(t) + k_B \cdot T_{EXT} \right] \cdot dt \quad (2.84)$$

Ο αλγόριθμος leapfrog παίρνει τη μορφή:

$$\lambda\left(t + \frac{1}{2} \cdot \delta t\right) = \lambda\left(t - \frac{1}{2} \cdot \delta t\right) + \delta t \cdot \frac{N_f \cdot k_B}{Q} \cdot (T(t) - T_{EXT}) + \frac{\delta t}{Q} \cdot [W \cdot \eta(t)^2 - k_B \cdot T_{EXT}] \quad (2.85)$$

$$\lambda(t) = \frac{1}{2} \cdot \left[\lambda \left(t - \frac{1}{2} \cdot \delta t \right) + \lambda \left(t + \frac{1}{2} \cdot \delta t \right) \right] \quad (2.86)$$

$$\eta \left(t + \frac{1}{2} \cdot \delta t \right) = \eta \left(t - \frac{1}{2} \cdot \delta t \right) + \delta t \cdot \left\{ \frac{3 \cdot V(t)}{W} \cdot [P(t) - P_{\text{EXT}}] - \lambda(t) \cdot \eta(t) \right\} \quad (2.87)$$

$$\eta(t) = \frac{1}{2} \cdot \left[\eta \left(t - \frac{1}{2} \cdot \delta t \right) + \eta \left(t + \frac{1}{2} \cdot \delta t \right) \right] \quad (2.88)$$

$$\vec{v} \left(t + \frac{1}{2} \cdot \delta t \right) = \vec{v} \left(t - \frac{1}{2} \cdot \delta t \right) + \delta t \cdot \left\{ \frac{\vec{F}(t)}{m} - \vec{v}(t) \cdot [\lambda(t) + \eta(t)] \right\} \quad (2.89)$$

$$\vec{v}(t) = \frac{1}{2} \cdot \left[\vec{v} \left(t - \frac{1}{2} \cdot \delta t \right) + \vec{v} \left(t + \frac{1}{2} \cdot \delta t \right) \right] \quad (2.90)$$

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \delta t \cdot \left\{ \vec{v} \left(t + \frac{1}{2} \cdot \delta t \right) + \eta \left(t + \frac{1}{2} \cdot \delta t \right) \cdot \left[\vec{r} \left(t + \frac{1}{2} \cdot \delta t \right) - \vec{R}_0 \right] \right\} \quad (2.91)$$

$$\vec{r} \left(t + \frac{1}{2} \cdot \delta t \right) = \frac{1}{2} \cdot [\vec{r}(t) + \vec{r}(t + \delta t)] \quad (2.92)$$

2.5.3 – Θερμοστάτες και βαροστάτες στις προσομοιώσεις άκαμπτων μορίων

Μπορούμε να εφαρμόσουμε θερμοστάτες και βαροστάτες στις εξισώσεις κίνησης των άκαμπτων μορίων. Οι θερμοστάτες εφαρμόζονται τόσο στους μεταφορικούς όσο και στους περιστροφικούς βαθμούς ελευθερίας, ενώ οι βαροστάτες μόνο στους μεταφορικούς. Η επίλυση των εξισώσεων κίνησης στην παρούσα διατριβή στο NVT στατιστικό σύνολο έγινε μέσω του αλγορίθμου NVTQ_H1 και στο NPT στατιστικό σύνολο έγινε μέσω του αλγορίθμου NPTQ_H1 (όπως αυτοί περιγράφονται στο υπολογιστικό πακέτο DL_POLY_CLASSIC [41]).

2.6 – Ιδιότητες που βρίσκουμε μέσω των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής

Μέσω των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής είναι δυνατή η εξαγωγή πολύτιμων ιδιοτήτων για ένα σύστημα. Ενδεικτικά, κάποιες από αυτές είναι διάχυση, η δυναμική επαναπροσανατολισμού του διανύσματος ενός ενδομοριακού άξονα, η δυναμική δεσμών υδρογόνου, οι συναρτήσεις ακτινικής κατανομής διαφόρων ζευγών κέντρων αλληλεπίδρασης και διαφόρων ζευγών κέντρων μάζας και η ανάλυση δεσμών υδρογόνου.

2.6.1 – Συναρτήσεις αυτοσυσχετισμού χρόνου

Ο όρος «συναρτήσεις αυτοσυσχετισμού χρόνου» εισήχθη για πρώτη φορά κατά τη δεκαετία του 1950 από τους Green και Kubo [42,43]. Αυτοί απέδειξαν ότι οι μακροσκοπικοί συντελεστές, οι οποίοι περιγράφουν φαινόμενα μεταφοράς και γενικά φαινόμενα που εξαρτώνται από τον χρόνο, μπορούν να αναπαρασταθούν γενικά ως ολοκληρώματα μιας ειδικής συνάρτησης, η οποία ονομάζεται συνάρτηση συσχετισμού χρόνου των αντίστοιχων ιδιοτήτων.

Τι μας λέει μια συνάρτηση συσχετισμού χρόνου; Μία συνάρτηση συσχετισμού χρόνου περιγράφει πώς και πότε εξαφανίστηκε μια στατιστική σχέση. Μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε συναρτήσεις συσχετισμού χρόνου για να περιγράψουμε διάφορες χημικές διεργασίες που εξαρτώνται από το χρόνο.

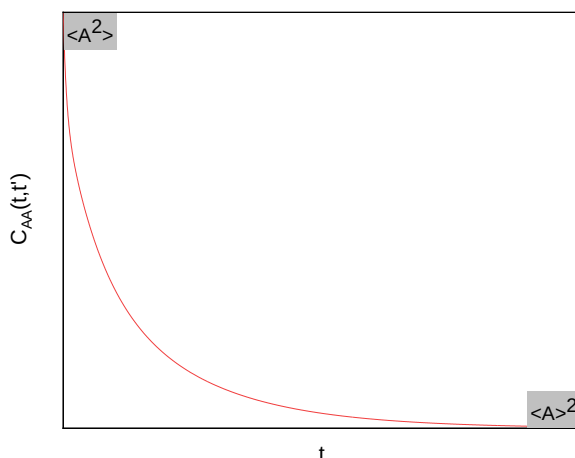
Μία συνάρτηση συσχετισμού χρόνου δύο ιδιοτήτων A και B εκφράζεται μέσω της εξίσωσης:

$$C_{AB}(0, t) \equiv \langle A(0) \cdot B(t) \rangle_{eq} \quad (2.93)$$

Πρακτικά, η συνάρτηση συσχετισμού είναι ο μέσος όρος του γινομένου της τιμής της ιδιότητας A σε κάποια χρονική στιγμή $t = 0$ και της τιμής της ιδιότητας B σε μία μεταγενέστερη χρονική στιγμή t .

Κατά αντιστοιχία, ορίζουμε μια συνάρτηση αυτοσυσχετισμού χρόνου μίας ιδιότητας A ως τον μέσο όρο του γινομένου της τιμής της ιδιότητας A σε κάποια χρονική στιγμή $t = 0$, $A(0)$, και της τιμής της ιδιότητας A σε κάποια μεταγενέστερη χρονική στιγμή, $A(t)$:

$$C_{AA}(0, t) \equiv \langle A(0) \cdot A(t) \rangle_{eq} \quad (2.94)$$



Εικόνα 2.6: Μια τυπική συνάρτηση αυτοσυσχετισμού μιας ιδιότητας A.

Μία συνάρτηση αυτοσυσχετισμού χρόνου χαρακτηρίζεται από κάποιες ιδιότητες. Για παράδειγμα στη χρονική στιγμή $t = 0$, λαμβάνουμε το μέγιστο πλάτος, τη μέση τετραγωνική τιμή του A, η οποία είναι μία θετική ποσότητα, ανεξάρτητη του χρόνου.

$$C_{AA}(0,0) \equiv \langle A(0) \cdot A(0) \rangle = \langle A^2 \rangle \geq 0 \quad (2.95)$$

Σε μεγάλους χρόνους, οι τιμές της ιδιότητας A γίνονται μη συσχετισμένες:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} C_{AA}(0,t) \equiv \langle A(0) \cdot A(t) \rangle = \langle A \rangle^2 \quad (2.96)$$

Η κανονικοποιημένη μορφή ($0 \leq C_{AA}(0,t) \leq 1$) της εξίσωσης (2.94) είναι η εξής:

$$C_{AA}(0,t) \equiv \frac{\langle A(0) \cdot A(t) \rangle_{eq}}{\langle A(0) \cdot A(0) \rangle_{eq}} \quad (2.97)$$

Αν το σύστημά μας βρίσκεται σε ισορροπία, οι συναρτήσεις αυτοσυσχετισμού είναι στάσιμες. Αυτό σημαίνει ότι δεν εξαρτώνται από το απόλυτο σημείο παρατήρησης ($t = 0$ και t), αλλά από το χρονικό διάστημα μεταξύ των παρατηρήσεων. Μια σταθερή τυχαία διαδικασία σημαίνει ότι το σημείο αναφοράς μπορεί να μετατοπιστεί από μια αυθαίρετη τιμή T :

$$C_{AA}(0,t) = C_{AA}(0+T, t+T) \quad (2.98)$$

Έτσι, επιλέγοντας $T = -t$ και ορίζοντας το χρονικό διάστημα $\tau = t$, βλέπουμε ότι μόνο το τ έχει σημασία:

$$C_{AA}(0,t) = C_{AA}(-t,0) = C_{AA}(\tau) \quad (2.99)$$

Υπονοείται ότι παίρνουμε τη χρονική μέση τιμή του A να είναι ίση με τη μέση τιμή του συνόλου ισορροπίας του A , δηλαδή, το σύστημα είναι εργοδικό. Έπεται ότι:

$$C_{AA}(0,t) \equiv \langle A(0) \cdot A(t) \rangle_{eq} = \int d\vec{p} \int \rho_{eq} \cdot A(\vec{p}, \vec{q}; 0) \cdot A(\vec{p}, \vec{q}; t) \cdot d\vec{q} \quad (2.100)$$

Συχνά, σε εφαρμογές που άπτονται των μοριακών προσομοιώσεων, υπολογίζεται η συνάρτηση αυτοσυσχετισμού της διακύμανσης μιας ιδιότητας (ας πούμε A):

$$\delta A(t) \equiv A(t) - \langle A \rangle \quad (2.101)$$

και (σε κανονικοποιημένη μορφή):

$$C_{\delta A \delta A}(t) = \frac{\langle \delta A(t) \cdot \delta A(0) \rangle}{\langle \delta A(0) \cdot \delta A(0) \rangle} \quad (2.102)$$

Στο όριο του άπειρου χρόνου:

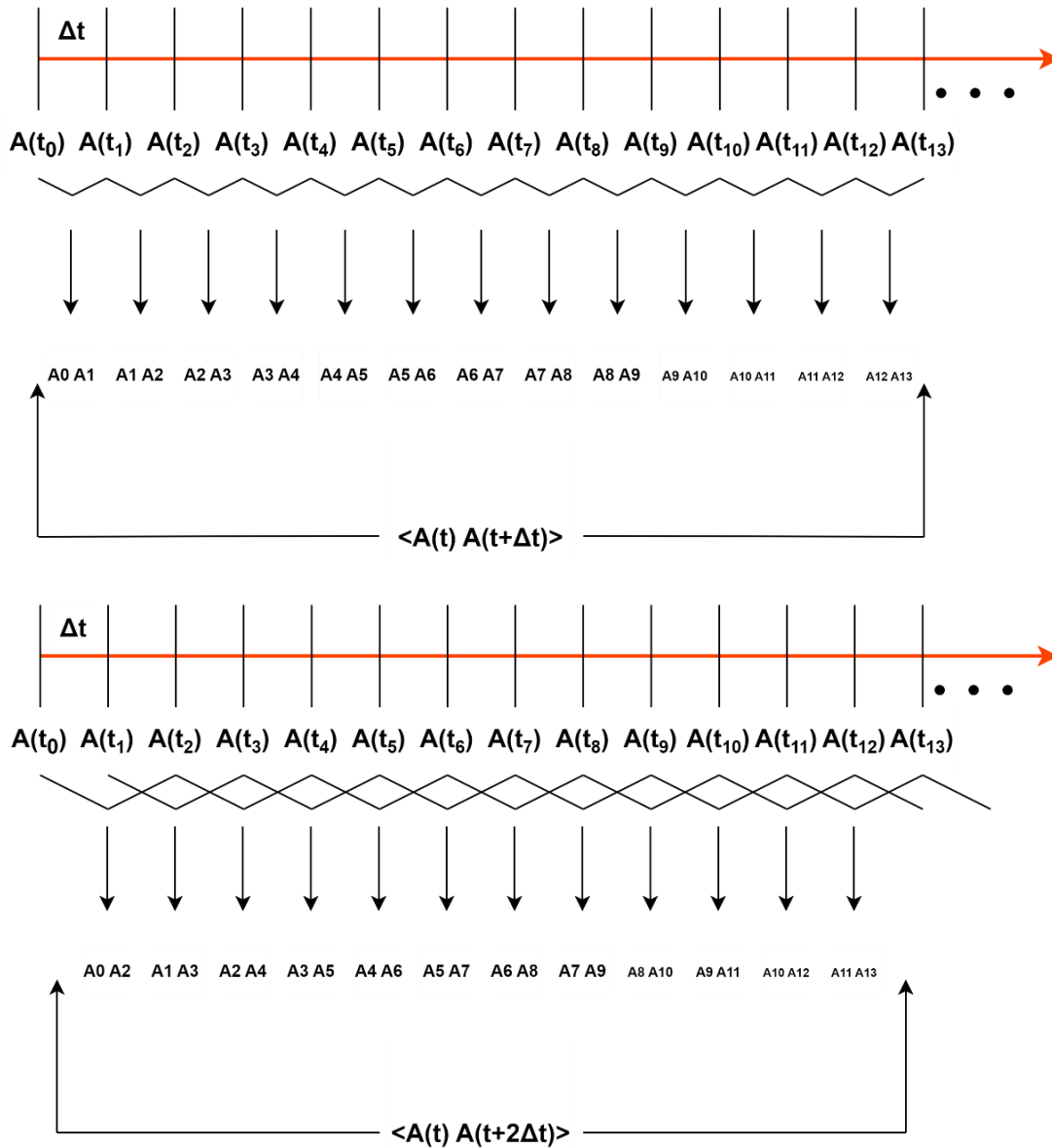
$$\lim_{t \rightarrow \infty} C_{\delta A \delta A}(t) = 0 \quad (2.103)$$

Στο όριο του μηδενικού χρόνου:

$$C_{\delta A \delta A}(0) = \langle \delta A^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \quad (2.104)$$

Η χαρακτηριστική χρονική κλίμακα μιας διεργασίας εκφράζεται μέσω του χρόνου συσχετισμού, τ_c . Ο χρόνος συσχετισμού, τ_c ορίζεται από την εξίσωση:

$$\tau_c = \int_0^{\infty} C_{\delta A \delta A}(t) \cdot dt \quad (2.105)$$



Εικόνα 2.7: Ο υπολογισμός της $C_{AA} = f(t)$ στις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής.

Οι συναρτήσεις αυτοσυσχετισμού χρόνου, αλγοριθμικά, υπολογίζονται με έναν απλό τρόπο. Καταρχάς, διαιρούμε τον χρόνο σε χρονικά βήματα Δt . Ύστερα, υπολογίζουμε την τιμή της ιδιότητας που μας ενδιαφέρει (ας πούμε A) σε κάθε χρονικό βήμα. Για να κατασκευάσουμε το διάγραμμα $C_{AA} = f(t)$, θα πρέπει να γνωρίζουμε τα $\langle A(t_i) \cdot A(t_i + \Delta t) \rangle$, τα $\langle A(t_i) \cdot A(t_i + 2 \cdot \Delta t) \rangle$, τα $\langle A(t_i) \cdot A(t_i + 3 \cdot \Delta t) \rangle$ και ούτω καθεξής. Για καλύτερη στατιστική – και εκμεταλλευόμενοι την ιδιότητα που περιγράφεται στην εξίσωση (2.98) – υπολογίζουμε όλα τα $\langle A(t_i) \cdot A(t_i + \Delta t) \rangle$, δηλαδή $A_0 \cdot A_1, A_1 \cdot A_2, A_2 \cdot A_3$ και ούτω καθεξής και έπειτα διαιρούμε με $N - 1$ (όπου N ο αριθμός των στιγμιότυπων). Με ανάλογο τρόπο υπολογίζουμε το $\langle A(t_i) \cdot A(t_i + 2 \cdot \Delta t) \rangle$. Η μόνη διαφορά είναι ότι διαιρούμε στο τέλος με $N - 2$. Η ίδια λογική ακολουθείται και στους υπόλοιπους όρους.

Συντελεστής διάχυσης

Η μοριακή διάχυση αναφέρεται στη διαδικασία με την οποία τα μόρια μετακινούνται από περιοχές υψηλότερης συγκέντρωσης σε περιοχές χαμηλότερης συγκέντρωσης, με αποτέλεσμα τη συνολική ανάμειξη ουσιών. Αυτή η κίνηση συμβαίνει λόγω της τυχαίας θερμικής κίνησης των μορίων.

Ο συντελεστής διάχυσης, που συχνά συμβολίζεται με D , είναι ένα μέτρο του πόσο γρήγορα μια ουσία διαχέεται μέσω ενός μέσου. Ποσοτικοποιεί το ρυθμό με τον οποίο τα μόρια εξαπλώνονται ή διαχέονται με την πάροδο του χρόνου.

Ο συντελεστής διάχυσης μπορεί να προσδιοριστεί από προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής χρησιμοποιώντας δύο τρόπους: με τη μέθοδο Green – Kubo και μέσω της σχέσης του Einstein.

Μέθοδος Green – Kubo

- Στη μέθοδο Green – Kubo, ο συντελεστής διάχυσης υπολογίζεται ολοκληρώνοντας τη συνάρτηση αυτοσυσχετισμού ταχύτητας (VACF εκ του Velocity AutoCorrelation Function) με την πάροδο του χρόνου.
- Η VACF αντιπροσωπεύει τη συσχέτιση μεταξύ των ταχυτήτων των σωματιδίων σε διαφορετικούς χρόνους. Για ένα σύστημα σε ισορροπία, αυτή η συσχέτιση χάνεται με την πάροδο του χρόνου και ο ρυθμός «απώλειας μνήμης των ταχυτήτων» εξαρτάται από τη διάχυση των σωματιδίων.
- Ο συντελεστής διάχυσης D μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας το ολοκλήρωμα της VACF:

$$D = \frac{1}{3} \cdot \int_0^{\infty} \langle \vec{v}_i(0) \cdot \vec{v}_i(t) \rangle \cdot dt \quad (2.106)$$

όπου $\langle \vec{v}_i(0) \cdot \vec{v}_i(t) \rangle$ είναι η συνάρτηση αυτοσυσχετισμού της i – οστής συνιστώσας της ταχύτητας. Με την αριθμητική ολοκλήρωση της VACF, μπορεί κανείς να λάβει τον συντελεστή διάχυσης του υπό μελέτη μορίου.

Μέθοδος Einstein

- Η μέθοδος του Einstein παρέχει μια άμεση σχέση μεταξύ του συντελεστή διάχυσης και της μέσης τετραγωνικής μετατόπισης (MSD εκ του Mean Square Displacement) των σωματιδίων στο σύστημα.
- Σύμφωνα με τη σχέση του Einstein, για ένα σύστημα σε ισορροπία, ο συντελεστής διάχυσης D σχετίζεται με την $MSD = \langle \vec{r}^2(t) \rangle$ των σωματιδίων:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \vec{r}^2(t) \rangle}{6 \cdot t} \quad (2.107)$$

όπου $\langle \vec{r}^2(t) \rangle$ είναι η μέση τετραγωνική μετατόπιση σωματιδίων τη χρονική στιγμή t .

- Στις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής, μπορεί κανείς να παρακολουθήσει τις τροχιές των σωματιδίων και να υπολογίσει την MSD τους με την πάροδο του χρόνου. Προσαρμόζοντας τα δεδομένα της MSD σε μια γραμμική συνάρτηση σε μεγάλες χρονικές κλίμακες, η κλίση της γραμμικής προσαρμογής παρέχει μια εκτίμηση του συντελεστή διάχυσης προσαρμογής χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Einstein.

Δυναμική επαναπροσανατολισμού του διανύσματος ενός ενδομοριακού άξονα

Μέσω των συναρτήσεων συσχετισμού χρόνου είναι δυνατό να μελετηθεί η κίνηση επαναπροσανατολισμού (reorientation) του διανύσματος κάποιου ενδομοριακού άξονα. Αυτό είναι δυνατό να επιτευχθεί μέσω των συναρτήσεων συσχετισμού χρόνου των πολυωνύμων Legendre 1^{ης} και 2^{ης} τάξεως ενός μοναδιαίου διανύσματος $\hat{u}$ που βρίσκεται πάνω σε κάποιο συγκεκριμένο άξονα του μορίου. Γενικά, οι συναρτήσεις συσχετισμού χρόνου των πολυωνύμων Legendre 1^{ης} και 2^{ης} τάξεως ορίζονται μέσω της σχέσεως:

$$C_k(t) = \langle P_k \cdot [\hat{u}(0) \cdot \hat{u}(t)] \rangle \text{ με } k = 1, 2 \quad (2.108)$$

Τα πολυώνυμα Legendre 1^{ης} και 2^{ης} τάξεως παρέχονται μέσω των σχέσεων:

$$P_1(x) = x \quad (2.109)$$

$$P_2(x) = \frac{1}{2} \cdot (3 \cdot x^2 - 1) \quad (2.110)$$

ενώ οι αντίστοιχοι χρόνοι συσχετισμού ορίζονται ως εξής :

$$\tau_k = \int_0^\infty C_k(t) \cdot dt \quad (2.111)$$

Οι χρόνοι συσχετισμού μπορούν να υπολογιστούν και πειραματικά. Έτσι, μπορούμε να ελέγξουμε την εγκυρότητα των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων. Πειραματικά, λοιπόν, χρησιμοποιείται η τεχνική «αντλία – ανιχνευτής».

Τα πειράματα δονητικής φασματοσκοπίας τύπου «αντλία – ανιχνευτής» με ανάλυση πόλωσης είναι χρήσιμα για τη μελέτη της δυναμικής επαναπροσανατολισμού του διανύσματος ενός ενδομοριακού άξονα. Η περιστροφική ανισοτροπία που παρατηρείται, συνήθως, μοντελοποιείται μέσω της συνάρτησης αυτοσυσχετισμού χρόνου του δεύτερου πολυωνύμου Legendre του κατάλληλου ενδομοριακού άξονα.

Τί ακριβώς συμβαίνει, όμως, στα πειράματα δονητικής φασματοσκοπίας τύπου «αντλία – ανιχνευτής» με ανάλυση πόλωσης; Έστω ότι εξετάζουμε έναν τρόπο δόνησης σε ένα μόριο που βρίσκεται στην υγρή κατάσταση της ύλης και έστω ότι η δονητική μετάβαση αυτού του τρόπου δόνησης είναι φασματικά και/ή φυσικά απομονωμένη από άλλους τρόπους δόνησης. Το μοναδιαίο διάνυσμα του διπόλου μετάβασης για αυτόν τον τρόπο δόνησης επαναπροσανατολίζεται με το χρόνο καθώς το μόριο περιστρέφεται ή υφίσταται διαμορφωτικές αλλαγές. Η δυναμική επαναπροσανατολισμού αυτού του μοναδιαίου διανύσματος μπορεί να μελετηθεί με πειράματα δονητικής φασματοσκοπίας τύπου «αντλία – ανιχνευτής» με ανάλυση πόλωσης, ως εξής: Μία γραμμικά πολωμένη δέσμη αντλίας, με ενέργεια ίση με την ενέργεια που απαιτείται για τη δονητική μετάβαση, προσπίπτει στο δείγμα. Μετά από κάποιον καθορισμένο χρόνο καθυστέρησης μια γραμμικά πολωμένη δέσμη ανιχνευτή προσπίπτει στο δείγμα. Η δέσμη του ανιχνευτή μπορεί να είναι πολωμένη είτε παράλληλα είτε κάθετα στη δέσμη της αντλίας. Τέλος, μετράται η παροδική απορρόφηση για την παράλληλη και για την κάθετη δέσμη του ανιχνευτή. Το μέγεθος που υπολογίζεται, εν τέλει, ονομάζεται περιστροφική ανισοτροπία και δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$r(t) = \frac{S^{\parallel}(t) - S^{\perp}(t)}{S^{\parallel}(t) + 2 \cdot S^{\perp}(t)} \quad (2.112)$$

όπου $S^{\parallel}(t)$ είναι η ένταση της παροδικής απορρόφησης για την παράλληλη δέσμη και $S^{\perp}(t)$ είναι η ένταση της παροδικής απορρόφησης για την κάθετη δέσμη.

Τα πειράματα «αντλίας – ανιχνευτή» με ανάλυση πόλωσης συνήθως ερμηνεύονται υποθέτοντας ότι η περιστροφική ανισοτροπία σχετίζεται με την συνάρτηση αυτοσυσχετισμού του δεύτερου πολυωνύμου Legendre του κατάλληλου ενδομοριακού άξονα μέσω της εξίσωσης:

$$r(t) = \frac{2}{5} \cdot \langle P_2 \cdot [\hat{u}(0) \cdot \hat{u}(t)] \rangle \quad (2.113)$$

όπου P_2 είναι το δεύτερο πολυώνυμο Legendre, $\hat{u}(t)$ είναι το χρονικά εξαρτώμενο μοναδιαίο διάνυσμα του διπόλου μετάβασης και οι αγκύλες δείχνουν έναν μέσο όρο στο σύνολο ισοροπίας[44].

Δυναμική δεσμών υδρογόνου

Η διάρκεια ζωής των δεσμών υδρογόνου αναφέρεται στο χρονικό διάστημα κατά το οποίο οι δεσμοί υδρογόνου διατηρούνται μεταξύ των μορίων. Η διάρκεια ζωής των δεσμών υδρογόνου εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Στην υγρή ή στην αέρια κατάσταση της ύλης, οι δεσμοί υδρογόνου μπορούν να σχηματιστούν και να σπάσουν σε σύντομο χρονικό διάστημα (από ps έως ns). Στην στερεά κατάσταση της ύλης, οι δεσμοί υδρογόνου είναι πιο οργανωμένοι και μπορούν να σχηματιστούν και να σπάσουν σε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα (από ms έως s).

Η διάρκεια ζωής των δεσμών υδρογόνου υπολογίζεται μέσω μίας συνάρτησης που ομοιάζει με συνάρτηση αυτοσυσχετισμού χρόνου της παρουσίας ενός δεσμού υδρογόνου:

$$C_{HB}(t) = \frac{\langle \delta h_{ij}(0) \cdot \delta h_{ij}(t) \rangle_{t^*}}{\langle \delta h_{ij}(0)^2 \rangle} \quad (2.114)$$

όπου

$$\delta h_{ij}(t) = h_{ij}(t) - \langle h_{ij} \rangle \quad (2.115)$$

Η μεταβλητή h_{ij} γίνεται ίση με τη μονάδα ($h_{ij} = 1$) όταν το υδρογόνο j του μορίου – δότη συνδέεται με δεσμό υδρογόνου με το άτομο i του μορίου – δέκτη στους χρόνους 0 και t , και εν τω μεταξύ ο αντίστοιχος δεσμός υδρογόνου δεν έχει σπάσει για περίοδο μεγαλύτερη από t^* . Διαφορετικά, $h_{ij} = 0$. Η περίπτωση όπου $t^* = 0$ αντιστοιχεί στη συνεχή δυναμική δεσμών υδρογόνου και εκείνη όπου $t^* = \infty$ αντιστοιχεί στη διαλείπουσα (intermittent) δυναμική δεσμών υδρογόνου. Αυτοί οι δύο ορισμοί περιγράφουν πολύ διαφορετικές πτυχές της δυναμικής των δεσμών υδρογόνου. Στη συνεχή δυναμική δεσμών υδρογόνου, δεν επιτρέπεται η διάσπαση ενός δεσμού υδρογόνου κατά τη διάρκεια του χρονικού διαστήματος $[0, t]$ και η συνεχής διάρκεια ζωής του δεσμού υδρογόνου είναι ο χρόνος που απαιτείται για την πρώτη διάσπαση ενός δεσμού που δημιουργείται στο χρόνο $t = 0$. Στη διαλείπουσα δυναμική δεσμών υδρογόνου, διερευνάται η πιθανότητα διατήρησης στο χρόνο t ενός δεσμού υδρογόνου που δημιουργείται στο χρόνο $t = 0$, ανεξάρτητα από πολλαπλές διασπάσεις και σχηματισμούς αυτού του δεσμού κατά τη διάρκεια του χρονικού διαστήματος $[0, t]$.

Καθώς το μέγεθος του συστήματος αυξάνεται $\langle h_{ij} \rangle \rightarrow 0$ και στο όριο άπειρου μεγέθους πλησιάζει τη μηδενική τιμή. Στην περίπτωση που $\langle h_{ij} \rangle \cong 0$ η εξίσωση (2.136) μπορεί να εκφραστεί ως:

$$C_{HB}(t) = \frac{\langle h_{ij}(0) \cdot h_{ij}(t) \rangle_{t^*}}{\langle h_{ij}(0)^2 \rangle} \quad (2.116)$$

Ο χρόνος ζωής των δεσμών υδρογόνου τ_{HB} ορίζεται ως εξής:

$$\tau_{HB} = \int_0^{\infty} C_{HB}(t) \cdot dt \quad (2.117)$$

Δυναμική παραμονής σε σφαίρα επιδιалύτωσης

Η συνάρτηση αυτοσυσχετισμού της παραμονής ενός μορίου j εντός της σφαίρας επιδιалύτωσης του μορίου i δίνεται από τη σχέση:

$$C_{res}(t) = \frac{\langle n_{ij}(0) \cdot n_{ij}(t) \rangle_{t^*}}{\langle n_{ij}(0)^2 \rangle} \quad (2.118)$$

Ο αντίστοιχος χρόνος παραμονής δίνεται από τη σχέση:

$$\tau_{res} = \int_0^{\infty} C_{res}(t) \cdot dt \quad (2.119)$$

Η μεταβλητή n_{ij} παίρνει την τιμή $n_{ij}(t) = 1$ εάν το μόριο j βρίσκεται εντός της σφαίρας επιδιалύτωσης του μορίου i τις χρονικές στιγμές 0 και t και το μόριο j δεν έχει βγει, εν τω μεταξύ, εκτός της σφαίρας επιδιалύτωσης για χρονική περίοδο μεγαλύτερη από t^* . Διαφορετικά, παίρνει την τιμή $n_{ij}(t) = 0$. Φυσικά, χρησιμοποιώντας αυτόν τον ορισμό, ο υπολογισμός του $C_{res}(t)$ εξαρτάται από την επιλογή της παραμέτρου t^* . Οι δύο περιοριστικές περιπτώσεις που προκύπτουν από αυτόν τον ορισμό είναι (α) εάν $t^* = 0$, που αντιπροσωπεύει τον λεγόμενο συνεχή ορισμό, και (β) εάν $t^* = \infty$, που αντιπροσωπεύει τον διαλείποντα ορισμό. Πρέπει να αναφέρουμε ότι αυτοί οι δύο ορισμοί περιγράφουν πολύ διαφορετικές πτυχές της δυναμικής παραμονής, αφού, σύμφωνα με τον συνεχή ορισμό, οι έξοδοι του μορίου j έξω από τη σφαίρα επιδιалύτωσης του μορίου i κατά τη διάρκεια του χρονικού διαστήματος $[0, t]$ δεν επιτρέπονται. Από την άλλη, στη διαλείπουσα περίπτωση, διερευνάται η παραμονή του μορίου j στη σφαίρα επιδιалύτωσης του i τη χρονική στιγμή t , ανεξάρτητα από τις πολλαπλές εξόδους και εισόδους αυτού του μορίου στη σφαίρα επιδιалύτωσης κατά τη διάρκεια του χρονικού διαστήματος $[0, t]$.

2.6.2 – Συναρτήσεις ακτινικής κατανομής

Τα υγρά δεν παρουσιάζουν κάποια σταθερή καθορισμένη διαμοριακή δομή, παρόλα αυτά χαρακτηρίζονται από μια μέση διαμοριακή δομή. Ο όρος αυτός αντιπροσωπεύει την κατά μέσο όρο διαμοριακή δομή του συστήματος σε όλο το χώρο των φάσεων. Αυτή η μέση διαμοριακή δομή είναι δυνατόν να αποδοθεί στη στατιστική μηχανική με ένα σύνολο ειδικών συναρτήσεων, με συνηθέστερη την συνάρτηση ακτινικής κατανομής ανά ζεύγη $g(|\vec{r}|)$ (Pair Distribution Function). Άλλες συναρτήσεις, οι οποίες χρησιμοποιούνται σπάνια όμως, είναι οι συναρτήσεις κατανομής τριών σωματιδίων $g(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k)$. Η συνάρτηση ακτινικής κατανομής κατά ζεύγη $g(|\vec{r}|)$ δίνει την πιθανότητα εύρεσης ενός ζεύγους μορίων, ή κέντρων πλευρικής αλληλεπίδρασης μορίων σε απόσταση $|\vec{r}|$, σε σχέση με την πιθανότητα σε μια τυχαία κατανομή της αυτής πυκνότητας. Στο κανονικό σύνολο ορίζεται από την αναλυτική σχέση:

$$g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{N \cdot (N - 1)}{\rho^2 \cdot Z_{NVT}} \cdot \int e^{[-\beta \cdot \mathcal{V}(|\vec{r}|)]} \cdot d\vec{r}_3 \cdot d\vec{r}_4 \cdots d\vec{r}_{3N} \quad (2.120)$$

όπου

$$Z_{NVT} = \int e^{[-\beta \cdot \mathcal{V}(|\vec{r}|)]} \cdot d\vec{r}_1 \cdot d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_{3N} \quad (2.121)$$

Μια σχέση ισοδύναμη με την προηγούμενη που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των $g(\vec{r})$ είναι η:

$$g(|\vec{r}|) = \frac{V}{N^2} \cdot \langle \sum_i \sum_j \delta(|\vec{r}| - |\vec{r}_{ij}|) \rangle \quad (2.122)$$

όπου δ είναι η συνάρτηση Dirac. Στις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής χρησιμοποιείται η προηγούμενη σχέση, με μόνη διαφορά ότι η συνάρτηση δ αντικαθίσταται από μια συνάρτηση με μικρό εύρος, υπολογίζοντας τελικά ένα ιστόγραμμα παρά μια συνεχή συνάρτηση. Κάθε σημείο του ιστογράμματος αντιπροσωπεύει την πιθανότητα να βρεθούν τα σωματίδια σε απόσταση $\vec{r} + \delta\vec{r}$. Είναι δυνατόν με περαιτέρω επεξεργασία να εξαγάγουμε πληροφορίες για τον αριθμό των μορίων, τα οποία ευρίσκονται στο διάστημα $[\vec{r}_1, \vec{r}_2]$ σύμφωνα με τη σχέση:

$$n = \frac{N}{V} \cdot \int_{\vec{r}_1}^{\vec{r}_2} 4 \cdot \pi \cdot \vec{r}^2 \cdot g(|\vec{r}|) \cdot d\vec{r} \quad (2.123)$$

Κυρίως μας ενδιαφέρει να προσδιορίσουμε την πρώτη σφαίρα σύνταξης που δημιουργείται γύρω από κάθε σωματίδιο, ολοκληρώνοντας την $g(|\vec{r}|)$ από το 0 μέχρι το πρώτο ελάχιστο αυτής. Με τον τρόπο αυτό προσδιορίζουμε τον αριθμό των σωματιδίων που την απαρτίζουν. Προκειμένου για μόρια τα οποία απαρτίζονται από άτομα είναι δυνατόν να προσδιοριστούν εκτός από τις μόριο-μόριο συναρτήσεις $g(|\vec{r}|)$ και οι site – site αντίστοιχες συναρτήσεις. Οι τελευταίες συναρτήσεις μας δίνουν την πιθανότητα να βρίσκονται τα άτομα α και β διαφορετικών μορίων σε απόσταση $\vec{r} + \delta\vec{r}$. Οι συναρτήσεις αυτές είναι ιδιαίτερα χρήσιμες, γιατί πέρα από τις πληροφορίες για τη διαμοριακή δομή, μας παρέχουν και ιδιαίτερα χρήσιμες πληροφορίες για τον μέσο σχετικό προσανατολισμό των μορίων στο χώρο, αν συνδυάσουμε τα αποτελέσματά τους με την εσωτερική γεωμετρία των μορίων. Τα αποτελέσματα τα οποία προκύπτουν από τις συναρτήσεις $g(|\vec{r}|)$ είναι άμεσα συγκρίσιμα με αποτελέσματα που προκύπτουν από πειράματα σκέδασης νετρονίων. Μέσω των πειραματικών αυτών τεχνικών υπολογίζεται ο στατικός παράγοντας δομής $S(|k|)$ (Static Structure factor), ο οποίος προκύπτει από μετασχηματισμό Fourier της συνάρτησης $g(|\vec{r}|)$:

$$S(|\vec{k}|) = 1 + 4 \cdot \pi \cdot \rho \cdot \int_0^\infty \vec{r}^2 \cdot \frac{\sin(\vec{k} \cdot \vec{r})}{\vec{k} \cdot \vec{r}} \cdot g(\vec{r}) \cdot d\vec{r}$$

όπου $\vec{k} = 2 \cdot \pi/L \cdot (n_x, n_y, n_z)$ και n_x, n_y, n_z είναι ακέραιοι

(2.124)

2.6.3 – Ανάλυση δεσμών υδρογόνου

Στις μοριακές προσομοιώσεις, ο αριθμός των δεσμών υδρογόνου μπορεί να υπολογιστεί με βάση συγκεκριμένα κριτήρια αποδοχής/απόρριψης σχηματισμού δεσμού υδρογόνου μεταξύ μορίων. Οι δεσμοί υδρογόνου δημιουργούνται, συνήθως, μεταξύ ενός ατόμου υδρογόνου ενός μορίου που συνδέεται με ένα ηλεκτραρνητικό άτομο (όπως οξυγόνο ή άζωτο) και ενός άλλου ηλεκτραρνητικού ατόμου ενός άλλου μορίου. Μια γενική περιγραφή του τρόπου εκτέλεσης του υπολογισμού είναι η εξής:

A) Επιλογή κριτηρίων

Καθορισμός κριτηρίων που συνιστούν δεσμό υδρογόνου. Τα κοινά κριτήρια περιλαμβάνουν:

- Κριτήριο απόστασης: Η απόσταση μεταξύ του υδρογόνου του ενός μορίου και του ατόμου δέκτη (συνήθως οξυγόνο ή άζωτο) του άλλου μορίου πρέπει να είναι μικρότερη από μια ορισμένη απόσταση αποκοπής (π.χ. 3.6 Å).
- Κριτήριο γωνίας: Η γωνία που σχηματίζεται από τα άτομα ηλεκτροαρνητικό άτομο που συνδέεται με υδρογόνο – υδρογόνο (δότης) – ηλεκτροαρνητικό άτομο (δέκτης) πρέπει να είναι μεγαλύτερη από μια καθορισμένη γωνία (π.χ. 120 μοίρες).
- Μερικές φορές, μπορούν επίσης να ληφθούν υπόψη πρόσθετα κριτήρια όπως η απόσταση του ατόμου – δέκτη με το ηλεκτροαρνητικό άτομο που είναι συνδεδεμένο με το υδρογόνο στο μόριο του δέκτη.

B) Ταυτοποίηση δεσμών υδρογόνου

Για κάθε χρονικό βήμα της τροχιάς μοριακής προσομοίωσης, προσδιορίζουμε τα ζεύγη ατόμων δότη και δέκτη που πληρούν τα καθορισμένα κριτήρια (αποστάσεις και γωνίες).

Γ) Καταμέτρηση και ανάλυση δεσμών υδρογόνου

Σε κάθε χρονικό βήμα υπολογίζεται ο συνολικός αριθμός δεσμών υδρογόνου. Έπειτα γίνεται η ανάλυση (μέσος όρος δεσμών υδρογόνου ανά μόριο, κατανομή δεσμών υδρογόνου, δηλαδή, πόσα μόρια σχηματίζουν 0 δεσμούς υδρογόνου, πόσα 1, πόσα 2 και τα λοιπά).

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι τα συγκεκριμένα κριτήρια για τον ορισμό των δεσμών υδρογόνου μπορεί να διαφέρουν ανάλογα με το υπό μελέτη σύστημα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: N,N-ΔΙΜΕΘΥΛΟΦΟΡΜΑΜΙΔΙΟ – ΝΕΡΟ

Εισαγωγή

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε το σύστημα N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο – νερό σε θερμοκρασία 298.15 K και σε πίεση 1 atm. Στην προαναφερθείσα κατάσταση και τα δύο συστατικά του συστήματος βρίσκονται στην υγρή κατάσταση της ύλης. Η ιδιαιτερότητα του συστήματος N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο – νερό είναι ότι μακροσκοπικά τα συστατικά του είναι πλήρως αναμίξιμα, ενώ μικροσκοπικά όχι! Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται μικροετερογένεια και εμφανίζεται όταν το νερό αναμιγνύεται με ορισμένες οργανικές ενώσεις [45,46]. Η μικροετερογένεια αποτελεί την αιτία της εμφάνισης απροσδόκητων θερμοδυναμικών ιδιοτήτων. Αυτό έχει κινήσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας για περαιτέρω μελέτη του συστήματος N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο – νερό.

Σε αυτό το κεφάλαιο θα παρουσιαστούν και θα ερμηνευτούν τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής και παράλληλα θα συγκριθούν με τα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας.

3.1 – Το N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο

Το N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) αποτελεί μια οργανική ένωση που ανήκει στην ομάδα των αμιδίων και έχει μοριακό τύπο C_3H_7NO . Όπως υποδηλώνει το όνομά του, είναι παράγωγο φορμαμίδιου.

Σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης βρίσκεται στην υγρή κατάσταση της ύλης. Χρησιμοποιείται κατά κόρον ως διαλύτης στη συνθετική οργανική χημεία λόγω των φυσικοχημικών του χαρακτηριστικών και του χαμηλού κόστους του. Βρίσκει ευρείες εφαρμογές, εκτός της συνθετικής οργανικής χημείας, στη χημική βιομηχανία και στη φαρμακευτική [47,48].

Είναι γνωστό ότι οι διαλύτες μπορούν να ταξινομηθούν σε δυο κατηγορίες, τους πολικούς και τους μη πολικούς. Οι διαλύτες με μεγάλη διηλεκτρική σταθερά χαρακτηρίζονται ως πολικοί, ενώ οι διαλύτες με μικρή διηλεκτρική σταθερά χαρακτηρίζονται ως μη πολικοί. Το DMF έχει μεγάλη διηλεκτρική σταθερά (περίπου 37.5) όποτε αποτελεί έναν πολικό διαλύτη [49,50]. Επιπλέον, οι πολικοί διαλύτες μπορούν να ταξινομηθούν σε δυο υποκατηγορίες, τους πρωτικούς και τους απρωτικούς. Οι πρωτικοί διαλύτες περιέχουν τουλάχιστον ένα άτομο υδρογόνου ενωμένο με ένα ηλεκτραρνητικό άτομο. Οι απρωτικοί διαλύτες δεν περιέχουν άτομα υδρογόνου απευθείας ενωμένα με ένα ηλεκτραρνητικό άτομο. Και τα επτά υδρογόνα του DMF είναι ενωμένα με άνθρακα, συνεπώς, το DMF αποτελεί έναν απρωτικό διαλύτη. Απότοκο των προαναφερθέντων είναι το DMF να αναμιγνύεται πλήρως με το νερό και να διαλύει μία πλειάδα ουσιών.

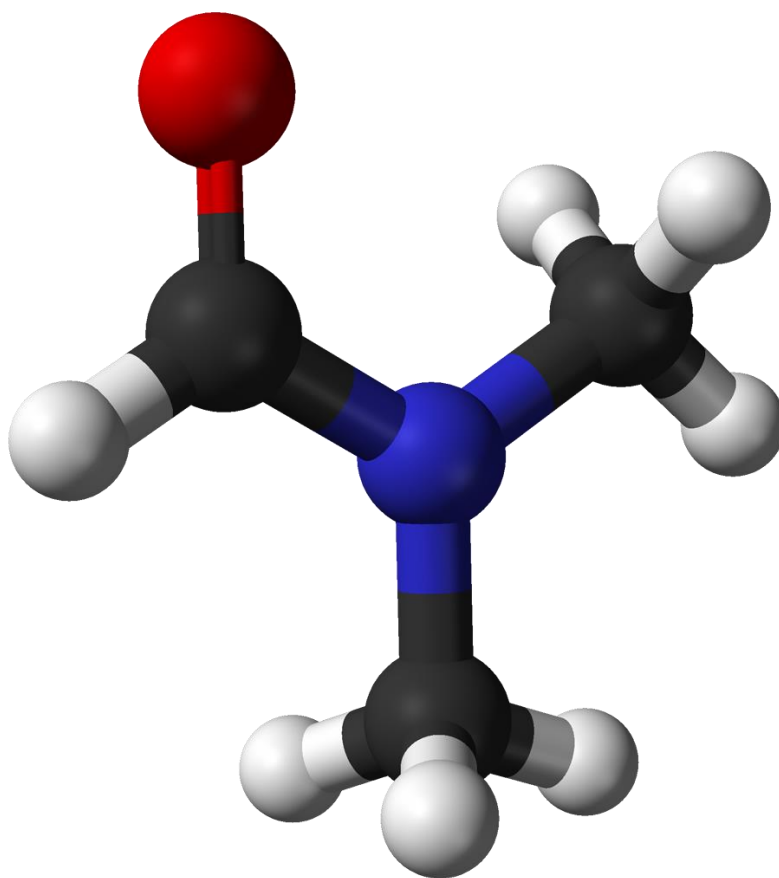
Ταυτόχρονα, το οξυγόνο του καρβονυλίου ($C=O$) του DMF λειτουργεί ως δέκτης δεσμού υδρογόνου και σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου με άτομα υδρογόνου του νερού. Επίσης, το υδρογόνο του DMF λειτουργεί ως δότης δεσμού υδρογόνου και σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου με το άτομο του οξυγόνου του νερού. Τα τελευταία χρόνια, πολλοί ερευνητές έχουν επικεντρωθεί στη μελέτη της συμπεριφοράς των δεσμών υδρογόνου των διαλυμάτων DMF – νερού χρησιμοποιώντας

πληθώρα πειραματικών – θεωρητικών τεχνικών. Μερικές από αυτές είναι η φασματοσκοπία NMR [51], IR [52], FT-IR [53], η γραμμική και μη γραμμική φασματοσκοπία δόνησης [54], η περίθλαση ηλεκτρονίων [55], οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί [56] και οι προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής [57].

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον στα συστήματα αυτά παρουσιάζει η μελέτη της δυναμικής επαναπροσανατολισμού των διανυσμάτων των ενδομοριακών αξόνων OW-HW του νερού στα μίγματα DMF – νερό ή OW-DW του HOD στα μίγματα DMF – HOD. Παράλληλα, είναι πολύ σημαντική η διεξαγωγή συστηματικών μελετών της δυναμικής επαναπροσανατολισμού των διανυσμάτων των ενδομοριακών αξόνων C-H, C-O, C-N, N-M1 και N-M2 του DMF στο σύστημα DMF – νερό.

Τέλος, ιδιότητες όπως η πυκνότητα, ο γραμμομοριακός όγκος, ο μερικός γραμμομοριακός του νερού, ο μερικός γραμμομοριακός όγκος του DMF, ο γραμμομοριακός όγκος περίσσειας, η γραμμομοριακή εσωτερική ενέργεια ανάμιξης, οι συναρτήσεις ακτινικής κατανομής διαφόρων ζευγών κέντρων αλληλεπίδρασης (ή κέντρων μάζας μορίων) και η διάχυση έχουν μελετηθεί μερικώς ή πλήρως από προγενέστερες μελέτες. Στόχος της παρούσας μελέτης είναι η ανάδειξη ενός συνδυασμού μοντέλων (DMF – νερό) που να αναπαραγάγει ικανοποιητικά τα πειραματικά αποτελέσματα.

Η παρούσα διατριβή, έχει ως βασικό στόχο τη συστηματική μελέτη των προαναφερομένων φαινομένων, αναπαράγοντας τόσο τα υπάρχοντα πειραματικά αποτελέσματα όσο και παρέχοντας νέες πληροφορίες για τους μηχανισμούς σε μοριακό επίπεδο που καθορίζουν τις θερμοδυναμικές, δομικές και δυναμικές ιδιότητες των μιγμάτων DMF-νερό.



Εικόνα 3.1: Το N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF). Με μαύρο χρώμα απεικονίζεται ο άνθρακας, με άσπρο το υδρογόνο, με κόκκινο το οξυγόνο και με μπλε το άζωτο.

3.2 – Το δυναμικό αλληλεπίδρασης

Το πρώτο και καθοριστικότερο βήμα σε μία προσομοίωση μοριακής δυναμικής είναι η επιλογή του δυναμικού αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων του συστήματος και η επιλογή των μοντέλου που περιγράφει κάθε είδος μορίου του συστήματος.

Στην παρούσα διατριβή το δυναμικό αλληλεπίδρασης των μορίων του συστήματος αποτελείται από τις συνεισφορές Van der Waals (Lennard – Jones 12–6) και Coulomb:

$$V = \sum_{a(i)} \sum_{b(j)} 4 \cdot \epsilon_{ab} \cdot \left[\left(\frac{\sigma_{ab}}{|\vec{r}_{ab}|} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ab}}{|\vec{r}_{ab}|} \right)^6 \right] + \sum_{a(i)} \sum_{b(j)} \frac{q_a \cdot q_b}{|\vec{r}_{ab}|} \quad (3.1)$$

Για την εύρεση των ϵ και σ χρησιμοποιήθηκαν οι συνδιαστικοί κανόνες Lorentz – Berthelot, σύμφωνα με τις εξισώσεις (1.17) και (1.18) θέτοντας τους συντελεστές ξ και η , αντίστοιχα, ίσους με τη μονάδα.

Το δυναμικό υπολογίστηκε μέχρι τη σφαίρα αποκοπής, σύμφωνα με την εξίσωση (3.1). Πέρα από τη σφαίρα αποκοπής υπολογίστηκε με τις μεθόδους που αναφέρθηκαν στην ενότητα 2.4.3.

3.2.1 – Το μοντέλο του DMF

Για το DMF χρησιμοποιήθηκε ένα τροποποιημένο μοντέλο του CS2 [58]. Το νέο μοντέλο ονομάστηκε CS2_M. Σε αυτό το μοντέλο το DMF αποτελείται από 6 κέντρα αλληλεπίδρασης. Το μόριο είναι άκαμπτο.

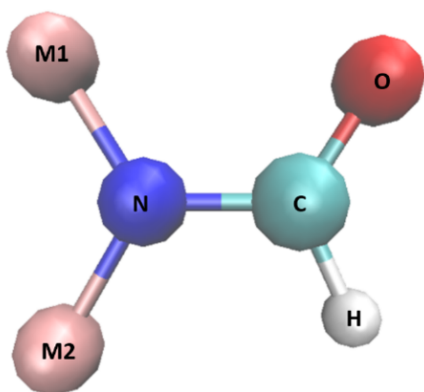
Οι παράμετροι του μοντέλου που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζονται στον πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1: Οι παράμετροι του μοντέλου CS2_M του DMF.

ΚΕΝΤΡΟ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ	ΜΑΖΑ [Α.Μ.Υ]	ΦΟΡΤΙΟ [C]	$\epsilon \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$	$\sigma [\text{\AA}]$
N	14.0067	-0.5700	0.66515280	3.19000
C	12.0110	0.4500	0.42819212	3.65000
M1	15.0344	0.2800	0.66515280	3.80000
M2	15.0344	0.2800	0.66515280	3.80000
O	15.9990	-0.5000	0.83975541	2.95000
H	1.00780	0.0600	0.06651528	2.23000

Πίνακας 3.2: Οι συντεταγμένες των κέντρων αλληλεπίδρασης του μοντέλου CS2_M του DMF.

ΚΕΝΤΡΟ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ	X	Y	Z
N	0.00000	0.00000	0.00000
C	1.33500	0.00000	0.00000
M1	-0.76570	1.23016	0.00000
M2	-0.72012	-1.25739	0.00000
O	2.00256	1.03189	0.00000
H	1.78200	-0.99180	0.00000



ΔΕΣΜΟΣ	ΜΗΚΟΣ [Å]
N – M1	1.440
N – M2	1.440
C – H	1.123
C – O	1.230
C – N	1.330

ΓΩΝΙΑ	ΓΩΝΙΑ [deg]
∠M1 – N – M2	121.0
∠M1 – N – C	120.0
∠M2 – N – C	119.0
∠N – C – H	114.5
∠O – C – N	123.0
∠H – C – O	122.5

Εικόνα 3.2: Το μοντέλο CS2_M του DMF. Με ροζ χρώμα απεικονίζονται οι μεθυλομάδες, με μπλε χρώμα απεικονίζεται το άζωτο, με γαλαζοπράσινο χρώμα απεικονίζεται ο άνθρακας, με κόκκινο χρώμα απεικονίζεται το οξυγόνο και με λευκό χρώμα απεικονίζεται το υδρογόνο.

3.2.2 – Το μοντέλο του νερού

Για το νερό χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο TIP4P/2005 [59]. Σε αυτό το μοντέλο το νερό αποτελείται από 4 κέντρα αλληλεπίδρασης (δύο υδρογόνα, ένα οξυγόνο (χωρίς μάζα, μόνο με φορτίο) και ένα οξυγόνο (χωρίς φορτίο, μόνο με μάζα)). Το μόριο είναι άκαμπτο.

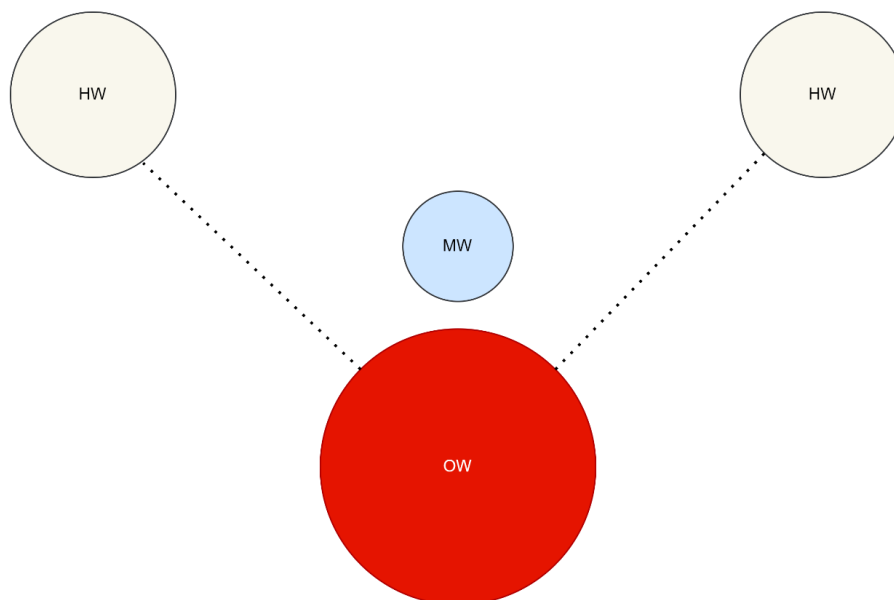
Οι παράμετροι του μοντέλου που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζονται στον πίνακα 3.3.

Πίνακας 3.3: Οι παράμετροι του μοντέλου TIP4P/2005 του νερού.

ΚΕΝΤΡΟ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ	ΜΑΖΑ [Α.Μ.Υ]	ΦΟΡΤΙΟ [C]	ϵ $\left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$	σ [Å]
OW	15.9990	0.0000	0.77490000	3.15890
HW	1.00780	0.5564	0.00000000	0.00000
HW	1.00780	0.5564	0.00000000	0.00000
MW	0.00000	-1.1128	0.00000000	0.00000

Πίνακας 3.4: Οι συντεταγμένες των κέντρων αλληλεπίδρασης του μοντέλου TIP4P/2005 του νερού.

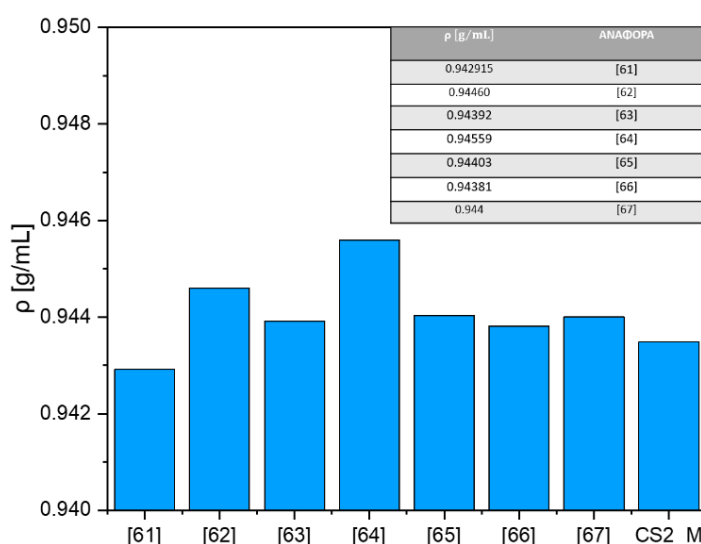
ΚΕΝΤΡΟ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ	X	Y	Z
OW	0.00000	0.00000	0.00000
HW	-0.75695	0.58588	0.00000
HW	0.75695	0.58588	0.00000
MW	0.00000	0.15460	0.00000



Εικόνα 3.3: Το μοντέλο TIP4P/2005 του νερού. Με κόκκινο χρώμα απεικονίζεται το οξυγόνο με την μάζα (και χωρίς το φορτίο), με γαλάζιο χρώμα απεικονίζεται το οξυγόνο με το φορτίο (και χωρίς τη μάζα) και με λευκό χρώμα απεικονίζονται τα υδρογόνα.

3.2.3 – Κριτήρια επιλογής μοντέλων

Ο συνδυασμός των μοντέλων CS2_M και TIP4P/2005 δεν ήταν τυχαίος. Σύμφωνα με την Hontí και τους συνεργάτες της, μεταξύ των διαθέσιμων συνδυασμών μοντέλων, ένας εκ των καλύτερων συνδυασμών μοντέλων (που αναπαράγουν με ικανοποιητική ακρίβεια τις ιδιότητες του μείγματος DMF – νερού) είναι αυτός του CS2 με το TIP4P/2005 [60]. Η τροποποίηση του μοντέλου CS2 είχε σκοπό την καλύτερη προσέγγιση των αποτελεσμάτων με τα πειραματικά δεδομένα.



Εικόνα 3.4: Οι πειραματικές τιμές της πυκνότητας του DMF και η σύγκρισή τους με την πρόβλεψη του μοντέλου CS2_M.

Για παράδειγμα, το μοντέλο CS2_M προβλέπει ότι η πυκνότητα του DMF σε θερμοκρασία 298.15 K και πίεση 1 atm είναι ίση με 0.94349 g/mL. Στην Εικόνα 3.4 φαίνεται ότι αυτή η τιμή βρίσκεται σε εξαιρετική συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα [61-67]. Η απόκλιση είναι μικρότερη από 0.25% σε όλες τις περιπτώσεις.

Το μοντέλο CS2_M προβλέπει με εξαιρετική ακρίβεια και κάποιες θερμοδυναμικές ιδιότητες. Επί παραδείγματι, η ενθαλπία εξάτμισης του DMF πειραματικά βρέθηκε ίση με 46.9 kJ/mol [68] και 46.7 kJ/mol [69]. Το μοντέλο CS2_M προβλέπει ότι η ενθαλπία εξάτμισης του DMF είναι ίση με 46.77 kJ/mol.

Τέλος, το μοντέλο CS2_M προβλέπει με ικανοποιητική ακρίβεια και κάποιες δυναμικές ιδιότητες. Επί παραδείγματι, ο συντελεστής διάχυσης του DMF πειραματικά βρέθηκε ίσος με $1.67 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ [70]. Το μοντέλο CS2_M προβλέπει ότι ο συντελεστής διάχυσης του DMF είναι ίσος με $1.26 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

3.3 – Αποτελέσματα

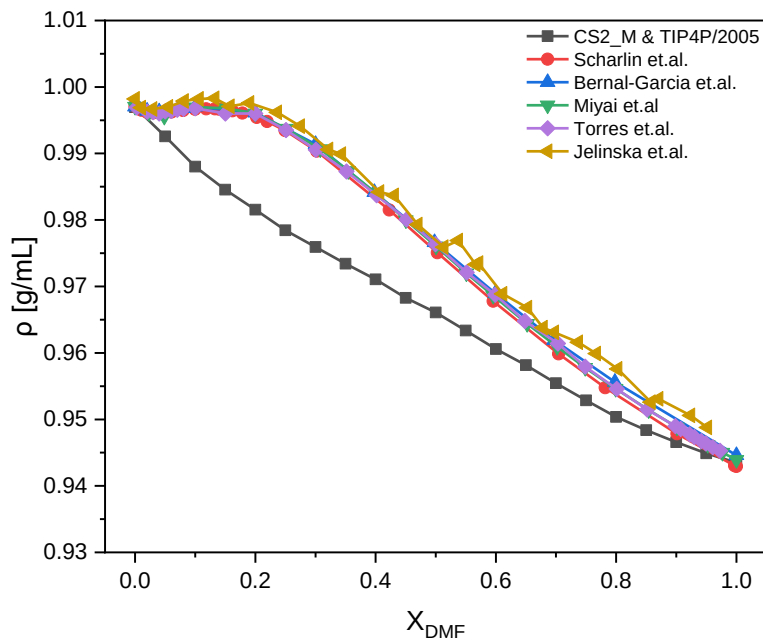
Στην ενότητα αυτή παρατίθενται τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής, συγκρίνονται με την υφιστάμενη βιβλιογραφία και σχολιάζονται. Αρχικά, θα διερευνηθούν οι θερμοδυναμικές ιδιότητες, έπειτα οι δομικές ιδιότητες και τέλος οι δυναμικές ιδιότητες.

3.3.1 – Πυκνότητα και γραμμομοριακός όγκος

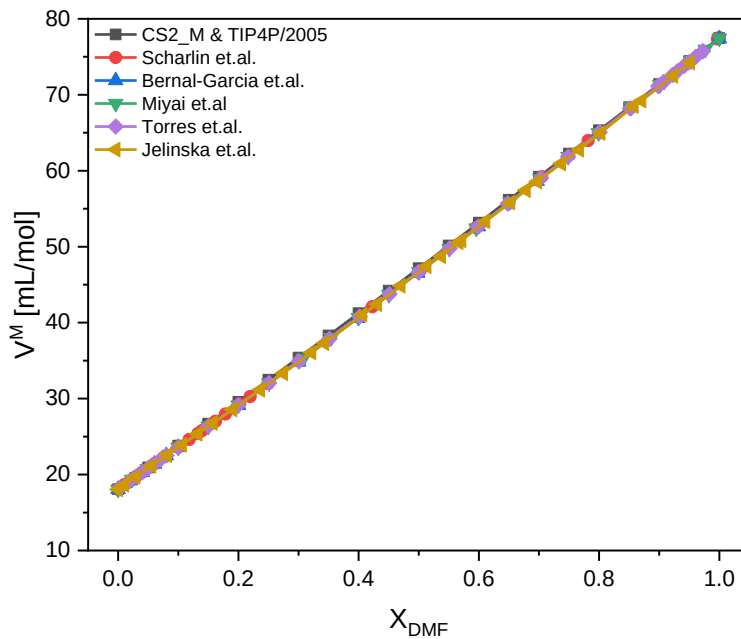
Δύο ιδιότητες που εξάγονται εύκολα από μία προσομοίωση μοριακής δυναμικής είναι η πυκνότητα και ο γραμμομοριακός όγκος. Η διερεύνηση της μεταβολής της πυκνότητας και του γραμμομοριακού όγκου με την σταδιακή αύξηση του γραμμομοριακού κλάσματος του DMF πραγματοποιήθηκε μέσω προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής στο ισόθερμο – ισοβαρές στατιστικό σύνολο. Οι προσομοιώσεις έγιναν για 10 ns, ήτοι 10 εκατομμύρια χρονικά βήματα (το χρονικό βήμα ορίστηκε ίσο με $1 \text{ fs} = 0.001 \text{ ps}$) στα εξής γραμμομοριακά κλάσματα: 0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50, 0.55, 0.60, 0.65, 0.70, 0.75, 0.80, 0.85, 0.90, 0.95, 1.00. Για την εξισορρόπηση του συστήματος διεξήχθησαν, αρχικά, προσομοιώσεις στο ισόθερμο – ισοβαρές στατιστικό σύνολο. Οι προσομοιώσεις διεξήχθησαν σε θερμοκρασία 298.15 K. Η σφαίρα αποκοπής δυναμικού ορίστηκε στα 12 Å. Ο συνολικός αριθμός των μορίων του συστήματος ήταν σε όλες τις προσομοιώσεις 500 μόρια. Το πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν το DL_POLY_CLASSIC και η αρχική απεικόνιση του συστήματος έγινε μέσω του προγράμματος PACKMOL [71].

Οι εξισώσεις κίνησης των άκαμπτων μορίων επιλύθηκαν μέσω του αλγορίθμου NPTQ_H1. Η πίεση διατηρήθηκε σταθερή μέσω του βαροστάτη Nose – Hoover (όπως αυτός τροποποιήθηκε από τον Melchionna). Ο χρόνος χαλάρωσης τ_T του θερμοστάτη ορίστηκε ίσος με 0.2 ps. Ο χρόνος χαλάρωσης τ_P του βαροστάτη ορίστηκε ίσος με 0.4 ps.

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι ο συνδυασμός των μοντέλων CS2_M και TIP4P/2005 αναπαραγάγει αρκούντως ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα. Το μοντέλο CS2_M έρχεται σε εξαιρετική συμφωνία με το πείραμα στην πρόβλεψη της πυκνότητας του καθαρού DMF. Ο συνδυασμός μοντέλων CS2_M & TIP4P/2005 υποεκτιμά την τιμή της πυκνότητας. Το σφάλμα, όμως, είναι μικρό.



Εικόνα 3.5: Η πυκνότητα του συστήματος DMF – νερού ως συνάρτηση του γραμμομοριακού κλάσματος του DMF και η σύγκριση με πειραματικά δεδομένα [61-63, 72,73].



Εικόνα 3.6: Ο γραμμομοριακός όγκος του συστήματος DMF – νερού ως συνάρτηση του γραμμομοριακού κλάσματος του DMF και η σύγκριση με πειραματικά δεδομένα [61-63, 72,73].

Μέσω της πυκνότητας υπολογίστηκε και ο γραμμομοριακός όγκος σύμφωνα με την εξίσωση:

$$V^M = \frac{X_{DMF} \cdot Mr_{DMF} + X_{H_2O} \cdot Mr_{H_2O}}{\rho} \quad (3.2a)$$

ή ισοδύναμα θέτοντας $X_{H_2O} = 1 - X_{DMF}$ και $X_{DMF} = X$:

[54]

$$V^M = \frac{73.0933 \cdot X + 18.0146 \cdot (1 - X)}{\rho} = \frac{55.0787 \cdot X + 18.0146}{\rho} \quad (3.2b)$$

Όπως και στην περίπτωση της πυκνότητας παρατηρείται πολύ καλή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα.

3.3.2 – Μερικός γραμμομοριακός όγκος νερού και DMF

Ο υπολογισμός του γραμμομοριακού όγκου του συστήματος αποτελεί το εφελτήριο για τον υπολογισμό των μερικών γραμμομοριακών όγκων των συστατικών του συστήματος. Ο υπολογισμός των μερικών γραμμομοριακών όγκων δεν γίνεται αριθμητικά, αλλά μέσω προσαρμογής των δεδομένων του γραμμομοριακού όγκου ή του γραμμομοριακού όγκου περίσσειας σε μία κατάλληλη συνάρτηση.

Στη βιβλιογραφία έχει προταθεί από τον Torres και τους συνεργάτες του ένας τρόπος υπολογισμού των μερικών γραμμομοριακών όγκων του νερού και του DMF που βασίζεται στην προσαρμογή των δεδομένων του γραμμομοριακού όγκου περίσσειας (που θα δούμε στην επόμενη υποενότητα) σε ένα πολυώνυμο Redlich – Kister της μορφής [72]:

$$\begin{aligned} V_{\text{excess}}^M &= C_1 \cdot C_2 \\ C_1 &= [X_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (1 - X_{\text{H}_2\text{O}})] \\ C_2 &= [(A_0) + (A_1) \cdot (1 - X_{\text{H}_2\text{O}}) + (A_2) \cdot (1 - 2 \cdot X_{\text{H}_2\text{O}})^2 + (A_3) \cdot (1 - 2 \cdot X_{\text{H}_2\text{O}})^3 + (A_4) \cdot (1 - 2 \cdot X_{\text{H}_2\text{O}})^4] \end{aligned} \quad (3.3)$$

Η ίδια διαδικασία πραγματοποιήθηκε θεωρητικά και στην παρούσα διατριβή. Έτσι από τη προσαρμογή των δεδομένων προέκυψε η εξίσωση (3.10):

$$\begin{aligned} V_{\text{excess}}^M &= C_1 \cdot C_2 \\ C_1 &= [X_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (1 - X_{\text{H}_2\text{O}})] \\ C_2 &= [(-2.44376) + (0.278399) \cdot (1 - 2 \cdot X_{\text{H}_2\text{O}}) + (1.44963) \cdot (1 - 2 \cdot X_{\text{H}_2\text{O}})^2 + (0.459842) \cdot (1 - 2 \cdot X_{\text{H}_2\text{O}})^3 + (-0.816218) \cdot (1 - 2 \cdot X_{\text{H}_2\text{O}})^4] \end{aligned} \quad (3.4)$$

Οι μερικοί γραμμομοριακοί όγκοι υπολογίστηκαν από τις σχέσεις:

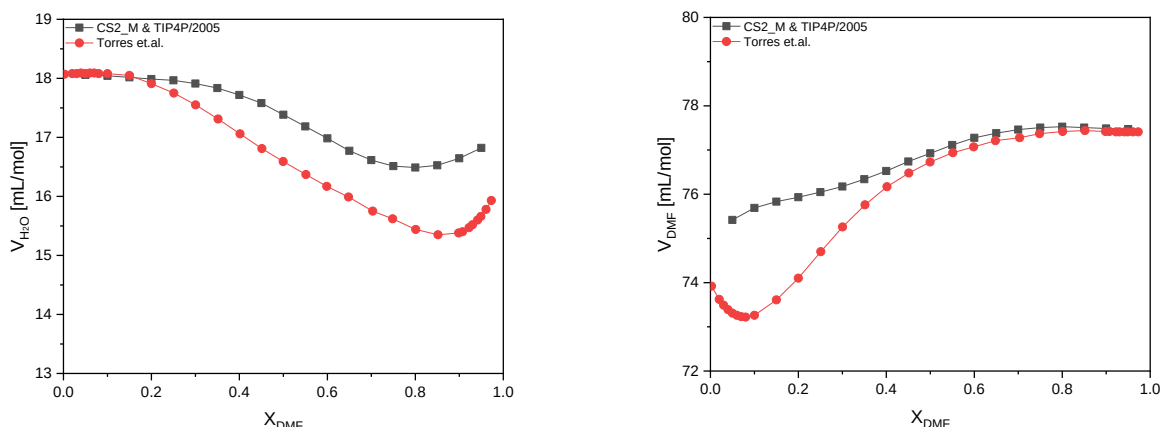
$$X_{\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{excess}}^M + V_{\text{H}_2\text{O}}^\circ + (1 - X_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot \left(\frac{\partial V_{\text{excess}}^M}{\partial X_{\text{H}_2\text{O}}} \right)_{P,T} \quad (3.5a)$$

και

$$V_{\text{DMF}} = V_{\text{excess}}^M + V_{\text{DMF}}^\circ - X_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \left(\frac{\partial V_{\text{excess}}^M}{\partial X_{\text{H}_2\text{O}}} \right)_{P,T} \quad (3.5b)$$

όπου $V_{H_2O}^\circ$ και V_{DMF}° είναι οι γραμμομοριακοί όγκοι του νερού και του DMF.

Από την εικόνα 3.7 προκύπτει ότι ο συνδυασμός μοντέλων CS2_M και TIP4P/2005 ακολουθεί την τάση των πειραματικών αποτελεσμάτων στην περίπτωση του νερού. Πειραματικά, στη συνάρτηση $V_{H_2O} = f(X_{DMF})$ παρατηρείται ελάχιστο στο $X_{DMF} \cong 0.85$. Στα αποτελέσματα των προσομοιώσεων αυτό το ελάχιστο είναι μετατοπισμένο ελαφρά σε μικρότερα γραμμομοριακά κλάσματα του DMF ($X_{DMF} \cong 0.80$). Πειραματικά, στη συνάρτηση $V_{DMF} = f(X_{DMF})$ παρατηρείται ελάχιστο στο $X_{DMF} \cong 0.10$. Αυτό δεν παρατηρείται στην προσομοίωση.

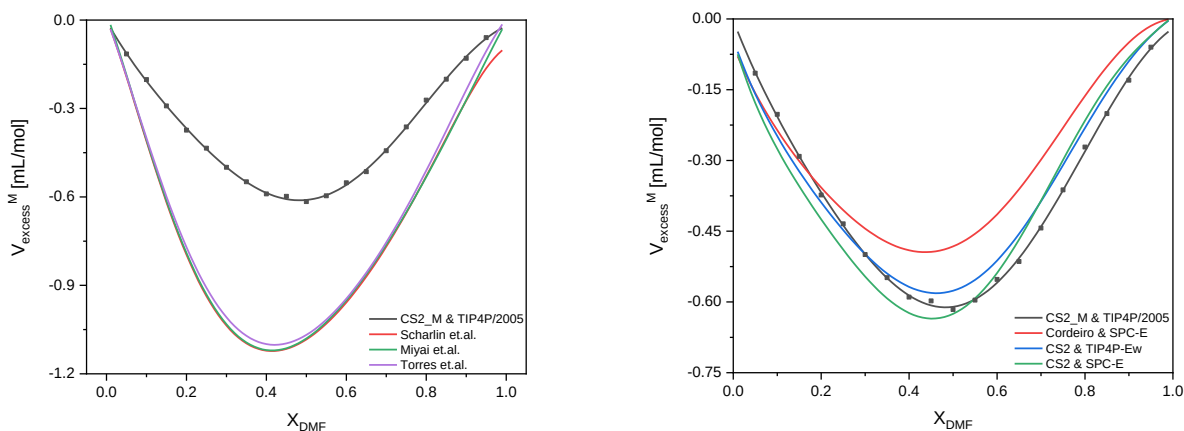


Εικόνα 3.7: Οι μερικοί γραμμομοριακοί όγκοι Α) του νερού και Β) του DMF (προσαρμογή των δεδομένων του γραμμομοριακού όγκου σε ένα πολυώνυμο Redlich – Kister) και η σύγκριση τους με πειραματικά δεδομένα [72].

3.3.3 – Γραμμομοριακός όγκος περίσσειας

Η γνώση του γραμμομοριακού όγκου και των μερικών γραμμομοριακών όγκων είναι απαραίτητη για τον υπολογισμό μίας άλλης ιδιότητας: του γραμμομοριακού όγκου περίσσειας:

$$V_{\text{excess}}^M = V^M - X_{DMF} \cdot V_{DMF} + X_{H_2O} \cdot V_{H_2O} \quad (3.6)$$



Εικόνα 3.8: Ο γραμμομοριακός όγκος περίσσειας του μίγματος DMF - νερού ως συνάρτηση του γραμμομοριακού κλάσματος του DMF και η σύγκριση Α) με πειραματικά δεδομένα [61,63,72] και Β) με αποτελέσματα άλλων προσομοιώσεων [75].

Από την εικόνα 3.8 προκύπτει ότι ο συνδυασμός μοντέλων CS2_M και TIP4P/2005 ακολουθεί την τάση των πειραματικών δεδομένων, αλλά υποεκτιμά το βάθος της καμπύλης $V_{\text{excess}}^M = f(X_{\text{DMF}})$. Την τάση ακολουθούν και οι υπόλοιποι συνδυασμοί μοντέλων που έχουν προταθεί στη βιβλιογραφία [75]. Τα πειραματικά αποτελέσματα και τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων προσαρμόστηκαν σε μία πολυωνυμική εξίσωση έκτου βαθμού. Έτσι, προέκυψε μία συνεχής καμπύλη σε όλες τις περιπτώσεις.

3.3.4 – Γραμμομοριακή εσωτερική ενέργεια ανάμιξης

Η γραμμομοριακή εσωτερική ενέργεια ανάμιξης δεν έχει υπολογιστεί πειραματικά. Αυτό που έχει υπολογιστεί πειραματικά είναι η γραμμομοριακή ενθαλπία ανάμιξης [19,32]. Για να βρούμε την γραμμομοριακή εσωτερική ενέργεια ανάμιξης (U_{mix}^M) ως συνάρτηση του γραμμομοριακού κλάσματος του DMF από την γραμμομοριακή ενθαλπία ανάμιξης (H_{mix}^M), πρέπει να λάβουμε υπόψη την εξίσωση που συνδέει τη γραμμομοριακή εσωτερική ενέργεια και τη γραμμομοριακή ενθαλπία:

$$H^M = U^M + P \cdot V \quad (3.7)$$

Κατά συνέπεια, η γραμμομοριακή ενθαλπία ανάμιξης συνδέεται με την γραμμομοριακή εσωτερική ενέργεια ανάμιξης μέσω της εξίσωσης:

$$H_{\text{mix}}^M \cong U_{\text{mix}}^M + \Delta(P \cdot V) \quad (3.8)$$

Κατά την ανάμιξη δύο υγρών ο όγκος παραμένει πρακτικά σταθερός, δηλαδή $\Delta V \cong 0$. Επίσης, όταν η ανάμιξη γίνεται υπό σταθερή πίεση $\Delta P \cong 0$. Οπότε: $\Delta(P \cdot V) \cong 0$.

Εάν, λοιπόν, υποθέσουμε ότι η πίεση είναι σταθερή και ότι η μεταβολή του όγκου είναι αμελητέα, η εξίσωση (3.7) απλοποιείται:

$$H_{\text{mix}}^M \cong U_{\text{mix}}^M \quad (3.9)$$

Επομένως, αν η μεταβολή του όγκου κατά την ανάμιξη είναι αμελητέα, μπορούμε να υποθέσουμε ότι η γραμμομοριακή ενθαλπία ανάμιξης είναι περίπου ίση με την γραμμομοριακή εσωτερική ενέργεια ανάμιξης.

Ως παράδειγμα για την απόδειξη της ορθότητας της προσέγγισης στην οποία βασίζεται η εξίσωση (3.9) θα λάβουμε τον υπολογισμό του όρου $\Delta(P \cdot V)$ όταν $X_{\text{DMF}} = 0.5$.

Καταρχάς, γνωρίζουμε ότι οι προσομοιώσεις διεξάγονται υπό σταθερή πίεση μίας ατμόσφαιρας, οπότε $\Delta(P \cdot V) = P \cdot \Delta V$. Το ΔV , πρακτικά, είναι ίσο με τον γραμμομοριακό όγκο περίσσειας, ο οποίος λαμβάνει την μέγιστη απόλυτη τιμή του όταν $X_{\text{DMF}} = 0.5$.

Το γινόμενο $P \cdot \Delta V$ όταν $X_{\text{DMF}} = 0.5$ είναι ίσο με $-0.616 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{atm}$. Δηλαδή, είναι ίσο με $-62.4 \cdot 10^{-6} \text{ kJ/mol}$.

Στη δημοσίευση του Miyai και των συνεργατών έγινε προσαρμογή των αποτελεσμάτων σε μία εξίσωση της μορφής:

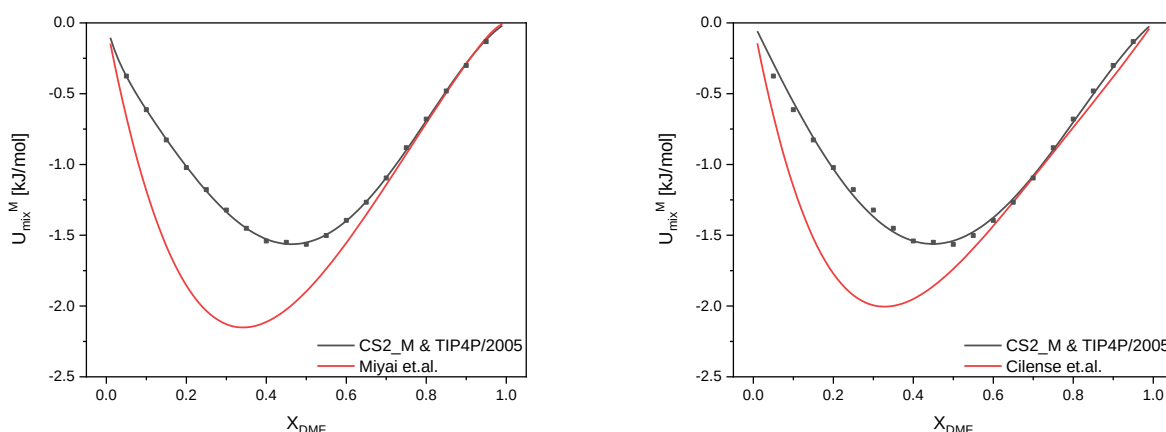
$$U_{\text{mix}}^M = 0.001 \cdot ((X_{\text{DMF}} \cdot (1.0 - X_{\text{DMF}}) \cdot (1.0 - A \cdot (1 - 2 \cdot (1.0 - X_{\text{DMF}})))^{-1} \cdot (B + (C \cdot (1 - 2 \cdot (1.0 - X_{\text{DMF}}))) + (D \cdot (1 - 2 \cdot (1.0 - X_{\text{DMF}}))^2 + (E \cdot (1 - 2 \cdot (1.0 - X_{\text{DMF}}))^3)))) \quad (3.10)$$

Στη δημοσίευση του Cilense [77] και των συνεργατών έγινε προσαρμογή των αποτελεσμάτων σε μία εξίσωση της μορφής:

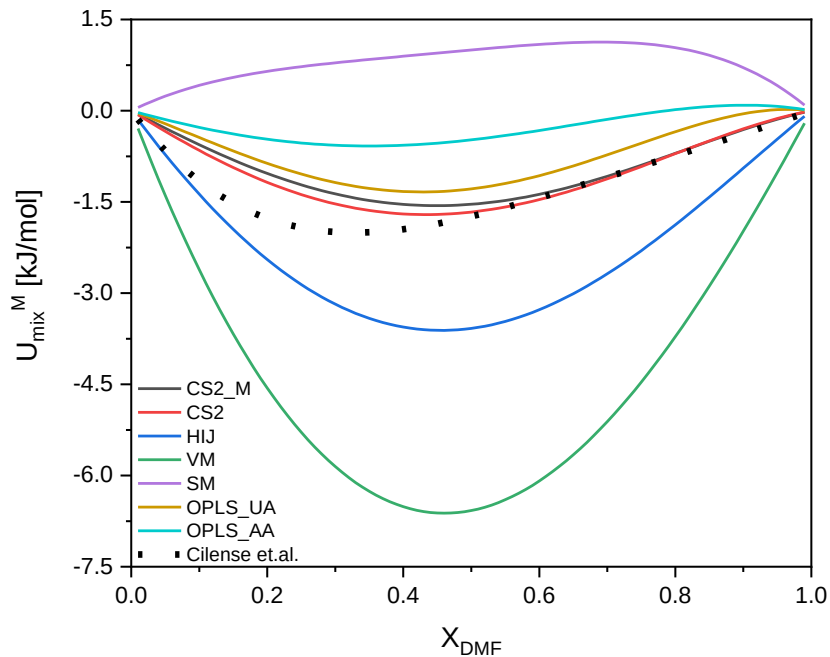
$$U_{\text{mix}}^M = (1.0 - X_{\text{DMF}}) \cdot X_{\text{DMF}} \cdot (A + B \cdot (2 \cdot X_{\text{DMF}} - 1) - C \cdot (2 \cdot X_{\text{DMF}} - 1)^2) \quad (3.11)$$

Η ίδια προσαρμογή έγινε και στα αποτελέσματα της προσομοίωσης. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στη εικόνα 3.9.

Στην εικόνα 3.9 παρατηρείται πολύ καλή συμφωνία μεταξύ της προσομοίωσης και του πειράματος. Το ελάχιστο στα αποτελέσματα της προσομοίωσης είναι ελαφρά μετατοπισμένο σε μεγαλύτερα γραμμομοριακά κλάσματα του DMF. Όταν $X_{\text{DMF}} \geq 0.50$ παρατηρείται εξαιρετική συμφωνία. Τα αποτελέσματα του συνδυασμού των δυναμικών CS2_M & TIP4P/2005 εμφανίζουν μικρότερη ή πολύ μικρότερη απόκλιση από τα πειραματικά αποτελέσματα συγκριτικά με τα αποτελέσματα άλλων συνδυασμών δυναμικών που έχουν προταθεί στη βιβλιογραφία [60] (εικόνα 3.10).



Εικόνα 3.9: Η γραμμομοριακή εσωτερική ενέργεια ανάμιξης του συστήματος DMF – νερού ως συνάρτηση του γραμμομοριακού κλάσματος του DMF και η σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα Α) του Miyai και των συνεργατών του και Β) του Cilense και των συνεργατών του.



Εικόνα 3.10: Η γραμμομοριακή εσωτερική ενέργεια ανάμιξης του συστήματος DMF – νερού ως συνάρτηση του γραμμομοριακού κλάσματος του DMF και η σύγκριση με τα αποτελέσματα άλλων προσομοιώσεων [60]. Σε όλες τις προσομοιώσεις χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο TIP4P/2005 για το νερό. Το μόνο που άλλαξε είναι το δυναμικό του DMF.

3.3.5 – Συναρτήσεις ακτινικής κατανομής

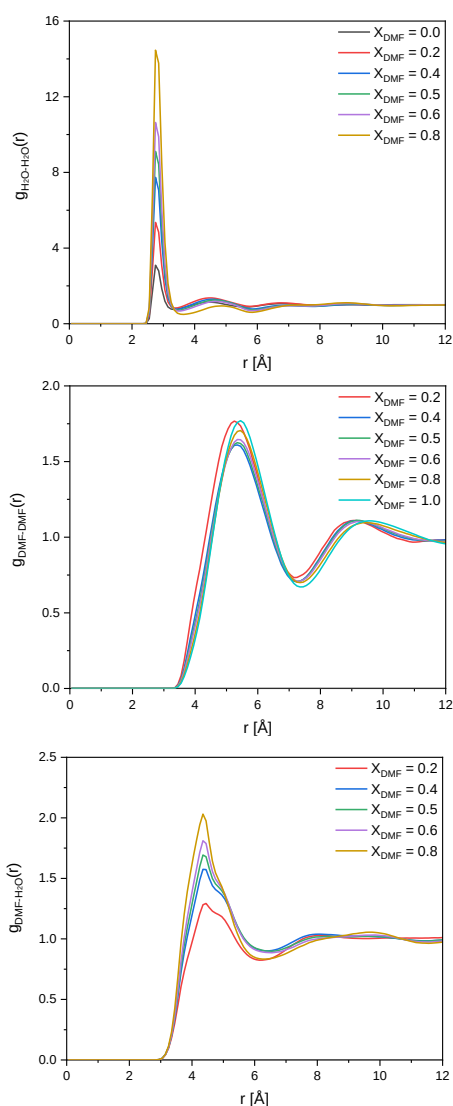
Στο κεφάλαιο 2 επισημάνθηκε ότι τα υγρά δεν παρουσιάζουν κάποια σταθερή καθορισμένη διαμοριακή δομή, παρόλα αυτά χαρακτηρίζονται από μια μέση διαμοριακή δομή. Αυτή η μέση διαμοριακή δομή είναι δυνατόν να αποδοθεί στη στατιστική μηχανική με ένα σύνολο ειδικών συναρτήσεων, με συνηθέστερη την συνάρτηση ακτινικής κατανομής ανά ζεύγη $g(r)$ (Pair Distribution Function). Οι συναρτήσεις ακτινικής κατανομής διαφόρων ζευγών κέντρων αλληλεπίδρασης και διαφόρων ζευγών κέντρων μάζας υπολογίστηκαν μέσω προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής στο κανονικό στατιστικό σύνολο. Οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν για 1 ns, ήτοι 1 εκατομμύριο χρονικά βήματα (το χρονικό βήμα ορίστηκε ίσο με 1 fs = 0.001 ps) στα εξής γραμμομοριακά κλάσματα: 0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0. Για την εξισορρόπηση του συστήματος διεξήχθησαν, αρχικά, προσομοιώσεις για 10 ns, ήτοι 10 εκατομμύρια χρονικά βήματα (το χρονικό βήμα ορίστηκε ίσο με 1 fs = 0.001 ps) στο ισόθερμο – ισοβαρές στατιστικό σύνολο και, έπειτα, προσομοιώσεις για 2.5 ns, ήτοι 2.5 εκατομμύρια χρονικά βήματα (το χρονικό βήμα ορίστηκε ίσο με 1 fs = 0.001 ps) στο κανονικό στατιστικό σύνολο.

Οι προσομοιώσεις διεξήχθησαν σε θερμοκρασία 298.15 K. Η σφαίρα αποκοπής δυναμικού ορίστηκε στα 12 Å. Ο συνολικός αριθμός των μορίων του συστήματος ήταν σε όλες τις προσομοιώσεις 500 μόρια. Το πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν το DL_POLY_CLASSIC και η αρχική απεικόνιση του συστήματος έγινε μέσω του προγράμματος PACKMOL.

Οι εξισώσεις κίνησης των άκαμπτων μορίων επιλύθηκαν μέσω του αλγορίθμου NVTQ_H1. Η θερμοκρασία διατηρήθηκε σταθερή μέσω του θερμοστάτη Nose – Hoover. Ο χρόνος χαλάρωσης τ_T του θερμοστάτη ορίστηκε ίσος με 0.2 ps.

Κάθε 10 χρονικά βήματα (ήτοι $10 \text{ fs} = 0.01 \text{ ps}$) η απεικόνιση του συστήματος αποθηκεύονταν σε ένα αρχείο τροχιάς. Σε κάθε στιγμιότυπο υπολογιζόταν η απόσταση κάθε ζεύγους κέντρων αλληλεπίδρασης και κάθε ζεύγους κέντρων μάζας. Αυτό που προκύπτει τελικά είναι ένα ιστόγραμμα, δηλαδή, υπολογίζεται ο αριθμός των ζευγών που βρίσκονται από r έως δr , από r έως $2 \cdot \delta r$, από r έως $3 \cdot \delta r$ και ούτω καθεξής. Στο τέλος, τα αποτελέσματα κανονικοποιούνται ώστε σε μεγάλες αποστάσεις να προκύπτει $g(r) \cong 1$. Σημειωτέον ότι σε αυτό το και στο επόμενο κεφάλαιο, χάριν απλούστευσης, το διάνυσμα $|\vec{r}|$ θα συμβολίζεται, απλώς, ως r .

Στην εικόνα 3.11 απεικονίζονται τα αποτελέσματα που αφορούν τις συναρτήσεις ακτινικής κατανομής των ζευγών των κέντρων μάζας Α) ενός μορίου νερού και ενός άλλου μορίου νερού Β) ενός μορίου DMF και ενός άλλου μορίου DMF και Γ) ενός μορίου DMF και ενός μορίου νερού.



Στην πρώτη περίπτωση το πρώτο μέγιστο παρατηρείται στα $2.75 \text{ \AA}$ και το πρώτο ελάχιστο στα 3.40 . Επιπλέον, η κορυφή του πρώτου μεγίστου αποκτά ολοένα και μεγαλύτερες τιμές όσο αυξάνεται το X_{DMF} .

Στη δεύτερη περίπτωση το πρώτο μέγιστο παρατηρείται στα $5.35 \text{ \AA}$ και το πρώτο ελάχιστο στα $7.30 \text{ \AA}$. Οι τιμές αυτές είναι πολύ μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες τιμές στην πρώτη περίπτωση. Επιπλέον, η κορυφή του πρώτου μεγίστου είναι λιγότερο οξεία σε σχέση με την πρώτη περίπτωση.

Στην τρίτη περίπτωση το πρώτο μέγιστο παρατηρείται στα $4.35 \text{ \AA}$ και το πρώτο ελάχιστο στα $6.30 \text{ \AA}$. Οι τιμές αυτές είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες τιμές στην πρώτη περίπτωση αλλά μικρότερες από αντίστοιχες τιμές στην δεύτερη περίπτωση. Επιπλέον, κορυφή του πρώτου μεγίστου αποκτά ολοένα και μεγαλύτερες τιμές όσο αυξάνεται το X_{DMF} .

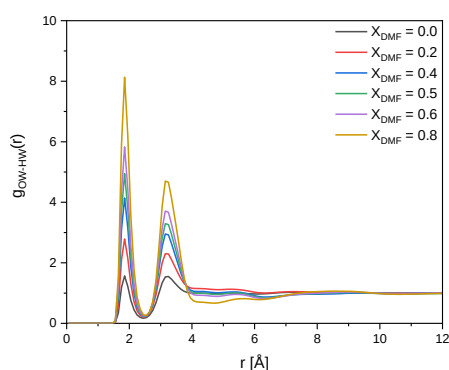
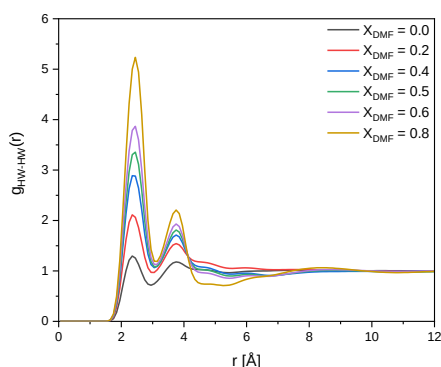
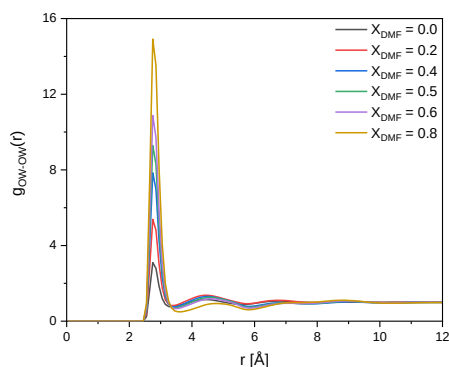
Εικόνα 3.11: Η συνάρτηση ακτινικής κατανομής του ζεύγους των κέντρων μάζας Α) ενός μορίου νερού και ενός άλλου μορίου νερού Β) ενός μορίου DMF και ενός άλλου μορίου DMF και Γ) ενός μορίου DMF και ενός μορίου νερού.

Το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι είναι ότι όσο και να αυξηθεί το γραμμομοριακό κλάσμα του DMF, τα μόρια του νερού προτιμούν να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και η γειτονία τους να απαρτίζεται ως επι τω πλείστων από μόρια νερού.

Στην εικόνα 3.12 απεικονίζονται τα αποτελέσματα που αφορούν τις συναρτήσεις ακτινικής κατανομής των ζευγών των κέντρων αλληλεπίδρασης Α) OW-OW Β) HW-HW και Γ) OW-HW.

Πίνακας 3.5: Τα πρώτα μέγιστα και τα πρώτα ελάχιστα των συναρτήσεων ακτινικής κατανομής των ζευγών κέντρων αλληλεπίδρασης OW-OW, HW-HW και OW-HW.

ΚΕΝΤΡΟ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ	ΠΡΩΤΟ ΜΕΓΙΣΤΟ [Å]	ΠΡΩΤΟ ΕΛΑΧΙΣΤΟ [Å]
OW-OW	2.75	3.40
HW-HW	1.85	3.00
OW-HW	1.85	2.55



Η ένταση του πρώτου μεγίστου είναι μεγαλύτερη στη συνάρτηση OW-OW και ακολούθως στη συνάρτηση OW-HW. Την μικρότερη ένταση πρώτου μεγίστου παρουσιάζει η συνάρτηση HW-HW.

Μία ακόμα πληροφορία που μπορούμε να εξάγουμε από αυτές τις συναρτήσεις αφορά το δεύτερο μέγιστο. Στην περίπτωση των συναρτήσεων HW-HW και OW-HW παρατηρείται μία δεύτερη κορυφή μικρότερης έντασης. Αντίθετα, στη συνάρτηση OW-OW η δεύτερη κορυφή έχει πολύ μικρότερη ένταση.

Τα ελάχιστα και τα μέγιστα στην συνάρτηση OW-HW βρίσκονται σε μικρότερες απόστασεις λόγω του σχηματισμού δεσμών υδρογόνου.

Εικόνα 3.12: Η συνάρτηση ακτινικής κατανομής του ζεύγους των κέντρων αλληλεπίδρασης Α) του οξυγόνου ενός μορίου νερού και του οξυγόνου ενός άλλου μορίου νερού Β) του υδρογόνου ενός μορίου νερού και του υδρογόνου ενός άλλου μορίου νερού και Γ) του οξυγόνου ενός μορίου νερού και του υδρογόνου ενός άλλου μορίου νερού.

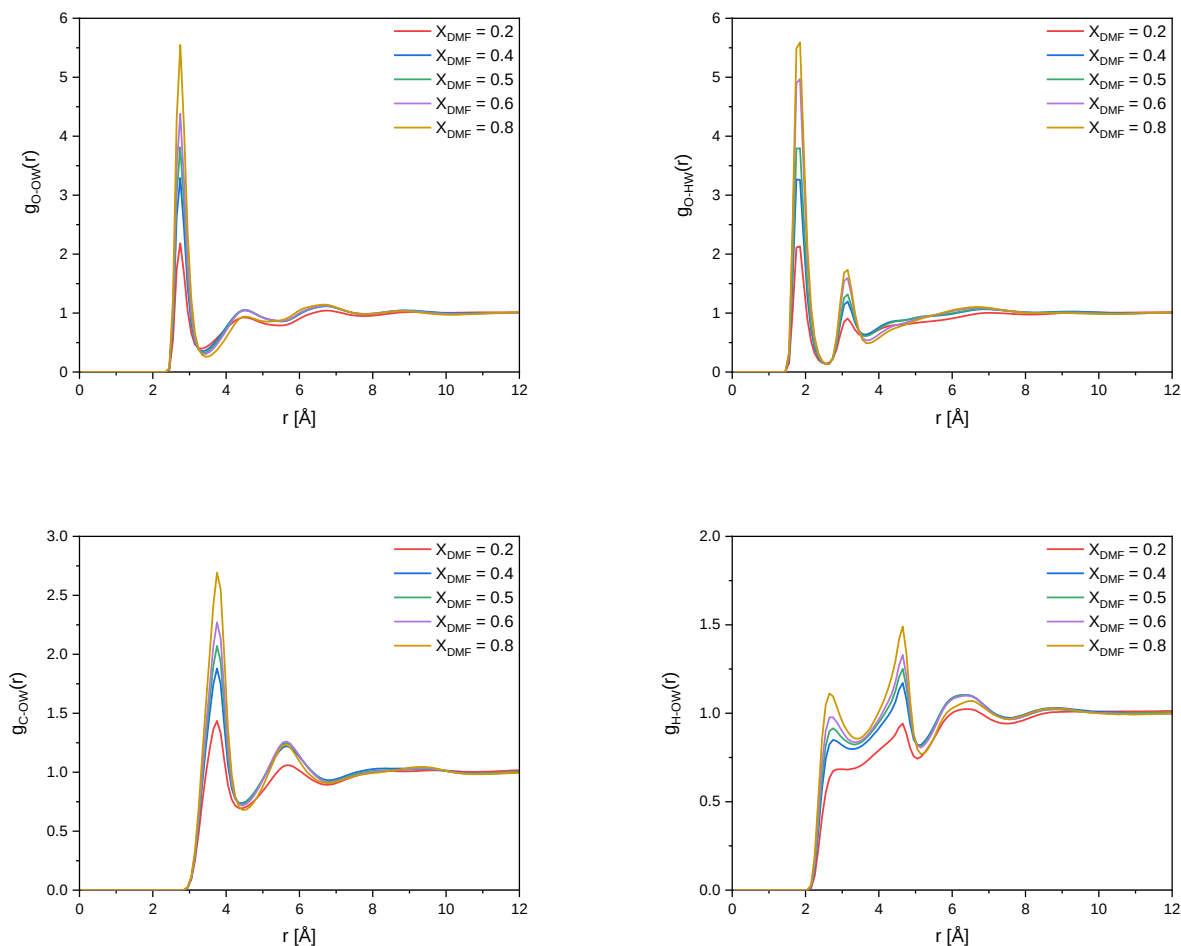
Στην εικόνα 3.13 απεικονίζονται τα αποτελέσματα που αφορούν τις συναρτήσεις ακτινικής κατανομής των ζευγών των κέντρων αλληλεπίδρασης Α) O-OW Β) O-HW Γ) C-OW και Δ) H-OW.

Η συνάρτηση H-OW εμφανίζει ένα δεύτερο μέγιστο στα 4.65 Å με μεγαλύτερη ένταση από το πρώτο μέγιστο. Επίσης, το πρώτο ελάχιστο στα 3.40 Å δεν υφίσταται όταν $X_{DMF} = 0.2$.

Επίσης, οι εντάσεις των μεγίστων των συναρτήσεων O-OW και O-HW είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες των συναρτήσεων OW-OW και OW-HW. Άρα, επαληθεύεται και εδώ ότι τα μόρια του νερού προτιμούν να βρίσκονται πιο κοντά με μόρια νερού παρά με μόρια DMF.

Πίνακας 3.6: Τα πρώτα μέγιστα και τα πρώτα ελάχιστα των συναρτήσεων ακτινικής κατανομής των ζευγών κέντρων αλληλεπίδρασης Α) O-OW Β) O-HW Γ) C-OW και Δ) H-OW.

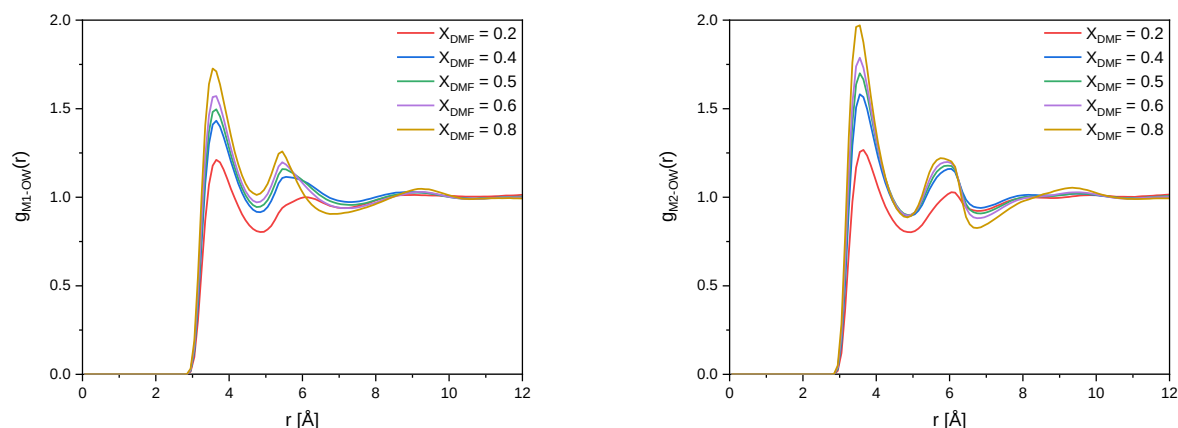
ΚΕΝΤΡΟ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ	ΠΡΩΤΟ ΜΕΓΙΣΤΟ [Å]	ΠΡΩΤΟ ΕΛΑΧΙΣΤΟ [Å]
O-OW	2.75	3.40
O-HW	1.85	2.55
C-OW	3.75	4.45
H-OW	2.55	3.40



Εικόνα 3.13: Η συνάρτηση ακτινικής κατανομής του ζεύγους των κέντρων αλληλεπίδρασης Α) του οξυγόνου ενός μορίου DMF και του οξυγόνου ενός μορίου νερού Β) του οξυγόνου ενός μορίου DMF και του υδρογόνου ενός μορίου νερού Γ) του άνθρακα ενός μορίου DMF και του οξυγόνου ενός μορίου νερού Δ) του υδρογόνου ενός μορίου DMF και του οξυγόνου ενός μορίου νερού.

Στην εικόνα 3.14 απεικονίζονται τα αποτελέσματα που αφορούν τις συναρτήσεις ακτινικής κατανομής των ζευγών των κέντρων αλληλεπίδρασης M1-OW και M2-OW. Η συνάρτηση M1-OW εμφανίζει το πρώτο μέγιστο στα 3.60 Å και το δεύτερο (με μικρότερη ένταση) στα 5.45 Å. Επίσης, εμφανίζει ένα ελάχιστο στα 4.80 Å. Η συνάρτηση M2-OW εμφανίζει το πρώτο μέγιστο στα 3.60 Å. Αυτό το μέγιστο έχει μεγαλύτερη ένταση σε σχέση με το αντίστοιχο της συνάρτησης M1-OW. Το δεύτερο μέγιστο (με μικρότερη ένταση) εντοπίζεται στα 5.90 Å. Τέλος, εμφανίζει ένα ελάχιστο στα 4.90 Å.

Απότοκο των προηγουμένων είναι ότι στην πρώτη σφαίρα γύρω από το OW υπάρχουν περισσότερα M2 παρά M1. Αυτό δεν αποτελεί παράδοξο αφού το OW σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου με το H και το H βρίσκεται σε θέση cis ως προς το M2.

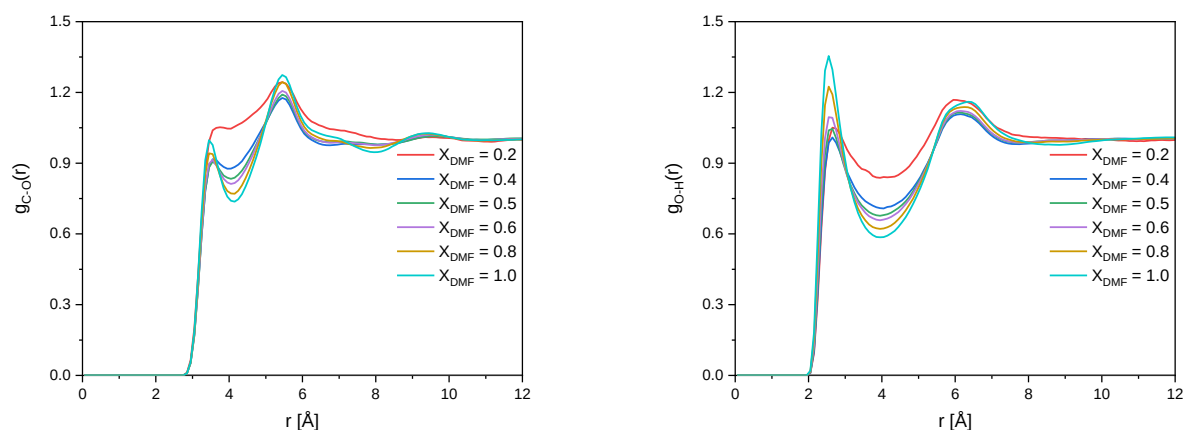


Εικόνα 3.14: Η συνάρτηση ακτινικής κατανομής του ζεύγους των κέντρων αλληλεπίδρασης Α) του πρώτου μεθυλίου (M1) ενός μορίου DMF και του οξυγόνου ενός μορίου νερού και Β) του δεύτερου μεθυλίου (M2) ενός μορίου DMF και του οξυγόνου ενός μορίου νερού.

Τέλος, στην εικόνα 3.15 απεικονίζονται τα αποτελέσματα που αφορούν τις συναρτήσεις ακτινικής κατανομής των ζευγών των κέντρων αλληλεπίδρασης C-O και O-H.

Η συνάρτηση C-O εμφανίζει το πρώτο μέγιστο στα 3.50 Å και το δεύτερο (με μεγαλύτερη ένταση) στα 5.45 Å. Επίσης, εμφανίζει ένα ελάχιστο στα 4.05 Å.

Η συνάρτηση O-H εμφανίζει το πρώτο μέγιστο στα 2.55 Å και το δεύτερο στα 6.20 Å. Επίσης, εμφανίζει ένα ελάχιστο στα 4.05 Å.



Εικόνα 3.15: Η συνάρτηση ακτινικής κατανομής του ζεύγους των κέντρων αλληλεπίδρασης Α) του άνθρακα ενός μορίου DMF και του οξυγόνου ενός άλλου μορίου DMF και Β) του οξυγόνου ενός μορίου DMF και του υδρογόνου ενός άλλου μορίου DMF.

3.3.6 – Ανάλυση δεσμών υδρογόνου

Η ανάλυση των δεσμών υδρογόνου γίνεται με την εισαγωγή κριτηρίων αποδοχής ή απόρριψης. Για την εύρεση των πληροφοριών που αφορούν τους δεσμούς υδρογόνου πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής στο κανονικό στατιστικό σύνολο. Οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν για 1 ns, ήτοι 1 εκατομμύριο χρονικά βήματα (το χρονικό βήμα ορίστηκε ίσο με $1 \text{ fs} = 0.001 \text{ ps}$) στα εξής γραμμομοριακά κλάσματα: 0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0. Για την εξισορρόπηση του συστήματος διεξήχθησαν, αρχικά, προσομοιώσεις για 10 ns, ήτοι 10 εκατομμύρια χρονικά βήματα (το χρονικό βήμα ορίστηκε ίσο με $1 \text{ fs} = 0.001 \text{ ps}$) στο ισόθερμο – ισοβαρές στατιστικό σύνολο και, έπειτα, προσομοιώσεις για 2.5 ns, ήτοι 2.5 εκατομμύρια χρονικά βήματα (το χρονικό βήμα ορίστηκε ίσο με $1 \text{ fs} = 0.001 \text{ ps}$) στο κανονικό στατιστικό σύνολο. Οι προσομοιώσεις διεξήχθησαν σε θερμοκρασία 298.15 K. Η σφαίρα αποκοπής δυναμικού ορίστηκε στα 12 Å. Ο συνολικός αριθμός των μορίων του συστήματος ήταν σε όλες τις προσομοιώσεις 500 μόρια. Το πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν το DL_POLY_CLASSIC και η αρχική απεικόνιση του συστήματος έγινε μέσω του προγράμματος PACKMOL. Κάθε 10 χρονικά βήματα (ήτοι $10 \text{ fs} = 0.01 \text{ ps}$) η απεικόνιση του συστήματος αποθηκευόταν σε ένα αρχείο τροχιάς.

Οι εξισώσεις κίνησης των άκαμπτων μορίων επιλύθηκαν μέσω του αλγορίθμου NVTQ_H1. Η θερμοκρασία διατηρήθηκε σταθερή μέσω του θερμοστάτη Nose – Hoover. Ο χρόνος χαλάρωσης τ_T του θερμοστάτη ορίστηκε ίσος με 0.2 ps.

Τα κριτήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα εξής για την αποδοχή ή την απόρριψη ενός δεσμού υδρογόνου ορίστηκαν ως εξής:

A' περίπτωση: Δεσμοί υδρογόνου μεταξύ δύο μορίων νερού

Δύο μόρια νερού σχηματίζουν δεσμό υδρογόνου μεταξύ τους όταν (εδώ τα κριτήρια που χρησιμοποιήθηκαν δεν βασίστηκαν στα ελάχιστα των συναρτήσεων ακτινικής κατανομής, αλλά σε διαδεδομένα κριτήρια που χρησιμοποιούνται στη βιβλιογραφία):

- Η απόσταση του οξυγόνου του δότη και του οξυγόνου το δέκτη είναι μικρότερη από 3.6 Å.
- Η απόσταση του υδρογόνου του δότη και του οξυγόνου το δέκτη είναι μικρότερη από 2.4 Å.
- Η γωνία μεταξύ οξυγόνου δότη – υδρογόνου δότη – οξυγόνου δέκτη είναι μικρότερη από 30 μοίρες.

B' περίπτωση: Δεσμοί υδρογόνου μεταξύ ενός μορίου νερού και ενός μορίου DMF

Ένα μόριο νερού (δότης) και ένα μόριο DMF (δέκτης) σχηματίζουν δεσμό υδρογόνου μεταξύ τους όταν:

- Η απόσταση του οξυγόνου του δότη και του οξυγόνου το δέκτη είναι μικρότερη από 3.4 Å.
- Η απόσταση του υδρογόνου του δότη και του οξυγόνου το δέκτη είναι μικρότερη από 2.55 Å.
- Η γωνία μεταξύ οξυγόνου δότη – υδρογόνου δότη – οξυγόνου δέκτη είναι μικρότερη από 30 μοίρες.

Ένα μόριο DMF (δότης) και ένα μόριο νερού (δέκτης) σχηματίζουν δεσμό υδρογόνου μεταξύ τους όταν:

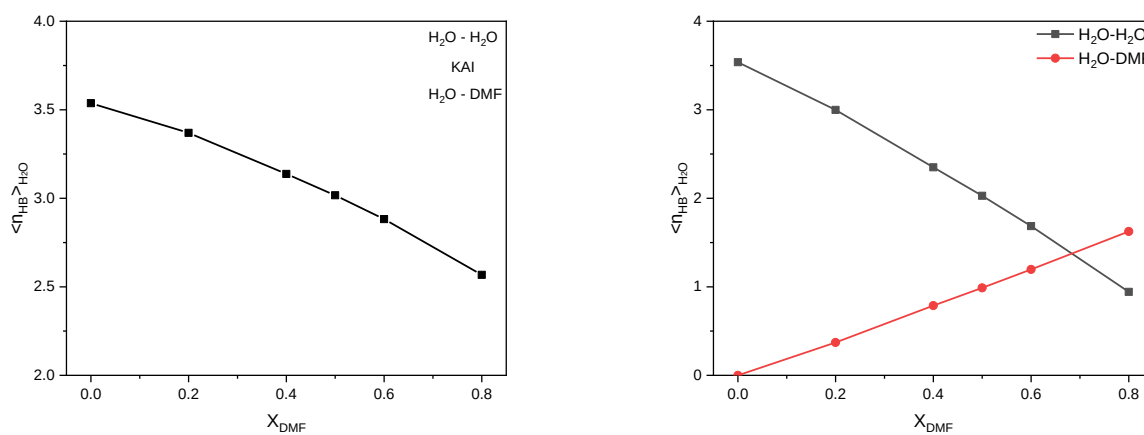
- Η απόσταση του άνθρακα του δότη και του οξυγόνου το δέκτη είναι μικρότερη από 4.45 Å.

- Η απόσταση του υδρογόνου του δότη και του οξυγόνου το δέκτη είναι μικρότερη από 2.55 Å.
- Η γωνία μεταξύ άνθρακα δότη – υδρογόνου δότη – οξυγόνου δέκτη είναι μικρότερη από 30 μοίρες.

Γ' περίπτωση: Δεσμοί υδρογόνου μεταξύ δύο μορίων DMF

Δύο μόρια DMF σχηματίζουν δεσμό υδρογόνου μεταξύ τους όταν:

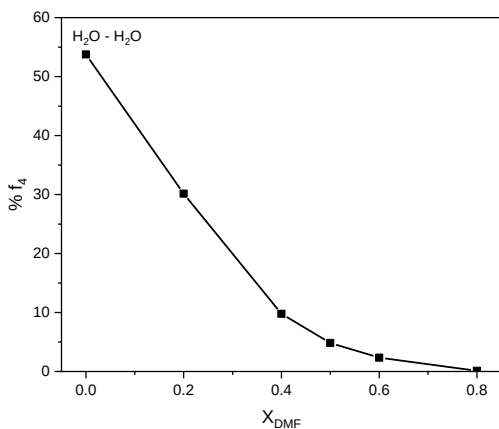
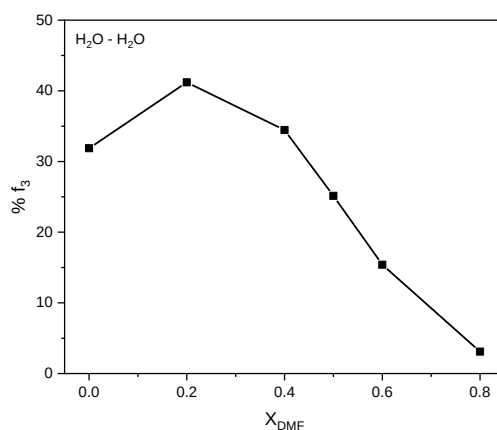
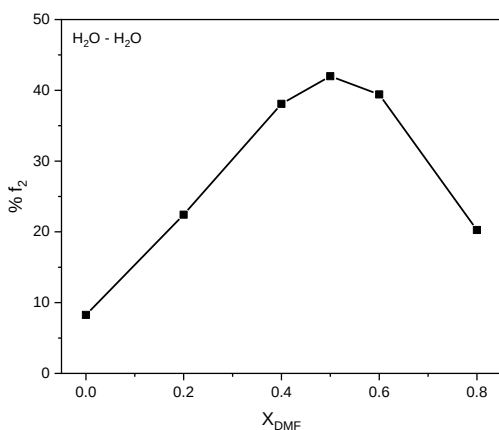
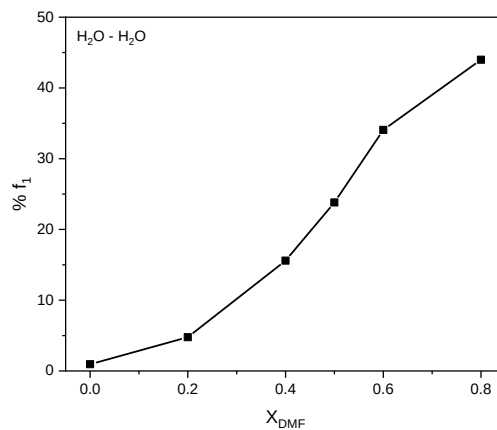
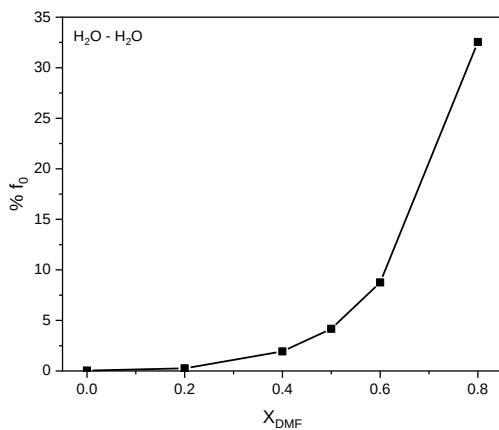
- Η απόσταση του άνθρακα του δότη και του οξυγόνου το δέκτη είναι μικρότερη από 4.05 Å.
- Η απόσταση του υδρογόνου του δότη και του οξυγόνου το δέκτη είναι μικρότερη από 2.55 Å.
- Η γωνία μεταξύ άνθρακα δότη – υδρογόνου δότη – οξυγόνου δέκτη είναι μικρότερη από 30 μοίρες.



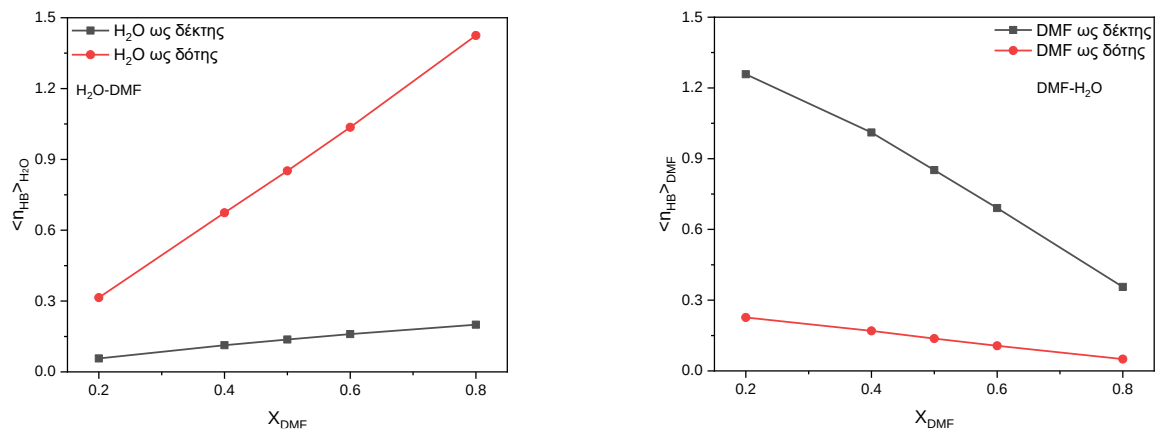
Εικόνα 3.16: Οι δεσμοί υδρογόνου ανά μόριο νερού. Α) Οι συνολικοί δεσμοί υδρογόνου ανά μόριο νερού. Β) Οι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ δύο μορίων νερού και οι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ νερού και DMF ανά μόριο νερού.

Τα αποτελέσματα που αποτυπώνονται στην εικόνα 3.16 καταδεικνύουν ότι η προσθήκη DMF έχει ως συνέπεια την ελάττωση του συνολικού αριθμού των δεσμών υδρογόνου. Επίσης, όσο αυξάνεται το γραμμομοριακό κλάσμα του DMF τόσο αυξάνεται και η προτίμηση των μορίων νερού να σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με μόρια DMF παρά με μόρια νερού.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που απεικονίζονται στην εικόνα 3.17 προκύπτει ότι το ποσοστό των μορίων νερού που σχηματίζουν δύο δεσμούς υδρογόνου με μόρια νερού αυξάνεται μέχρι $X_{DMF} = 0.5$. Από εκεί και πέρα, το ποσοστό μειώνεται. Αντίστοιχα, το ποσοστό των μορίων νερού που σχηματίζουν τρεις δεσμούς υδρογόνου με μόρια νερού αυξάνεται μέχρι $X_{DMF} = 0.2$. Γενικά, η αύξηση του γραμμομοριακού κλάσματος του DMF ευνοεί το σχηματισμό 0 ή 1 δεσμού υδρογόνου μεταξύ μορίων νερού.



Εικόνα 3.17: Ποσοστό μορίων νερού που σχηματίζουν Α) 0 Β) 1 Γ) 2 Δ) 3 Ε) 4 δεσμούς υδρογόνου με άλλα μόρια νερού σαν συνάρτηση του γραμμομοριακού κλάσματος του DMF. Στη συνάρτηση % $f_2 = f(X_{DMF})$ παρατηρείται μέγιστο στο $X_{DMF} = 0.5$, ενώ στη συνάρτηση % $f_3 = f(X_{DMF})$ παρατηρείται μέγιστο στο $X_{DMF} = 0.2$.

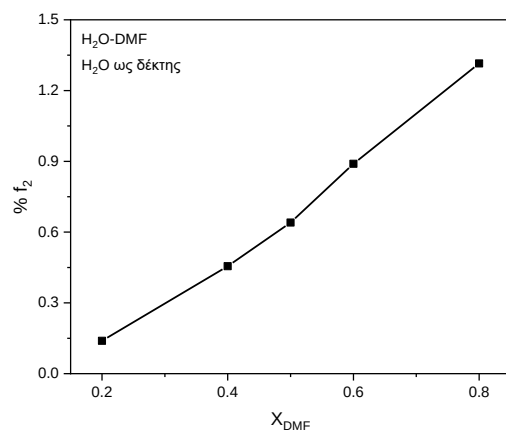
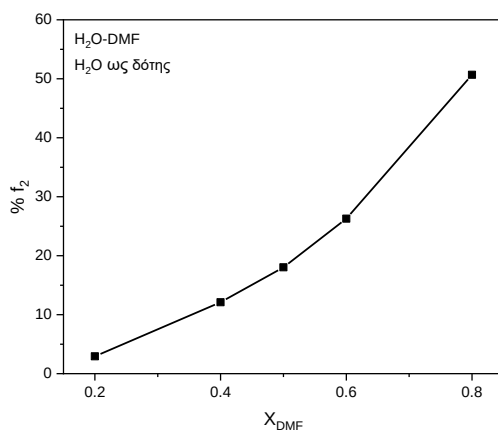
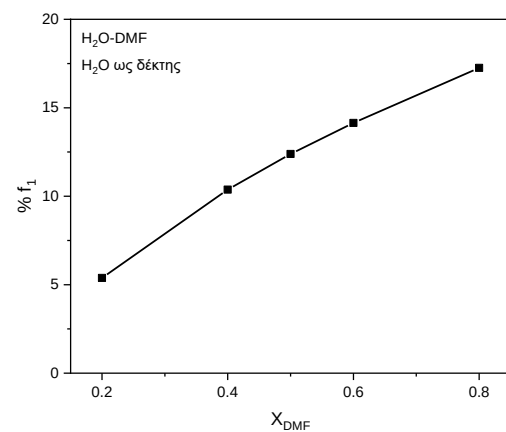
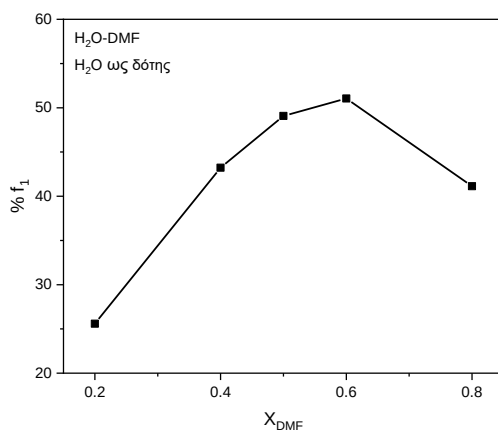
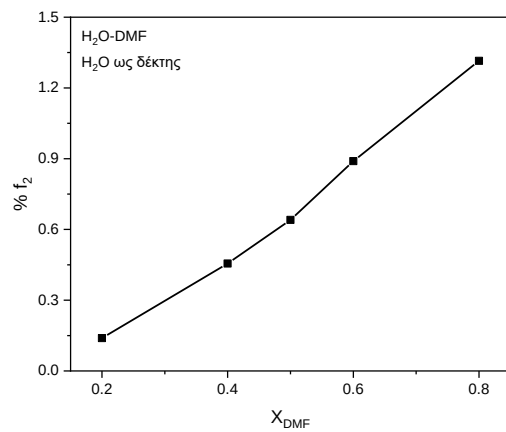
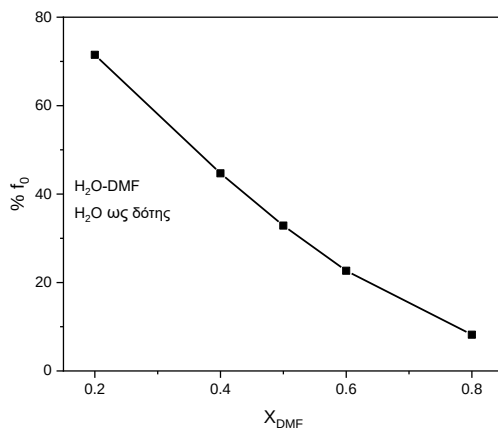


Εικόνα 3.18: Α) Ο μέσος αριθμός δεσμών υδρογόνου που σχηματίζει ένα μόριο νερού με μόρια του DMF όταν δρα ως δέκτης δεσμού υδρογόνου και όταν δρα ως δότης δεσμού υδρογόνου ως συνάρτηση του γραμμομοριακού κλάσματος του DMF. Β) Ο μέσος αριθμός δεσμών υδρογόνου που σχηματίζει ένα μόριο DMF με μόρια νερού όταν δρα ως δέκτης δεσμού υδρογόνου και όταν δρα ως δότης δεσμού υδρογόνου ως συνάρτηση του γραμμομοριακού κλάσματος του DMF.

Η εικόνα 3.18 μας παρέχει μία σημαντική πληροφορία. Όσο μικρότερο είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του DMF, τόσο τα μόρια του DMF έχουν την τάση να δρουν ως δέκτες δεσμού υδρογόνου αλληλεπιδρώντας με τα υδρογόνα του νερού.

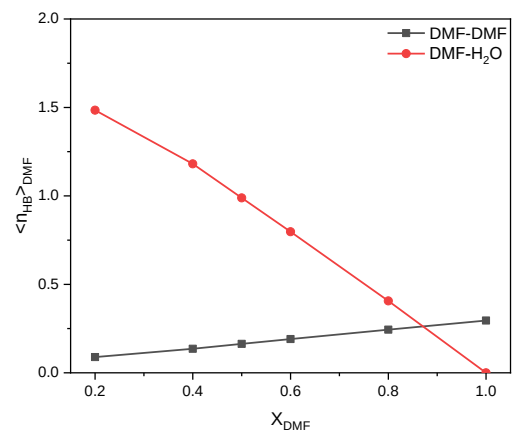
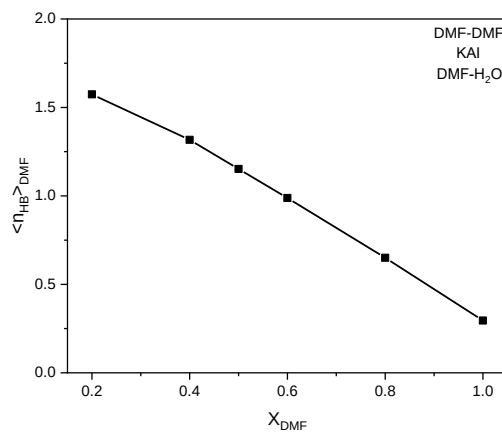
Η μεγάλη τάση του νερού να σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου με το καρβονυλικό οξυγόνο DMF χρησιμοποιώντας τα υδρογόνα αποδεικνύεται από το γεγονός ότι στη συνάρτηση $\% f_1 = f(X_{DMF})$ παρατηρείται μέγιστο στο $X_{DMF} = 0.6$, ενώ όταν $X_{DMF} = 0.8$ κυριαρχεί ο σχηματισμός δύο δεσμών υδρογόνου, δηλαδή, $\% f_2 > \% f_1$ (εικόνα 3.19). Αυτό σημαίνει ότι το νερό χρησιμοποιεί και τα δύο υδρογόνα και αλληλεπιδρά με δύο μόρια DMF. Παράλληλα, στο $X_{DMF} = 0.8$ τα μόρια νερού προτιμούν να σχηματίζουν 1 δεσμό υδρογόνου μεταξύ τους.

Τέλος, όσο αυξάνεται το γραμμομοριακό κλάσμα του DMF, τόσο ελαττώνεται ο αριθμός των δεσμών υδρογόνου που σχηματίζουν τα μόρια του DMF (εικόνα 3.21) και, επίσης, σε όλο το εύρος των γραμμομοριακών κλασμάτων τα περισσότερα μόρια του DMF προτιμούν να μην σχηματίζουν δεσμούς με άλλα μόρια DMF (εικόνα 3.22).

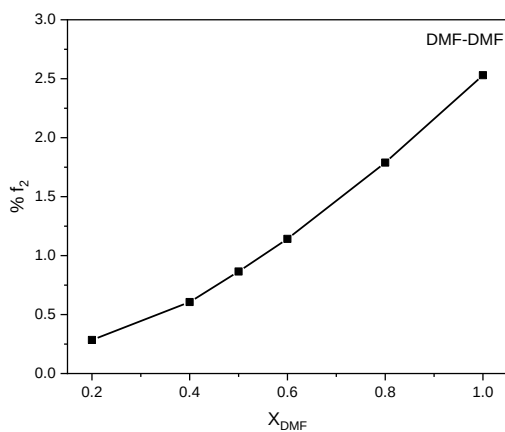
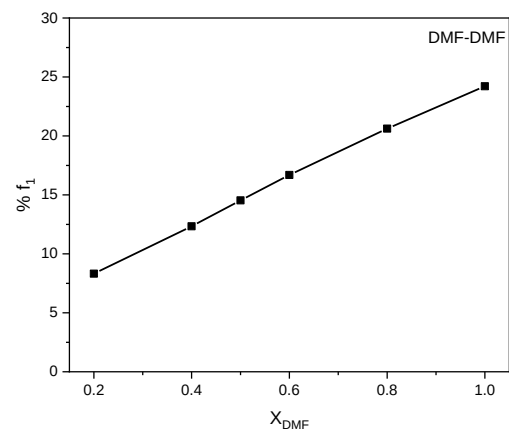
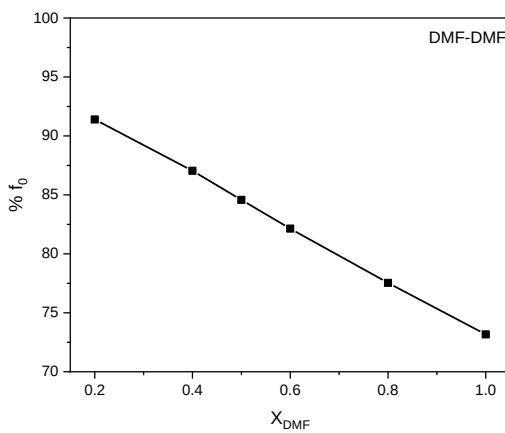


Εικόνα 3.19: Ποσοστό μορίων νερού που σχηματίζουν Α) 0 Β) 1 Γ) 2 δεσμούς υδρογόνου με μόρια DMF (όταν το νερό δρα σαν δότης δεσμού υδρογόνου) σαν συνάρτηση του γραμμομοριακού κλάσματος του DMF. Στη συνάρτηση $\% f_1 = f(X_{DMF})$ παρατηρείται μέγιστο στο $X_{DMF} = 0.6$.

Εικόνα 3.20: Ποσοστό μορίων νερού που σχηματίζουν Α) 0 Β) 1 Γ) 2 δεσμούς υδρογόνου με μόρια DMF (όταν το νερό δρα σαν δέκτης δεσμού υδρογόνου) σαν συνάρτηση του γραμμομοριακού κλάσματος του DMF. Δεν παρατηρείται κάποιο μέγιστο.



Εικόνα 3.21: Α) Ο μέσος αριθμός δεσμών υδρογόνου που σχηματίζει ένα μόριο DMF με ένα άλλα μόρια DMF ή με μόρια νερού. Β) Ο μέσος αριθμός δεσμών υδρογόνου που σχηματίζει ένα μόριο DMF με ένα άλλα μόρια DMF ή με μόρια νερού.



Εικόνα 3.22: Ποσοστό μορίων νερού που σχηματίζουν Α) 0 Β) 1 Γ) 2 δεσμούς υδρογόνου με άλλα μόρια νερού σαν συνάρτηση του γραμμομοριακού κλάσματος του DMF. Δεν παρατηρείται κάποιο μέγιστο.

3.3.7 – Συντελεστής διάχυσης νερού και DMF

Στο κεφάλαιο 2 επισημάνθηκε ότι ο συντελεστής διάχυσης, που συχνά συμβολίζεται με D , είναι ένα μέτρο του ρυθμού διάχυσης μία ουσίας σε ένα μέσο. Ποσοτικοποιεί το ρυθμό με τον οποίο εξαπλώνονται ή διαχέονται τα μόρια με την πάροδο του χρόνου. Οι συντελεστές διάχυσης του DMF και του νερού υπολογίστηκαν μέσω προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής στο κανονικό στατιστικό

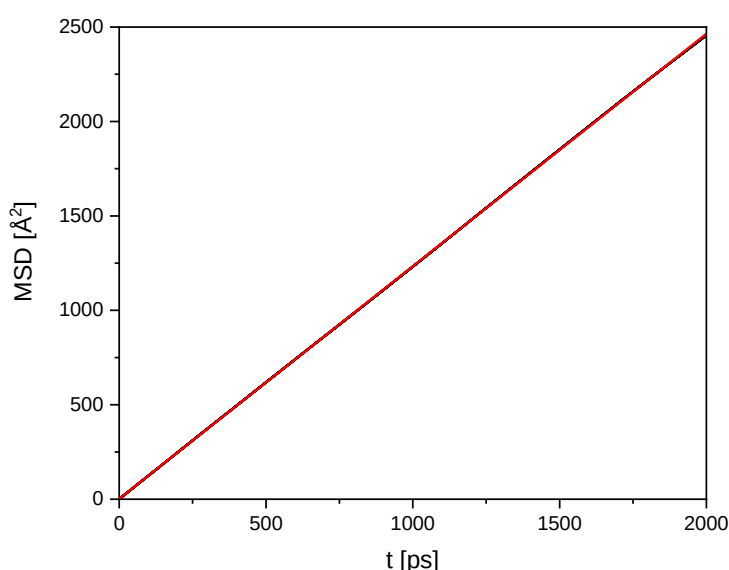
σύνολο. Οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν για 10 ns, ήτοι 10 εκατομμύρια χρονικά βήματα (το χρονικό βήμα ορίστηκε ίσο με 1 fs = 0.001 ps) στα εξής γραμμομοριακά κλάσματα: 0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0. Για την εξισορρόπηση του συστήματος διεξήχθησαν, αρχικά, προσομοιώσεις για 10 ns, ήτοι 10 εκατομμύρια χρονικά βήματα (το χρονικό βήμα ορίστηκε ίσο με 1 fs = 0.001 ps) στο ισόθερμο – ισοβαρές στατιστικό σύνολο και, έπειτα, προσομοιώσεις για 2.5 ns, ήτοι 2.5 εκατομμύρια χρονικά βήματα (το χρονικό βήμα ορίστηκε ίσο με 1 fs = 0.001 ps) στο κανονικό στατιστικό σύνολο. Οι προσομοιώσεις διεξήχθησαν σε θερμοκρασία 298.15 K. Η σφαίρα αποκοπής δυναμικού ορίστηκε στα 12 Å. Ο συνολικός αριθμός των μορίων του συστήματος ήταν σε όλες τις προσομοιώσεις 500 μόρια. Το πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν το DL_POLY_CLASSIC και η αρχική απεικόνιση του συστήματος έγινε μέσω του προγράμματος PACKMOL.

Οι εξισώσεις κίνησης των άκαμπτων μορίων επιλύθηκαν μέσω του αλγορίθμου NVTQ_H1. Η θερμοκρασία διατηρήθηκε σταθερή μέσω του θερμοστάτη Nose – Hoover. Ο χρόνος χαλάρωσης τ_T του θερμοστάτη ορίστηκε ίσος με 0.2 ps.

Κάθε 100 χρονικά βήματα (ήτοι 100 fs = 0.1 ps) η απεικόνιση του συστήματος αποθηκευόταν σε ένα αρχείο τροχιάς. Ο συντελεστής διάχυσης υπολογίστηκε με τη μέθοδο Einstein (2.103) για 2 ns, δηλαδή για 20000 στιγμιότυπα απεικονίσεων. Εν τέλει, λαμβάνεται ένα διάγραμμα $MSD = f(t)$ (Mean Square Displacement, δηλαδή, μέση τετραγωνική μετατόπιση) που έχει την κάτωθι μορφή (εικόνα 3.23).

Στο διάγραμμα αυτό γίνεται προσαρμογή των δεδομένων μέσω μίας γραμμικής συνάρτησης της μορφής $y = a \cdot x + b$. Η κλίση της ευθείας, a , διαιρούμενη με το 6, δίνει τον συντελεστή διάχυσης σε μονάδες Å²/s. Στη βιβλιογραφία, οι συντελεστές διάχυσης δίνονται, συνήθως, σε 10⁻⁹ · m²/s. Η μετατροπή γίνεται σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$\left[10^{-9} \cdot \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] = 10 \cdot \left[\frac{\text{\AA}^2}{\text{s}} \right] \quad (3.12)$$

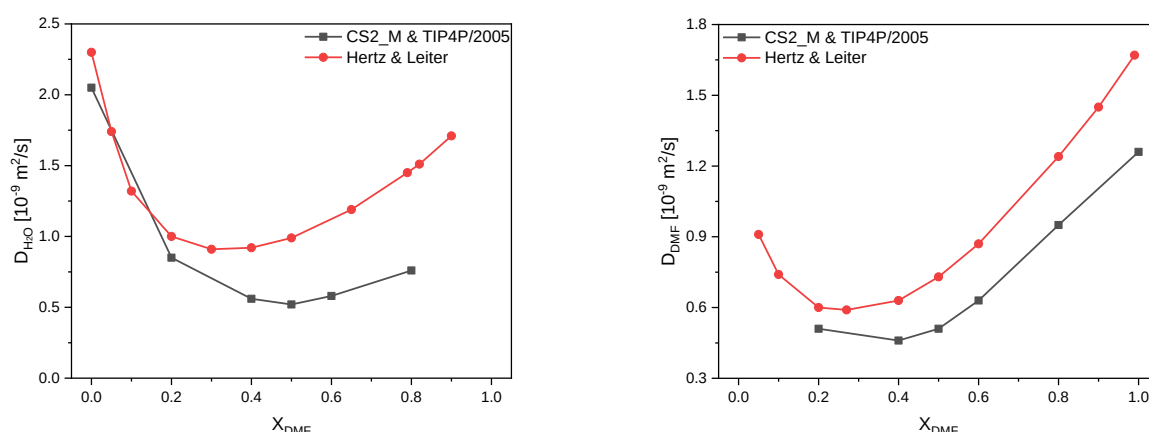


Εικόνα 3.23: Το διάγραμμα $MSD = f(t)$ για το καθαρό νερό ($X_{DMF} = 0.0$).

Με βάση τα παραπάνω, προέκυψαν τα αποτελέσματα που αφορούν τους συντελεστές διάχυσης του νερού και του DMF τα οποία παρίστανται στον πίνακα 3.7 και στην εικόνα 3.24.

Πίνακας 3.7: Ο συντελεστής διάχυσης του νερού και του DMF και η σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα [70].

X_{DMF}	D_{WATER} $10^{-9} \cdot \frac{m^2}{s}$	D_{DMF} $10^{-9} \cdot \frac{m^2}{s}$
0.0	2.05	
0.2	0.85	0.51
0.4	0.56	0.46
0.5	0.52	0.51
0.6	0.58	0.63
0.8	0.76	0.95
1.0		1.26



Εικόνα 3.24: Ο συντελεστής διάχυσης του Α) νερού και Β) του DMF ως συνάρτηση του γραμμομοριακού κλάσματος του DMF και η σύγκριση με τα πειραματικά αποτελέσματα (αφορά το δευτεριωμένο DMF ($D_{CON(CH_3)_2}$)) [70].

Υπάρχει μία μόνο πειραματική εργασία στην οποία έχει υπολογιστεί ο συντελεστής διάχυσης του νερού σε όλο το εύρος του γραμμομοριακού κλάσματος του DMF [70]. Θεωρητικά, σε θερμοκρασία 298 K και πίεση 1 bar, ο συντελεστής διάχυσης σύμφωνα με τη εργασία των Abascal και Vega (που πρότειναν το μοντέλο TIP4P/2005) είναι ίσος με $2.08 \cdot 10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ [59]. Στην παρούσα διατριβή σε θερμοκρασία 298.15 K και πίεση 1 atm = 1.01325 bar ο συντελεστής διάχυσης είναι ίσος με $2.05 \cdot 10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$. Πειραματικά, στο καθαρό νερό ο συντελεστής διάχυσης σύμφωνα με τον Gillen και τους συνεργάτες του είναι $2.23 \cdot 10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ [78], ενώ σύμφωνα με τον Mills και τους συνεργάτες του καθώς και τον Krynicki και τους συνεργάτες του είναι $2.30 \cdot 10^{-9} \cdot \text{m}^2/\text{s}$ [79,80]. Με λίγα λόγια υπάρχει πολύ καλή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα στο καθαρό νερό.

Στο διάγραμμα $D = f(t)$ παρουσιάζεται ένα ελάχιστο στο $X_{DMF} = 0.5$. Αυτό έρχεται συμφωνία με τη θεωρητική μελέτη του Dominguez και του Pizio [75].

Από το $X_{DMF} = 0.0$ έως το $X_{DMF} = 0.5$ οι τιμές του συντελεστή διάχυσης του νερού μειώνονται σημαντικά με την αύξηση του X_{DMF} . Η τιμή του συντελεστή διάχυσης του νερού στο ελάχιστο είναι περίπου τέσσερις φορές χαμηλότερη σε σχέση με το καθαρό νερό. Από το $X_{DMF} = 0.5$ και μετά ο

συντελεστής διάχυσης του νερού αυξάνεται. Πειραματικά, το ελάχιστο είναι μετατοπισμένο σε χαμηλότερες τιμές X_{DMF} και δη στο $X_{DMF} = 0.3$.

Για τον συντελεστή διάχυσης του DMF υπάρχουν κάποιες πειραματικές εργασίες [81,82], αλλά η μόνη που αφορά τις συνθήκες στις οποίες μελετήθηκε το σύστημα στη παρούσα διατριβή είναι αυτή των Hertz και Leiter [70].

Στο διάγραμμα $D = f(t)$ παρουσιάζεται ένα ελάχιστο στο $X_{DMF} = 0.4$. Αυτό έρχεται συμφωνία με τη θεωρητική μελέτη του Dominguez και του Pizio [75].

Από το $X_{DMF} = 0.0$ έως το $X_{DMF} = 0.4$ οι τιμές του συντελεστή διάχυσης του DMF μειώνονται με την αύξηση του X_{DMF} . Η τιμή του συντελεστή διάχυσης του DMF στο ελάχιστο είναι περίπου 2.5 φορές χαμηλότερη σε σχέση με το καθαρό DMF. Από το $X_{DMF} = 0.4$ και μετά ο συντελεστής διάχυσης του DMF αυξάνεται. Πειραματικά, το ελάχιστο είναι μετατοπισμένο σε χαμηλότερες τιμές X_{DMF} και δη στο $X_{DMF} = 0.27$.

3.3.8 – Δυναμική επαναπροσανατολισμού του διανύσματος των ενδομοριακών αξόνων

Όπως είχε αναφερθεί και στην εισαγωγή του κεφαλαίου, υπάρχει ένα βιβλιογραφικό κενό στη μελέτη της δυναμικής επαναπροσανατολισμού των ενδομοριακών αξόνων C-H, C-N, C-O, N-M1 και N-M2 του DMF και του ενδομοριακού άξονα OW-HW του νερού. Μέχρι τη στιγμή που γράφονται αυτές οι γραμμές η μόνη επιστημονική εργασία που έχει δημοσιευθεί σχετικά με τη δυναμική επαναπροσανατολισμού των διανυσμάτων των προαναφερθέντων ενδομοριακών αξόνων, στο σύστημα DMF – νερό, είναι η πειραματική μελέτη της Bai και των συνεργατών της [5] στην οποία χρησιμοποιήθηκε μερικώς δευτεριωμένο νερό και διερευνήθηκε η δυναμική επαναπροσανατολισμού του ενδομοριακού άξονα OW-DW του μερικώς δευτεριωμένου νερού.

Στη παρούσα διατριβή διερευνήθηκε η δυναμική επαναπροσανατολισμού των ενδομοριακών αξόνων C-H, C-N, C-O, N-M1 και N-M2 του DMF και του ενδομοριακού άξονα OW-HW του νερού. Επιπλέον, διερευνήθηκε η δυναμική επαναπροσανατολισμού του διανύσματος του ενδομοριακού άξονα OW-DW του μερικώς δευτεριωμένου νερού, ώστε, να γίνει άμεση σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα και να ελεγχθεί η αξιοπιστία του συνδυασμού των μοντέλων που χρησιμοποιήθηκαν. Η σύγκριση έγινε στους χρόνους που προκύπτουν από την ολοκλήρωση της συνάρτησης αυτοσυσχετισμού του δεύτερου πολυωνύμου Legendre.

Χαρακτηριστικό της συνάρτησης αυτοσυσχετισμού του δεύτερου πολυωνύμου Legendre του ενδομοριακού άξονα OW-HW του νερού (ή OW-DW του δευτεριωμένου νερού, αντίστοιχα) είναι η εμφάνιση ελαχίστων και μεγίστων σε πολύ μικρούς χρόνους (της τάξεως μεγέθους του 1 ps, με το πρώτο ελάχιστο να εμφανίζεται πριν τα 0.1 ps [83]). Η εμφάνιση ελαχίστων και μεγίστων σε πολύ μικρούς χρόνους οφείλεται στην παρουσία δεσμών υδρογόνου και σχετίζεται με τον μηχανισμό «άλματος» της περιστροφής των μορίων του νερού [84-86]. Οπότε, μαζί με τις προηγούμενες ιδιότητες, μελετήθηκε και αυτή.

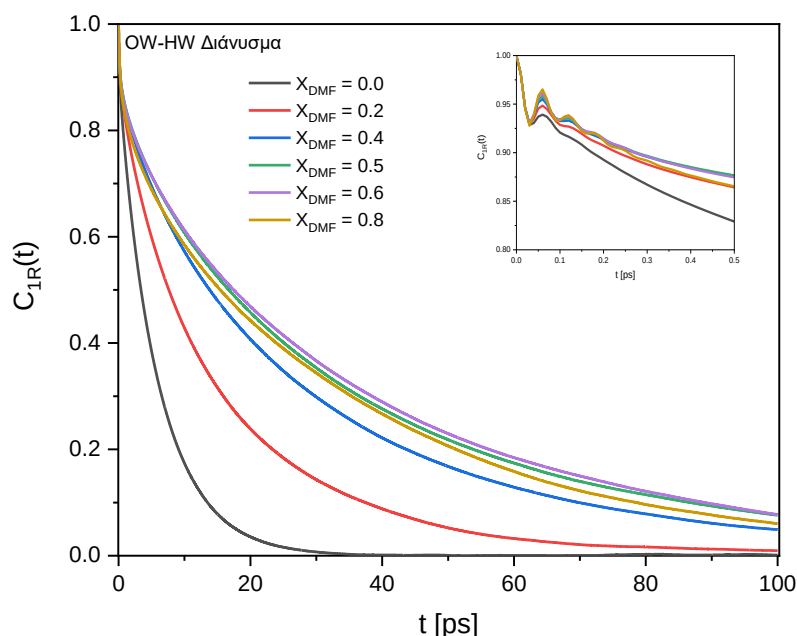
Η μελέτη της δυναμικής επαναπροσανατολισμού των διανυσμάτων των ενδομοριακών αξόνων του C-H, C-N, C-O, N-M1 και N-M2 DMF, του ενδομοριακού άξονα OW-HW του νερού καθώς και του ενδομοριακού άξονα OW-DW του μερικώς δευτεριωμένου νερού πραγματοποιήθηκε μέσω προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής στο κανονικό στατιστικό σύνολο. Η προσομοίωση έγινε για

1 ns, ήτοι 1 εκατομμύριο χρονικά βήματα (το χρονικό βήμα ορίστηκε ίσο με $1 \text{ fs} = 0.001 \text{ ps}$) στα εξής γραμμομοριακά κλάσματα: 0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0. Για την εξισορρόπηση του συστήματος διεξήχθησαν, αρχικά, προσομοιώσεις για 10 ns, ήτοι 10 εκατομμύρια χρονικά βήματα (το χρονικό βήμα ορίστηκε ίσο με $1 \text{ fs} = 0.001 \text{ ps}$) στο ισόθερμο – ισοβαρές στατιστικό σύνολο και, έπειτα, προσομοιώσεις για 2.5 ns, ήτοι 2.5 εκατομμύρια χρονικά βήματα (το χρονικό βήμα ορίστηκε ίσο με $1 \text{ fs} = 0.001 \text{ ps}$) στο κανονικό στατιστικό σύνολο. Οι προσομοιώσεις διεξήχθησαν σε θερμοκρασία 298.15 K. Η σφαίρα αποκοπής δυναμικού ορίστηκε στα 12 Å. Ο συνολικός αριθμός των μορίων του συστήματος ήταν σε όλες τις προσομοιώσεις 500 μόρια. Το πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν το DL_POLY_CLASSIC και η αρχική απεικόνιση του συστήματος έγινε μέσω του προγράμματος PACKMOL.

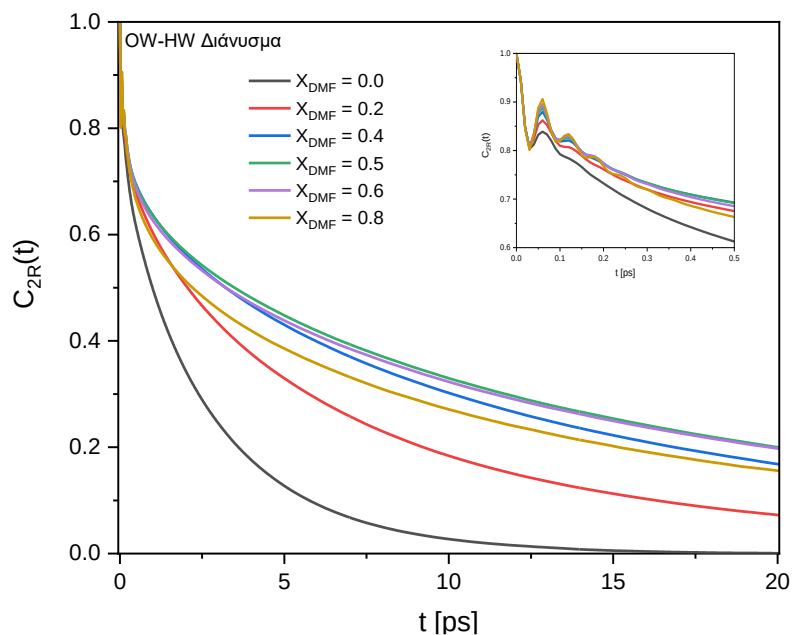
Οι εξισώσεις κίνησης των άκαμπτων μορίων επιλύθηκαν μέσω του αλγορίθμου NVTQ_H1. Η θερμοκρασία διατηρήθηκε σταθερή μέσω του θερμοστάτη Nose – Hoover. Ο χρόνος χαλάρωσης τ_T του θερμοστάτη ορίστηκε ίσος με 0.2 ps.

Κάθε 10 χρονικά βήματα (ήτοι 10 fs = 0.01 ps) η απεικόνιση του συστήματος αποθηκευόταν σε ένα αρχείο τροχιάς. Η συνάρτηση αυτοσυσχετισμού του πρώτου και του δεύτερου πολωνύμου Legendre των διανυσμάτων των διαφόρων ενδομοριακών αξόνων υπολογίστηκε μέχρι τα 100 ps, δηλαδή για 10000 στιγμιότυπα απεικονίσεων. Με βάση τα παραπάνω, προέκυψαν τα αποτελέσματα που αφορούν τη δυναμική επαναπροσανατολισμού του ενδομοριακού άξονα OW-HW τα οποία παρίστανται στις εικόνες 3.25 έως 3.28 και στον πίνακα 3.8.

Αυτό που φαίνεται από τις εικόνες 3.25 και 3.26 είναι ότι ο επαναπροσανατολισμός του ενδομοριακού άξονα OW – HW του νερού πραγματοποιείται με διαφορετικό ρυθμό, που εξαρτάται από το γραμμομοριακό κλάσμα του DMF. Αυτό γίνεται περισσότερο κατανοητό στον πίνακα 3.8.



Εικόνα 3.25: Η συνάρτηση αυτοσυσχετισμού του πρώτου πολωνύμου Legendre του διανύσματος του ενδομοριακού άξονα OW – HW του νερού ως συνάρτηση του χρόνου. Στη μικρή εικόνα φαίνονται τα ελάχιστα και τα μέγιστα σε πολύ μικρούς χρόνους που οφείλονται στην παρουσία δεσμών υδρογόνου.



Εικόνα 3.26: Η συνάρτηση αυτοσυσχετισμού του δεύτερου πολωνύμου Legendre του διανύσματος του ενδομοριακού άξονα OW – HW του νερού ως συνάρτηση του χρόνου. Στη μικρή εικόνα φαίνονται τα ελάχιστα και τα μέγιστα σε πολύ μικρούς χρόνους που οφείλονται στην παρουσία δεσμών υδρογόνου.

Επίσης, από τις εικόνες 3.25 και 3.26 παρατηρείται ότι το πρώτο ελάχιστο των συναρτήσεων $C_{1R} = f(X_{DMF})$ και $C_{2R} = f(X_{DMF})$ βρίσκεται στο $t = 0.03$ ps και το πρώτο μέγιστο στο $t = 0.06$ ps. Το επόμενο ελάχιστο βρίσκεται στο $t = 0.09$ ps και το επόμενο μέγιστο στο $t = 0.12$ ps. Παρατηρείται, γενικά, μία περιοδική εναλλαγή ελαχίστων και μεγίστων.

Άξιο αναφοράς αποτελεί το γεγονός πως η αύξηση του γραμμομοριακού κλάσματος συμβαδίζει με την εναλλαγή ελαχίστων και μεγίστων σε όλο και μεγαλύτερους χρόνους. Για παράδειγμα, όταν $X_{DMF} = 0.8$ η εναλλαγή εμφανίζεται μέχρι $t \cong 0.30$ ps, αντίθετα, όταν $X_{DMF} = 0.0$ η εναλλαγή εμφανίζεται μέχρι $t \cong 0.10$ ps. Τέλος, όσο μεγαλύτερο είναι το γραμμομοριακό κλάσμα τόσο πιο χαμηλά βρίσκεται το ελάχιστο και τόσο υψηλότερα το μέγιστο.

Πίνακας 3.8: Οι χρόνοι τ_{1R} και τ_{2R} που προκύπτουν από την ολοκλήρωση της συνάρτησης αυτοσυσχετισμού του δεύτερου πολωνύμου Legendre του διανύσματος του ενδομοριακού άξονα OW-HW.

X_{DMF}	τ_{1R} [ps]	τ_{2R} [ps]
0.0	5.44	2.10
0.2	14.28	5.83
0.4	26.46	10.44
0.5	32.25	12.38
0.6	33.20	12.07
0.8	29.53	9.54

Στο σημείο αυτό κρίνεται απαραίτητο να αποσαφηνιστεί μία σημαντική λεπτομέρεια που αφορά τον υπολογισμό των χρόνων τ_{1R} και τ_{2R} . Οι χρόνοι αυτοί δεν υπολογίζονται από την ολοκλήρωση της συνάρτησης αυτοσυσχετισμού του πρώτου και του δεύτερου πολωνύμου Legendre του διανύσματος του ενδομοριακού άξονα που μας ενδιαφέρει. Ο λόγος είναι ότι σε μεγάλους χρόνους

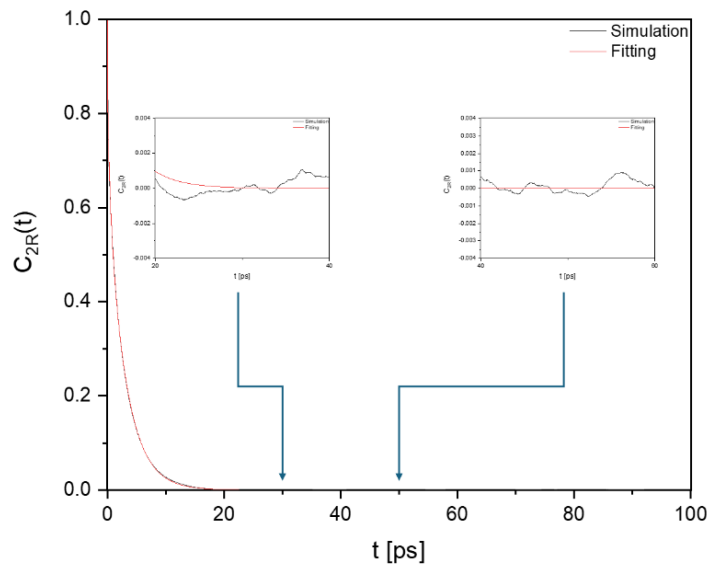
παρουσιάζεται μία «ουρά» που δεν πέφτει ποτέ στο μηδέν, αλλά βρίσκεται είτε ελάχιστα κάτω είτε ελάχιστα πάνω από το μηδέν. Εμφανίζεται, εν ολίγοις, θόρυβος σε μεγάλους χρόνους. Αυτό το πρόβλημα αντιμετωπίζεται με προσαρμογή των δεδομένων της συνάρτησης αυτοσυσχετισμού του δεύτερου πολωνύμου Legendre του ενδομοριακού άξονα που μας ενδιαφέρει μέσω μία κατάλληλης συνάρτησης. Στις συναρτήσεις αυτοσυσχετισμού του πρώτου και του δεύτερου πολωνύμου Legendre αυτού του κεφαλαίου χρησιμοποιήθηκε μία συνάρτηση με τρία εκθετικά:

$$f(t) = A_1 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}} + (1 - A_1 - A_2) \cdot e^{-\frac{t}{\tau_3}} \quad (3.13)$$

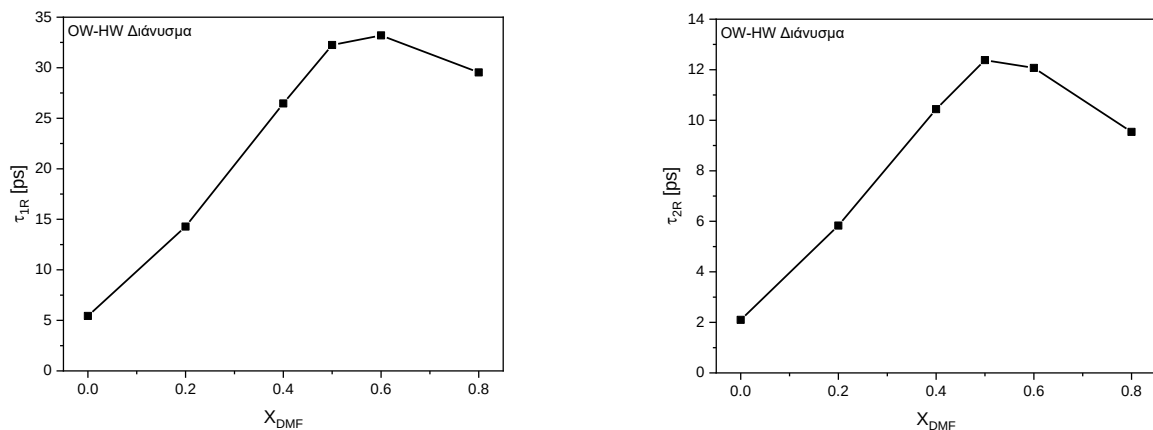
Οι χρόνοι τ_{1R} και τ_{2R} βρίσκονται από την ολοκλήρωση της εξίσωσης (3.13):

$$\tau_{1R} \text{ ή } \tau_{2R} = \int_{t=0}^{t=\infty} f(t) \cdot dt = A_1 \cdot \tau_1 + A_2 \cdot \tau_2 + (1 - A_1 - A_2) \cdot \tau_3 \quad (3.14)$$

Έτσι, η γνώση των συντελεστών A_1 , A_2 , τ_1 , τ_2 και τ_3 που προκύπτει από την προσαρμογή των δεδομένων είναι επαρκής για την εύρεση του τ_{1R} ή του τ_{2R} .



Εικόνα 3.27: Η εμφάνιση «ουρών» στη συνάρτηση αυτοσυσχετισμού του δεύτερου πολωνύμου Legendre του διανύσματος του ενδομοριακού άξονα OW – HW του νερού ως συνάρτηση του χρόνου (στο καθαρό νερό [XDMF = 0.0]).



Εικόνα 3.28: Α) Ο χρόνος επαναπροσανατολισμού τ_{1R} του διανύσματος του ενδομοριακού άξονα OW – HW ως συνάρτηση του γραμμομοριακού κλάσματος του DMF. Παρατηρείται μέγιστο στο $X_{DMF} = 0.6$. Β) Ο χρόνος επαναπροσανατολισμού τ_{2R} του διανύσματος του ενδομοριακού άξονα OW – HW ως συνάρτηση του γραμμομοριακού κλάσματος του DMF. Παρατηρείται μέγιστο στο $X_{DMF} = 0.5$.

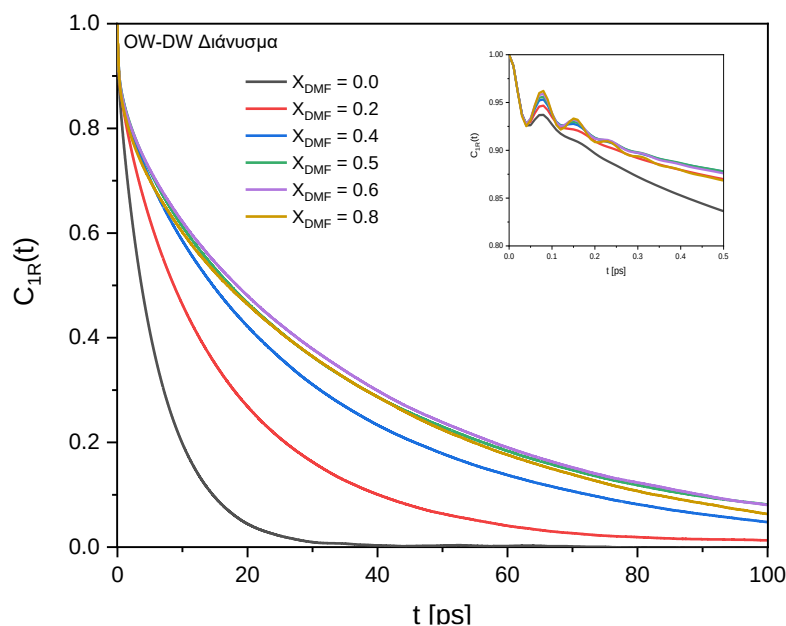
Στην πειραματική μελέτη της Βαί και των συνεργατών του χρησιμοποιήθηκε μερικώς δευτεριωμένο νερό και μελετήθηκε η δυναμική επαναπροσανατολισμού του ενδομοριακού άξονα OW-DW. Έτσι, πραγματοποιήθηκε μία ανάλογη προσομοίωση με το ίδιο δυναμικό. Η μόνη διαφορά ήταν στην μάζα του δεύτερου υδρογόνου του νερού, όπου αντικαταστάθηκε με τη μάζα του δευτερίου. Στους πίνακες που ακολουθούν παριστάνονται οι παράμετροι του μοντέλου του μερικώς δευτεριωμένου νερού.

Πίνακας 3.9: Οι παράμετροι του μοντέλου του μερικώς δευτεριωμένου νερού.

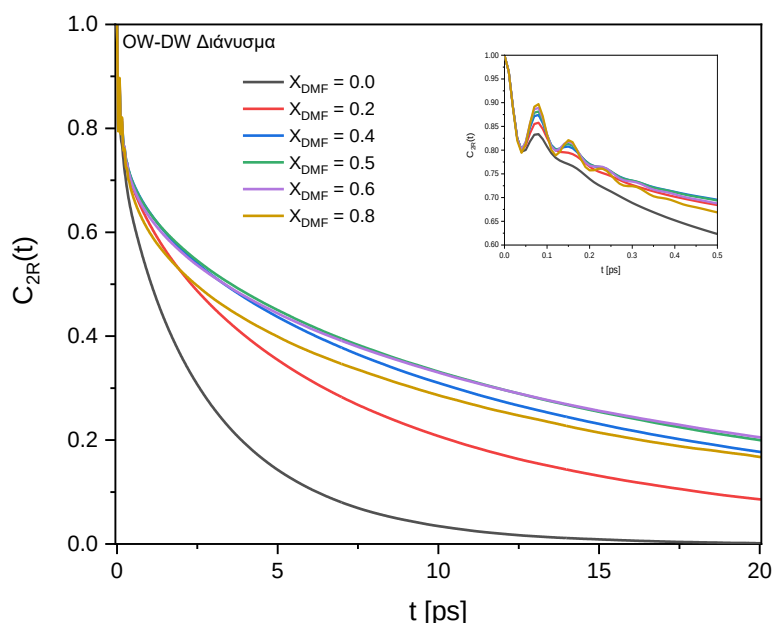
ΚΕΝΤΡΟ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ	ΜΑΖΑ [Α.Μ.Υ]	ΦΟΡΤΙΟ [C]	ϵ $\left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$	σ [Å]
OW	15.9990	0.0000	0.77490000	3.15890
HW	1.00780	0.5564	0.00000000	0.00000
DW	2.01410	0.5564	0.00000000	0.00000
MW	0.00000	-1.1128	0.00000000	0.00000

Πίνακας 3.10: Οι συντεταγμένες των κέντρων αλληλεπίδρασης του μοντέλου του μερικώς δευτεριωμένου νερού.

ΚΕΝΤΡΟ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ	X	Y	Z
OW	0.00000	0.00000	0.00000
HW	-0.75695	0.58588	0.00000
DW	0.75695	0.58588	0.00000
MW	0.00000	0.15460	0.00000



Εικόνα 3.29: Η συνάρτηση αυτοσυσχετισμού του πρώτου πολωνύμου Legendre του διανύσματος του ενδομοριακού άξονα OW – DW του μερικώς δευτεριωμένου νερού ως συνάρτηση του χρόνου. Στη μικρή εικόνα φαίνονται τα ελάχιστα και τα μέγιστα σε πολύ μικρούς χρόνους που οφείλονται στην παρουσία δεσμών υδρογόνου.

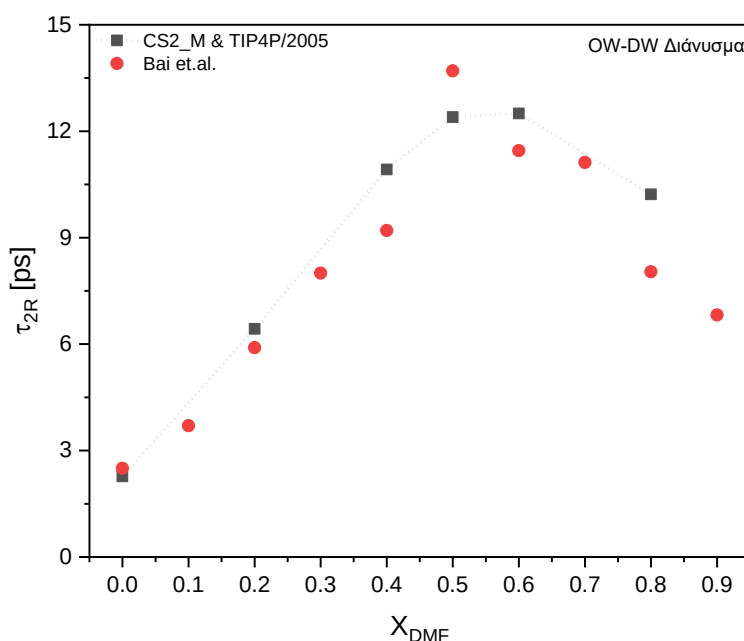


Εικόνα 3.30: Η συνάρτηση αυτοσυσχετισμού του δεύτερου πολωνύμου Legendre του διανύσματος του ενδομοριακού άξονα OW – DW του μερικώς δευτεριωμένου νερού ως συνάρτηση του χρόνου. Στη μικρή εικόνα φαίνονται τα ελάχιστα και τα μέγιστα σε πολύ μικρούς χρόνους που οφείλονται στην παρουσία δεσμών υδρογόνου.

Η μόνη διαφορά με πριν έγκειται στην παρουσία ελαχίστων και μεγίστων σε πολύ μικρούς χρόνους, όπου εναλλάσσονται κάθε 0.04 ps περίπου.

Πίνακας 3.10: Οι χρόνοι τ_{1R} και τ_{2R} που προκύπτουν από την ολοκλήρωση της συνάρτησης αυτοσυσχετισμού του δεύτερου πολυωνύμου Legendre του διανύσματος του ενδομοριακού άξονα OW-HW.

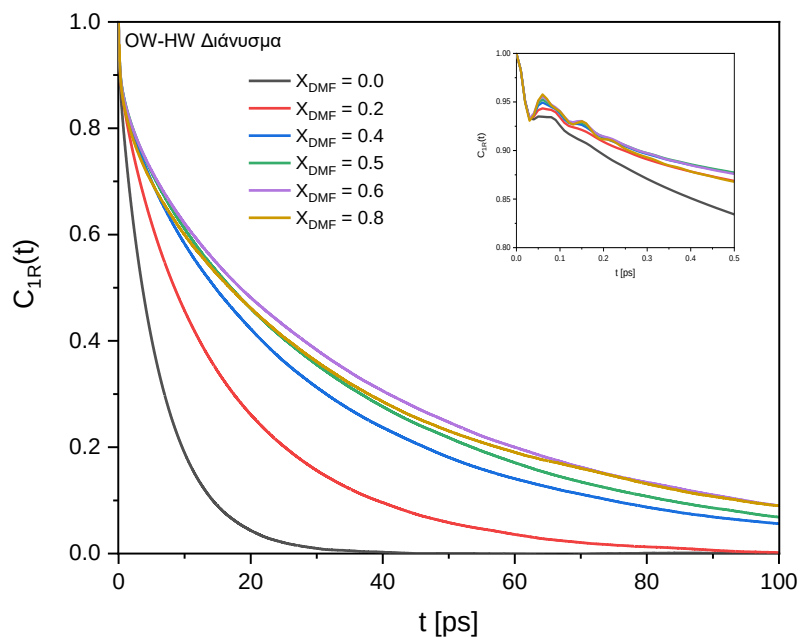
X_{DMF}	τ_{1R} [ps]	τ_{2R} [ps]	τ_{2R} [ps]
	CS2_M & TIP4P/2005	CS2_M & TIP4P/2005	Bai et.al.
0.0	5.91	2.27	2.5
0.2	15.71	6.43	5.9
0.4	27.35	10.92	9.2
0.5	33.04	12.40	13.7
0.6	33.78	12.50	11.5
0.8	31.54	10.22	8.0



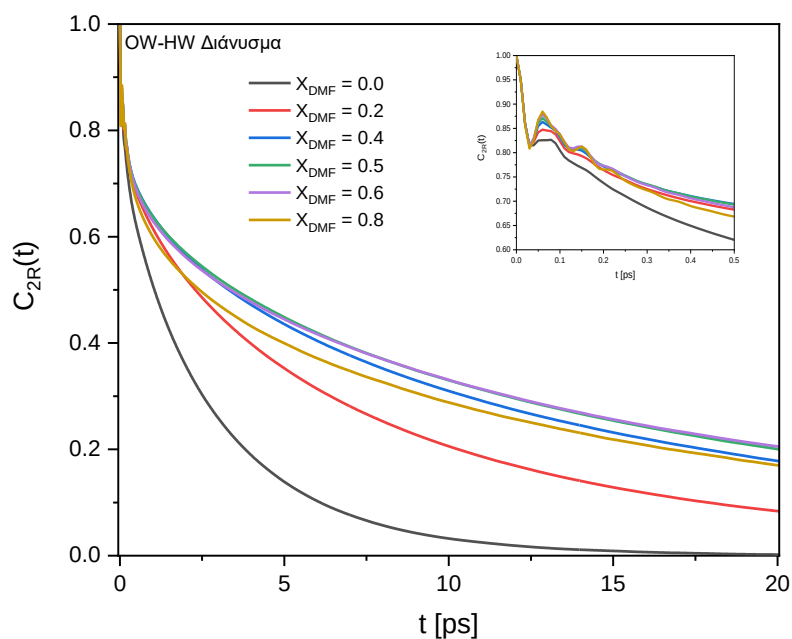
Εικόνα 3.31: Ο χρόνος επαναπροσανατολισμού τ_{2R} του διανύσματος του ενδομοριακού άξονα OW – DW ως συνάρτηση του γραμμομοριακού κλάσματος του DMF. Παρατηρείται πολύ καλή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα [53].

Αξίζει να σημειωθεί πως στο σύστημα DMF – νερό η κορυφή εντοπίζεται όταν $X_{DMF} = 0.5$, ενώ στο σύστημα DMF – μερικώς δευτεριωμένο νερό η κορυφή εντοπίζεται όταν $X_{DMF} = 0.6$. Δηλαδή, σύμφωνα με τον συνδυασμό μοντέλων που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή, η αντικατάσταση ενός ατόμου υδρογόνου με δευτέριο επηρεάζει τη δυναμική επαναπροσανατολισμού του ενδομοριακού άξονα OW-X (όπου $X = HW$ ή DW).

Επιπλέον, μελετήθηκε η δυναμική επαναπροσανατολισμού του διανύσματος του ενδομοριακού άξονα του OW-HW στο σύστημα DMF – μερικώς δευτεριωμένο νερό. Αυτό που παρατηρείται είναι ότι το πρώτο ελάχιστο εντοπίζεται στα 0.03 ps και το πρώτο μέγιστο στα 0.06 ps. Οι αντίστοιχοι χρόνοι του ενδομοριακού άξονα του OW-DW ήταν 0.04 ps και 0.08 ps, αντίστοιχα.



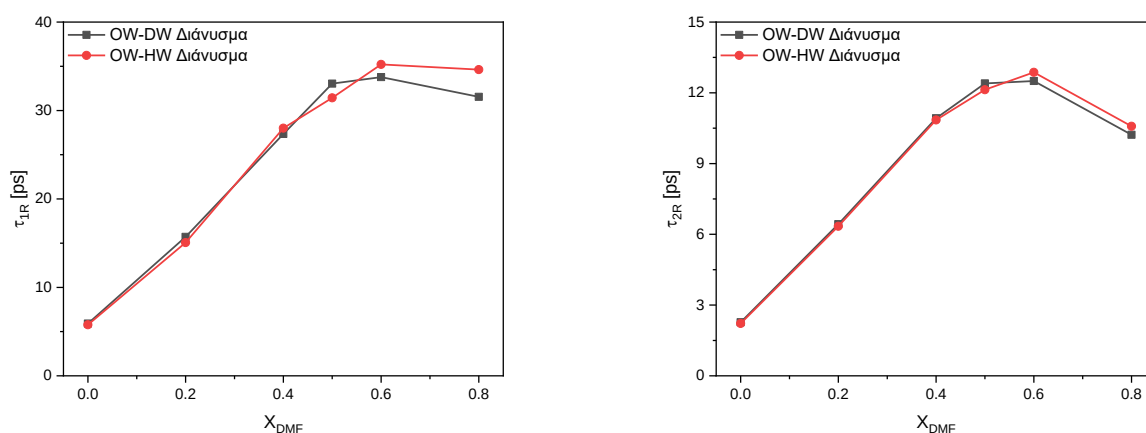
Εικόνα 3.32: Η συνάρτηση αυτοσυσχετισμού του πρώτου πολυωνύμου Legendre του διανύσματος του ενδομοριακού άξονα OW – HW του μερικώς δευτεριωμένου νερού ως συνάρτηση του χρόνου. Στη μικρή εικόνα φαίνονται τα ελάχιστα και τα μέγιστα σε πολύ μικρούς χρόνους που οφείλονται στην παρουσία δεσμών υδρογόνου.



Εικόνα 3.33: Η συνάρτηση αυτοσυσχετισμού του δεύτερου πολυωνύμου Legendre του διανύσματος του ενδομοριακού άξονα OW – HW του μερικώς δευτεριωμένου νερού ως συνάρτηση του χρόνου. Στη μικρή εικόνα φαίνονται τα ελάχιστα και τα μέγιστα σε πολύ μικρούς χρόνους που οφείλονται στην παρουσία δεσμών υδρογόνου.

Πίνακας 3.11: Οι χρόνοι τ_{1R} και τ_{2R} που προκύπτουν από την ολοκλήρωση της συνάρτησης αυτοσυσχετισμού του δεύτερου πολυωνύμου Legendre του διανύσματος του ενδομοριακού άξονα OW – HW.

X_{DMF}	τ_{1R} [ps]	τ_{2R} [ps]
0.0	5.77	2.22
0.2	15.07	6.34
0.4	28.00	10.85
0.5	31.43	12.13
0.6	35.21	12.87
0.8	34.62	10.58

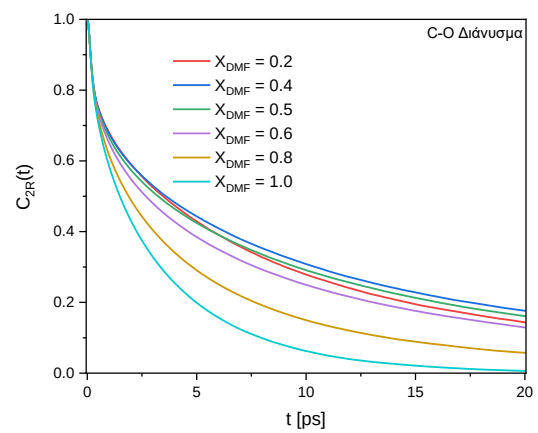
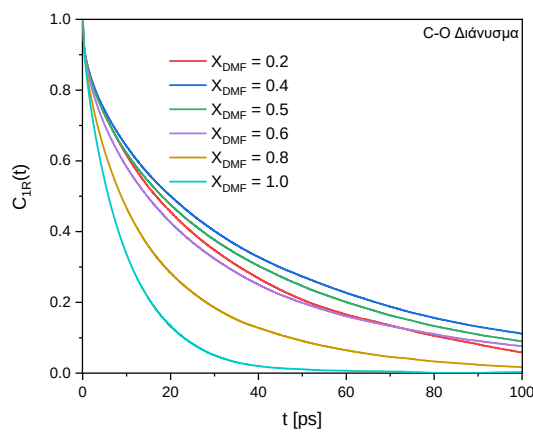
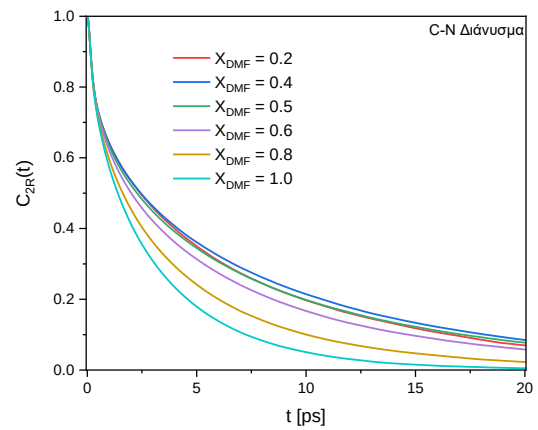
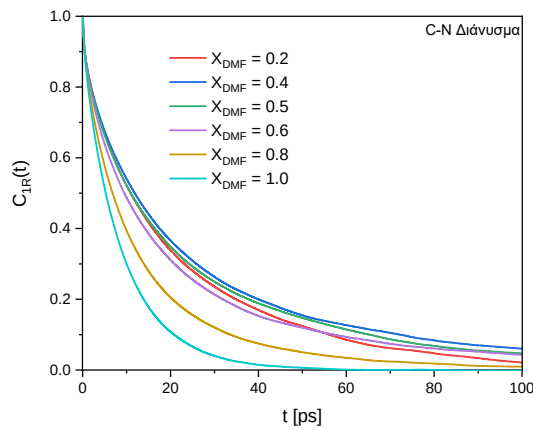
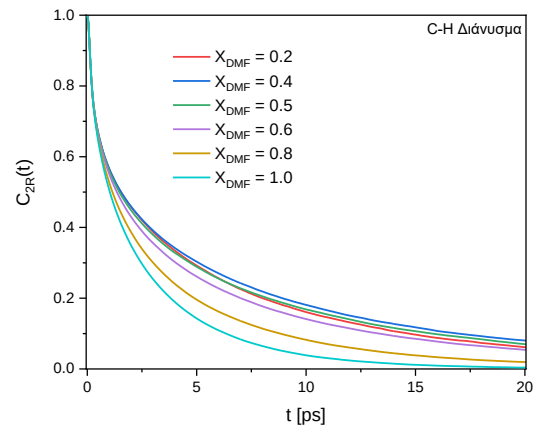
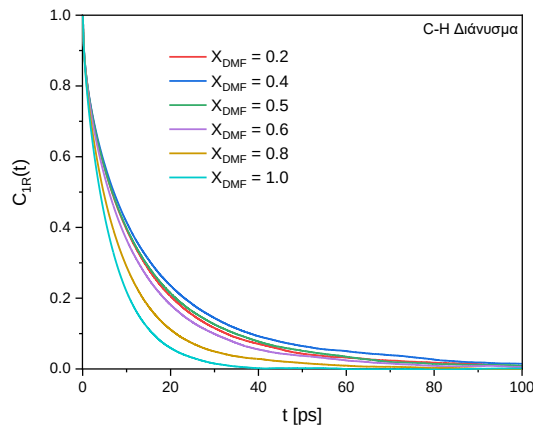


Εικόνα 3.34: Α) Ο χρόνος επαναπροσανατολισμού τ_{1R} των διανυσμάτων των ενδομοριακών αξόνων OW-DW και OW-HW ως συνάρτηση του γραμμομοριακού κλάσματος του DMF. Β) Ο χρόνος επαναπροσανατολισμού τ_{2R} των διανυσμάτων των ενδομοριακών αξόνων OW-DW και OW-HW ως συνάρτηση του γραμμομοριακού κλάσματος του DMF.

Τέλος, υπολογίστηκε ο λόγος τ_{1R}/τ_{2R} για όλα τα διανύσματα των ενδομοριακών αξόνων που αφορούν το νερό.

Πίνακας 3.12: Ο λόγος τ_{1R}/τ_{2R} ως συνάρτηση του γραμμομοριακού κλάματος του DMF για τα διανύσματα των ενδομοριακών αξόνων OW-HW και OW-DW που αφορούν το νερό και το μερικώς δευτεριωμένο νερό.

X_{DMF}	τ_{1R}/τ_{2R}		
ΔΙΑΝΥΣΜΑ	OW-HW	OW-DW	OW-HW
ΣΥΣΤΗΜΑ	DMF-WATER	DMF-HOD	DMF-HOD
0.0	2.59	2.60	2.60
0.2	2.45	2.44	2.38
0.4	2.53	2.50	2.58
0.5	2.61	2.66	2.59
0.6	2.75	2.70	2.74
0.8	3.10	3.09	3.27



Εικόνα 3.35: Η συνάρτηση αυτοσυσχετισμού του πρώτου πολυωνύμου Legendre του ενδομοριακού άξονα Α) C-H, Β) C-N και Γ) C-O του DMF ως συνάρτηση του χρόνου.

Εικόνα 3.36: Η συνάρτηση αυτοσυσχετισμού του δεύτερου πολυωνύμου Legendre του ενδομοριακού άξονα Α) C-H, Β) C-N και Γ) C-O του DMF ως συνάρτηση του χρόνου.

Τα έως τώρα παρατιθέμενα αποτελέσματα αφορούν τη δυναμική επαναπροσανατολισμού των διανυσμάτων των ενδομοριακών αξόνων του νερού (ή του μερικώς δευτεριωμένου νερού). Εξαιρετικό ενδιαφέρον, όμως, παρουσιάζει και η μελέτη της δυναμικής επαναπροσανατολισμού των διανυσμάτων των ενδομοριακών αξόνων του DMF. Έτσι, στην παρούσα διατριβή μελετήθηκαν τα διανύσματα των ενδομοριακών αξόνων του DMF: C-H, C-N, C-O, N-M1 και N-M2. Το σημαντικότερο

εύρημα από αυτή τη μελέτη είναι η εμφάνιση μεγίστου στη συνάρτηση $t_{1R} = f(X_{DMF})$ και στη συνάρτηση $t_{2R} = f(X_{DMF})$ όταν $X_{DMF} = 0.4$ και στις πέντε περιπτώσεις.

Ένα ακόμη χαρακτηριστικό αυτών των συναρτήσεων αυτοσυσχετισμού είναι η απουσία των ελαχίστων και μεγίστων σε πολύ μικρούς χρόνους.

Ας ξεκινήσουμε τον σχολιασμό των αποτελεσμάτων με τις πρώτες συναρτήσεις. Ενώ ποιοτικά και οι τρεις συναρτήσεις αυτοσυσχετισμού μοιάζουν μεταξύ τους, υπάρχει μία ουσιώδη διαφορά μεταξύ μίας εξ αυτών (C-O) και των άλλων δύο (C-H και C-N).

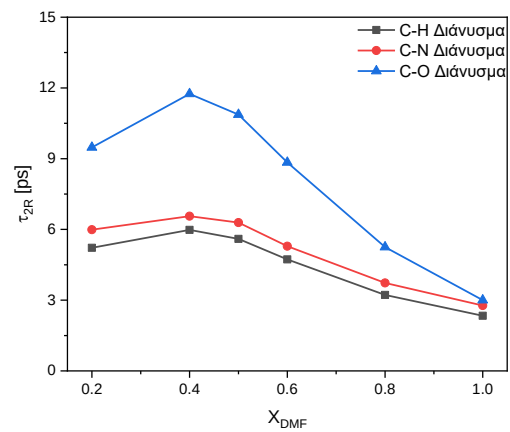
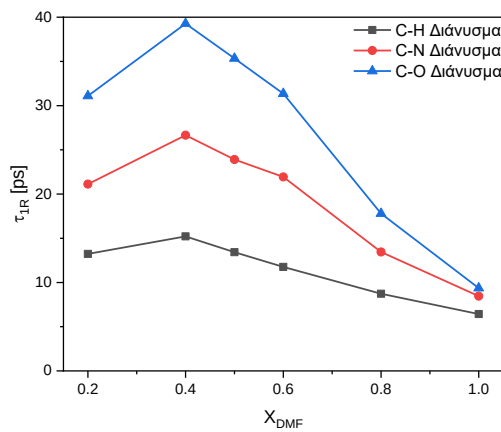
Η συνάρτηση αυτοσυσχετισμού του πρώτου πολυωνύμου Legendre του ενδομοριακού άξονα C-O του DMF πέφτει στο μηδέν με βραδύτερο ρυθμό σε σχέση με την συνάρτηση που αφορά το C-N και με την σειρά της συνάρτηση που αφορά το C-N πέφτει στο μηδέν με βραδύτερο ρυθμό σε σχέση με την συνάρτηση που αφορά το C-H. Αυτό φαίνεται καλύτερα από τους αντίστοιχους χρόνους τ_{1R} .

Αντίστοιχα, η συνάρτηση αυτοσυσχετισμού του δεύτερου πολυωνύμου Legendre του ενδομοριακού άξονα C-O του DMF πέφτει στο μηδέν με βραδύτερο ρυθμό σε σχέση με τις αντίστοιχες συναρτήσεις που αφορούν το C-H και C-N. Αυτό φαίνεται καλύτερα από τους αντίστοιχους χρόνους τ_{2R} . Αυτή η διαφορά οφείλεται στην ύπαρξη δεσμών υδρογόνου. Το οξυγόνο του καρβονυλίου του DMF είναι δότης δεσμού υδρογόνου και σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου με το υδρογόνο του νερού (ή το δευτέριο του μερικώς δευτεριωμένου νερού). Είδαμε και στην ενότητα της ανάλυσης δεσμών υδρογόνου ότι υπάρχει προτίμηση σχηματισμού υδρογόνου με το DMF ως δέκτη παρά ως δότη (για αυτό και δεν επηρεάζεται ο ενδομοριακός άξονας C-H).

Το ενδιαφέρον είναι ότι τα τ_{1R} για το C-N και C-N διαφέρουν αισθητά μεταξύ τους, ενώ τα αντίστοιχα τ_{2R} είναι περίπου ίσα. Αυτό αποτυπώνεται καλύτερα στον πίνακα 3.15 στον οποίο παρουσιάζονται οι λόγοι τ_{1R}/τ_{2R} .

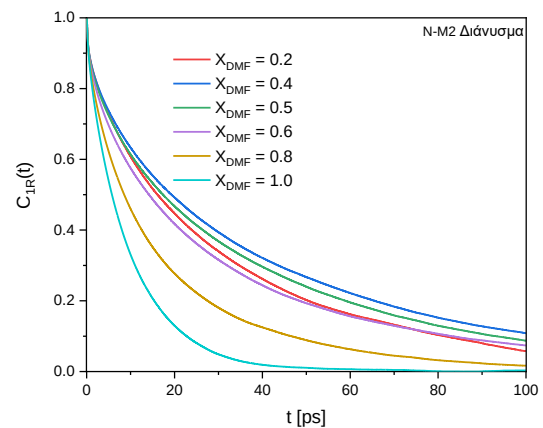
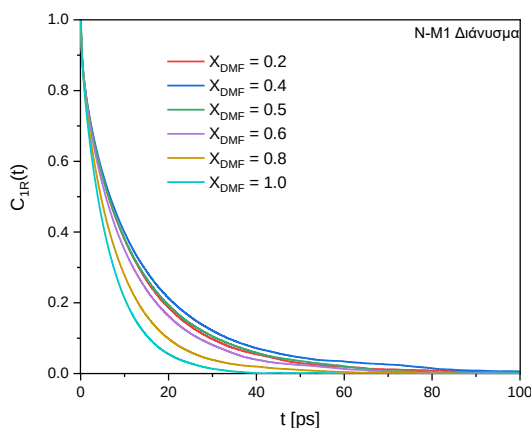
Πίνακας 3.13: Οι χρόνοι τ_{1R} και τ_{2R} που προκύπτουν από την ολοκλήρωση της συνάρτησης αυτοσυσχετισμού του δεύτερου πολυωνύμου Legendre.

X_{DMF}	τ_{1R} [ps]			τ_{2R} [ps]		
	C-H	C-N	C-O	C-H	C-N	C-O
0.2	13.23	21.12	31.09	5.22	5.99	9.54
0.4	15.21	26.65	39.28	5.98	6.55	11.85
0.5	13.42	23.90	35.34	5.60	6.29	11.03
0.6	11.76	21.94	31.35	4.73	5.29	8.84
0.8	8.73	13.45	17.79	3.22	3.73	5.25
1	6.43	8.45	9.36	2.60	3.05	3.30

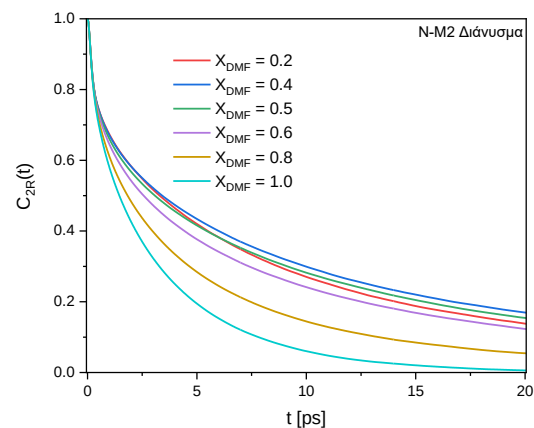
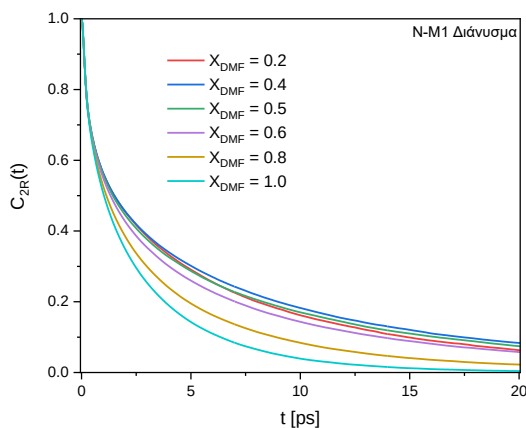


Εικόνα 3.37: Ο χρόνος επαναπροσανατολισμού τ_{1R} των διανυσμάτων των ενδομοριακών αξόνων C-H, C-N και C-O ως συνάρτηση του γραμμομοριακού κλάσματος του DMF. Β) Ο χρόνος επαναπροσανατολισμού τ_{2R} των διανυσμάτων των ενδομοριακών αξόνων C-H, C-N και C-O ως συνάρτηση του γραμμομοριακού κλάσματος του DMF.

Τέλος, ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα αποτελέσματα που αφορούν τη δυναμική επαναπροσανατολισμού των διανυσμάτων των ενδομοριακών αξόνων N-M1 και N-M2. Παρατηρείται ότι το διάνυσμα N-M2 περιστρέφεται με βραδύτερο ρυθμό συγκριτικά με το διάνυσμα N-M1.



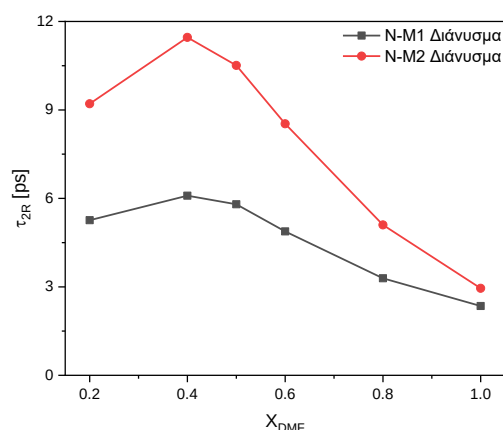
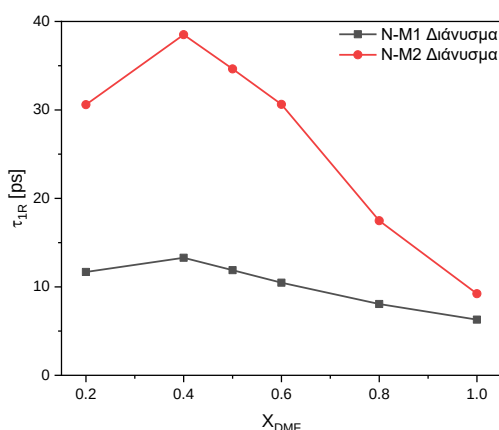
Εικόνα 3.38: Η συνάρτηση αυτοσυσχετισμού του πρώτου πολωνύμου Legendre του διανύσματος του ενδομοριακού άξονα Α) N-M1 και Β) N-M2 του DMF ως συνάρτηση του χρόνου.



Εικόνα 3.39: Η συνάρτηση αυτοσυσχετισμού του δεύτερου πολωνύμου Legendre του ενδομοριακού άξονα Α) N-M1 και Β) N-M2 του DMF ως συνάρτηση του χρόνου.

Πίνακας 3.14: Οι χρόνοι τ_{1R} και τ_{2R} που προκύπτουν από την ολοκλήρωση της συνάρτησης αυτοσυσχετισμού του δεύτερου πολυωνύμου Legendre.

	τ_{1R} [ps]	τ_{1R} [ps]	τ_{2R} [ps]	τ_{2R} [ps]
X_{DMF}	N-M1	N-M2	N-M1	N-M2
0.2	11.68	30.59	5.26	9.21
0.4	13.29	38.51	6.09	11.46
0.5	11.88	34.63	5.80	10.51
0.6	10.47	30.63	4.88	8.53
0.8	8.06	17.48	3.29	5.10
1	6.29	9.23	2.35	2.95



Εικόνα 3.40: Α) Ο χρόνος επαναπροσανατολισμού τ_{1R} των διανυσμάτων των ενδομοριακών αξόνων N-M1 και N-M2 ως συνάρτηση του γραμμομοριακού κλάσματος του DMF. Β) Ο χρόνος επαναπροσανατολισμού τ_{2R} των διανυσμάτων των ενδομοριακών αξόνων N-M1 και N-M2 ως συνάρτηση του γραμμομοριακού κλάσματος του DMF.

Πίνακας 3.15: Ο λόγος τ_{1R}/τ_{2R} ως συνάρτηση του γραμμομοριακού κλάματος του DMF για τα 5 διανύσματα των ενδομοριακών αξόνων που αφορούν το DMF.

	τ_{1R}/τ_{2R}				
X_{DMF}	C-H VECTOR	C-N VECTOR	C-O VECTOR	N-M1 VECTOR	N-M2 VECTOR
0.2	2.53	3.53	3.28	2.22	3.32
0.4	2.54	4.06	3.34	2.18	3.36
0.5	2.40	3.80	3.25	2.05	3.29
0.6	2.49	4.15	3.55	2.16	3.59
0.8	2.71	3.61	3.39	2.45	3.43
1.0	2.75	3.05	3.12	2.68	3.13

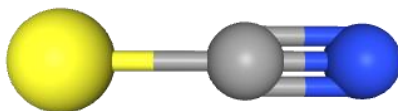
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: N,N-ΔΙΜΕΘΥΛΟΦΟΡΜΑΜΙΔΙΟ – ΝΕΡΟ – ΘΕΙΟΚΥΑΝΙΚΟ ΑΝΙΟΝ

Εισαγωγή

Στο σύστημα DMF – νερό τοποθετήθηκαν 500 μόρια στο κουτί προσομοίωσης. Στο υπό μελέτη σύστημα του παρόντος κεφαλαίου στα 500 μόρια προστέθηκε ένα θειοκυανικό ανιόν. Μέσα από τις προσομοιώσεις σε αυτό το σύστημα προσδιορίστηκαν διάφορες ιδιότητες που αφορούν την επιδιалύτωση του θειοκυανικού ανιόντος και που δεν έχουν προσδιοριστεί πειραματικά μέχρι τη στιγμή που γράφονται αυτές οι γραμμές. Μία από τις ιδιότητες, βέβαια, που μελετήθηκαν έχει προσδιοριστεί και πειραματικά. Αυτή είναι η συνάρτηση αυτοσυσχετισμού του δεύτερου πολυωνύμου Legendre του άξονα του γραμμικού θειοκυανικού ανιόντος ως συνάρτηση του γραμμομοριακού κλάσματος του DMF. Με αυτό τον τρόπο ελέγχθηκε το μοντέλο του θειοκυανικού ανιόντος που χρησιμοποιήθηκε.

4.1 – Το θειοκυανικό ανιόν

Το θειοκυανικό ανιόν έχει χημικό τύπο $[\text{SCN}]^-$. Είναι η συζυγής βάση του θειοκυανικού οξέος. Τα πιο συνηθισμένα παράγωγα είναι του θειοκυανικού ανιόντος είναι τα άχρωμα άλατα θειοκυανικού καλίου και θειοκυανικού νατρίου.



Εικόνα 4.1: Το θειοκυανικό ανιόν. Με κίτρινο χρώμα απεικονίζεται το θείο, με γκρι χρώμα απεικονίζεται ο άνθρακας και με μπλε χρώμα απεικονίζεται το άζωτο.

4.2 – Το δυναμικό αλληλεπίδρασης

Το δυναμικό αλληλεπίδρασης των μορίων του συστήματος αποτελείται από τις συνεισφορές Van der Waals (Lennard – Jones 12–6) και Coulomb:

$$\mathcal{V} = \sum_{a(i)} \sum_{b(j)} 4 \cdot \epsilon_{ab} \cdot \left[\left(\frac{\sigma_{ab}}{|\vec{r}_{ab}|} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ab}}{|\vec{r}_{ab}|} \right)^6 \right] + \sum_{a(i)} \sum_{b(j)} \frac{q_a \cdot q_b}{|\vec{r}_{ab}|} \quad (4.1)$$

Για την εύρεση των ϵ και σ χρησιμοποιήθηκαν οι συνδιαστικοί κανόνες Lorentz – Berthelot σύμφωνα-

[85]

να με τις εξισώσεις (1.43) και (1.44) θέτοντας τους συντελεστές ξ και η , αντίστοιχα, ίσους με τη μονάδα. Το δυναμικό υπολογίστηκε μέχρι τη σφαίρα αποκοπής, σύμφωνα με την εξίσωση (4.1). Πέρα από τη σφαίρα αποκοπής υπολογίστηκε με τις μεθόδους που αναφέρθηκαν στην ενότητα 2.4.3.

4.2.1 – Το μοντέλο του θειοκυανικού ανιόντος

Για το DMF και το νερό χρησιμοποιήθηκαν τα μοντέλα του κεφαλαίου 3. Για τα θειοκυανικά ανιόντα χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο που προτάθηκε από τον Doherty και τους συνεργάτες του [87]. Το μόριο είναι άκαμπτο.

Πίνακας 4.1: Οι παράμετροι του μοντέλου των θειοκυανικών ανιόντων.

ΚΕΝΤΡΟ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ	ΜΑΖΑ [Α.Μ.Υ]	ΦΟΡΤΙΟ [C]	ϵ $\left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$	σ [Å]
ST	32.0650	-0.6811	1.046000	3.55
CT	12.0110	0.3263	0.276144	3.30
NT	14.0067	-0.6452	0.711280	3.20

Πίνακας 4.2: Οι συντεταγμένες των κέντρων αλληλεπίδρασης του μοντέλου των θειοκυανικών ανιόντων.

ΚΕΝΤΡΟ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ	X	Y	Z
ST	- 1.65500	0.00000	0.00000
CT	0.00000	0.00000	0.00000
NT	1.15700	0.00000	0.00000

4.3 – Αποτελέσματα

Στην ενότητα αυτή παρατίθενται τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής, συγκρίνονται με την βιβλιογραφία και σχολιάζονται. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν οι συναρτήσεις ακτινικής κατανομής διάφορων ζευγών κέντρων μάζας και διαφόρων κέντρων αλληλεπίδρασης, η ανάλυση των δεσμών υδρογόνου, η δυναμική επαναπροσανατολισμού του διανύσματος του άξονα του γραμμικού θειοκυανικού ανιόντος, η δυναμική των δεσμών υδρογόνου και η δυναμική παραμονής του θειοκυανικού ανιόντος σε σφαίρα επιδιαλύτωσης.

4.3.1 – Συναρτήσεις ακτινικής κατανομής

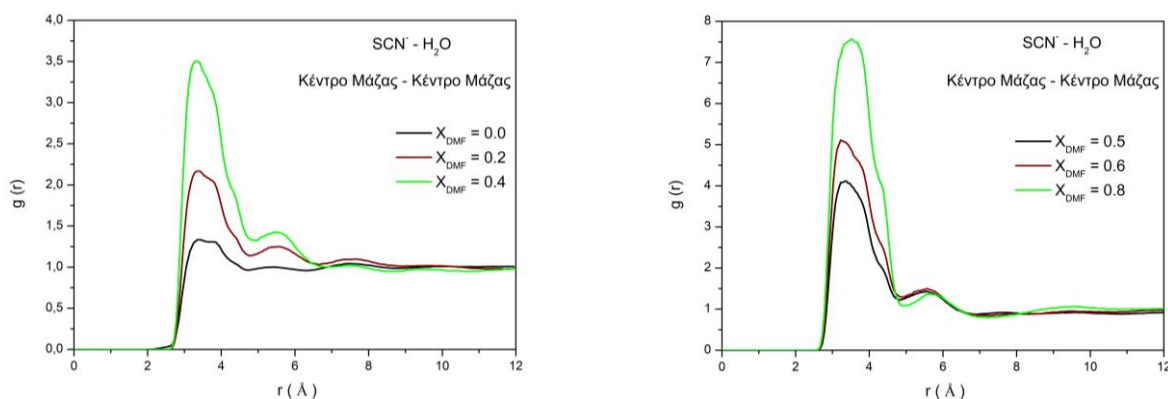
Οι συναρτήσεις ακτινικής κατανομής διαφόρων ζευγών κέντρων μάζας και διαφόρων κέντρων αλληλεπίδρασης υπολογίστηκαν μέσω προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής στο κανονικό στατιστικό σύνολο. Οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν για 10 ns, ήτοι 10 εκατομμύρια χρονικά βήματα (το χρονικό βήμα ορίστηκε ίσο με 1 fs = 0.001 ps) στα εξής γραμμομοριακά κλάσματα: 0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0. Για την εξισορρόπηση του συστήματος διεξήχθησαν, αρχικά, προσομοιώσεις για 10 ns, ήτοι 10 εκατομμύρια χρονικά βήματα (το χρονικό βήμα ορίστηκε ίσο με 1 fs = 0.001 ps) στο ισόθερμο – ισοβαρές στατιστικό σύνολο και, έπειτα, προσομοιώσεις για 2 ns, ήτοι

2 εκατομμύρια χρονικά βήματα (το χρονικό βήμα ορίστηκε ίσο με $1 \text{ fs} = 0.001 \text{ ps}$) στο κανονικό στατιστικό σύνολο. Οι προσομοιώσεις διεξήχθησαν σε θερμοκρασία 298.15 K . Η σφαίρα αποκοπής δυναμικού ορίστηκε στα $12 \text{ \AA}$. Ο συνολικός αριθμός των μορίων του συστήματος ήταν σε όλες τις προσομοιώσεις 500 μόρια (και ένα ανιόν). Το πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν το DL_POLY_CLASSIC και η αρχική απεικόνιση του συστήματος έγινε μέσω του προγράμματος PACKMOL.

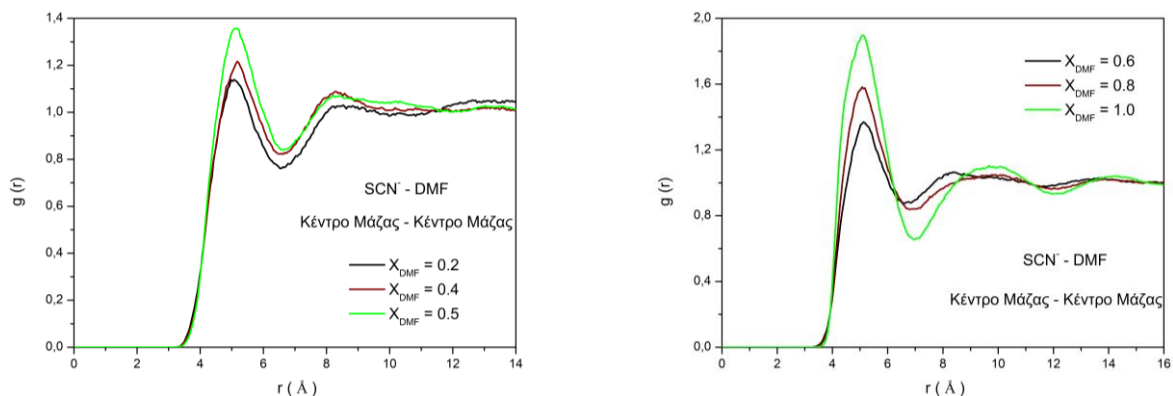
Οι εξισώσεις κίνησης των άκαμπτων μορίων επιλύθηκαν μέσω του αλγορίθμου NVTQ_H1. Η θερμοκρασία διατηρήθηκε σταθερή μέσω του θερμοστάτη Nose – Hoover. Ο χρόνος χαλάρωσης τ_T του θερμοστάτη ορίστηκε ίσος με 0.2 ps .

Κάθε 20 χρονικά βήματα (ήτοι $20 \text{ fs} = 0.02 \text{ ps}$) η απεικόνιση του συστήματος αποθηκευόταν σε ένα αρχείο τροχιάς. Σε κάθε στιγμιότυπο υπολογιζόταν η απόσταση κάθε ζεύγους κέντρων μάζας κάθε ζεύγους κέντρων αλληλεπίδρασης. Αυτό που προκύπτει τελικά είναι ένα ιστόγραμμα, δηλαδή, υπολογίζεται ο αριθμός των ζευγών που βρίσκονται από r έως $r + \delta r$, από $r + \delta r$ έως $r + 2 \cdot \delta r$, από $r + 2 \cdot \delta r$ έως $r + 3 \cdot \delta r$ και ούτω καθεξής. Στο τέλος, τα αποτελέσματα κανονικοποιούνται ώστε σε μεγάλες αποστάσεις να προκύπτει $g(r) \cong 1$.

Από τις εικόνες 4.2 και 4.3 προκύπτει ότι τα θειοκυανικά ανιόντα προτιμούν να αλληλεπιδρούν με μόρια νερού παρά με μόρια DMF. Αυτό προκύπτει από το γεγονός πως οι κορυφές (τα μέγιστα) των συναρτήσεων ακτινικής κατανομής των ζευγών $\text{SCN}^- - \text{Νερό}$ εμφανίζουν μεγαλύτερη ένταση σε σχέση με τις αντίστοιχες κορυφές των συναρτήσεων ακτινικής κατανομής των ζευγών $\text{SCN}^- - \text{DMF}$. Επιπλέον, τα ελάχιστα των πρώτων συναρτήσεων εμφανίζονται σε μικρότερες αποστάσεις σε σχέση με τα ελάχιστα των δευτέρων. Άρα, τα μόρια του νερού βρίσκονται πλησιέστερα στα θειοκυανικά ανιόντα και όπως θα φανερωθεί παρακάτω αυτό είναι απότοκο του σχηματισμού δεσμών υδρογόνου.

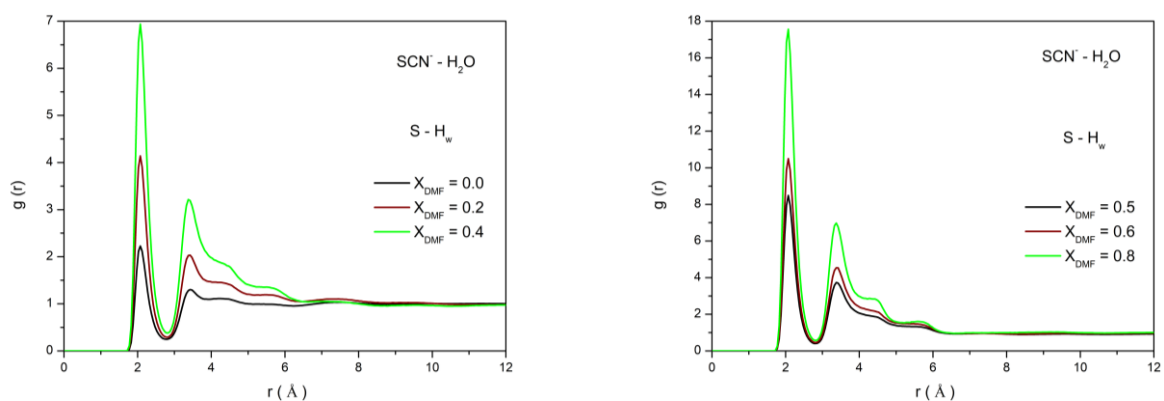


Εικόνα 4.2: Η συνάρτηση ακτινικής κατανομής του ζεύγους των κέντρων μάζας ενός θειοκυανικού ανιόντος και ενός μορίου νερού.

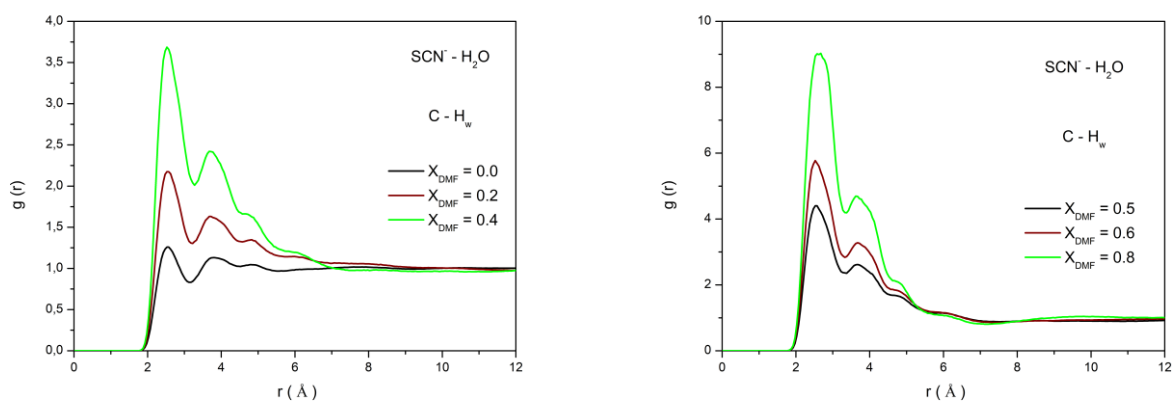


Εικόνα 4.3: Η συνάρτηση ακτινικής κατανομής του ζεύγους των κέντρων μάζας ενός θειοκυανικού ανιόντος και ενός μορίου DMF.

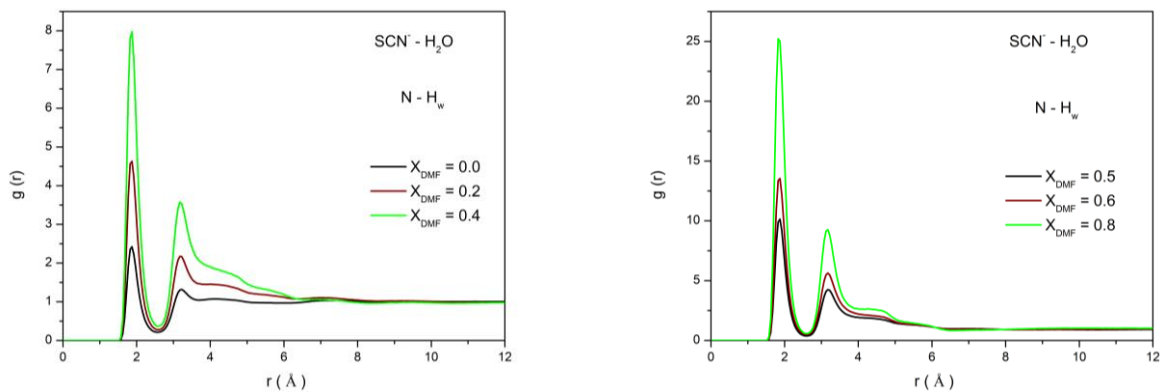
Στις εικόνες 4.4 έως 4.6 απεικονίζονται οι συναρτήσεις ακτινικής κατανομής των ζευγών κέντρων αλληλεπίδρασης του θειοκυανικού ανιόντος με το υδρογόνο του νερού. Οι εντάσεις των κορυφών καταδεικνύουν ότι το υδρογόνο του νερού αλληλεπιδρά κυρίως με το άζωτο του θειοκυανικού ανιόντος, δευτερευόντως με το θείο και λιγότερο με τον άνθρακα. Και στις τρεις περιπτώσεις οι αύξηση του γραμμομοριακού κλάσματος του DMF οδηγεί στη συγκέντρωση μορίων νερού γύρω από το θειοκυανικό ανιόν.



Εικόνα 4.4: Η συνάρτηση ακτινικής κατανομής του ζεύγους των κέντρων αλληλεπίδρασης του θείου του θειοκυανικού ανιόντος και του υδρογόνου ενός μορίου νερού.

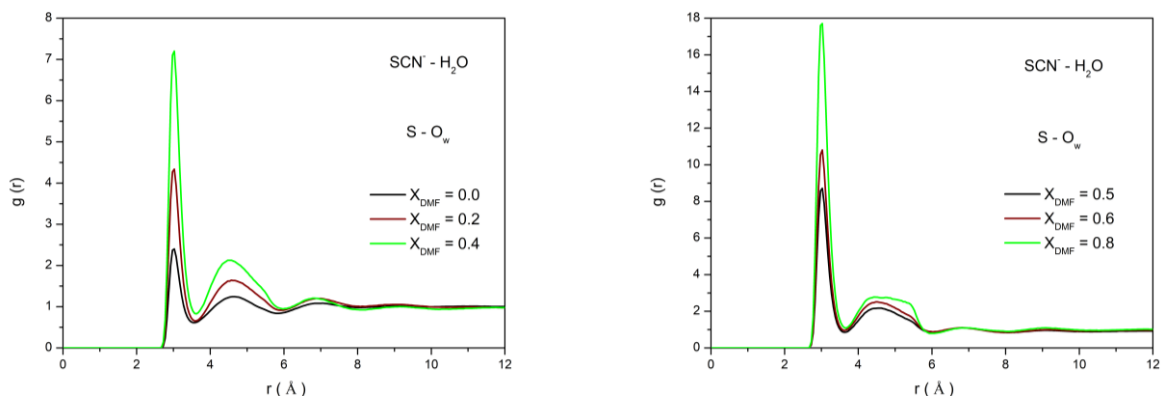


Εικόνα 4.5: Η συνάρτηση ακτινικής κατανομής του ζεύγους των κέντρων αλληλεπίδρασης του άνθρακα του θειοκυανικού ανιόντος και του υδρογόνου ενός μορίου νερού.

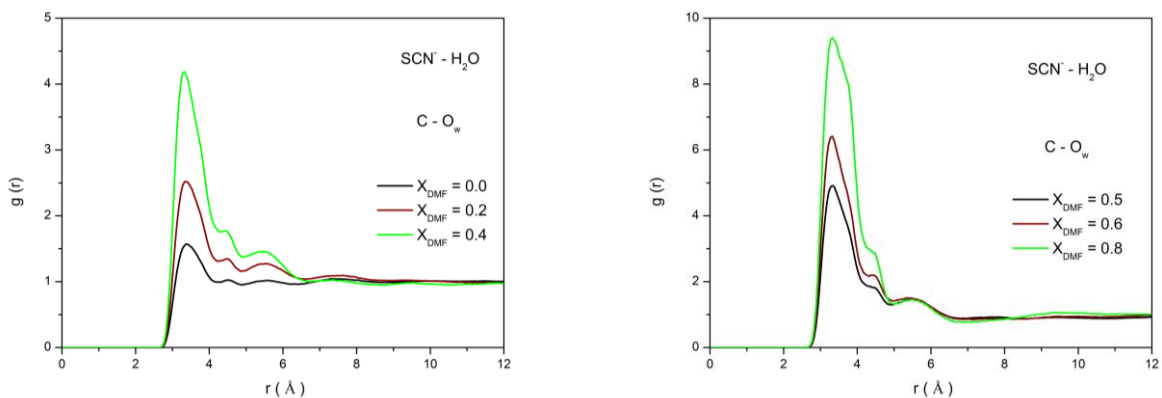


Εικόνα 4.6: Η συνάρτηση ακτινικής κατανομής του ζεύγους των κέντρων αλληλεπίδρασης του αζώτου του θειοκυανικού ανιόντος και του υδρογόνου ενός μορίου νερού.

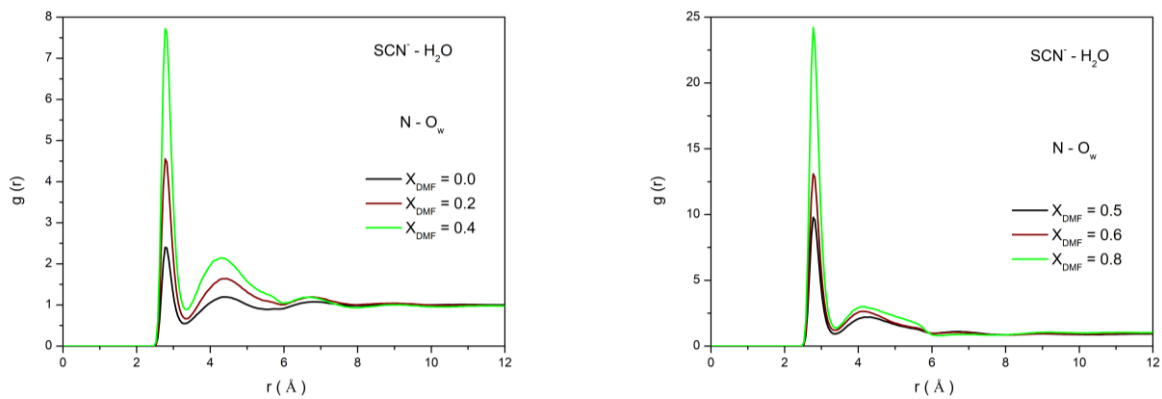
Η προτίμηση του θειοκυανικού ανιόντος να επιδιαλυτώνεται από μόρια νερού επιβεβαιώνεται και από τις συναρτήσεις ακτινικής κατανομής των ζευγών κέντρων αλληλεπίδρασης του θειοκυανικού ανιόντος με το οξυγόνο του νερού (εικόνες 4.7 έως 4.9). Αυτό που, επίσης, επιβεβαιώνεται είναι ότι το νερό πλησιάζει το θειοκυανικό ανιόν μέσω των υδρογόνων του αφού τα ελάχιστα των εικόνων 4.7 έως 4.9 βρίσκονται σε μεγαλύτερες αποστάσεις σε σχέση με τα ελάχιστα στις εικόνες 4.4 έως 4.6. Επιπλέον, στη συνάρτηση ακτινικής κατανομής CT-OW παρουσιάζεται ένας ώμος πριν το πρώτο ελάχιστο.



Εικόνα 4.7: Η συνάρτηση ακτινικής κατανομής του ζεύγους των κέντρων αλληλεπίδρασης του θείου του θειοκυανικού ανιόντος και του οξυγόνου ενός μορίου νερού.

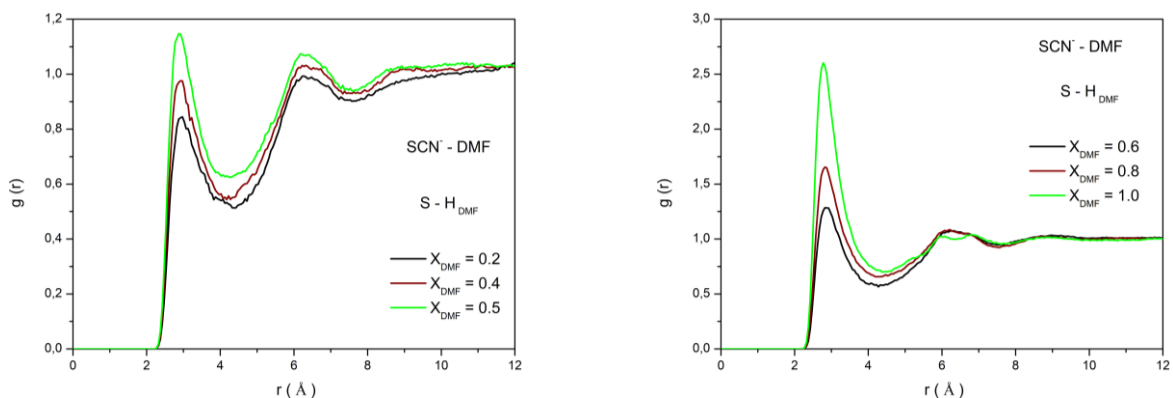


Εικόνα 4.8: Η συνάρτηση ακτινικής κατανομής του ζεύγους των κέντρων αλληλεπίδρασης του άνθρακα του θειοκυανικού ανιόντος και του οξυγόνου ενός μορίου νερού.

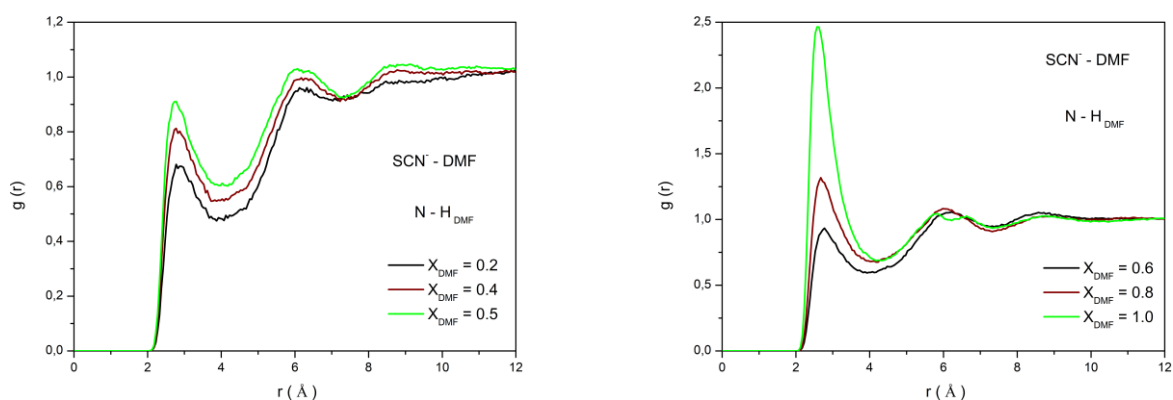


Εικόνα 4.9: Η συνάρτηση ακτινικής κατανομής του ζεύγους των κέντρων αλληλεπίδρασης του αζώτου του θειοκυανικού ανιόντος και του οξυγόνου ενός μορίου νερού.

Το υδρογόνο του νερού δείχνει μία προτίμηση στην αλληλεπίδραση με το άζωτο του θειοκυανικού ανιόντος. Αυτό δεν συμβαίνει, όμως και με το υδρογόνο του DMF, το οποίο, φαίνεται να έχει ελαφρά προτίμηση στην αλληλεπίδραση με το θείο του θειοκυανικού ανιόντος σε σχέση με το άζωτο. Η ένταση του πρώτου μεγίστου είναι πιο μεγάλη στη συνάρτηση ST-HW και το πρώτο ελάχιστο βρίσκεται σε μικρότερες αποστάσεις στη συνάρτηση NT-HW.

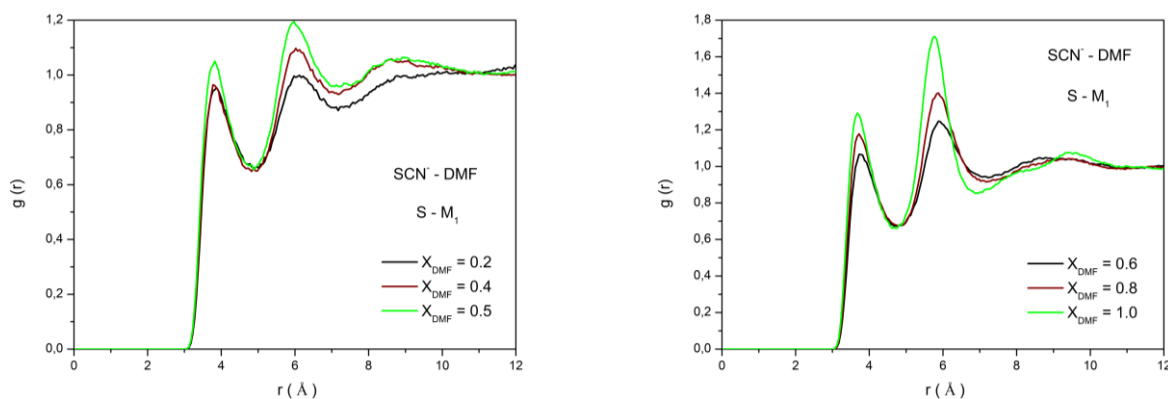


Εικόνα 4.10: Η συνάρτηση ακτινικής κατανομής του ζεύγους των κέντρων αλληλεπίδρασης του θείου του θειοκυανικού ανιόντος και του υδρογόνου ενός μορίου DMF.

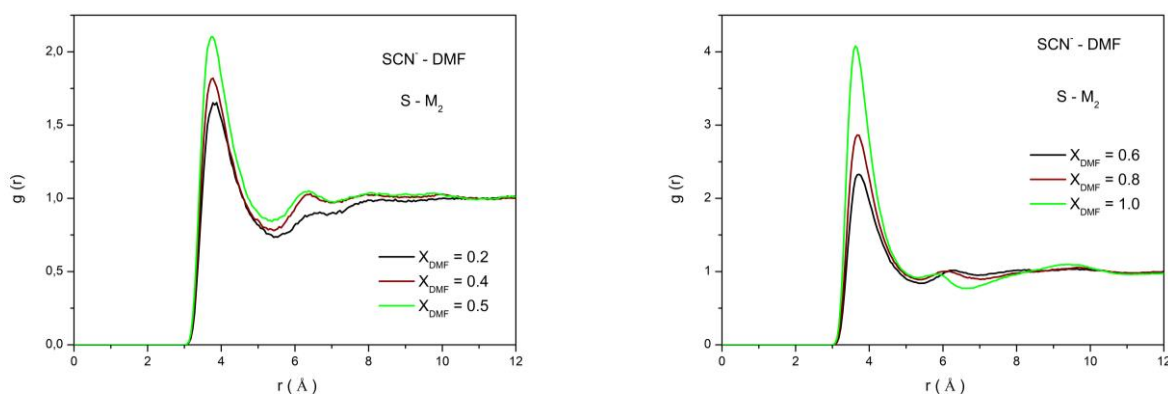


Εικόνα 4.11: Η συνάρτηση ακτινικής κατανομής του ζεύγους των κέντρων αλληλεπίδρασης του αζώτου του θειοκυανικού ανιόντος και του υδρογόνου ενός μορίου DMF.

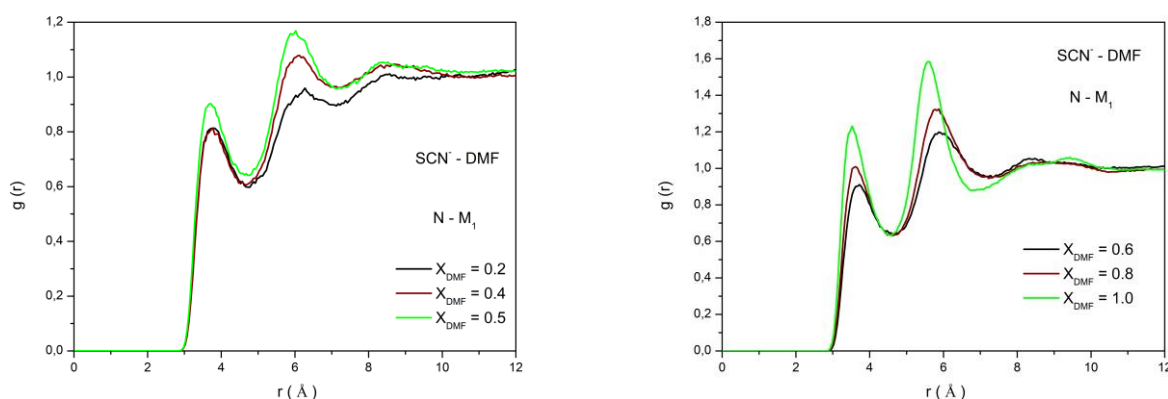
Η συνάρτηση ακτινικής κατανομής του ζεύγους ST-M1 παρουσιάζει δύο μέγιστα εκ των οποίων το δεύτερο εμφανίζει μεγαλύτερη ένταση (εικόνα 4.12). Επίσης, η ένταση του μεγίστου της συνάρτησης ST-M2 (εικόνα 4.13) είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τη συνάρτηση ST-M1 (πιθανότατα, επειδή, το M2 βρίσκεται σε θέση cis ως προς το υδρογόνο). Η συνάρτηση ST-M2 εμφανίζει, μόνο, ένα μέγιστο και όχι δύο. Η ίδια τάση ακολουθείται και στις συναρτήσεις NT-M1 και NT-M2 (εικόνες 4.14 και 4.15).



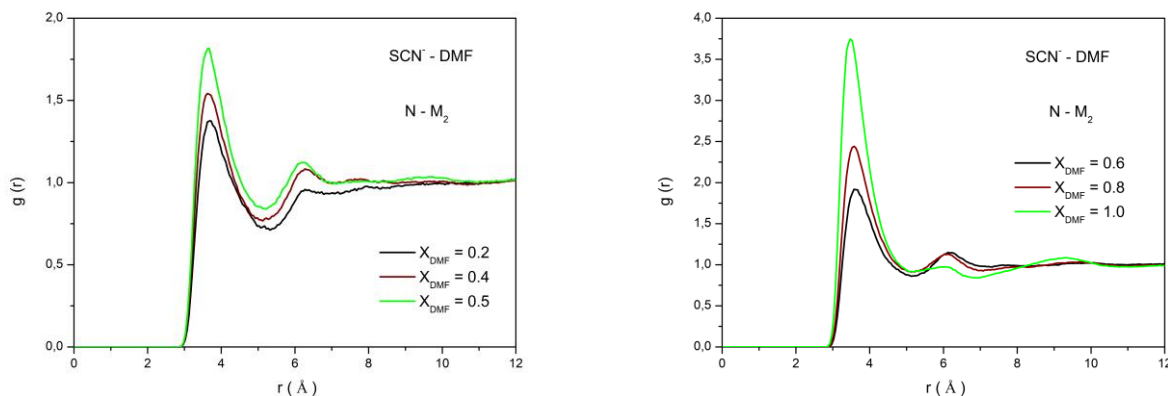
Εικόνα 4.12: Η συνάρτηση ακτινικής κατανομής του ζεύγους των κέντρων αλληλεπίδρασης του θείου του θειοκυανικού ανιόντος και του μεθυλίου (M1) ενός μορίου DMF.



Εικόνα 4.13: Η συνάρτηση ακτινικής κατανομής του ζεύγους των κέντρων αλληλεπίδρασης του θείου του θειοκυανικού ανιόντος και του μεθυλίου (M2) ενός μορίου DMF.



Εικόνα 4.14: Η συνάρτηση ακτινικής κατανομής του ζεύγους των κέντρων αλληλεπίδρασης του αζώτου του θειοκυανικού ανιόντος και του μεθυλίου (M1) ενός μορίου DMF.



Εικόνα 4.15: Η συνάρτηση ακτινικής κατανομής του ζεύγους των κέντρων αλληλεπίδρασης του αζώτου του θειοκυανικού ανιόντος και του μεθυλίου (M_2) ενός μορίου DMF.

4.3.2 – Ανάλυση δεσμών υδρογόνου

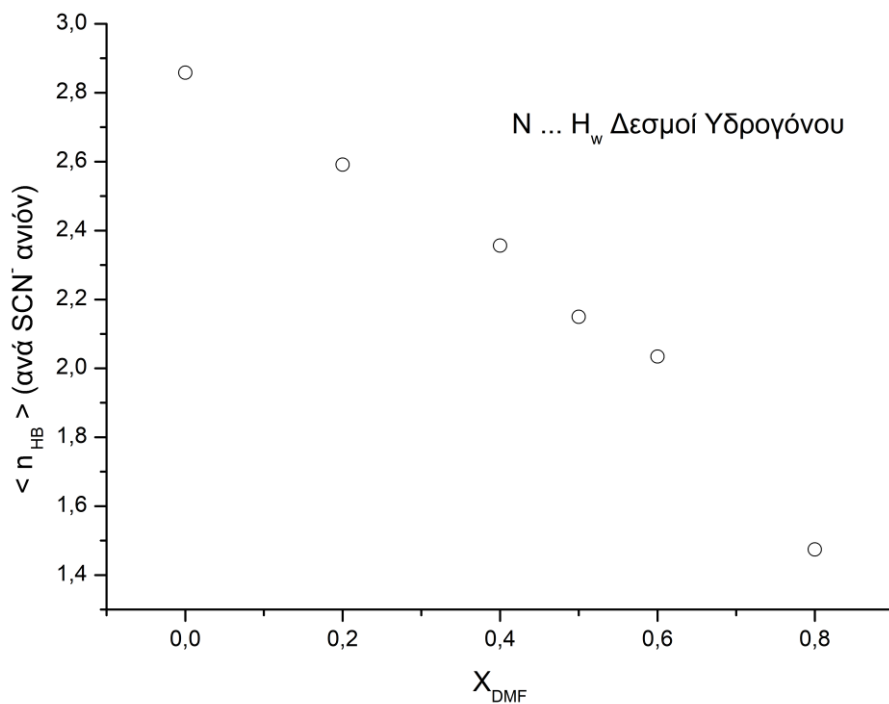
Η ανάλυση των δεσμών υδρογόνου που σχηματίζει το άζωτο του θειοκυανικού ανιόντος με το υδρογόνο του νερού έγινε μέσω των σετ προσομοιώσεων που περιγράφηκαν στην ενότητα 4.3.1.

Το άζωτο του θειοκυανικού ανιόντος (δέκτης) σχηματίζει δεσμό υδρογόνου με το υδρογόνο του νερού (δότης) όταν:

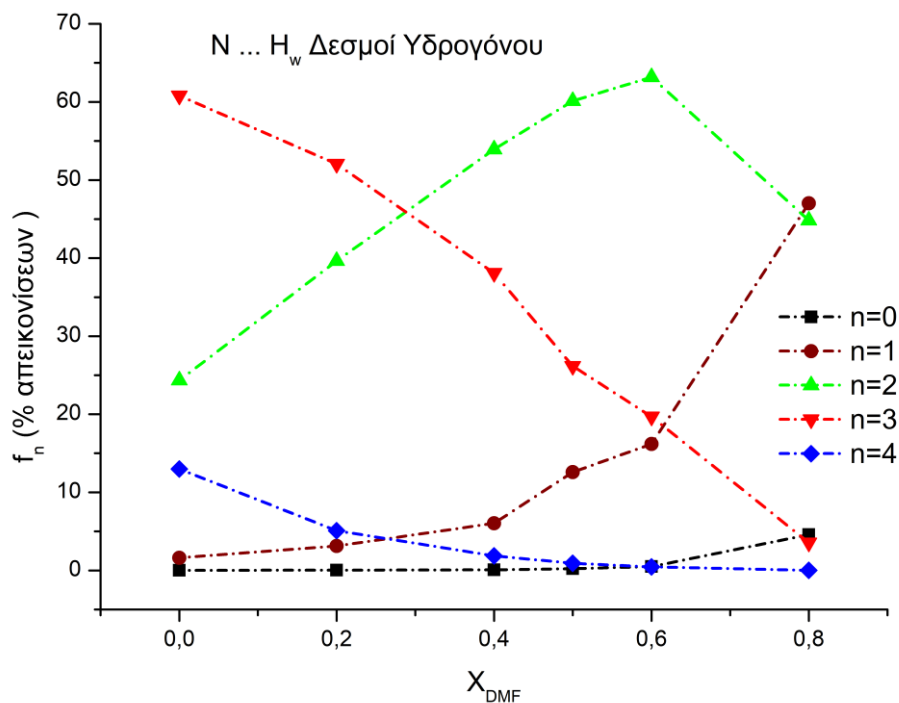
- Η απόσταση του αζώτου του θειοκυανικού ανιόντος και του υδρογόνου του νερού είναι μικρότερη από 2.6 Å
- Η απόσταση του αζώτου του θειοκυανικού ανιόντος και του οξυγόνου του νερού είναι μικρότερη από 3.3 Å
- Η γωνία OW-HW-NT είναι μικρότερη από 30 μοίρες

Από την εικόνα 4.16 γίνεται σαφές ότι στις πλούσιες σε DMF περιοχές ο μέσος αριθμός δεσμών υδρογόνου ελαττώνεται αισθητά. Συγκεκριμένα, ο μέσος αριθμός των δεσμών υδρογόνου όταν $X_{DMF} = 0.8$ αντιστοιχεί στο ήμισυ του μέσου αριθμού δεσμών υδρογόνου στο καθαρό νερό ($X_{DMF} = 0.0$). Με περαιτέρω ανάλυση (εικόνα 4.17) προκύπτει ότι το άζωτο του θειοκυανικού ανιόντος προτιμά να σχηματίζει:

- 3 δεσμούς υδρογόνου με το υδρογόνο του νερού όταν $X_{DMF} \leq 0.3$
- 2 δεσμούς υδρογόνου με το υδρογόνο του νερού όταν $0.3 \leq X_{DMF} \leq 0.8$
- 1 δεσμό υδρογόνου με το υδρογόνο του νερού όταν $X_{DMF} \geq 0.8$



Εικόνα 4.16: Ο μέσος όρος των δεσμών υδρογόνου που σχηματίζει το άζωτο του θειοκυανικού ανιόντος (δέκτης) με το υδρογόνο του νερού (δότης).

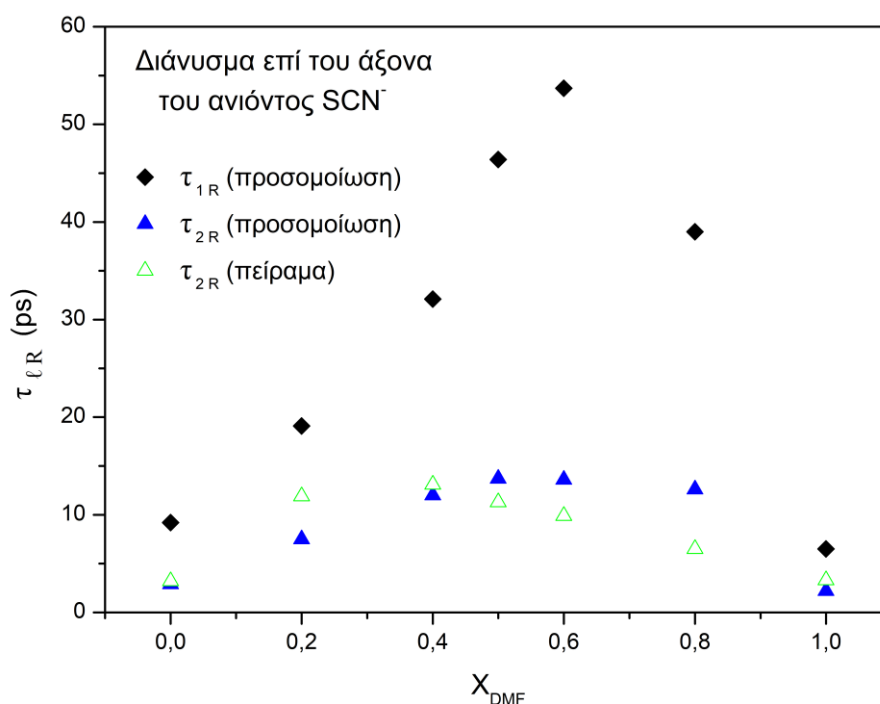


Εικόνα 4.17: Το ποσοστό των απεικονίσεων στις οποίες σχηματίζονται 0,1,2,3 ή 4 δεσμοί υδρογόνου μεταξύ του αζώτου του θειοκυανικού ανιόντος (δέκτης) και του υδρογόνου του νερού (δότης).

4.3.3 – Δυναμική επαναπροσανατολισμού του άξονα του γραμμικού θειοκυανικού ανιόντος

Η δυναμική επαναπροσανατολισμού του άξονα του γραμμικού θειοκυανικού ανιόντος μελετήθηκε με τα σετ προσομοιώσεων που περιγράφηκαν στην ενότητα 4.3.1.

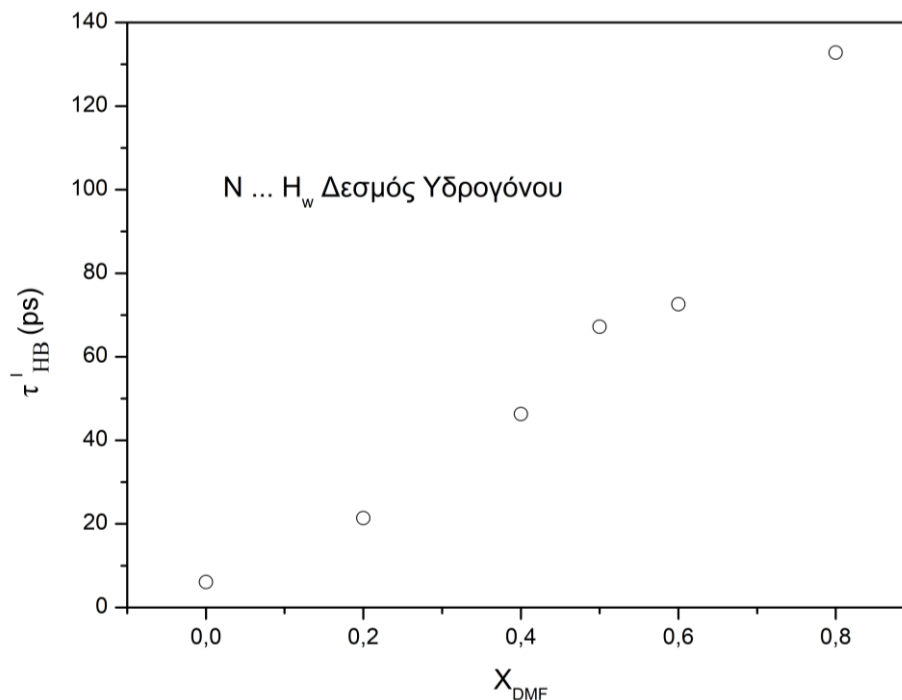
Διαπιστώνεται πολύ καλή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα της Bai και των συνεργατών της [53]. Στη συνάρτηση $\tau_{1R} = f(X_{DMF})$ παρατηρείται μέγιστο στο $X_{DMF} = 0.6$. Παρατηρείται, επίσης, ότι η συνάρτηση $\tau_{2R} = f(X_{DMF})$ παραμένει σχεδόν σταθερή όταν $0.5 \leq X_{DMF} \leq 0.8$.



Εικόνα 4.18: Οι χρόνοι επαναπροσανατολισμού τ_{1R} και τ_{2R} του διανύσματος του άξονα του γραμμικού θειοκυανικού ανιόντος ως συνάρτηση του γραμμομοριακού κλάσματος του DMF.

4.3.4 – Δυναμική δεσμών υδρογόνου

Η δυναμική των δεσμών υδρογόνου μεταξύ του αζώτου του θειοκυανικού ανιόντος και του υδρογόνου του νερού μελετήθηκε με τα σετ προσομοιώσεων που περιγράφηκαν στην ενότητα 4.3.1. Παιρατείται ότι οι διαλείποντες χρόνοι τ_{HB}^l αυξάνονται με την αύξηση του γραμμομοριακού κλάσματος του DMF.



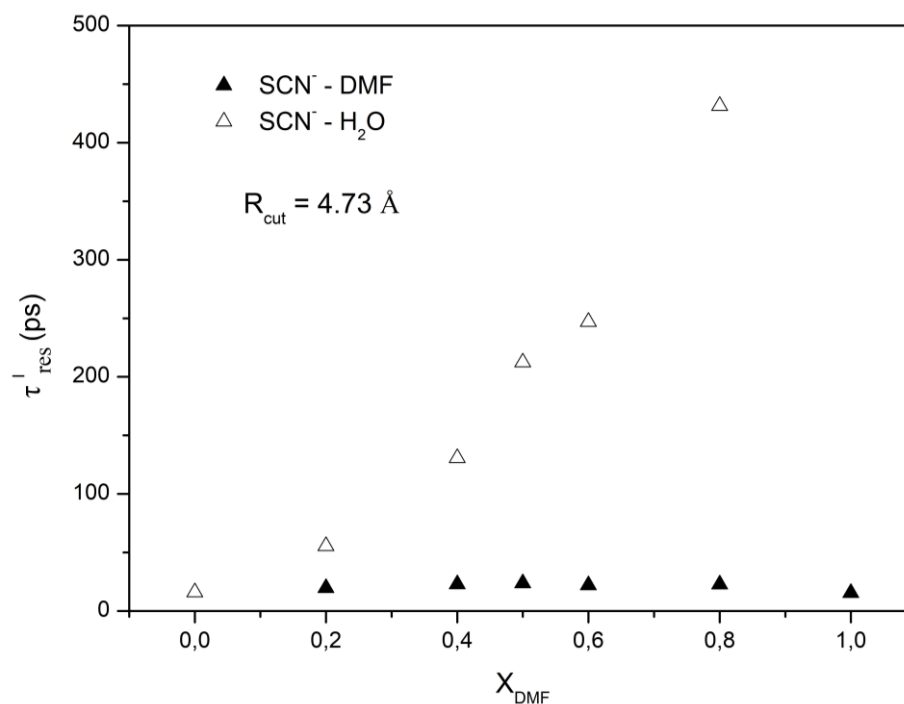
Εικόνα 4.19: Ο διαλείπων χρόνος των δεσμών υδρογόνου μεταξύ του αζώτου του θειοκυανικού ανιόντος και του υδρογόνου του νερού ως συνάρτηση του γραμμομοριακού κλάσματος του DMF.

4.3.5 – Δυναμική παραμονής σε σφαίρα επιδιαλύτωσης

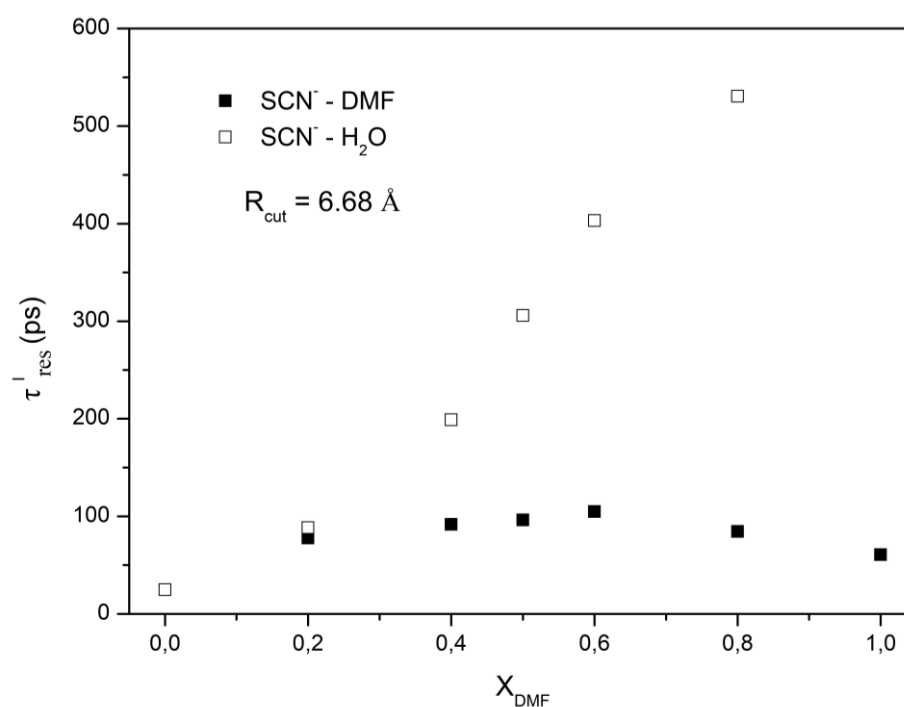
Η δυναμική παραμονής των μορίων του DMF και του νερού στη σφαίρα επιδιαλύτωσης των θειοκυανικών ανιόντων μελετήθηκε με τα σετ προσομοιώσεων που περιγράφηκαν στην ενότητα 4.3.1. Για τη δυναμική παραμονής των μορίων του DMF και του νερού στη σφαίρα επιδιαλύτωσης των θειοκυανικών ανιόντων, χρησιμοποιήθηκαν δύο ακτίνες αποκοπής: μία στα 4.73 Å και μία στα 6.68 Å. Η πρώτη αντιστοιχεί στο πρώτο ελάχιστο της συνάρτησης ακτινικής κατανομής του ζεύγους του κέντρου μάζας SCN^- – Νερό και η δεύτερη αντιστοιχεί στο πρώτο ελάχιστο της συνάρτησης ακτινικής κατανομής του ζεύγους του κέντρου μάζας SCN^- – DMF.

Παρατηρείται ότι ο χρόνος παραμονής – και δη ο διαλείπων χρόνος παραμονής – στην σφαίρα επιδιαλύτωσης που δημιουργείται από τα μόρια του DMF σε απόσταση 4.73 Å γύρω από τα θειοκυανικά ανιόντα παραμένει πρακτικά αμετάβλητος ως προς την γραμμομοριακή σύσταση του μίγματος. Αντίθετα, ο χρόνος παραμονής στην σφαίρα επιδιαλύτωσης που δημιουργείται από τα μόρια του νερού σε απόσταση 4.73 Å γύρω από τα θειοκυανικά ανιόντα αυξάνεται με την αύξηση του X_{DMF} . Δηλαδή, όσο λιγότερα είναι τα μόρια του νερού (ήτοι όσο αυξάνεται το γραμμομοριακό κλάσμα του DMF), τόσο περισσότερο χρόνο παραμένουν στη σφαίρα επιδιαλύτωσης των θειοκυανικών ανιόντων (εικόνα 4.20).

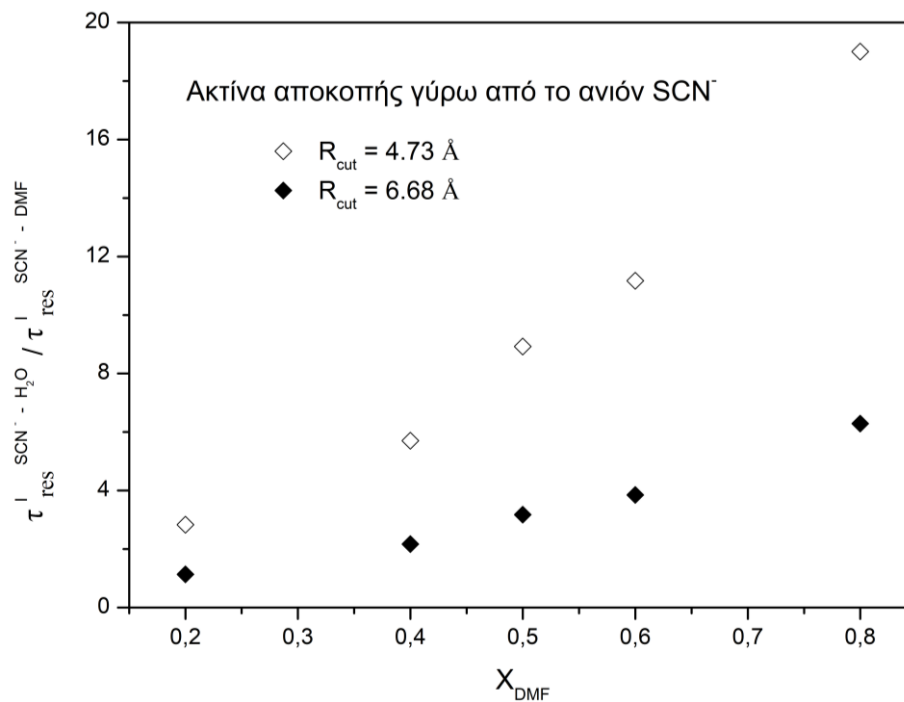
Στη σφαίρα επιδιαλύτωσης που δημιουργείται από τα μόρια του DMF σε απόσταση 6.68 Å γύρω από τα θειοκυανικά ανιόντα παρατηρείται ότι ο διαλείπων χρόνος παραμονής λαμβάνει τη μέγιστη τιμή του όταν $X_{\text{DMF}} = 0.6$. Επίσης, όταν $X_{\text{DMF}} = 0.2$ οι χρόνοι παραμονής των μορίων του DMF και των μορίων του νερού στη σφαίρα επιδιαλύτωσης των θειοκυανικών ανιόντων είναι συγκρίσιμοι.



Εικόνα 4.20: Ο διαλείπων χρόνος παραμονής τ_{res}^I ως συνάρτηση του γραμμομοριακού κλάσματος του DMF (ακτίνα αποκοπής 4.73 Å).



Εικόνα 4.21: Ο διαλείπων χρόνος παραμονής τ_{res}^I ως συνάρτηση του γραμμομοριακού κλάσματος του DMF (ακτίνα αποκοπής 6.68 Å).



Εικόνα 4.22: Ο λόγος $\tau_{res}^I SCN^- - Water / \tau_{res}^I SCN^- - DMF$.

Τέλος, αν υπήρχε μία εικόνα που θα μπορούσε να συνοψίσει την τάση των μορίων του νερού να επιδιαλυτώνουν το θειοκυανικό ανιόν είναι η εικόνα 4.22. Μέσω αυτής διαπιστώνεται ότι στη σφαίρα επιδιαλύτωσης που αντιστοιχεί στο πρώτο ελάχιστο της συνάρτησης ακτινικής κατανομής του ζεύγους SCN^- —Νερό τα μόρια του νερού εντοπίζονται εντός της για χρόνους παραμονής πολλαπλάσιους σε σχέση με τους αντίστοιχους χρόνους παραμονής του DMF. Μάλιστα, αυτή η τάση γίνεται ισχυρότερη όσο αυξάνεται το γραμμομοριακό κλάσμα του DMF. Με λίγα λόγια, τα μόρια του νερού προτιμούν να επιδιαλυτώνουν το θειοκυανικό ανιόν και η παραμονή τους στη σφαίρα επιδιαλύτωσης γίνεται τόσο μεγαλύτερη όσο μικρότερη είναι η ποσότητα του νερού στο μίγμα. Ακόμα και στη σφαίρα επιδιαλύτωσης που αντιστοιχεί στο πρώτο ελάχιστο της συνάρτησης ακτινικής κατανομής του ζεύγους SCN^- —DMF οι χρόνοι παραμονής των μορίων του νερού στη σφαίρα επιδιαλύτωσης του θειοκυανικού ανιόντος είναι αρκετά μεγαλύτεροι συγκριτικά με τους αντίστοιχους χρόνους που αφορούν το DMF.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Από τα δύο προηγούμενα κεφάλαια προκύπτουν κάποια αβίαστα συμπεράσματα. Καταρχάς, η προσθήκη N,N-Διμεθυλοφορμαμίδιου στο νερό οδηγεί στη διάλυση του δικτύου των δεσμών υδρογόνου του νερού και γενικότερα στην ελάττωση των δεσμών υδρογόνου που σχηματίζουν τα μόρια νερού. Το νερό λειτουργεί, κυρίως, ως δότης δεσμού υδρογόνου και σπανιότερα ως δέκτης δεσμών υδρογόνου. Με το N,N-Διμεθυλοφορμαμίδιο σχηματίζει ως δότης, συνήθως, ένα δεσμό υδρογόνου (το ποσοστό των μορίων νερού που σχηματίζει ένα δεσμό υδρογόνου με το DMF γίνεται μέγιστο όταν το μίγμα είναι ισομοριακό). Στην πλούσια σε N,N-Διμεθυλοφορμαμίδιο περιοχή το νερό σχηματίζει δεσμό υδρογόνου με το N,N-Διμεθυλοφορμαμίδιο παρέχοντας και τα δύο υδρογόνα του.

Όλα τα διανύσματα των ενδομοριακών αξόνων του N,N-Διμεθυλοφορμαμίδιου περιστρέφονται βραδύτερα στο $X_{DMF} = 0.4$. Αντίστοιχα, αυτό για το διάνυσμα OW-HW του νερού γίνεται στο $X_{DMF} = 0.5$. Στην πλούσια σε N,N-Διμεθυλοφορμαμίδιο περιοχή και στην πλούσια σε νερό περιοχή τα διανύσματα των ενδομοριακών αξόνων των μορίων περιστρέφονται με ταχύτερους ρυθμούς. Το ίδιο συμβαίνει και με την αυτοδιάχυση των δύο μορίων που εμφανίζει την ελάχιστη τιμή της (ήτοι τα μόρια διαχέονται λιγότερο) στο $X_{DMF} = 0.4$ για το N,N-Διμεθυλοφορμαμίδιο και στο $X_{DMF} = 0.5$ για το νερό. Στην πλούσια σε N,N-Διμεθυλοφορμαμίδιο περιοχή και στην πλούσια σε νερό περιοχή τα μόρια διαχέονται περισσότερο.

Το θειοκυανικό ανιόν επιδιαλυτώνεται κατά βάση από μόρια νερού. Ο χρόνος παραμονής στη σφαίρα των μορίων του νερού είναι σημαντικά μεγαλύτερος σε σχέση με το χρόνο παραμονής στη σφαίρα των μορίων του DMF. Το θειοκυανικό ανιόν αλληλεπιδρά με το νερό, κατά βάση, μέσω δεσμών υδρογόνου που σχηματίζονται μεταξύ του αζώτου του θειοκυανικού ανιόντος και του υδρογόνου του νερού. Δηλαδή, στη σφαίρα γύρω από το θειοκυανικό, τα νερά είναι διατεταγμένα έτσι ώστε τα υδρογόνα να βρίσκονται προς το εσωτερικό της σφαίρας και τα οξυγόνα προς το εξωτερικό της σφαίρας. Τέλος, ο επαναπροσανατολισμός του διανύσματος του άξονα του θειοκυανικού ανιόντος γίνεται βραδύτερος όταν το μίγμα N,N-Διμεθυλοφορμαμίδιου – Νερού είναι (περίπου) ισομοριακό.

Όλα τα προηγούμενα αποτελέσματα μπορούν να αποτελέσουν το έναυσμα για την συστηματική μελέτη και άλλων μιγμάτων αμιδίων με το νερό και τη σύγκριση τους. Επίσης, ενδιαφέρον παρουσιάζει η συστηματική μελέτη της επιδιαλύτωσης και άλλων ιόντων (πέρα του θειοκυανικού ανιόντος).

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Barker J. A. & Henderson D. (1976). What is “liquid”? Understanding the states of matter. *Reviews of Modern Physics*, 48(4), 587–671.
DOI: 10.1103/revmodphys.48.587
- [2] Balucani U. & Zappo M. (1994).
ISBN-13: 978-0198517399
- [3] Samios J. (2004). *Novel Approaches to the Structure and Dynamics of Liquids: Experiments, Theories and Simulations*. NATO Science Series. Series II: Mathematics, Physics and Chemistry- Vol. 133
DOI: 10.1007/978-1-4020-2384-2
- [4] Ross-Murphy, S. B. (1977). *Dynamic Light Scattering*. B. J. Berne and R. Pecora, John Wiley, New York, 1976, pp. 376. Price £16.50. *British Polymer Journal*, 9(2), 177–177.
DOI: 10.1002/pi.4980090216
- [5] Fischer, H. E., Barnes, A. C., & Salmon, P. S. (2005). Neutron and x-ray diffraction studies of liquids and glasses. *Reports on Progress in Physics*, 69(1), 233–299.
DOI: 10.1088/0034-4885/69/1/r05
- [6] Bakker, H. J., & Skinner, J. L. (2010). Vibrational Spectroscopy as a Probe of Structure and Dynamics in Liquid Water. *Chemical Reviews*, 110(3), 1498–1517.
DOI: 10.1021/cr9001879
- [7] Soddemann T. (2001). *Non-equilibrium molecular dynamics study of an amphiphilic model system* (Doctoral dissertation, Mainz, Univ., Diss., 2001).
DOI: 10.25358/openscience-1079
- [8] Kalampounias A. G. & Mylona - Kosma A. (2018).
ISBN: 978-960-266-473-5
- [9] McQuarrie D.A. (2000)
ISBN-13: 978-1891389153
- [10] J. W. Gibbs (1902).
ISBN-13: 978-1164630784
- [11] Lorentz H. A. (1881). "Ueber die Anwendung des Satzes vom Virial in der kinetischen Theorie der Gase". *Annalen der Physik*. 248 (1): 127–136.
DOI: 10.1002/andp.18812480110
- [12] Berthelot D. (1898).
- [13] Skarmoutsos I. (2006). *Theoretical – Computational investigation of the influence of thermodynamic parameters on the macroscopic, structural and dynamic properties of supercritical molecular systems – PhD Thesis*.
DOI: 10.12681/eadd/20859
- [14] Ciccotti G., Dellago C. & Ferrario M. (2002). Molecular simulations: past, present, and future (a Topical Issue in EPJB). *Eur. Phys. J. B* 95, 3.
DOI: 10.1140/epjb/s10051-021-00249-x
- [15] Guala F. (2002). Models, Simulations, and Experiments. *Model-Based Reasoning*, 59–74.
DOI: 10.1007/978-1-4615-0605-8_4
- [16] Lehtola S., Blockhuys F. & Van Alsenoy C. V. (2020). An Overview of Self-Consistent Field Calculations Within Finite Basis Sets. *Molecules*, 25(5), 1218.
DOI: 10.3390/molecules25051218

- [17] Magalhães A. L. (2014). Gaussian-Type Orbitals versus Slater-Type Orbitals: A Comparison. *Journal of Chemical Education*, 91(12), 2124–2127.
DOI: 10.1021/ed500437a
- [18] Laasonen K., Pasquarello A., Car R., Lee C. & Vanderbilt D. (1993). Car-Parrinello molecular dynamics with Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials. *Physical Review B*, 47(16), 10142–10153.
DOI: 10.1103/physrevb.47.10142
- [19] Iftimie R., Minary P. & Tuckerman, M. E. (2005). Ab initio molecular dynamics: Concepts, recent developments, and future trends. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(19), 6654–6659.
DOI: 10.1073/pnas.0500193102
- [20] Maximiano P., Durães L. & Simões P. N. (2019). An overview of multiscale molecular modelling and simulation of silica aerogels. *Industrial & Engineering Chemistry Research*.
DOI: 10.1021/acs.iecr.9b03781
- [21] Born M., & Oppenheimer R. (1927). Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen Der Physik*, 389(20), 457–484.
DOI: 10.1002/andp.19273892002
- [22] Car R., & Parrinello M. (1985). Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. *Physical Review Letters*, 55(22), 2471–2474.
DOI: 10.1103/physrevlett.55.2471
- [23] Koči L., Ahuja R. & Belonoshko, A. B. (2008). Ab initio and classical molecular dynamics calculations of the high-pressure melting of Ne. *Journal of Physics: Conference Series*, 121(1), 012005.
DOI: 10.1088/1742-6596/121/1/012005
- [24] Wang W., Xu M., Cai C., Miller B. K., Smidt T., Wang Y., Tang J. & Gómez-Bombarelli R. (2022). Generative coarse-graining of molecular conformations.
DOI: 10.48550/arXiv.2201.12176
- [25] Wang Y., Noid W. G., Liu P. & Voth, G. A. (2009). Effective force coarse-graining. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(12), 2002.
DOI: 1039/b819182d
- [26] Steinhauser M. O. (2017). Computational Multiscale Modeling of Fluids and Solids.
DOI: 10.1007/978-3-662-53224-9
- [27] Allen, M. P. & Tildesley D. J. (2017). Computer simulation of liquids. Oxford university press.
DOI: 10.1093/oso/9780198803195.001.0001
- [28] Hug S. (2012). Classical Molecular Dynamics in a Nutshell. *Biomolecular Simulations*, 127–152.
DOI: 10.1007/978-1-62703-017-5_6
- [29] Ryckaert J.-P., Ciccotti G., & Berendsen H. J. (1977). Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of n-alkanes. *Journal of Computational Physics*, 23(3), 327–341.
DOI: 10.1016/0021-9991(77)90098-5
- [30] Rapaport D. C. (n.d.). Rigid molecules. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, 199–244.
DOI: 10.1017/CBO9780511816581.011
- [31] Jorgensen W. L., Chandrasekhar J., Madura J. D., Impey R. W. & Klein M. L. (1983). Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *The Journal of Chemical Physics*, 79(2), 926–935.
DOI: 10.1063/1.445869
- [32] Fincham D. (1992). Leapfrog Rotational Algorithms. *Molecular Simulation*, 8(3–5), 165–178.
DOI: 10.1080/08927029208022474
- [33] Miller T. F., Eleftheriou M., Pattnaik P., Ndirango A., Newns D. & Martyna G. J. (2002). Symplectic quaternion scheme for biophysical molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 116(20), 8649–8659.
DOI: 10.1063/1.1473654

- [34] Todorov I. T., Smith W., Trachenko K. & Dove M. T. (2006). DL_POLY_3: new dimensions in molecular dynamics simulations via massive parallelism. *Journal of Materials Chemistry*, 16(20), 1911.
DOI: 10.1039/b517931a
- [35] Tupper P. F. (2005). Ergodicity and the Numerical Simulation of Hamiltonian Systems. *SIAM Journal on Applied Dynamical Systems*, 4(3), 563–587.
DOI: 10.1137/040603802
- [36] Abrams C. & Bussi G. (2013). Enhanced Sampling in Molecular Dynamics Using Metadynamics, Replica-Exchange, and Temperature-Acceleration. *Entropy*, 16(1), 163–199.
DOI: 10.3390/e16010163
- [37] Frenkel D., Smit B. & Ratner M. A. (1997). Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications. *Physics Today*, 50(7), 66–66.
DOI: 10.1063/1.881812
- [38] Wells B. A. & Chaffee A. L. (2015). Ewald Summation for Molecular Simulations. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 11(8), 3684–3695.
DOI: 10.1021/acs.jctc.5b00093
- [39] Evans D. J. & Holian B. L. (1985). The Nose–Hoover thermostat. *The Journal of Chemical Physics*, 83(8), 4069–4074.
DOI: 10.1063/1.449071
- [40] Melchionna S., Ciccotti G. & Lee Holian, B. (1993). Hoover NPT dynamics for systems varying in shape and size. *Molecular Physics*, 78(3), 533–544.
DOI: 10.1080/00268979300100371
- [41] Smith W. & Forester, T. R. (1996). DL_POLY_2.0: A general-purpose parallel molecular dynamics simulation package. *Journal of Molecular Graphics*, 14(3), 136–141.
DOI: 10.1016/s0263-7855(96)00043-4
- [42] Green M. S. (1954). Markoff Random Processes and the Statistical Mechanics of Time-Dependent Phenomena. II. Irreversible Processes in Fluids. *The Journal of Chemical Physics*, 22(3), 398–413.
DOI: 10.1063/1.1740082
- [43] Kubo R. (1957). Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems. *Journal of the Physical Society of Japan*, 12(6), 570–586.
DOI: 10.1143/jpsj.12.570
- [44] Lin Y.-S., Pieniazek P. A., Yang M. & Skinner J. L. (2010). On the calculation of rotational anisotropy decay, as measured by ultrafast polarization-resolved vibrational pump-probe experiments. *The Journal of Chemical Physics*, 132(17), 174505.
doi:10.1063/1.3409561
- [45] Dixit S., Crain J., Poon W. C. K., Finney J. L. & Soper, A. K. (2002). Molecular segregation observed in a concentrated alcohol–water solution. *Nature*, 416(6883), 829–832.
DOI: 10.1038/416829a
- [46] Oh K.-I., You X., Flanagan J. C. & Baiz, C. R. (2020). Liquid-Liquid Phase Separation Produces Fast H-Bond Dynamics in DMSO-Water Mixtures. *The Journal of Physical Chemistry Letters*.
DOI: 10.1021/acs.jpclett.0c00378
- [47] Heravi M. M., Ghavidel M. & Mohammadkhani L. (2018). Beyond a solvent: triple roles of dimethylformamide in organic chemistry. *RSC Advances*, 8(49), 27832–27862.
DOI: 10.1039/c8ra04985h
- [48] Le Bras J. & Muzart J. (2018). Recent Uses of N,N-Dimethylformamide and N,N-Dimethylacetamide as Reagents. *Molecules*, 23(8), 1939.
DOI: 10.3390/molecules23081939
- [49] Richardi J., Krienke H. & Fries, P. H. (1997). Dielectric constants of liquid formamide, N-methylformamide and dimethylformamide via molecular Ornstein-Zernike theory. *Chemical Physics Letters*, 273(3-4), 115–121.
DOI: 10.1016/s0009-2614(97)00588-5

[50] Corradini F., Marcheselli L., Tassi L. & Tosi, G. (1992). Static dielectric constants of the N,N-dimethylformamide/2-methoxyethanol solvent system at various temperatures. *Canadian Journal of Chemistry*, 70(12), 2895–2899.

DOI:10.1139/v92-370

[51] Wang J., Gao W., Zhong H., Liang C., Chen X., Lüdemann H. D. & Chen L. (2016). A systematic study on the intradiffusion and structure of N,N-dimethylformamide–water mixtures: by experiment and molecular dynamics simulation. *RSC Advances*, 6(88), 85603–85611.

DOI:10.1039/c6ra18085j

[52] Zheng S. & Zhuang, M. (2004). Three-Dimensional Benchmark Problem for Broadband Time-Domain Impedance Boundary Conditions. *AIAA Journal*, 42(2), 405–407.

DOI:10.2514/1.9102

[53] Bai Y., Zhou D., Mukherjee S., Liu J., Bian H. & Fang Y. (2022). Distinct hydrogen bonding dynamics underlies the microheterogeneity in DMF–Water mixtures. *The Journal of Physical Chemistry B* 2022 126 (46), 9663-9672

DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c06335

[54] Tomar D., Rana B. & Jena K. C. (2020). The structure of water–DMF binary mixtures probed by linear and nonlinear vibrational spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 152(11), 114707.

DOI: 10.1063/1.5141757

[55] Schultz G. & Hargittai I. (1993). Molecular structure of N,N-dimethylformamide from gas-phase electron diffraction. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(19), 4966–4969.

DOI: 10.1021/j100121a018

[56] Venkataraman N. S. (2016). Cooperativity of intermolecular hydrogen bonds in microsolvated DMSO and DMF clusters: a DFT, AIM, and NCI analysis. *Journal of Molecular Modeling*, 22(7).

DOI: 10.1007/s00894-016-3022-0

[57] Lei Y., Li H., Pan H. & Han S. (2003). Structures and hydrogen bonding analysis of N,N-Dimethylformamide and N,N-Dimethylformamide–Water mixtures by molecular dynamics simulations. *The Journal of Physical Chemistry A* 2003 107 (10), 1574-1583

DOI: 10.1021/jp026638+

[58] Chalaris M. & Samios J. (2000). Systematic molecular dynamics studies of liquid N,N-dimethylformamide using optimized rigid force fields: Investigation of the thermodynamic, structural, transport and dynamic properties. *The Journal of Chemical Physics*, 112(19), 8581–8594.

DOI: 10.1063/1.481460

[59] Abascal J. L. F. & Vega C. (2005). A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005. *The Journal of Chemical Physics*, 123(23), 234505.

DOI: 10.1063/1.2121687

[60] Honti B., Idrissi A. & Jedlovsky P. (2021). Calculation of the Free Energy of Mixing as a Tool for Assessing and Improving Potential Models: The Case of the N,N-Dimethylformamide–Water System. *The Journal of Physical Chemistry B*, 125(18), 4819–4830.

DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c01749

[61] Scharlin P., Steinby K. & Domańska U. (2002). Volumetric properties of binary mixtures of N, N- dimethylformamide with water or water-d2 at temperatures from 277.13 K to 318.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 34(6), 927–957.

DOI: 10.1006/jcht.2002.0946

[62] Bernal-García J. M., Guzmán-López A., Cabrales-Torres A., Estrada-Baltazar A. & Iglesias-Silva G. A. (2008). Densities and Viscosities of (N,N-Dimethylformamide + Water) at Atmospheric Pressure from (283.15 to 353.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53(4), 1024–1027.

DOI: 10.1021/je700671t

[63] Miyai K., Nakamura M., Tamura K. & Murakami S. (1997). Isotope effects on thermodynamic properties in four binary systems: Water (or heavy water) + dimethylsulfoxide (or N,N-Dimethylformamide) at 25°C. *Journal of Solution Chemistry*, 26(10), 973–988.

DOI: 10.1007/bf02768054

[64] Marchetti A., Preti C., Tagliazucchi M., Tassi L. & Tosi G. (1991). The N,N-dimethylformamide/ethane-1,2-diol solvent system. Density, viscosity, and excess molar volume at various temperatures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 36(4), 360–365.

DOI: 10.1021/je00004a005

- [65] Bai T. C., Yao J. & Han S. J. (1999). Excess Molar Volumes for the Ternary Mixture N,N-Dimethylformamide + Methanol + Water at the Temperature 298.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 44(3), 491–496.
- DOI: 10.1021/je9702899
- [66] Bendová M., Řehák K., Matouš J. & Novák J. P. (2003). Liquid–Liquid Equilibrium and Excess Enthalpies in Binary Systems Methylcyclohexane + Methanol and Methylcyclohexane + N,N-Dimethylformamide. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 48(1), 152–157.
- DOI: 10.1021/je020135f
- [67] Bakshi M. S. & Kaur G. (1997). Thermodynamic Behavior of Mixtures. 4. Mixtures of Methanol with Pyridine and N,N-Dimethylformamide at 25 °C. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 42(2), 298–300.
- DOI: 10.1021/je960300p
- [68] Barone G., Castronuovo G., Della Gatta G., Elia V. & Iannone A. (1985). Enthalpies of vaporization of seven alkylamides. *Fluid Phase Equilibria*, 21(1-2), 157–164.
- DOI: 10.1016/0378-3812(85)90066-4
- [69] Panneerselvam K., Antony M. P., Srinivasan T. G. & Vasudeva Rao P. R. (2009). Enthalpies of vaporization of N,N-dialkyl monamides at 298.15K. *Thermochimica Acta*, 495(1-2), 1–4.
- DOI: 10.1016/j.tca.2009.05.007
- [70] Hertz H. G. & Leiter H. (1982). Hydrophobic Interactions in Aqueous Mixtures of Methanol, Ethanol, Acetonitrile, and Dimethyl-Formamide. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 133(1), 45–67.
- DOI: 10.1524/zpch.1982.133.1.045
- [71] Martínez L., Andrade R., Birgin E. G. & Martínez J. M. (2009). PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *Journal of Computational Chemistry*, 30(13), 2157–2164.
- DOI: 10.1002/jcc.21224
- [72] Törres R. B., Marchiore A. C. M. & Volpe P. L. O. (2006). Volumetric properties of binary mixtures of (water+organic solvents) at temperatures between T=288.15 K and T=303.15 K at p=0.1 MPa. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 38(5), 526–541.
- DOI: 10.1016/j.jct.2005.07.012
- [73] Jelinska-Kazimierczuk M. & Szydłowski J. (2001). Physicochemical properties of solutions of amides in H₂O and in D₂O. *Journal of Solution Chemistry*, 30(7), 623–640.
- DOI: 10.1023/a:1010454929640
- [74] Egorov G. I., Makarov D. M. & Kolker A. M. (2007). Compressibility and partial molar volumes in the water-N,N-dimethylformamide system. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 81(4), 528–534.
- DOI: 10.1134/s003602440704005x
- [75] Dominguez H. & Pizio O. (2017). On the Composition Dependence of the Microscopic Structure, Thermodynamic, Dynamic and Dielectric Properties of Water-Dimethyl Formamide Model Mixtures. *Molecular Dynamics Simulation Results. Condens. Matter Phys.* 2017, 20, 43602.
- DOI: 10.5488/CMP.20.43602
- [76] Veg C. & Abascal J. L. F. (2011). Simulating water with rigid non-polarizable models: a general perspective. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(44), 19663.
- DOI: 10.1039/c1cp22168j
- [77] Cilense M., Benedetti A. V. & Vollet D. R. (1983). Thermodynamic properties of liquid mixtures. II. Dimethylformamide-water. *Thermochimica Acta*, 63(2), 151–156.
- DOI: 10.1016/0040-6031(83)80080-x
- [78] Gillen K. T., Douglass D. C. & Hoch M. J. R. (1972). Self-Diffusion in Liquid Water to –31°C. *The Journal of Chemical Physics*, 57(12), 5117–5119.
- DOI: 10.1063/1.1678198
- [79] Mills R. (1973). Self-diffusion in normal and heavy water in the range 1-45.deg. *The Journal of Physical Chemistry*, 77(5), 685–688.
- DOI: 10.1021/j100624a025
- [80] Krynicki K., Green C. D. & Sawyer D. W. (1978). Pressure and temperature dependence of self-diffusion in water. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 66, 199.

DOI: 10.1039/dc9786600199

[81] Volpe C. D., Guarino G., Sartorio R. & Vitagliano V. (1986). Diffusion, viscosity, and refractivity data on the system dimethylformamide-water at 20 and 40.degree.C. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 31(1), 37–40.

DOI: 10.1021/jc00043a012

[82] Hickey K., Waghorne W. E. & Sacco A. (2001). Comparison of the Activation Free Energies for Viscous Flow and for Diffusion in Dilute Solutions, Derivation of the Expression for the Effect of the Solute on the Activation Free Energy of Diffusion of the Solvent, and Application to Solutions of N,N-Dimethylformamide in Water, Methanol, and Acetonitrile. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(6), 1093–1096.

DOI: 10.1021/jp003027d

[83] Skarmoutsos I., Tzeli D. & Petsalakis I. D. (2023). Hydration structure and dynamics, ultraviolet–visible and fluorescence spectra of caffeine in ambient liquid water. A combined classical molecular dynamics and quantum chemical study, *Journal of Molecular Liquids*, Volume 391, Part A, 123220, ISSN 0167-7322,

DOI: 10.1016/j.molliq.2023.123220.

[84] Laage D. (2006). A Molecular Jump Mechanism of Water Reorientation. *Science*, 311(5762), 832–835.

DOI: 10.1126/science.1122154

[85] Ludwig R. (2007). The Mechanism of the Molecular Reorientation in Water. *ChemPhysChem*, 8(1), 44–46.

DOI: 10.1002/cphc.200600497

[86] Laage D. & Hynes J. T. (2008). On the Molecular Mechanism of Water Reorientation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(45), 14230–14242.

DOI: 10.1021/jp805217u

[87] Doherty B., Zhong X., Gathiaka S., Li B. & Acevedo O. (2017). Revisiting OPLS Force Field Parameters for Ionic Liquid Simulations. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 13(12), 6131–6145.

DOI: 10.1021/acs.jctc.7b005

