



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ “ΧΗΜΕΙΑΣ”

ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ “ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ”

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Στατιστική Μηχανική Μελέτη του Μερικώς Αναμίξιμου
Συστήματος 1- Εξανόλης - Ύδατος, με τη Μέθοδο της
Μοριακής Δυναμικής Προσομοίωσης**

ΧΡΗΣΤΟΣ Ν. ΔΗΜΗΤΡΟΥΛΗΣ

ΧΗΜΙΚΟΣ

ΑΘΗΝΑ

ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2012

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Στατιστική μηχανική μελέτη του μερικώς αναμίξιμου συστήματος 1-εξανόλης -
ύδατος, με τη μέθοδο της Μοριακής Δυναμικής Προσομοίωσης

Χρήστος Ν. Δημητρούλης

A.M.:21005

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Ιωάννης Σάμιος, Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Ιωάννης Σάμιος, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Ανδρέας Κούτσελος, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

Ιωάννης Παπαϊωάννου, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 25/10/2012

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε μέσω Μοριακής Δυναμικής (MD) τεχνικής προσομοίωσης το μερικώς αναμίξιμο μοριακό σύστημα 1- εξανόλης/ύδατος για διάφορα γραμμομοριακά κλάσματα του ύδατος X_w , στο Μηχανικό Στατιστικό Σύ- νολο ισόθερμο -ισοβαρές (N_1, N_2, P, T), σε συνήθεις συνθήκες πίεσης μίας ατμό- σφαιρας και θερμοκρασίας 294.5 K.

Τα πρότυπα δυναμικά αλληλεπίδρασης που χρησιμοποιήθηκαν για το μόριο του ύδατος και τις 1- εξανόλης είναι τα SPC/E και UA-TraPPE αντίστοιχα που η αξιοπιστία τους έχει επιβεβαιωθεί σε παλαιότερες εργασίες. Η σύγκριση των θερμοδυναμικών αποτελεσμάτων της παρούσης εργασίας με τα πειραματικά δε- δομένα που δίνονται στην διεθνή βιβλιογραφία επιβεβαιώνουν την ικανότητα των δυναμικών αυτών να αναπαράγουν μοριακά συστήματα τύπου μίγματος αλκοόλης-ύδατος. Επιπλέον πραγματοποιήθηκε ο υπολογισμός των ακτινικών συναρτήσεων ζεύγους μεταξύ των κέντρων αλληλεπίδρασης των μορίων και από αυτές μελετήθηκαν ιδιαίτερα όσες αφορούσαν ζεύγη που μπορούν να συμ- μετέχουν στον σχηματισμό δεσμού υδρογόνου.

Από την ανάλυση των ακτινικών συναρτήσεων κατανομής ζευγών φαίνεται η ύπαρξη δικτύου δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων το ύδατος, της αλκοό- λης αλλά και μεταξύ αλκοόλης και ύδατος. Η διευθέτηση που δείχνει να προτιμά- ται είναι αυτή ενός ανοιχτού ή κλειστού τετραμελούς δακτυλίου που αποτελείται τόσο από άτομα αλκοόλης όσο και ύδατος.

Από την ανάλυση δεσμών υδρογόνου συμπεραίνουμε ότι ο μέσος αριθμός δεσμών υδρογόνου που σχηματίζεται ανά μόριο αλκοόλης είναι δύο ενώ από αυτούς ο ένας δημιουργείται μεταξύ αλκοόλης και ύδατος. Ένα μόριο ύδατος δε σχηματίζει κατά μέσο όρο τρεις δεσμούς υδρογόνου, επιτρέποντάς την σύνδεση των τετραμελών δακτυλίων στο συνολικό δίκτυο δεσμών υδρογόνου. Καθώς τα μόρια του ύδατος μειώνονται στο μίγμα ευνοείται ο σχηματισμός δεσμών υδρο- γόνου μεταξύ μορίων αλκοόλης-αλκοόλης και μορίων αλκοόλης-ύδατος, παρά μορίων ύδατος -ύδατος.

Μέσω του υπολογισμού της μέσης τετραγωνικής απομάκρυνσης του μορίου του ύδατος υπολογίστηκε η διάχυση στο μίγμα. Η διάχυση που υπολογίστηκε, ευρέθηκε να είναι μία τάξη μεγέθους μικρότερη σε σχέση με αυτή του καθαρού ύδατος και συμφωνεί με τα πειραματικά δεδομένα. Μείωση του γραμμομοριακού κλάσματος του ύδατος στο μίγμα επηρεάζει ελαφρά την διάχυσή του σε αυτό. Επιβεβαίωση του παραπάνω αποτελέσματος έγινε μέσω του υπολογισμού της αυτοσυσχέτισης της ταχύτητας του μορίου του ύδατος.

Τέλος πραγματοποιήθηκε υπολογισμός της συσχέτισης πολυωνύμων Legendre πρώτου και δευτέρου βαθμού για το μόριο του ύδατος, για χαρακτηριστικά μοναδιαία ανύσματα. Οι χρόνοι συσχέτισης που υπολογίστηκαν έχουν έντονη εξάρτηση από την σύσταση του μίγματος και είναι μεγαλύτεροι από αυτούς στην περίπτωση του καθαρού ύδατος, υποδηλώνοντας την έντονη παρεμπόδιση της περιστροφικής κίνησης του μορίου του ύδατος από αυτά της 1- εξανόλης.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Φυσικοχημεία

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Στατιστική Μηχανική, Μοριακή Δυναμική, 1- εξανόλη, νερό, αλκοόλες, δεσμοί υδρογόνου, διάχυση

Abstract

In this study we demonstrate for the first time the results obtained by a series of Molecular Dynamics simulations of the partially miscible mixture of 1-hexanol/water organic phase at a temperature of 294.5 K and atmospheric pressure. In particular, we have conducted MD simulations of the mixture in the isothermal-isobaric (NPT) ensemble for several mole fractions of water X_w .

The force fields (ff) employed to simulate the mixtures are the well known SPC/E and UA-TraPPE for the water and 1-hexanol molecules, respectively. These ffs have been used in previous simulations and are found to provide acceptable agreement between experiment and simulation for the bulk properties of the pure components of the mixture. Moreover the results obtained from the present study show satisfactory agreement of the bulk thermodynamic properties between simulation and experiment. Also, we investigated the specific problem of the intermolecular structure at each mole fraction, X_w , as well as we explored and analysed the hydrogen bond (HB) network, that is generally expected to be formed in such kind of solutions.

To study the intermolecular structure, pair radial distribution functions have been calculated concerning all the interaction sites of the molecules in the mixtures. Also, special attention has been paid to interaction molecular sites which can contribute to the formation of HBs. The analysis of these functions exhibits the formation of a HB network between 1-hexanol molecules, water molecules and each other. Furthermore the arrangement of the molecules in the mixture which is favoured, forms a type of “open” and “close” four site rings constructed by water and 1-hexanol molecules in various proportions.

The average number of HBs which are formed between one alcohol molecule and the water molecules is about two. On the other hand, one water molecule forms on average three HBs with other molecules (alcohols or/and water) which allows the connection of each of the four site rings with the rest of the HB network. As X_w decreases, the formation of HBs between the 1-hexanol molecules as well as between 1-hexanol and water molecule is favoured compared to the water-water HBs formation. From the mean square displacement (MSD) of the water molecules we were able to calculate translational diffusion coefficients, D_w , in each system. The results obtained show that D_w in the mixture is lower by an order of magnitude relatively to the one in the pure liquid water. Also, the calculation of the linear velocity auto-correlation (AC) functions for the water molecule in the mixtures confirms and clarifies the former result. Finally, reorientational correlation times of the water molecules have been also calculated from the 1st and 2st order Legendre's specific unit vectors AC functions. The results exhibit strong dependence of these times on the composition of the mixtures, which are generally greater than the corresponding ones observed in pure water system, suggesting a great rotational motion hindrance of the water by the 1-hexalene molecules.

SUBJECT AREA: Physical Chemistry

KEYWORDS: Statistical Mechanics, Molecular Dynamics, 1-hexanol, water, alcohols, hydrogen bonds, diffusion

Περιεχόμενα

Περίληψη	5
Abstract	6
Πρόλογος	16
Εισαγωγή	17
I. Θεωρητικό Μέρος	19
1. Οι καταστάσεις της ύλης -Η υγρή κατάσταση	20
1.1. Γενικά	20
1.2. Καταστατικές εξισώσεις	20
1.3. Δυναμικά αλληλεπίδρασης -Δυναμικό Lennard -Jones 6-12	25
1.3.1. Συνεισφορά στον ελκτικό όρο r^6	27
1.4. Θερμοδυναμική - Συνοπτικά	30
2. Στατιστική θερμοδυναμική	32
2.1. Γενική θεώρηση	32
2.2. Δειγματοληψία	35
2.3. Θερμοδυναμικές ιδιότητες μέσω της στατιστικής μηχανικής	35
2.4. Δομικές ιδιότητες	36
2.5. Δυναμικές ιδιότητες	39
2.5.1. Διάχυση σωματιδίων	40
2.5.2. Πολυώνυμα Legendre	41
3. Τεχνικές Μοριακών Προσομοιώσεων - Μοριακή Δυναμική	43
3.1. Γενικά	43
3.2. Η Μοριακή Δυναμική τεχνική προσομοιώσεων(MD)	44
3.3. Δυναμικά αλληλεπίδρασης στη Μοριακή Δυναμική	45
3.3.1. Διαμοριακά Δυναμικά	45
3.3.2. Ενδομοριακά Δυναμικά	46
3.4. Παραδοχές στη Μοριακή Δυναμική	50
3.4.1. Περιοδικές συνθήκες	50
3.4.2. Ακτίνα αποκοπής	51
3.4.3. Συνθήκη πλησιέστερου ειδώλου	51
3.4.4. Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και η μέθοδος Ewald	52
3.5. Βηματικοί αλγόριθμοι	52
3.6. Βαροστάτες -Θερμοστάτες	53

3.7. Δεσμοί Υδρογόνου	54
3.7.1. Γενικά	54
3.7.2. Κριτήρια Δεσμού Υδρογόνου	54
II. Υπολογιστικό Μέρος	57
4. Σύστημα αλκοόλης -ύδατος	58
4.1. Γενικά για το ύδωρ	58
4.2. Η 1-εξανόλη	60
4.3. Το μίγμα 1-εξανόλης -ύδατος	61
5. Τεχνικές Λεπτομέρειες Προσομοιώσεων	64
5.1. Υλικό και λογισμικό Προσομοιώσεων	64
5.2. Τεχνικές Λεπτομέρειες	64
5.2.1. Το πρότυπο δυναμικό ύδατος - SPC/E	65
5.2.2. Το πρότυπο δυναμικό 1- εξανόλης - TraPPE-UA	66
5.3. Κατασκευή αρχικής κυψελίδας	68
6. Παρουσίαση αποτελεσμάτων	72
6.1. Θερμοδυναμικά αποτελέσματα	72
6.2. Δομικές ιδιότητες	72
6.3. Ανάλυση δεσμών υδρογόνου	89
6.4. Δυναμικές ιδιότητες	92
6.4.1. Διάχυση	92
6.5. Συνάρτηση συσχέτισης γραμμικής ταχύτητας	94
6.6. Πολυώνυμα Legendre	95
6.7. Γενικά συμπεράσματα	101
Βιβλιογραφία	103

Κατάλογος σχημάτων

1.1. Τυπικό διάγραμμα θερμοδυναμικών φάσεων	21
1.2. Διαγράμματα PVT	22
1.3. Ο δεύτερος συντελεστής virial $B_{2v}(T)$ για διάφορα αέρια συναρ- τήσει της θερμοκρασίας T [24]	23
1.4. Δύο τυχαία γραμμικά μόρια. Στο σχήμα διακρίνεται ο σχετικός προσανατολισμός τους.	24
1.5. Σύγκριση της πειραματικής πίεσης συναρτήσει της πυκνότητας (συνεχής γραμμή) της αιθανόλης στους 400K με θεωρητικές προ- βλέψεις της καταστατικής εξίσωσης Van der Waals (τελεία -διακεκομμένη γραμμή) και των καταστατικών εξισώσεων Redlich -Kwong (δια- κεκομμένη γραμμή) -Peng-Robinson (διακεκομμένη γραμμή με- γάλου μήκους)	24
1.6. Σύγκριση της πειραματικής πίεσης συναρτήσει της πυκνότητας (συνεχής γραμμή) της αιθανόλης στους 305.33K με θεωρητικές προβλέψεις των καταστατικών εξισώσεων Redlich -Kwong (δια- κεκομμένη γραμμή) -Peng-Robinson (διακεκομμένη γραμμή με- γάλου μήκους)	25
1.7. Η γραφική παράσταση του δυναμικού Lennard -Jones	26
1.8. Δύο μόνιμα δίπολα σε διευθέτηση (α) κεφαλή -κεφαλή (β) κεφαλή -ουρά. (γ) Ένα μόριο με μόνιμη διπολική ροπή επάγει διπολική ροπή σε γειτονικό του μόριο. (δ) Δύο άτομα -μόρια αλληλεπι- δρούν με ασθενείς δυνάμεις London που οδηγούν σε έλξη των μορίων.	28
2.1. Συγκριτικό διάγραμμα συναρτήσεων ακτινικής κατανομής $g(r)$	38
2.2. Συγκριτικό διάγραμμα συναρτήσεων ακτινικής κατανομής $g(r)$. Η συνεχής γραμμή εκπροσωπεί την υγρά κατάσταση ενώ η διακε- κομμένη τη στερεά φάση μοριακών συστημάτων.	39
2.3. Τυπικό διάγραμμα κανονικοποιημένης αυτοσυσχέτισης της ταχύ- τητας.	40
2.4. Τυπικό διάγραμμα της μέσης τετραγωνικής απομάκρυνσης σω- ματιδίου συναρτήσει του χρόνου από Μοριακή Δυναμική προσο- μοίωση.	41
2.5. Αυτοσυσχέτιση πολυνύμου Legendre πρώτου βαθμού κατά το διάνυσμα $\vec{OH}$ συστήματος καθαρού νερού. Η κόκκινη γραμμή πα- ρουσιάζει την προσαρμογή (fit) στη Σχέση 2.41 για χρόνο μεγα- λύτερο από 4ps.	42
3.1. Το ενδομοριακό άνυσμα δεσμού διατομικού μορίου	46
3.2. Η γωνία κάμψης δεσμού και τα ανύσματα των ατόμων που συμ- μετέχουν	47

3.3. Η διέδρη γωνία και τα σχετικά ανύσματα των ατόμων που συμμετέχουν	48
3.4. Σχηματική παρουσίαση βασικής κυψελίδας προσομοίωσης . . .	50
3.5. Κανονικοποιημένη κατανομή της ενέργειας αλληλεπιδράσεως ζεύγους E_{ij} για το μοριακό σύστημα καθαρού ύδατος σε συνήθεις συνθήκες (διακεκομμένη γραμμή) και κοντά στην κρίσιμη περιοχή (συνεχής γραμμή)	55
3.6. Σχηματική απεικόνιση της γεωμετρικής περιγραφής του δεσμού υδρογόνου (γεωμετρικό κριτήριο)	55
4.1. Η γεωμετρία του μορίου του ύδατος	59
4.2. Θερμοδυναμικές ιδιαιτερότητες που παρουσιάζει το σύστημα του ύδατος στην πυκνότητα, την συμπιεστότητα και την θερμοχωρητικότητα του.	59
4.3. Το μόριο της 1-εξανόλης	60
4.4. Γραφική παράσταση της πειραματικής διάχυσης όπως αυτή δίνεται από την βιβλιογραφία [16], συναρτήσει του αριθμού ατόμων άνθρακα n της 1-αλκοόλης. Με τα σύμβολα ($\square$) και ($\times$) σημαίνονται οι τιμές που προέρχονται από δύο διαφορετικές πειραματικές μεθόδους μέτρησης της διάχυσης ενώ με κόκκινο ($\circ$) η υπολογιζόμενη στην παρούσα εργασία τιμή.	63
5.1. Οπτικοποίηση του μορίου του ύδατος κατά το πρότυπο SPCE . .	66
5.2. Διαγραμματική παράσταση του προτύπου δυναμικού TraPPE για το μόριο της n-εξανόλης	66
5.3. Διαγραμματική αναπαράσταση του δυναμικού διέδρης γωνίας σε αυθαίρετες μονάδες ενέργειας. Διακρίνονται τέσσερα θερμοδυναμικά ελάχιστα.	69
5.4. Οπτικοποίηση της αρχικής κυψελίδας στην περίπτωση (α) της καθαρής 1-εξανόλης και (β) μίγματος 1-εξανόλης -ύδατος	70
5.5. Οπτικοποίηση της αρχικής κυψελίδας στην περίπτωση μοριακού συστήματος καθαρού ύδατος	71
6.1. Δισδιάστατη απλοποιημένη αναπαράσταση του τετραμελούς δακτυλίου που σχηματίζεται στο μίγμα 1-αλκοόλη -ύδωρ μέσω δεσμών υδρογόνου. Με κόκκινο συμβολίζεται το άτομο του οξυγόνου, με λευκό το άτομο του υδρογόνου, και με κυανό - άσπρο συμβολίζεται είτε ένα άλλο άτομο υδρογόνου είτε μία αλειφατική ομάδα.	75
6.2. Στιγμιότυπο της βασικής κυψελίδας προσομοίωσης του συστήματος 1- αλκοόλης -ύδατος. Με κόκκινες διακεκομμένες γραμμές επισημαίνονται οι δεσμοί υδρογόνου. Στο κέντρο διακρίνεται ο τετραμελής δακτύλιος που σχηματίζεται μεταξύ τριών μορίων αλκοόλης και ενός ύδατος. Ο τετραμελής αυτός δακτύλιος συνδέεται με το υπόλοιπο δίκτυο δεσμών υδρογόνου συγκεκριμένα στο παρόν σχήμα μέσω της αλκοόλης.	76
6.3. Ακτινικές συναρτήσεις καταμερισμού $g(r)$ για τα διάφορα κέντρα αλληλεπίδρασης και για τα διάφορα γραμμομοριακά κλάσματα X_w του ύδατος σε 1- εξανόλη	77

6.4. Ακτινικές συναρτήσεις καταμερισμού $g(r)$ για τα διάφορα κέντρα αλληλεπίδρασης και για τα διάφορα γραμμομοριακά κλάσματα X_w του ύδατος σε 1- εξανόλη	78
6.5. Ακτινικές συναρτήσεις καταμερισμού $g(r)$ για τα διάφορα κέντρα αλληλεπίδρασης και για τα διάφορα γραμμομοριακά κλάσματα X_w του ύδατος σε 1- εξανόλη	79
6.6. Ακτινικές συναρτήσεις καταμερισμού $g(r)$ για τα διάφορα κέντρα αλληλεπίδρασης και για τα διάφορα γραμμομοριακά κλάσματα X_w του ύδατος σε 1- εξανόλη	80
6.7. Ακτινικές συναρτήσεις καταμερισμού $g(r)$ για τα διάφορα κέντρα αλληλεπίδρασης και για τα διάφορα γραμμομοριακά κλάσματα X_w του ύδατος σε 1- εξανόλη	81
6.8. Ακτινικές συναρτήσεις καταμερισμού $g(r)$ για τα διάφορα κέντρα αλληλεπίδρασης και για τα διάφορα γραμμομοριακά κλάσματα X_w του ύδατος σε 1- εξανόλη	82
6.9. Ακτινικές συναρτήσεις καταμερισμού $g(r)$ για τα διάφορα κέντρα αλληλεπίδρασης και για τα διάφορα γραμμομοριακά κλάσματα X_w του ύδατος σε 1- εξανόλη	83
6.10. Ακτινικές συναρτήσεις καταμερισμού $g(r)$ για τα διάφορα κέντρα αλληλεπίδρασης για το σύστημα καθαρής 1- εξανόλης	84
6.11. Ακτινικές συναρτήσεις καταμερισμού $g(r)$ για τα διάφορα κέντρα αλληλεπίδρασης για το σύστημα καθαρής 1- εξανόλης	85
6.12. Ακτινικές συναρτήσεις καταμερισμού $g(r)$ για τα διάφορα κέντρα αλληλεπίδρασης για το σύστημα καθαρής 1- εξανόλης	86
6.13. Ακτινικές συναρτήσεις καταμερισμού $g(r)$ για τα διάφορα κέντρα αλληλεπίδρασης για το σύστημα καθαρής 1- εξανόλης	87
6.14. Ακτινικές συναρτήσεις καταμερισμού $g(r)$ για τα διάφορα κέντρα αλληλεπίδρασης για το σύστημα καθαρού ύδατος	88
6.15. Μέσος αριθμός δεσμών υδρογόνου που σχηματίζονται στο μίγμα 1-εξανόλης/ H_2O ως προς το γραμμομοριακό κλάσμα του ύδατος X_w , ανά μόριο αλκοόλης συνολικά (Δ), με άλλα μόρια αλκοόλης ($\square$), με μόρια ύδατος ($\circ$) και ανά μόριο ύδατος συνολικά ($\diamond$), με άλλα μόρια ύδατος ($\times$), με μόρια αλκοόλης (+).	89
6.16. Η μέση τετραγωνική απομάκρυνση του μορίου του ύδατος στα διάφορα γραμμομοριακά κλάσματα X_w του ύδατος σε n- εξανόλη συναρτήσει του χρόνου. Με διαφορετικό χρώμα παρουσιάζονται οι τρεις διαφορετικές απεικονίσεις του ίδιου συστήματος. Με έντονη μαύρη γραμμή παρουσιάζεται η προσαρμογή της μέσης τιμής της τετραγωνικής απομάκρυνσης σε ευθεία.	93
6.17. Η κανονικοποιημένη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης της ταχύτητας των μορίων του ύδατος για διάφορα γραμμομοριακά κλάσματα του ύδατος X_w σε 1-εξανόλη. συναρτήσει του χρόνου	94
6.18. Χαρακτηριστική συμπεριφορά των αυτοσυσχετίσεων των πολυωνύμων Legendre πρώτου και δευτέρου βαθμού για το μόριο του ύδατος και για χρόνους κάτω από 0.5ps	95

6.19. Διαγραμματική απεικόνιση των χρόνων συσχέτισης των πολυωνύμων Legendre πρώτου (α) και δευτέρου βαθμού (β), των χαρακτηριστικών ανυσμάτων HH ($\square$), μ ($\circ$), $norm$ ($\triangle$) και OH ($+$).	97
6.20. Αυτοσυσχέτιση των πολυωνύμων Legendre πρώτου και δευτέρου βαθμού για τα μοναδιαία διανύσματα κατά τη φορά των $\vec{HH}$ και της διπολικής ροπής του μορίου του ύδατος $\vec{\mu}$ συναρτήσει του χρόνου για τα διάφορα γραμμομοριακά κλάσματα του ύδατος X_w σε n- εξανόλη και καθαρό ύδωρ.	99
6.21. Αυτοσυσχέτιση των πολυωνύμων Legendre πρώτου και δευτέρου βαθμού για τα μοναδιαία διανύσματα κατά τη φορά των $\vec{OH}$ και του κάθετου στο επίπεδο του μορίου διανύσματος $\vec{norm}$ συναρτήσει του χρόνου για τα διάφορα γραμμομοριακά κλάσματα του ύδατος X_w σε n- εξανόλη και καθαρό ύδωρ.	100

Κατάλογος πινάκων

1.1. Παράμετροι Lennard -Jones για τα διάφορα είδη ατόμων -μορίων [24]	26
1.2. Θερμοδυναμικά δυναμικά και οι αντίστοιχες σχέσεις Maxwell που προκύπτουν από αυτά	31
2.1. Συνοπτικός Πίνακας Σχέσεων για τα διάφορα Σύνολα εργασίας .	34
4.1. Συνοπτικός Πίνακας βασικών ιδιοτήτων του μορίου της 1-εξανόλης [23]	61
4.2. Μέγιστη διαλυτότητα του ύδατος σε διάφορες αλκοόλες σε συνήθειες συνθήκες	61
4.3. Πειραματικές τιμές διάχυσης όπως αυτές δίνονται στην βιβλιογραφία [16]	62
5.1. Τα μίγματα 1-εξανόλης -ύδατος που προσομοιώθηκαν στην παρούσα εργασία	65
5.2. Παράμετροι LJ 6-12 για το πρότυπο δυναμικό SPC/E	65
5.3. (α)Παράμετροι LJ 6-12 για το πρότυπο δυναμικό TraPPE, (β)μήκη δεσμών, (γ)παράμετροι αρμονικού δυναμικού κάμψης γωνιών, (δ)παράμετροι δυναμικού διέδρων OPLS	67
6.1. Πειραματικές πυκνότητες για τα διάφορα γραμμομοριακά κλάσματα του ύδατος X_w σε n-εξανόλη [2]	72
6.2. Θερμοδυναμικά αποτελέσματα από Μοριακή Προσομοίωση για τα διάφορα γραμμομοριακά κλάσματα X_w του μίγματος 1-εξανόλης/ H_2O	73
6.3. Χαρακτηριστικές θέσεις κορυφών των ακτινικών συναρτήσεων συσχετισμού $g_{AB}(r)$ μεταξύ των κέντρων A και B, όπου O_w , H_w τα άτομα οξυγόνου, υδρογόνου στο μόριο του ύδατος αντίστοιχα και O_c , H_c τα άτομα οξυγόνου και υδρογόνου αντιστοίχως στο μόριο της 1-εξανόλης.	75
6.4. Ποσοστό μορίων A που συνδέονται μέσω $n = 0, 1, \dots, 5$ δεσμών υδρογόνου, με μόρια B των συνδυασμών της μορφής A-B, που φαίνονται στην πρώτη στήλη, που φαίνονται στην πρώτη στήλη και μέσος αριθμός δεσμών υδρογόνου ανά μόριο A, υπολογισμένος βάσει των ποσοστών αυτών.	90
6.5. Ποσοστό μορίων A που συνδέονται μέσω $n = 0, 1, \dots, 5$ δεσμών υδρογόνου, με μόρια B των συνδυασμών της μορφής A-B, που φαίνονται στην πρώτη στήλη και μέσος αριθμός δεσμών υδρογόνου ανά μόριο A, υπολογισμένος βάσει των ποσοστών αυτών. .	91

6.6. Συγκριτικός πίνακας αποτελεσμάτων της αυτοδιάχυσης του ύδατος σε γραμμομοριακά κλάσματα ύδατος X_w σε 1- εξανόλη. μοριακής προσομοίωσης και πειραματικών μετρήσεων.	92
6.7. Χρόνοι αυτοσυσχέτισης πολυωνύμων Legendre πρώτου και δευτέρου βαθμού για το μόριο του ύδατος σε διάφορα γραμμομοριακά κλάσματα X_w σε 1- εξανόλη και καθαρό ύδωρ.	96

Πρόλογος

Η παρούσα ερευνητική εργασία για την απόκτηση Διπλώματος Ειδίκευσης Φυσικοχημείας εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας του Τμήματος Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Ι. Ν. Σαμίου, τη χρονική περίοδο μεταξύ Νοεμβρίου του 2010 και Σεπτεμβρίου του 2012.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Ι. Σάμιο για την βοήθεια του, τις συμβουλές, τις υποδείξεις και τον χρόνο που αφιέρωσε καθ' όλο το διάστημα πραγματοποίησής της εργασίας.

Θα ήθελα επιπλέον να ευχαριστήσω ιδιαιτέρως τον μεταδιδακτορικό συνεργάτη του Καθηγητού Ι. Σαμίου Δρ. Β. Ράπτη για την πολύτιμη βοήθεια του και τις χρήσιμες συζητήσεις που είχαμε σε θέματα μοριακών προσομοιώσεων σε όλο αυτό το χρονικό διάστημα.

Οι υπολογισμοί της παρούσης εργασίας πραγματοποιήθηκαν στα υπερυπολογιστικά συστήματα του υπολογιστικού κέντρου του Πανεπιστημίου Αθηνών και γι αυτόν τον λόγο θα ήθελα να ευχαριστήσω το Υπολογιστικό Κέντρο αυτό για τις εν γένει υπηρεσίες τους και για τις διευκολύνσεις σχετικά με την πραγματοποίηση των προσομοιώσεων και ιδιαιτέρως τον κ Ι. Γεωργιάδη.

Τέλος εκφράζω τις ευχαριστίες μου σε όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Φυσικοχημείας για τη διαμόρφωση άριστου κλίματος εργασίας κατά τη διάρκεια της απασχόλησής μου ως βοηθού στις εργαστηριακές ασκήσεις φυσικοχημείας των προπτυχιακών φοιτητών του Τμήματος Χημείας.

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2012

Εισαγωγή

Τα μερικώς αναμίξιμα μοριακά συστήματα παρουσιάζουν μία ιδιαίτερη συμπεριφορά που έχει απασχολήσει την επιστημονική κοινότητα εδώ και αρκετά χρόνια [1–22]. Ένα τέτοιο σύστημα είναι και το μοριακό σύστημα 1-εξανόλης/ H_2O που μελετήσαμε στην παρούσα εργασία.

Γενικά η διαλυτότητα του ύδατος σε μοριακό σύστημα αλκοόλης δεν είναι πλήρης σε όλες τις αλκοόλες, αλλά εξαρτάται από το είδος και το μοριακό τους βάρος. Στην περίπτωση της πρωτοταγούς γραμμικής αλκοόλης, όπως είναι η 1-εξανόλη, η μέγιστη διαλυτότητα του ύδατος εξαρτάται από το μοριακό της βάρος και μειώνεται καθώς αυξάνεται αυτό [23].

Ένα τέτοιο σύστημα αποτελεί μία απλή προσέγγιση της μελέτης της υδροφοβικότητας παρόμοιων μορίων με αυτό της αλκοόλης. Μία πρωτοταγής γραμμική αλκοόλη αποτελείται από ένα υδρόφοβο τμήμα -το αλειφατικό μέρος της, και ένα υδρόφιλο που αποτελείται από την υδροξυλομάδα. Η υδροξυλομάδα αυτή είναι ικανή να συμμετέχει στην δημιουργία δεσμών υδρογόνου όπως αντίστοιχα συμβαίνει και στο μόριο του ύδατος.

Έχει ενδιαφέρον λοιπόν να μελετηθεί πως συμπεριφέρεται ένα τέτοιο μίγμα, υπό συνήθεις συνθήκες, και να ερευνηθεί ο τρόπος αλληλεπίδρασης του μορίου της αλκοόλης με αυτό του ύδατος καθώς και κατά πόσον η συμπεριφορά αυτού του συστήματος επηρεάζεται από την πιθανή ύπαρξη δεσμών υδρογόνου.

Η μελέτη του συστήματος έγινε μέσω Μοριακής Δυναμικής προσομοίωσης και επιλέχθηκε το σύστημα 1-εξανόλη/ H_2O καθώς η μέγιστη διαλυτότητα του ύδατος σε αυτό το σύστημα είναι τέτοια ώστε να επιτρέπεται η προσομοίωση μέρους του συστήματος ικανού να αποδώσει στατιστικώς ορθά αποτελέσματα σε εύλογο υπολογιστικό χρόνο προσομοίωσης.

Στόχος της παρούσης εργασίας είναι η μελέτη της συμπεριφοράς ενός τέτοιου συστήματος, η ανάλυση του δικτύου των δεσμών υδρογόνου που πιθανώς σχηματίζονται καθώς και η μελέτη δυναμικών φαινομένων του.

Για τον σκοπό αυτό προσομοιώθηκαν τέσσερα συστήματα 1-εξανόλης/ H_2O διαφορετικής περιεκτικότητας σε ύδωρ -ένα μίγμα συγκέντρωσης ίσης με τη μέγιστη επιτρεπτή διαλυτότητα του ύδατος, δύο συστήματα μικρότερης συγκέντρωσης καθώς και το μοριακό σύστημα καθαρής 1-εξανόλης. Με τον τρόπο αυτό μπορέσαμε να μελετήσουμε την εξάρτηση των υπό μελέτη φαινομένων από την συγκέντρωση των μορίων του ύδατος στο μίγμα.

Για την μελέτη της διαμοριακής δομής του μίγματος υπολογίστηκαν αρχικά οι ακτινικές συναρτήσεις καταμερισμού ζεύγους των κέντρων αλληλεπίδρασης των μορίων της 1-εξανόλης και ύδατος. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ανάλυση δεσμών υδρογόνου στο μίγμα με σκοπό τη μελέτη του δικτύου δεσμών υδρογόνου που ενδέχεται να σχηματίζεται, κατά πόσον αυτό επηρεάζει την συμπεριφορά του συστήματος και ποιος είναι ο ρόλος του ύδατος σε αυτό.

Για την μελέτη των δυναμικών ιδιοτήτων του συστήματος υπολογίστηκαν οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης της ταχύτητας των μορίων του ύδατος καθώς και

οι συσχετίσεις των πολυωνύμων Legendre πρώτου και δευτέρου βαθμού. Επιπλέον υπολογίστηκε η διάχυση του μορίου του ύδατος στα μίγματα μέσω του υπολογισμού της μέσης τετραγωνικής απομάκρυνσης του μορίου (Σχέση Einstein).

Η παρούσα εργασία χωρίζεται σε δύο τμήματα, το Θεωρητικό και το Υπολογιστικό. Στο Θεωρητικό μέρος παρουσιάζονται συνοπτικές πληροφορίες για την Στατιστική Μηχανική, τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, τις τεχνικές μοριακών προσομοιώσεων και τους δεσμούς υδρογόνου. Το δεύτερο μέρος είναι το Υπολογιστικό όπου αναφέρονται τα χρησιμοποιηθέντα υπολογιστικά συστήματα, η μεθοδολογία των προσομοιώσεων, τα αποτελέσματα αυτών καθώς και τα συμπεράσματα που εξήχθησαν.

Η εργασία ολοκληρώνεται με περίληψη στα Αγγλικά καθώς και την βιβλιογραφία.

Μέρος Ι.

Θεωρητικό Μέρος

1. Οι καταστάσεις της ύλης -Η υγρή κατάσταση

1.1. Γενικά

Η ύλη απαρτίζεται από σωμάτια άτομα -μόρια ή ιόντα, τα οποία αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Ο τρόπος και το είδος της μεταξύ τους αλληλεπίδρασης καθορίζει την κατάστασή της. Οι τρεις “βασικές” καταστάσεις της ύλης είναι η αέρια, η υγρή και η στερεά. Η υγρή και η στερεά χαρακτηρίζονται και ως συμπυκνωμένες καταστάσεις της ύλης.

Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί μία επιπλέον κατάσταση με ιδιαίτερες ιδιότητες -η υπερκρίσιμη κατάσταση. Κάθε σύστημα χαρακτηρίζεται από μία θερμοκρασία T_c -την κρίσιμη θερμοκρασία του συστήματος πάνω από την οποία το σύστημα δεν μπορεί να υγροποιηθεί. Η κατάσταση αυτή χαρακτηρίζεται από ιδιότητες τόσο της υγρής όσο και της αέριας κατάστασης και ονομάζεται υπερκρίσιμη κατάσταση.

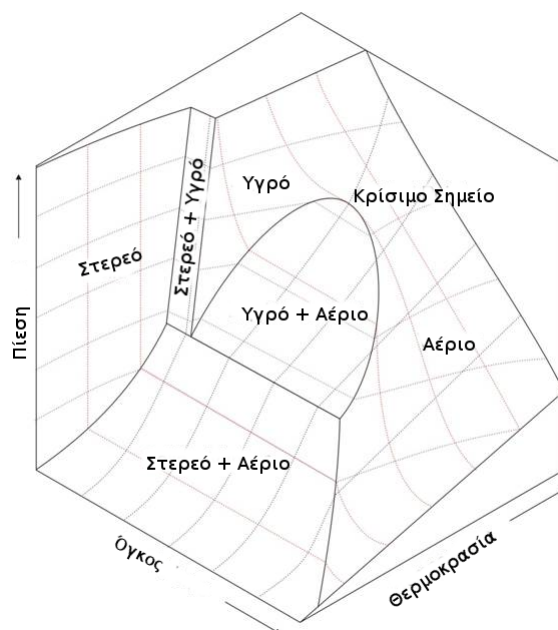
Η κατάσταση ενός συστήματος, εφόσον αυτό βρίσκεται σε ισορροπία, εξαρτάται μακροσκοπικά από τις συνθήκες τις οποίες βρίσκεται, δηλαδή την πίεση, την θερμοκρασία και τον όγκο που καταλαμβάνει (P, V, T). Οι μεταβλητές πίεση, όγκος, θερμοκρασία -δεδομένων τιμών, ορίζουν ένα σημείο στον (θερμοδυναμικό) χώρο των φάσεων του συστήματος. Ένα παράδειγμα διαγράμματος του χώρου φάσεων είναι το διάγραμμα φάσεων το οποίο παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.1.

Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες ενός μοριακού συστήματος σε ισορροπία συνδέονται μεταξύ τους μέσω χαρακτηριστικών σχέσεων που είναι γνωστές ως καταστατικές εξισώσεις του συστήματος. Τέτοιες εξισώσεις μπορεί να είναι εμπειρικές, ημι-εμπειρικές ή εξαγόμενες από σχετική θεωρία, όπως για παράδειγμα αυτή του ιδανικού αερίου ή η καταστατική εξίσωση Van der Waals κλπ.

1.2. Καταστατικές εξισώσεις

Αντικείμενο της κλασικής θερμοδυναμικής είναι η μακροσκοπική περιγραφή της συμπεριφοράς συστημάτων με πολλούς βαθμούς ελευθερίας, αφού αυτά έχουν φτάσει σε μία κατάσταση όπου όλη η πληροφορία για το παρελθόν του συστήματος έχει χαθεί, και το σύστημα βρίσκεται σταθερό και αμετάβλητο ως προς τις μακροσκοπικές του ιδιότητες, μέχρι κάποιος εξωτερικός παράγοντας να το μεταβάλει. Αυτές οι καταστάσεις ονομάζονται καταστάσεις ισορροπίας.

Η ισχύς της θερμοδυναμικής ως επιστήμης έγκειται στο γεγονός ότι μπορεί να περιγράψει τέτοιες καταστάσεις με τη βοήθεια μόνο μερικών επιλεγμένων μεταβλητών. Στη πράξη οι μεταβλητές αυτές είναι μεγέθη -ιδιότητες που μπορούν



Σχήμα 1.1.: Τυπικό διάγραμμα θερμοδυναμικών φάσεων

να διαχειρίζονται εύκολα εργαστηριακά και μας επιτρέπουν να εξάγουμε σχέσεις μεταξύ τους ή και με άλλες μεταβλητές.

Άλλα καταστατικά μεγέθη που μπορούν να περιγράψουν το σύστημα τα οποία παρουσιάζουν ενδιαφέρον είναι η ισόθερμος συμπίεσιμότητα k_T , η θερμοχωρητικότητα C (που αναφέρονται συνήθως ως συναρτήσεις απόκρισης), και διάφορα θερμοδυναμικά δυναμικά όπως είναι η εσωτερική ενέργεια U , η ελεύθερα ενέργεια Helmholtz, η ενέργεια Gibbs, η ενθαλπία κ.α.

Ιδανικό είναι το αέριο για το οποίο υποθέτουμε ότι τα άτομα του δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, παρά μόνο την στιγμή κρούσης τους. Αποτελεί μία καλή προσέγγιση μονατομικού αερίου σε χαμηλή πίεση. Η καταστατική εξίσωση ιδανικού αερίου περιγράφεται ως εξής:

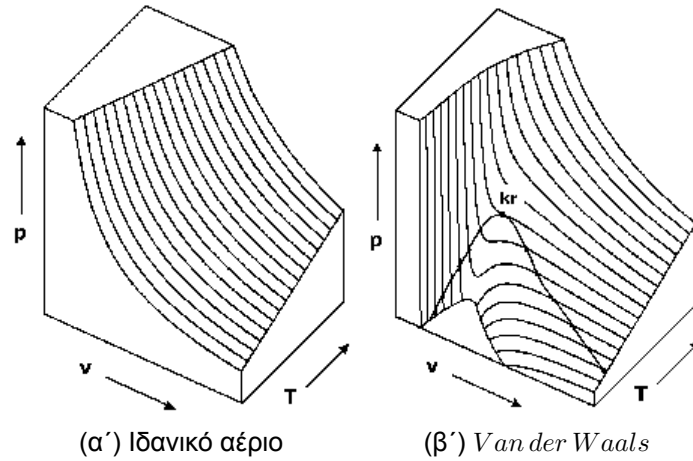
$$P \cdot V = nRT \quad (1.1)$$

όπου P είναι η πίεση του αερίου V ο όγκος του, n ο αριθμός των moles του $R = 8.314 \cdot Jmol^{-1}$ παγκόσμια σταθερά και T η απόλυτη θερμοκρασία.

Σε συμπυκνωμένες φάσεις τα μόρια ή τα άτομα που απαρτίζουν το σύστημα πλησιάζουν αρκετά κοντά το ένα στο άλλο. Σε αυτή την περίπτωση δεν μπορούμε να αγνοήσουμε το γεγονός ότι αλληλεπιδρούν και η καταστατική εξίσωση ιδανικού αερίου παύει να έχει ισχύ.

Μία πρώτη προσέγγιση περιγραφής των πραγματικών αερίων αποτελεί η καταστατική εξίσωση Van der Waals η οποία παρουσιάζει μεγάλη σημασία, αφού είναι η πρώτη ιστορικά που μπορεί να περιγράψει τις συμπυκνωμένες φάσεις, καθώς και την μεταβολή τους σε ένα αποδεκτό βαθμό. Η καταστατική εξίσωση Van der Waals παύει να έχει ισχύ σε συστήματα κάποιας πυκνότητας.

Στην καταστατική εξίσωση λαμβάνονται υπόψη δύο παράγοντες. Ο πρώτος αφορά τον ελεύθερο δυνατό χώρο που μπορεί να καταλάβει το σύστημα και ο δεύτερος την ελκτική δύναμη που αναπτύσσεται στα σωμάτια του συστήματος σε συμπυκνωμένες καταστάσεις. Οι παράγοντες αυτοί ελέγχονται μέσω των πειραματικών παραμέτρων b και a αντίστοιχα, η δε καταστατική εξίσωση λαμβάνει



Σχήμα 1.2.: Διαγράμματα PVT

την μορφή:

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1.2)$$

Αν και πρόκειται για μία πολύ καλή προσέγγιση, η καταστατική εξίσωση Van der Waals αδυνατεί να περιγράψει την συμπεριφορά όλων των πραγματικών αερίων. Παρόλα αυτά περιγράφει ένα μεγάλο πλήθος από αυτά, και χρησιμοποιείται σε μερικές περιπτώσεις για την περιγραφή θερμοδυναμικών ιδιοτήτων της υγρής κατάστασης.

Εξέλιξη της θεωρίας των καταστατικών εξισώσεων αποτελεί η καταστατική εξίσωση Virial. Πρόκειται για μία πρώτη θεωρητική προσέγγιση η οποία περιγράφεται με σειρά όρων με βάση διόρθωσης του προτύπου του ιδανικού αερίου. Η εξίσωση έχει την εξής μορφή [24]:

$$P = \frac{nRT}{V} \left[1 + \frac{n}{V} B_{2v}(T) \right] + \frac{n}{V} B_{3v}(T) + \dots \quad (1.3)$$

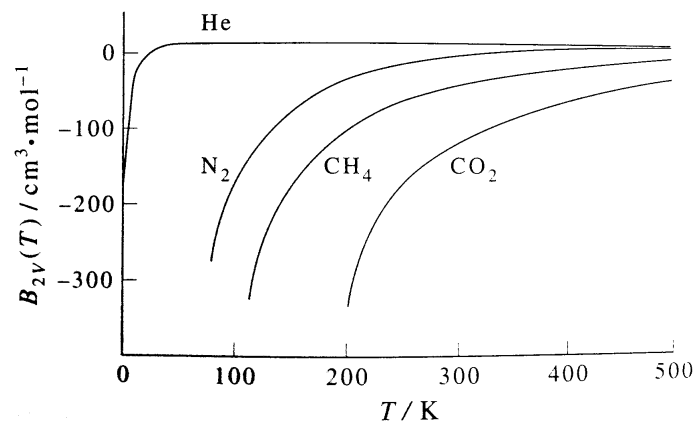
όπου $B_{iv}(T)$ είναι οι συντελεστές Virial. Οι συντελεστές αυτοί έχουν εξάρτηση από την θερμοκρασία και αποτελούν πολύτιμη πειραματική πηγή για την κατασκευή προτύπων ενεργών διαμοριακών δυναμικών (effective potential models). Σε χαμηλές θερμοκρασίες ο συντελεστής B_{2v} έχει αρνητικές τιμές αφού η κινητική ενέργεια των ατόμων-μορίων είναι μικρή και οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων μειώνουν την πίεση του συστήματος. Για το ιδανικό αέριο όλοι οι συντελεστές Virial είναι μηδενικοί.

Αποδεικνύεται ότι ο δεύτερος συντελεστής Virial μπορεί να εκφραστεί μέσω των παραμέτρων Van der Waals:

$$B_{2v}(T) = \left(b - \frac{a}{RT}\right) \quad (1.4)$$

Η καταστατική εξίσωση virial μπορεί να γραφεί με τη μορφή

$$Z = \frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B_{2v}(T)}{V_m} + \frac{B_{3v}(T)}{V_m^2} + \dots \quad (1.5)$$



Σχήμα 1.3.: Ο δεύτερος συντελεστής virial $B_{2v}(T)$ για διάφορα αέρια συναρτήσει της θερμοκρασίας T [24]

Οι συντελεστές αυτής της εξίσωσης ονομάζονται συντελεστές virial και είναι συναρτήσεις θερμοκρασίας. Επίσης η καταστατική εξίσωση virial μπορεί να εκφραστεί και ως ένα πολυώνυμο με όρους πίεσης

$$Z = \frac{PV_m}{RT} = 1 + B_{2p}(T)P + B_{3p}(T)P^2 + \dots \quad (1.6)$$

όπου

$$B_{2v}(T) = RTB_{2p}(T) \quad (1.7)$$

Και στις δυο περιπτώσεις ο συντελεστής συμπιεστότητας Z τείνει στην μονάδα καθώς ο όγκος μεγαλώνει ή η πίεση μικραίνει.

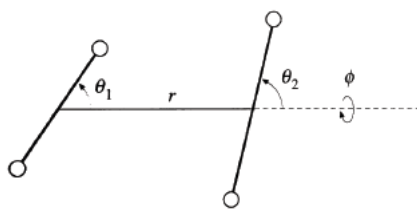
Ο δεύτερος συντελεστής virial είναι ο πιο σημαντικός από τους συντελεστές αφού αντιπροσωπεύει την πρώτη πιο σημαντική απόκλιση από την ιδανική κατάσταση. Σύμφωνα με τη Σχέση 1.6 μπορεί να υπολογιστεί πειραματικά από την κλίση της γραφικής παράστασης $Z - P$. Στο Σχήμα 1.3 παρατηρούμε ότι ο δεύτερος συντελεστής είναι αρνητικός για χαμηλές θερμοκρασίες και μεγαλώνει καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία περνώντας από ένα ,ελαφρώς διακριτό, μέγιστο. Η θερμοκρασία στην οποία ο δεύτερος συντελεστής μηδενίζεται, και προφανώς έχουμε ιδανική συμπεριφορά, ονομάζεται θερμοκρασία Boyle (T_b). Στη θερμοκρασία αυτή ελκτική και απωστική αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων αλληλοαναιρούνται.

Οι καταστατικές εξισώσεις virial χρησιμοποιούνται τόσο για να συνοψίσουν την πειραματική πληροφορία, όσο και για την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις.

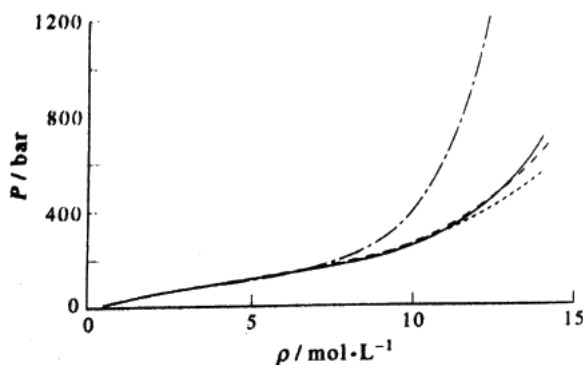
Έστω δύο μόρια όπως αυτά του Σχήματος 1.4. Η αλληλεπίδραση μεταξύ τους εξαρτάται τόσο από την μεταξύ τους απόσταση r όσο και από τον σχετικό προσανατολισμό τους. Αν $u(r)$ είναι η δυναμική ενέργεια μεταξύ των μορίων τότε ο δεύτερος συντελεστής virial δίνεται από τη σχέση [25]

$$B_{2v}(T) = -2\pi N_A \int_0^\infty [e^{-u(r)/k_B T} - 1] r^2 dr \quad (1.8)$$

όπου N_A είναι ο αριθμός Avogadro και k_B η σταθερά Boltzmann. Από την παραπάνω σχέση είναι φανερό ότι όταν δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των



Σχήμα 1.4.: Δύο τυχαία γραμμικά μόρια. Στο σχήμα διακρίνεται ο σχετικός προσανατολισμός τους.



Σχήμα 1.5.: Σύγκριση της πειραματικής πίεσης συναρτήσει της πυκνότητας (συνεχής γραμμή) της αιθανόλης στους 400K με θεωρητικές προβλέψεις της καταστατικής εξίσωσης Van der Waals (τελεία - διακεκομμένη γραμμή) και των καταστατικών εξισώσεων Redlich-Kwong (διακεκομμένη γραμμή) -Peng-Robinson (διακεκομμένη γραμμή μεγάλου μήκους)

μορίων, $u(r) = 0$, τότε ο δεύτερος συντελεστής μηδενίζεται και η συμπεριφορά είναι ιδανική.

Δύο άλλες σχετικές καταστατικές εξισώσεις που είναι πιο ακριβείς και πιο χρήσιμες σε εφαρμογές από την καταστατική Van der Waals είναι η καταστατική Redlich-Kwong [24]

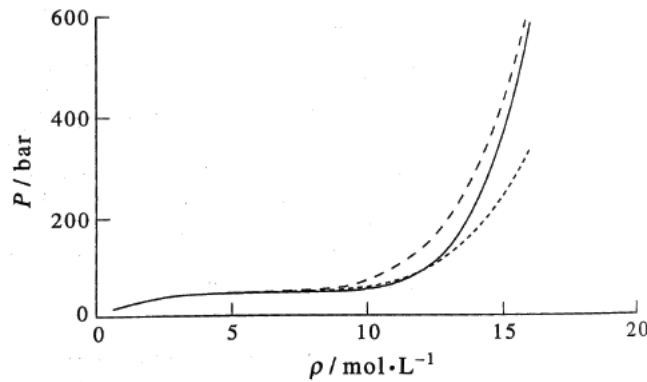
$$P = \frac{RT}{V_m - B} - \frac{A}{T^{\frac{1}{2}} V_m (V_m + B)} \quad (1.9)$$

και η καταστατική Peng-Robinson

$$P = \frac{RT}{V_m - B} - \frac{\alpha}{V_m (V_m + \beta) + \beta (V_m - \beta)} \quad (1.10)$$

όπου A, B, α και β είναι παράμετροι που εξαρτώνται από τη φύση του μοριακού συστήματος.

Οι καταστατικές Redlich-Kwong και Peng-Robinson διακρίνονται από μεγαλύτερη ακρίβεια και είναι ικανές να περιγράψουν μέχρι και την περιοχή της φάσεως όπου ο ατμός υγροποιείται. Στα Σχήματα 1.5, 1.6 φαίνεται η σύγκριση μεταξύ των δύο καταστατικών εξισώσεων. Σε γενικές γραμμές φαίνεται ότι η καταστατική εξίσωση Redlich-Kwong υπερέχει σε υψηλές πιέσεις ενώ η Peng-Robinson είναι πιο ακριβής στην περιοχή συνύπαρξης υγρού-αερίου.



Σχήμα 1.6.: Σύγκριση της πειραματικής πίεσης συναρτήσει της πυκνότητας (συνεχής γραμμή) της αιθανόλης στους 305.33K με θεωρητικές προβλέψεις των καταστατικών εξισώσεων Redlich -Kwong (διακεκομμένη γραμμή) -Peng-Robinson (διακεκομμένη γραμμή μεγάλου μήκους)

1.3. Δυναμικά αλληλεπίδρασης -Δυναμικό Lennard -Jones 6-12

Το πραγματικό δυναμικό αλληλεπιδρώντων μορίων είναι δύσκολο να καταγραφεί αναλυτικά, σε γενικές γραμμές με μεγάλη ακρίβεια υπολογίζεται μέσω κβαντικών μεθόδων σε κάποιες περιπτώσεις μορίων μικρού αριθμού ατόμων. Η θεωρία διαταραχών δίνει πως σε σχετικά μεγάλες αποστάσεις r η δυναμική ενέργεια παίρνει την μορφή

$$u(r) \rightarrow -\frac{c_6}{r^6} \quad (1.11)$$

Η σταθερά c_6 εξαρτάται από το είδος των μορίων που αλληλεπιδρούν. Το αρνητικό σημείο υποδηλώνει έλξη μεταξύ των μορίων.

Για κοντινές αποστάσεις υπερτερεί ο απωστικός όρος καθώς τα δύο μόρια πλησιάζουν και ότι το δυναμικό τείνει στην μορφή

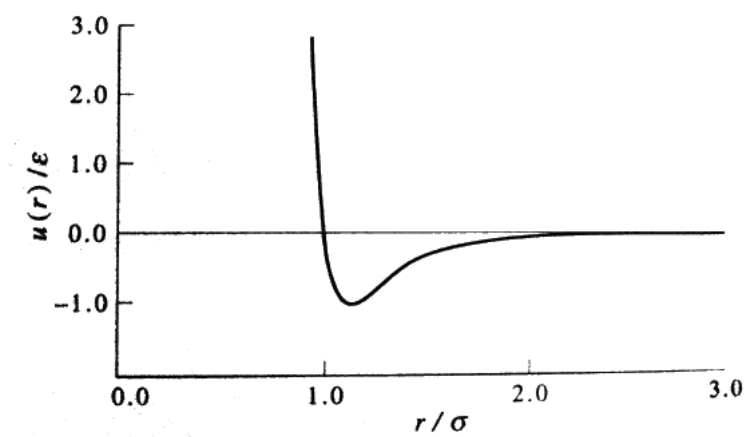
$$u(r) \rightarrow \frac{c_n}{r^n} \quad (1.12)$$

Ο αριθμός n είναι ένας ακέραιος αριθμός που συνήθως λαμβάνει την τιμή 12, και η σταθερά c_n εξαρτάται από την φύση των αλληλεπιδρώντων μορίων.

Η τελική μορφή της εξίσωσης δυναμικού αλληλεπίδρασης για $n = 12$ συνήθως λαμβάνει τη μορφή

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1.13)$$

όπου $c_{12} = 4\epsilon\sigma^{12}$ και $c_6 = 4\epsilon\sigma^6$. Η γραφική παράσταση της Σχέσεως 1.13 φαίνεται στο Σχήμα 1.7. Η Σχέση 1.13 είναι γνωστή ως δυναμικό τύπου Lennard Jones 6-12 (LJ 6-12). Η παράμετρος ϵ , είναι γνωστή ως βάθος δυναμικού και είναι το ελάχιστο δυναμικό της συνάρτησης, ενώ η παράμετρος σ αντιπροσωπεύει τη διαμοριακή απόσταση όπου το δυναμικό μηδενίζεται. Το βάθος δυναμικού αποτελεί μέτρο έλξεως των αλληλεπιδρώντων μορίων ενώ η παράμετρος σ είναι μέτρο μεγέθους των μορίων. Στον Πίνακα 1.1 δίνονται παραδείγματα των παραμέτρων LJ 6-12 δυναμικών.



Σχήμα 1.7.: Η γραφική παράσταση του δυναμικού Lennard -Jones

Πίνακας 1.1.: Παράμετροι Lennard -Jones για τα διάφορα είδη ατόμων -μορίων [24]

Είδη	$(\varepsilon/k_B)/K$	$\sigma/\text{\AA}$
He	10.22	2.56
Ne	35.6	2.75
Ar	120	2.42
Kr	164	3.83
Xe	229	4.06
H_2	37.0	2.93
N_2	95.1	3.70
O_2	118	3.58
CO	100	3.76
CO_2	189	4.49
CF_4	152	4.70
CH_4	149	3.78
C_2H_4	119	4.52
C_2H_6	243	3.95
C_3H_8	242	5.64
$C(CH_3)_4$	232	7.44

Αν στην Σχέση 1.8 χρησιμοποιήσουμε το δυναμικό LJ 6-12 προκύπτει η σχέση

$$B_{2v}^*(T^*) = -3 \int_0^\infty \left[\exp \left\{ -\frac{1}{T^*} (x^{-12} - x^{-6}) \right\} - 1 \right] x^2 dx \quad (1.14)$$

όπου $T^* = k_B T / \varepsilon$, $r / \sigma = x$ και $B_{2v}^* = B_{2v}(T^*) / (2\pi\sigma^3 N_A / 3)$.

Η Σχέση 1.14 δείχνει ότι η ανηγμένη μορφή του δεύτερου συντελεστή virial εξαρτάται μόνο από την ανηγμένη θερμοκρασία T^* . Το ολοκλήρωμα της Σχέσεως 1.14 υπολογίζεται αριθμητικά για κάθε θερμοκρασία T^* .

Παραλείποντας τους όρους ανωτέρας τάξεως η σχέση virial παίρνει τη μορφή

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + B_{2p}(T) P \quad \text{ή} \quad \frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B_{2v}(T)}{RT} P \quad (1.15)$$

και χρησιμοποιώντας τη σχέση $V_{m/\text{ιδαν.}} = RT/P$

$$V_m = V_{m/\text{ιδαν.}} + B_{2v}(T)$$

ή

$$B_{2v}(T) = V_m - V_{m/\text{ιδαν.}} \quad (1.16)$$

Έτσι ο δεύτερος συντελεστής Virial, σε πιέσεις όπου οι όροι ανωτέρας τάξεως έχουν ασήμαντη συνεισφορά, αποτελεί τη διαφορά του πραγματικού όγκου από τον ιδανικό.

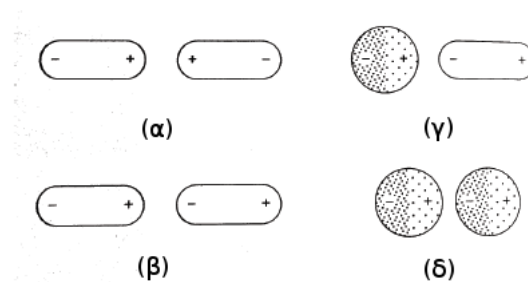
Στην πράξη οι παράμετροι του δυναμικού LJ 6-12 είναι δυνατόν να εκτιμηθούν από πειραματικές τιμές του δεύτερου συντελεστή virial, μέσω μιας διαδικασίας δοκιμών και απόρριψης. Επειδή ο δεύτερος συντελεστής αποτελεί την αρχική διαφοροποίηση από την ιδανικότητα εξαιτίας της διαμοριακής αλληλεπίδρασης, τα πειραματικά δεδομένα $P - V - T$ αποτελούν την σημαντικότερη πηγή πληροφορίας σχετικά με τον τρόπο αλληλεπίδρασης των μορίων-ατόμων. Αφού υπολογιστούν οι παράμετροι του δυναμικού LJ 6-12 πολύ εύκολα μπορούν να προβλεφθούν ιδιότητες της υγρής κατάστασης όπως το ιξώδες, ενέργεια εξάτμισης, καθώς και διάφορες ιδιότητες της κρυσταλλικής δομής.

1.3.1. Συνεισφορά στον ελκτικό όρο r^6

Στην περίπτωση δύο διπόλων με αντίστοιχες διπολικές ροπές μ_1 και μ_2 η αλληλεπίδραση μεταξύ τους εξαρτάται τόσο από την απόστασή τους όσο και από τον σχετικό προσανατολισμό τους. Η αλληλεπίδρασή τους διακυμαίνεται από άπωση (προσανατολισμός τύπου κεφαλή- κεφαλή) έως έλξη (προσανατολισμός τύπου κεφαλή- ουρά) (Σχήματα 1.8α,β). Επειδή οι διαφορετικές διευθετήσεις οδηγούν σε διαφορετικές ενέργειες προτιμούνται αυτές που δίνουν την χαμηλότερη ενέργεια -δηλαδή η διευθέτηση τύπου κεφαλή- ουρά. Έτσι λαμβάνοντας υπόψη την ενέργεια των διευθετήσεων και τον μέσο όρο των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των δύο μορίων καταλήγουμε σε έναν ελκτικό r^6 όρο της μορφής

$$u_{d,d}(r) = -\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2 (3k_B T)} \frac{1}{r^6} \quad (1.17)$$

Η Σχέση 1.17 προϋποθέτει μόνιμη διπολική ροπή και από τα δύο αλληλεπιδρώντα μόρια. Ακόμα και αν ένα από τα δύο μόρια δεν έχει μόνιμη διπολική



Σχήμα 1.8.: Δύο μόνιμα δίπολα σε διευθέτηση (α) κεφαλή -κεφαλή (β) κεφαλή - ουρά. (γ) Ένα μόριο με μόνιμη διπολική ροπή επάγει διπολική ροπή σε γειτονικό του μόριο. (δ) Δύο άτομα -μόρια αλληλεπιδρούν με ασθενείς δυνάμεις London που οδηγούν σε έλξη των μορίων.

ροπή μπορεί να αποκτήσει μέσω επαγωγής από το μόνιμο δίπολο, επειδή όλα τα μόρια και τα άτομα είναι πολώσιμα. Όταν ένα μόριο ή ένα άτομο αλληλεπιδρά με ένα ηλεκτρικό πεδίο η κατανομή των ηλεκτρονίων διευθετείται έτσι ώστε ένα μέρος του αρνητικού φορτίου να μεταναστεύει προς τη μία μεριά του μορίου -ατόμου (Σχήμα 1.8γ). Το μόριο αποκτά επαγόμενη διπολική ροπή η οποία είναι ανάλογη της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου. Ο συντελεστής αναλογίας α ονομάζεται πολωσιμότητα του μορίου -ατόμου

$$\mu_{induced} = \hat{\alpha} \hat{E} \quad (1.18)$$

Η πολωσιμότητα ενός ατόμου ή μορίου είναι ανάλογη του μεγέθους του ή του αριθμού των ηλεκτρονίων του.

Επειδή η διευθέτηση μόνιμο δίπολο- επαγόμενο είναι πάντα τύπου κεφαλή-ουρά, και η αλληλεπίδραση πάντα ελκτική προκύπτει

$$u_{induced}(r) = -\frac{\mu_1^2 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} - \frac{\mu_2^2 \alpha_1}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (1.19)$$

Ο πρώτος όρος αντιπροσωπεύει την μόνιμη διπολική ροπή στο μόριο 1 και την επαγόμενη διπολική ροπή στο μόριο 2, ενώ ο δεύτερος όρος το αντίστροφο.

Οι Σχέσεις 1.17, 1.19 είναι ίσες με το μηδέν όταν κανένα από τα δύο μόρια δεν εμφανίζει διπολική ροπή. Υπάρχει μία τρίτη συνεισφορά στον όρο r^6 η οποία δεν είναι μηδενική ακόμα και όταν τα μόρια είναι μη πολικά. Αυτή η συμμετοχή οφείλεται στις λεγόμενες δυνάμεις διασποράς ή London. Αν και το ελκτικό αυτό φαινόμενο είναι καθαρά κβαντικό μπορεί να περιγραφεί με ένα κλασικό ανάλογο: Τα ηλεκτρόνια του ενός μορίου -ατόμου δεν είναι ικανά να προστατεύσουν πλήρως το θετικό φορτίο του πυρήνα από τα ηλεκτρόνια του δεύτερου μορίου -ατόμου (Σχήμα 1.8δ). Επειδή το μόριο- άτομο είναι πολώσιμο η ηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση μπορεί να μεταβληθεί ελάχιστα οδηγώντας σε χαμηλότερες ενέργειες αλληλεπίδρασης. Η μέση αλληλεπίδραση υπολογίζεται κβαντομηχανικά και είναι πολύπλοκη. Τελικώς με προσεγγίσεις έχουμε [26]

$$u_{disp}(r) = -\frac{3}{2} \left(\frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \right) \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (1.20)$$

όπου I_j είναι η ενέργεια ιονισμού του ατόμου ή μορίου j . Η συμμετοχή του δυναμικού διασποράς γίνεται πιο σημαντική καθώς αυξάνεται το μέγεθος των αλληλεπιδρώντων μορίων -ατόμων.

Η συνολική συμμετοχή του όρου r^6 του δυναμικού LJ 6-12 δίνεται από το άθροισμα των Σχέσεων 1.17,1.19,1.20 έτσι [26]

$$u(r) = \frac{c_{12}}{r^{12}} - \frac{c_6}{r^6}$$

όπου

$$c_6 = \frac{2\mu^4}{3(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T} + \frac{2\alpha\mu^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} + \frac{3}{4} \frac{I\alpha^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \quad (1.21)$$

1.4. Θερμοδυναμική - Συνοπτικά

Η κλασική θερμοδυναμική είναι η επιστήμη που προσπαθεί να ερμηνεύσει την συμπεριφορά υλικών συστημάτων μακροσκοπικά καθώς αυτά βρίσκονται σε διάφορες θερμοδυναμικές καταστάσεις.

Η θερμοδυναμική συνοψίζεται σε τέσσερις βασικούς νόμους: τον μηδενικό, τον πρώτο, τον δεύτερο και το τρίτο νόμο της θερμοδυναμικής.

Σύμφωνα με τον μηδενικό νόμο αν ένα τρίτο σύστημα βρίσκεται σε θερμική ισορροπία με ένα σύστημα που ισορροπεί θερμικά με ένα δεύτερο, τότε το τρίτο και το δεύτερο σύστημα θα βρίσκονται και αυτά σε θερμική ισορροπία.

Ο μηδενικός νόμος δικαιολογεί την ιδέα της θερμοκρασίας και την χρήση του θερμόμετρου -μιας συσκευής μέτρησης της θερμοκρασίας.

Ο πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως ανάλογο του νόμου της αρχής διατήρησης της ενέργειας και συνοψίζεται στην εξής σχέση:

$$dU = \delta q + \delta w \quad (1.22)$$

όπου U είναι η εσωτερική ενέργεια του συστήματος q η θερμότητα και w το έργο που ανταλλάζει με ένα άλλο σύστημα ή το περιβάλλον.

Ο δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής εισάγει την έννοια της εντροπίας S .

Η εντροπία μπορεί να κατανοηθεί καλύτερα σαν μέγεθος μικροσκοπικά παρά μακροσκοπικά. Μικροσκοπικά αποδεικνύεται πως η εντροπία είναι ένα μέτρο της αταξίας του συστήματος και ισχύει ότι

$$S = -k_B \sum_j p_j \ln p_j \quad (1.23)$$

όπου p_j είναι η πιθανότητα το σύστημα μικροσκοπικά να βρίσκεται στην κατάσταση j .

Τέλος ο τρίτος νόμος της θερμοδυναμικής μας επιτρέπει να ορίσουμε την απόλυτη εντροπία. Σύμφωνα αυτό το νόμο η εντροπία ενός συστήματος στη θερμοκρασία του απόλυτου μηδενός είναι μηδενική

$$S(0) = 0 \quad (1.24)$$

Αντικαθιστώντας στη Σχέση 1.23 $p_0 = 1$, εφόσον στο απόλυτο μηδέν αναμένεται το σύστημα να βρίσκεται στην θεμελιώδη κατάσταση η Σχέση 1.23 μηδενίζεται. Αν η θεμελιώδη κατάσταση έχει πολλαπλότητα για παράδειγμα n δηλαδή η πιθανότητα της κάθε μίας είναι $\frac{1}{n}$ τότε

$$S(0) = -k_B \frac{1}{N} \ln \frac{1}{N} = k_B \ln N \quad (1.25)$$

Ακόμα και αν το N -ο αριθμός των σωματιδίων, είναι της τάξεως του N_A (αριθμός Avogadro) τότε η ανά mol εντροπία $S_m = 7.56 \cdot 10^{-22} J K^{-1} mol^{-1}$, πολύ μικρότερη τιμή από τη δυνατή μετρήσιμη.

Αν και πρακτικά είναι δυνατό να μετρηθεί πειραματικά η απόλυτη εντροπία είναι πολύ πιο εύκολο και ακριβές αυτό να γίνει μέσω θεωρητικών υπολογισμών (μέσω των συναρτήσεων καταμερισμού) [25].

Πίνακας 1.2.: Θερμοδυναμικά δυναμικά και οι αντίστοιχες σχέσεις Maxwell που προκύπτουν από αυτά

Θερμοδυναμικό δυναμικό	Διαφορική εξίσωση
U -Εσωτερική ενέργεια	$dU = TdS - PdV$
H -Ενθαλπία	$dH = TdS + VdP$
A -Ενέργεια Helmholtz	$dA = -SdT - PdV$
G -Ενέργεια Gibbs ή ελευθέρα	$dG = -SdT + VdP$

Σε μία αυθόρμητη διεργασία η εντροπία ενός απομονωμένου συστήματος συνεχώς αυξάνεται μέχρι μίας μέγιστης τιμής όπου το σύστημα ισορροπεί -δηλαδή ένα απομονωμένο σύστημα στην ισορροπία έχει μέγιστη εντροπία. Αποδεικνύεται ισοδύναμα ότι ένα απομονωμένο σύστημα ισορροπεί όταν έχει την ελάχιστη δυνατή εσωτερική ενέργεια. Το κριτήριο αυτό χρησιμοποιείται κατά τον ποσοτικό έλεγχο -υπολογισμό θερμοδυναμικών μεταβλητών (U, P κλπ) στην περίπτωση των μοριακών προσομοιώσεων (MD,MC).

Αλλα θερμοδυναμικά δυναμικά προκύπτουν μέσω μετασχηματισμών Legendre τα οποία διατηρούν την ιδιότητα του ακρότατου κατά την ισορροπία υπό διαφορετικές συνθήκες (Πίνακας1.2)

Λοιπές θερμοδυναμικές συναρτήσεις

Άλλες θερμοδυναμικές συναρτήσεις -ιδιότητες που παρουσιάζουν ενδιαφέρον και δύναται να υπολογιστούν μέσω μοριακών προσομοιώσεων είναι συναρτήσεις που μας δείχνουν πως το υπό μελέτη σύστημα αντιδρά υπό συγκεκριμένες συνθήκες σε διάφορες μεταβολές. Πολλές φορές οι συναρτήσεις αυτές παρουσιάζουν ιδιαίτερη συμπεριφορά σε χαρακτηριστικά σημεία του χώρου φάσεων όπως κοντά στο κρίσιμο σημείο ενός συστήματος όπου παρουσιάζουν έντονες διακυμάνσεις. Οι σπουδαιότερες από αυτές τις συναρτήσεις είναι η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση ή όγκο (C_V, C_p), η ισόθερμος συμπιεστότητα (κ_T) και ο συντελεστής θερμικής εκτόνωσης α_V .

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (1.26)$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1.27)$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (1.28)$$

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1.29)$$

2. Στατιστική θερμοδυναμική

2.1. Γενική θεώρηση

Όπως ήδη αναφέρθηκε σε προηγούμενο Κεφάλαιο η κλασική θερμοδυναμική μελετά τα υλικά συστήματα σε μακροσκοπικό επίπεδο. Από την άλλη πλευρά η “Στατιστική Θερμοδυναμική” προσπαθεί να εξάγει αντίστοιχα συμπεράσματα μελετώντας το σύστημα σε μικροσκοπικό επίπεδο -δηλαδή από το είδος και τον τρόπο αλληλεπίδρασης των σωματίων που το απαρτίζουν.

Βασική έννοια στη στατιστική μηχανική αποτελούν τα Στατιστικά Μηχανικά Σύνολα τα οποία αποτελούν ένα νοητό σύνολο συστημάτων συμβατών με το υπό μελέτη σύστημα (ορισμός κατά Gibbs). Ένα τέτοιο σύνολο αποτελείται από όλες τις δυνατές μικροσκοπικές διαμορφώσεις (μικροκαταστάσεις) που μπορεί να βρεθεί το υπό μελέτη σύστημα.

Ανάλογα με τις θερμοδυναμικές συνθήκες που βρίσκεται το σύστημα τα μηχανικά σύνολα χωρίζονται στις εξής κατηγορίες

Στατιστική θερμοδυναμική	Κλασική Θερμοδυναμική
Μικροκανονικό (N, V, E)	Απομονωμένο σύστημα
Κανονικό (N, V, T)	Θερμοστατημένο σύστημα
Μεγαλοκανονικό (μ, V, T)	Ανοιχτό σύστημα
Ισόθερμο -Ισοβαρές (N, P, T)	Θερμοστατημένο -βαροστατημένο σύστημα

Αξιωματικά γίνεται αποδεκτό ότι η παρατηρήσιμη - μέση τιμή ενός μετρήσιμου μεγέθους, είναι ίση με την αναμενόμενη τιμή του στο σύνολο εργασίας.

$$\langle A \rangle = \bar{A} \quad (2.1)$$

Η παραπάνω υπόθεση είναι γνωστή ως εργοδική υπόθεση κατά Gibbs [27].

Ανάλογα με το επιλεγμένο σύνολο εργασίας αποδεικνύεται ότι αναλυτικά ισχύουν οι σχέσεις του Πίνακα 2.1, όπου Q , Ξ , Δ είναι συναρτήσεις καταμερισμού που αντιστοιχούν στο κάθε Στατιστικό Μηχανικό Σύνολο.

$$Q(N, V, T) = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (2.2)$$

$$\Xi(V, T, \mu) = \sum_N \sum_j e^{-\beta E_{Nj}(V)} e^{\beta \mu N} = \sum_j Q(N, V, T) e^{\beta \mu N} \quad (2.3)$$

$$\Delta(N, T, P) = \sum_E \sum_V \Omega(N, V, E) e^{-\beta E} e^{-\beta PV} \quad (2.4)$$

$\beta = \frac{1}{k_B T}$ και $\Omega(N, V, E)$ είναι η πολλαπλότητα των μικροκαταστάσεων που αντιστοιχούν σε ενέργεια E στο μικροκανονικό Στατιστικό Μηχανικό Σύνολο.

Οι συναρτήσεις καταμερισμού είναι συναρτήσεις που περιέχουν όλη τη δυνατή πληροφορία για το σύστημα και επομένως η γνώση της συναρτήσεως καταμερισμού ενός συστήματος είναι απαραίτητη για την εξαγωγή συμπερασμάτων.

Στην πράξη, οι συναρτήσεις καταμερισμού είναι δύσκολο έως αδύνατο να υπολογιστούν αναλυτικά (επίλυση πολλαπλών ολοκληρωμάτων για παράδειγμα $6N$ διαστάσεων) πέρα από κάποια απλά μόνο συστήματα και γι αυτό είναι απαραίτητη η χρήση αριθμητικών μεθόδων όπως αυτή των μοριακών προσομοιώσεων.

Πίνακας 2.1.: Συνοπτικός Πίνακας Σχέσεων για τα διάφορα Σύνολα εργασίας
Μικροκανονικό Σύνολο, $\Omega(N, V, E)$

$$S = k_B \ln \Omega$$

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

$$\frac{1}{k_B T} = \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{N,V}$$

$$\frac{P}{k_B T} = \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \right)_{N,E}$$

$$\frac{\mu}{k_B T} = - \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} \right)_{V,E}$$

Κανονικό σύνολο, $Q(N, V, T)$

$$A = -k_B T \ln Q$$

$$dA = -SdT - PdV + \mu dN$$

$$S = k_B \ln Q + k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V}$$

$$P = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T}$$

$$\mu = -k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{V,T}$$

$$E = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V}$$

Μεγαλοκανονικό Σύνολο, $\Xi(V, T, \mu)$

$$PV = k_B T \ln \Xi$$

$$d(PV) = SdT + Nd\mu + PdV$$

$$S = k_B \ln \Xi + k_B \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right)_{V,\mu}$$

$$N = k_B T \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{V,T}$$

$$P = k_B T \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right)_{\mu,T} = k_B T \frac{\ln \Xi}{V}$$

Ισόθερμο -Ισοβαρές, $\Delta(N, T, P)$

$$G = -k_B T \ln \Delta$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN$$

$$S = -k_B \ln \Delta + k_B T \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial T} \right)_{N,P}$$

$$V = -k_B T \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial P} \right)_{N,T}$$

$$\mu = -k_B T \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial N} \right)_{T,P}$$

2.2. Δειγματοληψία

Εάν θεωρήσουμε ένα σύστημα που αποτελείται από N σωματίδια, τότε μία μικρο απεικόνιση αυτού του συστήματος αποτελείται από $6N$ συντεταγμένες ($3N$ θέσεων $\vec{r}_i$ και $3N$ ορμών $\vec{p}_i$ των σωματιδίων). Αν ορίσουμε ως $\Gamma(t)$ το σύνολο των συντεταγμένων που ορίζουν το σύστημα καθώς αυτό εξελίσσεται χρονικά ως ένα σημείο του χώρου των φάσεων του συστήματος τότε ισχύει

$$A_{\text{παρ}} = \langle A(\Gamma(t)) \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t A(\Gamma(t)) dt \quad (2.5)$$

όπου $A_{\text{παρ}}$ είναι το παρατηρήσιμο μέγεθος.

Το παραπάνω ολοκλήρωμα μπορεί να προσεγγιστεί ως ένα “βηματικό” άθροισμα πεπερασμένων όρων (ν) και τελικώς έχουμε

$$A_{\text{παρ}} = \frac{1}{\nu} \sum_{i=1}^{\nu} A(\Gamma(i)) \quad (2.6)$$

Η χρονική εξέλιξη του συστήματος μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω της Νευτώνειας μηχανικής (στην περίπτωση που τα σώματα του συστήματος συμπεριφέρονται κλασικά) εφόσον είναι γνωστός ο τρόπος αλληλεπίδρασης των σωματιδίων που το απαρτίζουν.

Η δημιουργία του χώρου των φάσεων μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε ντετερμινιστικά -μέσω της χρονικής εξέλιξης του συστήματος, είτε στοχαστικά βάσει της πυκνότητας πιθανότητας καταστάσεων $\rho_{\text{ens}}(\Gamma)$.

Σε κάθε περίπτωση θα πρέπει να ισχύουν τα εξής:

- Η συνάρτηση πιθανότητας $\rho_{\text{ens}}(\Gamma)$ δεν πρέπει να μεταβάλλεται χρονικά: $\frac{d\rho_s(\Gamma)}{dt} = 0$
- Το σύστημα από κάθε συμβατή αρχική κατάσταση πρέπει να καταλήγει στην ίδια κατάσταση ισορροπίας κατά τη χρονική εξέλιξή του
- Πρέπει να ισχύει η αρχή της εργοδικότητας -Το σημείο $\Gamma(t)$ πρέπει μετά από ένα μεγάλο αλλά πεπερασμένο χρόνο να καλύψει όλο τον συμβατό χώρο των μικροκαταστάσεων του συστήματος [25, 28]

2.3. Θερμοδυναμικές ιδιότητες μέσω της στατιστικής μηχανικής

Δεδομένου με τον ένα ή με τον άλλο τρόπο έχουμε γνώση του χώρου των φάσεων ενός συστήματος, είναι δυνατός ο υπολογισμός βασικών θερμοδυναμικών του ιδιοτήτων όπως φαίνεται από τις παρακάτω σχέσεις

- Δυναμική ενέργεια

$$E_p = \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \boldsymbol{\Omega}_i, \boldsymbol{\Omega}_j) \right\rangle \quad (2.7)$$

- Κινητική ενέργεια

$$E_k = \left\langle \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} \right) + \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega}_i \hat{I} \boldsymbol{\omega}_i \right\rangle \quad (2.8)$$

- Ολική ενέργεια

$$E = E_p + E_k \quad (2.9)$$

- Θερμοκρασία

$$T = \frac{2}{3N_A k_B} \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} \right\rangle \quad (2.10)$$

- Πίεση (εφαρμογή θεωρήματος Virial)

$$P = \frac{1}{V} \left(N_A k_B T + \left\langle \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \mathbf{f}_i \right\rangle \right) \quad (2.11)$$

όπου $\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i, \mathbf{f}_i$ είναι τα διανύσματα θέσεως, ορμής, ολικής δύναμης στο σωματίο i , Ω οι γωνίες Euler του κάθε μορίου (σχετικός προσανατολισμός).

Άλλες θερμοδυναμικές ιδιότητες δύναται να υπολογιστούν μέσω των διακυμάνσεων άλλων ιδιοτήτων, αναλόγως το στατιστικό σύνολο εργασίας. Μερικά παραδείγματα φαίνονται παρακάτω

$$\langle (\delta E)^2 \rangle_{NVT} = k_B T^2 C_V \quad (2.12)$$

$$\langle (\delta V)^2 \rangle_{NPT} = V_m k_B T k_T \quad (2.13)$$

$$\langle (\delta H)^2 \rangle_{NPT} = \langle (\delta (E + PV))^2 \rangle_{NPT} = k_B T^2 C_P \quad (2.14)$$

$$\langle (\delta N)^2 \rangle_{\mu VT} = k_B T \frac{\langle N \rangle^2}{V} k_T \quad (2.15)$$

όπου

$$\delta A = A - \langle A \rangle \quad (2.16)$$

$$\langle (\delta A)^2 \rangle = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \quad (2.17)$$

2.4. Δομικές ιδιότητες

Μέσω της Στατιστικής Μηχανικής είναι δυνατό να υπολογιστούν συναρτήσεις οι οποίες περιγράφουν την μέση διαμοριακή δομή του υπό μελέτη μοριακού συστήματος. Οι συναρτήσεις αυτές είναι γνωστές ως συναρτήσεις μέσης διαμοριακής δομής. Η σημαντικότερη από αυτές τις συναρτήσεις είναι η συνάρτηση ακτινικής κατανομής ζεύγους (Radial Distribution Function -RDF) η οποία ορίζεται μέσω της σχέσης

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{N(N-1)}{\rho^2 Z(N, V, T)} \int d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 \cdots d\mathbf{r}_N e^{-\beta U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)} \quad (2.18)$$

όπου

$$Z(N, V, T) = \int e^{-\beta U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)} d(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.19)$$

είναι η χωροδιαταξική συνάρτηση καταμερισμού (configuration partition function) και ρ είναι η μακροσκοπική αριθμητική πυκνότητα του συστήματος (number density).

Μία ισοδύναμη σχέση είναι η εξής

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_j \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \quad (2.20)$$

Η συνάρτηση δ ονομάζεται συνάρτηση Dirac όπου ορίζεται από το ολοκλήρωμα

$$\int_a^b f(x) \delta(x - c) dx = f(c) \quad (2.21)$$

Από την ακτινική συνάρτηση κατανομής (RDF) είναι δυνατό να υπολογίσουμε τον αριθμό των ατόμων που βρίσκεται γύρω από ένα άτομο κατά μέσο όρο μέσω της σχέσεως που ακολουθεί για ορισμένη απόσταση από αυτό.

$$n = \frac{N}{V} \int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 g(r) dr \quad (2.22)$$

Όλες οι θερμοδυναμικές ιδιότητες του συστήματος δύναται να εκφραστούν μέσω της ακτινικής συνάρτησης καταμερισμού, όπως για παράδειγμα οι ιδιότητες [27, 28]

$$\rho k_B T k_T = 1 + \rho \int_V d\mathbf{r} (g(r) - 1) \quad (2.23)$$

$$\frac{\langle E \rangle}{N} = \frac{3}{2} k_B T + \frac{\rho}{2} \int_V d\mathbf{r} U(r) g(r) \quad (2.24)$$

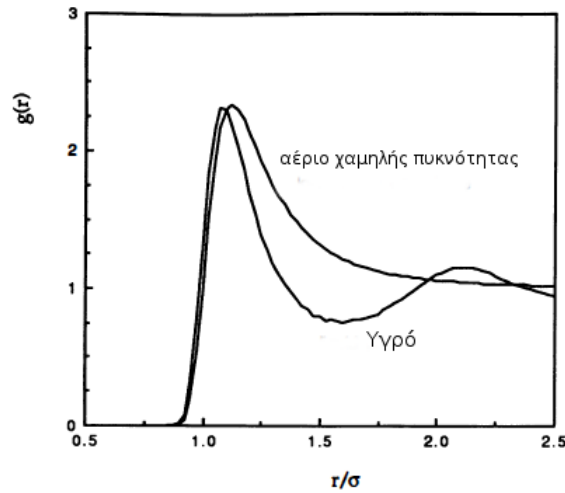
$$P = \rho k_B T - \frac{\rho^2}{6} \int_V d\mathbf{r} r g(r) \frac{dU(r)}{dr} \quad (2.25)$$

Επίσης για πολύ αραιά συστήματα ισχύει

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} g(r) = e^{-\beta U(r)} \quad (2.26)$$

δηλαδή η ακτινική συνάρτηση κατανομής τείνει σε κατανομή Boltzmann.

Εκτός από τις ακτινικές συναρτήσεις καταμερισμού μορίου-μορίου είναι δυνατόν να υπολογιστούν συναρτήσεις ζεύγους ατόμων διαφορετικών μορίων, οι λεγόμενες πλευρικές -πλευρικές ακτινικές συναρτήσεις καταμερισμού. Από τέτοιου είδους συναρτήσεις μπορούμε να εξαγάγουμε συμπεράσματα κατά μέσο όρο σχετικά με τον σχετικό προσανατολισμό των μορίων και γενικότερα εσωτερικής γεωμετρίας.



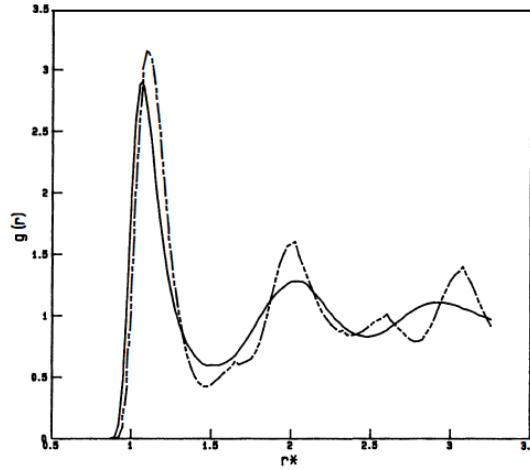
Σχήμα 2.1.: Συγκριτικό διάγραμμα συναρτήσεων ακτινικής κατανομής $g(r)$

Ο πειραματικός στατικός παράγοντας δομής που προέρχεται από πειράματα σκέδασης νετρονίων συνδέεται με την ακτινική συνάρτηση καταμερισμού μέσω της σχέσεως [29]

$$S(\mathbf{k}) = 1 + 4\pi\rho \int_0^{\infty} \frac{\sin(\mathbf{k}r)}{kr} G(r) dr \quad (2.27)$$

από αντίστροφο μετασχηματισμό Fourier. $\mathbf{k}$ είναι το κυματοδιάνυσμα., $G(r)$ είναι η ολική ακτινική συνάρτηση του συστήματος όπου $G(r) = \sum_i c_i^2 g_i(r)$ όπου $g_i(r)$ είναι οι ακτινικές συναρτήσεις κέντρου -κέντρου, c_i συντελεστές που είναι συναρτήσεις των ατομικών συντελεστών σκέδασης του κέντρου (εξαρτώνται δηλαδή από το είδος του ατόμου), εξαρτώνται από την συγκέντρωσή τους στο σύστημα και $\sum_i c_i^2 = 1$.

Από την ακτινική συνάρτηση κατανομής μπορούμε επιπλέον να συμπεράνουμε την κατάσταση στην οποία βρίσκεται το σύστημα. Στα Σχήματα 2.1 και 2.2 φαίνεται η σύγκριση μεταξύ υγρού -αερίου και υγρού -στερεού. Στην αέριο κατάσταση φαίνεται πως η ακτινική συνάρτηση καταμερισμού τείνει πολύ γρήγορα στη μονάδα χωρίς έντονες διαφοροποιήσεις -κορυφές συναρτήσεως της απόστασης r . Στη στερεά κατάσταση αντιθέτως εμφανίζονται έντονες οξείες κορυφές αφού η θέση των σωματιών του συστήματος είναι καθορισμένη και δεν υπάρχουν διακυμάνσεις. Η υγρά κατάσταση χαρακτηρίζεται από διευρυμένες κορυφές και τελικώς η ακτινική συνάρτηση τείνει στη μονάδα. Οι διευρυμένες αυτές κορυφές μεταφράζονται ως ύπαρξη κελυφών (shells) δηλαδή περιοχές του χώρου που ευνοούνται. Ο αριθμός των μορίων που περιέχονται στους χώρους αυτούς δύναται να υπολογιστούν μέσω της Σχέσεως 2.22.



Σχήμα 2.2.: Συγκριτικό διάγραμμα συναρτήσεων ακτινικής κατανομής $g(r)$. Η συνεχής γραμμή εκπροσωπεί την υγρή κατάσταση ενώ η διακεκομμένη τη στερεά φάση μοριακών συστημάτων.

2.5. Δυναμικές ιδιότητες

Δυναμικές χαρακτηρίζονται οι ιδιότητες που εξαρτώνται από τον χρόνο. Σε αυτή την περίπτωση είναι απαραίτητη η γνώση της $\Gamma(t)$ για τον υπολογισμό τους. Ειδικές συναρτήσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό αυτών των ιδιοτήτων. Τέτοιες συναρτήσεις είναι οι συναρτήσεις συσχετισμού χρόνου που δίνονται από τη σχέση [27, 28]

$$C(t) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(t_0) B(t_0 + t) dt_0 \quad (2.28)$$

Η ποσότητα A δειγματοληπτείται από το χρονικό σημείο εκκίνησης, ενώ η B μετά από χρονική καθυστέρηση t . Έτσι η συνάρτηση C εξαρτάται από το μέγεθος της καθυστέρησης, και επειδή είναι ιδιότητα ισορροπίας είναι ανεξάρτητη από το χρονικό σημείο εκκίνησης. Η Σχέση 2.28 μπορεί να πάρει τη μορφή

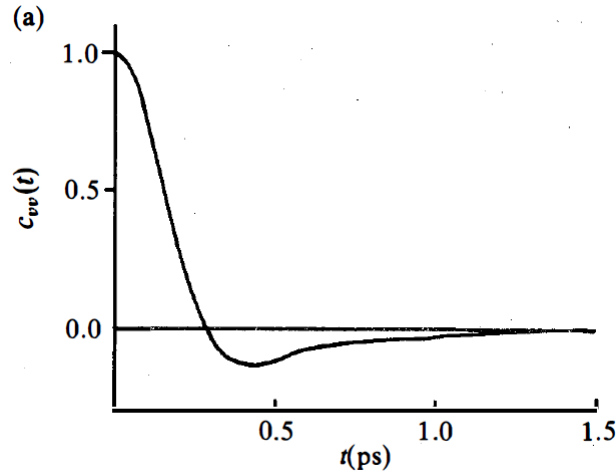
$$C(t) = \langle A(t_0) B(t_0 + t) \rangle \quad (2.29)$$

Αν οι ποσότητες A και B είναι ανεξάρτητες και δεν συσχετίζονται έχουμε

$$C(t) \rightarrow \langle A \rangle \langle B \rangle \quad (2.30)$$

Όταν η ποσότητα A είναι ίδια με την ποσότητα B οι συναρτήσεις ονομάζονται συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης της ιδιότητας A και ποιοτικά εκφράζει την εξάρτηση της ιδιότητας A από την προϊστορία του συστήματος, ή μπορεί να πει κανείς απλά την “μνήμη” της ιδιότητας A . Πολλές φορές χρησιμοποιείται η κανονικοποιημένη μορφή της Σχέσεως 2.29 (Σχήμα 2.3)

$$\hat{C}(t) = \frac{C(t)}{C(0)} = \frac{\langle A(t_0) B(t_0 + t) \rangle}{\langle AB \rangle} \quad (2.31)$$



Σχήμα 2.3.: Τυπικό διάγραμμα κανονικοποιημένης αυτοσυσχέτισης της ταχύτητας.

Μέσω των συναρτήσεων συσχετισμού χρόνου μπορούν να υπολογιστούν μακροσκοπικοί συντελεστές που αναφέρονται σε χρονικά εξαρτημένα φαινόμενα όπως για παράδειγμα φαινόμενα μεταφοράς.

Μία ενδιαφέρουσα ποσότητα είναι το ολοκλήρωμα της Σχέσεως 2.31, που ονομάζεται χρόνος συσχέτισης ή αποκαταστάσεως (relaxation time)

$$\tau_{relax} = \int_0^{\infty} \hat{C}(t) dt \quad (2.32)$$

Ο χρόνος συσχέτισεως τ_{relax} στην περίπτωση των συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης χρόνου ισούται με συντελεστές φαινομένων μεταφοράς γι αυτό και παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

Γενικά για τις συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης χρόνου έχουμε τα εξής:

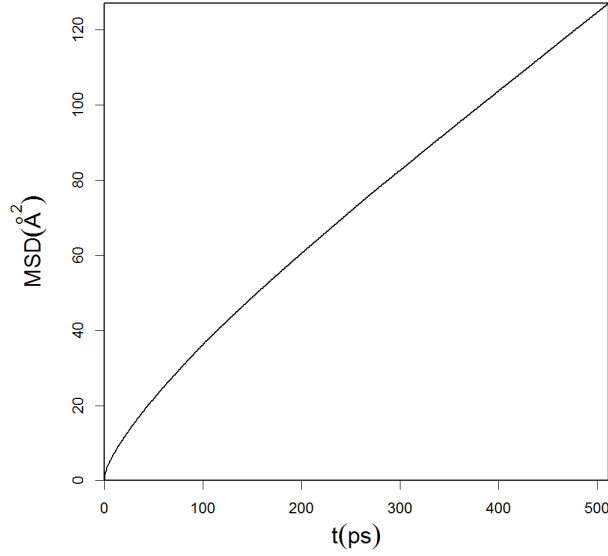
- δίνουν μία καθαρή εικόνα για τη δυναμική ενός μοριακού ρευστού
- ο χρόνος συσχέτισεως τους είναι ανάλογος με κάποιον μακροσκοπικό συντελεστή μεταφοράς
- ο μετασχηματισμός Fourier των συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης πολλές φορές σχετίζεται με κάποιο πειραματικό φάσμα σε κάποια περιοχή συχνοτήτων [30]

2.5.1. Διάχυση σωματιδίων

Αν στη Σχέση 2.29 οι ιδιότητες A, B αντικατασταθούν με την ταχύτητα $\vec{v}$ προκύπτει η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης της ταχύτητας (Σχήμα 2.3)

$$C_{vv}(t) = \langle \mathbf{v}(t_0) \cdot \mathbf{v}(t_0 + t) \rangle \quad (2.33)$$

Ο χρόνος επαναφοράς της συναρτήσεως αυτοσυσχέτισης της ταχύτητας αποδεικνύεται πως είναι ίσος με τον μακροσκοπικό συντελεστή διάχυσης D από τη



Σχήμα 2.4.: Τυπικό διάγραμμα της μέσης τετραγωνικής απομάκρυνσης σωματιδίου συναρτήσει του χρόνου από Μοριακή Δυναμική προσομοίωση.

Σχέση

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} C_{vv}(t) dt = \tau_{relax}^{vv} \quad (2.34)$$

Ο συντελεστής $1/3$ οφείλεται στις τρεις διαστάσεις του συστήματος (x, y, z) .

Ένας πιο ακριβής τρόπο υπολογισμού της διάχυσης, αλλά για μεγάλους χρόνους, είναι η χρήση της σχέσεως του Einstein [27, 28]

$$2tD = \frac{1}{3} \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle = \frac{MSD}{3} \quad (2.35)$$

Η ποσότητα $\langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle$ ονομάζεται μέση τετραγωνική απομάκρυνση (Mean Square Displacement) και ο συντελεστής διάχυσης υπολογίζεται από την κλίση της ευθείας $MSD = 6Dt$.

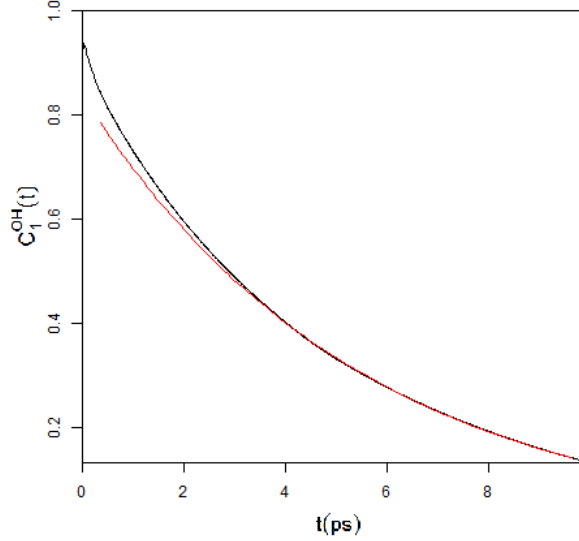
Στην πράξη η γραφική παράσταση της μέσης τετραγωνικής απομάκρυνσης συναρτήσει του χρόνου δεν είναι τέλεια ευθεία αλλά για μικρούς χρόνους παρουσιάζει καμπυλότητα (Σχήμα 2.4), για αυτό είναι απαραίτητος ο υπολογισμός σε μεγάλους χρόνους. Οι τιμές σε μικρούς χρόνους που αποκλίνουν από τη γραμμικότητα απορρίπτονται κατά τον υπολογισμό της ευθείας ελαχίστων τετραγώνων.

2.5.2. Πολυώνυμα Legendre

Τα πολυώνυμα Legendre δίνονται από την σχέση

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dx^n} [(x^2 - 1)^n] \quad (2.36)$$

όπου n είναι ο βαθμός του πολυωνύμου. Οι σχέσεις αυτές αποτελούν λύσεις της διαφορικής εξίσωσης Legendre. Για $n = 0, 1, 2$ από τη Σχέση 2.36 δίνονται τα



Σχήμα 2.5.: Αυτοσυσχέτιση πολυωνύμου Legendre πρώτου βαθμού κατά το διάνυσμα $\vec{OH}$ συστήματος καθαρού νερού. Η κόκκινη γραμμή παρουσιάζει την προσαρμογή (fit) στη Σχέση 2.41 για χρόνο μεγαλύτερο από $4ps$.

πολυώνυμα μηδενικού πρώτου και δευτέρου βαθμού αντίστοιχα

$$P_0 = 1 \quad (2.37)$$

$$P_1(x) = x \quad (2.38)$$

$$P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1) \quad (2.39)$$

Οι ιδιότητες περιστροφικής αποκατάστασης (reorientational relaxation), που πειραματικά δίνονται μέσω τεχνικών δυναμικής φασματοσκοπίας (IR, Raman κ.α.), χαρακτηρίζονται από την συνάρτηση αυτοσυσχέτισης της Σχέσεως 2.40

$$C_l^\alpha(t) = \langle P_l[\vec{e}_\alpha(t_0) \cdot \vec{e}_\alpha(t_0 + t)] \rangle \quad (2.40)$$

όπου $\vec{e}_\alpha$ είναι το μοναδιαίο διάνυσμα κατά τον κύριο άξονα α του μορίου.

Οι χρόνοι συσχέτισης τ_l^α μπορούν να υπολογιστούν με ολοκλήρωση της Σχέσεως 2.40 για μεγάλους χρόνους ή με προσαρμογή της γραφικής παράστασης χρησιμοποιώντας την παρακάτω έκφραση

$$C_l^\alpha(t) = e^{-\frac{t}{\tau_l^\alpha}} \quad (2.41)$$

ή παρόμοιες αθροιστικές εκθετικές σχέσεις.

Στην πράξη επειδή η συσχέτιση της Σχέσεως 2.40 συγκλίνει πολύ αργά, χρησιμοποιείται μία συνδυαστική μέθοδος αριθμητικής ολοκλήρωσης και προσαρμογής σε μεγάλους χρόνους (Σχήμα 2.5).

3. Τεχνικές Μοριακών Προσομοιώσεων - Μοριακή Δυναμική

3.1. Γενικά

Όπως ήδη αναφέρθηκε στο προηγούμενο Κεφάλαιο η γνώση του χώρου φάσεων ενός συστήματος σωματιδίων αποτελεί την πλήρη πληροφορία σχετικά με το σύστημα και μας επιτρέπει να εξάγουμε κάθε δυνατό συμπέρασμα γι αυτό -όπως θερμοδυναμικά δεδομένα, πληροφορίες δομής και την μελέτη στατικών και δυναμικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα σε αυτό.

Με την ανάπτυξη της τεχνολογίας και την διαδεδομένη χρήση των υπολογιστών είναι δυνατή η παραγωγή χώρου φάσεων με διάφορες υπολογιστικές τεχνικές (με τη χρήση αλγόριθμων). Βασικό ζήτημα στις τεχνικές αυτές είναι η επίλυση του προβλήματος πολλών σωματιδίων (many body problem). Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες τεχνικές είναι αυτή της μοριακής δυναμικής (Molecular Dynamics) και η τεχνική Monte Carlo. Οι δύο αυτές τεχνικές αντιμετωπίζουν το ίδιο πρόβλημα από διαφορετική σκοπιά.

Η μέθοδος MC βασίζεται σε μία στοχαστική τεχνική και αναπτύχθηκε από τους Von Neumann, Ulam και Metropolis [31]. Η τεχνική βασίζεται στην παραγωγή χώρου φάσεων με τυχαίες μετατοπίσεις των σωματιδίων στον χώρο, βάση ακολουθίας τυχαίων αριθμών, με σκοπό την παραγωγή -δημιουργία ενός συμβατού με το σύνολο εργασίας δείγματος. Από μία αρχική διευθέτηση το σύστημα τυχαία, με μία μέθοδο δοκιμής -απόρριψης βάση ενεργειακών κριτηρίων, μεταβαίνει σε ενεργειακά ευνοούμενες μικροκαταστάσεις, όπου και γίνεται η δειγματοληψία. Οι παραγόμενες διευθετήσεις των μορίων δεν χαρακτηρίζονται από χρονική συνέχεια ούτε μπορούν να ταξινομηθούν χρονικά και γι αυτόν τον λόγο είναι “αδύνατο” μέσω της τεχνικής MC να μελετηθούν δυναμικά φαινόμενα.

Η τεχνική MD είναι μία ντετερμινιστική τεχνική που βασίζεται στη Νευτώνεια -κλασική μηχανική. Η αρχική διευθέτηση των σωματιδίων του συστήματος που αντιστοιχεί σε δεδομένο χώρο και θερμοδυναμικές συνθήκες, δεν μετατοπίζεται τυχαία στον χώρο φάσεων αλλά κάθε παραγόμενη διευθέτηση αποτελεί χρονική εξέλιξη μιας προηγούμενης με βάση τις διαμοριακές δυνάμεις επί των σωματιδίων. Η πρόβλεψη της επόμενης διευθέτησης (μικροκατάστασης) γίνεται με ολοκλήρωση των διαφορικών εξισώσεων κίνησης (με χρήση βηματικών αλγορίθμων) όπως αυτές προβλέπονται από την Νευτώνεια μηχανική. Εξαιτίας της χρονικής αυτής σύνδεσης μεταξύ των παραγόμενων διευθετήσεων, πολλές φορές στην MD αναφερόμαστε στον χώρο φάσεων του συστήματος ως “τροχιές” των σωματιδίων που το απαρτίζουν. Η γνώση αυτών των τροχιών είναι ικανή για την μελέτη και δυναμικών φαινομένων.

Όλες οι τεχνικές προσομοίωσης βασίζονται στην χρήση υπολογιστικών συστημάτων που υπόκεινται σε περιορισμούς. Κάθε υπολογιστικό σύστημα χαρακτηρίζεται από δεδομένο χώρο και δεδομένη υπολογιστική ισχύ. Σε οποιαδήποτε τεχνική προσομοίωσης είναι απαραίτητη η ύπαρξη ικανού χώρου αποταμίευσης, του παραγόμενου χώρου φάσεων αλλά και υπολογιστικής ισχύς ώστε η διεκπεραίωση της προσομοίωσης να επιτυγχάνεται σε πεπερασμένο χρονικό διάστημα. Η ποιότητα της στατιστικής ανάλυσης εξαρτάται τόσο από το χώρο όσο και τον χρόνο της προσομοίωσης.

Μία αποδεκτή Στατιστική επεξεργασία εξαρτάται από το μέγεθος του συστήματος (εννοώντας το μέρος του πραγματικού συστήματος που προσομοιώνεται) και από τον χρόνο προσομοίωσης -δηλαδή την κάλυψη του μεγαλύτερου αν όχι όλου, χώρου φάσεων του συστήματος. Όσο μεγαλύτερο είναι ένα σύστημα τόσο πιο μεγάλο αποθηκευτικό χώρο απαιτείται στον Η/Υ για αποταμίευση, το ίδιο δε ισχύει και για τον χρόνο προσομοίωσης -μεγάλοι χρόνοι απαιτούν περισσότερο υπολογιστικό χρόνο και περισσότερο χώρο αποταμίευσης των παραγόμενων διευθετήσεων(μικρο-απεικονίσεων).

Αν και βρισκόμαστε στην εποχή ραγδαίας τεχνολογικής ανάπτυξης, η υπάρχουσα μέγιστη υπολογιστική ισχύς και ο υπάρχων μέγιστος χώρος αποταμίευσης, δεν είναι ικανά για την προσομοίωση ενός πλήρους φυσικού συστήματος. Ένα mol σωματιδίων αποτελείται από N_A σωματίδια που από αυτά μόνο μερικές χιλιάδες μπορούν να προσομοιωθούν, τουλάχιστον σε εύλογο χρονικό διάστημα.

Για τους παραπάνω λόγους είναι απαραίτητη η χρήση παραδοχών και προσεγγίσεων ώστε, εκμεταλλευόμενοι πλήρως τις υπάρχουσες δυνατότητες των υπολογιστικών συστημάτων, να επιτυγχάνεται ορθή αναπαραγωγή των ιδιοτήτων του υπό μελέτη συστήματος, στην επιθυμητή ακρίβεια και σε πεπερασμένο χρόνο προσομοίωσης.

3.2. Η Μοριακή Δυναμική τεχνική προσομοιώσεων(MD)

Η Μοριακή Δυναμική είναι μία υπολογιστική τεχνική μοριακής προσομοίωσης που βασίζεται στην Νευτώνεια -κλασική μηχανική. Κατά τη Μοριακή Δυναμική το σύστημα εξελίσσεται χρονικά και οι παραγόμενες τροχιές αποταμιεύονται προς ανάλυση.

Σε συστήματα που συμπεριφέρονται κλασικά είναι δυνατή η πρόβλεψη της κίνησης -των τροχιών των σωματιδίων, εφόσον είναι γνωστός ο τρόπος της μεταξύ τους αλληλεπίδρασης -το δυναμικό αλληλεπίδρασης (Force Field).

Για ένα σύστημα που αποτελείται από N σωματίδια με μάζες m_i και θέσεις $\mathbf{r}_i$ οι εξισώσεις κίνησης κλασικά δίνονται από τη Σχέση

$$\frac{\partial^2 \mathbf{r}_i(t)}{\partial t^2} = \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \quad (3.1)$$

όπου $i = 1, \dots, N$ και $\vec{F}_i$ είναι η συνολική δύναμη που ασκείται στο σωματίδιο i

από τα υπόλοιπα $N - 1$ σωματίδια.

$$\mathbf{F}_i = \sum_{j \neq i}^{N-1} \mathbf{F}_{ij} \quad (3.2)$$

Στην περίπτωση συντηρητικών δυνάμεων ισχύει

$$\mathbf{F}_{ij} = -\mathbf{F}_{ji} = -\vec{\nabla} U(r_{ij}) \quad (3.3)$$

3.3. Δυναμικά αλληλεπίδρασης στη Μοριακή Δυναμική

3.3.1. Διαμοριακά Δυναμικά

Το πιο σύνηθες δυναμικό αλληλεπίδρασης είναι το δυναμικό LJ 6-12 όπως αυτό έχει περιγραφεί στο Κεφάλαιο 1. Σε πολυατομικό σύστημα είναι δυνατόν να αποφευχθεί η χρήση όρων προσανατολισμού παραδεχόμενοι απλή σφαιρική συμμετρία ανά κέντρο -ομάδα, έτσι ώστε το συνολικό δυναμικό μπορεί να εκφραστεί σαν ένα άθροισμα των επιμέρους δυναμικών πλευρικού κέντρου - πλευρικού κέντρου

$$U_{ij}(r) = \sum_{a=1}^{n(i)} \sum_{b=1}^{m(j)} 4\varepsilon_{ab}^{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ab}^{ij}}{r_{ab}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ab}^{ij}}{r_{ab}} \right)^6 \right] \quad (3.4)$$

Τα δυναμικά αυτού του τύπου είναι γνωστά ως “δυναμικά αλληλεπίδρασης πλευρικών ομάδων” ή “πολυκεντρικά” δυναμικά όπου

$$\sigma_{ab}^{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_{aa}^{ij} + \sigma_{bb}^{ij}) \quad (3.5)$$

$$\varepsilon_{ab}^{ij} = \sqrt{\varepsilon_{aa}^{ij} \varepsilon_{bb}^{ij}} \quad (3.6)$$

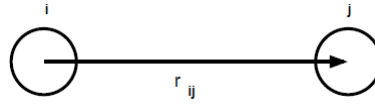
όπου σ_{aa} , σ_{bb} , ε_{aa} , ε_{bb} είναι οι παράμετροι σ , ε δυναμικού LJ 6-12 για το είδος ατόμου a , b αντίστοιχα στα μόρια i και j .

Κατά την ύπαρξη φορτίων στα μόρια ή άτομα του συστήματος είναι απαραίτητος ο υπολογισμός ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης με επιπρόσθετους όρους στο δυναμικό αλληλεπίδρασης. Το φορτίο πρέπει να είναι εντοπισμένο σε κάποιο σημείο του μορίου είτε αυτό βρίσκεται πάνω σε κάποιο άτομο είτε σε κάποιο άλλο σημείο που μπορεί να οριστεί από τις εσωτερικές συντεταγμένες του μορίου. Ο επιπλέον ηλεκτροστατικός όρος δίνεται από

$$U_{ab}(r) = \sum_{a=1}^{n(i)} \sum_{b=1}^{m(j)} \frac{q_a^i q_b^j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ab}^{ij}} \quad (3.7)$$

τη γνωστή σχέση Coulomb.

Εναλλακτικά μπορούν να προστεθούν επιπλέον όροι που προέρχονται από τις υπάρχουσες μόνιμες διπολικές ροπές στα μόρια, όπως και όροι για τις αλληλεπιδράσεις εξ’ επαγωγής. Οι επιλογή των επιπλέον όρων εξαρτώνται από το μοριακό σύστημα που μελετάται.



Σχήμα 3.1.: Το ενδομοριακό άνυσμα δεσμού διατομικού μορίου

Άλλα δυναμικά που έχουν κατά καιρό χρησιμοποιηθεί είναι το δυναμικό σκληρών σφαιρών, μαλακών σφαιρών, τετραγωνικού φρέατος, Sutherland, τύπου LJ n-m, τύπου Buckingham (exp-6) και τύπου Morse. Στις μοριακές προσομοιώσεις προτιμούνται τα δυναμικά τύπου LJ 6-12 και Buckingham exp-6.

Τα παραπάνω δυναμικά αφορούν την αλληλεπίδραση κέντρου -κέντρου διαφορετικών μορίων και αναφέρονται στην βιβλιογραφία ως εμπειρικά διαμοριακά δυναμικά (effective potential models).

Τα μόρια ενός συστήματος μπορεί να είναι άκαμπτα (rigid) ή όχι (flexible). Όταν ένα μόριο δεν είναι άκαμπτο είναι αναγκαία η περιγραφή των εσωτερικών βαθμών ελευθερίας του μέσω δυναμικών. Τα δυναμικά αυτά είναι γνωστά την βιβλιογραφία ως intra και αφορούν τις δονήσεις δεσμών - γωνιών ή διέδρων.

3.3.2. Ενδομοριακά Δυναμικά

Ένα μόριο σε μία προσομοίωση μπορεί να αντιμετωπιστεί ανάλογα με την επιτρεπόμενη προσέγγιση ως άκαμπτο ή όχι. Όταν ένα μόριο είναι άκαμπτο οι εσωτερικοί βαθμοί ελευθερίας δεν υφίστανται. Στην περίπτωση μορίων όμως που δεν είναι άκαμπτα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι δονήσεις των δεσμών και των γωνιών που περιγράφουν την εσωτερική δομή του μορίου.

Πολλές φορές οι δονήσεις των δεσμών, όπως και στην παρούσα εργασία, δεν λαμβάνονται υπόψη και τα μήκη των δεσμών του μορίου θεωρούνται σταθερά. Κατά την προσομοίωση η συχνότητα δόνησης ενός δεσμού είναι τόσο μεγάλη ώστε τελικά στο βήμα της προσομοίωσης να εμφανίζεται ένα μήκος -το πιο πιθανό δηλαδή το μήκος του δεσμού κατά την ισορροπία του.

Άλλες φορές η συχνότητα δόνησης είναι τέτοια που παίζει σημαντικό ρόλο και πρέπει να ληφθεί υπόψη η δόνηση του δεσμού κατά την προσομοίωση. Μερικά από τα δυναμικά που χρησιμοποιούνται σε αυτή την περίπτωση είναι αυτό το αρμονικού δεσμού, το δυναμικό Morse, το δυναμικό τύπου LJ 6-12, το περιορισμένο αρμονικό δυναμικό, το δυναμικό τετάρτου βαθμού (quartic), το δυναμικό τύπου Buckingham, και το δυναμικό FENE (finitely extendible non-linear elastic) (Σχέσεις 3.8-3.14). Κάποιες φορές συμπεριλαμβάνονται και ηλεκτροστατικοί όροι αναλόγως του συστήματος.

$$U(r_{ij}) = \frac{1}{2}k(r_{ij} - r_0)^2 \quad (3.8)$$

$$U(r_{ij}) = E_0 \left[\{1 - \exp(-k(r_{ij} - r_0))\}^2 - 1 \right] \quad (3.9)$$

$$U(r_{ij}) = \left(\frac{A}{r_{ij}^{12}} \right) - \left(\frac{B}{r_{ij}^6} \right) \quad (3.10)$$

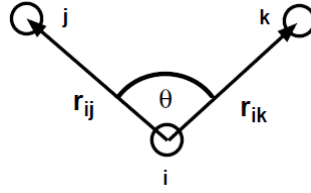
$$U(r_{ij}) = \begin{cases} \frac{1}{2}k(r_{ij} - r_0)^2 & |r_{ij} - r_0| \leq r_c \\ \frac{1}{2}kr_c^2 + kr_c(|r_{ij} - r_0| - r_c) & |r_{ij} - r_0| > r_c \end{cases} \quad (3.11)$$

$$U(r_{ij}) = \frac{k_0}{2} (r_{ij} - r_0)^2 + \frac{k_1}{3} (r_{ij} - r_0)^3 + \frac{k_3}{4} (r_{ij} - r_0)^4 \quad (3.12)$$

$$U(r_{ij}) = A \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{C}{r_{ij}^6} \quad (3.13)$$

$$U(r_{ij}) = \begin{cases} -0.5kR_0^2 \ln\left[1 - \left(\frac{r_{ij}-\Delta}{R_0}\right)^2\right] & r_{ij} < R_0 + \Delta \\ \infty & r_{ij} \geq R_0 + \Delta \end{cases} \quad (3.14)$$

όπου r_{ij} η απόσταση μεταξύ των ατόμων που συμμετέχουν στον δεσμό (Σχήμα 3.1) [32]



Σχήμα 3.2.: Η γωνία κάμψης δεσμού και τα ανύσματα των ατόμων που συμμετέχουν

Οι κάμψεις των δεσμών, η γωνία δηλαδή που σχηματίζουν τρία διαδοχικά άτομα του μορίου (Σχήμα 3.2) μπορεί να είναι σταθερή ή όχι. Μερικά από τα δυναμικά που χρησιμοποιούνται στη περίπτωση που η γωνία δεν είναι σταθερή είναι το αρμονικό, το τετάρτου βαθμού, το περιορισμένο (Screened) αρμονικό, το περιορισμένο Vessel, το περικομμένο (Truncated) Vessel, το αρμονικό συνημιτονοειδές, το απλό συνημιτονοειδές, MM3 τάσης-κάμψης, περιμετρικό (Compass) τάσης- τάσης, περιμετρικό τάσης-κάμψης, σύνολο (all) περιμετρικό (Σχέσεις 3.15-3.26) [32].

Στην παρούσα εργασία, για τα μόρια της 1-εξανόλης, χρησιμοποιήθηκε το απλό αρμονικό δυναμικό που δίνεται από τη Σχέση 3.15

$$U(\theta_{jik}) = \frac{k}{2} (\theta_{jik} - \theta_0)^2 \quad (3.15)$$

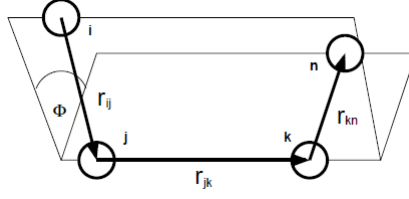
$$U(\theta_{jik}) = \frac{k_0}{2} (\theta_{jik} - \theta_0)^2 + \frac{k_1}{3} (\theta_{jik} - \theta_0)^3 + \frac{k_2}{4} (\theta_{jik} - \theta_0)^4 \quad (3.16)$$

$$U(\theta_{jik}) = \frac{k}{2} (\theta_{jik} - \theta_0)^2 \exp\left[-(r_{ij}^8 + r_{ik}^8) / \rho^8\right] \quad (3.17)$$

$$U(\theta_{jik}) = \frac{k}{2} (\theta_{jik} - \theta_0)^2 \exp\left[-\left(\frac{r_{ij}}{\rho_1} + \frac{r_{ik}}{\rho_2}\right)\right] \quad (3.18)$$

$$U(\theta_{jik}) = \frac{k}{8(\theta_{jik} - \pi)^2} \left\{ [(\theta_0 - \pi)^2 - (\theta_{jik} - \pi)^2]^2 \right\} \exp\left[-\left(\frac{r_{ij}}{\rho_1} + \frac{r_{ik}}{\rho_2}\right)\right] \quad (3.19)$$

$$U(\theta_{jik}) = k \left[\theta_{jik}^a (\theta_{jik} - \theta_0)^2 (\theta_{jik} + \theta_0 - 2\pi)^2 - \frac{a}{2} \pi^{a-1} (\theta_{jik} - \theta_0)^2 (\pi - \theta_0)^3 \right] \exp\left[-(r_{ij}^8 + r_{ik}^8) / \rho^8\right] \quad (3.20)$$



Σχήμα 3.3.: Η δίδεδρη γωνία και τα σχετικά ανύσματα των ατόμων που συμμετέχουν

$$U(\theta_{jik}) = \frac{k}{2} (\cos(\theta_{jik}) - \cos(\theta_0))^2 \quad (3.21)$$

$$U(\theta_{jik}) = A [1 + \cos(m\theta_{jik} - \delta)] \quad (3.22)$$

$$U(\theta_{jik}) = A(\theta_{jik} - \theta_0)(r_{ij} - r_{ij}^0)(r_{ik} - r_{ik}^0) \quad (3.23)$$

$$U_{jik} = A(r_{ij} - r_{ij}^0)(r_{ik} - r_{ik}^0) \quad (3.24)$$

$$U(\theta_{jik}) = A(\theta_{jik} - \theta_0)(r_{ij} - r_{ij}^0) \quad (3.25)$$

$$U(\theta_{jik}) = A(r_{ij} - r_{ij}^0)(r_{ik} - r_{ik}^0) + (\theta_{jik} - \theta_0)(B(r_{ij} - r_{ij}^0) + C(r_{ik} - r_{ik}^0)) \quad (3.26)$$

όπου

$$\theta_{ijk} = \cos^{-1} \left(\frac{\vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{ik}}{r_{ij}r_{ik}} \right) \quad (3.27)$$

Στην περίπτωση τεσσάρων διαδοχικών ατόμων μία επιπλέον γωνία που ορίζει την χωροδιάταξη του μορίου είναι η δίδεδρη γωνία, η γωνία δηλαδή εκτροπής του τετάρτου ατόμου από το επίπεδο που ορίζουν τα άλλα τρία. Μερικά από τα δυναμικά που χρησιμοποιούνται σε αυτή την περίπτωση είναι το συνημιτονοειδές, το απλό αρμονικό, το συνημιτονοειδές αρμονικό, το τριπλό συνημιτονοειδές, το OPLS (Σχέσεις 3.28-3.32) και άλλα που αναφέρονται συνήθως σε πιο πολύπλοκα μόρια. Στην παρούσα εργασία, για τα μόρια της 1-εξανόλης, χρησιμοποιήθηκε το OPLS (Σχέση 3.32).

$$U(\phi_{ijkn}) = A [1 + \cos(m\phi_{ijkn} - \delta)] \quad (3.28)$$

$$U(\phi_{ijkn}) = \frac{1}{2}k(\phi_{ijkn} - \phi_0)^2 \quad (3.29)$$

$$U(\phi_{ijkn}) = \frac{k}{2} (\cos(\phi_{ijkn}) - \cos(\phi_0))^2 \quad (3.30)$$

$$U(\phi) = \frac{1}{2}A_1(1 + \cos(\phi)) + \frac{1}{2}A_2(1 - \cos(2\phi)) + \frac{1}{2}A_3(1 + \cos(3\phi)) \quad (3.31)$$

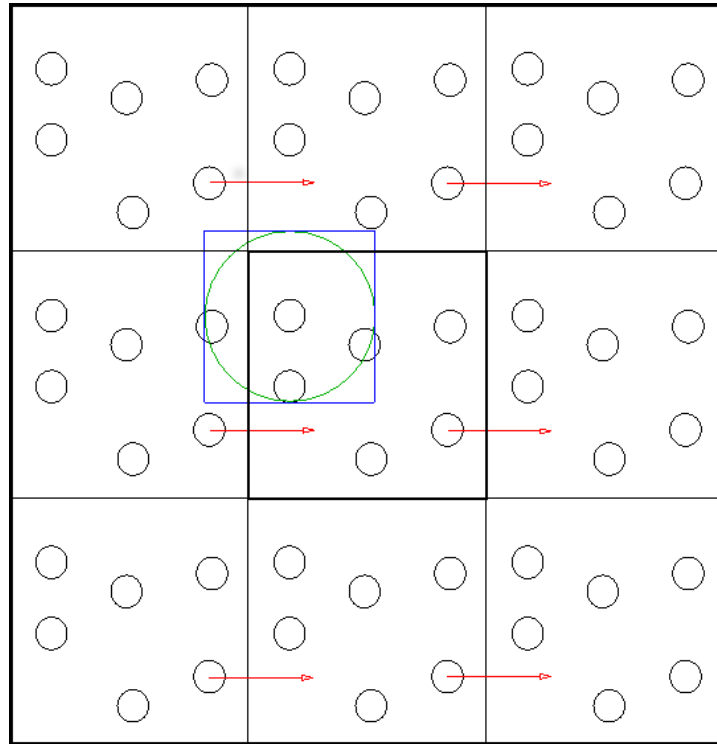
$$U(\phi_{ijkn}) = a_0 + a_1(1 + \cos(\phi)) + a_2(1 - \cos(2\phi)) + a_3(1 + \cos(3\phi)) \quad (3.32)$$

Πολυπλοκότερες δομές απαιτούν επιπλέον γωνίες -τις μη κανονικές (improper) δίδεδρες και τις γωνίες αναστροφής.

Το συνολικό δυναμικό του συστήματος τελικώς δίνεται από το άθροισμα των επιμέρους διαμοριακών και ενδομοριακών δυναμικών και δίνεται από τη συνολική Σχέση

$$U(r_N, q_N) = \sum_{i < j}^{charges} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{i < j}^{VdW-sites} u_{VdW}(r_{ij}, q_i, q_j) + \sum_{dihedrals} u_{dih}(\phi) + \sum_{angles} u_{ang}(\theta) + \sum_{bonds} u_{bond}(r_{ij}) \quad (3.33)$$

Με βάση τα παραπάνω δυναμικά είναι δυνατόν να προβλεφθεί η κίνηση των σωματιδίων μέσω των Σχέσεων 3.1, 3.3 και το σύστημα να εξελιχθεί χρονικά. Στην πράξη η διαδικασία χρειάζεται πολύτιμο υπολογιστικό χώρο και χρόνο που πολλές φορές δεν είναι διαθέσιμα. Παρόλα αυτά το πρόβλημα στη Μοριακή Δυναμική αντιμετωπίζεται μέσω προσεγγίσεων και παραδοχών.



Σχήμα 3.4.: Σχηματική παρουσίαση βασικής κυψελίδας προσομοίωσης

3.4. Παραδοχές στη Μοριακή Δυναμική

3.4.1. Περιοδικές συνθήκες

Ένα πραγματικό μοριακό σύστημα αποτελείται από ένα μεγάλο πλήθος μορίων, πολλαπλάσιο του N_A που είναι αδύνατον όπως ήδη εξηγήθηκε να προσομοιωθεί. Τα υπολογιστικά συστήματα που χρησιμοποιήθηκαν στις πρώτες προσομοιώσεις ιστορικά, μπορούσαν να προσομοιάσουν συστήματα μερικών δεκάδων ατόμων και μικρών μορίων. Σήμερα οι υπολογιστικές μηχανές έχουν αναβαθμιστεί δίνοντας τη δυνατότητα να προσομοιωθούν αρκετά μεγάλα συστήματα μέχρι και βιομόρια μεγάλου μοριακού βάρους. Παρόλα αυτά ακόμα και σήμερα ένα πολύ μικρό μέρος του ενός mol είναι δυνατόν να προσομοιωθεί. Το πρόβλημα αυτό όπως και πολλά άλλα που προκύπτουν επιλύονται με τη χρήση των περιοδικών συνθηκών.

Εφαρμόζοντας περιοδικές συνθήκες μας δίνεται η δυνατότητα να προσομοιάσουμε ένα μόνο μικρό μέρος του μοριακού συστήματος (Σχήμα 3.4) σε μία βασική κυψελίδα την κεντρική με την εξής προϋπόθεση: κάθε σωματίδιο που εξέρχεται από την κεντρική κυψελίδα θα αντικατασταθεί με ένα ίδιο που θα ακολουθήσει αντίστοιχη συμμετρική τροχιά από νοητή συμμετρική κυψελίδα που πλαισιώνει την κεντρική. Μία δισδιάστατη αναπαράσταση φαίνεται στο Σχήμα 3.4. Ένα μόριο της κεντρικής κυψελίδας μετατοπίζεται κατά την κατεύθυνση που σημαίνεται με κόκκινο χρώμα. Ένα ίδιο άτομο από την συμμετρική κυψελίδα θα το αντικαταστήσει διαγράφοντας συμμετρική τροχιά. Το σύνολο των ατόμων την κυψελίδας θα παραμείνει σταθερό όπως ταυτόχρονα διασφαλίζεται και η συνέχεια του συστήματος. Τα άτομα της κεντρικής κυψελίδας, όπως και των πλευρικών, δεν αλληλεπιδρούν με τοιχώματα παρά μόνο με άλλα άτομα.

3.4.2. Ακτίνα αποκοπής

Για την εξοικονόμηση υπολογιστικού χρόνου είναι δυνατόν να μην υπολογίζονται όλες οι δυνατές αλληλεπιδράσεις αλλά ο υπολογισμός να περιορίζεται στις αλληλεπιδράσεις γειτονικών ατόμων που απέχουν από το κεντρικό απόσταση όχι μεγαλύτερη από μία συγκεκριμένη ακτίνα -την ακτίνα αποκοπής. Στο Σχήμα 3.4 με πράσινο χρώμα περικλείεται το μέρος του χώρου που θα ληφθεί υπόψη κατά τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων για το κεντρικό άτομο λόγω της ακτίνας αποκοπής. Η ακτίνα αποκοπής είναι συνήθως ίση με το μισό της ακμής της κεντρικής κυψελίδας -της κυψελίδας προσομοίωσης, αλλά πολλές φορές εξαρτάται από το πρότυπο δυναμικό που χρησιμοποιήθηκε κατά την προσομοίωση και δίνεται στη βιβλιογραφία.

Η συνολική δυναμική ενέργεια του συστήματος παίρνει τη μορφή

$$U(r) = \sum_{r < R_c} U_{ij}(r) + U_{LRC} \quad (3.34)$$

όπου R_c είναι η ακτίνα αποκοπής και U_{LRC} είναι ο διορθωτικός όρος μακράς εμβέλειας (Long Range Correction) που δίνεται από τη σχέση της Στατιστικής Μηχανικής

$$U_{LRC} = 2\pi N\rho \int_{R_c}^{\infty} r^2 U(r) g(r) dr \simeq 2\pi\rho \int_{R_c}^{\infty} r^2 U(r) dr \quad (3.35)$$

όπου ρ είναι η αριθμητική πυκνότητα και $g(r)$ είναι η ακτινική συνάρτηση κατανομής, όπου συνήθως για $r > R_c$ ισχύει ότι $g(r) \simeq 1$.

3.4.3. Συνθήκη πλησιέστερου ειδώλου

Όπως ήδη έχει αναφερθεί η κυψελίδα προσομοίωσης χαρακτηρίζεται από μία συνέχεια αφού πλαισιώνεται νοητά από πανομοιότυπες συμμετρικές κυψελίδες λόγω των περιοδικών συνθηκών. Είναι έτσι εύκολα κατανοητό ότι ένα άτομο που βρίσκεται κοντά σε μία από τις άκρες της κεντρικής κυψελίδας δεν θα αλληλεπιδράσει μόνο με τα άτομα της κεντρικής αλλά και με τα άτομα των πλευρικών κυψελίδων. Μπορεί κανείς να φανταστεί ότι το κάθε άτομο θα λάβει θέση στο κέντρο μιας “μικροκυψελίδας” ακμής ίσης με την ακτίνα αποκοπής όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.4, όπου με μπλε χρώμα παρουσιάζεται η “μικροκυψελίδα” του κεντρικού ατόμου. Με τον τρόπο αυτό διασφαλίζεται η συνέχεια του συστήματος.

Προγραμματιστικά η παραπάνω συνθήκη εκφράζεται ως εξής

$$\text{Vec} = \text{Vec} - \text{boxLength} * \text{anint}(\text{VecLength} / \text{BoxLength})$$

Το άνωσμα Vec αντιπροσωπεύει το σχετικό άνωσμα δύο ατόμων του συστήματος, ενώ VecLength είναι η απόσταση των δύο ατόμων (το μέτρο του ανύσματος Vec) και BoxLength είναι το μήκος της ακμής της κυψελίδας προσομοίωσης. Ο κώδικας είναι γραμμένος σε Fortran ή C και η συνάρτηση anint είναι συνάρτηση που επιστρέφει το ακέραιο μέρος του αριθμού στον οποίο εφαρμόζεται.

3.4.4. Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και η μέθοδος Ewald

Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις είναι αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας και είναι σημαντική στις αλληλεπιδράσεις ατόμων σε μεγάλες αποστάσεις. Μία από τις μεθόδους για τον υπολογισμό αυτών των αλληλεπιδράσεων είναι η μέθοδος Ewald που λαμβάνει υπόψη την περιοδική επανάληψη του συστήματος.

Η δυναμική ενέργεια αλληλεπιδράσεως φορτίων δίνεται από την εξίσωση [28]

$$U_{qq} = \frac{1}{2} \sum_n \sum_{i=1} \sum_{j=1} \frac{q_i q_j}{|r_{ij} - n|} \quad (3.36)$$

όπου q_i, q_j είναι φορτία της κεντρική κυψελίδας με μήκος ακμής L και $\vec{n} = a(n_x L, n_y L, n_z L)$ με n_x, n_y και n_z ακεραίους.

Αν η άθροιση γίνει με τέτοιο τρόπο ώστε να λαμβάνονται πρώτα οι όροι με την μικρότερη απόσταση από την κεντρική κυψελίδα, τότε το άθροισμα συγκλίνει σε σχετικά μικρές τιμές των n_x, n_y, n_z . Σε κάθε φορτίο θεωρούμε ότι υπάρχει μία κατανομή κατά Gauss ίσου και αντίθετου φορτίου

$$\rho_i^k(r) = \frac{q_i a^3 e^{-k^2 r^2}}{\pi^{\frac{3}{2}}} \quad (3.37)$$

Η παράμετρος a είναι μία αυθαίρετη παράμετρος και αντιπροσωπεύει το εύρος της κατανομής. Στη συνέχεια προστίθεται μία ίδια αλλά αντίθετου φορτίου κατανομή, που λαμβάνεται υπόψη στις εξωτερικές κυψελίδες. Μετά τη διόρθωση αυτή η ενέργεια αλληλεπιδράσεως υπολογίζεται από τη Σχέση

$$V_{qq} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N N \left[\sum_{|n|=0}^{\infty} q_i q_j \frac{\text{erfc}(a|r_{ij} - n|)}{|r_{ij} - n|} + \frac{1}{\pi L^3} \sum_{a \neq 0} q_i q_j \frac{4\pi^2}{a^2} e^{-\frac{a^2}{4x^2}} \cos(a r_{ij}) \right] + \frac{a}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2 + \frac{2\pi}{3L^3} \left| \sum_{i=1}^N q_i r_i \right|^2 \quad (3.38)$$

όπου $\text{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-t^2} dt$ και $a = \frac{2\pi n}{L^2}$. Με την προϋπόθεση ότι το a έχει επιλεγεί αρκετά μεγάλο τότε η μόνη συνεισφορά προέρχεται από τον πρώτο όρο, που είναι η αλληλεπιδράση στην κεντρική κυψελίδα με $n = 0$. Τροποποίηση της μεθόδου γίνεται με αλληλεπιδράσεις διπόλων και άλλων όρων υψηλότερης τάξεως ηλεκτρικών ροπών.

3.5. Βηματικοί αλγόριθμοι

Κατά την Μοριακή Δυναμική, όπως ήδη αναφέρθηκε, επιλύονται οι διαφορικές εξισώσεις κίνησης, με σκοπό τη χρονική εξέλιξη του συστήματος. Οι αλγόριθμοι που χρησιμοποιούνται για την επίλυση των εξισώσεων αυτών πολλών σωματιδίων ονομάζονται βηματικοί αλγόριθμοι. Ένας βηματικός αλγόριθμος πρέπει να χαρακτηρίζεται από μεγάλη ακρίβεια και υπολογιστική ταχύτητα. Οι υπάρχοντες βηματικοί αλγόριθμοι που χρησιμοποιούνται διαφέρουν ακριβώς σε αυτό, έτσι

ανάλογα το σύστημα και το πρόβλημα που αντιμετωπίζουμε πρέπει να επιλεγεί ο κατάλληλος αλγόριθμος που θα χρησιμοποιηθεί.

Οι πιο συνηθισμένοι βηματικοί αλγόριθμοι στη Μοριακή Δυναμική είναι ο αλγόριθμος Verlet (Σχέση 3.39) και Verlet leap-frog (Σχέση 3.40) μία παραλλαγή του αλγόριθμου αυτού [28].

$$\begin{cases} \mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{a}(t) \\ \mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t [\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t + \delta t)] \end{cases} \quad (3.39)$$

$$\begin{cases} \mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t + \frac{1}{2} \delta t) \\ \mathbf{v}(t + \frac{1}{2} \delta t) = \mathbf{v}(t - \frac{1}{2} \delta t) + \delta t \mathbf{a}(t) \end{cases} \quad (3.40)$$

όπου δt είναι το βήμα του αλγορίθμου ή της προσομοίωσης και συνήθως είναι της τάξεως του $f_s (10^{-15} s)$.

Πολλές φορές κατά τη διάρκεια μίας προσομοίωσης στη κατάσταση ισορροπίας μετά από αρκετά μεγάλους χρόνους παρουσιάζεται πτώση της μέσης δυναμικής ενέργειας λόγω αστοχίας του αλγορίθμου στην ακρίβεια του. Σε αυτή την περίπτωση μελετάται η χρήση μικρότερου βήματος ολοκλήρωσης ή η χρήση διαφορετικού αλγορίθμου σε βάρος της υπολογιστικής ταχύτητας.

3.6. Βαροστάτες -Θερμοστάτες

Τα πιο συνηθισμένα Στατιστικά Μηχανικά Σύνολα προσομοίωσης είναι το κανονικό και το ισοβαρές, συστήματα δηλαδή όπου διατηρείται η θερμοκρασία και η πίεση αντιστοίχως σταθερές. Διάφοροι αλγόριθμοι έχουν επινοηθεί γνωστοί ως θερμοστάτες -βαροστάτες. Αυτός που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι ο θερμοστάτης (Σχέση 3.41) -βαροστάτης Berendsen [33](Σχέση 3.42).

$$\begin{cases} m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \vec{F}_i + m_i \gamma \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \vec{v}_i \\ \lambda = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right]^{1/2} \end{cases} \quad (3.41)$$

$$\begin{cases} P = \rho T + \frac{1}{3} \frac{\sum_{i>j} \vec{F}_{ij}(\mu \vec{r}_{ij}) \mu \vec{r}_{ij}}{\mu^3 V} \\ \mu = \left[1 - \frac{\Delta t}{\tau_P} (P - P_0) \right]^{1/3} \end{cases} \quad (3.42)$$

Άλλοι γνωστοί θερμοστάτες είναι των Andersen, Lowe-Andersen, Nosé-Hoover, Nosé-Hoover-Langevin κ.α. Γνωστοί βαροστάτες είναι των Hoover, Martyna-Tuckerman-Tobias-Klein και Parrinello-Rahman [32]. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί πως λόγω της φύσεως του θερμοστάτη -βαροστάτη Berendsen δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε προσομοιώσεις όπου επιθυμείται ο υπολογισμός ιδιοτήτων μέσω διακυμάνσεων -έμμεσων ή άμεσων, της θερμοκρασίας ή της πίεσης αντιστοίχως (όπως ισόθερμος συμπίεστικότητα, θερμοχωρητικότητα κλπ), αφού οι διακυμάνσεις αυτές θεωρούνται εξαναγκασμένες από τον αλγόριθμο.

3.7. Δεσμοί Υδρογόνου

3.7.1. Γενικά

Σύμφωνα με την θεωρία, δεσμός υδρογόνου είναι μία ελκτική αλληλεπίδραση μεταξύ ενός ατόμου υδρογόνου που βρίσκεται σε ένα μόριο ή ένα μέρος του μορίου της μορφής $X - H$, όπου το X είναι άτομο ηλεκτραρνητικότερο του υδρογόνου και ενός ατόμου ή μίας ομάδας ατόμων του ιδίου ή διαφορετικού μορίου, στην οποία υπάρχει απόδειξη ύπαρξης σχηματισμού δεσμού.

Ένας τυπικός δεσμός υδρογόνου είναι ισχυρότερος από την αλληλεπίδραση Van der Waals αλλά ασθενέστερος από τον ομοιοπολικό δεσμό και σχηματίζεται μεταξύ ανόργανων ενώσεων όπως είναι το νερό αλλά και οργανικών όπως το DNA και άλλων.

Ο διαμοριακός δεσμός υδρογόνου είναι υπεύθυνος για το υψηλό σημείο ζέσεως του ύδατος σε σχέση με τα υπόλοιπα υδρίδια που δεν παρουσιάζουν σχηματισμό δεσμού υδρογόνου μεταξύ τους. Επίσης είναι υπεύθυνος για την δευτεροταγή, τριτοταγή και τεταρτοταγή δομή των πρωτεϊνών και τον νουκλεϊκών οξέων και την δομή πολυμερών, τόσο φυσικών όσο και συνθετικών.

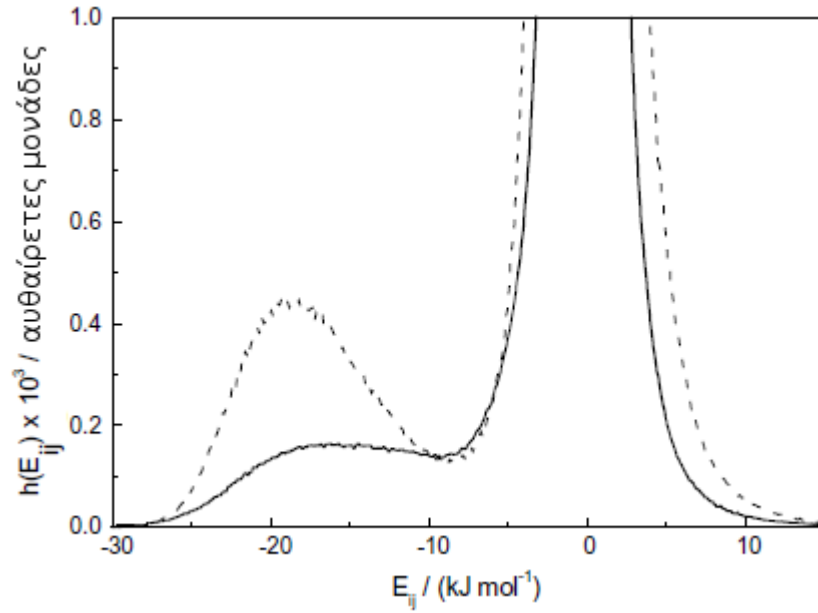
Η μελέτη ύπαρξης δεσμών υδρογόνου σε αραιά μοριακά συστήματα είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί από δονητικά και περιστροφικά φάσματα συσσωματωμάτων αυτών. Επιπλέον για τον σκοπό αυτό έχουν αναπτυχθεί και θεωρητικές υπολογιστικές τεχνικές. Οι τεχνικές αυτές μπορούν να προβλέψουν την γεωμετρία δύο μορίων στον χώρο για μικρό αριθμό μορίων, που ευνοείται ενεργειακά. Οι υπολογισμοί αυτοί είναι πρακτικά αδύνατοι για μοριακά συστήματα μεγάλου αριθμού μορίων.

Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζεται σε συμπυκνωμένα μοριακά συστήματα. Η διερεύνηση του προβλήματος γίνεται τόσο με πειραματικές όσο και με θεωρητικές -υπολογιστικές τεχνικές. Οι πειραματικές τεχνικές είναι διάφορες φασματοσκοπίες όπως NMR, Raman, σκέδαση ακτίνων X και σκέδαση νετρονίων και θεωρητικά μέσω μοριακών προσομοιώσεων και κυρίως της Μοριακής Δυναμικής. Οι τεχνικές αυτές μπορούν να ανιχνεύσουν την ύπαρξη δεσμού υδρογόνου, να μελετήσουν στατιστικά ο μέσος όρος τους ανά μόριο, το ποσοστό μορίων που σχηματίζουν δεσμό με άλλα, αλλά και την χρονική διάρκεια -εξέλιξη των δεσμών αυτών.

3.7.2. Κριτήρια Δεσμού Υδρογόνου

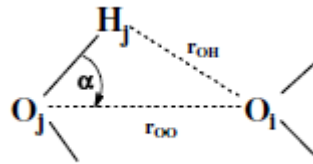
Ο ενεργειακός ορισμός του δεσμού υδρογόνου εισήχθη από τους Stillinger και Rahman [34]. Είναι απαραίτητη μία ενεργειακή σταθερά E^c , που αποτελεί ένα κατώτερο όριο, για τον υπολογισμό της ενέργειας αλληλεπίδρασης του ζεύγους E_{ij} μορίων.

Στο Σχήμα 3.5 παρουσιάζεται η κατανομή της αλληλεπιδράσεως ανά ζεύγος E_{ij} για τα μόρια του ύδατος στους 298 και 573K. Η μικρότερη ενεργειακή κορυφή συμπεριλαμβάνει τους δεσμούς υδρογόνου. Σε υπό -κρίσιμες καταστάσεις η ενεργειακή αυτή κορυφή μειώνεται αλλά το ελάχιστο της γύρω στο $E_{ij} < -8kJ\ mol^{-1}$ ταυτίζεται με αυτό της χαμηλότερης θερμοκρασίας. Η τιμή $E^c = -8kJ\ mol^{-1}$ μπορεί να θεωρηθεί το κατώτερο όριο ενεργείας του δεσμού υδρογόνου, στο νερό, ανάμεσα σε αυτές τις θερμοκρασίες.



Σχήμα 3.5.: Κανονικοποιημένη κατανομή της ενέργειας αλληλεπιδράσεως ζεύγους E_{ij} για το μοριακό σύστημα καθαρού ύδατος σε συνήθεις συνθήκες (διακεκομμένη γραμμή) και κοντά στην κρίσιμη περιοχή (συνεχής γραμμή)

Μία άλλη ομάδα ορισμών του δεσμού υδρογόνου βασίζεται σε γεωμετρικά κριτήρια [35] (Σχήμα 3.6).



Σχήμα 3.6.: Σχηματική απεικόνιση της γεωμετρικής περιγραφής του δεσμού υδρογόνου (γεωμετρικό κριτήριο)

$$r_{O_i O_j} \leq r_{OO}^c \quad (3.43)$$

$$r_{O_i H_j} \leq r_{OH}^c \quad (3.44)$$

$$\begin{cases} r_{O_i H_j} \leq r_{OH}^c \\ \alpha_{O_i \dots O_j H_j} \leq \alpha^c \end{cases} \quad (3.45)$$

$$\begin{cases} r_{O_i O_j} \leq r_{OO}^c \\ r_{O_i H_j} \leq r_{OH}^c \\ \alpha_{O_i \dots O_j H_j} \leq \alpha^c \end{cases} \quad (3.46)$$

Οι Σχέσεις 3.43, 3.44 αποτελούν απλές συνθήκες όπου μόνο μία παράμετρος χρειάζεται για την περιγραφή του δεσμού υδρογόνου. Οι Σχέσεις 3.45, 3.46 αποτελούνται από πολλαπλές συνθήκες. Σύμφωνα με τον ορισμό της Σχέσεως 3.43,

δεσμός υδρογόνου υπάρχει όταν η απόσταση $r_{O_i H_j}$ μεταξύ των ατόμων οξυγόνου ενός ζεύγους μορίων είναι μικρότερη ή ίση με r_{OO}^c . Στον ορισμό της Σχέσεως 3.44 το άτομο του οξυγόνου του δέκτη του δεσμού υδρογόνου πρέπει να απέχει από το άτομο υδρογόνου του δέκτη του δεσμού απόσταση μικρότερη ή ίση με r_{OH}^c . Η απόσταση r_{OH}^c αποτελεί το ανώτατο όριο του δεσμού υδρογόνου. Οι παράμετροι r_{OO}^c και r_{OH}^c υπολογίζονται από τις αντίστοιχες συναρτήσεις ακτινικής κατανομής.

Οι δύο παράμετροι του ορισμού της Σχέσεως 3.45 υποδηλώνουν τον περιορισμό του σχετικού προσανατολισμού των δύο αλληλεπιδρώντων μορίων. Απαιτεί τον υπολογισμό της γωνίας $\alpha_{O_i \dots O_j H_j}$ μεταξύ του $O_j H_j$ άξονα του δεσμού του μορίου j και του διανύσματος που κατευθύνεται από το άτομο O_j προς το άτομο O_i του μορίου i . Σύμφωνα με το κριτήριο της Σχέσεως 3.45 ο δεσμός υδρογόνου σχηματίζεται όταν η απόσταση μεταξύ των ατόμων O_i και H_j είναι μικρότερη ή ίση της απόστασης r_{OH}^c και η γωνία $\alpha_{O_i \dots O_j H_j}$ είναι μικρότερη ή ίση της γωνίας α^c που αποτελεί μία αποδεκτή απόκλιση του δεσμού από τη γραμμικότητα και συνήθως $\alpha^c = 30^\circ$ όπως έχει αποδειχθεί από πειράματα σκέδασης νετρονίων.

Η συνθήκη της Σχέσεως 3.46 αποτελεί κριτήριο τεσσάρων παραμέτρων συνδυάζοντας τα κριτήρια των Σχέσεων 3.43, 3.44, επιτρέποντας ταυτόχρονα για τον δεσμό OH τον προσανατολισμό του μορίου H -δότη.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε το κριτήριο γωνίας -απόστασης, της Σχέσεως 3.46, όπου $r_{OO}^c = 3.5 \text{ \AA}$, $r_{OH}^c = 2.6 \text{ \AA}$ και $\alpha^c = 30 \text{ deg}$.

Μέρος II.

Υπολογιστικό Μέρος

4. Σύστημα αλκοόλης -ύδατος

4.1. Γενικά για το ύδωρ

Το ύδωρ είναι ένα υγρό, διαυγές και άχρωμο σε λεπτά στρώματα. Ως πόσιμο ύδωρ ευχάριστη γεύση που οφείλεται στα διαλυμένα άλατα και αέρια.

Το ύδωρ είναι μία από τις σημαντικότερες ενώσεις στον πλανήτη μας. Η ιδιαίτερη γεωμετρία του, του προσδίδει χαρακτηριστικές φυσικοχημικές ιδιότητες που το καθιστούν ξεχωριστό παίζοντας τον σπουδαιότερο ίσως ρόλο στο φαινόμενο της ζωής στον πλανήτη μας.

Το ύδωρ καλύπτει το 71% της επιφάνειας του πλανήτη μας. Όλοι οι έμβιοι οργανισμοί αποτελούνται 60-70% κατά βάρος από ύδωρ, ενώ συμμετέχει στη σύσταση του κυττάρου κατά 90% ύδωρ.

Είναι σημαντικός βιολογικός διαλύτης. Χρησιμεύει στην εφυδάτωση των έμβιων οργανισμών ως πόσιμο ύδωρ. Στη βιομηχανία είναι το σπουδαιότερο διαλυτικό μέσω αφού μπορεί και διαλύει μεγάλο εύρος πολικών ενώσεων, καθώς χρησιμοποιείται και στην ψύξη αλλά και τη μεταφορά.

Η ανακύκλωσή του στη φύση γίνεται μέσω διεργασιών εξάτμισης και κατακρημνίσεων και αποτελεί τον κύκλο του ύδατος.

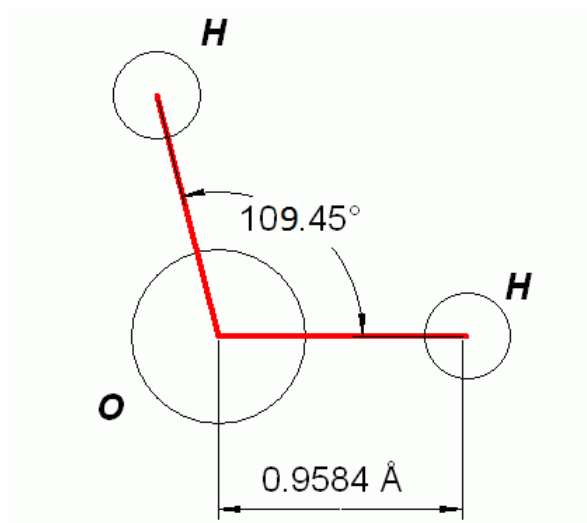
Το ύδωρ αποτελείται από τρία άτομα, ένα άτομο οξυγόνου συνδεδεμένο μέσω ομοιοπολικών δεσμών με δύο άτομα υδρογόνου. Εξαιτίας του υβριδισμού των τροχιακών του οξυγόνου (sp^3) το μόριο του νερού δεν είναι γραμμικό αλλά παρουσιάζει γωνία 104.45° μοιρών και χαρακτηρίζεται ως κεκαμένο (Σχήμα 4.1). Επομένως το μόριο του νερού ανήκει στην ομάδα συμμετρίας C_{2v} , με έναν κύριο άξονα συμμετρίας και ένα επίπεδο που τον περιέχει.

Η χαρακτηριστική διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ οξυγόνου - υδρογόνου καθιστά το μόριο πολικό, με διπολική ροπή $\vec{\mu} = 2.4D$. Η γεωμετρία του αλλά και η πολικότητα που παρουσιάζει, προσδίδει στο μόριο του την ικανότητα να πραγματοποιεί μία ιδιαίτερη κατηγορία δεσμών, γνωστοί ως δεσμοί υδρογόνου. Ο δεσμός υδρογόνου έχει ισχύ περίπου 5-10% ομοιοπολικού δεσμού, ικανή να το διατηρεί στην υγρή κατάσταση σε θερμοκρασίες μέχρι $373K$. Απουσία δεσμών υδρογόνου το διάγραμμα φάσεως του ύδατος θα είχε διαφορετική μορφή από την έως τώρα γνωστή -το ύδωρ σε θερμοκρασία δωματίου θα βρισκόταν στην αέριο κατάσταση.

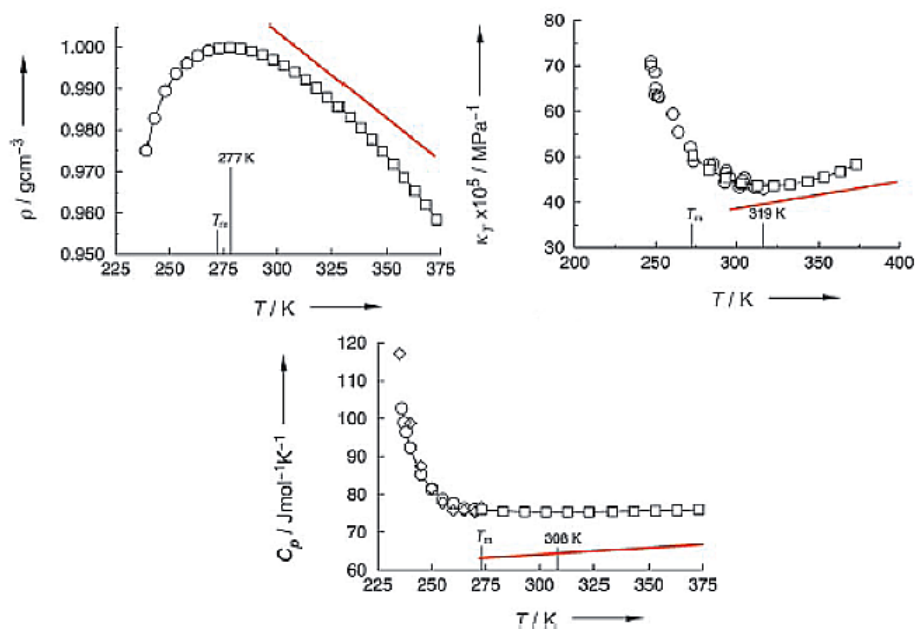
Το μόριο του ύδατος και οι θερμοδυναμικές ιδιαιτερότητες που εμφανίζει (Σχήμα 4.2) έχει προβληματίσει και προβληματίζει έως και σήμερα την φυσικοχημική επιστημονική κοινότητα.

Το μέγιστο της πυκνότητας που βρίσκεται στους $277K$ είναι ζωτικής σημασίας για τα υδάτινα οικοσυστήματα. Χάρης αυτό ο πάγος επιπλέει πάνω στο υγρό ύδωρ προστατεύοντας τους υδάτινους οργανισμούς.

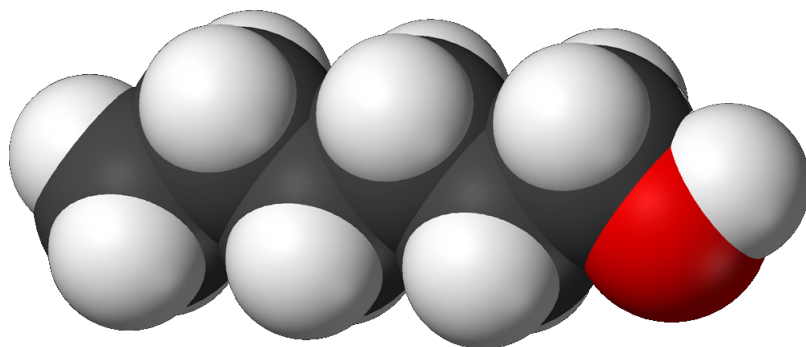
Η μεγάλη ειδική θερμότητα του ύδατος (θερμοχωρητικότητα), παρά το μικρό μοριακό βάρος του, του επιτρέπει να χρησιμοποιείται ως ψυκτικό μέσω και σε εναλλάκτες θερμότητας.



Σχήμα 4.1.: Η γεωμετρία του μορίου του ύδατος



Σχήμα 4.2.: Θερμοδυναμικές ιδιαιτερότητες που παρουσιάζει το σύστημα του ύδατος στην πυκνότητα, την συμπιεστότητα και την θερμοχωρητικότητα του.



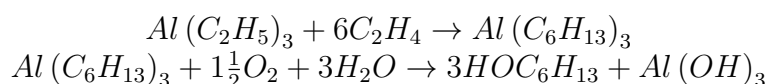
Σχήμα 4.3.: Το μόριο της 1-εξανόλης

4.2. Η 1-εξανόλη

Ο συντακτικός τύπος της 1-εξανόλης είναι $C_6H_{14}O$. Η 1-εξανόλη είναι μία πρωτοταγής αλκοόλη που αποτελείται από έξη άτομα άνθρακα συνδεδεμένα με απλό δεσμό και χωρίς διακλαδώσεις. Η ομάδα του υδροξυλίου βρίσκεται στο άκρο της αλυσίδας (Σχήμα 4.3).

Είναι άχρωμο υγρό -σε θερμοκρασία δωματίου, μερικώς αναμίξιμο στο ύδωρ αλλά πλήρως διαλυτό σε αιθέρα και αιθανόλη. Χρησιμοποιείται στην βιομηχανία αρωμάτων, κ.α.

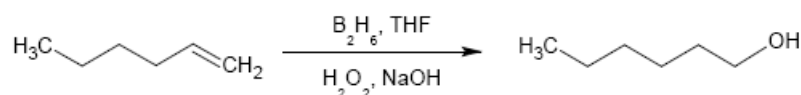
Η 1-εξανόλη παράγεται βιομηχανικά από ολιγομερισμό του αιθυλενίου με τη χρήση τριαιθυλαλουμινίου και ακολουθείται οξείδωση των οργανομεταλλικών παραγώγων.



Από την παραπάνω διαδικασία παράγεται ένα εύρος ολιγομερών που διαχωρίζονται με απόσταξη.

Μία άλλη μέθοδος παρασκευής περιλαμβάνει υδροφορμυλίωση του 1-πεντενίου ακολουθούμενη από υδρογόνωση των παραγόμενων αλδευδών. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται στην βιομηχανία για την παραγωγή μειγμάτων ισομερών εξανόλης, που αποτελούν πρόδρομες ενώσεις πλαστικοποιητών.

Κατά κανόνα, το 1-εξάνιο μπορεί να μετατραπεί σε 1-εξανόλη μέσω υδροβορίωσης



Η παραπάνω τεχνική αποτελεί μία χρήσιμη εργαστηριακή μέθοδο χωρίς πρακτική αξία εξαιτίας της εμπορικής διάθεσης χαμηλού κόστους 1-εξανόλης από αιθυλένιο.

Η εξανόλη είναι ένας διαδεδομένος διαλύτης οργανικών ουσιών.

Πίνακας 4.1.: Συνοπτικός Πίνακας βασικών ιδιοτήτων του μορίου της 1-εξανόλης [23]

Μοριακός τύπος	$C_6H_{14}O$		
Μοριακό Βάρος	$102.1748 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_{298}^\ominus$	$-377.5 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Πυκνότητα	$813.6 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$	$S_{298}^\ominus$	$287.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Σημείο Τήξης	228.55 K	C_p^{298}	$243.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Σημείο Βρασμού	430.25 K		

Πίνακας 4.2.: Μέγιστη διαλυτότητα του ύδατος σε διάφορες αλκοόλες σε συνθήκες συνθήκες

Αλκοόλη	Διαλυτότητα (% κατά βάρος)
Μεθανόλη	100
Αιθανόλη	100
Βουτανόλη	20.1
Πεντανόλη	9.2
Εξανόλη	7.2
Επτανόλη	5.80
Δεκανόλη	2.3

4.3. Το μίγμα 1-εξανόλης -ύδατος

Εξαιτίας της πολικότητας του μορίου της αλκοόλης που οφείλεται στην ύπαρξη του υδροξυλίου στο μόριο, αναμένεται τα μόρια του ύδατος να είναι διαλυτά στο μοριακό σύστημα της αλκοόλης.

Στην πραγματικότητα όμως η αλειφατικό τμήμα της αλκοόλης έχει υδρόφοβο χαρακτήρα και γι αυτό αυξανόμενου του μοριακού βάρους της σειράς των πρωτοταγών αλκοολών, η διαλυτότητα του ύδατος στα συστήματα μειώνεται. Στον Πίνακα 4.2 φαίνονται μερικές πειραματικές τιμές όπου επιβεβαιώνουν το παραπάνω συμπέρασμα [23].

Η γραμμικές αλκοόλες γενικά αποτελούν τα πιο απλά παραδείγματα μελέτης της υδροφοβικότητας. Θεωρητικές -υπολογιστικές μελέτες Μοριακής Δυναμικής [1, 2, 4, 8, 16, 20, 21, 36, 37], έχουν δημοσιευτεί ήδη στη διεθνή βιβλιογραφία και αφορούν μερικώς αναμίξιμα δυαδικά συστήματα αλκοόλης -ύδατος. Οι εργασίες αυτές μελετάνε κυρίως την συμπεριφορά στην μεσεπιφάνεια του συστήματος, δηλαδή στο μέρος του συστήματος που έρχονται σε επαφή οι δύο φάσεις του, δηλαδή η “οργανική” με την “υδατική” φάση.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η οργανική φάση ενός τέτοιου συστήματος, για την ακρίβεια του συστήματος γραμμικής 1-εξανόλης και ύδατος. Η οργανική φάση ενός τέτοιου συστήματος μπορεί να εμπλουτιστεί με μόρια ύδατος μέχρι ένα μέγιστο ποσοστό. Από πειραματικές μετρήσεις [23, 38] το μέγιστο αυτό ποσοστό εξαρτάται γενικά από το μοριακό βάρος της αλκοόλης.

Ένα άλλο ενδιαφέρον σημείο σε ένα τέτοιο μοριακό σύστημα είναι η μελέτη των δομικών και δυναμικών ιδιοτήτων του. Από πειραματικές μετρήσεις [16] έχει βρεθεί ότι η διάχυση του ύδατος μέσα σε σύστημα αλκοόλης εξαρτάται από μοριακό βάρος αυτής (Σχήμα 4.4). Επιπλέον η ύπαρξη της ομάδας του υδροξυλίου στο μόριο έχει καθοριστική σημασία στην συμπεριφορά του συστήματος. Παρουσιά-

Πίνακας 4.3.: Πειραματικές τιμές διάχυσης όπως αυτές δίνονται στην βιβλιογραφία [16]

Αλκοόλη	Διάχυση $D/10^{-5}cm^2s^{-1}$
Μεθανόλη	1.75
Αιθανόλη	1.22
Προπανόλη	0.61
Βουτανόλη	0.56/0.44
Πεντανόλη	0.52
Εξανόλη	0.35
Επτανόλη	0.31
Οκτανόλη	0.21

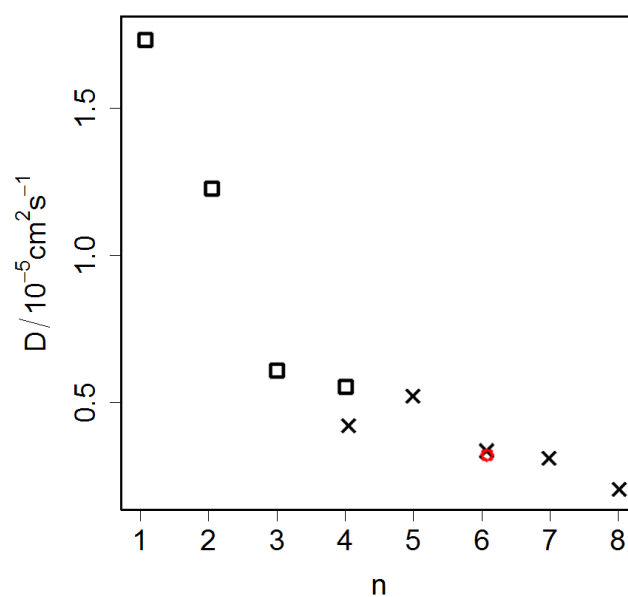
ζει λοιπόν ενδιαφέρον ένα τέτοιο σύστημα να μελετηθεί μικροσκοπικά ώστε να εξερευνηθεί ο μηχανισμός του φαινομένου αυτού και οι ιδιότητές του.

Καθοριστική σημασία αποτελεί η πολικότητα των μορίων και η ύπαρξη δεσμών υδρογόνου τόσο μεταξύ των μορίων του ύδατος όσο και μεταξύ των ίδιων των αλκοολών αλλά και μεταξύ τους. Μία τέτοια υπόθεση δεν έχει διερευνηθεί συστηματικά, από όσον είμαστε σε θέση να γνωρίζουμε, μέχρι σήμερα. Υποθέτουμε την ύπαρξη ενός δικτύου δεσμών υδρογόνου που εξαρτάται τόσο από την αλληλεπίδραση των μορίων της αλκοόλης και ύδατος όσο και μεταξύ τους. Αυτό που πρέπει να διαλευκανθεί είναι ποιος είναι ο ακριβής του ρόλος και σε ποιο ποσοστό συμβάλλει και αν τελικώς συμβάλλει το κάθε είδος αλληλεπίδρασης.

Ένας άλλος παράγοντας που πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι οι πολλαπλές δυνατές διαμορφώσεις που δύναται να έχει το μόριο της αλκοόλης. Όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος της αλκοόλης τόσο πιο μεγάλος είναι το πλήθος των διαφορετικών αυτών διαμορφώσεων. Κάποιες από αυτές τις διαμορφώσεις μπορούν να λειτουργήσουν ως κλωβοί παρεμποδίζοντας τα μόρια του ύδατος. Πρέπει να μελετηθεί αν οι διαμορφώσεις αυτές ευνοούνται σε ένα τέτοιο σύστημα και κατά πόσον επηρεάζουν την συμπεριφορά των μορίων του ύδατος σε αυτό.

Για την μελέτη όλων των παραπάνω φαινομένων στην παρούσα εργασία μελετήσαμε μέσω Μοριακής Δυναμικής το σύστημα της εξανόλης -ύδατος σε διάφορα γραμμομοριακά κλάσματα του ύδατος. Το σύστημα αυτό προτιμήθηκε καθώς τα δύο συστατικά δεν είναι πλήρως αναμίξιμα, αλλά σε ένα ικανοποιητικό βαθμό ώστε να μπορέσει να πραγματοποιηθεί προσομοίωση με λογικό αριθμό μορίων ύδατος ικανών να δώσει στατιστικά αποδεκτά αποτελέσματα σε πεπερασμένο υπολογιστικό χρόνο.

Οι ιδιότητες που κρίθηκαν απαραίτητες να υπολογιστούν είναι οι ακτινικές συναρτήσεις κατανομής, με περισσότερο ενδιαφέρον για τις ομάδες που συμμετέχουν στον σχηματισμό δεσμού υδρογόνου, τα ποσοστά δεσμών υδρογόνου καθώς και δυναμικές ιδιότητες όπως η διάχυση των μορίων του ύδατος και αυτοσυσχετίσεις της ταχύτητας και των πολυωνύμων Legendre πρώτου και δευτέρου βαθμού.



Σχήμα 4.4.: Γραφική παράσταση της πειραματικής διάχυσης όπως αυτή δίνεται από την βιβλιογραφία [16], συναρτήσει του αριθμού ατόμων άνθρακα n της 1-αλκοόλης. Με τα σύμβολα (□) και (×) σημαίνονται οι τιμές που προέρχονται από δύο διαφορετικές πειραματικές μεθόδους μέτρησης της διάχυσης ενώ με κόκκινο (⊗) η υπολογιζόμενη στην παρούσα εργασία τιμή.

5. Τεχνικές Λεπτομέρειες Προσομοιώσεων

5.1. Υλικό και λογισμικό Προσομοιώσεων

Όλες οι προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής πραγματοποιήθηκαν στην υπολογιστική μηχανή xt cluster του Υπολογιστικού Κέντρου του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Το συγκεκριμένο υπολογιστικό σύστημα αποτελείται από 6 τετραπύρηνους επεξεργαστές (AMD - Phenom) χρονισμένους στα 3GHz, μνήμη 4GB και αποθηκευτικό χώρο 9GB ανά χρήστη. Περιλαμβάνει τους μεταγλωττιστές gfortran και ifortran για Fortran 77-90, MPI(Message Passing Interface), που χρησιμοποιήθηκαν για την μεταγλώττιση προγραμμάτων που χρειαστήκαν τόσο στην διεκπεραίωση των προσομοιώσεων όσο και στην περαιτέρω στατιστική επεξεργασία, καθώς και το στατιστικό πακέτο R [39]όπου και χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των αποτελεσμάτων. Από τα διάφορα προγράμματα Μοριακής Δυναμικής προσομοίωσης που είναι εγκατεστημένα στην υπολογιστική μηχανή προτιμήθηκε λόγω εξοικείωσης και δυνατοτήτων το πρόγραμμα μοριακής προσομοίωσης DL-POLY (έκδοση 1.8 κλασική). Η παραλληλοποίηση του προγράμματος έγινε με MPI και οι προσομοιώσεις διαμοιράστηκαν κάθε φορά σε δύο πυρήνες.

Για την μελέτη του μοριακού συστήματος $H_2O/1$ -εξανόλη χρειάστηκε η σύνταξη ειδικού επιμέρους κώδικα σε Fortran 90. Τα προγράμματα αυτά αφορούσαν την δημιουργία τυχαίων διευθετήσεων της αρχικής απεικόνισης του συστήματος καθώς και την ανάλυση των στατικών και δυναμικών φαινομένων που αφορούν την παρούσα εργασία. Η αξιοπιστία τους κρίθηκε από σύγκριση με παλαιότερες παρόμοιες εργασίες και από πειραματικά αποτελέσματα από τη διεθνή βιβλιογραφία.

5.2. Τεχνικές Λεπτομέρειες

Όλες οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν στο σύνολο (NPT). Η πίεση και η θερμοκρασία διατηρήθηκαν σε σταθερές τιμές μέσω θερμοστάτη και βαροστάτη Berendsen [33]. Η σύσταση της βασικής κυψελίδας στο κάθε υπό μελέτη μίγμα ρυθμίστηκε έτσι ώστε κάθε φορά ο αριθμός των συνολικών ατόμων επί των μορίων να βρίσκεται περίπου στα 3000 άτομα (Πίνακας 5.1). Οι αρχικές διευθετήσεις κάθε συστήματος ήταν τυχαίες κατά το δυνατόν ενεργειακά συμβατές. Χρησιμοποιήθηκε βήμα προσομοίωσης ίσο με $0.5fs$ και κάθε αρχική διευθέτηση προσομοιώθηκε για $0.5ns$ με σκοπό την αποκατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Ένδειξη της ισορροπίας ήταν η σταθεροποίηση της μέσης πυκνότητας που παρατηρήθηκε κοντά στα $0.1ns$, καθώς και η σταθεροποίηση της μέσης δυναμικής ενέργειας. Κάθε σύστημα προσομοιώθηκε τρεις φορές από

Πίνακας 5.1.: Τα μίγματα 1-εξανολης -ύδατος που προσομοιώθηκαν στην παρούσα εργασία

Συστήματα	Μόρια Αλκοόλης	Μόρια ύδατος	X_w
A	322	142	0.300
B	357	63	0.150
Γ	357	29	0.075
Δ	356	-	0.000
E	-	512	1.000

τρεις διαφορετικές αρχικές διευθετήσεις και κατά την ανάλυση των αποτελεσμάτων υπολογίστηκε η μέση τιμή αυτών.

Το μη δεσμικό δυναμικό αλληλεπίδρασης που χρησιμοποιήθηκε είναι το δυναμικό LJ 6-12 για όλα τα είδη των κέντρων αλληλεπίδρασης. Για το νερό χρησιμοποιήθηκε ο άκαμπτο πρότυπο SPC/E ενώ για την n-εξανόλη το πρότυπο δυναμικό TraPPE-UA. Για της αλληλεπιδράσεις LJ 6-12 χρησιμοποιήθηκε ακτίνα αποκοπής αποκοπής ίση με $r_c = 12.5\text{\AA}$ και για τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις εφαρμόστηκε η μέθοδος Ewald.

5.2.1. Το πρότυπο δυναμικό ύδατος - SPC/E

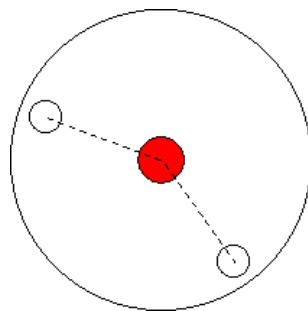
Στον Πίνακα 5.2 δίνονται οι παράμετροι για το πρότυπο δυναμικό SPC/E του ύδατος [40].

Πίνακας 5.2.: Παράμετροι LJ 6-12 για το πρότυπο δυναμικό SPC/E

SPC/E	
$\sigma_{OO}/\text{\AA}$	3.166
$\epsilon_{OO}/kJ\ mol^{-1}$	0.650
ϑ/deg	109.47
$r_{OH}/\text{\AA}$	1.000
q_O	$-0.8476e$
q_H	$-\frac{q_O}{2}$

Το μόριο στη συγκεκριμένη προσομοίωση θεωρήθηκε άκαμπτο, δηλαδή χωρίς εσωτερικούς βαθμούς ελευθερίας. Από τις παραμέτρους του Πίνακα 5.2 φαίνεται ότι το άτομο του υδρογόνου δεν αλληλεπιδρά με δυναμικό LJ 6-12 παρά μόνο ηλεκτροστατικά. Το άτομο του υδρογόνου μπορεί να θεωρηθεί ότι περικλείεται μέσα στο δυναμικό του ατόμου του οξυγόνου αφού η ακτίνα σ_{OO} του οξυγόνου είναι μεγαλύτερη από το μήκος δεσμού r_{OH} (Σχήμα 5.1). Η διπολική ροπή που προκύπτει από το πρότυπο δυναμικό SPC/E είναι $2.351D^1$.

¹ $1D = 1Debye = 3.33564 \cdot 10^{-30}C \cdot m$

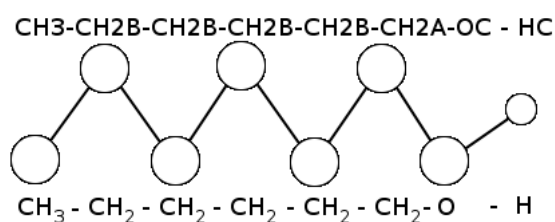


Σχήμα 5.1.: Οπτικοποίηση του μορίου του ύδατος κατά το πρότυπο SPCE

Το εν λόγω δυναμικό είναι ένα από τα πιο συνηθισμένα πρότυπα δυναμικά του ύδατος αφού σε συνήθεις θερμοδυναμικές καταστάσεις αναπαράγει σειρά πειραματικών δεδομένων σε ικανοποιητικό βαθμό [40]. Επιπλέον η έλλειψη εσωτερικών βαθμών ελευθερίας βοηθάει στην εξοικονόμηση πολύτιμου υπολογιστικού χρόνου κατά την προσομοίωση.

5.2.2. Το πρότυπο δυναμικό 1- εξανόλης - TraPPE-UA

Το πρότυπο δυναμικό TraPPE-UA (Transferable Potentials for Phase Equilibria Force Field) είναι δυναμικό τύπου ενοποιημένων ατόμων (United Atoms) [41]. Τα πρότυπα δυναμικά αυτού του τύπου χαρακτηρίζονται από απλότητα και ευελιξία αφού μπορούν χωρίς τροποποιήσεις να αναπαράγουν την συμπεριφορά συστημάτων απλών οργανικών μορίων διαφορετικού είδους σε διάφορες θερμοδυναμικές καταστάσεις. Το κάθε κέντρο του μορίου αντιμετωπίζεται σαν ένα σύνολο ενοποιημένων ατόμων, όπως για παράδειγμα μία μεθυλομάδα ($-CH_3$) αποτελεί ένα μόνο κέντρο αλληλεπίδρασης. Το ίδιο κέντρο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διάφορα μόρια του ίδιου είδους με τις ίδιες παραμέτρους. Οι αλληλεπιδράσεις κατά το πρότυπο δυναμικό TraPPE-UA δίνονται από τις Σχέσεις 1.13, 3.15, 3.32, 3.33 ενώ οι παράμετροι του δυναμικού LJ 6-12 για ανόμοια κέντρα αλληλεπίδρασης δίνονται από τον κανόνα Lorentz -Barthelot (Σχέσεις 3.5,3.6).



Σχήμα 5.2.: Διαγραμματική παράσταση του προτύπου δυναμικού TraPPE για το μόριο της n-εξανόλης

Στο μόριο της 1-εξανόλης υπάρχουν οκτώ κέντρα αλληλεπίδρασης (Σχήμα 5.2). Οι παράμετροι δυναμικού δίνονται στον Πίνακα 5.3.

Το δυναμικό TraPPE έχει χρησιμοποιηθεί σε πολλές εργασίες και έχει αποδειχθεί πως είναι ικανό να αναπαράγει συστήματα οργανικών μορίων σε συνήθεις συνθήκες όπως αυτές της παρούσας εργασίας.

Πίνακας 5.3.: (α)Παράμετροι LJ 6-12 για το πρότυπο δυναμικό TraPE, (β)μήκη δεσμών, (γ)παράμετροι αρμονικού δυναμικού κάμψης γωνιών, (δ)παράμετροι δυναμικού διέδρων OPLS

Είδος κέντρου		$\varepsilon/k_B K$	$\sigma/\text{\AA}$	q/C
1	CH_3H	98.00	3.75	0.000
2	CH_2B	46.00	3.95	0.000
3	CH_2A	46.00	3.95	0.265
4	OC	93.00	3.02	-0.700
5	HC	0.00	0.00	0.435

(α)

Κέντρο 1	Κέντρο 2	μήκος/ $\text{\AA}$
1	2	1.54
2	3	1.54
3	4	1.43
4	5	0.95

(β)

Κέντρο 1	Κέντρο 2	Κέντρο 3	θ_0/deg	$k/k_B K$
1	2	3	114.00	62,500.00
2	2	2	114.00	62,500.00
2	3	4	109.47	50,400.00
3	4	5	108.50	55,400.00

(γ)

Κέντρο 1	Κέντρο 2	Κέντρο 3	Κέντρο 4	$a_0/k_B K$	$a_1/k_B K$	$a_2/k_B K$	$a_3/k_B K$
1	2	2	2	0.00	355.03	-68.19	791.32
2	2	2	2	0.00	355.03	-68.19	791.32
2	2	2	3	0.00	355.03	-68.19	791.32
2	2	3	4	0.00	176.62	-53.34	769.93
2	3	4	5	0.00	209.82	-29.17	187.93

(δ)

5.3. Κατασκευή αρχικής κυψελίδας

Αν και σε συστήματα μικρού μοριακού βάρους συνηθίζεται διευθέτηση αρχικής κυψελίδας ψευδο -κρυσταλλικού τύπου στο υπό μελέτη σύστημα, που μπορεί να θεωρηθεί μία απλή περίπτωση συστήματος πολυμερούς, δεν συνιστάται στη βιβλιογραφία γενικά [42]. Καθώς το μοριακό βάρος της αλκοόλης αυξάνεται, αυξάνεται συγχρόνως και η πολυπλοκότητα του συστήματος. Ένα τέτοιο πολύπλοκο σύστημα χρειάζεται πολύτιμο υπολογιστικό χρόνο για να βρεθεί σε ισορροπία, εάν αυτό εξελιχθεί από την ψευδο -κρυσταλλική του δομή. Επιπλέον υπάρχει ο κίνδυνος εγκλωβισμού του συστήματος σε ενεργειακά τοπικά ελάχιστα εκτός ισορροπίας, ειδικά στην περίπτωση μίγματος αλκοόλης -ύδατος.

Για τους παραπάνω λόγους προτιμήθηκε η κατασκευή κυψελίδας τυχαίας διευθέτησης αλλά με ενεργειακά κριτήρια. Η κατασκευή της κυψελίδας πραγματοποιήθηκε με κώδικα γραμμένο σε Fortran 90.

Η γεννήτρια τυχαίων αριθμών “duni” που χρησιμοποιήθηκε στον κώδικα αναπτύχθηκε από τον W. Smith στο εργαστήριο του Daresbury και βασίζεται σε παλαιότερη εργασία των Marsaglia, Zaman και Tsang [43], παράγει τυχαίους ισοπίθανους πραγματικούς αριθμούς στο διάστημα μηδέν έως και τη μονάδα.

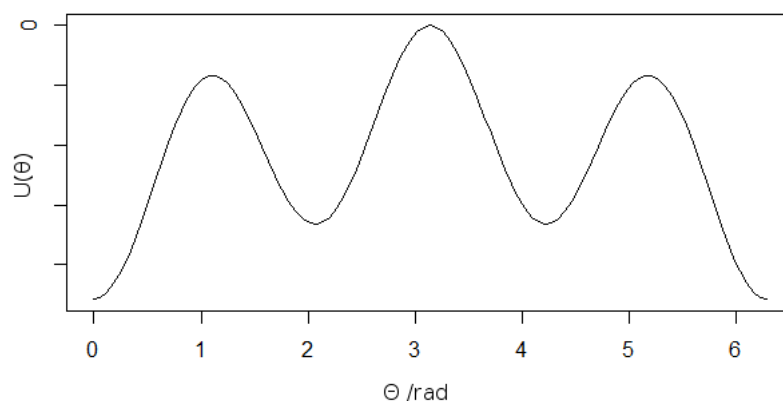
Ενδομοριακά προτιμήθηκαν οι ενεργειακά ευνοούμενες διευθετήσεις σύμφωνα με το πρότυπο δυναμικό εργασίας ενώ διαμοριακά για την αποφυγή κατάληψης του ίδιου χώρου από διαφορετικά κέντρα αλληλεπίδρασης αλλά και την απότομη αύξηση της δυναμικής ενέργειας του συστήματος, λήφθηκε υπόψη η ακτίνα Van der Waals του κάθε κέντρου περίπου ίση με την παράμετρο σ των ατόμων.

Τα μήκη δεσμών σε κάθε περίπτωση διατηρήθηκαν σταθερά σύμφωνα με τα αντίστοιχα πρότυπα. Οι γωνίες δεσμών σύμφωνα με το πρότυπο δυναμικό παρατηρήθηκε μέσω κατανομής Boltzmann ότι παρουσιάζουν πολύ μικρή απόκλιση από την γωνία ισορροπίας και γι αυτό για την κατασκευή της αρχικής κυψελίδας προτιμήθηκε αυτή.

Για την κατανομή των διέδρων γωνιών λήφθηκαν υπόψη οι ενεργειακά ευνοούμενες διευθετήσεις καθώς και η στερεοχημική παρεμπόδιση που προκύπτει στα κέντρα αλληλεπίδρασης της αλκοόλης που απέχουν κατά 3 κέντρα αλληλεπίδρασης. Στο Σχήμα διακρίνεται η γραφική παράσταση του δυναμικού συναρτήσεως της διέδρου γωνίας. Στην γραφική παράσταση αυτή παρατηρούνται διακριτά ακρότατα που ευνοούν ενεργειακά διευθετήσεις με τις αντίστοιχες διέδρες γωνίες. Επιπλέον απερρίφθησαν οι περιπτώσεις γωνιών που οδηγούσαν σε στερεοχημική παρεμπόδιση -κατάληψη του ίδιου χώρου από διαφορετικά κέντρα μέσω κριτηρίου απόστασης ανά τριών διαδοχικών κέντρων. Στην πράξη η έλλειψη των παραπάνω κριτηρίων θα οδηγούσε σε κυκλικές διαμορφώσεις της αλκοόλης που δεν παρατηρούνται στη φύση.

Η τοποθέτηση των μορίων του ύδατος έγινε με τυχαία τοποθέτηση σε κενούς χώρους της κυψελίδας μεγαλύτερους από τον όγκο σφαίρας ακτίνας ίσης με την ακτίνα Van der Waals του ατόμου του οξυγόνου αφού κατά το πρότυπο δυναμικό SPC/E του ύδατος παρατηρούμε πως τα άτομα του υδρογόνου περικλείονται στην σφαίρα αυτή (Σχήμα 5.1). Ο σχετικός προσανατολισμός των μορίων του ύδατος πραγματοποιήθηκε επίσης με τυχαίο τρόπο.

Το μόριο του ύδατος κατά το πρότυπο SPC/E είναι άκαμπτο και γι αυτό οι γωνίες και τα μήκη των δεσμών διατηρήθηκαν σταθερά σύμφωνα με το πρότυπο δυναμικό.

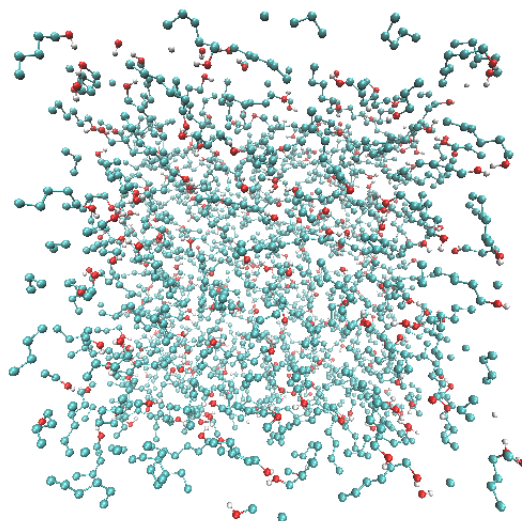


Σχήμα 5.3.: Διαγραμματική αναπαράσταση του δυναμικού δίδερης γωνίας σε αυθαίρετες μονάδες ενέργειας. Διακρίνονται τέσσερα θερμοδυναμικά ελάχιστα.

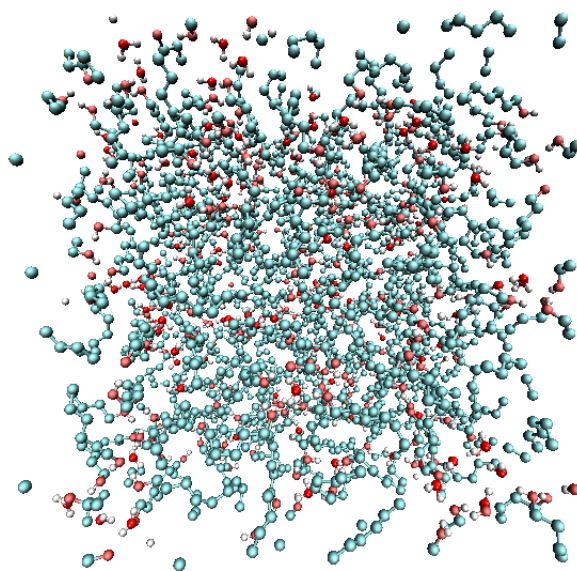
Στο Σχήμα 5.4 διακρίνονται οι οπτικοποιήσεις των αρχικών κυψελίδων σε καθαρή αλκοόλη, ύδωρ και μίγμα αυτών.

Στην περίπτωση του καθαρού ύδατος αν και θα μπορούσε να κατασκευαστεί αρχική κυψελίδα διευθέτησης τύπου FCC προτιμήθηκε για διευκόλυνση η χρήση του ίδιου κώδικα.

Σε κάθε περίπτωση το μήκος ακμής της κάθε κυψελίδας προσαρμόστηκε σύμφωνα με τις πειραματικές πυκνότητες των αντιστοίχων μοριακών συστημάτων και καταστάσεων.

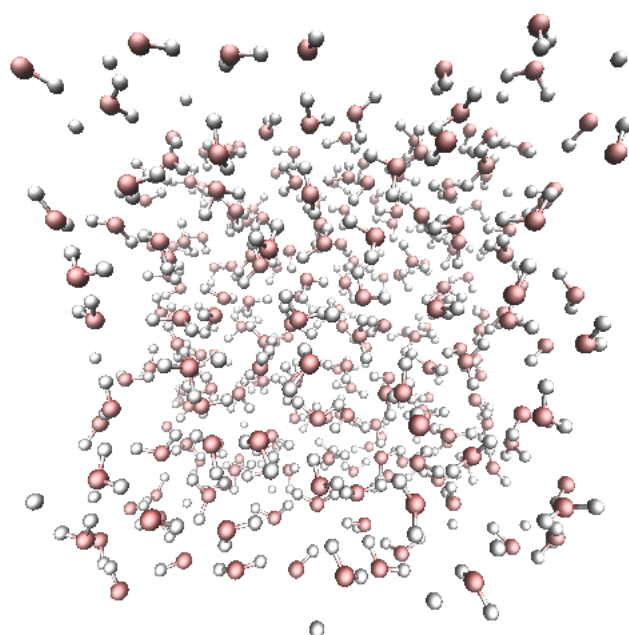


(α')



(β')

Σχήμα 5.4.: Οπτικοποίηση της αρχικής κυψελίδας στην περίπτωση (α) της καθαράς 1-εξανόλης και (β) μίγματος 1-εξανόλης -ύδατος



Σχήμα 5.5.: Οπτικοποίηση της αρχικής κυψελίδας στην περίπτωση μοριακού συστήματος καθαρού ύδατος

6. Παρουσίαση αποτελεσμάτων

6.1. Θερμοδυναμικά αποτελέσματα

Τα μοριακά συστήματα καθώς και οι θερμοδυναμικές τους καταστάσεις PVT που προσομοιώθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1 και τα θερμοδυναμικά μεγέθη που υπολογίστηκαν είναι η πυκνότητα (ρ) και δυναμική ενέργεια (U_{pot}) που παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.2. Στον Πίνακα 6.1 παρουσιάζονται επιπλέον οι αντίστοιχες πειραματικές πυκνότητες σε παρόμοιες συνθήκες όπως αυτές έχουν ληφθεί από την βιβλιογραφία [2].

Συγκρίνοντας τα πειραματικά δεδομένα με τα αντίστοιχα από την παρούσα εργασία, διακρίνουμε ότι το πρότυπο δυναμικό αλληλεπίδρασης που χρησιμοποιήθηκε αναπαράγει σε ικανοποιητικό βαθμό τα συστήματα αυτά. Καθώς το γραμμομοριακό κλάσμα του ύδατος (X_w) αυξάνει, αυξάνεται και η πυκνότητα του συστήματος τόσο πειραματικά όσο και μέσω της προσομοίωσης. Έτσι έχουμε μία πρώτη ένδειξη ότι το πρότυπο δυναμικό που χρησιμοποιήθηκε είναι ικανό να αναπαράγει τη συμπεριφορά του πραγματικού συστήματος το οποίο μελετάμε.

Επιπλέον στα θερμοδυναμικά αποτελέσματα του Πίνακα 6.2 παρατηρούμε ότι με αύξηση του ποσοστού των μορίων του ύδατος στο μίγμα μειώνεται και η συνολική δυναμική ενέργεια του συστήματος U_{pot} μεταβαίνοντας σε αρνητικότερες τιμές, που υποδηλώνει ισχυρότερες ελκτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων που επιβεβαιώνεται μέσω της αύξησης της πυκνότητας.

Οι τρεις διαφορετικές αρχικές απεικονίσεις που χρησιμοποιήθηκαν για κάθε σύστημα προβάλλουν θερμοδυναμικά αποτελέσματα με πολύ μικρή απόκλιση μεταξύ τους επιβεβαιώνοντας -συγκλίνοντας στην τελική κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

6.2. Δομικές ιδιότητες

Στα Σχήματα 6.3-6.14 παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις των ακτινικών συναρτήσεων κατανομής $g(r)$ ζεύγους για τα μίγματα 1-εξανόλης-ύδατος. κα-

Πίνακας 6.1.: Πειραματικές πυκνότητες για τα διάφορα γραμμομοριακά κλάσματα του ύδατος X_w σε n-εξανόλη [2]

X_w	P/atm	T/K	ρ/Kgm^{-3}
0.300	1.0	298	826.3
0.150		298	819.9
		288	827.4
0.060		298	816.9
0.000		298	813.6

Πίνακας 6.2.: Θερμοδυναμικά αποτελέσματα από Μοριακή Προσομοίωση για τα διάφορα γραμμομοριακά κλάσματα X_w του μίγματος 1-εξανόλης/ H_2O

μίγμα 1-εξανόλη/ H_2O								
X_w	Κατάσταση	P/atm	T/K	$\rho/Kg\ m^{-3}$	Μέση ρ	$-U_{pot} \cdot 10^{-3}/Kcal\ mol^{-1}$	Μέση U_{pot}	
0.300	Μίγμα	1.0	295.15	830.75	830.55	4.6629	4.6614	
				830.37		4.6584		
				830.54		4.6629		
0.150	Μίγμα			824.48	824.49	4.1398	4.1375	
				824.63		4.1360		
				824.35		4.1366		
0.075	Μίγμα			822.43	822.58	3.7720	3.7745	
				822.59		3.7758		
				822.72		3.7757		
0.000	Καθαρή 1-Αλκοόλη			820.76	820.43	3.4633	3.4575	
				820.36		3.4551		
				820.18		3.4540		

θαρής αλκοόλης και καθαρού ύδατος. Σε κάθε περίπτωση υπολογίστηκε η μέση συνάρτηση ακτινικής κατανομής ζεύγους μέσω της Σχέσεως 2.20 που αποτελεί το μέσο όρο των υπολογιζόμενων συναρτήσεων από τις τρεις διαφορετικές αρχικές απεικονίσεις του κάθε συστήματος όπως φαίνεται στον παρακάτω τύπο

$$g_{AB}(r) = \frac{\sum_{i=1}^3 g_{AB}^i(r)}{3} \quad (6.1)$$

όπου για κάθε προσομοιωμένο μίγμα X_w ο δείκτης i παριστά τα τρία συστήματα ίδιας σύστασης που προέρχονται από διαφορετικές αρχικές διευθετήσεις (αρχικές βασικές κυψελίδες προσομοίωσης).

Από τις συναρτήσεις ακτινικής κατανομής και ιδιαίτερα από τις θέσεις των πρώτων κορυφών όπως συνοψίζονται στον Πίνακα 6.3, μπορούν να εξαχθούν πολύτιμες πληροφορίες μέσης διαμοριακής δομής σχετικά με το υπό μελέτη μοριακό σύστημα. Πιο συγκεκριμένα από τις συναρτήσεις $g_{OW-HC}(r)$ και $g_{HW-OC}(r)$ επαληθεύεται η ύπαρξη δεσμού υδρογόνου από την πρώτη κορυφή που βρίσκεται στην θέση $r = 1.78 \text{ \AA}$. Η δεύτερη κορυφή στα ίδια διαγράμματα, προκύπτει από τη συσχέτιση λόγω χημικού δεσμού της θέσης του δευτέρου υδρογόνου του ύδατος με το οξυγόνο του άλλου μορίου που συμμετέχει στο δεσμό υδρογόνου.

Στην συνάρτηση $g_{OW-OC}(r)$ παρατηρούνται δύο διακριτές κορυφές. Η πρώτη κορυφή αντιστοιχεί σε απόσταση περίπου ίση με το άθροισμα του μήκους δεσμού υδρογόνου με το μήκος του χημικού δεσμού οξυγόνου -υδρογόνου. Η δεύτερη κορυφή προκύπτει από ζεύγη ατόμων οξυγόνου τοποθετημένα “διαγωνίως” σε δομές παρόμοιες με τον τετραμελή δακτύλιο που απεικονίζεται στο Σχήμα 6.1.

Στο παραπάνω Σχήμα φαίνεται μία απλοποιημένη πιθανή μορφή του δικτύου δεσμών υδρογόνου που συνοψίζει την προαναφερθείσα ανάλυση των ακτινικών συναρτήσεων κατανομής των ζευγών. Πρέπει να τονιστεί ότι το Σχήμα αυτό αποτελεί μία εξιδανίκευση της συμπεριφοράς που οπτικοποιείται από τυχαία απεικόνιση του συστήματος 1- αλκοόλης/ύδατος κατά την ισορροπία του στο Σχήμα 6.2.

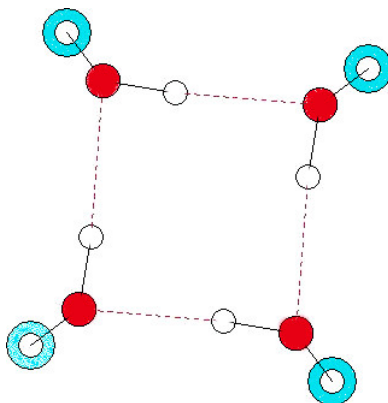
Από την παραπάνω ανάλυση και την επισκόπηση των δομών που προκύπτουν στην διάρκεια των προσομοιώσεων, διαπιστώνουμε την ύπαρξη ενός δικτύου δεσμών υδρογόνου μεταξύ μορίων αλκοόλης και ύδατος. Ένα χαρακτηριστικό αυτού του δικτύου είναι ο συχνός σχηματισμός ανοιχτών και κλειστών τετραμελών δακτυλίων, που δύνανται να συνδέονται με άλλους τέτοιους δακτυλίους μέσω δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων του ύδατος κυρίως αλλά και της 1- αλκοόλης. Κάθε τέτοιος τετραμελής δακτύλιος μπορεί να σχηματίζεται από μόρια αλκοόλης ή ύδατος σε διάφορες αναλογίες. Φυσικά αυτή είναι η επικρατούσα αλλά όχι και η μοναδική δομή που μπορεί να εμφανιστεί στο μελετούμενο σύστημα.

Η μεταβολή του γραμμομοριακού κλάσματος του ύδατος X_w δεν μεταβάλλει τη θέση των κορυφών στις ακτινικές συναρτήσεις κατανομής ζεύγους παρά μόνο τις εντάσεις τους.

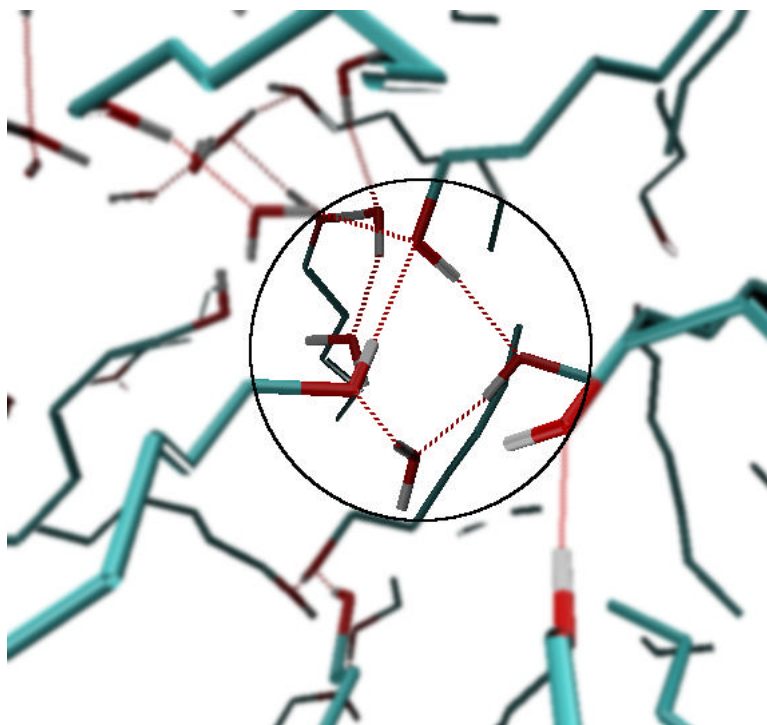
Τέλος οι υπόλοιπες συναρτήσεις που αφορούν τις ομάδες του αλειφατικού μέρους της 1-αλκοόλης εμφανίζουν κορυφές σε αναμενόμενες θέσεις r σύμφωνα με την ισορροπία που προκύπτει από το δυναμικό LJ 6-12 στην θέση $r = 2^{\frac{1}{6}}\sigma$.

Πίνακας 6.3.: Χαρακτηριστικές θέσεις κορυφών των ακτινικών συναρτήσεων συσχετισμού $g_{AB}(r)$ μεταξύ των κέντρων Α και Β, όπου O_w , H_w τα άτομα οξυγόνου, υδρογόνου στο μόριο του ύδατος αντίστοιχα και O_c , H_c τα άτομα οξυγόνου και υδρογόνου αντιστοίχως στο μόριο της 1-εξανόλης.

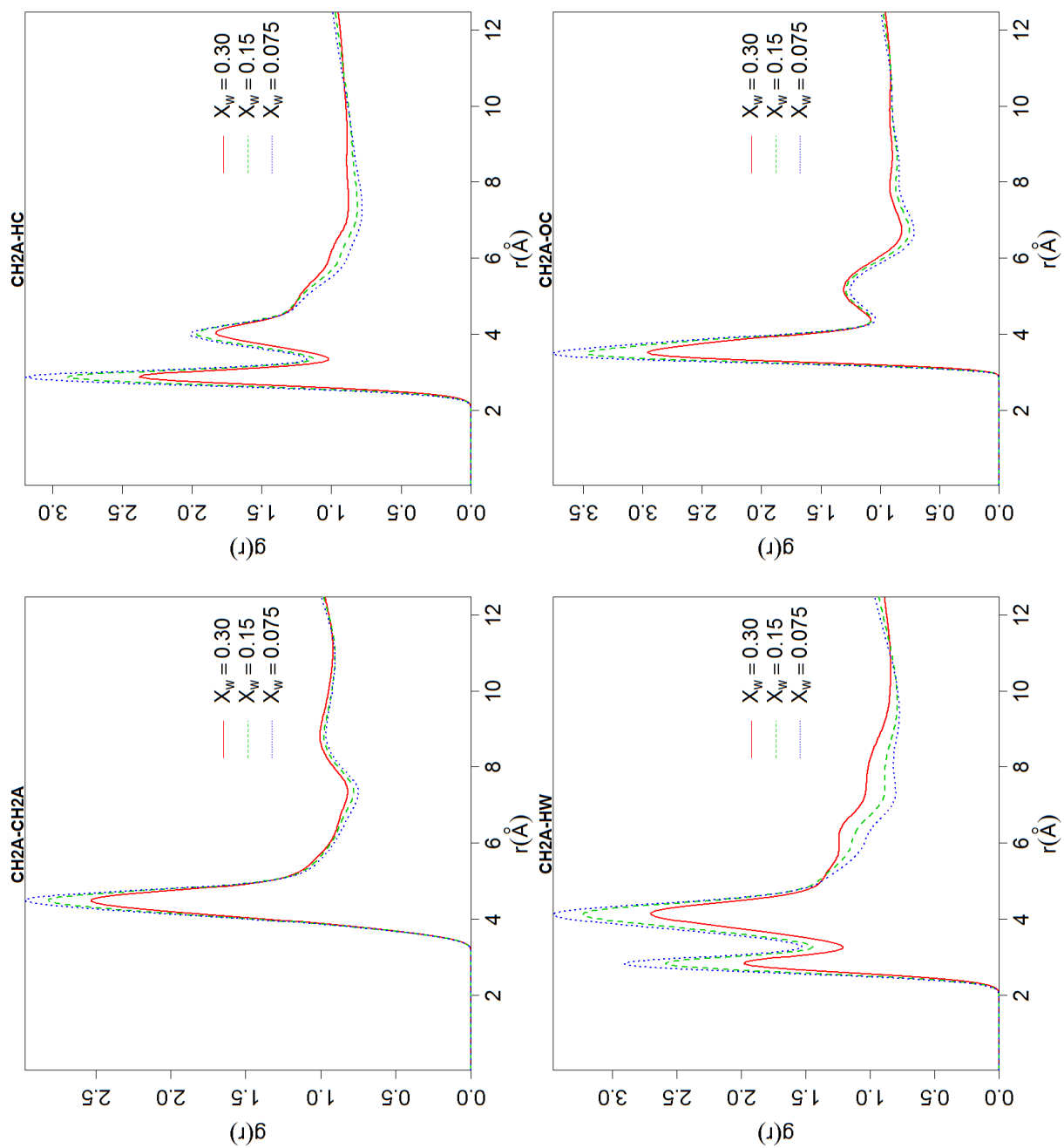
Κέντρο Α	Κέντρο Β	$r_0/\text{\AA}$	$r_1/\text{\AA}$
O_w	H_c	1.775	3.275
O_c	H_w	1.775	3.225
O_w	O_c	2.725	4.425
H_w	H_c	2.375	3.825
O_w	O_w	2.725	4.275
H_w	H_w	2.375	3.825
O_w	H_w	1.775	3.225



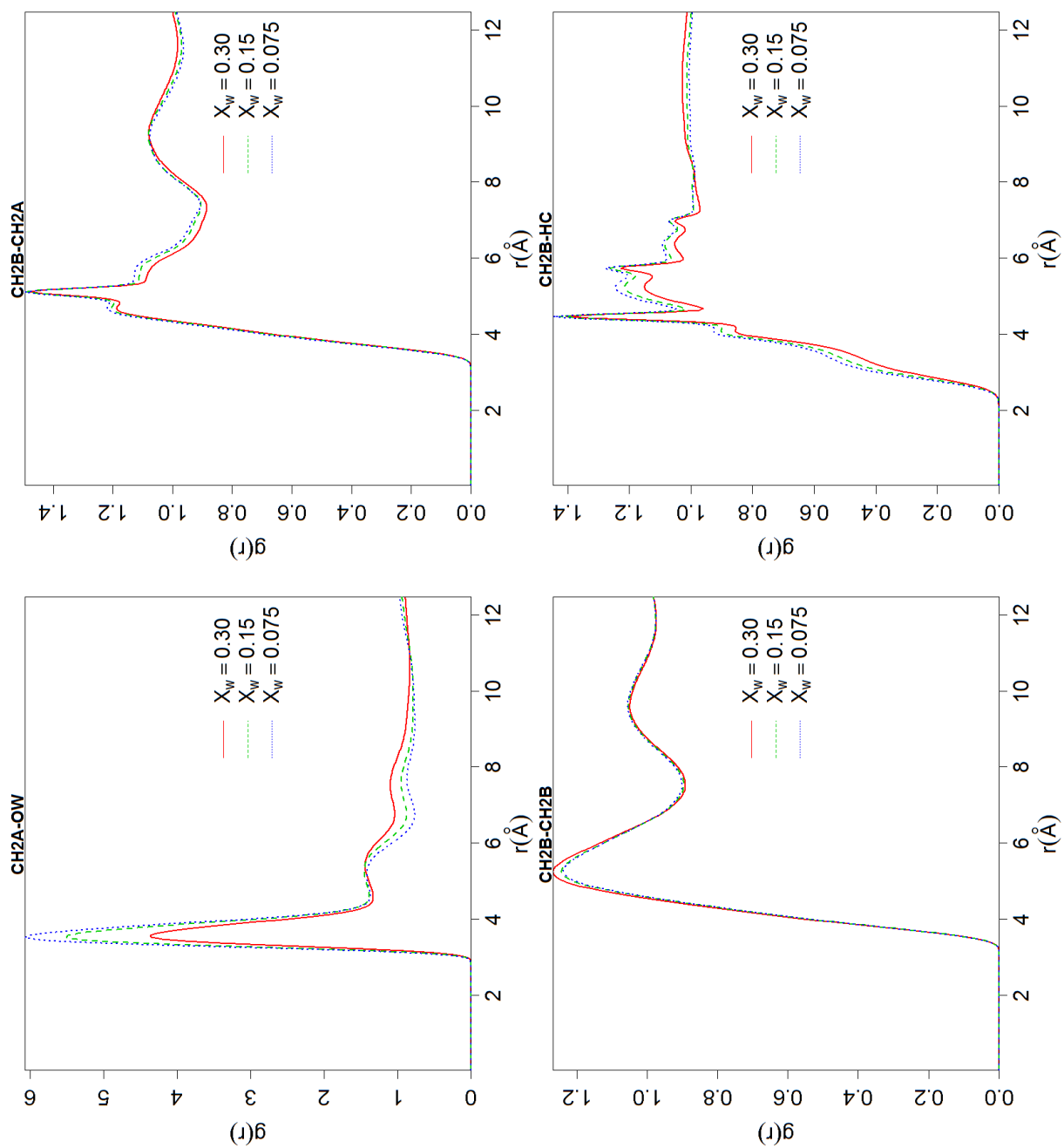
Σχήμα 6.1.: Δισδιάστατη απλοποιημένη αναπαράσταση του τετραμελούς δακτυλίου που σχηματίζεται στο μίγμα 1-αλκοόλη-ύδωρ μέσω δεσμών υδρογόνου. Με κόκκινο συμβολίζεται το άτομο του οξυγόνου, με λευκό το άτομο του υδρογόνου, και με κυανό - άσπρο συμβολίζεται είτε ένα άλλο άτομο υδρογόνου είτε μία αλειφατική ομάδα.



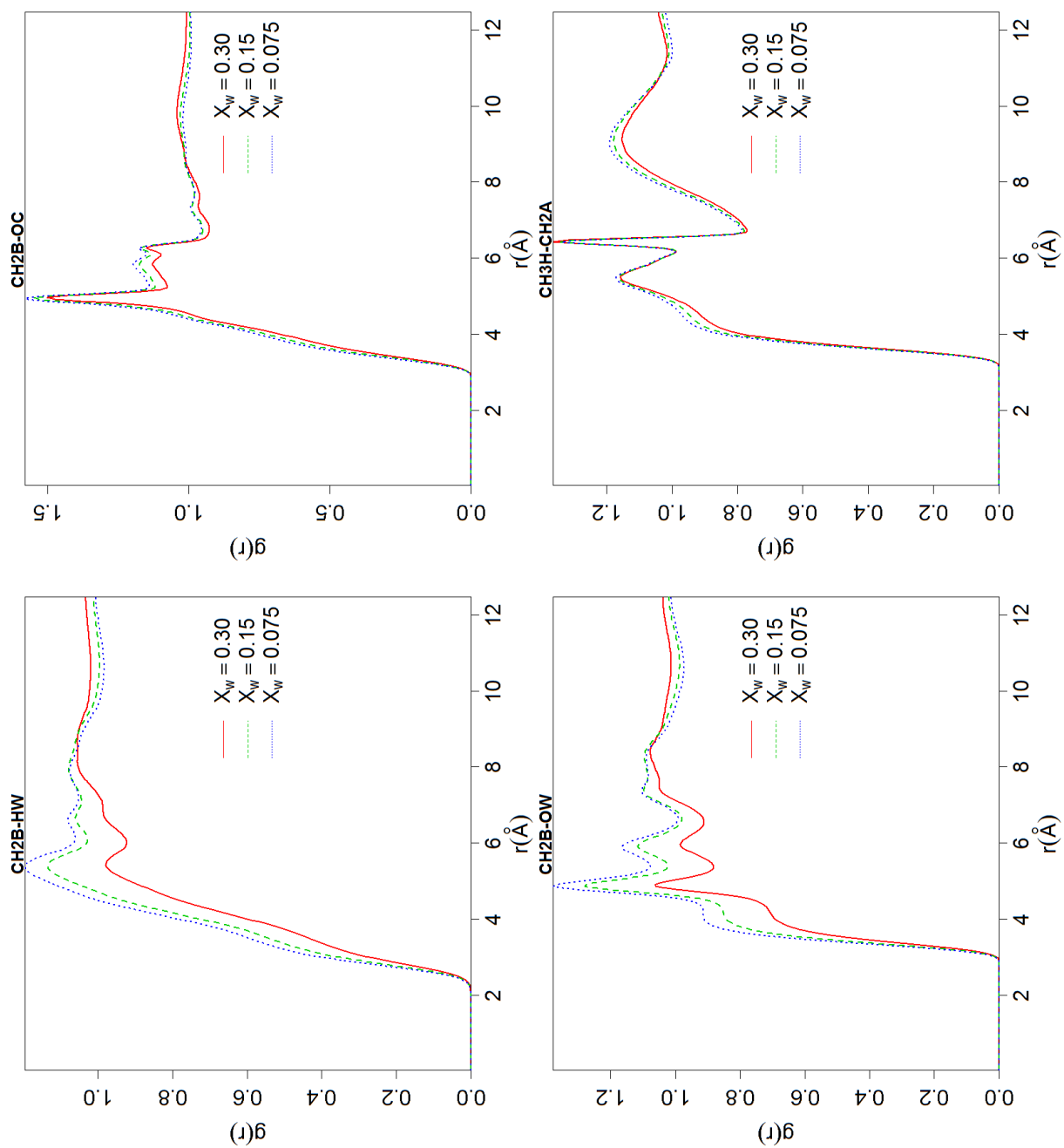
Σχήμα 6.2.: Στιγμιότυπο της βασικής κυψελίδας προσομοίωσης του συστήματος 1- αλκοόλης -ύδατος. Με κόκκινες διακεκομμένες γραμμές επισημαίνονται οι δεσμοί υδρογόνου. Στο κέντρο διακρίνεται ο τετραμελής δακτύλιος που σχηματίζεται μεταξύ τριών μορίων αλκοόλης και ενός ύδατος. Ο τετραμελής αυτός δακτύλιος συνδέεται με το υπόλοιπο δίκτυο δεσμών υδρογόνου συγκεκριμένα στο παρόν σχήμα μέσω της αλκοόλης.



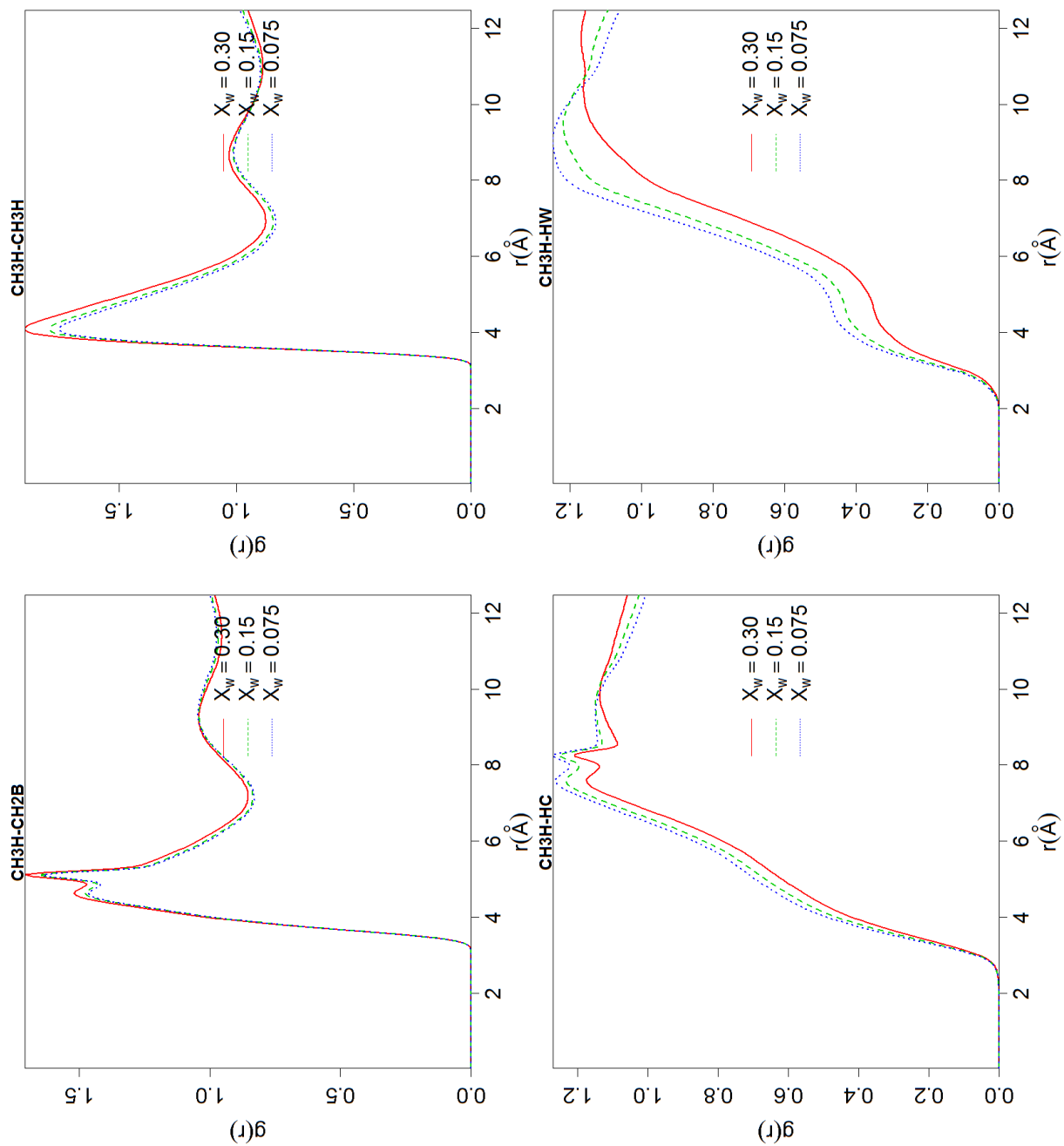
Σχήμα 6.3.: Ακτινικές συναρτήσεις καταμερισμού $g(r)$ για τα διάφορα κέντρα αλληλεπίδρασης και για τα διάφορα γραμμομοριακά κλάσματα X_w του ύδατος σε 1-εξανόλη



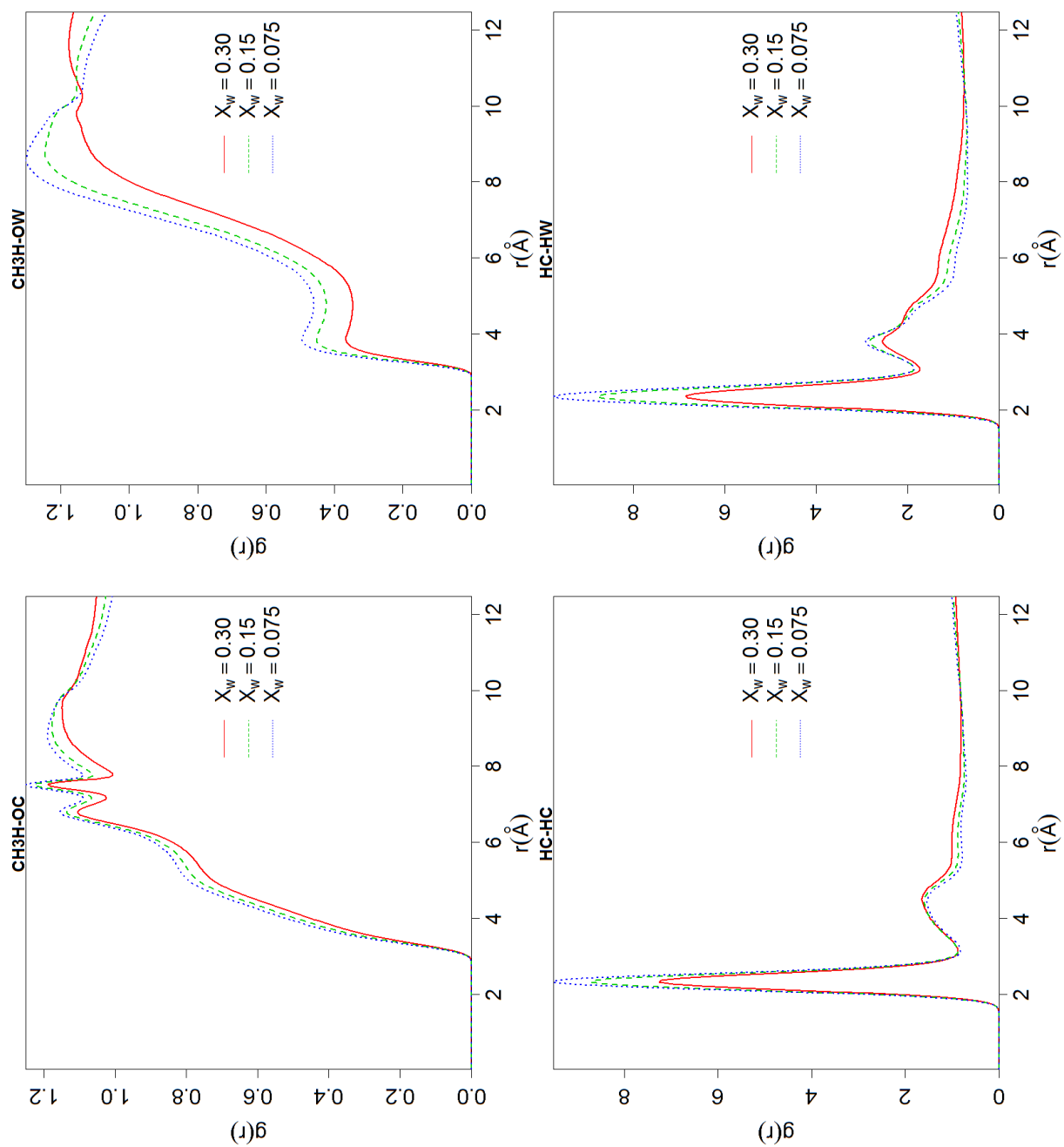
Σχήμα 6.4.: Ακτινικές συναρτήσεις καταμερισμού $g(r)$ για τα διάφορα κέντρα αλληλεπίδρασης και για τα διάφορα γραμμομοριακά κλάσματα X_w του ύδατος σε 1-εξανόλη



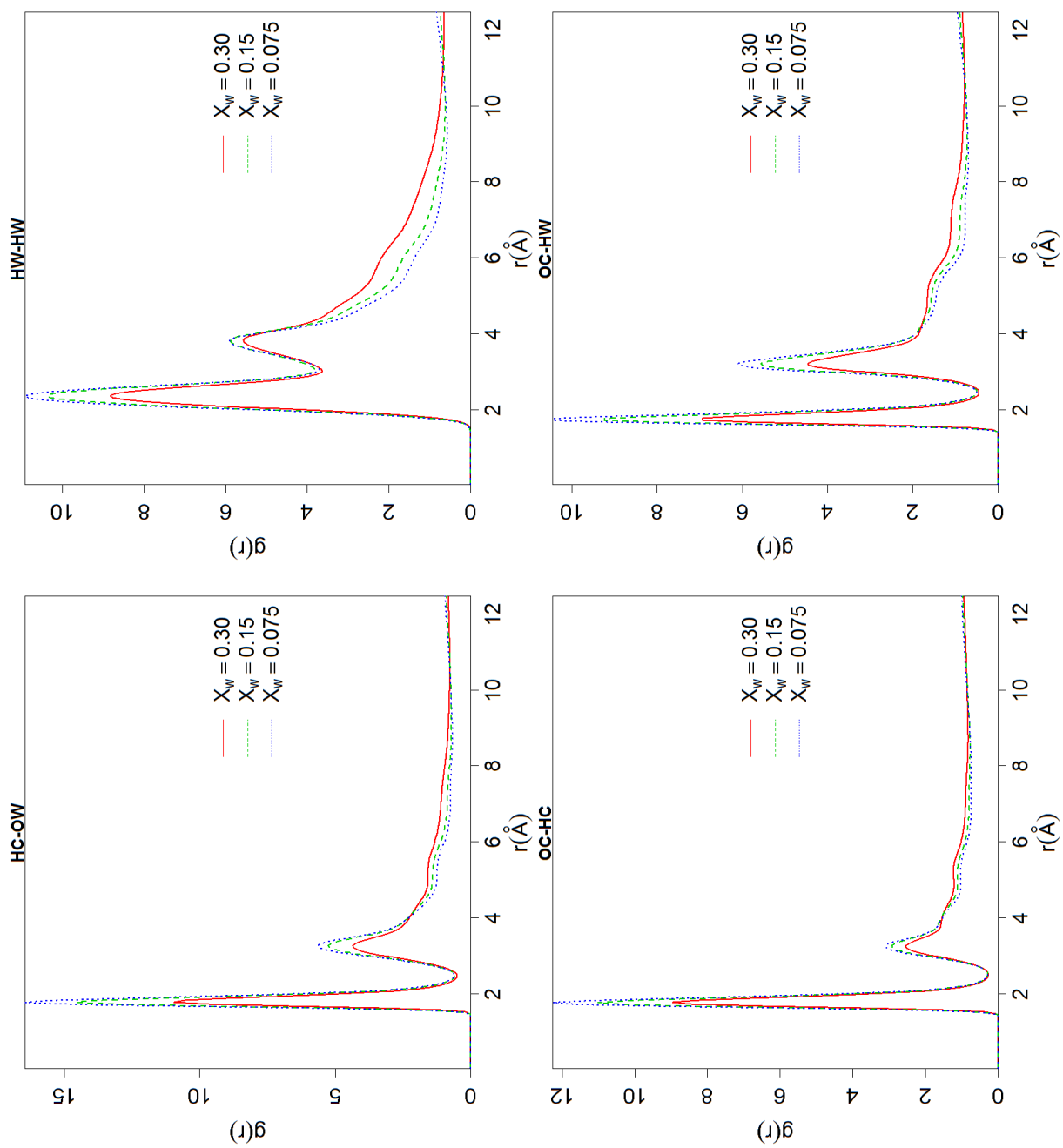
Σχήμα 6.5.: Ακτινικές συναρτήσεις καταμερισμού $g(r)$ για τα διάφορα κέντρα αλληλεπίδρασης και για τα διάφορα γραμμομοριακά κλάσματα X_w του ύδατος σε 1-εξανόλη



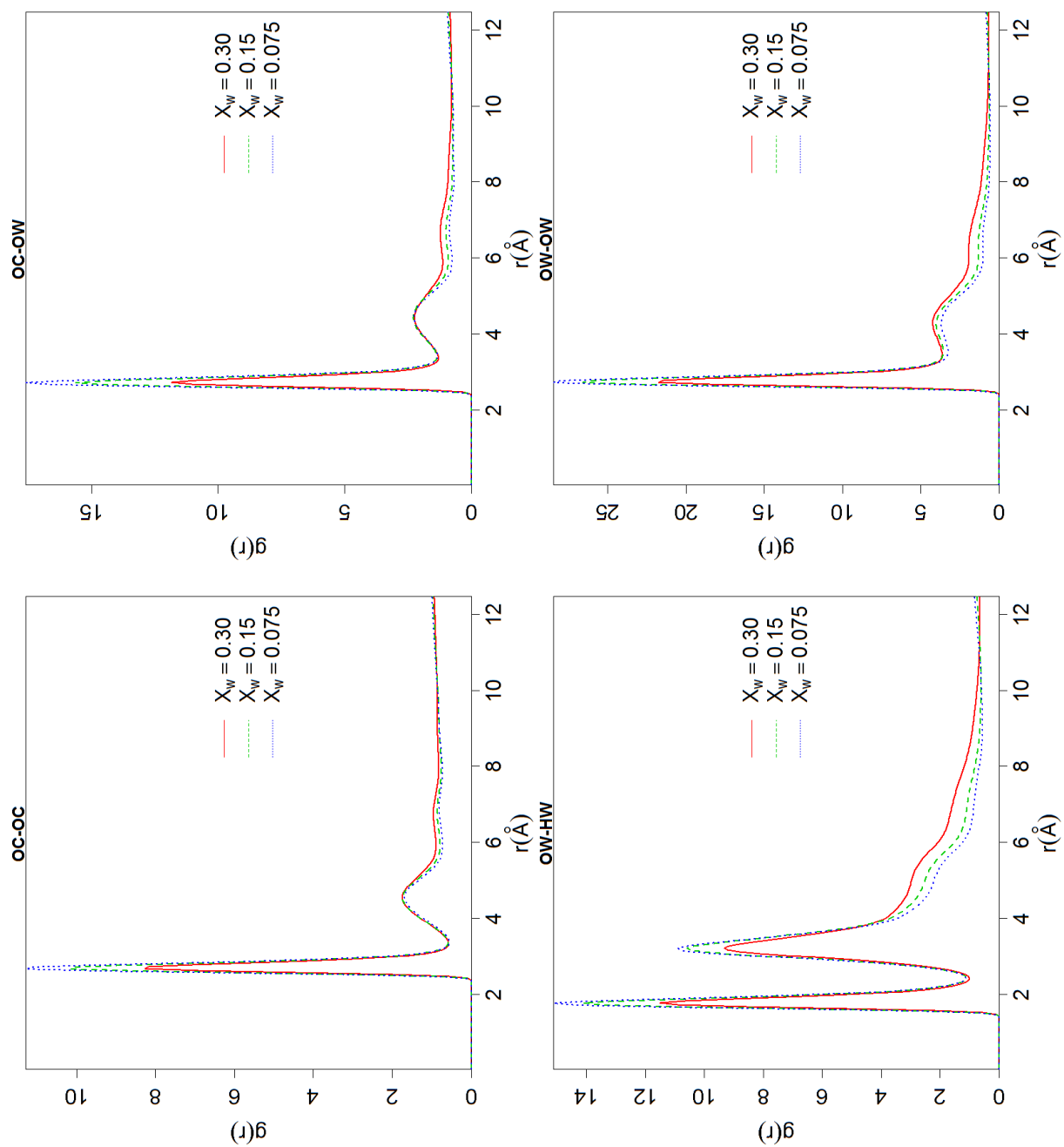
Σχήμα 6.6.: Ακτινικές συναρτήσεις καταμερισμού $g(r)$ για τα διάφορα κέντρα αλληλεπίδρασης και για τα διάφορα γραμμομοριακά κλάσματα X_w του ύδατος σε 1-εξανόλη



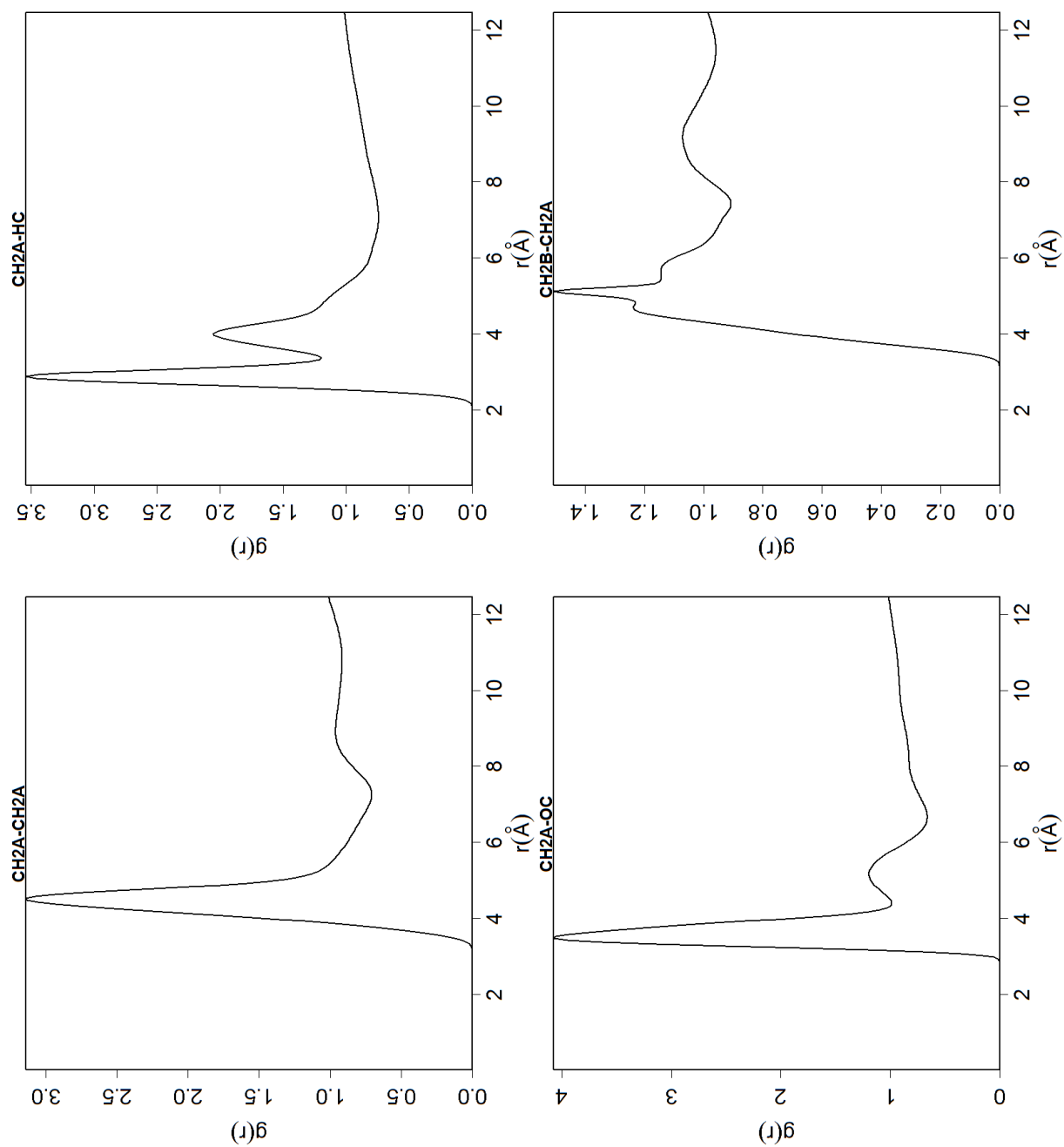
Σχήμα 6.7.: Ακτινικές συναρτήσεις καταμερισμού $g(r)$ για τα διάφορα κέντρα αλληλεπίδρασης και για τα διάφορα γραμμομοριακά κλάσματα X_w του ύδατος σε 1-εξανόλη



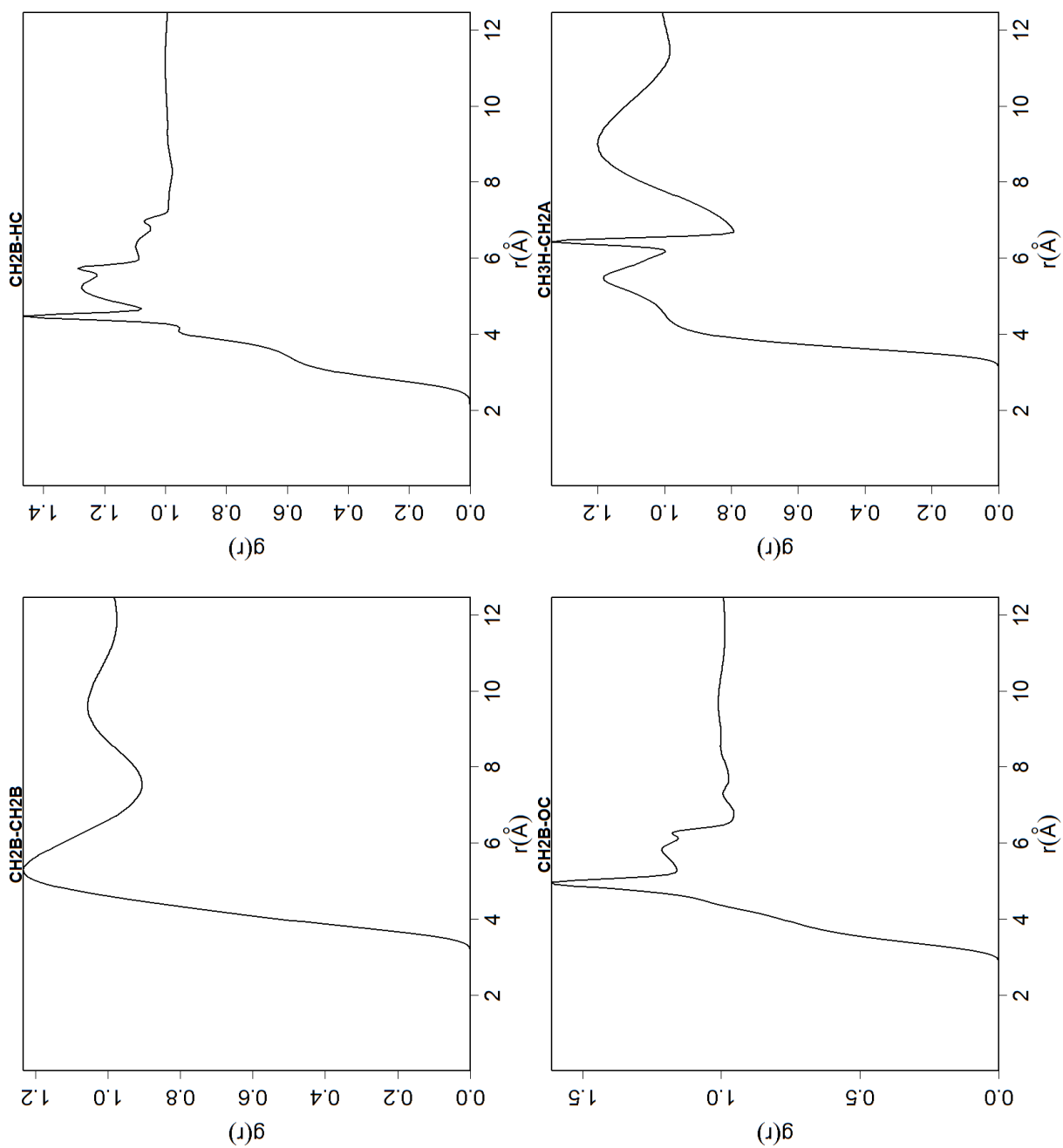
Σχήμα 6.8.: Ακτινικές συναρτήσεις καταμερισμού $g(r)$ για τα διάφορα κέντρα αλληλεπίδρασης και για τα διάφορα γραμμομοριακά κλάσματα X_w του ύδατος σε 1-εξανόλη



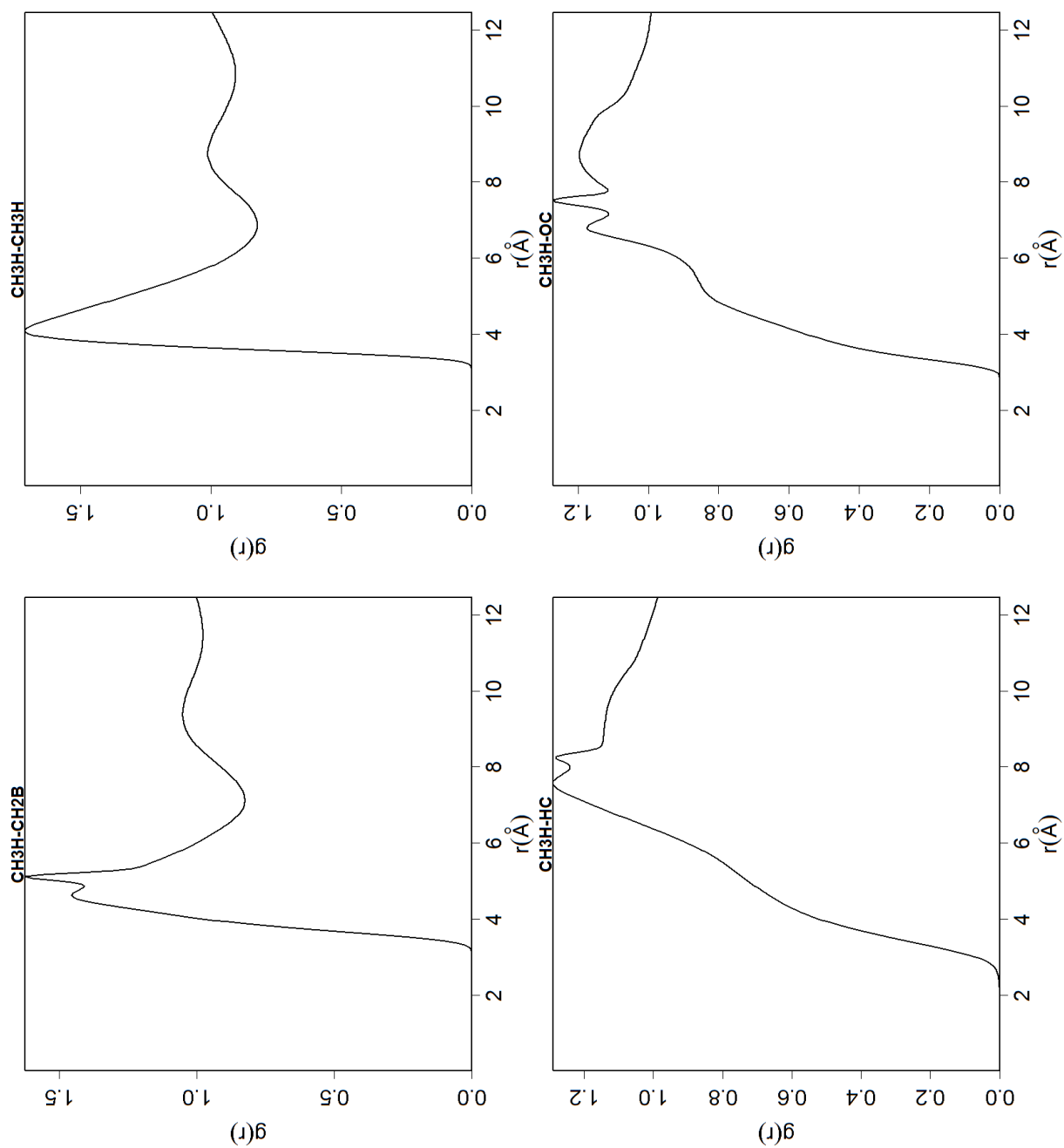
Σχήμα 6.9.: Ακτινικές συναρτήσεις καταμερισμού $g(r)$ για τα διάφορα κέντρα αλληλεπίδρασης και για τα διάφορα γραμμομοριακά κλάσματα X_w του ύδατος σε 1-εξανόλη



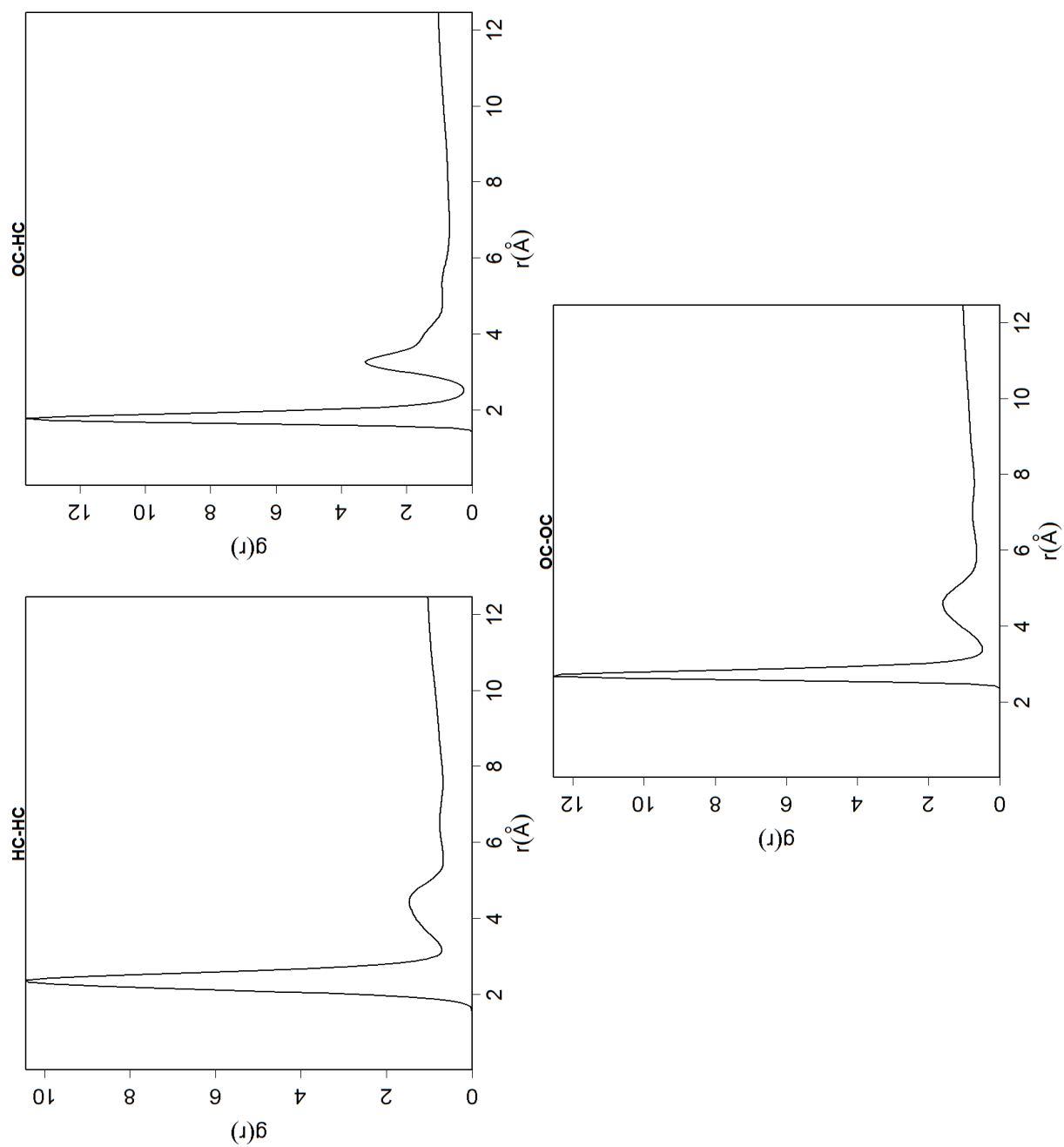
Σχήμα 6.10.: Ακτινικές συναρτήσεις καταμερισμού $g(r)$ για τα διάφορα κέντρα αλληλεπίδρασης για το σύστημα καθαρής 1-εξανόλης



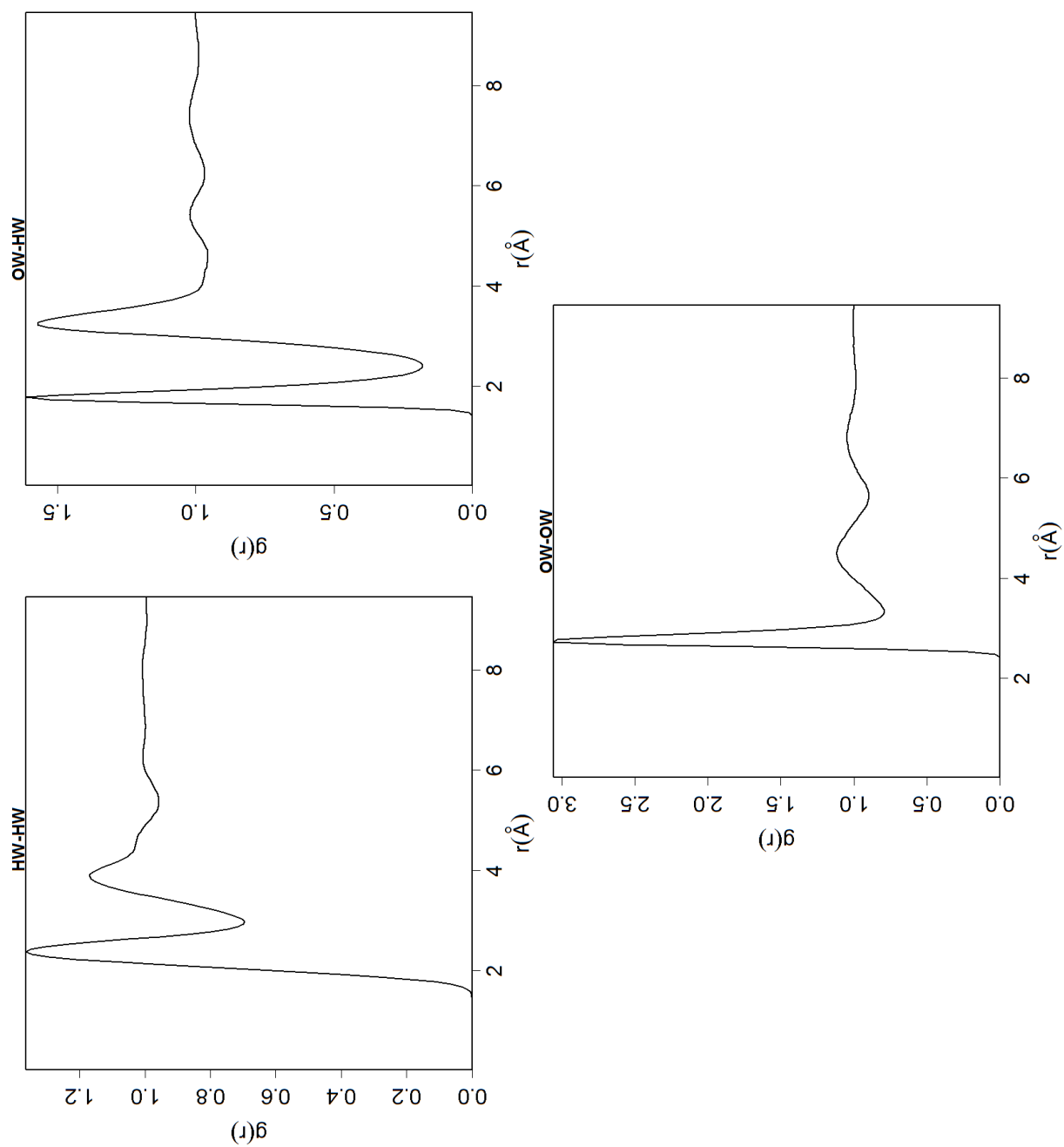
Σχήμα 6.11.: Ακτινικές συναρτήσεις καταμερισμού $g(r)$ για τα διάφορα κέντρα αλληλεπίδρασης για το σύστημα καθαρής 1-εξανόλης



Σχήμα 6.12.: Ακτινικές συναρτήσεις καταμερισμού $g(r)$ για τα διάφορα κέντρα αλληλεπίδρασης για το σύστημα καθαρής 1- εξανόλης



Σχήμα 6.13.: Ακτινικές συναρτήσεις καταμερισμού $g(r)$ για τα διάφορα κέντρα αλληλεπίδρασης για το σύστημα καθαρής 1- εξανόλης



Σχήμα 6.14.: Ακτινικές συναρτήσεις καταμερισμού $g(r)$ για τα διάφορα κέντρα αλληλεπίδρασης για το σύστημα καθαρού ύδατος

6.3. Ανάλυση δεσμών υδρογόνου

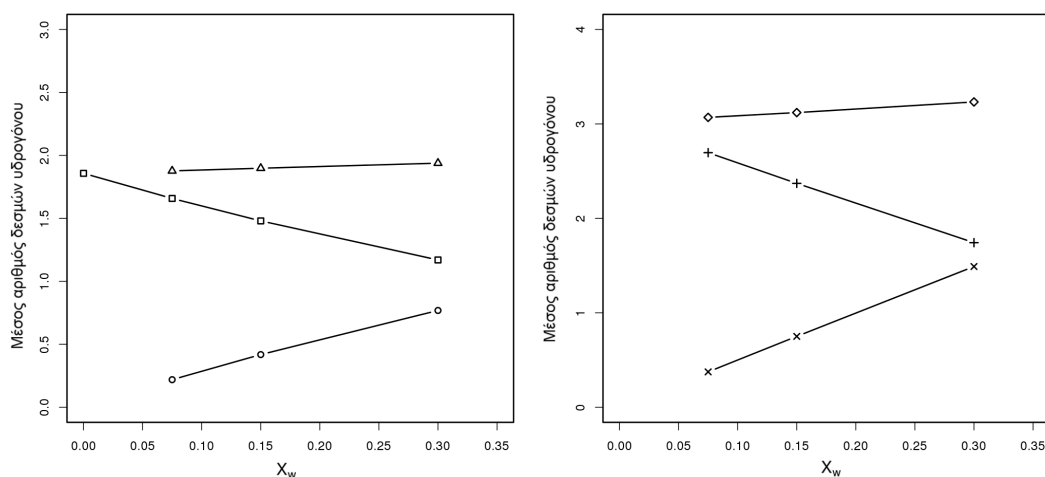
Για την ανάλυση των δεσμών υδρογόνου χρησιμοποιήθηκε το κριτήριο απόστασης -γωνίας όπως αυτό παρουσιάστηκε στην Ενότητα 3.7.2. Για την ανάλυση των δεσμών του υδρογόνου χρειάστηκε η ανάπτυξη κατάλληλης εφαρμογής (υποπρογράμματος) σε γλώσσα FORTRAN 90.

Από τις αντίστοιχες τροχιές των διαφόρων καταστάσεων σε κάθε βήμα της κάθε τροχιάς υπολογίστηκε το πλήθος των δεσμών υδρογόνου, μεταξύ των αλκοολών, μορίων του ύδατος και μεταξύ μορίων νερού -αλκοόλης. Τελικά υπολογίστηκε η μέση τιμή τους από όλα τα βήματα της κάθε τροχιάς. Η διαδικασία επαναλήφθηκε για τις τρεις διαφορετικές τροχιές κάθε κατάστασης και λήφθηκε ο μέσος όρος αυτών. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους Πίνακες 6.4 και 6.5.

Από τα ποσοστά δεσμών υδρογόνου που υπολογίστηκαν στο μίγμα γραμμομοριακού κλάσματος $X_w = 0.3$, παρατηρούμε πως ένα μόριο 1-αλκοόλης κατά το μεγαλύτερο ποσοστό συνδέεται μέσω δύο δεσμών υδρογόνου με δύο άλλα μόρια αλκοόλης ή ένα μόριο αλκοόλης και ένα μόριο ύδατος. Η πιθανότητα να προκύψει δεσμός υδρογόνου μεταξύ μίας αλκοόλης και δύο μορίων ύδατος είναι πολύ μικρότερη.

Αντιστοίχως το μόριο του ύδατος κατά μέσο όρο σχηματίζει δύο δεσμούς υδρογόνου με δύο μόρια αλκοόλης ενώ περίπου έναν με κάθε μόριο ύδατος ενώ συνολικά σχηματίζει τρεις δεσμούς υδρογόνου.

Στο Σχήμα 6.15 παρουσιάζονται τα διαγράμματα του μέσου αριθμού δεσμών υδρογόνου που σχηματίζονται μεταξύ των μορίων στο μίγμα 1-εξανόλης/ H_2O για τα διάφορα γραμμομοριακά κλάσματα του ύδατος. Παρατηρούμε ότι γενικά



Σχήμα 6.15.: Μέσος αριθμός δεσμών υδρογόνου που σχηματίζονται στο μίγμα 1-εξανόλης/ H_2O ως προς το γραμμομοριακό κλάσμα του ύδατος X_w , ανά μόριο αλκοόλης συνολικά (Δ), με άλλα μόρια αλκοόλης ($\square$), με μόρια ύδατος ($\circ$) και ανά μόριο ύδατος συνολικά ($\diamond$), με άλλα μόρια ύδατος ($\times$), με μόρια αλκοόλης (+).

Πίνακας 6.4.: Ποσοστό μορίων A που συνδέονται μέσω $n = 0, 1, \dots, 5$ δεσμών υδρογόνου, με μόρια B των συνδυασμών της μορφής A-B, που φαίνονται στην πρώτη στήλη, που φαίνονται στην πρώτη στήλη και μέσος αριθμός δεσμών υδρογόνου ανά μόριο A, υπολογισμένος βάσει των ποσοστών αυτών.

$X_w=0.0$	0	1	2	3	Μέσος αριθμός δεσμών
Αλκοόλη -αλκοόλη	1.359	14.83	80.69	3.168	1.8625

$X_w = 0.30$	0	1	2	3	4	5	Μέσος αριθμός δεσμών
Αλκοόλη -αλκοόλη	19.64	44.92	34.26	1.18	0.00	0.00	1.1698
Αλκοόλη -ύδωρ	41.66	41.57	15.03	1.73	0.01	0.00	0.7686
Αλκοόλη -αλκοόλη ή ύδωρ	1.17	14.58	73.52	10.68	0.05	0.00	1.9386
Ύδωρ -αλκοόλη	11.46	29.95	35.23	19.56	3.76	0.03	1.7428
Ύδωρ -ύδωρ	18.53	34.83	29.40	13.72	3.34	0.17	1.4900
Ύδωρ -αλκοόλη ή ύδωρ	0.10	1.83	15.25	42.20	38.74	1.88	3.2329

Πίνακας 6.5.: Ποσοστό μορίων A που συνδέονται μέσω $n = 0, 1, \dots, 5$ δεσμών υδρογόνου, με μόρια B των συνδυασμών της μορφής A-B, που φαίνονται στην πρώτη στήλη και μέσος αριθμός δεσμών υδρογόνου ανά μόριο A, υπολογισμένος βάσει των ποσοστών αυτών.

$X_w = 0.15$	0	1	2	3	4	5	Μέσος αριθμός δεσμών
Αλκοόλη -αλκοόλη	8.58	36.98	52.34	2.11	0.00	0.00	1.4799
Αλκοόλη -ύδωρ	63.86	30.72	5.14	0.27	0.00	0.00	0.4181
Αλκοόλη -αλκοόλη ή ύδωρ	1.25	14.76	76.92	7.05	0.02	0.00	1.8983
Ύδωρ -αλκοόλη	2.76	15.47	34.89	35.82	10.96	0.10	2.3705
Ύδωρ -ύδωρ	45.57	37.24	14.11	2.81	0.27	0.01	0.7502
Ύδωρ -αλκοόλη ή ύδωρ	0.11	2.21	17.84	46.09	32.84	0.90	3.1202

$X_w = 0.075$	0	1	2	3	4	5	Μέσος αριθμός δεσμών
Αλκοόλη -αλκοόλη	4.19	28.42	64.80	2.60	0.00	0.00	1.6582
Αλκοόλη -ύδωρ	79.63	18.87	1.46	0.03	0.00	0.00	0.2188
Αλκοόλη -αλκοόλη ή ύδωρ	1.29	14.87	78.69	5.14	0.01	0.00	1.8771
Ύδωρ -αλκοόλη	0.98	8.19	29.00	44.15	17.52	0.17	2.6957
Ύδωρ -ύδωρ	68.32	26.49	4.67	0.51	0.02	0.00	0.3744
Ύδωρ -αλκοόλη ή ύδωρ	0.13	2.39	19.00	47.86	30.08	0.53	3.0694

6.4. Δυναμικές ιδιότητες

Η διάχυση όπως και οι λοιπές δυναμικές ιδιότητες αναλύθηκαν μέσω κώδικα FORTRAN. από τις τροχιές των μορίων του ύδατος.

6.4.1. Διάχυση

Η διάχυση που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία είναι αυτή των μορίων του ύδατος μέσα στα διαφορετικά μίγματα αλκοόλης/ύδατος. Η διάχυση υπολογίστηκε σε κάθε περίπτωση μέσω της Σχέσεως 2.35(Einstein) που υπερτερεί σε ακρίβεια. Οι γραφικές παραστάσεις της μέσης τετραγωνικής απομάκρυνσης στις διάφορες καταστάσεις που μελετήθηκαν συναρτήσει της χρονικής κλίμακας δίνονται στο Σχήμα 6.16. Το γραμμικό τμήμα των παραστάσεων προσαρμόστηκε σε ευθεία και από την κλίση της μέσω της Σχέσεως 2.35 υπολογίστηκε η διάχυση του ύδατος.

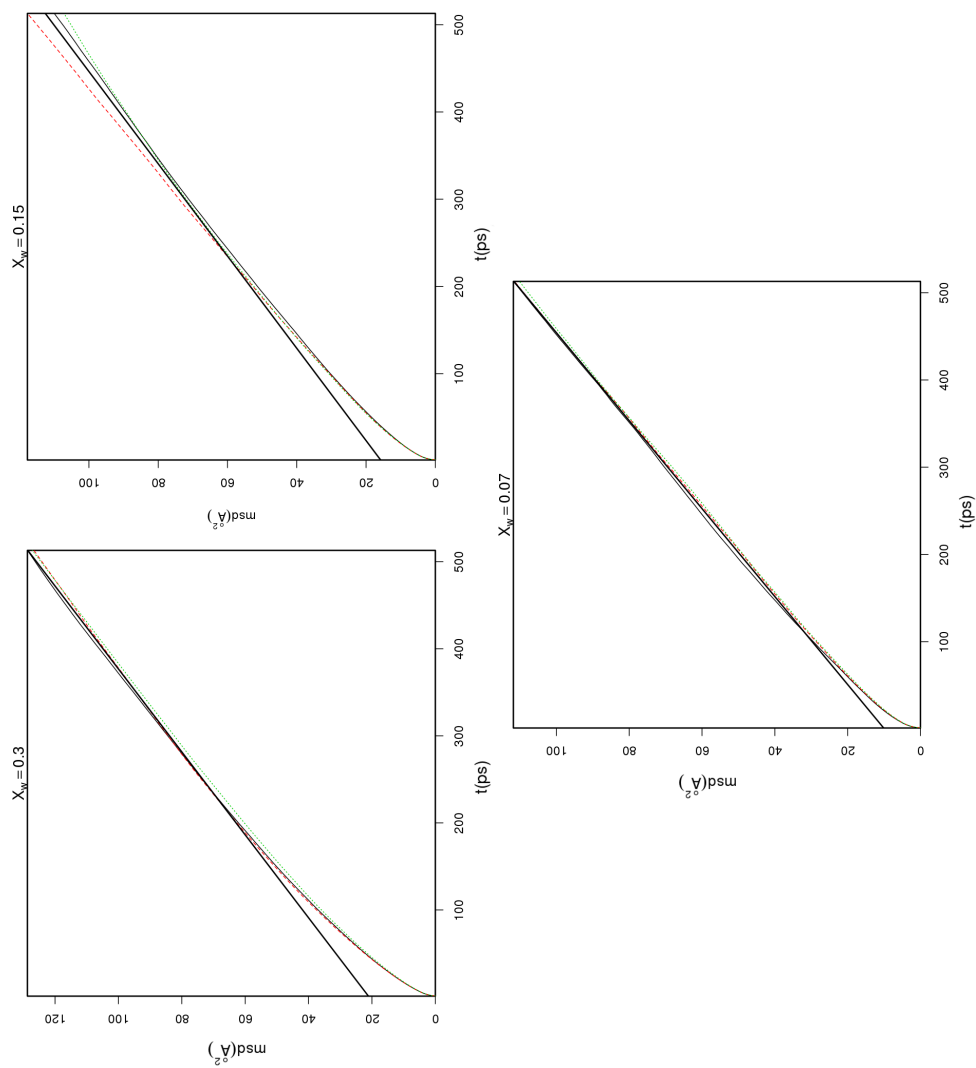
Στον Πίνακα 6.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της Μοριακής Προσομοίωσης σε σύγκριση με τα αντίστοιχα πειραματικά όπου αυτά ήταν δυνατόν να βρεθούν από την βιβλιογραφία [16].

Σε γραμμομοριακό κλάσμα $X_w = 0.3$ η εξαγόμενη μέσω της Μοριακής Δυναμικής τιμή συμπίπτει με την πειραματική τιμή όπως αυτή δίνεται από την βιβλιογραφία.

Όσο το γραμμομοριακό κλάσμα του ύδατος μειώνεται η τιμή της διάχυσης του μορίου σύμφωνα με τα υπολογιζόμενα αποτελέσματα μειώνεται ελαφρώς.

Πίνακας 6.6.: Συγκριτικός πίνακας αποτελεσμάτων της αυτοδιάχυσης του ύδατος σε γραμμομοριακά κλάσματα ύδατος X_w σε 1- εξανόλη. μοριακής προσομοίωσης και πειραματικών μετρήσεων.

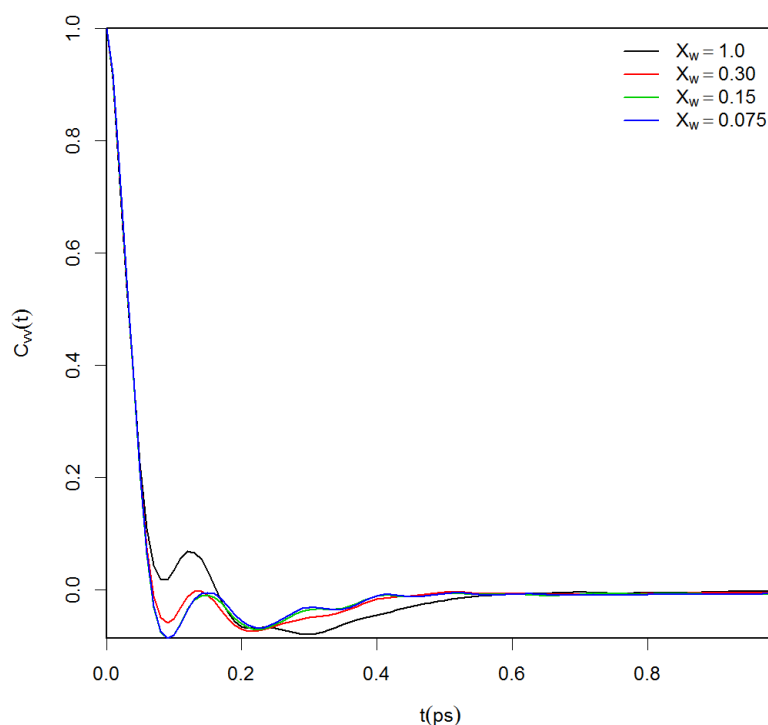
X_w	Απεικόνιση	Κλίση MSD	$D/10^{-10} m^2 s^{-1}$	Μέση τιμή	Πειραματική D
0.300	1	0.2123	3.54	3.49	3.50
	2	0.2141	3.57		
	3	0.2141	3.36		
0.150	1	0.1738	2.90	3.27	-
	2	0.1856	3.09		
	3	0.1856	3.44		
0.075	1	0.1943	3.24	3.30	-
	2	0.1997	3.33		
	3	0.2009	3.35		
1.000	-	-	-	-	22.4



Σχήμα 6.16.: Η μέση τετραγωνική απομάκρυνση του μορίου του ύδατος στα διάφορα γραμμομοριακά κλάσματα X_w του ύδατος σε n- εξανόλη συναρτήσει του χρόνου. Με διαφορετικό χρώμα παρουσιάζονται οι τρεις διαφορετικές απεικονίσεις του ίδιου συστήματος. Με έντονη μαύρη γραμμή παρουσιάζεται η προσαρμογή της μέσης τιμής της τετραγωνικής απομάκρυνσης σε ευθεία.

6.5. Συνάρτηση συσχέτισης γραμμικής ταχύτητας

Η κανονικοποιημένη αυτοσυσχέτιση της ταχύτητας των μορίων του ύδατος στα διάφορα μίγματα με αλκοόλη υπολογίστηκε μέσω της Σχέσεως 2.31. Οι γραφικές παραστάσεις συναρτήσεως του χρόνου δίνονται στο Σχήμα 6.17.



Σχήμα 6.17.: Η κανονικοποιημένη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης της ταχύτητας των μορίων του ύδατος για διάφορα γραμμομοριακά κλάσματα του ύδατος X_w σε 1-εξανόλη. συναρτήσεως του χρόνου

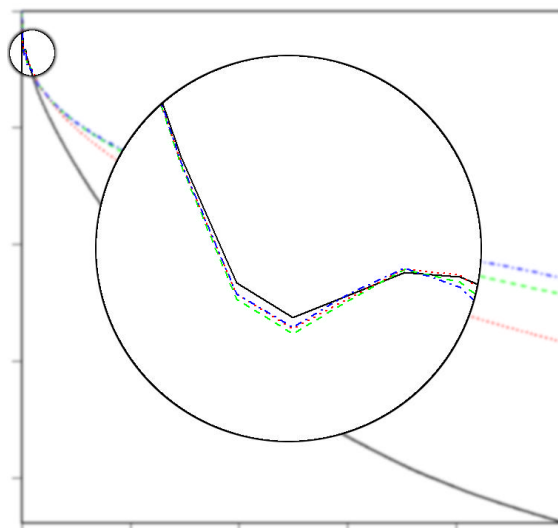
Στο συγκριτικό διάγραμμα του Σχήματος 6.17 είναι φανερό πως στην περίπτωση των μειγμάτων ύδατος -αλκοόλης παρατηρείται αρνητική συσχέτιση σε χρονικές κλίμακες μικρότερες του 0.5 ps , σε αντίθεση με την περίπτωση συστήματος καθαρού νερού. Η παρατήρηση αυτή είναι συνεπής και με τις μειωμένες τιμές διάχυσης που υπολογίζονται στις αντίστοιχες περιπτώσεις μέσω της τετραγωνικής απομάκρυνσης (Πίνακας 6.6).

Η αρνητική αυτή συσχέτιση φανερώνει την αναστροφή του ανύσματος της γραμμικής ταχύτητας των μορίων ύδατος στο μίγμα, η οποία δεν παρατηρήθηκε στην περίπτωση του καθαρού ύδατος, γεγονός που φανερώνει την παρεμπόδιση της μεταφορικής του κίνησης στο μίγμα. Δεδομένου ότι πλέγμα δεσμών υδρογόνου υφίσταται τόσο στο καθαρό νερό όσο και στο μίγμα φαίνεται ότι ο παράγοντας που συμβάλλει καθοριστικά σε αυτό το φαινόμενο είναι η ύπαρξη του βαρέος και άρα δυσκίνητου μορίου της εξανόλης το οποίο συνεπάγεται τον προσωρινό εγκλωβισμό των μορίων του ύδατος σε κοιλότητες που σχηματίζονται.

6.6. Πολυώνυμα Legendre

Εκτός από την μελέτη της διάχυσης των μορίων μέσω των συναρτήσεων της αυτοσυσχέτισης της ταχύτητας ενδιαφέρον παρουσιάζει και η μελέτη της συμπεριφοράς του σχετικού προσανατολισμού των μορίων του ύδατος στο μίγμα. Για τον σκοπό αυτό μελετήθηκε η μεταβολή στον χρόνο τεσσάρων χαρακτηριστικών ανυσμάτων στο μόριο του ύδατος: τα διανύσματα δεσμών OH , HH , της διπολικής ροπής μ και του κάθετου στο επίπεδο του μορίου διανύσματος ($norm$) του μορίου του ύδατος. Για κάθε ένα από αυτά υπολογίστηκαν οι μέσες τιμές των πολυωνύμων Legendre πρώτου και δευτέρου βαθμού ως προς τις χρονικές κλίμακες.

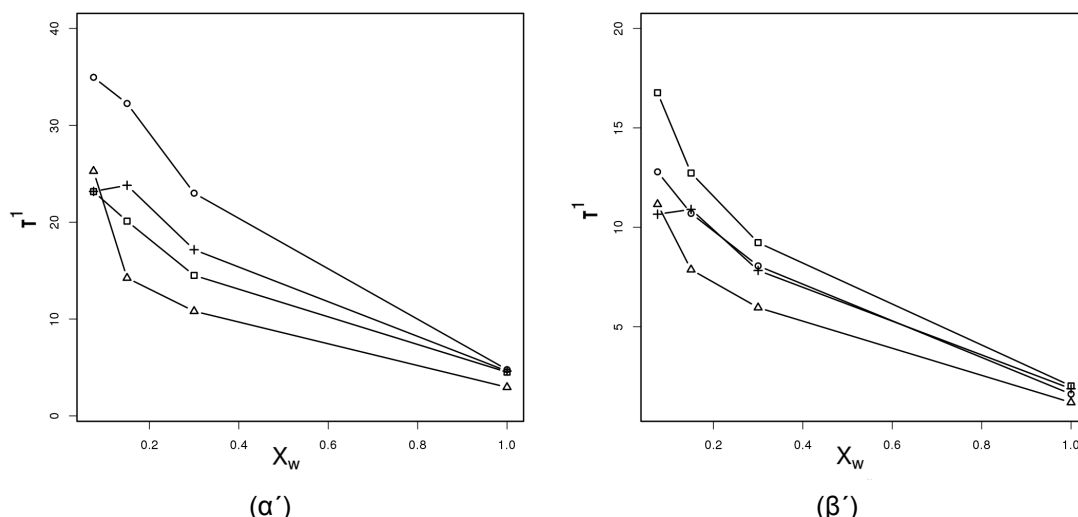
Συγκεκριμένα αυτά υπολογίστηκαν από τις τροχιές των μορίων του ύδατος βάση της γνωστής Σχέσης 2.40. Στα Σχήματα 6.20 και 6.21 παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις των πολυωνύμων συναρτήσεων του χρόνου. Από το ολοκλήρωμα των γραφικών παραστάσεων αυτών προκύπτουν χαρακτηριστικοί χρόνοι που παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.7.



Σχήμα 6.18.: Χαρακτηριστική συμπεριφορά των αυτοσυσχετίσεων των πολυωνύμων Legendre πρώτου και δευτέρου βαθμού για το μόριο του ύδατος και για χρόνους κάτω από $0.5ps$

Πίνακας 6.7.: Χρόνοι αυτοσυσχέτισης πολυωνύμων Legendre πρώτου και δευτέρου βαθμού για το μόριο του ύδατος σε διάφορα γραμμομοριακά κλάσματα X_w σε 1-εξανόλη και καθαρό ύδωρ.

X_w	1.000	0.300						0.150						0.075					
		exp	1	2	3	mean	sd	1	2	3	mean	sd	1	2	3	mean	sd		
τ_1^{HH}	4.52	-	13.95	14.79	14.79	14.51	0.48	22.45	17.42	20.47	20.11	2.53	22.67	22.87	23.92	23.16	0.67		
τ_2^{HH}	2.02	2.00	9.66	9.01	9.01	9.23	0.38	13.24	11.91	13.04	12.73	0.72	15.60	20.19	14.53	16.77	3.00		
τ_1^{μ}	4.78	-	21.93	23.53	23.53	23.00	0.93	37.58	29.79	29.42	32.26	4.61	27.89	42.61	34.39	34.96	7.38		
τ_2^{μ}	1.61	1.90	7.60	8.29	8.29	8.06	0.40	12.02	9.94	10.12	10.70	1.15	12.64	13.48	12.25	12.79	0.63		
τ_1^{norm}	2.96	-	10.75	10.84	10.84	10.81	0.05	16.65	12.22	13.85	14.24	2.24	42.34	16.73	16.76	25.28	14.78		
τ_2^{norm}	1.19	-	5.61	6.14	6.14	5.96	0.30	8.12	7.96	7.54	7.87	0.30	13.30	11.52	8.64	11.16	2.35		
τ_1^{OH}	4.63	-	16.31	17.58	17.58	17.16	0.74	27.49	19.93	24.01	23.81	3.79	17.74	25.55	26.24	23.18	4.72		
τ_2^{OH}	1.88	1.95	7.72	7.89	7.89	7.83	0.10	12.18	9.74	10.78	10.90	1.22	9.60	11.54	10.83	10.66	0.98		



Σχήμα 6.19.: Διαγραμματική απεικόνιση των χρόνων συσχέτισης των πολυωνύμων Legendre πρώτου (α) και δευτέρου βαθμού (β), των χαρακτηριστικών ανυσμάτων HH ($\square$), μ ($\circ$), $norm$ ($\triangle$) και OH ($+$).

Στο Σχήμα 6.18 φαίνεται το χαρακτηριστικό ελάχιστο που παρουσιάζεται σε όλες τις αυτοσυσχετίσεις πολυωνύμων Legendre, για μικρούς χρόνους. Το ελάχιστο αυτό είναι γνωστό στην βιβλιογραφία και αποδίδεται στην ύπαρξη δεσμών υδρογόνου.

Οι χρόνοι συσχέτισης υπολογίστηκαν με την συνδυαστική μέθοδο που περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 2. Η προσαρμογή σε εκθετική συνάρτηση (Σχέση 2.41) έγινε για χρόνους μεγαλύτερους του $t = 600 \text{ ps}$.

Είναι εμφανές από τα αποτελέσματα των υπολογισμών, ότι ο χρόνος συσχέτισης σε κάθε περίπτωση είναι μεγαλύτερος σε σχέση με αυτού του καθαρού ύδατος. Καθώς το γραμμομοριακό κλάσμα του ύδατος μειώνεται οι χρόνοι συσχέτισης όλων των χαρακτηριστικών ανυσμάτων και στους δύο βαθμούς των πολυωνύμων Legendre αυξάνονται. Εξαίρεση αποτελεί το διάνυσμα OH του μορίου που σε μικρές συγκεντρώσεις των μορίων του ύδατος παρουσιάζει μία μικρή ελάττωση πιθανότατα λόγω της μείωσης της μεταξύ τους αλληλεπίδρασης κυρίως μέσω δεσμών υδρογόνου.

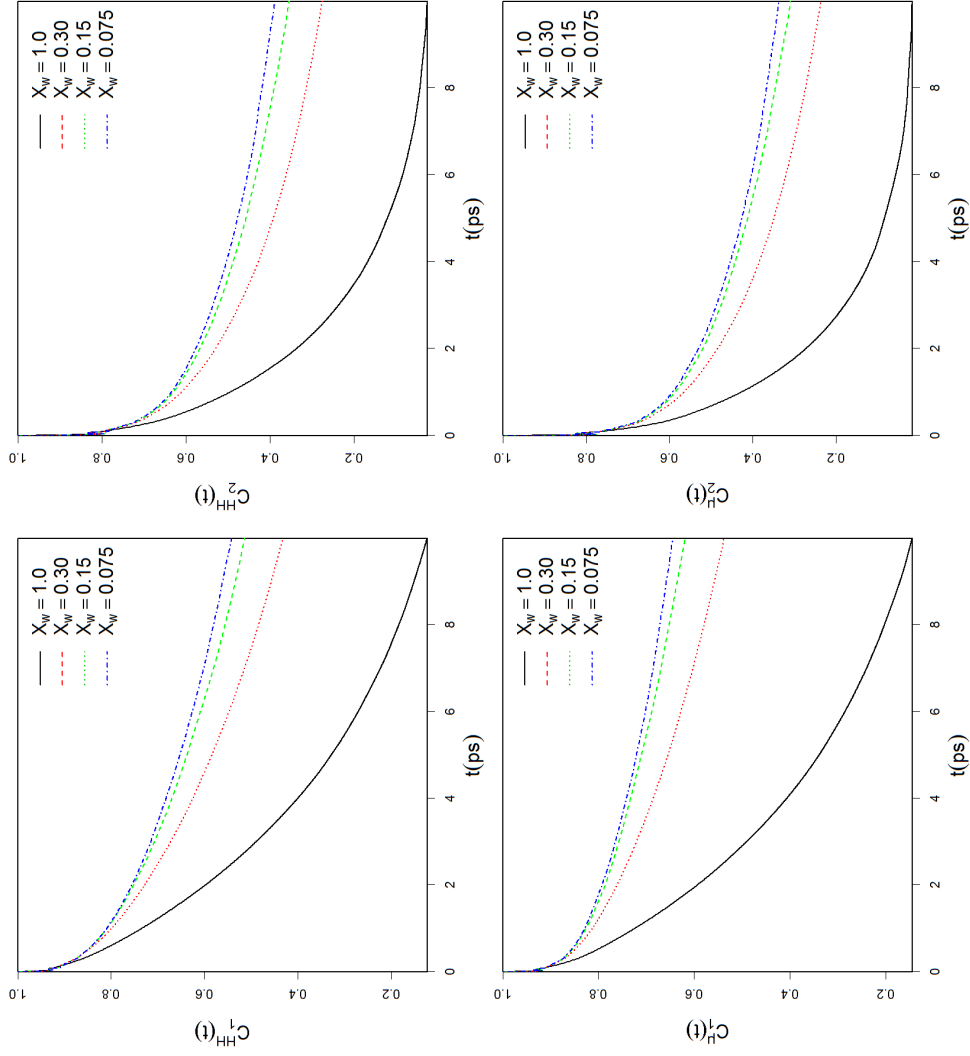
Στην περίπτωση των πολυωνύμων Legendre πρώτου βαθμού, μεγαλύτερη συσχέτιση παρουσιάζεται για το άνυσμα της διπολικής ροπής, ενώ μικρότερη για το άνυσμα του κάθετου στο επίπεδο του μορίου ανύσματος, το οποίο παρουσιάζει ιδιαιτερότητα καθώς για μικρές συγκεντρώσεις αυξάνεται απότομα ξεπερνώντας τις συσχετίσεις των ανυσμάτων OH και HH που τείνουν στην ίδια τιμή.

Οι χρόνοι συσχέτισης διαφοροποιούνται στην περίπτωση του πολυωνύμου Legendre δευτέρου βαθμού. Σε αυτή την περίπτωση μεγαλύτερη συσχέτιση παρουσιάζεται για το άνυσμα HH ενώ μικρότερη όπως και στο πρώτου βαθμού το κάθετο στο επίπεδο του μορίου άνυσμα. Το άνυσμα OH παρουσιάζει την ίδια ιδιαιτερότητα όπως και στο πολυώνυμο πρώτου βαθμού, αλλά αυτή τη φορά τείνει στον χρόνο συσχέτισης του κάθετου στο επίπεδο του μορίου ανύσματος.

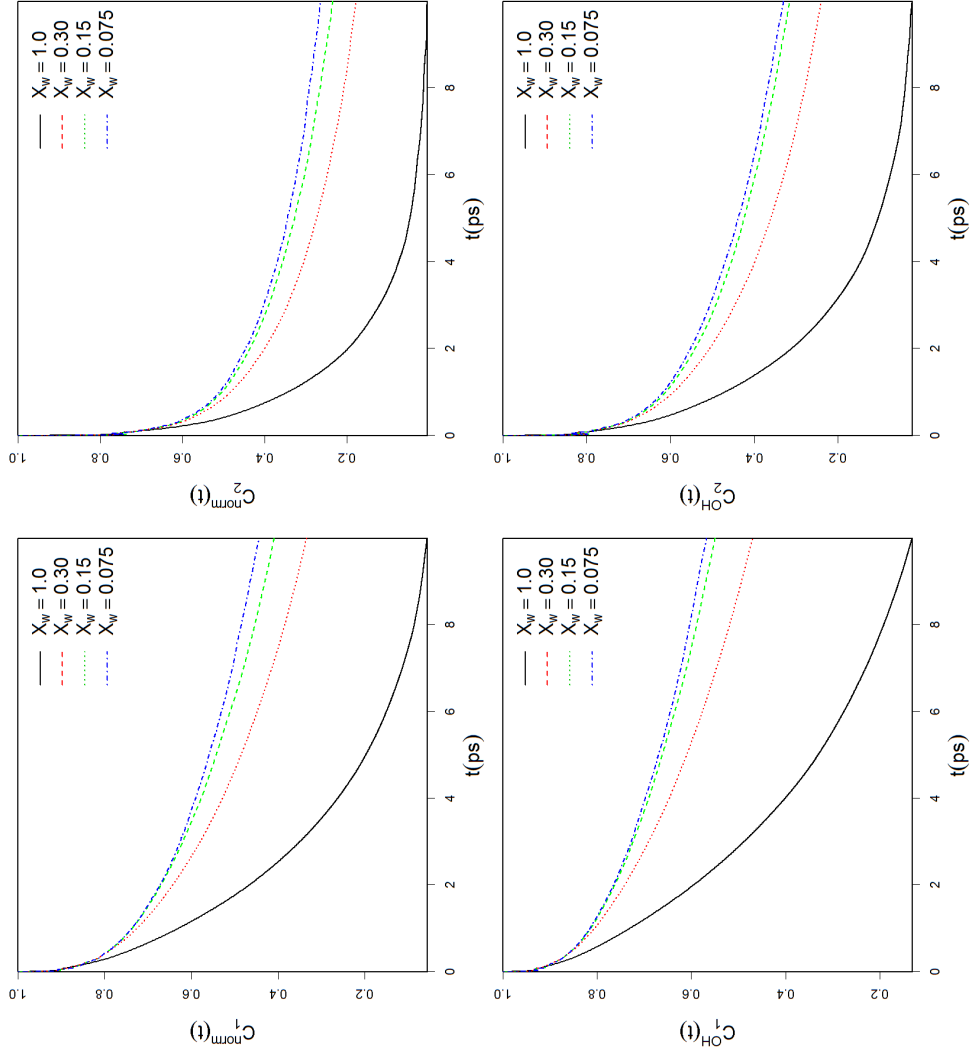
Η διαφορά μεταξύ των χρόνων συσχέτισμού των διαφορετικών ανυσμάτων μειώνεται καθώς η σύσταση του μίγματος πλησιάζει σε αυτή του καθαρού ύδα-

τος. Εφόσον οι χαρακτηριστικοί χρόνοι συσχέτισης είναι ανάλογοι του μέσου χρόνου περιστροφής του μορίου περί του ανύσματος αναφοράς συμπεραίνουμε πως η περιστροφή του μορίου του ύδατος σε μίγματα μικρότερης περιεκτικότητας σε αυτό, είναι περισσότερο παρεμποδισμένη και πολύ περισσότερο σε σχέση με αυτή του καθαρού ύδατος. Επιπλέον αφού ο μέσος αριθμός δεσμών υδρογόνου που πραγματοποιείται ανά μόριο ύδατος με άλλα μόρια παραμένει περίπου σταθερός και ανεξάρτητος της συστάσεως του μίγματος, αλλά αυξάνεται με τα μόρια της 1- εξανόλης (από δύο σε τρεις δεσμούς), συμπεραίνουμε πως ο “εγκλωβισμός” του μορίου του ύδατος στο δίκτυο της 1- εξανόλης παρεμποδίζει την περιστροφική κίνηση του μορίου. Ο παρεμποδισμός αυτός είναι λιγότερο έντονος για την περιστροφή περί του κάθετου ανύσματος στο μόριο ενώ μεγαλύτερος περί των υπολοίπων ανυσμάτων, για γραμμομοριακά κλάσματα μεγαλύτερα του $X_w = 0.075$.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί πως για την περίπτωση του καθαρού ύδατος οι χρόνοι συσχέτισης που υπολογίστηκαν από την παρούσα εργασία επαληθεύονται πειραματικά [44] όπως φαίνεται στον Πίνακα 6.7 από φασματοσκοπικές μετρήσεις, επιβεβαιώνοντας την αξιοπιστία της τεχνικής.



Σχήμα 6.20.: Αυτοσυσχέτιση των πολωνύμων Legendre πρώτου και δευτέρου βαθμού για τα μοναδιαία διανύσματα κατά τη φορά των $\vec{HH}$ και της διπολικής ροπής του μορίου του ύδατος $\vec{\mu}$ συναρτήσει του χρόνου για τα διάφορα γραμμομοριακά κλάσματα του ύδατος X_w σε n-εξανόλη και καθαρό ύδωρ.



Σχήμα 6.21.: Αυτοσυσχέτιση των πολωνυμίων Legendre πρώτου και δευτέρου βαθμού για τα μοναδιαία διανύσματα κατά τη φορά των $\vec{OH}$ και του κάθετου στο επίπεδο του μορίου διανύσματος $\vec{norm}$ συναρτήσει του χρόνου για τα διάφορα γραμμομοριακά κλάσματα του ύδατος X_w σε n- εξανόλη και καθαρό ύδωρ.

6.7. Γενικά συμπεράσματα

Στη παρούσα εργασία μελετήθηκε μέσω Μοριακής Δυναμικής προσομοίωσης το μοριακό σύστημα 1-εξανόλη/ H_2O για τα γραμμομοριακά κλάσματα του ύδατος $X_w = 0.30, 0.15, 0.075$ αλλά και το μοριακό σύστημα καθαρής 1-εξανόλης σε συνήθεις συνθήκες -πίεσης μίας ατμόσφαιρας και θερμοκρασίας $294.5K$. Το μοριακό αυτό σύστημα αποτελεί ένα παράδειγμα μίγματος μερικώς αναμίξιμων μοριακών συστημάτων. Η μέγιστη διαλυτότητα του ύδατος σε διάλυμα 1-εξανόλης αποτελεί το γραμμομοριακό κλάσμα $X_w = 0.30$.

Το Μηχανικό Στατιστικό Σύνολο που χρησιμοποιήθηκε είναι το ισόθερμο -ισοβαρές (NPT). Τα πρότυπα δυναμικά που χρησιμοποιήθηκαν για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων είναι τα SPC/E και UA-TraPPE για τα μόρια του ύδατος και της αλκοόλης, αντιστοίχως. Η ικανότητα των δυναμικών αυτών δυναμικών να αναπαράγουν τα πειραματικά αποτελέσματα σε διάφορα μοριακά συστήματα έχει ελεγχθεί σε παλαιότερες εργασίες.

Από την μελέτη της παρούσης εργασίας προκύπτει πως τα πρότυπα δυναμικά SPC/E και UA-TraPPE περιγράφουν σε ικανοποιητικό βαθμό την αλληλεπίδραση των μορίων του ύδατος και της 1-εξανόλης αντίστοιχα σε μοριακό σύστημα όπως είναι αυτό της 1-εξανόλη/ H_2O . Οι πυκνότητες των διαφόρων συστάσεων, του υπό μελέτη μίγματος που προκύπτουν από την Μοριακή Δυναμική προσομοίωση έχουν πολύ μικρή διαφοροποίηση σε σχέση με αυτές που δίνονται από την διεθνή βιβλιογραφία. Επιπλέον τόσο πειραματικά όσο και υπολογιστικά προκύπτει πως με αύξηση του γραμμομοριακού κλάσματος του ύδατος παρατηρείται ταυτόχρονη αύξηση της πυκνότητας του μίγματος, καθώς η μέση δυναμική του ενέργεια μειώνεται.

Από τις ακτινικές συναρτήσεις κατανομής ζεύγους του μοριακού συστήματος 1-εξανόλη/ H_2O εξάγονται σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την δομή του αλλά και το δίκτυο των δεσμών υδρογόνου που σχηματίζεται μεταξύ των μορίων του ύδατος, της 1-εξανόλης και μεταξύ αυτών.

Οι θέσεις των κορυφών που παρουσιάζονται στα διαγράμματα των ακτινικών κατανομών ζεύγους των συνδυασμών των ομάδων O_w, H_w, O_c, H_c αποδίδονται στην ύπαρξη δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων της αλκοόλης, του ύδατος αλλά και μεταξύ τους. Με ανάλυση των κορυφών αυτών προκύπτει η ύπαρξη δομών μορφής ανοιχτού ή κλειστού τετραμελούς δακτυλίου που αποτελείται από μόρια αλκοόλης και ύδατος σε διάφορες αναλογίες, που εξαρτώνται από την σύσταση του μίγματος.

Η παραπάνω υπόθεση επαληθεύεται σε έναν βαθμό από την ανάλυση των δεσμών υδρογόνου στο μίγμα. Η ανάλυση αυτή δείχνει ότι σε σύσταση $X_w = 0.30$ κάθε αλκοόλη πραγματοποιεί κατά μέσο όρο δύο δεσμούς υδρογόνου ενώ ευνοείται η περίπτωση όπου ένας εξ αυτών σχηματίζεται με ένα μόριο ύδατος. Επιπλέον το κάθε μόριο ύδατος σχηματίζει κατά μέσο όρο τρεις δεσμούς υδρογόνου με άλλα μόρια.

Καθώς το γραμμομοριακό κλάσμα του ύδατος μειώνεται, αυξάνεται ο μέσος αριθμός δεσμών μεταξύ μορίων αλκοόλης (τείνοντας στους δύο δεσμούς -περίπτωση καθαρής εξανόλης), ενώ μειώνεται αυτός μεταξύ των μορίων της αλκοόλης και του ύδατος. Αντίθετα παρατηρείται αύξηση των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων του ύδατος και αλκοόλης, ενώ μείωση μεταξύ των μορίων ύδατος. Σε κάθε περίπτωση ο μέσος αριθμός δεσμών υδρογόνου που πραγματοποιείται

σε κάθε μόριο παραμένει σταθερός -δύο (2) για το μόριο της αλκοόλης και τρεις (3) για το μόριο του ύδατος.

Από την μελέτη των δυναμικών φαινομένων του μορίου του ύδατος στο μίγμα προκύπτουν ενδιαφέροντα αποτελέσματα. Η διάχυση του μορίου του ύδατος που υπολογίστηκε από την κλίση των γραφικών παραστάσεων της μέσης τετραγωνικής απομάκρυνσης συναρτήσει του χρόνου στα μίγματα διαφέρει κατά μία τάξη μεγέθους από την πειραματική διάχυση του καθαρού ύδατος. Επιπλέον η διάχυση μειώνεται ελαφρά καθώς μειώνονται τα μόρια του ύδατος στο μίγμα, χωρίς να υπάρχει σημαντική διαφορά.

Η σημαντική μείωση της διάχυσης του μορίου του ύδατος στο μίγμα, σε σχέση με αυτή που παρουσιάζεται σε καθαρό ύδωρ, επαληθεύεται και από τις γραφικές παραστάσεις των συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης της ταχύτητας του συναρτήσεως του χρόνου. Στην περίπτωση των μειγμάτων παρουσιάζεται έντονη αρνητική συσχέτιση που μειώνει το ολοκλήρωμα συσχετίσεως σε σχέση με αυτό του καθαρού ύδατος. Η αρνητική αυτή συσχέτιση οφείλεται σε αναστροφή του διανύσματος της ταχύτητας του μορίου.

Τέλος από την ανάλυση της συσχετίσεως των πολυωνύμων Legendre παρατηρούμε ότι οι χρόνοι συσχετίσεως έχουν έντονη εξάρτηση από την σύσταση του μίγματος και είναι μεγαλύτεροι από αυτούς στην περίπτωση του καθαρού ύδατος, και μεγαλώνουν καθώς το γραμμομοριακό κλάσμα του ύδατος μικραίνει. Από την ανάλυση δεσμών υδρογόνου έχει βρεθεί πως σε μικρότερες συγκεντρώσεις ύδατος στο μίγμα ευνοείται ο σχηματισμός δεσμών υδρογόνου μεταξύ του ύδατος και της 1- εξανόλης που φαίνεται να παρεμποδίζει την περιστροφική κίνηση του μορίου.

Βιβλιογραφία

- [1] S.K. Allison, J.P. Fox, Rowan Hargreaves, and S.P. Bates. Clustering and microimmiscibility in alcohol-water mixtures: Evidence from molecular-dynamics simulations. *Physical Review B*, 71(2):024201, 2005.
- [2] A. D'Aprano, I. D. Donato, E. Caponetti, and V. Agrigento. Molecular interactions in liquid alcohol-water systems. refractive indices and densities of water with 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol and 1-hexanol at various temperatures. *Gazz. Chim. Ital.*, 108:601, 1978.
- [3] L Dougan, S P Bates, R Hargreaves, J P Fox, J Crain, J L Finney, V Reat, and a K Soper. Methanol-water solutions: a bi-percolating liquid mixture. *The Journal of chemical physics*, 121(13):6456–62, October 2004.
- [4] ES Ferrari, RC Burton, RJ Davey, and A Gavezzotti. Simulation of phase separation in alcohol/water mixtures using two-body force field and standard molecular dynamics. *Journal of computational chemistry*, 27(11):1211–1219, 2006.
- [5] Jiali Gao and William L Jorgensen. theoretical examination of hexanol-water interfaces. *Journal of Physical Chemistry*, 47907(17):5813–5822, 1988.
- [6] T Ghosh, a E García, and S Garde. Molecular dynamics simulations of pressure effects on hydrophobic interactions. *Journal of the American Chemical Society*, 123(44):10997–10003, November 2001.
- [7] Elaine C. Meng and Peter a. Kollman. Molecular Dynamics Studies of the Properties of Water around Simple Organic Solutes. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(27):11460–11470, January 1996.
- [8] Sergei Yu Noskov, Guillaume Lamoureux, and Benoît Roux. Molecular dynamics study of hydration in ethanol-water mixtures using a polarizable force field. *The journal of physical chemistry. B*, 109(14):6705–13, April 2005.
- [9] B.G. Oliveira and M.L.a.a. Vasconcellos. Hydrogen bonds in alcohols:water complexes: A theoretical study about new intramolecular interactions via CHELPG and AIM calculations. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 774(1-3):83–88, November 2006.
- [10] G Pálinkás. Molecular dynamics simulations of water-methanol mixtures. *Chemical Physics*, 158(1):65–76, December 1991.
- [11] Ryuji Sakamaki, Amadeu K Sum, Tetsu Narumi, Ryo Ohmura, and Kenji Yasuoka. Thermodynamic properties of methane/water interface predicted

- by molecular dynamics simulations. *The Journal of chemical physics*, 134(14):144702, April 2011.
- [12] Igor a. Sedov and Boris N. Solomonov. Gibbs free energy of hydrogen bonding of aliphatic alcohols with liquid water at 298K. *Fluid Phase Equilibria*, 315:16–20, February 2012.
 - [13] Munir S. Skaf and Branka M. Ladanyi. Molecular Dynamics Simulation of Solvation Dynamics in Methanol?Water Mixtures. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(46):18258–18268, January 1996.
 - [14] N.T. Skipper. Computer simulation of methane-water solutions. Evidence for a temperature-dependent hydrophobic attraction. *Chemical Physics Letters*, 207(4-6):424–429, May 1993.
 - [15] D.E. Smith, L. Zhang, and ADJ Haymet. Entropy of association of methane in water: a new molecular dynamics computer simulation. *Journal of the American Chemical Society*, 114(14):5875–5876, 1992.
 - [16] Jonathan T Su, P Brent Duncan, Amit Momaya, Arimatti Jutila, and David Needham. The effect of hydrogen bonding on the diffusion of water in n-alkanes and n-alcohols measured with a novel single microdroplet method. *The Journal of chemical physics*, 132(4):044506, January 2010.
 - [17] M Tarek, D Tobias, and M Klein. Molecular dynamics investigation of an ethanol-water solution. *Physica A: Statistical and Theoretical Physics*, 231(1-3):117–122, September 1996.
 - [18] Daniel Van Belle and Shoshana J. Wodak. Molecular dynamics study of methane hydration and methane association in a polarizable water phase. *Journal of the American Chemical Society*, 115(2):647–652, January 1993.
 - [19] a Wallqvist. Molecular dynamics study of hydrophobic aggregation in water/methane/methanol systems. *Chemical Physics Letters*, 182(3-4):237–241, August 1991.
 - [20] Kent E Wardle, Eric Carlson, Douglas Henderson, and Richard L Rowley. Molecular-dynamics simulation of the effect of ions on a liquid-liquid interface for a partially miscible mixture. *The Journal of chemical physics*, 120(16):7681–8, April 2004.
 - [21] Erik J. W. Wensink, Alex C. Hoffmann, Paul J. van Maaren, and David van der Spoel. Dynamic properties of water/alcohol mixtures studied by computer simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 119(14):7308, 2003.
 - [22] Haibo Yu, Daan P Geerke, Haiyan Liu, and Wilfred F van Gunsteren. Molecular dynamics simulations of liquid methanol and methanol-water mixtures with polarizable models. *Journal of computational chemistry*, 27(13):1494–504, October 2006.
 - [23] Ernest W. Flick. *Industrial Solvents Handbook, 5th Ed., Fifth Edition*. William Andrew, 5 edition, 1 1999.

- [24] Donald A. McQuarrie and John D. Simon. *Physical Chemistry: A Molecular Approach*. University Science Books, 1 edition, 7 1997.
- [25] Donald Allan McQuarrie. *Statistical Mechanics*. Univ Science Books, 1st edition, 5 2000.
- [26] Julio Atkins Peter; De Paula. *Atkins' Physical Chemistry*. Oxford University Press, 9th revised edition edition, 2009.
- [27] J. M. Haile. *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods (Wiley Professional)*. Wiley-Interscience, 1 edition, 3 1997.
- [28] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, USA, 6 1989.
- [29] Henry E Fischer, Adrian C Barnes, and Philip S Salmon. Neutron and x-ray diffraction studies of liquids and glasses. *Reports on Progress in Physics*, 69(1):233–299, January 2006.
- [30] Bruce J. Berne, Robert Pecora, and Physics. *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics (Dover Books on Physics)*. Dover Publications, unabridged edition, 8 2000.
- [31] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, A. H. Teller, and E Teller. Npt ensemble monte carlo calculations for the hard disk fluid. *J. Chem. Phys.*, 52:729, 1970.
- [32] T.R. Forester W. Smith and I.T.Todorov. *The DL POLY Classic User Manual*. Daresbury Laboratory, United Kingdom, 2000.
- [33] a) H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola and J. R. Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J. Chem. Phys.*, 81(8):3684–3690, July 1984.
- [34] Yves Marechal. *The Hydrogen Bond and the Water Molecule: The Physics and Chemistry of Water, Aqueous and Bio-Media*. Elsevier Science, 1 edition, 1 2007.
- [35] Dorota Swiatla-Wojcik. Evaluation of the criteria of hydrogen bonding in highly associated liquids. *Chemical Physics*, 342(1-3):260–266, December 2007.
- [36] J Lehtola, M Hakala, and K Hämäläinen. Structure of liquid linear alcohols. *The journal of physical chemistry. B*, 114(19):6426–36, May 2010.
- [37] Huabing Wang, Eric Carlson, Douglas Henderson, and Richard L. Rowley. Molecular dynamics simulation of the liquid – liquid interface for immiscible and partially miscible mixtures. *Molecular Simulation*, 29(12):777–785, December 2003.
- [38] Andrzej Maczynski, David G. Shaw, Marian Goral, and Barbara Wisniewska-Gocłowska. Iupac-nist solubility data series. 82. alcohols with water–revised and updated: Part 3. c[_{sub} 6] alcohols with water. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 36(2):399, 2007.

- [39] R Development Core Team. *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, 2008. ISBN 3-900051-07-0.
- [40] Jan Zielkiewicz. Structural properties of water: comparison of the SPC, SPCE, TIP4P, and TIP5P models of water. *The Journal of chemical physics*, 123(10):104501, 2005.
- [41] Bin Chen, Jeffrey J. Potoff, and J. Ilja Siepmann. Monte Carlo Calculations for Alcohols and Their Mixtures with Alkanes. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 5. United-Atom Description of Primary, Secondary, and Tertiary Alcohols. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(15):3093–3104, April 2001.
- [42] T.E. Raptis, V.E. Raptis, and Jannis Samios. New Effective Method for Quantitative Analysis of Diffusion Jumps, Applied in Molecular Dynamics Simulations of Small Molecules Dispersed in Short Chain Systems. *J. Phys. Chem. B*, 111(49):13683–13693, December 2007.
- [43] G. Marsaglia, A. Zaman, and W. W. Tsang. Toward a universal random number generator. *statistics and probability. stats and prob. lett.*, 8:35–39, 1990.
- [44] Yujie Wu, Harald L. Tepper, and Gregory a Voth. Flexible simple point-charge water model with improved liquid-state properties. *The Journal of chemical physics*, 124(2):024503, January 2006.
- [45] John E. McMurry. *Organic Chemistry*. Brooks Cole, 8 edition, 1 2011.
- [46] Linda E. Reichl. *A Modern Course in Statistical Physics (Physics Textbook)*. Wiley-VCH, 1 edition, 8 2009.
- [47] M. Amrani, D. Bendeddouch, D. Bormann, and A. Krallafa. Isothermal isobaric molecular dynamics simulation of water. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 867(1-3):39–46, October 2008.
- [48] Mauro Ferrario, Michael Haughney, Ian R. McDonald, and Michael L. Klein. Molecular-dynamics simulation of aqueous mixtures: Methanol, acetone, and ammonia. *The Journal of Chemical Physics*, 93(7):5156, 1990.
- [49] M. Haughney, M. Ferrario, and I.R. McDonald. Molecular-dynamics simulation of liquid methanol. *Journal of Physical Chemistry*, 91(19):4934–4940, 1987.
- [50] Ilian T. Todorov, William Smith, Kostya Trachenko, and Martin T. Dove. DL_POLY_3: new dimensions in molecular dynamics simulations via massive parallelism. *Journal of Materials Chemistry*, 16(20):1911, 2006.
- [51] Anders Wallqvist. Molecular dynamics study of a hydrophobic aggregate in an aqueous solution of methane. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(22):8921–8927, October 1991.