



**ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ**

**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ ΧΗΜΕΙΑΣ  
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

**Κινητικά φαινόμενα και κατανομή ενέργειας ιόντων σε ρευστά υπό  
την επίδραση ηλεκτροστατικού πεδίου μέσω δυναμικής  
γκουασιανών κυματοπακέτων**

**ΑΝΑΓΝΩΣΤΟΠΟΥΛΟΥ ΜΑΡΙΑ  
ΧΗΜΙΚΟΣ**

**ΑΘΗΝΑ**

**ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2011**



**ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

**Κινητικά φαινόμενα και κατανομή ενέργειας ιόντων σε ρευστά υπό την επίδραση ηλεκτροστατικού πεδίου μέσω δυναμικής γκαουσιανών κυματοπακέτων**

**ΑΝΑΓΝΩΣΤΟΠΟΥΛΟΥ ΜΑΡΙΑ**

**A.M.: 000022805**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:** Δρ. Α. Κούτσελος, Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Χημείας, ΕΚΠΑ.

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

**Ερευνήτρια Β Ε.Ι.Ε, Δρ. Α. Βεγίρη**

**Αν. Καθηγητής ΕΚΠΑ, Δρ. Α. Κούτσελος**

**Καθηγητής ΕΚΠΑ, Δρ. Ι. Σάμιος**



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετάται η μοριακή κίνηση ιόντων σε ρευστά χαμηλής πυκνότητας, υπό την επίδραση ομογενούς ηλεκτροστατικού πεδίου, μέσω ημικλασικής μοριακής δυναμικής προσομοίωσης γκαουσιανών κυματοπακέτων, GWP. Η ανάλυση βασίζεται στην ανάπτυξη μεθόδου μοριακής δυναμικής προσομοίωσης, όπου εφαρμόζεται τεχνική για την προσομοίωση εκτός ισορροπίας καταστάσεων, συγκεκριμένα για την προσομοίωση της στάσιμης κατάστασης της ιοντικής κίνησης διαμέσου ουδέτερου αερίου υπό την επίδραση ηλεκτροστατικού πεδίου. Η ανάπτυξη της μεθόδου βασίστηκε στην επέκταση τεχνικής ημικλασικής δυναμικής προσομοίωσης γκαουσιανών κυματοπακέτων στην ισορροπία σε συνθήκες εκτός ισορροπίας με σκοπό την αναπαραγωγή κβαντικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά την ιοντική κίνηση σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας. Η δυναμική εξέλιξη των γκαουσιανών κυματοπακέτων επιτυγχάνεται μέσα από την επίλυση της χρονικά εξαρτημένης εξίσωσης Schrödinger μέσω μεθόδου παραλλαγών. Οι ιδιότητες μεταφοράς και η κατανομή ενέργειας προσδιορίζονται τόσο για τα ιόντα όσο και για το φέρον αέριο. Η τεχνική παρέχει την δυνατότητα μελέτης συστημάτων σε πυκνές και ημίπυκνες καταστάσεις.

**ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ:** Στατιστική μηχανική

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** Φαινόμενα μεταφοράς, μοριακή δυναμική εκτός ισορροπίας, γκαουσιανά κυματοπακέτα, μέθοδος παραλλαγών, χαμηλές θερμοκρασίες

## ABSTRACT

In the present study the ion molecular motion in low density fluids, under the action of electrostatic field, is studied through a semiclassical molecular dynamic simulation of gaussian wavepackets. The analysis is based in the development of a molecular dynamics simulation method which elaborates a technique for the simulation of nonequilibrium states, namely the steady state of the ion motion through neutral gas under the influence of electrostatic field. The method is an extension of a semiclassical technique of a many-particle dynamics simulation with Gaussian wave packets at nonequilibrium conditions, for the reproduction of the quantum effects in low temperature conditions. The dynamic of the gaussian wavepackets is followed through the solution of time dependent Schrödinger equation via a variational method. Transport properties and energy distributions are calculated for ions and neutrals. The method can be extended also for studies in dense and moderately dense fluids.

**SUBJECT AREA:** Statistical mechanics

**KEYWORDS:** Transport properties, nonequilibrium molecular dynamics, Gaussian wave packets, variational principle, low temperature

Το πόνημα αυτό  
αφιερώνεται εξαιρετικά στην Αγγελική Πανωφοροπούλου, φιλόλογο  
αρχαιοΕλληνίστρια και γιαγιά μου και στον Ιάσονα Σιαδήμα αγαπητό ανηψίο και  
Φίλο.





## ***Ευχαριστίες***

Για τη διεκπεραίωση της παρούσας ερευνητικής εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Αν. Καθηγητή Δρ. Α. Κούτσελο για την συνεργασία μας και τις εύστοχες υποδείξεις και συμβουλές του κατά την διάρκεια της εργασίας. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη ΔΕΠ του Εργαστηρίου της Φυσικοχημείας για την κατά καιρούς συνεργασία τους και ιδιαίτερα τον Καθηγητή Δρ, κ. Ι. Σάμιο, τους μεταπτυχιακούς φοιτητές και υποψήφιους διδάκτορες του Εργαστηρίου και ιδιαίτερα το χημικό Χ. Δημητρούλη και την υποψήφια διδάκτορα Δ. Χαρίση για τις επικοινωνητικές συζητήσεις μας. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την αμέριστη υποστηρίξη της κατά την διάρκεια της εργασίας, και όσους γενικότερα στάθηκαν δίπλα μου σε αυτήν τη δύσκολη διαδρομή για την συμπράστασή τους.



## Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	20
Εισαγωγή.....	22
<b>ΜΕΡΟΣ Ι : ΘΕΩΡΙΑ.....</b>	<b>24</b>
<b>1. Κίνηση ιόντων σε σωλήνες όδευσης.....</b>	<b>26</b>
1.1 Εισαγωγή .....	26
1.2 Βασικά στοιχεία πειράματος.....	27
1.3 Ιοντική ευκινησία και διάχυση .....	30
1.4 Χαρακτηριστικές μεταβλητές .....	34
1.4.1 Ανηγμένη ευκινησία .....	34
1.4.2 Ενεργός θερμοκρασία.....	35
1.5 Εξάρτηση από την ισχύ του πεδίου, μεταβλητή $E/N$ .....	36
1.6 Εξάρτηση από τη θερμοκρασία.....	38
1.6.1 Ενεργός διατομή .....	38
1.6.2 Ιοντική ευκινησία σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες .....	40
<b>2. Θεωρητική ερμηνεία.....</b>	<b>44</b>
2.1 Εισαγωγή .....	44
2.2 Κινητική θεωρία .....	44
2.3 Κινητική εξίσωση Boltzmann.....	48
2.4 Προσεγγιστικά μοντέλα της κινητικής εξίσωσης Boltzmann .....	50
2.5 Αναλυτική θεωρία .....	53
2.5.1 Μέθοδος ροπών .....	53
2.5.2 Περιγραφή μέσω μιας θερμοκρασίας.....	55
2.5.3 Περιγραφή μέσω δύο θερμοκρασιών .....	55
2.5.4 Περιγραφή μέσω τριών θερμοκρασιών .....	56
<b>3. Κλασικές προσομοιώσεις.....</b>	<b>58</b>
3.1 Εισαγωγή .....	58

3.2	Μοριακές δυναμικές προσομοιώσεις στην ισορροπία .....	59
3.2.1	Αρχική κατάσταση συστήματος.....	61
3.2.2	Υπολογισμός δυνάμεων - Διαμοριακά δυναμικά αλληλεπίδρασης .....	64
3.2.3	Εξέλιξη κίνησης.....	66
3.2.4	Στατιστική επεξεργασία - Υπολογισμός ιδιοτήτων.....	74
3.3	Μοριακή Δυναμική προσομοίωση εκτός ισορροπίας για πειράματα σε σωλήνες όδευσης.....	81
3.3.1	Υπολογισμός ιδιοτήτων μεταφοράς.....	83
<b>4.</b>	<b>Μέθοδος παραλλαγών και χρονική εξέλιξη μέσω γκαουσιανών κυματοπακέτων .....</b>	<b>86</b>
4.1	Εισαγωγή .....	86
4.2	Ορισμός των γκαουσιανων κυματοπακέτων (GWP).....	88
4.3	Επίλυση της χρονικά εξαρτημένης εξίσωσης Schrödinger για γκαουσιανα κυματοπακέτα μέσω της μεθόδου παραλλαγών .....	91
4.4	Εξέλιξη της κίνησης - Αναγωγή του δυναμικού σε άθροισμα γκαουσιανών συναρτήσεων .....	96
	<b>ΜΕΡΟΣ II : ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ.....</b>	<b>100</b>
<b>5.</b>	<b>Ημικλασική προσομοίωση πολλών σωματιδίων .....</b>	<b>102</b>
5.1	Στοιχεία προσομοίωσης στην ισορροπία.....	102
5.1.1	Μελέτη του συστήματος .....	104
5.2	Ανάπτυξη του προγράμματος ημικλασικής προσομοίωσης ιόντων σε ρευστά ..	105
5.3	Η μεταβλητή του εύρους των γκαουσιανών κυματοπακέτων.....	108
<b>6.</b>	<b>Αποτελέσματα .....</b>	<b>112</b>
6.1	Μεθοδολογία .....	112
6.2	Μελέτη λειτουργικών παραμέτρων – έλεγχος επιτυχούς εκτελέσεως της προσομοίωσης .....	113
6.3	Εφαρμογή για αέριο Ne .....	122
6.4	Εφαρμογή για αέριο He .....	125
6.4.1	Μελέτη σε θερμοκρασία 50.0K .....	129
6.4.2	Συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας, 4.35K.....	132

6.5 Σύστημα He-O+ σε θερμοκρασία 4.35K .....	136
6.5.1 Ιδιότητες μεταφοράς .....	139
<b>ΜΕΡΟΣ III : ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>142</b>
<b>7. Συζήτηση - Συμπεράσματα .....</b>	<b>144</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ .....</b>	<b>146</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ I.....</b>	<b>148</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II.....</b>	<b>150</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ III.....</b>	<b>152</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV .....</b>	<b>156</b>
<b>Βιβλιογραφία .....</b>	<b>160</b>



## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1: Τυπική πειραματική διάταξη φασματοσκοπίας ιοντικής ευκινησίας ασύμμετρου πεδίου (FAIMS). .....	27
Σχήμα 1.2: Διάταξη για πειράματα ιοντικής ευκινησίας σε χαμηλές θερμοκρασίες. ....	29
Σχήμα 1.3 : Πειραματικές μετρήσεις ανηγμένης ευκινησίας προς ενεργό θερμοκρασία για $O^+$ σε He στους 298 K. ....	35
Σχήμα 1.4 : Διάγραμμα ανηγμένης ευκινησίας συναρτήσει του λόγου E/N για $O^+$ σε He στους 568 K. ....	37
Σχήμα 1.5 : Πειραματικές μετρήσεις ιοντικής ευκινησίας ως συνάρτηση του πεδίου για $O^+$ και $N^+$ σε He, 4.35 K (οι οριζόντιες γραμμές δείχνουν το όριο πολωσιμότητα, Kroi, 17.1 και 17.3 $cm^2/Vs$ αντίστοιχα). ....	41
Σχήμα 1.6 : Πειραματικές μετρήσεις ιοντικής ευκινησίας ως συνάρτηση του πεδίου σε He για ιόντα ευγενών αερίων στους 4.35 K. ....	42
Σχήμα 2.1: Κατανομή ταχυτήτων αερίου ως προς μία διάσταση σε διάφορες θερμοκρασίες. ....	45
Σχήμα 2.2 : Κατανομή ταχυτήτων, $f(v)$ , για αέριο Ne στους 34.6 K, από προσομοίωση της παρούσας εργασίας . ....	46
Σχήμα 2.3 : Ισοπίθανες καμπύλες ανηγμένης ταχύτητας για διάφορες τιμές πεδίου. ....	52
Σχήμα 3.1: Εποπτικό διάγραμμα ροής για μοριακές δυναμικές προσομοιώσεις. ....	60
Σχήμα 3.2 : Μέρη υπολογιστικών βημάτων. ....	61
Σχήμα 3.3 : Σχηματική αναπαράσταση οριακών περιοδικών συνθηκών. ....	62
Σχήμα 3.4 : Γραφική αναπαράσταση των round-off και truncation error που προκύπτουν κατά τη διαδικασία. ....	69
Σχήμα 3.5 : Ενδεικτικό Σχήμα μέσης τριεταγωνικής μετατόπισης MSD, ( $\text{\AA}^2$ ) .....	77
Σχήμα 3.6: Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης της γραμμικής ταχύτητας για υγρό Ne με $V_m=16.16 \text{ m}^3/\text{mol}$ , στους 24.8 K, από μοριακή προσομοίωση της παρούσας εργασίας. ..	78
Σχήμα 3.7: Σχηματική αναπαράσταση του διαμερισμού του χώρου γύρω από ένα κεντρικό άτομα για τον υπολογισμό της ακτινικής συνάρτησης κατανομής. ....	79

Σχήμα 3.8: Συνάρτηση ακτινικής κατανομής, $g(r)$ , για αέριο He 1 bar στους 50.0K, από μοριακή προσομοίωση της παρούσας εργασίας. ....	80
Σχήμα 3.9: Σχηματική αναπαράσταση των παράλληλων προσομοιώσεων, όπου $R_c$ η ακτίνα αποκοπής του δυναμικού αλληλεπίδρασης, $R_i$ η ακτίνα δημιουργίας των εικονικών, $R_s$ η ακτίνα δημιουργίας δορυφόρων.....	82
Σχήμα 5.1 : Διάγραμμα ροής για ημικλασική δυναμική προσομοίωση GWP.....	106
Σχήμα 5.2 : Η τροχιά των λύσεων για την περίπτωση $W=0$ . ....	110
Σχήμα 5.3 : Η τροχιά των λύσεων για την περίπτωση $W=1$ . ....	110
Σχήμα 5.4 : Η τροχιά των λύσεων για την περίπτωση $W=-1$ . ....	111
Σχήμα 6.1: Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης της ταχύτητας για το σύστημα He-He στους 4.35K με $V_m=0.005\text{ m}^3/\text{mol}$ . ....	113
Σχήμα 6.2: Χρονική εξέλιξη της ολικής κβαντικής ενέργειας $\langle E_Q \rangle$ για το σε διάστημα 200ps για το He στους 4.35 K με $V_m=0.005\text{ m}^3/\text{mol}$ . ....	114
Σχήμα 6.3: Μεταβολές της δυναμικής κβαντικής ενέργειας, $\langle V_Q \rangle$ , σε διάστημα 2000ps για το He στους 4.35 K με $V_m=0.005\text{ m}^3/\text{mol}$ . ....	115
Σχήμα 6.4: Μεταβολές της δυναμικής κβαντικής ενέργειας, $\langle V_Q \rangle$ , σε διάστημα 2000ps για τον ιόν $O^+$ στους 4.35 K.....	115
Σχήμα 6.5 : Μεταβολές της κινητικής κβαντικής ενέργειας, $\langle K_Q \rangle$ , σε διάστημα 2000ps για το He στους 4.35 K με $V_m=0.005\text{ m}^3/\text{mol}$ . ....	116
Σχήμα 6.6: Μεταβολές της κινητικής κβαντικής ενέργειας, $\langle K_Q \rangle$ , σε διάστημα 2000ps για τον ιόν $O^+$ στους 4.35 K.....	116
Σχήμα 6.7: Μεταβολές της κινητικής κβαντικής ενέργειας, $\langle E_Q \rangle$ , σε διάστημα 2000ps για αέριο He στους 4.35 K με $V_m=0.005\text{ m}^3/\text{mol}$ . ....	117
Σχήμα 6.8: Μεταβολές της κινητικής κβαντικής ενέργειας, $\langle E_Q \rangle$ , σε διάστημα 2000 ps τον ιόν $O^+$ στους 4.35 K. ....	117
Σχήμα 6.9: Μεταβολές του virial, σε διάστημα 2000 ps για αέριο He στους 4.35 K με $V_m=0.005\text{ m}^3/\text{mol}$ . ....	118



Σχήμα 6.10: Μεταβολή της θερμοκρασίας σε διάστημα 2000 ps για αέριο He στους 4.35K με $V_m = 0.005 \text{ m}^3/\text{mol}$ .	118
Σχήμα 6.11: Μεταβολή της θερμοκρασίας σε διεύθυνση κάθετη στο πεδίο, σε διάστημα 2000 ps, για το ιόν $O^+$ στους 4.35 K.	119
Σχήμα 6.12: Μεταβολή της θερμοκρασίας σε διεύθυνση κάθετη στο πεδίο, σε διάστημα 2000 ps, για το ιόν $O^+$ στους 4.35 K.	119
Σχήμα 6.13: Μεταβολή της θερμοκρασίας σε διεύθυνση παράλληλη στο πεδίο, σε διάστημα 2000 ps, για το ιόν $O^+$ στους 4.35 K.	120
Σχήμα 6.14: Μεταβολή του εύρους των γκαουσιανων κυματοπακέτων σε διάστημα 2000 ps για τα ουδέτερα άτομα του He.	120
Σχήμα 6.15: Μεταβολή του εύρους των γκαουσιανων κυματοπακέτων σε διάστημα 2000 ps για το ιόν $O^+$ .	121
Σχήμα 6.16: Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης της ταχύτητας για αέριο Ne στους 28.6K με $V_m = 721.0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ .	123
Σχήμα 6.17 : Συνάρτηση ακτινικής κατανομής για αέριο Ne στους 28.6 K με $V_m = 721.0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ .	123
Σχήμα 6.18: Μεταβολή του εύρους $[\xi^2]$ συναρτήσεως της πυκνότητας για την περίπτωση του Ne στους 28.6 K.	124
Σχήμα 6.19: Συγκριτική αναπαράσταση δυναμικού He-He για κβαντικό L-J και η σύγκλιση του ως άθροισμα συναρτήσεων Gauss.	126
Σχήμα 6.20: Καμπύλες δυναμικής ενέργειας ως άθροισμα γκαουσιανών για Ne-Ne συγκριτικά με τις αντίστοιχες για He-He, όπως προέκυψαν από την μέθοδο αναλογίας.	128
Σχήμα 6.21: Συγκριτική αναπαράσταση δυναμικού He-He ως αθροίσματα γκαουσιανών συναρτήσεων για τις τρεις περιπτώσεις που προαναφέρθηκαν.	129
Σχήμα 6.22: Μεταβολή του εύρους $[\xi^2]$ συναρτήσεως της πυκνότητας για He, στους 50.0K.	131
Σχήμα 6.23: Ακτινική συνάρτηση κατανομής για αέριο He στους 50.0 K και σε πίεση 1bar.	131
Σχήμα 6.24: Ακτινική συνάρτηση κατανομής για αέριο He στους 50.0 K και σε πίεση 10bar.	132

Σχήμα 6.25 : Διάγραμμα φάσεων $\text{He}^4$ , όπου φαίνονται τα δύο τριπλά σημεία.....	133
Σχήμα 6.26 : Διάγραμμα φάσεων του $\text{He}^3$ . .....	133
Σχήμα 6.27: Μεταβολή του εύρους $[\xi^2]$ συναρτήσει της πυκνότητας για He, στους 4.35K. .....	134
Σχήμα 6.28: Ακτινική συνάρτηση κατανομής He για διάφορους γραμμομοριακούς όγκους σε θερμοκρασία 4.35 K, για το διαμοριακό δυναμικό LJpot, ( $\alpha$ ) κλασικά υπολογιζόμενη κέντρο κέντρο ( $\beta$ ) κβαντικά υπολογιζόμενη $w_r-w_r$ .....	135
Σχήμα 6.29: Ενεργειακές καταστάσεις του συστήματος $\text{HeO}^+$ . .....	137
Σχήμα 6.30 : Συνολική καμπύλη αλληλεπίδρασης για το σύστημα $\text{HeO}^+$ .....	137
Σχήμα 6.31: Προσαρμογή συναρτήσεων gauss στο ab initio δυναμικό διαμοριακών αλληλεπιδράσεων $\text{HeO}^+$ .....	138
Σχήμα 6.32: Η καμπύλη δυναμικής ενέργειας του συστήματος $\text{HeO}^+$ όπως αυτή κατασκευάστηκε από το άθροισμα γκαουσιανων συναρτήσεων στο απωστικό τμήμα..	138
Σχήμα 6.33: Διάγραμμα ιοντικής ευκινησίας συναρτήσει του λόγου E/N για τα διάφορα δυναμικά He-He .....	139
Σχήμα 6.34: Διάγραμμα ιοντικής ευκινησίας συναρτήσει του λόγου E/N για τα διάφορα δοκιμαστικά δυναμικά του συστήματος $\text{HeO}^+$ με δυναμικό του αερίου He το LJpot. ..	140
Σχήμα 6.35: Κατανομή ενέργειας κάθετα και παράλληλα στο πεδίο για το σύστημα $\text{HeO}^+$ .....	140

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

- Πίνακας 3.1 : Διορθωτικοί συντελεστές του Gear για 1ης τάξεως εξισώσεις (περιστοφή) 73
- Πίνακας 3.2 : Διορθωτικοί συντελεστές του Gear για 2ας τάξεως εξισώσεις (μεταφορά) 74
- Πίνακας 6.1 : Η αναμενόμενη τιμή και η τυπική απόκλιση της δυναμικής,  $\langle V_Q \rangle$ , κινητικής,  $\langle K_Q \rangle$ , ολικής ενέργειας,  $\langle E_Q \rangle$ , της θερμοκρασίας σε διεύθυνση κάθετη,  $T_{\perp}$  και παράλληλη,  $T_{\parallel}$ , και του εύρους των κυματοπακέτων, για τα ιόντα. .... 121
- Πίνακας 6.2 : Η αναμενόμενη τιμή και η τυπική απόκλιση της δυναμικής,  $\langle V_Q \rangle$ , κινητικής,  $\langle K_Q \rangle$ , ολικής ενέργειας,  $\langle E_Q \rangle$ , της θερμοκρασίας σε διεύθυνση κάθετη,  $T_{\perp}$  και παράλληλη,  $T_{\parallel}$ , και του εύρους των κυματοπακέτων, για τα ουδέτερα. .... 122
- Πίνακας 6.3: Συγκριτικά αποτελέσματα ημικλασικής δυναμικής προσομοίωσης γκαουσιανών κυματοπακέτων, *SemiclGWP*, και κλασικής προσομοίωσης *Lennard-jones*, *Cl.L-*, της δυναμικής κινητικής και ολικής κβαντικής ενέργειας, της πίεση και μέσω κβαντικού υπολογισμού του 2ου συντελεστή του virial,  $P$ , για Ne στην αέριο φάση στους 28.6K με  $Vm=721.0 \cdot 10^{-6} m^3/mol$ . .... 125
- Πίνακας 6.4 : Δυναμικοί παράμετροι για μοντέλο δυναμικού LJ σε ατομικές μονάδες. . 127
- Πίνακας 6.5: Προσδιορισμός δυναμικών παραμέτρων για τις αλληλεπιδράσεις He-He για την περίπτωση των διορθωμένων και αρχικών συντελεστών του Ne,  $B_{rot}$  και  $I_{rot}$ , αντίστοιχα. .... 127
- Πίνακας 6.6 : Οι δυναμικοί παράμετροι των γκαουσιανών συναρτήσεων για το σύστημα He. .... 128
- Πίνακας 6.7: Συγκρίσεις πίεσης στους 50.0 K για διάφορες πυκνότητες,  $\rho$ , όπου τα αποτελέσματα της πίεσης, από την ημικλασική προσομοίωση στην ισορροπία όπως αυτά προκύπτουν μέσω του κβαντικού υπολογισμού του virial,  $P_Q$ , συγκρίνονται με αποτελέσματα από κλασική μοριακή δυναμική προσομοίωση,  $P_C$ , και με πειραματικά αποτελέσματα,  $P_{exp}$ . Οι συγκρίσεις πραγματοποιούνται και για τα τρία προτεινόμενα δυναμικά. .... 130
- Πίνακας 6.8 : Η πίεση σε θερμοκρασία 4.35K για το διαμοριακό δυναμικό LJQrot. .... 134



## ***Πρόλογος***

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών στο Τμήμα Χημείας του ΕΚΠΑ για την απόκτηση διπλώματος στην ειδίκευση της Φυσικοχημείας.



## Εισαγωγή

Τα πειράματα ιοντικής ευκινησίας αποτελούν πηγές ανάλυσης φαινομένων για καταστάσεις εκτός ισορροπίας. Η κύρια χρήση των πειραμάτων ιοντικής ευκινησίας αποτελεί τον εντοπισμό και διαχωρισμό μορίων για τους σκοπούς της αναλυτικής χημείας, όπου ο διαχωρισμός των μορίων επιτυγχάνεται ως συνάρτηση του λόγου του φορτίου και της μάζας των μορίων. Το περιβάλλον των πειραμάτων αυτών, η κίνηση δηλαδή ιόντων διαμέσου αραιών αερίων, αποτελεί ιδανική συνθήκη για την μελέτη των δυναμικών αλληλεπιδράσεων ιόντος και φέροντος αερίου και κατ' επέκταση την θεωρητική μελέτη των ιδιοτήτων μεταφοράς των ιόντων. Θεωρητικός υπολογισμός των ιδιοτήτων μεταφοράς για συστήματα ιόντων σε αέρια, υπό την εφαρμογή ηλεκτροστατικού πεδίου επιτυγχάνεται μέσω της κινητικής θεωρίας και της επίλυσης της εξίσωσης Boltzmann. Η επαλήθευση της θεωρίας πραγματοποιείται, τόσο μέσα από πειραματικά αποτελέσματα, όσο και μέσα από υπολογιστικές μεθόδους.

Η ανάπτυξη υπολογιστικών μεθόδων προσομοίωσης μοριακής δυναμικής και στοχαστικών τεχνικών, τύπου Monte Carlo, προσφέρουν ένα ισχυρό εργαλείο πρόβλεψης και ερμηνείας για τα πειράματα ιοντικής ευκινησίας και την επαλήθευση της θεωρίας γύρω από αυτά. Σε συνθήκες πολύ χαμηλής θερμοκρασίας για φέροντα αέρια μικρής μοριακής μάζας όπου αναδुकνεύεται η κβαντική φύση των σωματιδίων η χρήση τεχνικών πέρα από τα όρια της κλασικής μηχανικής είναι χρήσιμο να ερευνηθούν με σκοπό να δωθεί ερμηνεία σε φαινόμενα που παρατηρούνται σε πειράματα ιοντικής ευκινησίας χαμηλής θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα, στα όρια χαμηλού πεδίου και χαμηλης θερμοκρασίας παρατηρείται πτώση της ιοντικής ευκινησίας κάτω του θεωρητικά προβλεπόμενου ορίου πολωσιμότητας. Για την μελέτη αυτού του φαινομένου επιλέχθηκε η χρήση μίας ημικλασικής προσέγγισης της κίνησης των ιόντων από την επίλυση της χρονικά εξαρτώμενης εξίσωσης Schrödinger μέσω θεωρίας παραλλαγών για μοντέλο κυματοσυναρτήσεων γκαουσιανά κυματοπακέτα, GWP. Για το σκοπό αυτό ένα πρόγραμμα ημικλασικής προσομοίωσης της μοριακής κίνησης στην ισορροπία

επεκτείνεται μέσω μίας τεχνικής σε ένα πρόγραμμα που δύναται να προσομοιώσει την κίνηση ιόντων σε ρευστά υπό την επίδραση ομογενούς ηλεκτροστατικού πεδίου. Η θεωρητική μέθοδος για την εξέλιξη της κίνησης των γκαουσιανών κυματοπακέτων, η οποία βασίζεται στην μέθοδο παραλλαγών παρουσιάζεται στο 4<sup>ο</sup> Κεφάλαιο, ενώ η εφαρμογή της στην ισορροπία και η επεκτασή της εκτός ισορροπίας παρουσιάζονται στο 5<sup>ο</sup> Κεφάλαιο. Τα αποτελέσματα της εργασίας βασίζονται στην ανάλυση των χαρακτηριστικών της νέας μεθόδου, την ευστάθειά της και την πρόβλεψη των πειραματικών μετρήσεων.



## **ΜΕΡΟΣ I : ΘΕΩΡΙΑ**

---



# Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>

## Κίνηση ιόντων σε σωλήνες όδευσης

### 1.1 Εισαγωγή

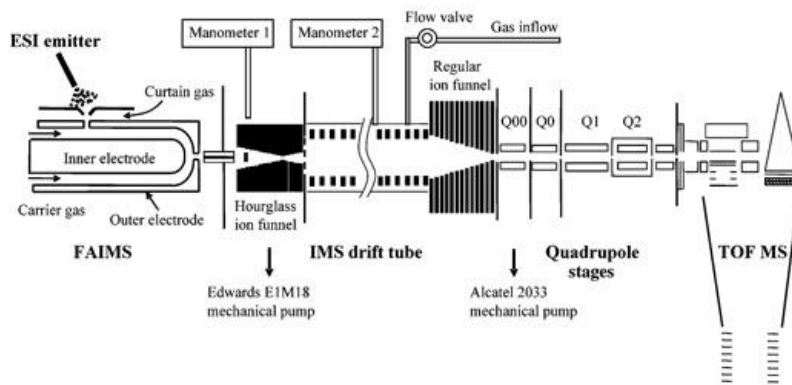
Τα πειράματα ιοντικής ευκινησίας βασίζονται στην εισαγωγή ιονισμένων μορίων εντός σωλήνα όδευσης, όπου ουδέτερο αέριο βρίσκεται σε ισορροπία. και ομοιόμορφο ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται στο σωλήνα με αποτέλεσμα την επιτάχυνση των ιόντων και την έξοδό τους πάνω σε έναν αναλυτή μάζας. Αν και τα πειράματα ιοντικής ευκινησίας ξεκίνησαν ως τεχνικές διαχωρισμού, η ιδιαιτερότητα τους στην περίπτωση αραιών αερίων να περιγράφουν την δυναμική κρούσεων ανά δύο, οδήγησαν στην χρήση τους για δυναμικές μελέτες. Η ευκινησία, το μετρούμενο μέγεθος, είναι ανάλογη της ταχύτητας όδευσης και αποτελεί χαρακτηριστική ιδιότητα για κάθε ιόν στις ίδιες συνθήκες πειράματος.

Η συνάρτηση της ευκινησίας από τη μάζα, το φορτίο και την ενεργό διατομή της αλληλεπίδρασης ιόντος-ουδετέρου παρέχει την δυνατότητα τα πειράματα ιοντικής ευκινησίας να χρησιμεύουν ως τεχνικές διαχωρισμού και προσδιορισμού δομής.<sup>1</sup> Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται βάσει της διαφορετικής μέσης ταχύτητας όδευσης, που προσλαμβάνει κάθε διαφορετικό είδος ιόντων. Νεότερες τεχνικές υψηλού πεδίου με εφαρμογή ραδιοσυχνότητας, δύναται να προσφέρουν υψηλή διακριτική ικανότητα στο επίπεδο των υποκαταστάτων.<sup>2</sup> Ο προσδιορισμός δομικών χαρακτηριστικών των ιόντων μέσω της ευκινησίας οφείλεται στην εξάρτηση αυτής από την ενεργό διατομή του αλληλεπιδρώντος ζεύγους ιόντος-ουδετέρου, μέγεθος που σχετίζεται με τη γεωμετρία και τα δομικά χαρακτηριστικά του ιόντος. Περαιτέρω ανάπτυξη της τεχνικής, αλλά και η ταυτόχρονη ανάπτυξη των υπολογιστών και της θεωρητικής υπολογιστικής Χημείας και η επέκταση της κινητικής θεωρίας για συστήματα υπό την ισχυρή επίδραση ηλεκτροστατικού πεδίου, παρείχε τη δυνατότητα, ώστε η τεχνική να χρησιμοποιηθεί για θεωρητικές μελέτες και για τον

προσδιορισμό των δυναμικών χαρακτηριστικών του αλληλεπιδρώντος συστήματος ιόντος-ουδετέρου και των συντελεστών μεταφοράς. Πειραματικές μετρήσεις για την κατανομή ταχυτήτων των ιόντων και των ροπών της ταχύτητας έχουν ληφθεί με τη χρήση κατάλληλων τεχνικών.<sup>3</sup> Επίσης μελέτες με κατάλληλες συσκευές και πολύ καλά καθορισμένες συνθήκες είναι δυνατόν να προσφέρουν ποιοτικές συγκρίσεις για τις ιοντικές περιστροφικές διεγέρσεις<sup>4</sup> και τον υπολογισμό της περιστροφικής θερμοκρασίας.<sup>5,6</sup>

## 1.2 Βασικά στοιχεία πειράματος

Σχήμα 1.1: Τυπική πειραματική διάταξη φασματοσκοπίας ιοντικής ευκινησίας ασύμμετρου πεδίου (FAIMS).\*



Μία τυπική συσκευή, όπως αυτή που φαίνεται στο Σχήμα 1.1, αποτελείται από τρία βασικά τμήματα: την πηγή των ιόντων, τον σωλήνα όδευσης και τον ανιχνευτή. Έπειτα από την παραγωγή των ιόντων από την πηγή αυτά προωθούνται εντός του σωλήνα όδευσης σε παλμούς με την βοήθεια ενός, διαφράγματος-θύρας. Εισερχόμενα στο σωλήνα τα ιόντα κινούνται υπό την επίδραση του ομοιόμορφου ηλεκτρικού πεδίου, το οποίο τα επιταχύνει προς τον ανιχνευτή. Καθώς τα ιόντα προχωρούν εντός του αερίου, συμμετέχουν

\* Pacific Northwest National Laboratory, U.S. Department of Energy.

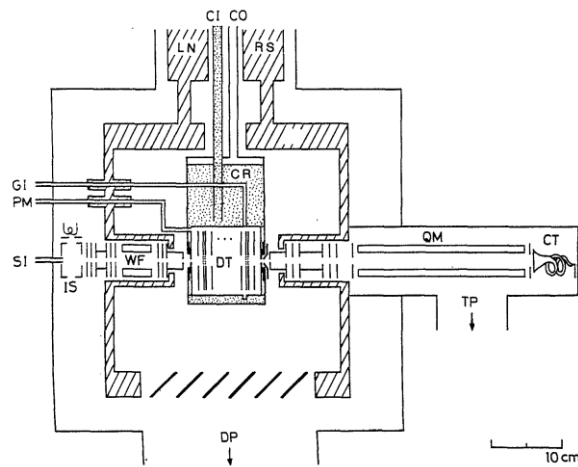
σε ένα πλήθος κρούσεων, που παρακωλύουν την κίνησή τους προς τον ανιχνευτή· το φέρον αέριο εντός του σωλήνα βρίσκεται σε σταθερή πίεση, που συνήθως κυμαίνεται από  $2.5 \cdot 10^{-2}$  Torr έως 760 Torr για διατάξεις χαμηλής πυκνότητας. Όσο μεγαλύτερο είναι ένα ιόν, τόσο μεγαλύτερη θα είναι η ενεργός διατομή των κρουσών του, επιβραδυνόμενο από αυτές τελικά κατά μεγαλύτερο ποσοστό από ό,τι τα μικρότερα ιόντα.

Στο τέλος της πορείας των ιόντων εντός του σωλήνα όδευσης λαμβάνεται φάσμα των χρόνων έκλουσης των ιόντων συνήθως μέσω ενός φασματογράφου μάζας. Καθώς τα ιόντα εισέρχονται εντός του σωλήνα ανά τακτά χρονικά διαστήματα (παλμούς) γίνονται επανειλημμένες μετρήσεις και από τα φάσματα των χρόνων άφιξης των ιόντων στον ανιχνευτή, προκύπτει η μέση ταχύτητα όδευσης των ιόντων.

Η ταχύτητα όδευσης ( $v_d, \text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ) υπολογίζεται μέσω της Σχέσης  $v_d = l/t_d$ , όπου  $l$  το μήκος του σωλήνα όδευσης σε cm και  $t_d$  ο χρόνος έκλουσης. Η ευκινησία ( $K, \text{cm}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$ ) υπολογίζεται μέσω της μέσης ταχύτητας από τη Σχέση  $K = v_d/E$ , όπου  $E, \text{Vcm}^{-1}$ , η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου. Παρατηρήσεις πάνω σε μετρήσεις ιοντικής ευκινησίας οδήγησαν στην διαπίστωση ότι σε εντάσεις πεδίου έως  $100 \cdot 10^{-17} \text{Vcm}^2$  το μέγεθος της ευκινησίας βρέθηκε να είναι ανάλογο του λόγου  $E/N$ , όπου  $E$  η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου και  $N$  ο αριθμός των σωματιδίων του φέροντος αερίου, αριθμική πυκνότητα. Συνεπώς για τέτοιες περιοχές η ευκινησία εκφράζεται συναρτήσει της μεταβλητής  $E/N$ , οι μονάδες της μεταβλητής είναι τα Townsed (Td), όπου  $1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{Vcm}^2$ .

Ειδικές διατάξεις για πειράματα χαμηλής θερμοκρασίας<sup>7</sup> απαιτούνται ώστε να προσαρμοστεί το σύστημα ψύξης, Σχήμα 1.2. Για την επίτευξη και διατήρηση των ιδιαίτερα χαμηλών θερμοκρασιών ο σωλήνας όδευσης των ιόντων περιβάλλεται από υγρό He. Το υγρό He βρίσκεται στα διάκενα των τοίχων του σωλήνα στο κυλινδρικό μέρος και σε επαφή με τις πλάκες

έμπροσθεν και όπισθεν αυτού· όλη η διάταξη περιβάλλεται από δεξαμενή υγρού αζώτου.



Σχήμα 1.2: Διάταξη για πειράματα ιοντικής ευκινησίας σε χαμηλές θερμοκρασίες\*.<sup>8</sup>

Οι πειραματικά μετρήσιμοι συντελεστές, που περιγράφουν τα φαινόμενα μεταφοράς, συγκρίνονται με θεωρητικά αποτελέσματα από την αναλυτική θεωρία με την χρήση στοχαστικών μεθόδων.<sup>8</sup> Οι μέθοδοι της αναλυτικής θεωρίας και της μοριακής δυναμικής θα αναπτυχθούν στο 2ο και 3ο Κεφάλαιο αντίστοιχα. Παρακάτω παρουσιάζονται οι φαινομενολογικοί νόμοι για τον υπολογισμό των μεταφορικών ιδιοτήτων, όσο και τα πορίσματα της αναλυτικής θεωρίας.

\* Στο Σχήμα όπου SI, πηγή εισόδου αερίου, IS, πηγή ιόντων, WF, φίλτρο Wien, DT, σωλήνας όδευσης; QM, τετραπολικός φασματογράφος μάζας, CT, ειδικό κανάλι ροής ηλεκτρονίων, GI, εισαγωγή φέροντος αερίου, PM, μανόμετρο, CR, δεξαμενή θερμότητας υγρού He, CI, εισαγωγή υγρού He, CO, εξαγωγή υγρού He, LN και RS, δεξαμενή υγρού αζώτου και προστασία ακτινοβολίας, DP και TM, αντλίες.

### 1.3 Ιοντική ευκινησία και διάχυση

Σε ένα σύστημα εκτός ισορροπίας μπορεί να εμφανίζεται ροή ενέργειας με τη μορφή θερμότητας, ηλεκτρικού φορτίου, μάζας ή ορμής. Πολλές φορές μπορεί να λαμβάνει χώρα σύγχρονη ροή δύο ή και παραπάνω ποσοτήτων, όπως σύγχρονη ροή ηλεκτρικού φορτίου και μάζας. Για κάθε ένα από τα φαινόμενα μεταφοράς έχουν εξαχθεί φαινομενολογικοί νόμοι, που τα περιγράφουν. Έτσι έχουμε το νόμο της διάχυσης του Fick, για την μεταφορά μάζας, το νόμο του Ohm, για τη μεταφορά φορτίου, τον νόμο του Fourier, για την μεταφορά θερμότητας, και το νόμο του Poiseuille, για την μεταφορά ορμής. Εδώ θα παρουσιαστούν οι υπολογισμοί των μεταφορικών ιδιοτήτων, κύριως για τις ιδιότητες της ευκινησίας και της διάχυσης για την μεταφορά ιόντων εντός αερίου υπό την επίδραση ηλεκτροστατικού πεδίου, πειράματα σε σωλήνες όδευσης.

Τα φαινόμενα, που λαμβάνουν χώρα εντός του σωλήνα όδευσης έχουν ως εξής: Τα ιόντα εισέρχονται εντός του σωλήνα όδευσης με τη μορφή νέφους, το νέφος των ιόντων επιταχύνεται παράλληλα με το εφαρμοζόμενο πεδίο και ταυτόχρονα διαχέεται εντός του φέροντος αερίου σύμφωνα με το φαινόμενο της διάχυσης και προς τις τρεις κατευθύνσεις. Οι δύο αυτές διαφορετικές ιδιότητες περιγράφονται η μόν πρώτη μέσω του μεγέθους της ευκινησία και η δε δεύτερη μέσω του συντελεστή διάχυσης.

#### Ευκινησία

Κατά την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου σε φέρον αέριο παρουσία ιόντων στην διεύθυνση της εντάσεως του πεδίου παρατηρείται ροή ιόντων και αυτή εκφράζεται μέσω του μεγέθους της ιοντικής ευκινησίας,  $K$ . Η Σχέση της ιοντικής ευκινησίας με τη **μέση ταχύτητα όδευσης** των ιόντων, για χαμηλής έντασης ομογενή πεδία δίδεται από το νόμο του Ohm, Σχέση (1.3.1),

$$K = \frac{v_d}{E} , \quad (1.3.1)$$

όπου  $v_d$  , η μέση ταχύτητα των ιόντων και  $E$  , η ένταση του πεδίου. Η ιοντική ευκινησία είναι βαθμωτό μέγεθος και είναι ευθέως ανάλογη της μέσης ταχύτητας των ιόντων. Η οριακή ταχύτητα ή ταχύτητα όδευσης,  $v_d$  , αναφέρεται στο κέντρο μάζας του νέφους των ιόντων, όπως αυτό διοχετεύεται εντός του αερίου από την πηγή. Η τιμή της προκύπτει τόσο από τις επιταχύνσεις των ιόντων, λόγω του πεδίου, όσο και από την επιβράδυνση, που υφίστανται τα ιόντα λόγω των κρούσεων με τα μόρια του φέροντος αερίου. Η ροή,  $J_m$  , λόγω της επίδρασης του πεδίο δίδεται από, τη σχέση

$$J_m = n \cdot v_d = n \cdot KE , \quad (1.3.2)$$

όπου  $n$  η συγκέντρωση του φέροντος αερίου.

### Διάχυση

Όταν ένα σύνολο ιόντων εντός αερίου σταθερής και ομοιόμορφης θερμοκρασίας και ολικής πίεσης διασκορπίζεται ελεύθερα εντός του αερίου δημιουργείται ροή ιόντων από περιοχές υψηλής συγκέντρωσης σε περιοχές χαμηλής συγκέντρωσης. Κάθε διαβάθμιση της σχετικής συγκέντρωσης των δύο υλικών οδηγεί σε μία χωροταξική αναδιάταξη, με σκοπό την ισορροπία σε μία ομοιόμορφη κατανομή του ενός εντός του άλλου.

Η ροή,  $J_D$  , λόγω της διάχυσης των ιόντων εκφράζεται ως ο αριθμός των ιόντων, που διαπερνούν κάθετα μοναδιαία επιφάνεια στην μονάδα του χρόνου. Για χαμηλές βαθμίδες συγκέντρωσης,  $n$  , όπου ισχύει ο νόμος διάχυσης του Fick,<sup>9</sup> έχουμε ότι

$$J_D = -D \cdot \vec{\nabla} n , \quad (1.3.3)$$

όπου  $\vec{\nabla} n$  η βαθμίδα συγκέντρωσης και  $D$  ο συντελεστή διάχυσης. Ο συντελεστής διάχυσης αποτελεί τη σταθερά αναλογίας και για μηδενικό πεδίο είναι βαθμωτό μέγεθος. Το αρνητικό πρόσημο δηλώνει ότι η ροή



λαμβάνει χώρα προς την κατεύθυνση περιοχών μικρότερης συγκέντρωσης και η σταθερά  $D$  εξαρτάται από τις αλληλεπιδράσεις ιόντος-αερίου.

Στην περίπτωση εφαρμογής μεγαλύτερου μη μηδενικού πεδίου οι συνιστώσες της διάχυσης διαφοροποιούνται και ο συνολικός συντελεστής της διάχυσης γίνεται τανυστής 2ας τάξεως. Με τη συνήθη συνθήκη το πεδίο να θεωρείται παράλληλο ως προς τον άξονα  $z$ , ο τελεστής της διάχυσης στην περίπτωση μη μηδενικού πεδίου φαίνεται στη Σχέση (1.3.4).

$$\tilde{D} = \begin{vmatrix} D_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & D_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & D_{\parallel} \end{vmatrix}, \quad (1.3.4)$$

όπου  $D_{\parallel}$  και  $D_{\perp}$ , οι παράλληλες ή η κάθετη στο πεδίο συνιστώσα του συντελεστή διάχυσης.

Η **συνολική ροή**, που αποτελεί το σύνολο της ροής λόγω πεδίου και της ροής λόγω διάχυσης,

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_m + \mathbf{J}_D$$

$$\mathbf{J} = n \cdot \mathbf{v}_d - D \cdot \vec{\nabla} n, \quad (1.3.5)$$

εκφράζεται τελικώς με την μορφή πινάκων :

$$\mathbf{J} = \begin{vmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{vmatrix} = n \cdot \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ v_d \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} D_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & D_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & D_{\parallel} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \partial/\partial x \\ \partial/\partial y \\ \partial/\partial z \end{vmatrix} n, \quad (1.3.6)$$

Ισοδύναμα,

$$\begin{aligned} J_x &= -D_T \cdot \partial n / \partial x \\ J_y &= -D_T \cdot \partial n / \partial y \\ J_z &= n v_d - D_L \cdot \partial n / \partial z \end{aligned} \quad (1.3.7)$$

Κάτω από την περίπτωση ασθενούς πεδίου και μηδενικής ροής προκύπτει μία Σχέση ανάμεσα στην ευκινησία και τη διάχυση, γνωστή ως Σχέση Nerst-Townsend-Einstein, Σχέση (1.3.10), η οποία ισχύει για αραιά και

πυκνά αέρια, υγρά και ιστροπικά στερεά. Αν λοιπόν, στην Σχέση (1.3.5), θέσουμε όπου  $\mathbf{J} = 0$ , από μία εκθετική κατανομή τύπου Boltzmann

$$n = n_0 \exp(+eE \cdot r/kT), \quad (1.3.8)$$

με παραγωγή η βαθμίδα συγκέντρωσης,  $\vec{\nabla}n$ , δίδεται από τη Σχέση

$$\frac{1}{n} \vec{\nabla}n = \frac{e}{kT} \mathbf{E}. \quad (1.3.9)$$

Αντικαθιστώντας στην (1.3.5) την (1.3.9) λαμβανεται η Σχέση

$$K = eD/kT \quad (1.3.10)$$

Στην Σχέση (1.3.10) βλέπουμε την αναλογία της ευκινησίας με τον συντελεστή διάχυσης. Γεγονός που επιβεβαιώνεται από πειραματικές μετρήσεις, με την ευκινησία και τον συντελεστή διάχυσης να διατηρούνται σταθερά για πεδία έως και 15-20Td, μονάδα που εκφράζει την ένταση του πεδίου προς τον αριθμό σωματιδίων,  $E/N$ .

Ανάλογο της Σχέσης (1.3.10) προκύπτει και από την αναλυτική θεωρία για διάφορες τιμές πεδίου, Σχέσεις (1.3.11)

$$D_{\perp} \approx \frac{k_B T_{\perp}}{q_i} K \quad (1.3.11.α)$$

$$D_{\parallel} \approx \frac{k_B T_{\parallel}}{q_i} K \left( 1 + \frac{d \ln K}{d \ln (E/N)} \right), \quad (1.3.11.β)$$

όπου

$$\begin{aligned} k_B T_{\perp} &= k_B T + \zeta_{\perp} u_d^2, \\ k_B T_{\parallel} &= k_B T + \zeta_{\parallel} u_d^2. \end{aligned} \quad (1.3.12)$$

με  $\zeta_{\perp}, \zeta_{\parallel}$  συντελεστές, που εξαρτώνται από την μάζα των ιόντων και των ουδετέρων. Τα παραπάνω αποτελούν αποτελέσματα της θεωρίας δύο θερμοκρασιών και διαχωρίζουν τον συντελεστή διάχυσης σε δύο συνιστώσες ως προς το πεδίο. Τα ευρήματα αυτά αρχικώς εισήχθησαν από τον Wannier,<sup>10</sup> για την περίπτωση του απλού μοντέλου Maxwell, σταθερή συχνότητα κρούσεων, και έπειτα μέσω της αναλυτικής θεωρίας εξήχθησαν και για μοριακά συστήματα.<sup>11</sup>

## 1.4 Χαρακτηριστικές μεταβλητές

### 1.4.1 Ανηγγμένη ευκινησία

Για να επιτευχθεί η σύγκριση δεδομένων από μετρήσεις σε διαφορετικές συνθήκες πίεσης του φέροντος αερίου, η ιοντική ευκινησία έχει καθιερωθεί να εκφράζεται με την ανηγμένη της μορφή. Η ανηγμένη ευκινησία αντιστοιχεί σε κανονικές συνθήκες, στην πυκνότητα αερίου,  $N_0 = 2.686763 \times 10^{25} m^{-3}$ , την πυκνότητα του ιδανικού αερίου σε θερμοκρασία 273.15 K και σε πίεση 101.325kPa. Η ανηγμένη ευκινησία,  $K_0$ , είναι ο λόγος της μετρούμενης ευκινησίας επί τον πραγματικό αριθμό πυκνότητας,  $N$ , προς την πυκνότητα,  $N_0$ .

$$K_0 = \frac{NK}{N_0} = K \left( \frac{273.15K}{T} \right) \left( \frac{P}{101325Pa} \right) \quad (1.4.1)$$

Η ανηγμένη ευκινησία εξακολουθεί να αναφέρεται στην εκάστοτε θερμοκρασία του αερίου,  $T$ , και την αναλογία πεδίου πυκνότητας,  $E/N$ . Η ανηγμένη ευκινησία μπορεί να υπολογιστεί άμεσα από τη μέση ταχύτητα ολίσθησης των ιόντων και την  $E/N$  από τη Σχέση (1.4.2),

$$K_0 = \frac{1}{N_0} \frac{v_d}{(E/N)}. \quad (1.4.2)$$

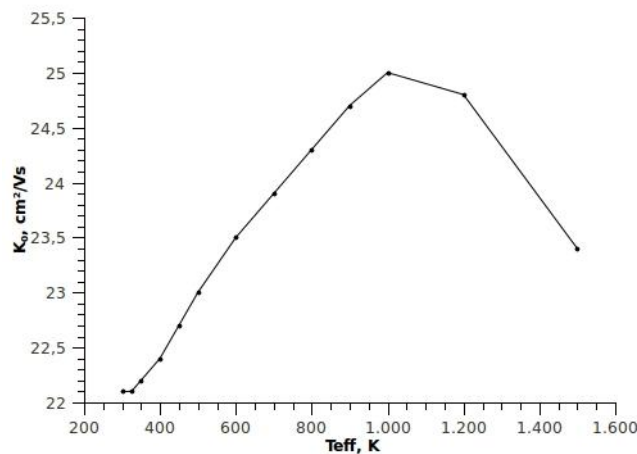
Η  $K_0$  εκφράζεται σε μονάδες  $10^{-4} cm^2/Vs$ , η  $v_d$  σε m/s και  $E/N$  σε  $10^{-17} Vcm^2$  ή σε Townsed (Td).

### 1.4.2 Ενεργός θερμοκρασία

Ο ορισμός της ενεργού θερμοκρασίας προέκυψε μέσα από την αναλυτική θεωρία για υψηλά πεδία και χαμηλές πυκνότητες (two temperature treatment). Η μέση κινητική ενέργεια των ιόντων εκφράζεται ως το άθροισμα της θερμικής ενέργειας, λόγω των ουδετέρων, και της ενέργειας, που προσφέρει το ηλεκτροστατικό πεδίο στο ιόν. Τα ιόντα, λοιπόν, έχουν διαφορετική θερμοκρασία από την θερμοκρασία του φέροντος αερίου και η θερμοκρασία αυτή καλείται ενεργός θερμοκρασία,  $T_{eff}$ .

$$T_{eff} = T_g + \frac{1}{3k_B} M v_d^2 (1 + \beta) , \quad (1.4.3)$$

με  $k_B$  τη σταθερά Boltzmann,  $T_g$  τη θερμοκρασία του φέροντος αερίου,  $M$  τη μάζα του ιόντος,  $v_d$  τη μέση ταχύτητα όδευσης και  $\beta$  διορθωτικός συντελεστής που αποδίδεται στην αναλογία μάζας ιόντος ουδετέρου. Πειραματικές μετρήσεις ιοντικής ευκινησίας  $O^+$  σε αέριο He συναρτήσει της ενεργού θερμοκρασίας παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.3.



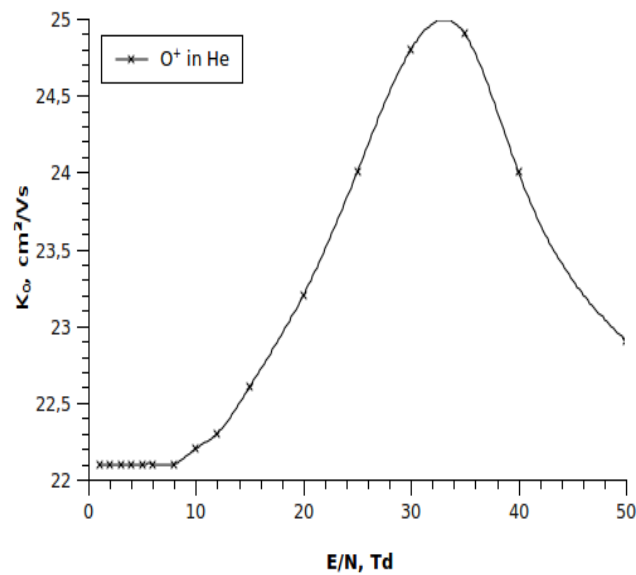
Σχήμα 1.3 : Πειραματικές μετρήσεις ανηγμένης ευκινησίας προς ενεργό θερμοκρασία για  $O^+$  σε He στους 298K.<sup>10</sup>

### 1.5 Εξάρτηση από την ισχύ του πεδίου, μεταβλητή $E/N$

Τόσο η ευκινησία,  $K$ , όσο και η διάχυση,  $D$ , σε αραιά αέρια καθορίζονται από την συχνότητα των κρούσεων ανά δύο ιόντος-αερίου,  $Z_{i-g}$ . Η συχνότητα των κρούσεων εκφράζεται μέσω της μέσης ελεύθερης διαδρομής του ιόντος εντός του αερίου,  $l$ , είναι αντιστρόφως ανάλογη αυτής, όπως προκύπτει από την κινητική θεωρία, Σχέση (1.5.1), και ευθέως ανάλογη της αριθμητικής πυκνότητας,  $N$ .

$$l = \frac{\bar{v}}{Z_A} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 N}, \quad (1.5.1)$$

όπου  $\sigma$  η ενεργός διατομή, δηλαδή τα δύο μεγέθη  $K$  και  $D$  είναι αντιστόφως ανάλογα της αριθμητικής πυκνότητας. Όπως φαίνεται μέσα από την Σχέση (1.5.1) η μέση ελεύθερη διαδρομή είναι ευθέως ανάλογη της μέσης ταχύτητας του ιόντος και της έντασης του πεδίου κατ' επέκταση. Το πεδίο λοιπόν έχει αντίστροφη επίδραση στην συχνότητα των κρούσεων και επομένως στα μεγέθη της ιοντικής ευκινησίας και της διάχυσης από ότι η αριθμητική πυκνότητα. Δηλαδή μία αύξηση στο πεδίο ισοσταθμίζει μία ελάττωση της συχνότητας των κρούσεων λόγω μείωσης της πυκνότητας του αερίου. Για το λόγο αυτό οι δύο παράμετροι για χαμηλές τιμές αριθμητικής πυκνότητας συζεύγνυνται και οι ιδιότητες μεταφοράς εκφράζονται μέσω του λόγου τους. Από ένα όριο πυκνότητας και πάνω αυτή η συσχέτιση παύει να υφίσταται και τα μεγέθη θα πρέπει να προκύπτουν ως συναρτήση και των δύο παραμέτρων ανεξάρτητα. Ενδεικτικά η εξάρτηση της ευκινησίας από τον λόγο  $E/N$  παρουσιάζεται για πειραματικές μετρήσεις  $O^+$  σε αέριο He στους 568 K στο Σχήμα 1.4.



Σχήμα 1.4 : Διάγραμμα ανηγμένης ευκινησίας συναρτήσει του λόγου  $E/N$  για  $O^+$  σε  $He$  στους 568K.<sup>12</sup>

Διερευνώντας το Σχήμα 1.4, στα όρια του χαμηλού πεδίου η ευκινησία διατηρείται σταθερή, ενώ αυξάνοντας το πεδίο η ευκινησία αρχίζει να αυξάνει φτάνοντας σε ένα μέγιστο. Η διατήρηση της ιοντικής ευκινησίας σταθερής στα όρια του χαμηλού πεδίου οφείλεται στο γεγονός ότι η κατανομή ταχυτήτων λόγω της μικρής προσφοράς ενέργειας από το πεδίο διατηρείται σε μία κατάσταση κοντά στην ισορροπία. Η θερμική ενέργεια των ουδετέρων, από την άλλη, είναι της αντίστοιχης τάξης μεγέθους κάτι που παύει καθώς το πεδίο αυξάνει περαιτέρω. Το μέγιστο της ιοντικής ευκινησίας που προκύπτει εξαρτάται από τις αλληλεπιδράσεις ιόντος-αερίου και συγκεκριμένα από την περιοχή του ελαχίστου της καμπύλης δυναμικής ενέργειας.

## 1.6 Εξάρτηση από τη θερμοκρασία

### 1.6.1 Ενεργός διατομή

Η συχνότητα των κρούσεων ανάμεσα στα επιταχυνόμενα ιόντα και τα μόρια του φέροντος αερίου, και συνεπώς η επίδρασή τους στην ταχύτητα όδευσης έχει να κάνει με την γεωμετρία του ζεύγους ιόντος-αερίου (ενεργές διατομές κρούσης). Για την περίπτωση μονοατομικών αερίων η ενεργός διατομή καθορίζεται κύρια από την γεωμετρία του ιόντος. Άλλος ένας παράγοντας που επηρεάζει τη συχνότητα κρούσεων στην περίπτωση μονοατομικού αερίου, αλλά και ιόντος είναι η αναλογία μάζας ιόντος και φέροντος αερίου. Θεωρητική πρόβλεψη της ευκινησίας είναι δυνατή μέσα από τον υπολογισμό του μέσου ολοκληρώματος κρούσης, που είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας, Σχέση (1.6.1).

$$K = \frac{3q}{8N} \left( \frac{\pi}{2\mu k_B T_g} \right)^{1/2} \frac{1+\alpha}{\Omega_{avg}^{(1,1)}(T_g)}, \quad \mu = \frac{mM}{m+M} \quad (1.6.1)$$

όπου  $K$  είναι η ευκινησία του ιόντος,  $\mu$  η ανηγμένη μάζα του συστήματος ιόντος-αερίου,  $q$  το φορτίο του ιόντος,  $k_B$  η σταθερά του Boltzmann,  $T_g$  η θερμοκρασία του αερίου,  $N$  ο αριθμός πυκνότητας του αερίου. Ο όρος  $\Omega_{avg}^{(1,1)}$  αποτελεί το μέσο ολοκλήρωμα κρούσης και καθορίζει την ευκινησία κάτω από δεδομένες συνθήκες πειράματος, θερμοκρασίας και φέροντος αερίου (βλέπε Σχέση (1.6.2)).

Η Σχέση (1.6.1) προκύπτει τόσο από την αναλυτική θεωρία υπό την προσέγγιση κοινής θερμοκρασίας ιόντων και φέροντος αερίου (one temperature theory), όσο και από την επίλυση της κινητικής εξίσωσης Boltzmann μέσω της μεθόδου των Chapman-Enskog, αφού η τελευταία αποτελεί ειδική περίπτωση της πρώτης. Υπό την προσέγγιση της κλασικής κινητικής θεωρίας, όπου έχει ισχύ για χαμηλές τιμές  $E/N$  ο όρος υψηλής

τάξης  $\alpha$  παραλείπεται. Για την περίπτωση του χειρισμού με δύο θερμοκρασίες ιόντος και φέροντος αερίου η θερμοκρασία,  $T_g$ , στην Σχέση (1.6.1) αντικαθίσταται από την ενεργό θερμοκρασία,  $T_{eff}$  και ο όρος  $\alpha$  λαμβάνεται υπόψη για υψηλά πεδία. Το μέσο ολοκλήρωμα κρούσης, παρέχεται από την Σχέση (1.6.2) όπως αυτή προκύπτει από την θεωρία των κρούσεων\*.

$$\Omega_{avg}^{(1,1)}(T) = \frac{1}{2}(k_B T)^{-3} \int_0^\infty \varepsilon^2 Q^{(1)}(\varepsilon) \exp\left(-\varepsilon/k_B T\right) \quad (1.6.2)$$

όπου  $Q^{(1)}(\varepsilon)$  η μέση ενεργός διατομή κρούσης

$$Q^{(1)}(\varepsilon) = 2\pi \int_0^\infty [1 - \cos\theta(b, \varepsilon)] b db \quad (1.6.3)$$

με  $\theta(b, \varepsilon)$  τη γωνία σκέδασης,

$$\theta(b, \varepsilon) = \pi - 2b \int_{r_0}^\infty \left[ 1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{V(r)}{\varepsilon} \right]^{-1/2} \frac{dr}{r^2}, \quad (1.6.4)$$

όπου  $b$  η παράμετρος κρούσης (impact factor),  $V(r)$  το δυναμικό αλληλεπίδρασης και  $\varepsilon$  η σχετική ταχύτητα των σωματιδίων.<sup>13</sup> Όλη η πληροφορία των διαμοριακών κρούσεων μπορεί να περιγραφεί αποκλειστικά μέσω του μέσου ολοκληρώματος κρούσης, με την παράληψη του όρου  $\alpha$  στην Σχέση (1.6.1). Ο θεωρητικός υπολογισμός της ιοντικής ευκινησίας μέσω των ολοκληρωμάτων κρούσης βρίσκει εφαρμογή σε προσομοιώσεις Monte Carlo, είτε για τη μελέτη των γεωμετρικών χαρακτηριστικών,<sup>14</sup> είτε για την επιβεβαίωση της θεωρίας.<sup>8</sup>

\* Η σχέση (1.6.2) εκφράζει το μέσο ολοκλήρωμα κρούσεων για περιπτώσεις ασθενούς πεδίου.



### 1.6.2 Ιοντική ευκινησία σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες

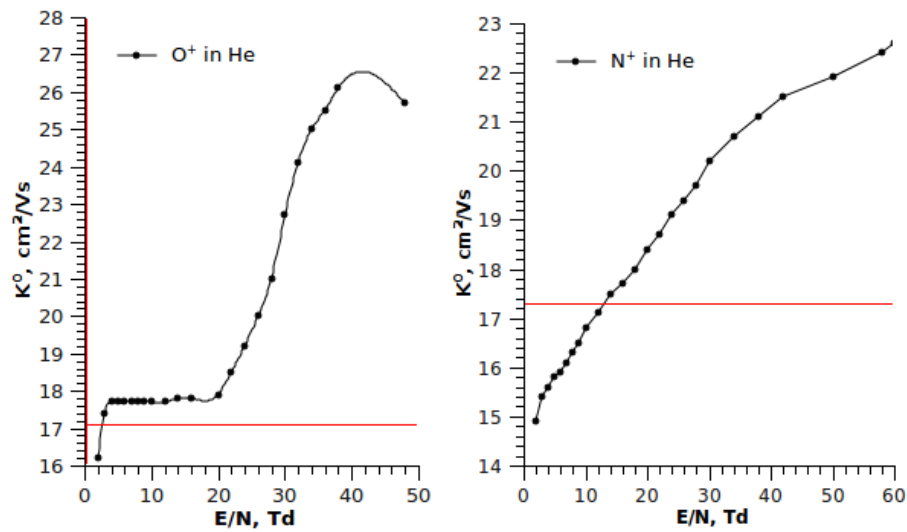
Από την Σχέση (1.6.1) ότι η εξάρτηση της  $K$ , σε χαμηλά πεδία, από την θερμοκρασία εκφράζεται μέσω της ενεργού διατομής των κρούσεων και συγκεκριμένα από έναν όρο  $T^{1/2}\Omega_{avg}^{(1,1)}(T)$ . Στην οριακή περίπτωση  $E/N \rightarrow 0$  και  $T_g \rightarrow 0$  η Σχέση ευκινησίας θερμοκρασίας επηρεάζεται εντονότερα από τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις ιόντος αερίου. Η κύρια συνεισφορά στο διαμοριακό δυναμικό αλληλεπίδρασης,  $V(r)$ , ιόντος-αερίου στα όρια αυτά, για αέριο, που δεν εμφανίζει διπολική ή τετραπολική ηλεκτρική ροπή, παρέχεται από δυνάμεις επαγόμενου διπόλου και εκφράζονται μέσω ενός όρου της διαπυρινικής απόστασης  $r^{-4}$  και της πολωσιμότητας  $a_d$  σε  $\text{\AA}^3$  του ουδέτερου αερίου.

$$V(r) = -\frac{ea_d}{2r^4} \quad (1.6.5)$$

Η Σχέση (1.6.5) και η συσχέτιση της ευκινησίας και του διαμοριακού δυναμικού στα όρια  $E/N \rightarrow 0$  και  $T \rightarrow 0$  προτάθηκαν πρώτα από τον Langevin το 1905<sup>15</sup>. Η οριακή τιμή την οποία προσεγγίζει η ιοντική ευκινησία σε χαμηλές θερμοκρασίες, προσδιορίστηκε με ακρίβεια<sup>16</sup> μέσω της αναλυτικής θεωρίας και δίδεται από τη

$$K_{pol} = K_0(E/N \rightarrow 0, T \rightarrow 0) = \frac{13.853}{(a_d \mu)^{1/2}} \text{cm}^2 / V \cdot s \quad (1.6.6)$$

Σύμφωνα λοιπόν με την θεωρία θα πρέπει κάθε μετρούμενη ευκινησία ιόντος στα όρια  $E/N \rightarrow 0$  και  $T \rightarrow 0$  να προσεγγίζει την χαρακτηριστική για το εκάστοτε ζεύγος ιόντος –ουδέτερου τιμή  $K_{pol}$ . Στα μέσα της δεκαετίας του '90 ερευνητές από το μητροπολιτικό πανεπιστήμιο του Τόκιο σε μελέτες τους για το σύστημα του  $O^+$  και  $N^+$  σε He,<sup>17</sup> όπως και για άλλα συστήματα ανοιχτής στοιβάδας, παρατήρησαν πτώση της ιοντικής ευκινησίας κάτω από το όριο της πολωσιμότητας, Σχήμα 1.5, όπως αυτό ορίζεται από την Σχέση (1.6.6).

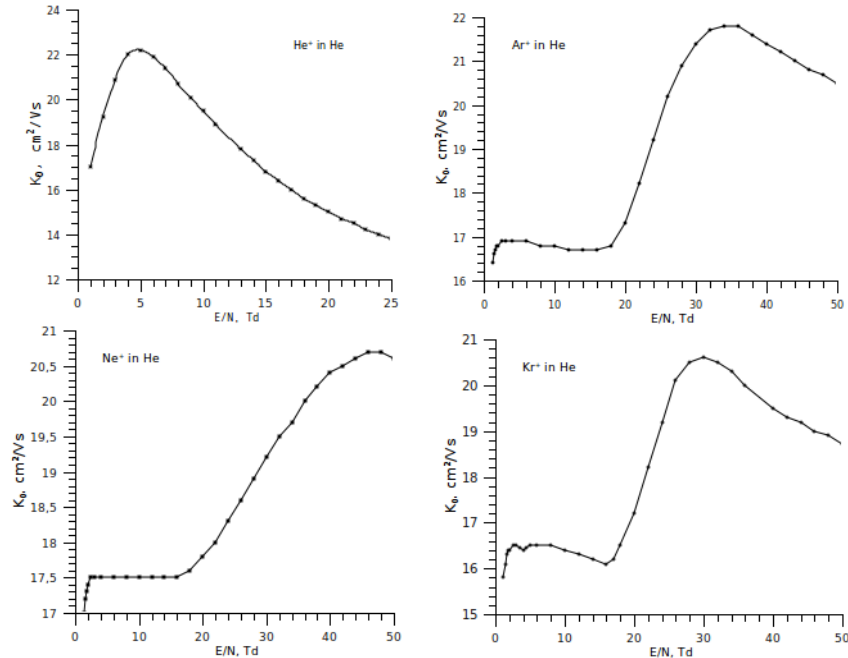


Σχήμα 1.5 : Πειραματικές μετρήσεις ιοντικής ευκινησίας ως συνάρτηση του πεδίου για  $O^+$  και  $N^+$  σε He, 4.35K (οι οριζόντιες γραμμές δείχνουν το όριο πολωσιμότητας,  $K_{pol}$ , 17.1 και  $17.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  αντίστοιχα).

Το φαινόμενο έχει παρατηρηθεί και σε περιπτώσεις διατομικών μορίων όπως  $CO^+$ ,  $N_2^+$ ,  $O_2^+$ , κ.α.<sup>18</sup> Σε αυτές τις περιπτώσεις η επεξήγηση που έχει δοθεί αναφέρεται στην υπόθεση ότι το ιόν αναλώνεται σε περιστροφικές διεγέρσεις καθυστερώντας τελικά την έξοδό του προς τον ανιχνευτή. Σε άλλες περιπτώσεις, όπως στην καθυστέρηση του ιόντος  $He^+$  σε He έναντι των άλλων ευγενών αερίων στο αυτό αέριο, Σχήμα 1.5, έχει δοθεί η ερμηνεία των κρούσεων ανά τρία άτομα και της υποψίας σχηματισμού συσσωμάτων του αερίου κάτι που τελικώς αποκλείεται από τους ίδιους ερευνητές λόγω των πολύ χαμηλών συνθηκών πίεσης και του πειραματικού προσδιορισμού της μάζας των εξερχομένων ιόντων. Θεωρητικές μελέτες με την χρήση της κινητικής εξίσωσης Boltzmann για το σύστημα  $He^+$  σε He απέδωσαν τα πειραματικά αποτελέσματα και την ελάττωση της ευκινησίας με σχετική ακρίβεια, σφάλμα έως και 4%, προβλέποντας και περαιτέρω μία μεγαλύτερη πτώση σε ακόμα μικρότερες θερμοκρασίες των 2K.<sup>19</sup>

Μελέτες για τυχόν ύπαρξη κβαντικών φαινομένων που να προκαλούν αυτήν την πτώση της ιοντικής ευκινησίας πραγματοποιήθηκαν για ιόντα Ar

σε αέριο He. Μέσα από λεπτομερή μελέτη θεωρητικών υπολογισμών της κλασικής και κβαντικής ενεργού διατομής,<sup>20</sup> απορρίφθηκε μία τέτοια υπόθεση.



Σχήμα 1.6: Πειραματικές μετρήσεις ιοντικής ευκινησίας ως συνάρτηση του πεδίου σε He για ιόντα ευγενών αερίων στους 4.35K.<sup>7</sup>

Η περίπτωση εγκλωβισμού των ιόντων σε έναν συντονισμό τύπου Feshbach λόγω του ανισοτροπικού δυναμικού για τις περιπτώσεις των διατομικών μορίων έχει επίσης συζητηθεί και μελετηθεί<sup>17γ</sup> μέσα από ποσοτική μελέτη της ενεργού διατομής της σκέδασης. Μέχρι στιγμής μια σαφής ερμηνεία του φαινομένου απουσιάζει από την διεθνή βιβλιογραφία., ενδείξεις υπάρχουν στην πιθανή εξάρτηση του φαινομένου από τις συνθήκες πίεσης οδηγώντας στον σχηματισμό διμερών He.<sup>21</sup>



# Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup>

## Θεωρητική ερμηνεία

### 2.1 Εισαγωγή

Η εξέλιξη και η πλήρης ανάπτυξη της κινητικής θεωρίας στο επίπεδο της στατιστικής μηχανικής ήρθε από την προσφορά των J.C.Maxwell, L.Boltzmann και J.W.Gibbs<sup>22</sup> τον 19<sup>ο</sup> αιώνα με τη χρήση της κλασικής μηχανικής και τη θεώρηση του Hamilton. Η κινητική θεωρία επιτυγχάνει την πλήρη περιγραφή συστημάτων εντός ισορροπίας και σε αραιά αέρια μέσω της εξίσωσης του Boltzmann δύναται να υπολογισθούν οι συντελεστές των φαινόμενων μεταφοράς για καταστάσεις υπό την επίδραση εξωτερικής δύναμης.

Στο πρώτο μέρος του κεφαλαίου παρουσιάζεται μία εισαγωγή στην κινητική θεωρία, όπου εκτίθεται πως προέκυψε η κινητική εξίσωση Boltzmann, **Υποκεφάλαιο 3.2**. Στο **Υποκεφάλαιο 3.3**, και πώς γίνεται χρήση της για εκτός ισορροπίας καταστάσεις, προσεγγιστικά μοντέλα για συστήματα υπό την επίδραση ομογενούς ηλεκτροστατικού πεδίου. Στο τέλος του πρώτου μέρους θα παρουσιαστεί η αναλυτική μέθοδος επίλυσης της για την εξαγωγή των συντελεστών μεταφοράς, για συστήματα ιόντων υπό την επίδραση ηλεκτροστατικού πεδίου.

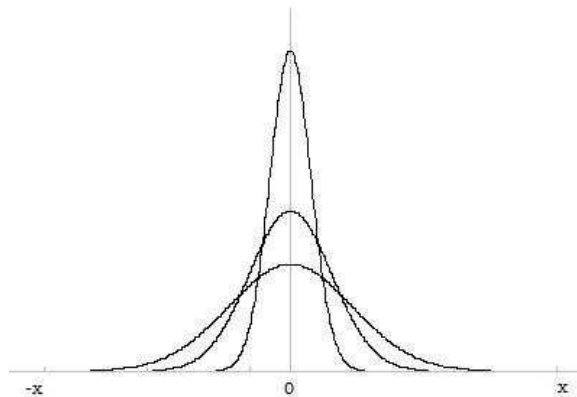
### 2.2 Κινητική θεωρία

Οι Maxwell, Boltzmann και Gibbs εργάστηκαν για την ανάπτυξη μιας κινητικής θεωρίας και θεωρίας των κρούσεων και τελικώς της Στατιστικής Μηχανικής στο δεύτερο μισό του 19<sup>ου</sup> αιώνα. Από τις εργασίες του Maxwell<sup>23</sup> και τη συνεισφορά του Boltzmann σε αυτές προέκυψε η συνάρτηση της κατανομής των μοριακών ταχυτήτων ενός αερίου στην ισορροπία. Από τις εργασίες του Boltzmann<sup>24</sup> σκιαγραφήθηκε η έννοια της

πιθανότητας των καταστάσεων καθώς και η έννοια των στατιστικών μηχανικών συνόλων, η οποία με τις παρατηρήσεις και επεκτάσεις του Gibbs αναπτύχθηκε τελικά στη σημερινή εικόνα για την θεωρία των στατιστικών συνόλων κάτω από την ιδέα του χώρου φάσεων.

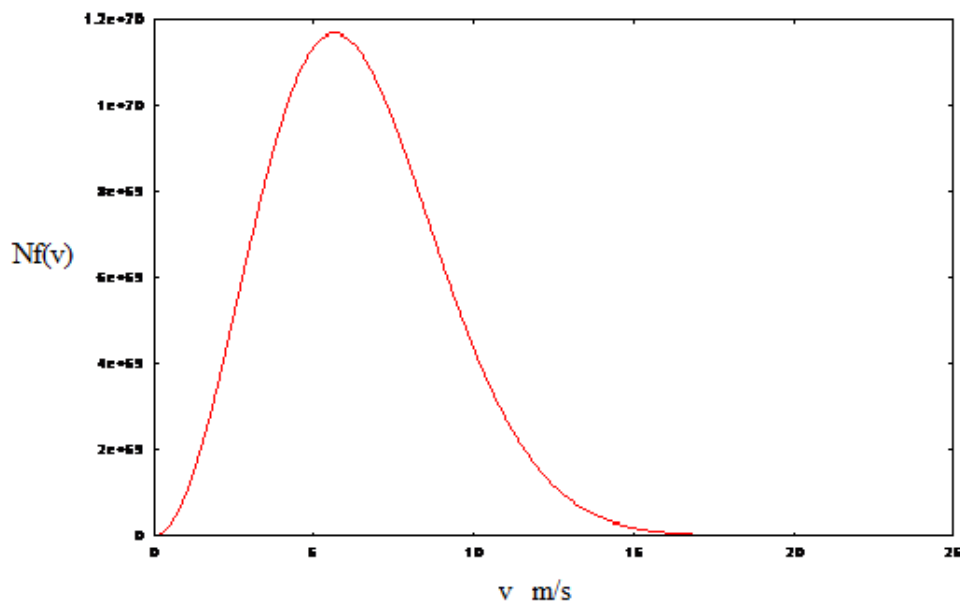
Η κατανομή ταχυτήτων Maxwell-Boltzmann εκφράζει την πυκνότητα πιθανότητας των μοριακών ταχυτήτων  $(v_x, v_y, v_z)$  ενός ιδανικού αερίου στην ισορροπία σε όλο το εύρος τιμών  $(-\infty, +\infty)$ .

$$f(v_x) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp\left( -\frac{1}{2} \left( \frac{mv_x^2}{k_B T} \right) \right) \quad (2.2.1)$$



Σχήμα 2.1 : Κατανομή ταχυτήτων αερίου ως προς μία διάσταση σε διάφορες θερμοκρασίες.

$$f(v) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left( -\frac{1}{2} \left( \frac{mv^2}{k_B T} \right) \right) \cdot v^2 \quad (2.2.2)$$



Σχήμα 2.2 : Κατανομή ταχυτήτων,  $f(v)$ , για αέριο Ne στους 34.6 Κατό προσομοίωση της παρούσας εργασίας.

Η κατανομή για μία διάσταση βλέπουμε πως εκφράζει μία κανονική κατανομή (κατανομή Gauss,  $f(x) = ae^{-x^2/(2A)^2}$ ) και διαπιστώνουμε το ρόλο της θερμοκρασίας ως τη μεταβλητή του εύρους της κατανομής, Σχήμ.2.1. Στις τρεις διαστάσεις ο παράγοντας  $v^2$  μετατοπίζει την καμπύλη αποκλειστικά σε θετικές τιμές και λόγω αυτού η συμμετρία της κανονικής κατανομής μεταβάλλεται, Σχήμα 2.2.

Η εύρεσή της από τον Maxwell πραγματοποιήθηκε από τις μελέτες του πάνω σε τέλεια ελαστικές κρούσεις σφαιρών και συγκεκριμένα πάνω στην κατανομή της κατεύθυνσης των ταχυτήτων των σφαιρών μετά από μία κρούση<sup>25</sup>, Σχέση (2.2.3),

$$dN(v) = Nf(v), \quad \text{με} \quad f(v) = \frac{4}{a^3\sqrt{\pi}} v^2 \exp\left(\frac{-v^2}{a^2}\right) dv. \quad (2.2.3)$$

Ο Boltzmann<sup>26</sup> προχώρησε την εργασία του Maxwell για πολυατομικά μόρια και για περιπτώσεις επίδρασης εξωτερικής δύναμης της βαρυτικής. Η

εργασία του αυτή εισήγαγε τη γνωστή κινητική εξίσωση του Boltzmann, που θα αναλύσουμε παρακάτω.

Σε μεταγενέστερες εργασίες του και μέσα από την προσπάθεια μιας αναλυτικής απόδειξης του 2<sup>ου</sup> θερμοδυναμικού νόμου ο Boltzmann έθεσε τα θεμέλια για την Στατιστική Μηχανική. Η η πλήρης ανάπτυξη των Στατιστικών Μηχανικών συνόλων πραγματοποιήθηκε από τον Gibbs στην εργασία του "On the Fundamental Formula of Statistical Mechanics, with Applications to Astronomy and Thermodynamics",<sup>27</sup> μαζί με την ιδέα του χώρου φάσεων.

Ως χώρο φάσεων, για ένα σύστημα  $N$ -σωματιδίων με  $a$  βαθμούς ελευθερίας  $l = aN$  συντεταγμένων, ορίζεται χώρος των  $l$  χωρικών συντεταγμένων  $\{q_j\}$  και  $l$  συντεταγμένων της ορμής  $\{p_j\}$ . Για σύστημα **ιδανικού** αερίου με την προσέγγιση σφαιρικών μονοατομικών μορίων ο χώρος φάσεων ορίζεται από τις  $6N$  συντεταγμένες του συστήματος,  $\{q_1, q_2, \dots, q_N, p_1, p_2, \dots, p_N\}$ , δηλαδή ένας χώρος συνολικά  $6N$  διαστάσεων.

Ένα σημείο στο χώρο φάσεων περιέχει όλη την πληροφορία για το σύστημα των  $N$ -σωματιδίων, εκφράζοντας μία από τις πιθανές του καταστάσεις. Η κίνηση ενός σημείου στο χώρο ακολουθεί τις εξισώσεις κίνησης του Hamilton

$$\dot{q}_j = \frac{\partial H(p_j, q_j)}{\partial p_j} \quad , \quad \dot{p}_j = -\frac{\partial H(p_j, q_j)}{\partial q_j} \quad , j=1, \dots, 6N \quad (2.2.4)$$

Για τον καθορισμό της εξέλιξης στο χρόνο ενός σημείου του χώρου φάσεων απαιτούνται  $6N$  εξισώσεις Hamilton. Αντ' αυτού κάτω από την αρχή της διατήρησης της πυκνότητας πιθανότητας  $\frac{dP(\Gamma)}{dt} = 0$ , ορίζεται η συνάρτηση πυκνότητας καταστάσεων (number density)  $f(p, q, t)$ , η οποία εκφράζει τον αριθμό των πιθανών μικροκαταστάσεων, που περιέχονται σε χώρο  $dpdq$  γύρω από ένα σημείο  $p, q$  σε χρόνο  $t$ , είναι  $f(p, q, t) dpdq$ . Η



εξέλιξη της πυκνότητας καταστάσεων στο χρόνο καθορίζεται από την εξίσωση Liouville , Σχέση (2.2.5).

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{j=1}^N \frac{\dot{\mathbf{p}}_j}{m_j} \nabla_{\mathbf{r}_j} f + \sum_{j=1}^N \mathbf{F}_j \cdot \nabla_{\mathbf{p}_j} f = 0 \quad (2.2.5)$$

Με  $\nabla_{\mathbf{r}_j}$  και  $\nabla_{\mathbf{p}_j}$  την κλίση για τις χωρικές συντεταγμένες και τις συντεταγμένες της ορμής στην  $f$   $N$  σωματιδίων.

Η εξίσωση Liouville έχειδειχθεί ότι ισοδυναμεί με  $6N$  εξισώσεις κίνησης του Hamilton, που θα απαιτούνταν για την επίλυση της χρονικής εξέλιξης του συστήματος.<sup>28</sup> Η εξίσωση Liouville αποτελεί την υψηλότερη σε ιεραρχία εξίσωση στην ιεραρχία BGGKY (επονομαζόμενη κατά αυτόν τον τρόπο από τους ερευνητές Bogoliubov, Born, Green, Kirkwood και Yvon)<sup>29,p.406</sup> εκφράζοντας και τις  $6N$  συντεταγμένες του συστήματος. Η κινητική εξίσωση Boltzmann αποτελεί τη χαμηλότερη εξίσωση στην ιεραρχία αφού εκφράζει ένα μόνο σωματίδιο ( $6$  συντεταγμένες).

### 2.3 Κινητική εξίσωση Boltzmann

Η εξίσωση Boltzmann περιγράφει την μεταβολή της κατανομής ταχυτήτων  $f(q, p, t)$ , ενός σωματιδίου μέσα στο χώρο φάσεων, υπό την επίδραση εξωτερικής δύναμης. Ο Boltzmann οδηγήθηκε σε αυτήν μέσα από την ιδέα κρούσεων, που οδηγούν στην αύξηση ή ελάττωση της τοπικής πυκνότητας του χώρου  $d^3p d^3q$ . Η εξίσωση Boltzmann προκύπτει αναλυτικώς από την εξίσωση Liouville.<sup>29,p.402</sup> Η εξίσωση Boltzmann για την κατανομή ταχυτήτων ενός σωματιδίου έχει την μορφή

$$\frac{\partial f_j(\mathbf{r}, \mathbf{v}_j, t)}{\partial t} + \frac{\partial f_j(\mathbf{r}, \mathbf{v}_j, t)}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v}_j + \frac{\partial f_j(\mathbf{r}, \mathbf{v}_j, t)}{\partial \mathbf{v}_j} \cdot \mathbf{F}_j \cdot m = \sum_i \iint \{f'_j f'_i - f_j f_i\} g_{ij} b db d\mathbf{v}_i \quad (2.3.1)$$

Το δεξιό μέλος της εξίσωσης εκφράζει τη συνεισφορά των κρούσεων (ολοκλήρωμα κρούσεων), όπου η ορμή έχει αντικατασταθεί με την ταχύτητα του σωματιδίου και  $f_j = (\mathbf{r}, \mathbf{v}_j, t)$ ,  $f'_j = (\mathbf{r}, \mathbf{v}'_j, t)$  και  $f_i = (\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t)$ ,  $f'_i = (\mathbf{r}, \mathbf{v}'_i, t)$  οι κατανομές των ταχυτήτων των σωματιδίων  $i$  και  $j$  αντίστοιχα πριν και μετά από κρούση,  $g_{ij}$  είναι σχετική ταχύτητα των ιόντων και  $b$  η παράμετρος κρούσης (impact factor).

Η εξίσωση Boltzmann αποτελεί μία μη γραμμική ολοκληροδιαφορική εξίσωση. Η επίλυσή της έχει προσεγγιστεί από τους Hilbert, Charman και Enskog<sup>30,31</sup>. Η μέθοδος επίλυσης αναπτύχθηκε υπό την προσέγγιση της διατήρησης της τοπικής ισορροπίας.

Οι προϋποθέσεις, που πρέπει να πληρούνται για να έχει ισχύ η εξίσωση Boltzmann είναι οι κρούσεις να πραγματοποιούνται ανά δύο σωματίδια και η διάμετρος του μορίου να είναι πολύ μικρότερη από τη μέση ελεύθερη διαδρομή. Οι προϋποθέσεις αυτές ικανοποιούνται στην περίπτωση αραιών αερίων. Καθώς η πυκνότητα του αερίου αυξάνεται, η συχνότητα των κρούσεων αυξάνει και η μεταφορά ροής, που για αραιά συστήματα οφείλεται κατά κύριο λόγο στην κίνηση των μορίων (molecular transfer) εντός του ρευστού, τώρα προκύπτει και από χαμηλής ενέργειας κρούσεις, μέσω της μεταφοράς ορμής ή ενέργειας (collisional transfer). Στη μελέτη πυκνότερων συστημάτων οι δύο αυτές επιδράσεις συνυπολογίσθηκαν από τον Enskog που εξήγαγε μία εξίσωση ανάλογη της Boltzmann (εξίσωση Enskog),<sup>30,Sect.9.3, 31,Chap.16</sup> υπό την προσέγγιση των σκληρών σφαιρών. Η εξίσωση αυτή επίσης επιλύεται μέσω της μεθόδου Charman – Enskog.

Η εξίσωση Liouville και η κινητική εξίσωση Boltzmann αποτελούν σημείο εκκίνησης για τις περισσότερες κινητικές θεωρίες εκτός ισορροπίας.<sup>29,p.120</sup>

## 2.4 Προσεγγιστικά μοντέλα της κινητικής εξίσωσης Boltzmann

Μετά την ανάπτυξη της κινητικής εξίσωσης του Boltzmann το 1872 θεωρητικές μελέτες πάνω στην κίνηση φορτισμένων σωματιδίων εντός αερίου άρχισαν να αναπτύσσονται από τον Langevin<sup>32</sup> το 1905, ο οποίος δημοσίευσε τη θεωρία του για την ιοντική ευκινησία με βάση την κινητική θεωρία, περίπου 10 χρόνια πριν την ανάπτυξη της μεθόδου των Chapman και Enskog. Έκτοτε διάφορα προσεγγιστικά μοντέλα έχουν προταθεί για την εύρεση προσεγγιστικών λύσεων της εξίσωσης Boltzmann.

Το κύριο πρόβλημα κατά την επίλυση της κινητικής εξίσωσης Boltzmann είναι η διαχείριση του μη γραμμικού όρου των κρούσεων. Ο τρόπος αντιμετώπισής του είναι η μετατροπή του κάτω από προσεγγίσεις σε γραμμικό όρο. Για τα συστήματα ιόντων σε αέρια, όπου το αέριο είναι σε περίσσεια, θεωρείται ότι η κατανομή ταχυτήτων παραμένει συνεχώς στην ισορροπία, κατανομή Maxwell. Έτσι για μονοατομικά συστήματα και για ομογενές ηλεκτροστατικό πεδίο η εξίσωση του Boltzmann γίνεται

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_j \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{q}{m} \mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{u}} \right) f_j = \sum_i \iint (f_j' F_i' - f_j F_i) g_{ji} \sigma(g, \Omega_{ji}) d\Omega_{ji} d\mathbf{v}_i, \quad (2.4.1)$$

όπου  $F_i(\mathbf{v}_i)$  εκφράζει την κατανομή Maxwell για το φέρον αέριο ( $i$ ),  $g_{ji}$  η σχετική ταχύτητα και  $\sigma(g, \Omega_{ji})$  η διαφορική ενεργός διατομή για ελαστική σκέδαση. Η προσέγγιση αυτή είναι ρεαλιστική δεδομένου ότι το ποσοστό των εισερχομένων ιόντων έναντι του αριθμού των μορίων του φέροντος αερίου είναι μικρό. Θεωρείται λοιπόν πως η κίνηση των ιόντων δεν επιδρά στην ισορροπία του αερίου και επομένως το μη γραμμικό ολοκλήρωμα κρούσεων που αντιμετωπίζαμε έχει μετατραπεί σε ένα γραμμικό τελεστή. Περαιτέρω, θεωρείται γενικώς ότι η κατανομή ταχυτήτων των ιόντων δεν μεταβάλλεται ως προς τον χρόνο, δηλαδή ότι το σύστημα βρίσκεται σε μία στάσιμη κατάσταση,  $\frac{\partial f_j}{\partial t} = 0$ . Επιπλέον και υπό την προσέγγιση της

αμελητέας μεταβολής της πυκνότητας στον χώρο ο δεύτερος όρος  $\mathbf{v}_j \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f_j = 0$  και εφόσον η εξωτερική δύναμη του πεδίου δρά μόνο προς μια κατεύθυνση,  $z$ , η Σχέση (2.4.1) γράφεται,

$$\frac{q \mathbf{E}}{m N} \cdot \frac{\partial f_j(\mathbf{v}_j)}{\partial v_z} = \iint (f_j' F_i' - f_j F_i) g_{ji} \sigma(g_{ji}, \Omega_{ji}) d\Omega_{ji} d\mathbf{v}_i. \quad (2.4.2)$$

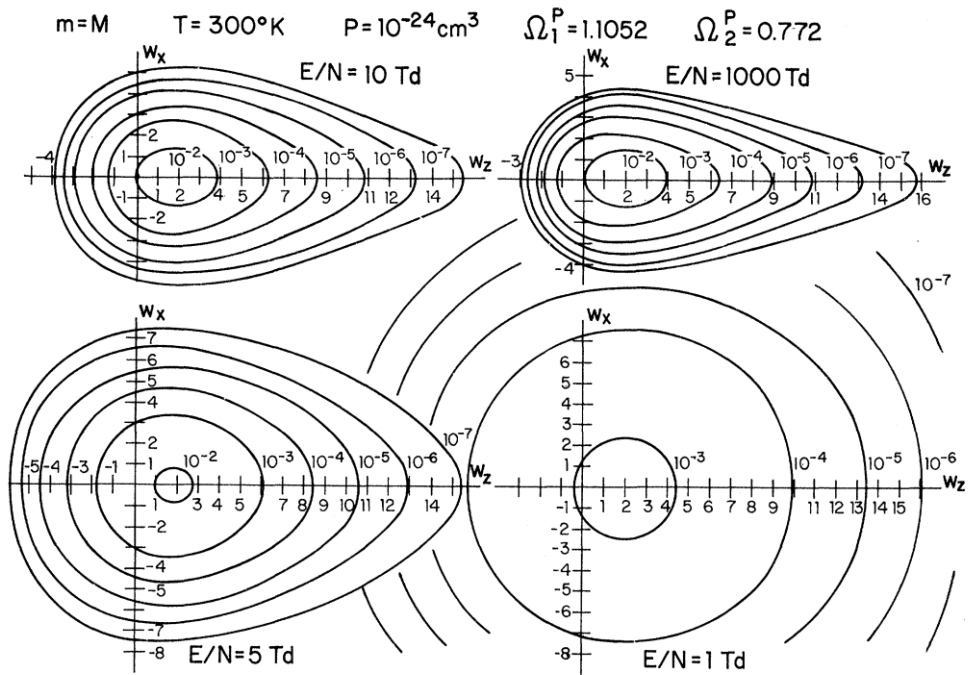
Η Σχέση (2.4.2) μπορεί να προσεγγιστεί μέσω της,

$$\frac{q \bar{E}}{m} \cdot \frac{\partial f_j(\mathbf{v}_j)}{\partial v_z} = - \frac{f_j(\mathbf{v}_j) - f_j^0(\mathbf{v}_j)}{\tau(\mathbf{v}_i)} \quad (2.4.3)$$

όπου

$$\frac{1}{\tau(\mathbf{v}_i)} = N \iint F(\mathbf{v}_i) g_{ji} \sigma(g_{ji}, \Omega_{ji}) d\Omega_{ji} d\mathbf{v}_i \quad (2.4.4)$$

Η Σχέση (2.4.3) αποτελεί το κινητικό μοντέλο BGK (ρεφ) που δύναται να επιλυθεί για διάφορες προσεγγίσεις, όπως για σταθερό μέσο ελεύθερο χρόνο  $\tau(\mathbf{v}_i) = ct$ . Το προσεγγιστικό μοντέλο BGK προτάθηκε από τους Bhatnagar, Gross, και Krook<sup>33</sup> και από τον Welander<sup>34</sup> το 1954. Διάφορες συγκριτικές εργασίες ως προς τη μέθοδο επίλυσης έχουν πραγματοποιηθεί,<sup>35,11</sup> ενδεικτικά παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για διάφορες εντάσεις πεδίου.



Σχήμα 2.3 : Ισοπίθανες καμπύλες ανηγμένης ταχύτητας για διάφορες τιμές πεδίου.<sup>36</sup>

Άλλο προσεγγιστικό μοντέλο για την επίλυση της Boltzmann αποτελεί η εξίσωση Fokker-Planck. Σε αυτή την περίπτωση ο μη γραμμικός όρος των κρούσεων έχει αντικατασταθεί όπως φαίνεται στη Σχέση :

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{\mathbf{X}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} \right) f = \lambda \left( \nabla_{\mathbf{v}} \cdot (\mathbf{v}f) + \frac{k_B T}{m} \nabla_{\mathbf{v}}^2 f \right). \quad (2.4.5)$$

Η εξίσωση Fokker-Planck περιγράφει την κίνηση νέφους σωματιδίων μέσα σε πυκνά ρευστά για μεγάλες αναλογίες μάζας ιόντος ουδετέρου. Η χρήση της έγινε για την περιγραφή της κίνησης ιόντων μεγάλης μάζας εντός ρευστού.<sup>37</sup>

Στο επόμενο Υποκεφάλαιο παρουσιάζεται η αναλυτική επίλυση της κινητικής εξίσωσης, όπως αυτή προκύπτει μέσα από τη χρήση της μεθόδου των ροπών, με σκοπό τον προσδιορισμό των συντελεστών μεταφοράς.

## 2.5 Αναλυτική θεωρία

Πέρα από τη χρήση προσεγγιστικών μοντέλων, μέθοδοι επίλυσης από πλευράς αναλυτικής θεωρίας έχουν αναπτυχθεί κυρίως μέσω της μεθόδου των ροπών. Οι ροπές μιας συνάρτησης κατανομής εκφράζουν χαρακτηριστικά της κατανομής όπως τη μέση τιμή της και τη μέση τιμή του τετραγώνου της μεταβλητής που καταναίμεται, την ασυμμετρία της κατανομής (skewness) και την κυρτότητά της (excess). Για την κατανομή των ιοντικών ταχυτήτων,  $f_j$ , όπως και για μία κατανομή ταχυτήτων στην ισορροπία, οι ροπές εκφράζουν μακροσκοπικές αλλά και μικροσκοπικές ιδιότητες του συστήματος. Η μηδενικής τάξης ροπή εκφράζει την ιοντική πυκνότητα,

$$N_{ion} = n(\mathbf{r}, t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v}. \quad (2.5.1)$$

Η πρώτη τάξης ροπή ως προς την ιοντική πυκνότητα εκφράζει τη μέση ταχύτητα των ιόντων, ενώ από την δεύτερης τάξης ροπή προκύπτει η μέση κινητική ενέργεια των ιόντων. Εν γένει,

$$\langle x_m \rangle = \frac{1}{N_{ion}} \int x^m f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{v} \quad (2.5.2)$$

### 2.5.1 Μέθοδος ροπών

Στη μέθοδο των ροπών ορίζεται μία συνάρτηση της ιοντικής ταχύτητας  $\psi(\mathbf{v})$  και η εξίσωση Boltzmann εκφράζεται ως συνάρτηση της μέσης τιμής της. Δηλαδή, το πρόβλημα της επίλυσης της εξίσωσης Boltzmann ανάγεται σε πρόβλημα εύρεσης των ροπών της συνάρτησης  $\psi(\mathbf{v})$ ,

$$\frac{\partial}{\partial t} (n \langle \psi \rangle) + \nabla_{\mathbf{r}} \cdot (n \langle \mathbf{v} \psi \rangle) - \frac{nq}{m} \mathbf{E} \cdot \langle \nabla_{\mathbf{v}} \psi \rangle = -n \sum_i N_i \langle J_i \psi \rangle \quad (2.5.3)$$

$$\text{όπου} \quad J_i \psi = N_i \iint F_i [\psi(\mathbf{v}) - \psi(\mathbf{v}')] g_{ri} \sigma(g_{ri}, \Omega_i) d\Omega_i d\mathbf{V}_i. \quad (2.5.4)$$

Το ολοκλήρωμα των κρούσεων  $J_i$  αποτελεί ένα γραμμικό τελεστή, εφόσον η κατανομή του αερίου έχει θεωρηθεί γνωστή και ταυτόσημη με την κατανομή Maxwell. Η Σχέση (2.5.3) υπό την υπόθεση ότι η πυκνότητα μόνο εξαρτάται από τον χρόνο και την θέση και μάλιστα με το  $\nabla_r n$  να θεωρείται πολύ μικρό, γίνεται :

$$\frac{q}{m} \mathbf{E} \cdot \langle \nabla_v \psi \rangle - [\langle \mathbf{v} \psi \rangle - \langle \mathbf{v} \rangle \langle \psi \rangle] \cdot \nabla_r \ln n = \sum_i N_i \langle J_i \psi \rangle \quad (2.5.5)$$

Η Σχέση (2.5.5) ανάγεται σε μία σειρά αλγεβρικών εξισώσεων μέσω της ανάπτυξης του όρου  $J_i \psi$ . Οι εξισώσεις επιλύονται για τις πρώτες ροπές της  $\psi(\mathbf{v})$  μέσω μιας διαδικασίας σύγκλισης. Η σύγκλιση των εξισώσεων βασίζεται στην κατάλληλη επιλογή των αρχικών συναρτήσεων (basis functions). Η επιλογή των αρχικών συναρτήσεων μπορεί να γίνει με δύο τρόπους, ορίζοντας δοκιμαστική συνάρτηση είτε για την συνάρτηση  $\psi(\mathbf{v})$ , είτε για την συνάρτηση της κατανομής  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ . Η επιλογή των συναρτήσεων καθορίζει και την λύση του προβλήματος. Τρεις βασικές περιπτώσεις για την επιλογή δοκιμαστικής συνάρτησης για την κατανομή της ταχύτητας των ιόντων δίνουν μια πλήρη περιγραφή του προβλήματος των μεταφορικών ιδιοτήτων ιόντων σε αέρια. Κάθε μία από τις περιπτώσεις διαφοροποιείται ως προς τις προσεγγίσεις και τους περιορισμούς στις συνθήκες, αλλά όλες βρίσκονται κάτω από την προσέγγιση των κρούσεων ανά δύο. Οι περιπτώσεις αυτές ονομάζονται στη βιβλιογραφία ως προσεγγίσεις μιας, δύο και τριών θερμοκρασιών. Οι τρεις περιπτώσεις έχουν προταθεί με ενεργό διατομή κρούσεων μονοατομικών μορίων ή μονοατομικού ιόντος με δυατομικό μόριο.

### 2.5.2 Περιγραφή μέσω μιας θερμοκρασίας

Από τους Charman και Enskog<sup>30,31</sup> και αργότερα από τον Kihara<sup>38</sup>, χρησιμοποιήθηκε η περιγραφή της δοκιμαστικής συνάρτησης κατανομής μηδενικής τάξεως, μορφής Maxwell, ορισμένης θερμοκρασίας,

$$f^0 = n \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{1}{2} \left( \frac{mv^2}{k_B T} \right) \right) \quad (2.5.6)$$

Εδώ, η κατανομή των ιόντων ομοιάζει με αυτήν της ισορροπίας για θερμοκρασία,  $T$ , ίδια με του φέροντος αερίου. Η θεωρία είναι ικανή να περιγράψει συστήματα με μικρές αποκλίσεις από την ισορροπία. Βρίσκει εφαρμογή σε χαμηλές βαθμίδες πεδίου για μικρό λόγο  $M / m_g$ .

### 2.5.3 Περιγραφή μέσω δύο θερμοκρασιών

Κατά την περιγραφή μέσω δύο θερμοκρασιών, η δοκιμαστική συνάρτηση κατανομής είναι επίσης μηδενικής τάξεως, μόνο που η θερμοκρασία των ιόντων,  $T_b$ , ορίζεται ως ξεχωριστή παράμετρος από την θερμοκρασία των ουδετέρων,  $T$ .

$$f^0 = n \left( \frac{m}{2\pi k_B T_b} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{1}{2} \left( \frac{mv^2}{k_B T_b} \right) \right) \quad (2.5.7)$$

Η παραμετροποίηση της θερμοκρασίας δίδει τη δυνατότητα της επέκτασης της θεωρίας για πεδία μεγαλύτερης έντασης. Οι υποθέσεις κάτω από τις οποίες έχει εφαρμοστεί η περιγραφή των δύο θερμοκρασιών είναι το πεδίο να είναι ομοιόμορφο προς μία κατεύθυνση και ο χρόνος μεταβολής των συντελεστών μεταφοράς να είναι πολύ μεγαλύτερος του ελεύθερου χρόνου ανάμεσα στις κρούσεις (quasi-steady-state approximation).

Παρ' όλη την επέκταση των δυνατοτήτων της θεωρίας σε πεδία υψηλότερης έντασης η προσέγγιση αυτή από μόνη της δεν αρκεί να



αναπαράγει τα αποτελέσματα των συντελεστών μεταφοράς. Συγκεκριμένα ενώ προβλέπει την ευκινησία με σφάλμα της τάξης 10%<sup>39</sup> αποτύγχανει στον υπολογισμό του καταμερισμού της ενέργειας και των συντελεστών διάχυσης. Μία νέα περιγραφή με σκοπό την καλύτερη πρόβλεψη των αποτελεσμάτων, προκύπτει μετατοπίζοντας την κατανομή ταχυτήτων του ιόντος κατά μία ταχύτητα  $u_{dis}$  προς τη διεύθυνση του πεδίου, δηλαδή,

$$mv^2 = m(\mathbf{v} - \mathbf{v}_{dis})^2 = m[u_x^2 + u_y^2 + (u_z - u_{dis})^2].$$

#### 2.5.4 Περιγραφή μέσω τριών θερμοκρασιών

Κατά την περιγραφή μέσω τριών θερμοκρασιών,<sup>40</sup> παραμετροποιείται περαιτέρω η θερμοκρασία του ιοντικού νέφους ως προς τους κάθετους και τον παράλληλο προς το πεδίο άξονες. Εδώ η κατανομή είναι μετατοπισμένη κατά μία ταχύτητα  $u_{dis}$  και η δοκιμαστική συνάρτηση μηδενικής τάξεως που προκύπτει είναι :

$$f^0 = n \left( \frac{m}{2\pi k_B T_b^{(T)}} \right) \left( \frac{m}{2\pi k_B T_b^{(L)}} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{m(u_x^2 + u_y^2)}{2k_B T_b^{(T)}} - \frac{m(u_z - u_{dis})^2}{2k_B T_b^{(L)}} \right). \quad (2.5.8)$$

Από μελέτες έχει προκύψει ότι η μετατόπιση της κατανομής των ταχυτήτων έναντι της ανισότροπιας της θερμοκρασίας επίδρα κατά μεγαλύτερο βαθμό στα αποτελέσματα των συντελεστών μεταφοράς, ειδικά για τις περιπτώσεις ιόντων μεγάλης μάζας.<sup>41</sup>

Η περίπτωση πειραμάτων σε σωλήνες όδευσης αποτελεί ιδανική εφαρμογή για την επίλυση της κινητικής εξίσωσης Boltzmann, λόγω της δυνατότητας σύγκρισης των θεωρητικά υπολογιζόμενων τιμών με πειραματικά αποτελέσματα, αλλά και με αποτελέσματα τεχνικών Monte Carlo και προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής.



## Κλασικές προσομοιώσεις

### 3.1 Εισαγωγή

Οι μοριακές προσομοιώσεις και ιδιαίτερα η τεχνική Monte Carlo άρχισαν να αναπτύσσονται με την εξέλιξη των υπολογιστών από τα μέσα περίπου του 20<sup>ου</sup> αιώνα και έπειτα. Η πρώτη προσομοίωση υγρού για τον υπολογισμό των καταστατικών εξισώσεων πραγματοποιήθηκε από τους N.Metropolis, A.W.Rosenbunth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller & E.Teller το 1953<sup>42</sup> μέσω τεχνικής Monte Carlo, ενώ η πρώτη μοριακή δυναμική προσομοίωση εισήχθη από τους Alder και Wainwright<sup>43</sup> στα τέλη της δεκαετίας του 1950 για τη μελέτη των αλληλεπιδράσεων των σκληρών σφαιρών. Πολλές σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τη συμπεριφορά απλών υγρών προέκυψαν από τις μελέτες αυτές. Το επόμενο μεγάλο βήμα έγινε το 1964, από τον Rahman<sup>44</sup>, ο οποίος πραγματοποίησε την πρώτη προσομοίωση με την χρήση ρεαλιστικού δυναμικού Lennard-Jones για το υγρό Ar. Ενώ τέλος η πρώτη μοριακή δυναμική προσομοίωση ρεαλιστικού συστήματος έγινε από τους Stillinger και Rahman<sup>45</sup> το 1974 για την προσομοίωση μορίων νερού στην υγρή φάση ως διαλύτης. Οι μοριακές δυναμικές προσομοιώσεις αποτελούν εικονικά πειράματα στον υπολογιστή όπου η εξέλιξη της κίνησης πραγματοποιείται με τη χρήση μαθηματικών μοντέλων. Η μέθοδος, που ακολουθείται, αναπαράγει μία πραγματική δυναμική εξέλιξη του συστήματος κάτω από την εφαρμογή των δυναμικών αλληλεπίδρασης και την αριθμητική επίλυση των εξισώσεων κίνησης. Οι μοριακές δυναμικές προσομοιώσεις αποτελούν ένα εργαλείο επιβεβαίωσης της θεωρίας και ένα μέσο βαθύτερης ερμηνείας των αποτελεσμάτων των πειραμάτων.

Σήμερα οι προσομοιώσεις γενικά στο πεδίο της θεωρητικής-υπολογιστικής χημείας έχουν αναπτυχθεί κύρια σε τρεις κλάδους, ανάλογα με την εξειδίκευση της εφαρμογής τους. Ο πρώτος κλάδος αφορά προσομοιώσεις σε ατομικό επίπεδο. Μέσω της κβαντικής θεωρίας και *ab initio* μεθόδων,<sup>46</sup> καταστρώνεται η ηλεκτρονιακή δομή μορίων, δίδοντας πληροφορίες για τα δομικά χαρακτηριστικά τους, την γεωμετρική ταξινόμηση των ατόμων, αλλά και το είδος των δεσμών. Ο επόμενος κλάδος αφορά τη μελέτη συστημάτων πολλών σωματιδίων ως προς τις

φυσικοχημικές τους ιδιότητες και οι προσομοιώσεις που έχουν αναπτυχθεί μπορεί να είναι δυναμικές ή στοχαστικές, κλασικές, ημικλασικές, αμιγώς κβαντικές, σε ισορροπία ή εκτός ισορροπίας. Οι προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής (ΜΔ) εξαρτώνται από την επίλυση κινητικών εξισώσεων δυναμικών συστημάτων και μέσω στατιστικής ανάλυσης στο χρόνο εξάγουν μακροσκοπικά αποτελέσματα. Ενώ οι προσομοιώσεις Monte Carlo βασίζονται σε τυχαία δειγματοληψία μέσα από στατιστικά σύνολα. Τέλος, οι βιομοριακές προσομοιώσεις, που αποτελούν και τον πιο πρόσφατο κλάδο των μοριακών προσομοιώσεων, αφορούν τη μελέτη βιομορίων, συνήθως πρωτεϊνών και νουκλεϊνικών οξέων μέσα σε διαλύτες, συνήθως νερό. Ο προσδιορισμός των διαμορφώσεων των βιομορίων αποτελεί την κύρια εργασία για αυτόν τον τομέα. Όλες οι παραπάνω μέθοδοι και τεχνικές είναι δυνατόν να συνδυάζονται διευρύνοντας τον ορίζοντα εφαρμογών για τις μοριακές προσομοιώσεις.

Παρακάτω παρατίθενται τα βασικά χαρακτηριστικά μιας κλασικής μοριακής δυναμικής προσομοίωσης ρευστού στην ισορροπία για την προσέγγιση άκαμπτων μορίων. Στο **Υποκεφάλαιο 3.3** παρουσιάζεται μία τεχνική μοριακής δυναμικής προσομοίωσης εκτός ισορροπίας που χρησιμοποιούμε για τον υπολογισμό των φαινομένων μεταφοράς και της δυναμικής ιόντων σε αέρια.

### 3.2 Μοριακές δυναμικές προσομοιώσεις στην ισορροπία

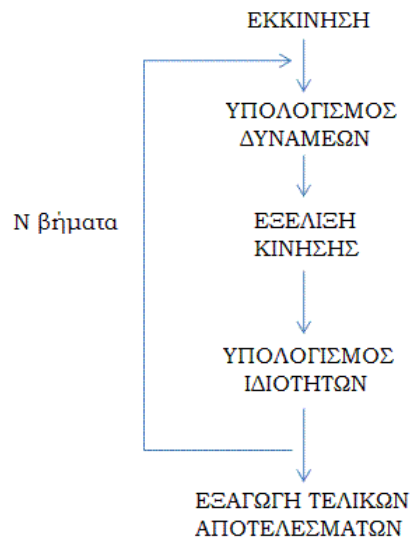
Η διαδικασία της μοριακής προσομοίωσης βασίζεται στον υπολογισμό των τροχιών των μορίων διαιρώντας το χρόνο σε μικρά χρονικά διαστήματα  $\tau$ , και στη στατιστική ανάλυση των μακροσκοπικών ιδιοτήτων του συστήματος. Η μέση τιμή μιας ιδιότητας,  $A$ , μέσα από τα  $n$ , υπολογιστικά βήματα της προσομοίωσης προκύπτει μέσω της Σχέσης (3.2.1),

$$\langle A \rangle = \frac{1}{n} \sum_{\tau=1}^n \langle A \rangle_{\tau}, \quad (3.2.1)$$

όπου  $\langle A \rangle_\tau$  είναι η μέση τιμή της ιδιότητας  $A$  πάνω από όλα τα σωματίδια του συστήματος για το εκάστοτε υπολογιστικό βήμα.

Τα συνολικά βήματα μιας προσομοίωσης χωρίζονται σε δύο κύρια μέρη. Τα βήματα μέχρι την αποκατάσταση της θερμοδυναμικής ισορροπίας του συστήματος και τα βήματα της στατιστικής επεξεργασίας. Στο πρώτο μέρος και μέχρι έναν αριθμό βημάτων πραγματοποιείται θερμοστάτιση του συστήματος με σκοπό την ταχύτερη προσέγγιση της ισορροπίας. Από την επίτευξη της ισορροπίας και έπειτα το σύστημα αφήνεται ανεπηρέαστο να εξελιχθεί με σκοπό την συλλογή κατάλληλου αριθμού μικροκαταστάσεων ώστε να ληφθεί ένα έγκυρο στατιστικό αποτέλεσμα.

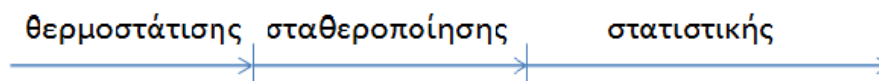
Ο βασικός κύκλος βημάτων που ακολουθεί μία μοριακή δυναμική προσομοίωση μοριακού συστήματος παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.1.



Σχήμα 3.1: Εποπτικό διάγραμμα ροής για μοριακές δυναμικές προσομοιώσεις

### 3.2.1 Αρχική κατάσταση συστήματος

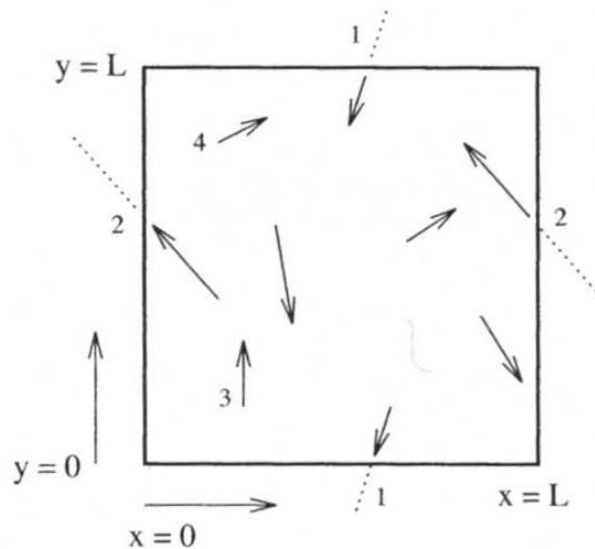
Η επίλυση των εξισώσεων κίνησης των σωματιδίων του συστήματος προς προσομοίωση, ενός δηλαδή πεπλεγμένου συστήματος διαφορικών εξισώσεων πρώτης και δευτέρας τάξεως, απαιτούν τον καθορισμό αρχικών συνθηκών. Ως αρχικές συνθήκες κατά την έναρξη ενός προγράμματος προσομοίωσης καθορίζονται οι θέσεις και οι ορμές των σωματιδίων του συστήματος. Οι θέσεις καθορίζονται ώστε να συναρτούν μία ψευδο κρυσταλλική δομή π.χ. τύπου fcc. Οι ορμές, που εφαρμόζονται, είναι τυχαίες και ακολουθούν κατά προσέγγιση κατανομή ταχυτήτων Maxwell-Boltzmann για δεδομένη θερμοκρασία. Το σύστημα αναπτύσσεται σταδιακά και σύμφωνα με τα ενδιάμεσα στάδια της προσομοίωσης Σχήμα 3.2 οδεύει σταδιακά στην θερμοδυναμική ισορροπία του, η οποία τελικώς ελέγχεται μέσω της αποκατάστασης και ισχύος σχετικών κριτηρίων.. Στη διάρκεια αυτής της διαδικασίας το σύστημα θερμοστατείται κατά ένα μεγάλο μέρος της, με σκοπό τη γρηγορότερη αποκατάσταση της ισορροπίας.



Σχήμα 3.2 : Μέρη υπολογιστικών βημάτων

Σύμφωνα με τους υπολογισμούς το σύστημα σωματιδίων συγκεκριμένου αριθμού  $N$ , αριθμού αρκετά μικρότερο από τον αριθμό μορίων που εμπεριέχονται σε ένα mol, ( $100$  έως  $10^n$ ) κατανέμεται στην κεντρική κυψελίδα προσομοίωσης και με σκοπό την άρση των επιφανειακών φαινομένων εφαρμόζονται τεχνικές περιοδικών συνθηκών. Σύμφωνα με τις περιοδικές συνθήκες, αντίγραφα της μοναδιαίας κεντρικής κυψελίδας τοποθετούνται περίγυρά της, σχηματίζοντας ένα πλέγμα απείρων διαστάσεων, έτσι ώστε να ανταποκρίνεται θεωρητικά σε ένα άπειρο σύστημα. Συγκεκριμένα, κατά την κίνηση ενός μορίου στην κεντρική

κυψελίδα τα είδωλά του στις γειτονικές κυψελίδες κινούνται με τον ίδιο τρόπο. Επομένως όταν ένα από τα σωματίδια εξέρχεται της κεντρικής κυψελίδας ένα άλλο εισέρχεται μέσα σε αυτήν, στην αντίδιαμετρική θέση, , Σχήμα 3.3. Αυτό δίνει την εικόνα ότι τα τοιχώματα των κυψελίδων είναι διαπερατά.



Σχήμα 3.3 : Σχηματική αναπαράσταση οριακών περιοδικών συνθηκών.<sup>47</sup>

Η πυκνότητα των σωματιδίων σε κάθε κυψελίδα διατηρείται. Δεν είναι αναγκαία η αποθήκευση του άπειρου αριθμού συντεταγμένων των ειδώλων σωματιδίων παρά μόνο αυτών της κεντρικής κυψελίδας. Η χρήση των περιοδικών συνθηκών στις μοριακές προσομοιώσεις έχει εγείρει πολλές φορές απορίες για την επιρροή αυτής της περιοδικής συμμετρίας στα αποτελέσματα. Μελέτες για συστήματα 128 έως 2048 σωματιδίων υπό την επίδραση Lennard-Jones δυναμικού πάνω στις συναρτήσεις αυτόσυσχέτισης και στους συντελεστές των ιδιοτήτων μεταφοράς έδειξαν ότι το σφάλμα, λόγω της συνθήκης, είναι κάτω από το όριο του αριθμητικού σφάλματος της τεχνικής.<sup>48</sup>

Με τη χρήση των περιοδικών συνθηκών γεννάται το πρόβλημα της αλληλεπίδρασης των σωματιδίων με τα είδωλά τους στις παραπλήσιες κυψελίδες. Το πρόβλημα αυτό λύθηκε με την εφαρμογή της «συνθήκης του

πλησιέστερου ειδώλου». Σύμφωνα με αυτήν κάθε μόριο αλληλεπιδρά με τα πλησιέστερα μόρια, είτε αυτά βρίσκονται εντός της κεντρικής κυψελίδας είτε αποτελούν είδωλα των μορίων της. Σε κάθε περίπτωση η διαμοριακή απόσταση, που εξετάζεται, είναι αυτή του πλησιέστερου σωματιδίου στο σωματίδιο αναφοράς. Η εισαγωγή των περιοδικών συνθηκών δημιουργεί ένα ακόμα πρόβλημα που αφορά την ακτίνα αποκοπής του δυναμικού, η οποία οφείλει να ορίζεται σε μήκος μικρότερο από το μισό του μήκους της μοναδιαίας κυψελίδας.

### Θερμοστάτιση

Στο αρχικό μέρος της προσομοίωσης πραγματοποιείται θερμοστάτιση του συστήματος, ώστε να επιταχυνθεί η διαδικασία όδευσης προς την ισορροπία αυτού. Αυτό επιτυγχάνεται μέσα από τον έλεγχο των μοριακών ταχυτήτων αφού η ολική θερμοκρασία του συστήματος προκύπτει ως το αποτέλεσμα της μέσης κινητικής ενέργειας του,  $\langle K \rangle$ ,

$$T = \frac{2}{3Nk} \cdot \langle K \rangle . \quad (3.2.5)$$

Οι μοριακές ταχύτητες διορθώνονται σύμφωνα με ένα παράγοντα διόρθωσης  $s$ ,

$$K = \frac{1}{2} \sum_j m_j |\mathbf{v}_j(t)|^2, \quad s = \left( \frac{T_{eq}}{T(t)} \right)^{1/2} \quad (3.2.6)$$

όπου  $T_{eq}$  αποτελεί την επιθυμητή θερμοκρασία της προσομοίωσης,  $m_j$  και  $\vec{v}_j$  την μάζα και το διάνυσμα της ταχύτητας σωματιδίου  $j$ .



### 3.2.2 Υπολογισμός δυνάμεων - Διαμοριακά δυναμικά αλληλεπίδρασης

Κάθε σύστημα ανάλογα με τους βαθμούς ελευθερίας του, παρουσιάζει μεταφορική, περιστροφική ή δονητική κίνηση στα σωματίδιά του. Εδώ θα αναφερθεί η περίπτωση άκαμπτων μορίων, όπου οι βαθμοί ελευθερίας περιορίζονται σε μεταφορικούς και περιστροφικούς.

Η αλληλεπίδραση των σωματιδίων του συστήματος ακολουθεί περιγράφεται από τη συνάρτηση του διαμοριακού δυναμικού που με την σειρά της καθορίζει τις δυνάμεις και τις ροπές που επιδρούν στα μόρια. Εδώ τα διαμοριακά δυναμικά εκφράζουν τις δυνάμεις των σωματιδίων ανά δύο (pair potential) και το άθροισμα των επί μέρους δυνάμεων των ατόμων εφαρμόζεται στο κέντρο μάζας του μορίου, για το οποίο και επιλύονται προσεγγιστικά με αριθμητική ανάλυση οι εξισώσεις κίνησης, μέσω κατάλληλων αλγορίθμων, το δε άθροισμα των ροπών γύρω από τους κύριους άξονες περιστροφής των μορίων καθορίζει την περιστροφική κίνηση, που επίσης υπολογίζεται με ανάλογους αλγορίθμους. Υπάρχουν πολλά διαμοριακά μοντέλα αλληλεπίδρασης,<sup>31</sup> (effective potential models) όπως τα σωματίδια σκληρής σφαίρας, όπου οι κρούσεις θεωρούνται ελαστικές, με ή χωρίς ελκτική συνεισφορά, μοντέλο του Sutherland,

$$V(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\varepsilon \left( \frac{\sigma}{r} \right)^m & r > \sigma \end{cases}$$

αλλά και άλλες προσεγγίσεις δυναμικών με διορθώσεις για μακρινές αποστάσεις, όπως στην περίπτωση, που μελετούνται πυκνές φάσεις. Ένα από τα πιο καθιερωμένα εμπειρικά δυναμικά αποτελεί το μοντέλο δυναμικού Lennard-Jones με γενικό τύπο

$$V(r) = \frac{d}{r^\delta} - \frac{c}{r^\gamma}$$

Ο πρώτος όρος εκφράζει τις απωστικές αλληλεπιδράσεις, ενώ ο δεύτερος τις ελκτικές. Για δυνάμεις διασποράς, και μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις τίθεται,

$$V(r) = 4\varepsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \quad (3.2.7)$$

Η μορφή αυτή του δυναμικού αναπαριστά ανά δύο αλληλεπιδράσεις μεταξύ ουδέτερων μορίων χωρίς ηλεκτροστατικές ροπές, όπως η περίπτωση ανάμεσα σε άτομα ευγενούς αερίου. Το  $\varepsilon$  αντιστοιχεί στο ελάχιστο του δυναμικού με αντίστοιχη ακτίνα  $r_m$  και το  $\sigma$  στην διατομική ακτίνα, όπου το δυναμικό μηδενίζεται, και μεταξύ τους οι δύο τελευταίες παράμετροι σχετίζονται μέσω της σχέσης  $r_m = \sqrt[6]{2}\sigma$ , όπως προκύπτει από την επίλυση της Σχέσης (3.2.7) για  $V(r)=0$ . Οι παράμετροι  $\varepsilon$  και  $\sigma$  ποικίλλουν ανάλογα με το αλληλεπιδρών σύστημα.

Το μοντέλο του Buckingham<sup>31,ρ.32</sup> επίσης περιγράφει τις δυνάμεις διασποράς ανάμεσα σε δύο επαγόμενα δίπολα όπως και ανάμεσα σε ένα επαγόμενο δίπολο και ένα επαγόμενο τετράπολο. Το μοντέλο αυτό χρησιμοποιείται για την περιγραφή κοντινών αλληλεπιδράσεων και είναι πιο ρεαλιστικό από το δυναμικό Lennard-Jones αλλά λόγω της φύσης των δυνάμεων κοντινής εμβέλειας απαιτεί την χρήση «εσωτερικής» ακτίνας αποκοπής πέραν της οποίας η συνεισφορά θεωρείται αμελητέα. Αν και το μοντέλο αυτό είναι πιο ρεαλιστικό από το LJ, μειονεκτεί στο ότι γίνεται αρνητικό στις πολύ μικρές αποστάσεις.

$$V(r) = b \exp(-ar) - cr^{-6} - c'r^{-8} \quad (3.2.8)$$

Κατόπιν της επιλογής του δυναμικού στον κύκλο των βημάτων στο στάδιο του υπολογισμού των δυνάμεων επιλύεται η εξίσωση του Νεύτωνα  $\vec{F} = m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2}$ , για κάθε βαθμο ελευθερίας ξεχωριστά και η εξίσωση του Euler για την περιστροφή.

Η δύναμη εφαρμόζεται στα σωματίδια του αλληλεπιδρώντος ζεύγους με ίσο μέτρο αλλά αντίθετες φορές. Επειδή ο υπολογισμός των αλληλεπιδράσεων απαιτεί την συμμετοχή όλων των σωματιδίων ανά δύο λαμβανιμένων, η όλη διαδικασία οδηγεί σε μια σειρά από πράξεις που αυξάνουν δραματικά(υπέρμετρα) τον υπολογιστικό χρόνο. Επομένως για τη

διατήρηση ενός μέτριου υπολογιστικού χρόνου της τάξεως των ps γίνεται η παραδοχή ότι πέρα από μια διατομική απόσταση η επίδραση του δυναμικού είναι ικανά μικρή, ώστε να παραληφθεί χωρίς να εισάγει σφάλμα. Η ακτίνα αυτή, **ακτίνα αποκοπής**, συνήθως αποτελεί την τρίτη σφαίρα συντάξεως και όπως αυτή προκύπτει από τη συνάρτηση ακτινικής κατανομής, είναι γύρω στα  $3.2\sigma$  από τον πυρήνα του ατόμου.

### 3.2.3 Εξέλιξη κίνησης

#### *Εξισώσεις κίνησης*

Οι εξισώσεις κίνησης για τις κλασικές προσομοιώσεις προκύπτουν για την μεταφορική κίνηση από την εξίσωση του Νεύτωνα, όπου η δευτεροβάθμια διαφορική εξίσωση επιλύεται αριθμητικά μέσω της μεθόδου των πεπερασμένων διαφορών (finite difference method) ενώ για την περιστοφική κίνηση προκύπτουν από την εξίσωση του Euler, όπου η πρωτοβάθμια διαφορική εξίσωση επιλύεται επίσης αριθμητικά, αλλά η εφαρμογή της επιτυγχάνεται μέσα σε δύο στατιστικά βήματα. Αναλυτικώς έχουμε :

Για την **μεταφορική κίνηση** του κέντρου μάζας των μορίων του συστήματος ακολουθείται ο νόμος του Νεύτωνα

$$m_j \ddot{\mathbf{r}}_j = \mathbf{F}_j \quad (3.2.9)$$

όπου  $m_j$  η μάζα του μορίου και

$$\mathbf{F}_j = -\nabla_{\mathbf{r}_j} V$$

είναι η δύναμη που δέχεται το κέντρο μάζας από το σύνολο των αλληλεπιδράσεων. Από την μεταφορά του κέντρου μάζας προκύπτουν μέσω κατάλληλα ορισμένων διανυσμάτων και οι χωρικές συντεταγμένες των ατόμων του μοριακού συστήματος.

Για την **περιστροφική κίνηση** επιλύεται η πρωτοβάθμια διαφορική εξίσωση

$$\boldsymbol{\tau}_j = \frac{d}{dt}(I_j \boldsymbol{\omega}_j) \quad (3.2.10)$$

γύρω από το κέντρο μάζας, όπου  $\boldsymbol{\tau}_i$  η ροπή,  $I_i$  η ροπή αδρανείας ως προς σύστημα συντεταγμένων ορισμένο πάνω στο μόριο με κέντρο το κέντρο μάζας και  $\boldsymbol{\omega}_i$  η αντίστοιχη γωνιακή ταχύτητα. Η ροπή υπολογίζεται μέσα από τις δυνάμεις σύμφωνα με τη Σχέση  $\boldsymbol{\tau}_j = \sum_a d_{ja} \times \mathbf{F}_{ja}$ , όπου  $d_{ja}$  οι αποστάσεις του εκάστοτε κέντρου δύναμης από το κέντρο μάζας και  $\mathbf{F}_{ja}$  η δύναμη, που εφαρμόζεται σε κάθε κέντρο. Ο μετασχηματισμός από τις συντεταγμένες σώματος στις συντεταγμένες συστήματος και αντίστροφα πραγματοποιείται μέσω ενός πίνακα μετασχηματισμού, που περιέχει όλες τις πληροφορίες για την περιστροφή του μορίου ανά χρονικό βήμα.  $\mathbf{e}^b = A\mathbf{e}^s$ , όπου  $\mathbf{e}^b$  και  $\mathbf{e}^s$  τα μοναδιαία διανύσματα των συντεταγμένων σώματος και συστήματος αντίστοιχα. Ο πίνακας μετασχηματισμού  $A$  εκφράζει όλη την πληροφορία της περιστροφής και αρχικά ορίστηκε με τις γωνίες Euler

$$A = \begin{bmatrix} \cos \psi \cos \varphi - \cos \theta \sin \varphi \sin \psi & \cos \psi \sin \varphi + \cos \theta \cos \varphi \sin \psi & \sin \psi \sin \theta \\ -\sin \psi \cos \varphi - \cos \theta \sin \varphi \cos \psi & -\sin \psi \sin \varphi + \cos \theta \cos \varphi \cos \psi & \cos \psi \sin \theta \\ \sin \theta \sin \varphi & -\sin \theta \cos \varphi & \cos \theta \end{bmatrix}$$

και ο αντίστροφος,

$$A^{-1} = \begin{bmatrix} \cos \psi \cos \varphi - \cos \theta \sin \varphi \sin \psi & -\sin \psi \cos \varphi - \cos \theta \sin \varphi \cos \psi & \sin \theta \sin \varphi \\ \cos \psi \sin \varphi + \cos \theta \cos \varphi \sin \psi & -\sin \psi \sin \varphi + \cos \theta \cos \varphi \cos \psi & -\sin \theta \cos \varphi \\ \sin \psi \sin \theta & \cos \psi \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix}$$

Καθώς η γωνία  $\theta$  πλησιάζει τις  $0^\circ$  ή τις  $180^\circ$  η μέθοδος αποτυγχάνει για το λόγο αυτό και αντ'αυτής προτάθηκε η χρήση των τετραδικών παραμέτρων (quaternions),<sup>49</sup> οι οποίες ορίζονται συναρτήσει των γωνιών Euler

$$\begin{aligned}q_0 &= \cos \frac{1}{2} \theta \cos \frac{1}{2} (\varphi + \psi) \\q_1 &= \sin \frac{1}{2} \theta \cos \frac{1}{2} (\varphi - \psi) \\q_2 &= \sin \frac{1}{2} \theta \sin \frac{1}{2} (\varphi - \psi) \\q_3 &= \cos \frac{1}{2} \theta \sin \frac{1}{2} (\varphi + \psi),\end{aligned}$$

οι οποίες περιορίζονται σύμφωνα με την συνθήκη,

$$q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 = 1.$$

Ο πίνακας μετασχηματισμού γίνεται

$$A(Q) = \begin{bmatrix} q_0^2 + q_1^2 - q_2^2 - q_3^2 & 2(q_1 q_2 + q_0 q_3) & 2(q_1 q_3 - q_0 q_2) \\ 2(q_1 q_2 - q_0 q_3) & q_0^2 - q_1^2 + q_2^2 - q_3^2 & 2(q_2 q_3 + q_0 q_1) \\ 2(q_1 q_3 + q_0 q_2) & 2(q_2 q_3 - q_0 q_1) & q_0^2 - q_1^2 - q_2^2 + q_3^2 \end{bmatrix}.$$

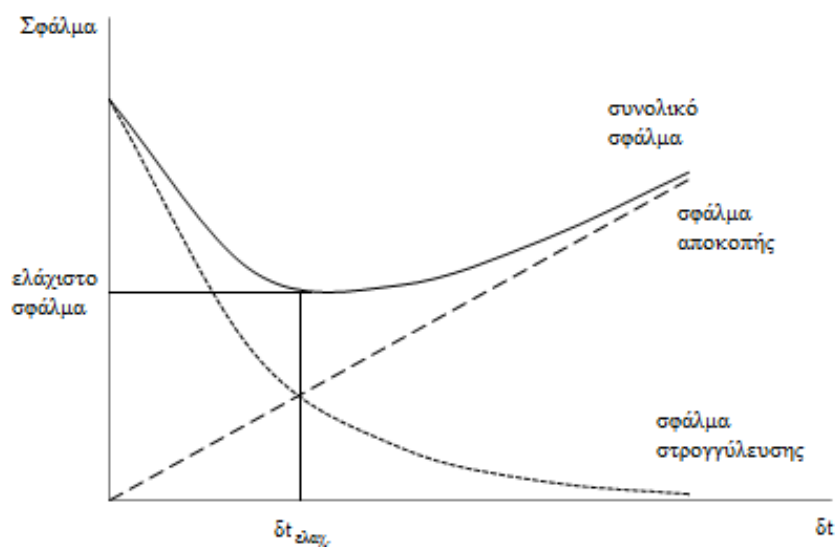
Και η χρονική εξέλιξη του πίνακα πραγματοποιείται μέσω των παραγώγων

των παραμέτρων από την γωνιακή ταχύτητα,

$$\begin{bmatrix} \dot{q}_0 \\ \dot{q}_1 \\ \dot{q}_2 \\ \dot{q}_3 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} q_0 & -q_1 & -q_2 & -q_3 \\ q_1 & q_0 & -q_3 & q_2 \\ q_2 & q_3 & q_0 & -q_1 \\ q_3 & -q_2 & q_1 & q_0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{bmatrix}.$$

### Αλγόριθμοι ολοκλήρωσης

Οι αλγόριθμοι αριθμητικής ολοκλήρωσης είναι βασισμένοι στο πρόβλημα των «αρχικών συνθηκών», όπου οι αρχικές τιμές για την εκκίνηση του αλγορίθμου είναι καθορισμένες. Για τη χρήση ενός αλγορίθμου πρέπει να υπάρχει σύγκλιση, δηλαδή οι λύσεις να είναι ευσταθείς στην αλλαγή των αρχικών συνθηκών. Παρόλη την ευστάθεια των αλγορίθμων ολοκλήρωσης στη μοριακή δυναμική, η χρήση μεγάλων χρονικών βημάτων  $\delta t$  μπορεί να οδηγήσει σε ανάλογα σφάλματα. Γενικά δύο είδη σφαλμάτων δρούν ανεξάρτητα σε μία προσομοίωση, τα σφάλματα λόγω προσέγγισης της ακριβούς αριθμητικής τιμής κατά τους υπολογισμούς (σφάλμα στρογγύλευσης)<sup>50</sup> που εμπίπτουν στις δυνατότητες του υπολογιστή στην πραγματοποίηση των πράξεων, και το σφάλμα «αποκοπής»<sup>51</sup>, που αποτελεί την διαφορά ανάμεσα στην πραγματική λύση και το αποτέλεσμα του αλγορίθμου. Στο Σχήμα 3.4 τα δύο σφάλματα αναπαρίστανται συναρτήσει του  $\delta t$ .



Σχήμα 3.4 : Γραφική αναπαράσταση των round-off και truncation error που προκύπτουν κατά τη διαδικασία.<sup>52</sup>

Βλέπουμε ότι η συνολική καμπύλη εμφανίζει ελάχιστο και εκεί ακριβώς είναι η καλύτερη συνθήκη για το χρονικό βήμα. Γενικά ένας ιδανικός αλγόριθμος πρέπει να είναι ακριβής και γρήγορος, να χρειάζεται μικρή χωρητικότητα μνήμης, να μπορεί να κάνει χρήση μεγάλου  $\delta t$  και να είναι εύκολος στο χειρισμό. Παρακάτω όπου  $\mathbf{r}_j$ ,  $\mathbf{v}_j$  και  $\mathbf{a}_j$  τα διανύσματα της θέσης της ταχύτητας και της επιτάχυνσης σωματιδίου  $j$  και  $\delta t$  το χρονικό μεσοδιάστημα.

**Αλγόριθμος Verlet** : Ο συνηθέστερος αλγόριθμος, που χρησιμοποιείται στην μοριακή δυναμική, είναι ο αλγόριθμος Verlet.<sup>53</sup> Ο αλγόριθμος Verlet επιλύει ευθέως την 2ας τάξης εξίσωση του Νεύτωνα

$$\mathbf{a}_j(t) = \frac{d^2\mathbf{r}_j(t)}{dt^2} = \frac{\mathbf{r}_j(t + \delta t) + \mathbf{r}_j(t - \delta t) - 2\mathbf{r}_j(t)}{(\delta t)^2}$$

Τα διανύσματα των θέσεων  $\mathbf{r}_j(t + \delta t)$  και  $\mathbf{r}_j(t - \delta t)$ , ως συνεχείς συναρτήσεις απείρως παραγωγίσιμες ως προς τον χρόνο, μπορούν να αναπτυχθούν σε σειρά Taylor, έτσι αντίστοιχα, έχουμε

$$\mathbf{r}_j(t + \delta t) = \mathbf{r}_j(t) + \delta t \cdot \mathbf{v}_j(t) + \frac{1}{2}(\delta t)^2 \frac{d^2\mathbf{r}_j(t)}{dt^2} + \dots$$

$$\mathbf{r}_j(t - \delta t) = \mathbf{r}_j(t) - \delta t \cdot \mathbf{v}_j(t) + \frac{1}{2}(\delta t)^2 \frac{d^2\mathbf{r}_j(t)}{dt^2} - \dots$$

Η ταχύτητα υπολογίζεται μέσω της Σχέσης

$$\mathbf{v}_j(t) = \frac{\mathbf{r}_j(t + \delta t) - \mathbf{r}_j(t - \delta t)}{\delta t} \quad (3.2.11)$$

Στον υπολογισμό της ταχύτητας προκύπτει σφάλμα της τάξης  $\delta t^2$  που μπορεί να εξαληφθεί διατηρώντας περισσότερους όρους στα αναπτύγματα.

**Αλγόριθμος leap-frog** : Η μέθοδος leap-frog αποτελεί μία τροποποίηση της μεθόδου Verlet και αναπτύχθηκε από τους Hockney<sup>54</sup> και Potter,<sup>55</sup> για να

επιτύχει ταχύτητες με μεγαλύτερη ακρίβεια. Εδώ τα διανύσματα των θέσεων υπολογίζονται μέσω της ταχύτητας για τη χρονική στιγμή στο μέσο του χρονικού διαστήματος  $\delta t$ . Το ανάπτυγμα Taylor της Σχέσης γράφεται ως εξής

$$\mathbf{r}_j(t + \delta t) = \mathbf{r}_j(t) + \delta t \cdot [\mathbf{v}_j(t) + \frac{1}{2}(\delta t)\mathbf{a}_j(t)] + \dots$$

και ο όρος  $[\mathbf{v}_j(t) + \frac{1}{2}(\delta t)\mathbf{a}_j(t)]$  εκφράζει την ταχύτητα, τη χρονική στιγμή  $t + \delta t/2$ . Δηλαδή,

$$\mathbf{v}_j\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) = \mathbf{v}_j(t) + \frac{1}{2}(\delta t)\mathbf{a}_j(t)$$

και η επιτάχυνση

$$\mathbf{a}_j(t) = \frac{\mathbf{v}_j\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) - \mathbf{v}_j(t)}{\frac{1}{2}(\delta t)} \quad \text{ή} \quad \mathbf{a}_j(t) = \frac{\mathbf{v}_j(t) - \mathbf{v}_j\left(t - \frac{\delta t}{2}\right)}{\frac{1}{2}(\delta t)}.$$

Η ταχύτητα για το επόμενο μισό χρονικό βήμα υπολογίζεται από την

$$\mathbf{v}_j\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) = \mathbf{v}_j\left(t - \frac{\delta t}{2}\right) + \delta t \cdot \mathbf{a}_j(t).$$

Τελικά η ταχύτητα για το παρόν χρονικό βήμα υπολογίζεται από τον μέσο όρο των ταχυτήτων των ενδιάμεσων χρονικών στιγμών,

$$\mathbf{v}_j(t) = \frac{1}{2}\left(\mathbf{v}_j\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) + \mathbf{v}_j\left(t - \frac{\delta t}{2}\right)\right). \quad (3.2.12)$$

**Αλγόριθμος πρόβλεψης-διόρθωσης του Gear :** Ο αλγόριθμος πρόβλεψης-διόρθωσης<sup>56</sup> εξελίσσεται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο, της πρόβλεψης, υπολογίζονται οι νέες τιμές στο χρόνο, χωρίς την επιρροή των δυνάμεων και στο δεύτερο στάδιο διορθώνονται οι προηγούμενες τιμές σύμφωνα με τις δυνάμεις, που δρούν στο σώμα. Ο αλγόριθμος αυτός χρησιμοποιείται κυρίως, όταν το σύστημα έχει και περιστροφικούς βαθμούς ελευθερίας.

Ο αλγόριθμος προβλέπει τι νέες τιμές των πέντε ροπών για την χρονική στιγμή  $t + \delta t$ , αναπτύσσοντας σε σειρά Taylor την κάθε μία και διατηρώντας τους αντίστοιχους όρους που προσφέρουν την επιθυμητή ακρίβεια.



Έτσι οι εξισώσεις έχουν ως εξής για την **μεταφορά** :

$$\mathbf{r}_i^p(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \delta t \cdot \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2}(\delta t)^2 \mathbf{a}_i(t) + \frac{1}{6}(\delta t)^3 \mathbf{b}_i(t) + \frac{1}{24}(\delta t)^4 \mathbf{c}_i(t) + \dots$$

$$\mathbf{v}_i^p(t + \delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \delta t \mathbf{a}_i(t) + \frac{1}{2}(\delta t)^2 \mathbf{b}_i(t) + \frac{1}{6}(\delta t)^3 \mathbf{c}_i(t) + \dots$$

$$\mathbf{a}_i^p(t + \delta t) = \mathbf{a}_i(t) + \delta t \cdot \mathbf{b}_i(t) + \frac{1}{2}(\delta t)^2 \mathbf{c}_i(t) + \dots$$

$$\mathbf{b}_i^p(t + \delta t) = \mathbf{b}_i(t) + \delta t \cdot \mathbf{c}_i(t) + \dots$$

$$\mathbf{c}_i^p(t + \delta t) = \mathbf{c}_i(t) + \dots$$

Υπολογίζεται η τιμή της επιτάχυνσης και η διόρθωση προκύπτει από την διαφορά της προβλεπόμενης και της νέας επιτάχυνσης

$$\Delta \mathbf{a}(t + \delta t) = \mathbf{a}_i^n(t + \delta t) - \mathbf{a}_i^p(t + \delta t)$$

Στο **στάδιο της διόρθωσης** οι πέντε ροπές υπολογίζονται βάση των παρακάτω σχέσεων :

$$\mathbf{r}_i^c(t + \delta t) = \mathbf{r}_i^p(t + \delta t) + c_0 \Delta \mathbf{a}(t + \delta t)$$

$$\mathbf{v}_i^c(t + \delta t) = \mathbf{v}_i^p(t + \delta t) + c_1 \Delta \mathbf{a}(t + \delta t)$$

$$\mathbf{a}_i^c(t + \delta t) = \mathbf{a}_i^p(t + \delta t) + c_2 \Delta \mathbf{a}(t + \delta t)$$

$$\mathbf{b}_i^c(t + \delta t) = \mathbf{b}_i^p(t + \delta t) + c_3 \Delta \mathbf{a}(t + \delta t)$$

$$\mathbf{c}_i^c(t + \delta t) = \mathbf{c}_i^p(t + \delta t) + c_4 \Delta \mathbf{a}(t + \delta t)$$

Για την **περιστροφή** στο στάδιο της πρόβλεψης έχουμε για τις τετραδικές παραμέτρους :

$$q_0^p = q_0 + \dot{q}_0 + \ddot{q}_0 + \ddot{\ddot{q}}_0 + \ddot{\ddot{\ddot{q}}}_0$$

$$\dot{q}_0^p = \dot{q}_0 + 2\ddot{q}_0 + 3\ddot{\ddot{q}}_0 + 4\ddot{\ddot{\ddot{q}}}_0$$

$$\ddot{q}_0^p = \ddot{q}_0 + 3\ddot{\ddot{q}}_0 + 6\ddot{\ddot{\ddot{q}}}_0$$

$$\ddot{\ddot{q}}_0^p = \ddot{\ddot{q}}_0 + 4\ddot{\ddot{\ddot{q}}}_0$$

$$q_1^p = q_1 + \dot{q}_1 + \ddot{q}_1 + \ddot{\ddot{q}}_1 + \ddot{\ddot{\ddot{q}}}_1$$

....

και για τις γωνιακές ταχύτητες,

$$\omega_0^p = \omega_0 + \dot{\omega}_0 + \ddot{\omega}_0 + \ddot{\omega}_0 + \ddot{\omega}_0$$

$$\dot{\omega}_0^p = \dot{\omega}_0 + 2\ddot{\omega}_0 + 3\ddot{\omega}_0 + 4\ddot{\omega}_0$$

$$\ddot{\omega}_0^p = \ddot{\omega}_0 + 3\ddot{\omega}_0 + 6\ddot{\omega}_0$$

$$\ddot{\omega}_0^p = \ddot{\omega}_0 + 4\ddot{\omega}_0$$

Στο δεύτερο στάδιο η ροπή σε συντεταγμένες συστήματος υπολογίζεται σύμφωνα με τον πίνακα περιστροφής, που έχει προβλεφθεί στο πρώτο στάδιο του αλγορίθμου και μέσω αυτής λαμβάνεται νέα τιμή της πρώτης παραγώγου της γωνιακής ταχύτητας και τελικώς έχουμε την διόρθωση από την διαφορά,

$$\Delta\omega = \dot{\omega}_0^p - \dot{\omega}_0^n$$

η **διόρθωση** για τις τετραδικές παραμέτρους γίνεται στην πρώτη ροπή

$$\Delta\dot{q}_0 = \dot{q}_0^n - \dot{q}_0^p$$

$$\Delta\dot{q}_1 = \dot{q}_1^n - \dot{q}_1^p$$

...

Οι τετραδικές παράμετροι και οι ταχύτητες διορθώνονται κατά ανάλογο τρόπο με την μεταφορική κίνηση επίσης μέσω διορθωτικών συντελεστών του Gear. Οι διορθωτικοί συντελεστές του Gear για την περιστροφική και την μεταφορική κίνηση παρουσιάζονται στους πίνακες 3.1 και 3.2 αντίστοιχα.

Πίνακας 3.1 : Διορθωτικοί συντελεστές του Gear για 1ης τάξεως εξισώσεις (περιστροφή)

πλήθος	$c_0$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$	$c_5$
3	5/12	1	1/2			
4	3/8	1	3/4	1/6		
5	251/720	1	11/12	1/3	1/24	
6	95/288	1	25/24	35/72	5/48	1/120

Πίνακας 3.2 : Διορθωτικοί συντελεστές του Gear για 2ας τάξεως εξισώσεις (μεταφορά)

πλήθος	$c_0$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$	$c_5$
3	0	1	1			
4	1/6	5/6	1	1/3		
5	19/90	3/4	1	1/2	1/12	
6	3/16	251/360	1	11/18	1/6	1/60

### 3.2.4 Στατιστική επεξεργασία - Υπολογισμός ιδιοτήτων

Στο στάδιο του υπολογισμού των ιδιοτήτων του συστήματος υπολογίζονται οι μέσες τιμές αυτών πάνω από όλα τα σωματίδια σε κάθε χρονικό βήμα, Σχέση (3.2.13). Μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας οι τιμές αυτές χρησιμεύουν μόνο ως πληροφορίες για την εικόνα της εξέλιξης του συστήματος και δεν αποθηκεύονται.

$$\langle A \rangle_\tau = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N A_j, \quad \langle A^2 \rangle_\tau = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N A_j^2 \quad (3.2.13)$$

όπου  $A_j$  η τιμή της ιδιότητας για ένα σωματίδιο  $j$  και  $\langle A \rangle_\tau$  η μέση τιμή της ιδιότητας για ένα στατιστικό βήμα, πάνω από όλα τα σωματίδια. Οι ιδιότητες του συστήματος στην ισορροπία υπολογίζονται από

$$\langle A \rangle = \frac{1}{n} \sum_{\tau=1}^n \langle A \rangle_\tau, \quad (3.2.14)$$

όπου  $n$  το σύνολο των στατιστικών βημάτων.

Επίσης υπολογίζεται η διακύμανση των μέσων τιμών μέσω της

$$\sigma^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \quad (3.2.15)$$

Μετά το πέρας της προσομοίωσης ελέγχεται η διατήρηση της ολικής ενέργειας και η ολίσθηση κέντρου μάζας του μοριακού συστήματος. Παραδειγματος χάριν υπολογίζεται η **ολική ορμή** του συστήματος που στην ισορροπία πρέπει να διατηρείται. Δηλαδή πρέπει,

$$\mathbf{p}_j = \sum_j m_j \mathbf{v}_j = 0,$$

Έτσι ώστε το κέντρο μάζας του συστήματος να μην ολισθαίνει,

$$\mathbf{r}_{cm} = \frac{\sum_j m_j \mathbf{r}_j}{\sum_j m_j} = \text{σταθερό},$$

όπου  $m_j$  η μάζα ενός σωματιδίου  $j$  και  $\mathbf{r}_j$ ,  $\mathbf{p}_j$  και  $\mathbf{v}_j$  τα διανύσματα της θέσης, της ορμής και της ταχύτητας αντίστοιχα.

Η **ολική ενέργεια** του συστήματος υπολογίζεται μέσα από το άθροισμα της κινητικής και δυναμικής ενέργειας του συνόλου των σωματιδίων.

$$E_{Tot} = \frac{1}{2} \sum_j m_j \bar{\mathbf{v}}_j^2 + \sum_{j>i} V_{ji} \quad , \quad (3.2.16)$$

όπου  $V_{ij}$  το διαμοριακό δυναμικό αλληλεπίδρασης.

Είναι δυνατή η κατασκευή καμπύλης της κατανομής της κινητικής ενέργειας,  $n(E_j)$ ,

$$\langle E \rangle = \frac{E_{Tot}}{N} = \frac{1}{N} \sum_{E_l=0}^{\infty} n(E_l) E_l \quad (3.2.17)$$

όπου  $N$  το σύνολο των σωματιδίων και  $E_l$  τιμές ενέργειας από το συνεχές φάσμα κατανομής ενέργειας του συστήματος. Στη συνέχεια μπορεί να υπολογιστεί η συνάρτηση κατανομής της ενέργειας  $f(E) = \frac{n(E)}{N}$

$\langle E \rangle = \sum_{E_l=0}^{\infty} f(E_l) E_l$  και για απειροστό μεσοδιάστημα  $\delta E$  να λάβουμε μία

συνεχή πυκνότητα πιθανότητας με  $P(E) = f(E)\delta E$  κανονικοποιημένη ώστε

$$\int_0^{\infty} f(E)\delta E = 1.$$

Η **θερμοκρασία** του συστήματος προκύπτει από την μέση κινητική του ενέργεια, όπως δείχθηκε και παραπάνω, Σχέση (3.2.5)

$$T = \frac{2}{3Nk} \cdot \langle K \rangle.$$

Ο υπολογισμός της **πίεσης** επιτυγχάνεται μέσω της γενικευμένης καταστατικής εξίσωσης του θεωρήματος virial<sup>57</sup>

$$2\langle K \rangle + \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{F}_j = 0, \quad (3.2.18)$$

$$P = \frac{2\langle K \rangle - \left\langle \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_j \cdot \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_j} \right\rangle}{3V}, \quad (3.2.19)$$

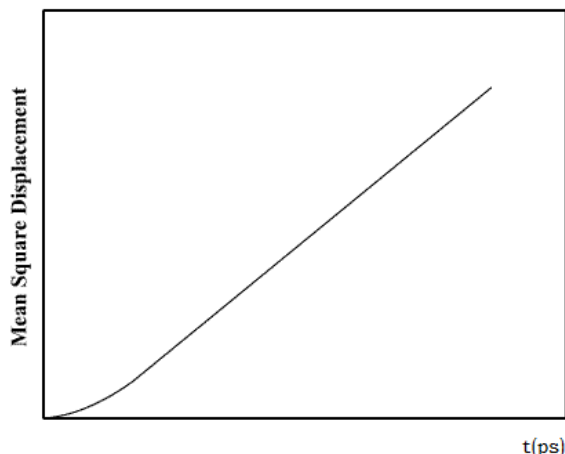
όπου  $\mathbf{F}_j = \sum_{i \neq j}^N \mathbf{F}_{ji} = \sum_{i \neq j}^N -\frac{1}{r_{ji}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{ji}} V(\mathbf{r}_{ji}) \mathbf{r}_{ji}$  με  $r_{ji}$  την διατομική ακτίνα των σωματιδίων  $i, j$ .

Η **μέση τετραγωνική μετατόπιση** (mean square displacement, MSD) εκφράζει τη μέση απόσταση, που διανύει ένα σωματίδιο στο χώρο του συστήματος. Η κίνηση των σωματιδίων εντός του συστήματος περιγράφεται ποιοτικά από την κίνηση Brown, μέσω της οποίας ο Einstein οδηγήθηκε στην Σχέση

$$\langle r^2 \rangle = 6 D t + C \quad (3.2.20)$$

με  $D$  τον συντελεστή διάχυσης και  $C$  μία σταθερά. Ο τρόπος με τον οποίο υπολογίζεται η μέση διαδρομή είναι μέσω του τετραγώνου της μεταβολής της θέσης στο χρόνο. Η μέση τιμή του αθροίσματος πάνω από όλα τα μόρια μας δίνει τη μέση τετραγωνική μετατόπιση (mean square displacement),

$$MSD = \left\langle |\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0)|^2 \right\rangle. \quad (3.2.21)$$



Σχήμα 3.5 : Ενδεικτικό Σχήμα μέσης τετραγωνικής μετατόπισης MSD, ( $\text{\AA}^2$ ).

Από το Σχήμα 3.5, παρατηρούμε πως η σχέση της μέσης τετραγωνικής μετατόπισης με τον χρόνο είναι γραμμική. Ο **συντελεστής αυτοδιάχυσης**,  $D$ , εκφράζεται ως προς το κέντρο μάζας του μορίου από την Σχέση (3.2.22)

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \left\langle \left| \mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0) \right|^2 \right\rangle \quad (3.2.22)$$

Και δ'λιδεται από την κλίση της ευθείας.

Επίσης από την θεωρία της γραμμικής αποκρίσεως οι διάφορες ιδιότητες μεταφοράς είναι δυνατό να υπολογισθούν μέσω συναρτήσεων συσχετισμού χρόνου δυναμικών ιδιοτήτων σχετικών με το αντίστοιχο φαινόμενο. Οι «**χρονικές συναρτήσεις συσχέτισης**» (time correlation functions) εκφράζουν το ποσοστό συσχέτισης στο χρόνο μιας δυναμικής ιδιότητας.

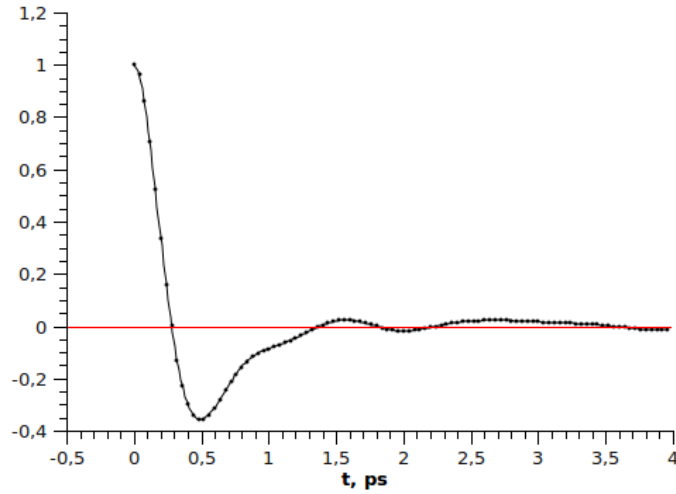
$$C(t) = \frac{1}{\tau_{\infty}} \int_0^{\tau_{\infty}} (A(t+\tau) - A_{avg}) \cdot (A(\tau) - A_{avg}) d\tau \quad \text{ή}$$

$$C(t) = \langle A(t) \cdot A(0) \rangle - A_{avg}^2 \quad (3.2.23)$$

όπου  $A_{avg}$  η μέση τιμή της ιδιότητας,  $\tau$  κάποια χρονική στιγμή και  $\tau_{\infty}$  ο συνολικός χρόνος.

Στη δυναμική μοριακή προσομοίωση είναι δυνατό να υπολογιστεί η **συνάρτησης αυτοσυσχέτισης της ταχύτητας** (velocity autocorrelation function, VACF), όπου η ιδιότητα  $A$  είναι η ταχύτητα  $\mathbf{v}$ .

$$C_a(t) = \langle \mathbf{v}_a(t) \cdot \mathbf{v}_a(0) \rangle, \quad a = x, y, z \quad (3.2.24)$$



Σχήμα 3.6 : Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης της γραμμικής ταχύτητας για υγρό Ne με  $V_m=16.16$   $\text{m}^3/\text{mol}$ , στους 24.8K, από μοριακή προσομοίωση της παρούσας εργασίας.

Όταν η συνάρτηση VACF, βλέπε Σχήμα 3.6, προσεγγίζει το μηδέν, τότε οι ταχύτητες έχουν τυχαιοποιηθεί. Ο χρόνος,  $\tau_c$ , **χρόνος συσχέτισης**, αποτελεί το μέτρο του χρόνου όπου ελατώνονται οι συσχετίσεις στην ταχύτητα.

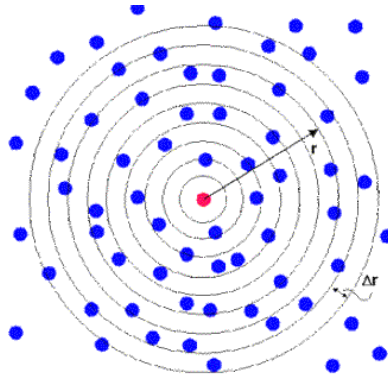
$$\tau_c = \frac{1}{\langle \mathbf{v}_j \rangle^2} \int_0^{\infty} \left\{ \langle \mathbf{v}_j(t) \cdot \mathbf{v}_j(0) \rangle - \langle \mathbf{v}_j \rangle^2 \right\} dt \quad (3.2.25)$$

Ο **συντελεστής αυτοδιάχυσης** υπό την προϋπόθεση ότι η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης της ταχύτητας οδηγείται στο μηδέν σε μεγάλο χρονικό διάστημα, υπολογίζεται μέσω της Σχέσης

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle dt \quad (3.2.26)$$

Μία άλλη ιδιότητα η οποία μπορεί να εξαχθεί από την μοριακή προσομοίωση είναι αυτή της μέσης διαμοριακής δομής του ρευστού προς το σκοπό αυτό υπολογίζονται οι επονομαζόμενες **ακτινικές συναρτήσεις κατανομής** (radial distribution function, RDF) οι οποίες εκφράζουν την

πυκνότητα των μορίων γύρω από ένα κεντρικό μόριο κατά μέσο όρο, Σχήμα 3.7.



Σχήμα 3.7 : Σχηματική αναπαράσταση του διαμερισμού του χώρου γύρω από ένα κεντρικό άτομο για τον υπολογισμό της ακτινικής συνάρτησης κατανομής.

Σύμφωνα με την Στατιστική Μηχανική η ακτινική συνάρτηση κατανομής  $g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  ορίζεται ως

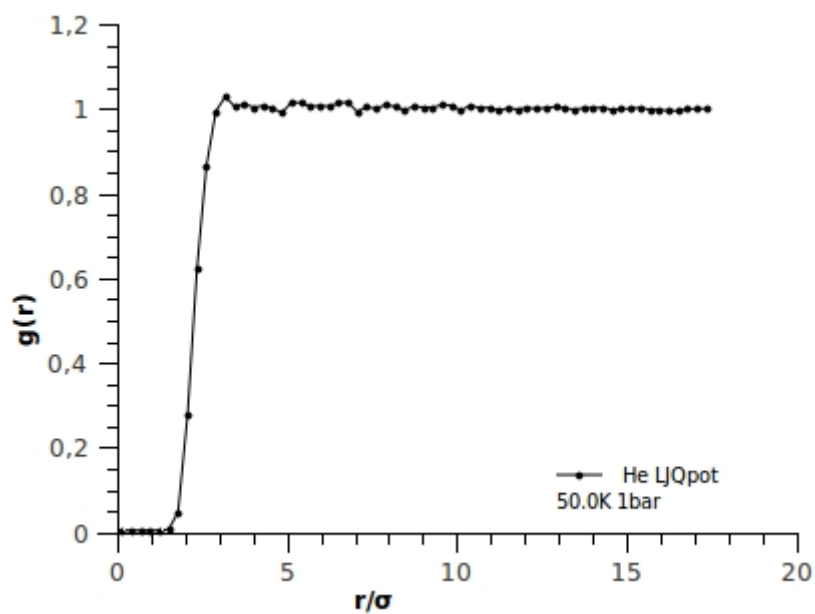
$$g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{V^n N!}{N^n (N-n)!} \frac{\int \dots \int e^{-\beta U_N} d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N}{Z^N} \quad (3.2.27)$$

όπου  $N$  το σύνολο των σωματιδίων,  $Z^N$  το ολοκλήρωμα καταμερισμού,  $n$  η τάξη της συνάρτησης, δηλαδή για πόσα σωματίδια προκύπτει η συνάρτηση,  $V^n$  ο συνολικός όγκος και  $U_N$  το δυναμικό αλληλεπίδρασης. Η ακτινική συναρτηση κατανομής είναι μια συνάρτηση συσχέτισεως εφόσον επί της ουσίας εκφράζει την μεταβολή στην πυκνότητα,  $\rho^n$ , των αλληλεπιδράσεών τους, δηλαδή τα μόρια δεν είναι ανεξάρτητα αλλά συσχετίζονται<sup>29,p.255</sup> στο χώρο,

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \rho^n \cdot g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n). \quad (3.2.28)$$

Η εφαρμογή της συνάρτησης στην μοριακή δυναμική εκτιμάται ανά δύο των σωματιδίων λαμβανομένων καθ' όλους τους δυνατούς τρόπους,  $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  όπου η τελική κατανομή προκύπτει ως μέσος όρος των ανά δύο κατανομών όλων των σωματιδίων, βλέπε Σχήμα 3.8.



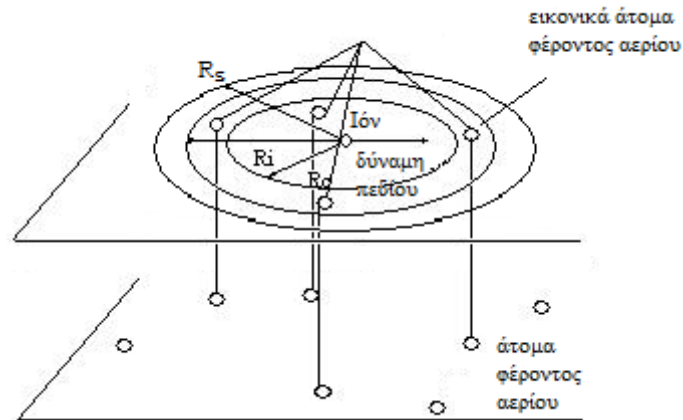


Σχήμα 3.8: Συνάρτηση ακτινικής κατανομής,  $g(r)$ , για αέριο He 1 bar στους 50.0K, από μοριακή προσομοίωση της παρούσας εργασίας.

### 3.3 Μοριακή Δυναμική προσομοίωση εκτός ισορροπίας για πειράματα σε σωλήνες όδευσης

Μοριακές δυναμικές προσομοιώσεις εκτός ισορροπίας είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν για τη μελέτη μοριακών συστημάτων, όπου κάποιο είδος όδευσης προς συγκεκριμένη διεύθυνση λαμβάνει χώρα στα σωματιδιά του και επιθυμείται ο υπολογισμός των ιδιοτήτων μεταφοράς αυτών. Μία τέτοια ροή μπορεί να είναι ροή ενέργειας είτε μέσω εξωτερικού ηλεκτροστατικού πεδίου, π.χ. κίνηση ιόντων υπό την επίδραση ηλεκτροστατικού πεδίου, είτε μέσω ροής θερμότητας, είτε μέσω ροή ορμής, οπότε μελετάται το ιξώδες. Οι συνήθεις μέθοδοι χειρισμού καταστάσεων εκτός ισορροπίας διαχειρίζονται την εξωτερική επίδραση, ως μία διαταραχή του συστήματος. Στις περισσότερες περιπτώσεις αυτή η διαταραχή εισάγεται στη χαμιλτωνιανή του συστήματος κατά γραμμικό τρόπο (linear response theory). Η εισαγωγή ενέργειας όμως στο σύστημα προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας και για την αποφυγή αυτού έτσι τεχνικές θερμοστάτισης είναι απαραίτητο να εφαρμοστούν. Γνωστοί θερμοστάτες είναι αυτοί του Andersen<sup>58</sup> και του Nosé-Hoover<sup>59</sup>.

Αντίθετα με τις συνήθεις εκτός ισορροπίας μεθόδους<sup>60</sup> στην παρούσα εργασία χρησιμοποιείται μία τεχνική προσομοίωσης εκτός ισορροπίας για την κίνηση ιόντων εντός φέροντος αερίου υπό την επίδραση ομογενούς ηλεκτροστατικού πεδίου.<sup>61</sup> Η τεχνική βασίζεται στην ιδέα της δημιουργίας εικονικών σωματιδίων των μορίων του φέροντος αερίου, μέσω των οποίων αλληλεπιδρούν τα ιόντα. Με το τέχνασμα αυτό η ισορροπία του φέροντος αερίου δεν διαταράσσεται, αφού τα ιόντα «επικοινωνούν» με τα ουδέτερα μέσω των εικονικών. Στην πραγματικότητα έχουμε δύο παράλληλες προσομοιώσεις, μία των ιόντων και των εικονικών του ουδέτερου υπό την επίδραση του πεδίου, και μία του φέροντος αερίου στην ισορροπία, βλέπε Σχήμα 3.10.



Σχήμα 3.9 : Σχηματική αναπαράσταση των παράλληλων προσομοιώσεων, όπου  $R_c$  η ακτίνα αποκοπής του δυναμικού αλληλεπίδρασης,  $R_i$  η ακτίνα δημιουργίας των εικονικών,  $R_s$  η ακτίνα δημιουργίας δορυφόρων.

Έτσι κάθε ιόν «σχηματίζει» μία σφαίρα αλληλεπίδρασης με τα εικονικά του τα εικονικά ενός ιόντος αλληλεπιδρούν με τα υπόλοιπα εικονικά, και οι δύο αυτές αλληλεπιδράσεις προσπαθούν να διατηρήσουν ένα περιβάλλον γύρω από τα εικονικά μόρια, όσο γίνεται πλησιέστερα στο περιβάλλον της προσομοίωσης της ισορροπίας. Οι συνθήκες αυτές είναι συνεπής με το πείραμα ιόντων διαμέσου αερίου σε σωλήνες όδευσης, αραιές καταστάσεις του φέροντος αερίου όπου η αναλογία αριθμού ιόντων και μορίων του αερίου είναι 1/1000 έως 1/10000.

Τα βασικά στάδια, που παρουσιάζονται στο γενικό διάγραμμα ροής, Σχήμα 3.1, σελ. 60, για μοριακές δυναμικές προσομοιώσεις στην ισορροπία, εκφράζουν και τις εκτός ισορροπίας μοριακές δυναμικές προσομοιώσεις.

Στις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις ιόντος-εικονικού του ουδέτερου αερίου ένας επιπλέον όρος που εκφράζει τις μακρινής εμβέλειας δυνάμεις επαγόμενου διπόλου εφαρμόζεται στο δυναμικό Lennard-Jones με γενικό τύπο<sup>11</sup>

$$V(r) = \frac{\varepsilon}{2} \left[ (1 + \gamma) \left( \frac{r_m}{r} \right)^{12} - 4\gamma \left( \frac{r_m}{r} \right)^6 - 3(1 - \gamma) \left( \frac{r_m}{r} \right)^4 \right], \quad (3.3.1)$$

όπου  $3\varepsilon(1-\gamma) = -e^2\alpha_d/2$  και με  $\alpha_d$  την διπολική πολωσιμότητα του ουδετέρου.

Η εξέλιξη της κίνησης ακολουθεί ανάλογες εξισώσεις κίνησης, που έχουν εκτεθεί ανωτέρω εκτός από την προσθήκη ενός όρου, που αφορά τη σταθερή επιτάχυνση λόγω πεδίου σε ορισμένη διεύθυνση.

### 3.3.1 Υπολογισμός ιδιοτήτων μεταφοράς

Οι τρεις συντεταγμένες της κίνησης των σωματιδίων του συστήματος μελετούνται ξεχωριστά, διακρίνοντας δυο είδη : Την παράλληλη με την διεύθυνση του πεδίου και τις δύο κάθετες σε αυτό. Γενικά τα μεγέθη «αυτά» παρουσιάζουν δύο συνιστώσες λόγω κυλινδρικής συμμετρίας μία κάθετη και μία παράλληλη στο πεδίο. Έχουμε δηλαδή ταχύτητες, κινητική ενέργεια, θερμοκρασία, διάχυση κ.α. με συνιστώσες κάθετες και παράλληλες στο πεδίο. Τα τελικά αποτελέσματα λαμβάνονται τόσο για τα ιόντα όσο και για τα ουδέτερα. Εδώ εξετάζεται αποκλειστικά η ιδιαίτερη περίπτωση των ιόντων αν και θα δούμε πως υπάρχουν σημεία, όπου η μεταχείριση των στατιστικών δεδομένων γίνεται με τον ίδιο τρόπο για την εξαγωγή ιδιοτήτων. Παρακάτω παρατίθενται οι ιδιότητες που υπολογίζονται.

#### Ευκινησία :

Η ευκινησία υπολογίζεται από τη μέση ταχύτητα των ιόντων ως προς τον άξονα εφαρμογής του ηλεκτρικού πεδίου,  $u_d = \langle u_z \rangle$ , συνεπώς,

$$K = \frac{\langle u_z \rangle}{E} . \quad (3.3.2)$$

Οι κάθετες συνιστώσες της μέσης τιμής της ταχύτητας των ιόντων είναι ίσες και μηδενικές. Η μέση ταχύτητα των ιόντων αποτελεί την πρώτη ροπή της κατανομής ταχυτήτων των ιόντων  $\langle u \rangle = \int uf(u)du$  . Η 2<sup>ης</sup> τάξης ροπή από όπου προκύπτει η κινητική ενέργεια αποτελεί την μέση τιμή του τετραγώνου

της ταχύτητας  $\langle u^2 \rangle = \int u^2 f(u) du$  και η 3<sup>η</sup> τάξης ροπή εκφράζει την ασυμμετρία της κατανομής ταχυτήτων. Ο υπολογισμός της επιτυγχάνεται μέσω της Σχέσης (3.3.3)

$$s = \left[ \left( \langle u_z - \langle u_z \rangle \rangle^3 \right)^{1/3} / \left( \langle u_z^2 \rangle - \langle u_z \rangle^2 \right)^{1/2} \right] \quad (3.3.3)$$

Για την παράλληλη προς το πεδίο διεύθυνση, z, για τις κάθετες συνιστώσες x, y η s μηδενίζεται.

### Ενέργεια :

Η ενέργεια που συσσωρεύεται στα ιόντα λόγω πεδίου και εκφράζεται ως ενεργό θερμοκρασία μέσω της Σχέσης

$$\frac{3}{2} k_B T_{\parallel} = \frac{1}{2} m \langle (u_z - \langle u_z \rangle)^2 \rangle$$

$$\frac{3}{2} k_B T_{\perp} = \frac{1}{2} m \langle (u_x - \langle u_x \rangle)^2 \rangle = \frac{1}{2} m \langle (u_y - \langle u_y \rangle)^2 \rangle$$

Συνολικά η θερμική ενέργεια είναι

$$T_{eff} = \frac{1}{3} (T_{\parallel} + 2T_{\perp})$$

### Συντελεστής διάχυσης :

Ο προσδιορισμός τού συντελεστή διάχυσης επιτυγχάνεται πάλι μέσω της μέσης τετραγωνικής μετατόπισης

$$D_{\parallel} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \langle |r_z(t) - r_z(0)|^2 \rangle$$

$$D_{\perp} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \langle |r_{x,y}(t) - r_{x,y}(0)|^2 \rangle$$

Επίσης χρησιμοποιείται και η συσχέτιση της μέσης μετατόπισης με τη μέση ταχύτητα,<sup>62</sup>

$$D_{\parallel} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \langle u_z (r_z(t) - r_z(0)) \rangle$$

$$D_{\perp} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \langle u_x (r_x(t) - r_x(0)) \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \langle u_y (r_y(t) - r_y(0)) \rangle.$$

για χρόνους μιας τάξης μεγέθους μικρότερους από το όριο, που προσεγγίζει το άπειρο, η συσχέτιση μετατόπισης και ταχύτητας παράγει καλύτερες προσεγγίσεις.<sup>63</sup>

Επίσης υπολογισμός του συντελεστή διάχυσης πραγματοποιείται και από την συνάρτηση αυτοσυσχέτισης της ταχύτητας για τις δύο συνιστώσες.

$$D_{\parallel} = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t \langle u_z(t) u_z(t) \rangle dt$$

$$D_{\perp} = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t \langle u_x(t) u_x(t) \rangle dt = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t \langle u_y(t) u_y(t) \rangle dt$$

Ο υπολογισμός τού συντελεστή διάχυσης στην ισορροπία και στην προσέγγιση των χαμηλών πεδίων υπολογίζεται μέσω της Σχέσης Nerst-Townsend-Einstein, Σχέση (1.3.10) και προσδιορίζεται στις προσομοιώσεις μέσω της συνάρτησης συσχέτισης, MSD. Στην περίπτωση εφαρμογής υψηλότερων πεδίων πέραν των ορίων του χαμηλού πεδίου το φαινόμενο της διάχυσης περιγράφεται από τη γενικευμένη εξίσωση Nerst-Townsend-Einstein και όπως προκύπτει από αυτήν, στον συντελεστή διάχυσης αναγνωρίζονται παράλληλη και κάθετες στο πεδίο συνιστώσες, Σχέσεις (1.3.11), όπως παρουσιάστηκαν και παραπάνω για τις δύο συνιστώσες.

Η μέθοδος έχει εφαρμοστεί σε διάφορα συστήματα και για διάφορες μελέτες. Έχουν πραγματοποιηθεί υπολογισμοί των μεταφορικών ιδιοτήτων μονοατομικών<sup>36</sup> και πολυατομικών ιόντων<sup>64</sup> για διάφορες εντάσεις πεδίου και θερμοκρασίες. Θεωρητικές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί για τον υπολογισμό της κατανομής ταχυτήτων των ιόντων, των συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης και τον 3<sup>ης</sup> τάξεως συντελεστή διάχυσης<sup>\*,65</sup> καθώς και υπολογισμοί για την συσχέτιση ταχύτητας και κινητικής ενέργειας και για τον προσδιορισμό της ιοντικής ευκινησίας  $K^+$  σε Ar για ημίπυκνα συστήματα.<sup>66</sup>

\* Σύμφωνα με την γενικευμένη εξίσωση Nerst-Einstein, η ροή μπορεί να γραφεί συμπεριλαμβανομένων περισσότερων όρων,  $J = n \cdot \mathbf{v}_d - \hat{\mathbf{D}} \nabla n + \hat{\mathbf{Q}} \nabla \nabla n + \dots$ ,  $Q$ , όρος υψηλής τάξης που αποτελεί τανυστή 3<sup>ης</sup> τάξεως.

## Μέθοδος παραλλαγών και χρονική εξέλιξη μέσω γκαουσιανών κυματοπακέτων

### 4.1 Εισαγωγή

Η κβαντική φύση σχετικά με τις ιδιότητες της ύλης δύναται να διερευνηθεί είτε απεύθείας με την εφαρμογή μοριακών κβαντικών προσομοιώσεων, είτε στα πλαίσια της κλασικής μηχανικής με την εισαγωγή κβαντικών διορθώσεων<sup>67</sup>. Λόγω της δυσκολίας επίλυσης της εξίσωσης Schrödinger για πολλά σωματίδια συνήθως οι κβαντικές προσομοιώσεις πραγματοποιούνται με ημικλασικό τρόπο. Έχουν αναπτυχθεί τεχνικές Monte Carlo<sup>68</sup>, ολοκληρωμάτων διαδρομής (path integrals)<sup>69</sup>, Car-Parrinello<sup>70</sup>, γκαουσιανών κυματοπακέτων (GWP) κ.α.. Η μέθοδος των GWP επιλύει την χρονικά εξαρτημένη εξίσωση Schrödinger κατά προσέγγιση βρίσκοντας εφαρμογή σε δυναμικά συστήματα πολλών σωματιδίων. Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται μία ημικλασική μοριακή μέθοδος γκαουσιανών κυματοπακέτων.

Η εξέλιξη στον χρόνο της κυματοσυνάρτησης ενός συστήματος παρέχεται μέσα από την επίλυση της χρονικά εξαρτημένης εξίσωσης Schrödinger,

$$H\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} .$$

Η κυματοσυνάρτηση  $\Psi$  περιέχει όλη την φυσική πληροφορία του συστήματος κάθε χρονική στιγμή. Στην κβαντική μηχανική η έννοια της εξέλιξης στο χρόνο δεν συνεπάγεται την έννοια της τροχιάς, όπως στην κλασική, αντίθετα αυτή υποκαθίσταται από την πυκνότητα πιθανότητας στο χώρο, με πυκνότητα πιθανότητας εύρεσης του συστήματος στην θέση  $x$ ,  $P(x,t) = \Psi^* \Psi$ .,  $\Psi^*$  η συζυγής κυματοσυνάρτηση. Η ιδέα ενός κλασικού αναλόγου στην κβαντική, μέσω της εξίσωσης Schrödinger για την κίνηση ενός σωματιδίου τέθηκε χαρακτηριστικά από τον Dirac,<sup>71</sup> ως εξής:

“...Κάθε δυναμικό σύστημα με κλασικό ανάλογο, που βρίσκεται σε μια κατάσταση, όπου η κλασική περιγραφή ισχύει ως προσέγγιση, μπορεί να αναπαρασταθεί στην κβαντική μηχανική μέσω ενός πακέτου κυμάτων, όπου όλες οι συντεταγμένες και οι ορμές έχουν προσεγγισίμες αριθμητικές τιμές, των οποίων η ακρίβεια περιορίζεται από την αρχή του Heisenberg...”

$$\text{Από την εξίσωση κίνησης τελεστών, } i\hbar \frac{d\langle A \rangle}{dt} = \langle \Psi | [\hat{A}, \hat{H}] | \Psi \rangle + i\hbar \left\langle \frac{dA}{dt} \right\rangle ,$$

για τους τελεστές της ορμής και της θέσης, υπό τις προϋποθέσεις το σύστημα να είναι περιορισμένο στον χώρο, οι μεταβλητές της θέσης και της ορμής να είναι εντοπισμένες, μέσα στα όρια της ασάφειας, που προκύπτουν από την αρχή αβεβαιότητας του Heisenberg  $\Delta x \Delta p \geq \frac{1}{2} | \langle [\hat{x}, \hat{p}] \rangle | = \frac{1}{2} \hbar$ , και η κλίση του δυναμικού σε αυτό το εύρος της θέσης να είναι σταθερή, προκύπτει η εξίσωση κίνησης του Νεύτωνα για τη μέση τιμή της θέσης και της ορμής,  $\langle x \rangle$  και  $\langle p \rangle$ .

Η μέθοδος επίλυσης που χρησιμοποιείται στην μελέτη αυτή για τα GWP βασίζεται στη μέθοδο παραλλαγών, όπως αυτή προτάθηκε από τους Dirac, Frenkel<sup>72</sup> και McLachlan<sup>73</sup> (DFM). Η διαδικασία εφαρμόστηκε από τον Heller<sup>74</sup> το 1975, για την εξέλιξη χρονικά εξαρτημένων παραμέτρων των GWP. Οι Corbin, Singer και Smith<sup>75,76</sup> εφάρμοσαν την μέθοδο σε δυναμικά συστήματα πολλών σωματιδίων, π.χ. για την περίπτωση Ne στην υγρή κατάσταση. Στην παρούσα εργασία βασιζόμενοι στα ευρήματα των παραπάνω επεκτείνουμε την παραπάνω τεχνική για την κίνηση ιόντων εκτός ισορροπίας υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου. Σε αυτό το Κεφάλαιο γίνεται εισαγωγή στην απαραίτητη θεωρία των γκαουσιανών κυματοπακέτων στο **Υποκεφάλαιο 4.2**, στο **Υποκεφάλαιο 4.3** και στα αντίστοιχα **Παραρτήματα II,III** εκτίθεται συνολικά η μέθοδος και στο **Υποκεφάλαιο 4.4** και στο αντίστοιχο **Παράρτημα IV** παράγονται οι εξισώσεις κίνησης των χρονικά εξαρτημένων παραμέτρων των γκαουσιανών κυματοπακέτων και η εφαρμογή του δυναμικού αλληλεπίδρασης, τροποποιημένου από ένα δυναμικό τύπου Lennard-Jones σε ένα δυναμικό ως άθροισμα γκαουσιανών συναρτήσεων.



## 4.2 Ορισμός των γκαουσιανών κυματοπακέτων (GWP)

Η μελέτη δυναμικών συστημάτων με τη χρήση κυματοπακέτων αποτελεί σημαντικό εργαλείο για την έρευνα στα όρια ανάμεσα στην κλασική και την κβαντική μηχανική. Μία κυματοσυνάρτηση μπορεί να συντίθεται από μία σειρά κυμάτων (ιδιοσυναρτήσεων), μέσω γραμμικού συνδυασμού, όπου τα επιμέρους κύματα να διαφέρουν ως προς την ενέργειά τους ή την ορμή τους. Για ένα ελεύθερο σωματίδιο σε μια διάσταση από την εξίσωση ιδιοτιμών της ενέργειας λαμβάνεται :

$$H\Psi = E\Psi \quad (4.2.1)$$

$$-\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = E\Psi \quad (4.2.2)$$

$$\Psi = Ne^{\pm ikx} \quad (4.2.3)$$

όπου  $k$  (χωρική) συχνότητα του κύματος, η οποία σχετίζεται με την ορμή,  $p$ , μέσω της  $p = k\hbar$  και συνεπώς από  $E = p^2/2m$ ,  $k^2 = 2mE/\hbar^2$ . Προκύπτει λοιπόν

$$\psi_E^\pm(x) = e^{\pm i x \sqrt{2mE}/\hbar} . \quad (4.2.4)$$

σε περίπτωση διακριτής ενέργειας,  $E_n$ , θα ίσχυε

$$\psi(x) = \sum_n c_n e^{i x \sqrt{2mE}/\hbar} + \sum_n d_n e^{-i x \sqrt{2mE}/\hbar} \quad (4.2.5)$$

λόγω συνεχούς  $E$ , η συνάρτηση του συστήματος εκφράζεται ως ολοκλήρωμα,

$$\psi(x) = \int c(E) \psi_E^+(x) dE + \int d(E) \psi_E^-(x) dE \quad (4.2.6)$$

$$\text{ή } \psi(x) = \int c(p) \psi_p^+(x) dp + \int d(p) \psi_p^-(p) dp , \quad (4.2.7)$$

όπου  $c^*(E)c(E)$  και  $d^*(E)d(E)$  είναι οι πυκνότητες πιθανότητας εύρεσης του συστήματος με δεδομένη ενέργεια και ορμή.

Για την χρονική εξέλιξη του συστήματος ελεύθερου σωματιδίου με σταθερή, μή μεταβαλλόμενη, χαμιλτωνειανή ο χρόνος υπεισέρχεται ως μεταβλητή στην κυματοσυνάρτηση.

$$\psi(x,t) = \int [c(E)\psi_E^+(x) + d(E)\psi_E^-(x)] e^{-iEt/\hbar} dE \quad (4.2.8)$$

Στην αρχή του χρόνου,  $t=0$ , τίθεται

$$\psi_E(x,0) = \int [c(E)\psi_E^+(x) + d(E)\psi_E^-(x)] dE \quad (4.2.9)$$

Οι συναρτήσεις  $c(E)$  και  $d(E)$  υπολογίζονται σαν μετασχηματισμός Fourier\* της  $\psi_E(x,0)$ ,

$$c(E) = \int \psi_E(x,0) e^{-ix\sqrt{2mE}/\hbar} dx \quad (4.2.10)$$

$$d(E) = \int \psi_E(x,0) e^{ix\sqrt{2mE}/\hbar} dx \quad (4.2.11)$$

Στην γενική περίπτωση, όπου το σύστημα δέχεται χρονικά εξαρτώμενες αλληλεπιδράσεις, βάση για την ανάλυση μπορεί να αποτελέσουν κυματοσυναρτήσεις που συντίθενται από γραμμικό συνδυασμό ιδιοσυναρτήσεων ελεύθερου σωματιδίου αλλά με γκαουσιανή κατανομή ορμής. Συγκεκριμένα για

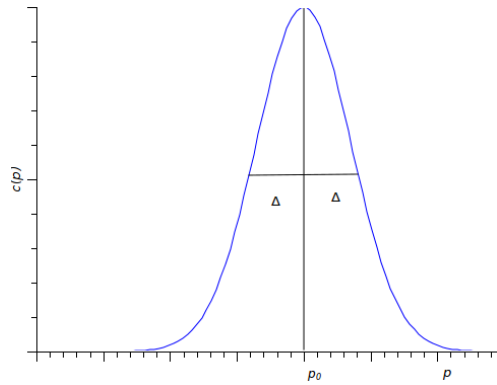
$$c(p) = A e^{-(p-p_0)^2/4\Delta^2}, \quad (4.2.12)$$

όπως διακρίνεται στο Σχήμα 4.1, όπου  $p_0$  το κέντρο της καμπύλης και με  $\Delta = p_i \pm p_0$ , για το σημείο  $p_i$ , όπου η κυρτότητα της καμπύλης μηδενίζεται,

$$\left. \frac{\partial^2 c(p)}{\partial p^2} \right|_{p=p_i} = 0.$$

---

\* Πάραρτημα Ια



Σχήμα 4.1 : Τυπική κατανομή gauss.

Επομένως κατασκευάζεται κυματοσυνάρτηση κυματοπακέτου μιας διάστασης,

$$\psi_g(x) = A \int e^{-(p-p_0)^2/4\Delta^2} e^{ipx/\hbar} dp ,$$

από όπου προκύπτει \*  $\psi_g(x) = A e^{-(\Delta/\hbar)^2 x^2} e^{ip_0 x/\hbar}$  . (4.2.13)

Στην μέθοδο παραλλαγών στο επόμενο Υποκεφάλαιο γίνεται χρήση μιας γενίκευσης της κυματοσυνάρτησης (4.2.12) σε τρεις διαστάσεις, όπου το κυματοπακέτο έχει μετατεθεί σε ένα εξωτερικό σύστημα συντεταγμένων και το κέντρο του και η κατανομή γύρω από αυτό λαμβάνονται ως διανύσματα  $\mathbf{r}$  και  $\mathbf{r}_0$  από το κέντρο των αξόνων και ως ορμή λαμβάνεται η κεντρική ορμή του κυματοπακέτου,

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{A}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)^2 + \mathbf{P}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0) + G)} . \quad (4.2.14)$$

Ένα ιδιαίτερο φαινόμενο της εξέλιξης κυματοπακέτων σε κλειστά συστήματα αποτελεί η τάση τους να απλώνουν στο χώρο χάνοντας τον εντοπισμό τους σε μεγάλα χρονικά διαστήματα. Ο εντοπισμός ενός κβαντικού κυματοπακέτου αρχικά διατηρείται οδηγώντας το να ακολουθεί μία τροχιά ανάλογη της κλασικής κίνησης, αλλά έπειτα από ένα χρονικό διάστημα το πλάτος του μεγαλώνει έως ότου απειριστεί με αποτέλεσμα την κατάρρευση του κυματοπακέτου, αλλά και την αναγέννησή του κάποιες στιγμές αργότερα. Το φαινόμενο αυτό έχει μελετηθεί ενδελεχώς για

\* Παράρτημα Ib

κυματοπακέτα καταστάσεων Rydberg στα όρια της κλασικής μηχανικής<sup>77</sup>. Ο χρόνος κατάρρευσης και η συχνότητα αναγέννησης των κυματοπακέτων έχουν μελετηθεί τόσο για την απλή περίπτωση κύματος εντός τετραγωνικού φρέατος δυναμικού,<sup>78</sup> όσο και για την περίπτωση απλού περιστροφέα, απλού αρμονικού ταλατωντή<sup>79</sup> αλλά και για την περίπτωση πρόσκρουσης σε επιφάνεια υπό την επίδραση βαρυτικής δύναμης.<sup>80</sup>

### 4.3 Επίλυση της χρονικά εξαρτημένης εξίσωσης Schrödinger για γκαουσιανά κυματοπακέτα μέσω της μεθόδου παραλλαγών

Η μέθοδος παραλλαγών αποτελεί μία ευρεία μέθοδο εύρεσης ακρότατων για συναρτήσεις, που βρίσκονται κάτω από ολοκλήρωση σχηματίζοντας συναρτησιακά της μορφής,

$$J[y_x] = \int_{x_1}^{x_2} |f(y, y_x, x)|^2 dx \geq 0.$$

Ανάλογο συναρτησιακό μπορεί να κατασκευαστεί από την εξίσωση Schrödinger με

$$J[\psi, \partial\psi/\partial t] = \int |H\psi - i\hbar\partial\psi/\partial t|^2 d\tau = \int (H\psi - i\hbar\partial\psi/\partial t)^* (H\psi - i\hbar\partial\psi/\partial t) d\tau, \quad (4.3.1)$$

όπου  $d\tau$  αναφέρεται σε όλους τους βαθμούς ελευθερίας του συστήματος μία χρονική στιγμή και προφανώς  $J \geq 0$ .

Σκοπός είναι η εύρεση της κατάλληλότερης  $\theta = \partial\psi/\partial t$  που να ελαχιστοποιεί την  $J[\psi, \theta]$  για δεδομένη  $\psi$ . Η  $\psi$  πρόκειται να εκφραστεί με βάση τα γκαουσιανά κυματοπακέτα, Σχέση (4.2.3). Στο ολικό ελάχιστο,  $J=0$ , θα ικανοποιείται η εξίσωση Schrödinger αφού θα ισχύει

$H\psi - \frac{i}{\hbar} \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0$ . Σύμφωνα με τον ορισμό των συναρτησιακών παραγώγων\* η μεταβολή της  $J[\psi, \theta]$ ,  $\delta J[\psi, \theta]$  λόγω μεταβολής  $\delta\theta$  της  $\theta$  είναι

$$\delta J[\psi, \theta] = \int (H\psi - i\hbar\theta)^* (-i\hbar\delta\theta) d\tau + \int (-i\hbar\delta\theta)^* (H\psi - i\hbar\theta) d\tau \quad (4.3.2)$$

οπότε\* στο ελάχιστο

$$\delta J[\psi, \theta] = 2\text{Re} \int \delta\theta^* (H\psi - i\hbar\theta) d\tau = 0 . \quad (4.3.3)$$

Η Σχέση (4.3.3) θα ικανοποιείται από την καλύτερη  $\theta = \partial\psi/\partial t$ , που μπορεί να βρεθεί με βάση την στιγμιαία  $\psi$ . Η Σχέση αυτή αποτελεί την βάση της μεθόδου παραλλαγών για την επίλυση της εξίσωσης Schrödinger.

Στην παρούσα εφαρμογή η  $\psi$  είναι κυματοσυνάρτηση όλων των σωματιδίων,  $j$ , που εδώ θεωρείται ότι εκφράζεται μέσω της προσέγγισης Hartree,

$$\psi = \prod_{j=1}^N \varphi_j . \quad (4.3.4)$$

Το κάθε σωματίδιο περιγράφεται μέσω γκαουσιανών κυματοπακέτων

$$\varphi_j = \exp\left(\frac{i}{\hbar} Q_j\right) , \quad (4.3.5)$$

$$\text{με } Q_j = (\vec{r}_j - \vec{R}_j(t))^T \cdot \mathbf{A}_j(t) \cdot (\vec{r}_j - \vec{R}_j(t)) + \mathbf{P}_j(t) \cdot (\vec{r}_j - \vec{R}_j(t)) + D_j(t) \quad (4.3.6)$$

αλλά με χρονικά εξαρτώμενες παραμέτρους  $\{\lambda_M\} = \{\underline{R}, \underline{P}, \underline{A}, \underline{D}\}$ . Οι παράμετροι αυτοί πρόκειται να υπολογιστούν μέσω της μεθόδου ελαχίστου. Συγκεκριμένα, η  $\theta = \partial\psi/\partial t$  εκφράζεται μέσω αθροίσματος όρων των χρονικά εξαρτημένων παραμέτρων  $\{\lambda_M\}$

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \sum_M \frac{\partial \psi}{\partial \lambda_M} \frac{d\lambda_M}{dt} .$$

---

\* Παράρτημα II

$$\text{Συνεπώς} \quad \delta\theta^* = \delta\left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)^* = \sum_M \delta\left(\frac{d\lambda_M^*}{dt}\right) \frac{\partial\psi^*}{\partial\lambda_M^*} \quad (4.3.7)$$

Έτσι η ελαχιστοποίηση της (4.3.3) μπορεί να αναχθεί στην ελαχιστοποίηση της

$$\text{Re} \int \sum_M \delta\left(\frac{d\lambda_M^*}{dt}\right) \frac{\partial\psi^*}{\partial\lambda_M^*} (H\psi - i\hbar\theta) d\tau = 0 \quad (4.3.8)$$

όπου  $M$  αναφέρεται στις παραμέτρους όλων των σωματιδίων.

Η χαμιλτωνειανή μπορεί να γραφεί

$$H = \sum_{j=1}^N \left( \bar{H}_j - \frac{1}{2} \bar{V}_j \right) \quad (4.3.9)$$

όπου

$$\bar{H}_j = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + \bar{V}_j \quad (4.3.10)$$

με την δυναμική ενέργεια αναφορικά ως προς ένα σωματίδιο να εκφράζεται από την

$$\bar{V}_j = \sum_{l \neq j} V_{jl} \left( |\vec{r}_j - \vec{r}_l| \right) \varphi_l^* (\vec{r}_l) \varphi_l (\vec{r}_l) d^3\vec{r}_l \quad (4.3.11)$$

Για την μετατροπή της Σχέσης (4.3.8) σε Σχέση ενός σωματιδίου γίνεται χρήση της **ερμητειανής ιδιότητας**

$$\int \varphi_m^* \Omega \varphi_n = \int (\Omega \varphi_m)^* \varphi_n \quad (4.3.12)$$

και της **ιδιότητας**

$$\int \varphi_m^* \frac{\partial \varphi_m}{\partial k} d\tau = \frac{1}{2} \int \frac{\partial}{\partial k} \varphi_m^* \varphi_m d\tau = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial k} \int \varphi_m^* \varphi_m d\tau \quad (4.3.13)$$

Όπου εφόσον ισχύει  $\int \varphi_m^* \varphi_n d\tau = \delta_{mn}$ .

Η Σχέση (4.3.8) γίνεται

$$\int \left( H - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right)^+ \psi^* \cdot \sum_M \delta \left( \frac{d\lambda_M}{dt} \right) \frac{\partial \psi}{\partial \lambda_M} d\tau + \int \sum_M \delta \left( \frac{d\lambda_M}{dt} \right)^* \frac{\partial \psi^*}{\partial \lambda_M^*} \cdot \left( H - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) \psi d\tau = 0 \quad (4.3.14)$$

Η Σχέση (4.3.14) πρέπει να μηδενίζεται για κάθε όρο του  $\delta \frac{d\lambda_M}{dt}$  και του

$\delta \left( \frac{d\lambda_M}{dt} \right)^*$  συνεπώς ισχύει

$$\int \left( H - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right)^+ \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial \lambda_M} d\tau = 0 \quad (4.3.15.α)$$

$$\text{και } \int \frac{\partial \psi^*}{\partial \lambda_M^*} \left( H - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) \psi d\tau = 0 \quad (4.3.15.β)$$

Έχοντας την ολική κυματοσυνάρτηση  $\Psi$ , Σχέση (4.3.4) στις Σχέσεις (4.3.15) λαμβάνεται

$$\int \left( H - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right)^+ \left( \prod_{j=1}^N \varphi_j \right)^* \cdot \frac{\partial}{\partial \lambda_M} \prod_{j=1}^N \varphi_j d\tau = 0 \quad (4.3.16)$$

$$\int \frac{\partial}{\partial \lambda_M^*} \left( \prod_{j=1}^N \varphi_j \right)^* \cdot \left( H - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) \prod_{j=1}^N \varphi_j d\tau = 0$$

και από την χαμιλτωνειανή του συστήματος Σχέση (4.3.10)

$$\int \left( \sum_{j=1}^N (\bar{H}_j - \frac{1}{2} \bar{V}_j) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right)^+ \left( \prod_{j=1}^N \varphi_j \right)^* \cdot \frac{\partial}{\partial \lambda_M} \prod_{j=1}^N \varphi_j d\tau = 0 \quad (4.3.17)$$

$$\int \frac{\partial}{\partial \lambda_M^*} \left( \prod_{j=1}^N \varphi_j \right)^* \cdot \left( \sum_{j=1}^N (\bar{H}_j - \frac{1}{2} \bar{V}_j) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) \prod_{j=1}^N \varphi_j d\tau = 0$$

Αναγνωρίζοντας ότι η παράγωγος ως προς το χρόνο του γινομένου των γκαουσιανών συναρτήσεων εκφράζεται μέσω του αθροίσματος

$\sum_{j=1}^N \frac{\partial}{\partial t} \Big|_j \left( \prod_{j=1}^N \varphi_j \right)$  η Σχέση (4.3.17) γράφεται

$$\int \sum_{j=1}^N \left( \left( \bar{H}_j - \frac{1}{2} \bar{V}_j \right) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Big|_j \right)^+ \left( \prod_{j=1}^N \varphi_j \right)^* \cdot \frac{\partial}{\partial \lambda_M} \left( \prod_{j=1}^N \varphi_j \right) d\tau = 0$$

$$\int \frac{\partial}{\partial \lambda_M^*} \left( \prod_{j=1}^N \varphi_j \right)^* \cdot \sum_{j=1}^N \left( \left( \bar{H}_j - \frac{1}{2} \bar{V}_j \right) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Big|_j \right) \prod_{j=1}^N \varphi_j d\tau = 0 \quad (4.3.18)$$

Τελικώς λαμβάνεται\* η Σχέση (4.3.19), όπου είναι δυνατή η ελαχιστοποίηση της εξίσωσης (4.3.7) για κάθε σωματίδιο ξεχωριστά,

$$\int \left( \frac{\partial \varphi_j}{\partial \lambda_{jm}^*} \right)^* \left( \bar{H}_j - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Big|_j \right) \varphi_j d^3 \vec{r}_j = 0, \quad (4.3.19)$$

όπου για τη γκαουσιανή συνάρτηση, Σχέση (4.3.6), οι παράμετροι  $\lambda_{jm}$ ,  $m=1,2,3$  αντιστοιχούν στις χρονικές παραμέτρους  $\mathbf{A}_j(t)$ ,  $\mathbf{P}_j(t)$  και  $D_j(t)$ ,

$$\text{δηλαδή υπό μορφή πίνακα έχουμε } \lambda_j = \begin{pmatrix} \mathbf{A}_j^* \\ \mathbf{P}_j \\ \mathbf{D}_j^* \end{pmatrix}$$

και έτσι η παράγωγος δίδει

$$\frac{\partial \varphi_j}{\partial \lambda_{jm}^*} = -i\hbar \mathbf{Y}_{jm} \varphi_j^*,$$

$$\text{όπου } \mathbf{Y}_j = \begin{pmatrix} \xi_j \xi_j \\ \xi_j \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \text{με } \xi_j \equiv \vec{r}_j - \bar{R}_j(t). \quad (4.3.20)$$

Συνεπώς η (4.3.20) γίνεται

$$\int \mathbf{Y}_j \varphi_j^* \left( \bar{H}_j - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Big|_j \right) \varphi_j d^3 \vec{r}_j = 0 \quad (4.3.21)$$

Η Σχέση (4.3.22) παρέχει κάτω από προσεγγίσεις τις εξισώσεις κίνησης στο χρόνο για τις χρονικές παραμέτρους των γκαουσιανών κυματοπακέτων. Εν γένει η θεωρία παραλλαγών παράγει προσεγγιστικές λύσεις στο χρόνο της εξίσωσης Schrödinger στο χρόνο.

---

\* \* Παράρτημα III



#### 4.4 Εξέλιξη της κίνησης - Αναγωγή του δυναμικού σε άθροισμα γκαουσιανών συναρτήσεων

Μένει λοιπόν η επίλυση της (4.3.22) δηλαδή η επίλυση των :

$$\int \xi^2 \varphi_j^* \left( \bar{H}_j - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Big|_j \right) \varphi_j d^3 \mathbf{r}_j = 0 \quad (4.4.1)$$

$$\int \xi \varphi_j^* \left( \bar{H}_j - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Big|_j \right) \varphi_j d^3 \mathbf{r}_j = 0 \quad (4.4.2)$$

και

$$\int \varphi_j^* \left( \bar{H}_j - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Big|_j \right) \varphi_j d^3 \mathbf{r}_j = 0 . \quad (4.4.3)$$

Σε κάθε περίπτωση πρέπει να υπολογιστεί η

$$\left( \bar{H}_j - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Big|_j \right) \varphi_j \quad (4.4.4)$$

Όπως αναφέραμε και στο Υποκεφάλαιο 4.2 η παράμετρος  $\mathbf{A}_j(t)$  καθορίζει το εύρος του και αποτελεί έναν μιγαδικό 3x3 πίνακα, η  $\mathbf{P}_j(t)$  αποτελεί διάνυσμα ορμής και η παράμετρος  $D_j(t)$  τον παραγοντα κανονικοποίησης και είναι βαθμωτό μιγαδικό μέγεθος. Για απλοποίηση των υπολογισμών θεωρείται ότι τα κυματοπακέτα έχουν σφαιρική συμμετρία δηλαδή,  $\mathbf{A} = A\mathbf{I}$  και ότι το γινόμενο  $\xi\xi$  εκφράζεται μέσω βαθμωτού μεγέθους  $\xi^2$ . Η δράση της χαμιλτωνειανής παράγει\* :

$$\bar{H}_j \varphi_j = \left( \frac{1}{2m} (\nabla_j Q_j)^2 - \frac{\hbar}{2m} \nabla_j^2 Q_j + \bar{V}_j \right) \varphi_j ,$$

δηλαδή,

$$\bar{H}_j \varphi_j = \left( \frac{2}{m} A^2 \xi^2 + \frac{2}{m} A \xi P + \frac{P^2}{2m} - \frac{3i\hbar}{m} A + \bar{V}_j \right) \varphi_j \quad (4.4.5)$$

Η παράγωγος ως προς το χρόνο δίδει

---

\* Παράρτημα IV

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi_j = -i\hbar \left( \frac{i}{\hbar} e^{iQ_j} \frac{\partial}{\partial t} Q_j \right) = \varphi_j \frac{\partial}{\partial t} Q_j \quad (4.4.6)$$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi_j = (\dot{A}\xi^2 + \dot{P}_x \xi_x + \dot{P}_y \xi_y + \dot{P}_z \xi_z + \dot{D}) \varphi_j \quad (4.4.7)$$

Συνδυάζοντας τις (4.4.5) και (4.4.7) λαμβάνουμε,

$$\begin{aligned} \left( \bar{H}_j - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) \varphi_j &= \bar{H}_j \varphi_j = \\ &= \left( \frac{2}{m} A^2 \xi^2 + \frac{2}{m} A \xi P + \frac{P^2}{2m} - \frac{3i\hbar}{m} A + \bar{V}_j + \dot{A}\xi^2 + \dot{P}_x \xi_x + \dot{P}_y \xi_y + \dot{P}_z \xi_z + \dot{D} \right) \varphi_j \end{aligned} \quad (4.4.8)$$

Θέτοντας  $\dot{\mathbf{R}} = \mathbf{P}/m$  και διατηρώντας μόνο τους άρτιους όρους οι τρεις εξισώσεις (4.4.1), (4.4.2), (4.4.3) γίνονται αντίστοιχα\*\*

$$\left( \dot{A} + \frac{2}{m} A^2 \right) \langle \xi^2 \rangle + \langle \bar{V}_j \rangle + \left( -\frac{3i\hbar}{m} A + \frac{P^2}{2m} + \dot{D} \right) = 0 \quad (4.4.9)$$

$$\dot{P}_a \langle \xi_a^2 \rangle + \langle \bar{V}_j \xi_a \rangle = 0 \quad (4.4.10)$$

$$\left( \dot{A} + \frac{2}{m} A^2 \right) \langle (\xi^2)^2 \rangle + \langle \bar{V}_j \xi^2 \rangle + \left( -\frac{3i\hbar}{m} A + \frac{P^2}{2m} + \dot{D} \right) \langle \xi^2 \rangle = 0 \quad (4.4.11)$$

Οι σχέσεις αυτές αποτελούν τις εξισώσεις κίνησης του συστήματος και βλέπουμε πως η Σχέση (4.4.10) εκφράζει το ανάλογο της εξίσωσης του Νεύτωνα και μέσω αυτής πραγματοποιείται η εξέλιξη του κέντρου μάζας

$$\ddot{\mathbf{R}}_a = -\langle V \xi^2 \rangle / \langle \xi_a^2 \rangle.$$

Η εξέλιξη λοιπόν του συστήματος πραγματοποιείται μέσω της εξέλιξης των  $\mathbf{P}$ ,  $\dot{\mathbf{R}}$ ,  $A$  και  $D$ . Η εξίσωση κίνησης για το  $A$  προκύπτει τις (4.4.9) και (4.4.11) απαλείφοντας την  $\dot{D}$

$$\left( \dot{A} + \frac{2}{m} A^2 \right) \left( \langle (\xi^2)^2 \rangle - \langle \xi^2 \rangle^2 \right) + \langle \bar{V}_j \xi^2 \rangle - \langle \bar{V} \rangle \langle \xi^2 \rangle = 0 \quad (4.4.12)$$

\*\* Τα αποτελέσματα εκφράζονται μέσω των μέσων τιμών των ιδιοτήτων  $\int \varphi^* M \varphi d^3 r = \langle M \rangle$

η Σχέση, όμως αυτή δεν είναι διαχειρίσιμη καθώς δεν παρέχει την δυνατότητα μελέτης του πραγματικού και του φανταστικού μέρους του  $A$  ξεχωριστά, για την επίτευξη αυτού προτιμάται η εξής υποκατάσταση<sup>81</sup>

$$A = \frac{m}{2} \dot{Z}/Z \quad (4.4.13)$$

οπότε προκύπτει η διαφορική εξίσωση δευτέρας τάξεως

$$\ddot{Z} = W \cdot Z \quad (4.4.14)$$

$$\text{με} \quad W = \frac{2}{m} \left( \langle \bar{V} \rangle \langle \xi^2 \rangle - \langle \bar{V} \xi^2 \rangle \right) / \left( \langle (\xi^2)^2 \rangle - \langle \xi^2 \rangle^2 \right) \quad (4.4.15)$$

έναν πραγματικό αριθμό που μας δίνει την δυνατότητα να μελετήσουμε τα πραγματικά και τα φανταστικά μέρη του  $Z$  και αντίστοιχα του  $A$  ξεχωριστά. Έτσι πλέον η εξέλιξη του συστήματος λαμβάνεται μέσα από τις μεταβλητές  $\mathbf{P}$ ,  $\dot{\mathbf{R}}$  και  $Z$ .

Ο παράγοντας  $D$  προκύπτει μέσω του  $A$  από τις σχέσεις (4.4.9), (4.4.11) και το φανταστικό μέρος καθορίζεται από την κανονικοποίηση:

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar}(D - D^*)\right) = \pi^{3/2} \left(-\frac{i}{\hbar}(A - A^*)\right)^{-3/2} \quad (4.4.16)$$

Η επίλυση των ολοκληρωμάτων για την εύρεση της μέσης τιμής του δυναμικού επιτυγχάνεται με ευκολία αν δυναμικό,  $V(r)$ , αναλυθεί σε ένα άθροισμα γκαουσιανών συναρτήσεων,

$$V_G(r) = \sum_{n=1}^m a_n \exp(-d_n r^2) \quad m = 2 \text{ έως } 3 \quad (4.4.17)$$

Η μέση τιμή του δυναμικού υπολογίζεται από τη Σχέση

$$\langle V_{jl} \rangle = \int d^3 \mathbf{r}_j \int d^3 \mathbf{r}_l \rho_j(\mathbf{r}_j) \rho_l(\mathbf{r}_l) V_G(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l|) \quad (4.4.18)$$

$$\text{με,} \quad \rho_l(\mathbf{r}_l) = \varphi_l^*(\bar{r}_l) \varphi_l(\bar{r}_l) = (B_j/\pi)^{3/2} \exp(-B_j |\mathbf{r}_l - \mathbf{R}_l|^2) \quad (4.4.19)$$

$$\text{και} \quad B_j = -i(A_j - A_j^*)/\hbar \quad (4.4.20)$$

Εισάγοντας το δυναμικό στη Σχέση (4.4.18) προκύπτει τελικά

$$\langle V_{jl} \rangle = \sum_{n=1}^m a_n P_{jln}^{3/2} \exp(-d_n P_{jln} R_{jl}^2) \quad (4.4.21)$$

όπου  $P_{jln} = \left(1 + d_n (B_j^{-1} + B_l^{-1})\right)^{-1}$  και  $R_{jl} = |R_j - R_l|$

Στην περίπτωση πυκνών συστημάτων οι σταθερές  $d_n$  και  $a_n$  πρέπει να υπολογισθούν εμπειρικά έτσι ώστε να αναπαράγονται ορισμένα πειραματικά αποτελέσματα. Η μέθοδος τότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την προβλεψη ιδιοτήτων. Στα αραιά συστήματα αρκεί η χρήση δυναμικού δύο σωμάτων για τον υπολογισμό των σταθερών  $d_n$  και  $a_n$ .

## ΜΕΡΟΣ II : ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

---



# Κεφάλαιο 50

## Ημικλασική προσομοίωση πολλών σωματιδίων

### 5.1 Στοιχεία προσομοίωσης στην ισορροπία

Τα γενικά χαρακτηριστικά του κύκλου των σταδίων στην ημικλασική προσομοίωση είναι κατά βάση αντίστοιχα με αυτά μιας κλασικής προσομοίωσης, όπως αναλύθηκε στο Υποκεφάλαιο 3.4, με εξαίρεση μία μέθοδο ελαχιστοποίησης κατά την έναρξη του προγράμματος που σκοπό έχει την εύρεση της ελάχιστης τιμής του εύρους  $W$  ως προς το εφαρμοζόμενο διαμοριακό δυναμικό και γραμμομοριακό όγκο. Στο κεφάλαιο αυτό εξετάζονται τα στοιχεία της προσομοίωσης τόσο στην ισορροπία, Υποκεφάλαιο 5.1, όσο και εκτός ισορροπίας, Υποκεφάλαιο 5.2, και παρουσιάζεται μελέτη των εξισώσεων κίνησης για τη μεταβλητή του εύρους των γκαουσιανών κυματοπακέτων, Υποκεφάλαιο 5.3.

Οι κύριες μεταβλητές του συστήματος είναι οι εξής:

- Συνιστώσες της ορμής  $P_x, P_y, P_z$
- Συντεταγμένες θέσης  $R_x, R_y, R_z$
- Μεταβλητή του εύρους  $A$  και του συντελεστή κανονικοποίησης  $D$ .

Οι εξισώσεις μέσα από τις οποίες υπολογίζονται οι μεταβλητές είναι αντίστοιχα

$$\dot{P}_{aj} \langle \xi_a^2 \rangle_j + \langle \bar{V} \xi_a \rangle_j = 0 \quad (5.1.1)$$

$$\dot{\mathbf{R}}_j = \mathbf{P}_j / m \quad (5.1.2)$$

$$A_j = \frac{m}{2} \dot{Z}_j / Z_j \quad (5.1.3)$$

$$\ddot{Z}_j = W_j \cdot Z_j \quad (5.1.4)$$

$$\text{όπου } W_j = \frac{2}{m} \left( \langle \bar{V} \rangle \langle \xi^2 \rangle - \langle \bar{V} \xi^2 \rangle \right) / \left( \langle (\xi^2)^2 \rangle - \langle \xi^2 \rangle^2 \right),$$

και ο συντελεστής κανονικοποίησης υπολογίζεται μέσω του εύρους από την:

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar}(D_j - D_j^*)\right) = \pi^{3/2} \left(-\frac{i}{\hbar}(A_j - A_j^*)\right)^{-3/2}. \quad (5.1.5)$$

Το ολοκλήρωμα  $\langle \xi^2 \rangle_j$  εκφράζεται μέσα από το φανταστικό μέρος της μεταβλητής του εύρους

$$\langle \xi^2 \rangle_j = \frac{\hbar}{2\text{Im} A_j} \quad (5.1.6)$$

Ο κύκλος παρακολούθησης της εξέλιξης της κίνησης ξεκινά από τον υπολογισμό των ολοκληρωμάτων (5.1.6), προχωρά στον υπολογισμό των ολοκληρωμάτων των δυναμικών

$$\langle \bar{V} \xi^2 \rangle_j = \sum_{n=1}^m a_n d_n^2 R_{jl}^2 \left( \frac{\hbar}{2\text{Im} A_j} \right)^2 P_{jln}^3 \exp(-d_n P_{jln} R_{jl}^2) \quad (5.1.7)$$

$$\langle \bar{V} \xi_a \rangle_j = \sum_{n=1}^m a_n d_n \frac{\hbar}{2\text{Im} A_j} P_{jln}^2 \exp(-d_n P_{jln} R_{jl}^2) R_{jla} \quad (5.1.8)$$

$$\langle \bar{V} \rangle_{jl} = \sum_{n=1}^m a_n P_{jln}^{3/2} \exp(-d_n P_{jln} R_{jl}^2) \quad (5.1.9)$$

όπου  $a_n$  και  $d_n$  οι συντελεστές των γκαουσιανών συναρτήσεων του δυναμικού αλληλεπίδρασης,  $P_{jln} = \left(1 + d_n (B_j^{-1} + B_l^{-1})\right)^{-1}$  με  $B_j = \frac{3}{2} \frac{\text{Im} A_j}{\hbar}$ ,  $R_{jl} = |R_j - R_l|$  με  $j$  και  $l$  τα αλληλεπιδρώντα άτομα και τέλος ολοκληρώνεται με τον υπολογισμό της μεταβλητής  $W_j$ .



Κατόπιν προβλέπεται η χρονική εξέλιξη των  $\mathbf{P}_j$ ,  $\dot{\mathbf{R}}_j$ ,  $Z_j$  και  $\dot{Z}_j$  μέσα από αριθμητική ολοκλήρωση. Ακολουθώς γίνεται ο υπολογισμός των ιδιοτήτων του συστήματος ανά χρονικό βήμα και τελικώς η ανανέωση των τιμών των  $A_j$  και  $D_j$ . Οι αρχικές τιμές για τις μεταβλητές  $A_j$  και  $D_j$  ορίζονται κατά την εκκίνηση του προγράμματος μέσα από μέθοδο ελαχιστοποίησης με το κριτήριο

$$\frac{\partial \langle \bar{V} \rangle_{jl}}{\partial \text{Im} A_j} = 0 \quad (5.1.10)$$

από όπου και ορίζονται και αρχικές συνθήκες για τα  $Z_j$  και  $\dot{Z}_j$ .

Οι μακροσκοπικές ιδιότητες του συστήματος προσδιορίζονται για κάθε στατιστικό βήμα ως μέσος όρος όλων των σωματιδίων

$$\langle A \rangle_\tau = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \langle A \rangle_j, \quad (5.1.11)$$

όπου  $\tau$ : το εκάστοτε στατιστικό βήμα και  $N$ : το σύνολο των σωματιδίων. Για το σύνολο των βημάτων της στατιστικής οι ιδιότητες του συστήματος υπολογίζονται μέσα από την  $\langle A \rangle = \frac{1}{\tau_n} \sum_{\tau=1}^{\tau_n} \langle A \rangle_\tau$ , τόσο κβαντικά, όσο και κλασικά μέσω της παρακολούθησης του κέντρου μάζας.

### 5.1.1 Μελέτη του συστήματος

Η ενέργεια του συστήματος, το δυναμικό virial και η ακτινική συνάρτηση κατανομής, RDF, υπολογίζονται τόσο κβαντικά όσο και κλασικά. Η θερμοκρασία προκύπτει μέσα από την παρακολούθηση του κέντρου μάζας σύμφωνα με τον υπολογισμό της κλασικής κινητικής ενέργειας,  $\langle K_c \rangle$  από την ορμή του κάθε κυματοπακέτου.

$$\langle K_c \rangle_\tau = \frac{1}{N} \left( \frac{3}{2} \sum_{j=1}^N (\mathbf{P}_j)^2 \right) \quad (5.1.12)$$

Η θερμοκρασία προκύπτει από την :

$$\langle T \rangle = \frac{1}{\tau_n} \left( \frac{2}{3k_B} \sum_{\tau=1}^{\tau_n} \langle K_c \rangle_{\tau} \right) \quad (5.1.13)$$

Η κλασική δυναμική ενέργεια υπολογίζεται από το δυναμικό

$$\langle V_c \rangle = \sum_{n=1}^m c_n \exp(-d_n R_{jl}^2) \quad (5.1.14)$$

Ο υπολογισμός της κβαντικής κινητικής,  $\langle K_Q \rangle$ , και δυναμικής,  $\langle V_Q \rangle$ , ενέργειας επιτυγχάνεται μέσα από τα ολοκληρώματα των δυναμικών συγκεκριμένα

$$\langle V_Q \rangle = \langle \bar{V} \rangle_{jl} = \sum_{n=1}^m a_n P_{jln}^{3/2} \exp(-d_n \mathbf{P}_{jln} \mathbf{R}_{jl}^2) \quad (5.1.15)$$

και

$$\langle K_Q \rangle = \int \varphi_{jl}^* \hat{P} \varphi_{jl} d\mathbf{r}_{jl}^3 \quad (5.1.16)$$

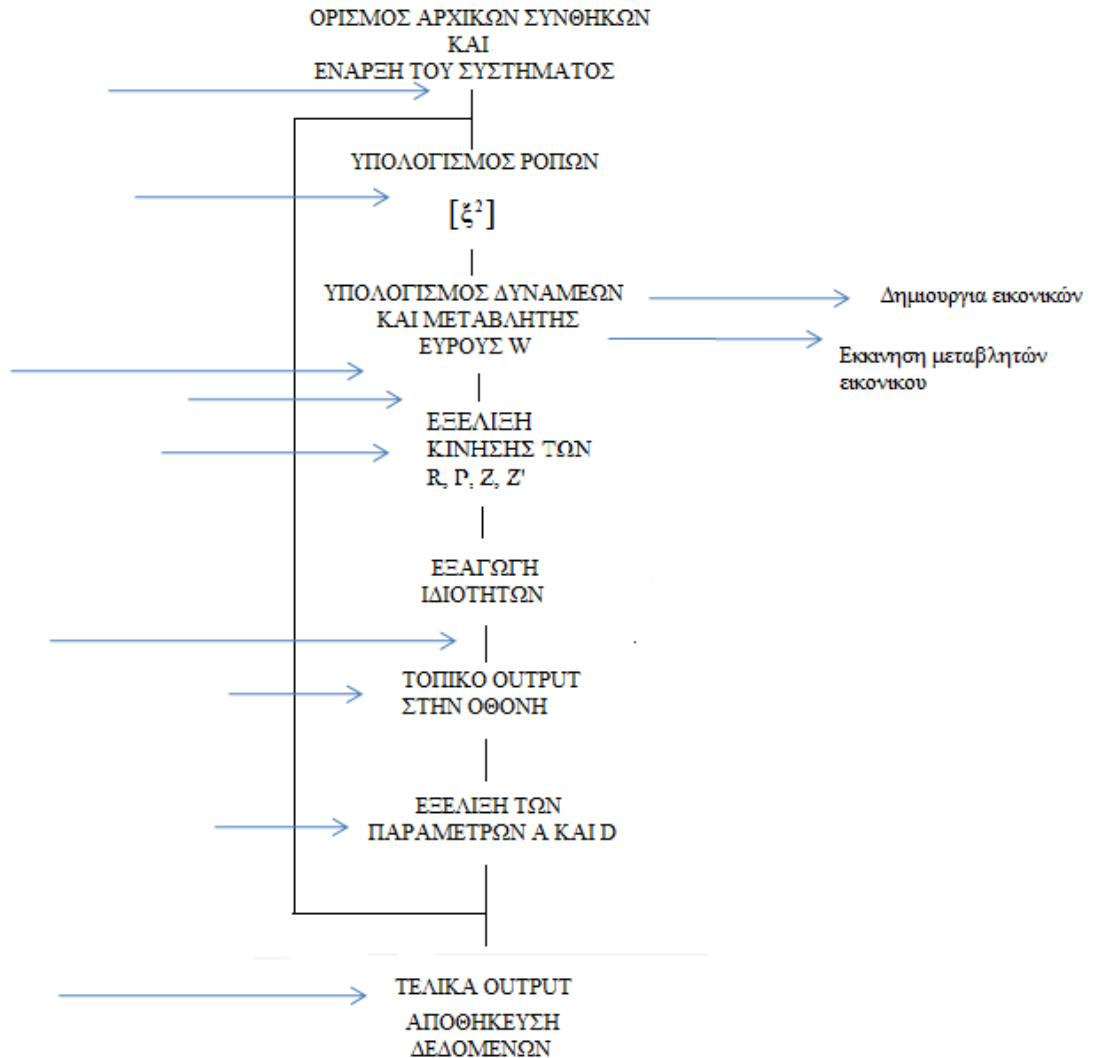
Η πίεση του συστήματος υπολογίζεται μέσω της γενικευμένης καταστατικής εξίσωσης του θεωρήματος virial,

$$P = \frac{2\langle K \rangle - \left\langle \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_j \mathbf{F}_j \right\rangle}{3V}$$

## 5.2 Ανάπτυξη του προγράμματος ημικλασικής προσομοίωσης ιόντων σε ρευστά

Η ανάπτυξη του νέου κώδικα πραγματοποιήθηκε μέσα από την προσαρμογή της τεχνικής της κίνησης των ιόντων εντός ρευστού, που εφαρμόζεται στις κλασικές προσομοιώσεις, όπως αυτή αναλύθηκε στο Υποκεφάλαιο 3.3. Η όλη επέμβαση βασίστηκε στην εφαρμογή της υπορουτίνας της δημιουργίας και καταστροφής των εικονικών και την αναπαραγωγή των κεντρικών

υπορουτινών του προγράμματος τόσο για τα ιόντα όσο και για τα εικονικά. Το πρόγραμμα της ημικλασικής προσομοίωσης ακολουθεί το κάτωθεν διάγραμμα, Σχήμα 5.1.



Σχήμα 5.1 : Διάγραμμα ροής για ημικλασική δυναμική προσομοίωση GWP

Η ημικλασική προσομοίωση έναντι των κλασικών προσομοιώσεων, είναι πιο ευαίσθητη στις συνθήκες λειτουργίας. Η κύρια μεταβλητή που επηρεάζεται είναι το εύρος των κυματοπακέτων. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, όπως αναφέρεται και στο Υποκεφάλαιο 4.2, η τάση μιας κυματοδέσμης να διατηρεί τον εντοπισμό της διαρκεί για ένα αρχικό χρονικό διάστημα· πέραν αυτού το εύρος απειρίζεται οδηγώντας σε κατάρρευση της

κυματοδέσμης. Το χαρακτηριστικό αυτό για την κατάσταση της ισορροπίας αποφεύγεται μέσω της χρήσης της μέσης τιμής του εύρους

$$W = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N W_j \quad (5.2.1)$$

Εκτενής περιγραφή του φαινομένου γίνεται στο Υποκεφάλαιο 5.3.

Μέσω του προγράμματος παρέχεται η δυνατότητα υπολογισμού της ευκινησίας των ιόντων

$$K = \frac{\langle u_d \rangle}{E} \quad (5.2.2)$$

και της μέσης κινητικής ενέργειας ή ενεργού θερμοκρασίας,

$$T_{eff}(K) = T_g(K) + \frac{1}{3k_B} m_g \langle u_d \rangle^2 (m/s) \quad (5.2.3)$$

όπου  $\langle u_d \rangle$  η ταχύτητα όδευσης,  $k_B = 1.3806503 \cdot 10^{-23} m^2 kg / s^2 K$  η σταθερά του Boltzmann και  $T_g$ ,  $m_g$  η θερμοκρασία και η μάζα του φέροντος αερίου.

Μελετάται η κατανομή ενέργειας μέσα από την παρακολούθηση της θερμοκρασίας στις τρεις διαστάσεις, πάλι μέσω της ταχύτητας του κέντρου μάζας των κυματοπακέτων.

$$\frac{1}{2} kT_{\parallel} = \frac{1}{2} m \langle (u_d - \langle u_d \rangle)^2 \rangle$$

$$\frac{1}{2} kT_{\perp} = \frac{1}{2} m \langle (u_x - \langle u_x \rangle)^2 \rangle = \frac{1}{2} m \langle (u_y - \langle u_y \rangle)^2 \rangle$$

όπου  $T_{\perp}, T_{\parallel}$  οι κάθετες και η παράλληλη θερμοκρασία ως προς το πεδίο.

Ο συντελεστής διάχυσης του ιόντος υπολογίζονται μέσα από τις συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης της ταχύτητας.

$$D_{\parallel} = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t \langle u_d(t) u_d(t) \rangle dt$$

$$D_{\perp} = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t \langle u_x(t) u_x(t) \rangle dt = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t \langle u_y(t) u_y(t) \rangle dt$$

όπου  $D_{\perp}, D_{\parallel}$  οι συνιστώσες του συντελεστή διάχυσης κάθετα και παράλληλα προς το πεδίο.

Η πίεση του συστήματος υπολογίζεται μέσω της γενικευμένης καταστατικής εξίσωσης του θεωρήματος virial

$$P = \frac{2\langle K \rangle - \left\langle \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{F}_j \right\rangle}{3V} .$$

### 5.3 Η μεταβλητή του εύρους των γκαουσσιανών κυματοπακέτων

Μέσω της μελέτης των εξισώσεων του συστήματος και την παρακολούθηση της συμπεριφοράς της μεταβλητής του εύρους κατά την εφαρμογή νέων συνθηκών στα προγράμματα εκτός και εντός ισορροπίας έγινε αντιληπτή η ευαισθησία της μεταβλητής. Η μεταβλητή αυτή εμπίπτει σε ένα σύστημα μη γραμμικών εξισώσεων, όπως είδαμε στο Υποκεφάλαιο 4.4 η Σχέση ,

$$\left( \dot{A} + \frac{2}{m} A^2 \right) \left( \langle (\xi^2)^2 \rangle - \langle \xi^2 \rangle^2 \right) + \langle \bar{V} \xi^2 \rangle - \langle \bar{V} \rangle \langle \xi^2 \rangle = 0 \quad (5.3.1)$$

δύναται να απλοποιηθεί μέσω της Σχέσης,

$$A = \frac{m}{2} \dot{Z}/Z$$

ώστε να προκύψει η δευτέρας τάξεως διαφορική εξίσωση,  $\ddot{Z} = W \cdot Z$

$$\text{με } W = \frac{2}{m} \left( \langle \bar{V} \rangle \langle \xi^2 \rangle - \langle \bar{V} \xi^2 \rangle \right) / \left( \langle (\xi^2)^2 \rangle - \langle \xi^2 \rangle^2 \right). \quad (5.3.2)$$

Στη Σχέση (5.3.1) εκφράζοντας μέσω αναπτύγματος Taylor το δυναμικό ως προς την μεταβλητή  $\xi$  λαμβάνεται η Σχέση (5.3.3)

$$\dot{A}(t) + \frac{2}{m} A^2(t) = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \bar{V}. \quad (5.3.3)$$

Αντικαθιστώντας τον μιγαδικό  $A(t)$  με  $A(t) = (a + ib)$  έχουμε :

$$\dot{a} + i\dot{b} + \frac{2}{m}(a + ib)^2 = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \bar{V}$$

$$\dot{a} + i\dot{b} + \frac{2}{m}(a^2 - b^2 + 2iab) = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \bar{V}$$

Διαχωρίζεται λοιπόν το πραγματικό από το φανταστικό μέρος λαμβάνοντας ένα σύστημα εξισώσεων.

$$\text{Re} A(t): \quad \dot{a} = -\frac{2}{m}(a^2 - b^2) - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \bar{V} \quad (5.3.4)$$

$$\text{Im} A(t): \quad \dot{b} = -\frac{4}{m} ab \quad (5.3.5)$$

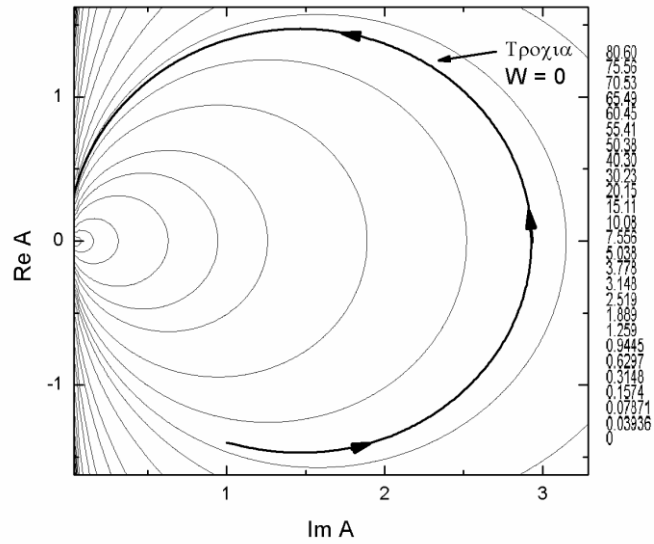
Το παραπάνω σύστημα αποτελεί ένα μη γραμμικό σύστημα εξισώσεων, στο οποίο ισχύει  $b \geq 0$  ή  $b \leq 0$ . Εδώ τίθεται  $b \geq 0$  και η συμπεριφορά των λύσεων του καθορίζονται από τον όρο του δυναμικού,  $-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \bar{V}$ . Για την περίπτωση  $\bar{V} = 0$ , οι  $\dot{a} = 0$  και  $\dot{b} = 0$  αποτελούν λύση του συστήματος που οδηγούν σε στάσιμη κατάσταση. Για να διαπιστωθεί η ευστάθεια των λύσεων σε ένα σύστημα πραγματοποιείται γραμμική ανάλυση, εδώ όμως το σύστημα δεν επιδέχεται γραμμική ανάλυση. Αντ' αυτής λοιπόν κατασκευάζεται συνάρτηση που να διατηρείται κατά την πορεία της κίνησης των μεταβλητών  $a$  και  $b$ . Η συνάρτηση αυτή είναι η εξής:

$$F(a, b) = \frac{1}{b} \{b^2 + a^2 - W\}, \quad \text{με} \quad \dot{F}(a, b) = 0,$$

$W$  αποτελεί σταθερό όρο (θεώρηση μέσου πεδίου), και η μάζα έχει τεθεί ίση με 2.

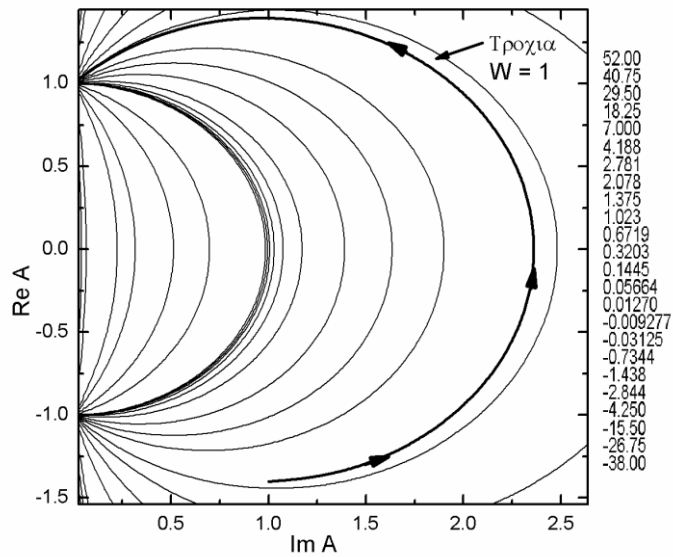
Όταν  $W = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \bar{V} = 0$  τότε οι λύσεις ακολουθούν τροχιά όπως φαίνεται στο

Σχήμα 5.2.



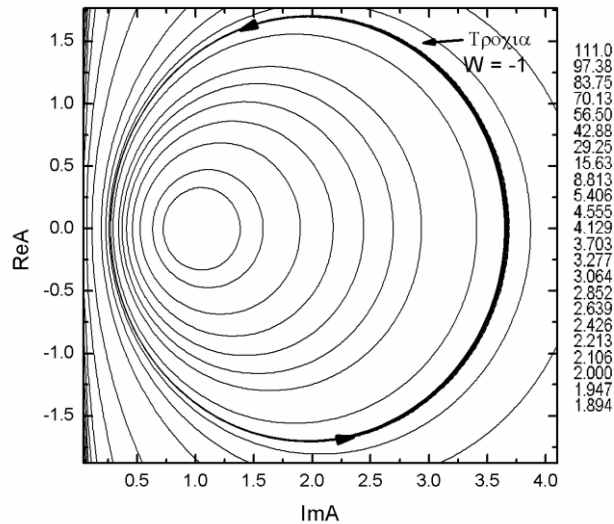
Σχήμα 5.2 : Η τροχιά των λύσεων για την περίπτωση  $W=0$ .

Όταν  $W = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \bar{V} = 1$  τότε οι λύσεις καταστρέφονται πέφτοντας στο μηδέν για το φανταστικό μέρος, Σχήμα 5.3.



Σχήμα 5.3 : Η τροχιά των λύσεων για την περίπτωση  $W=1$ .

Όταν  $W = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \bar{V} = -1$  όπως προκύπτει από το μοντέλο του αρμονικού ταλαντωτή οι λύσεις ταλαντώνονται, Σχήμα 5.4.



Σχήμα 5.4 : Η τροχία των λύσεων για την περίπτωση  $W=-1$ .

Απαιτείται λοιπόν ιδιαίτερη διαχείριση της μεταβλητής του εύρους των GWP. Συγκεκριμένα,

**1)** Οι αλληλεπιδράσεις πρέπει να είναι συχνές ώστε το  $W$  να είναι μη-μηδενικό και ιδιαίτερα να είναι αρνητικό (ελκτικό δυναμικό).

**2)** Οι λύσεις του φανταστικού μέρους του αντίστροφου του εύρους,  $\text{Im} A_j$ , οφείλουν να λαμβάνουν θετικές τιμές κοντά στο μηδέν.

Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν οι εξής έλεγχοι και τροποποιήσεις:

**A)** Για την περίπτωση της μικρής συχνότητας των «κρούσεων» γίνεται χρήση της μέσης τιμής του εύρους τόσο των ουδετέρων και των ιόντων όσο και των εικονικών ώστε να διασφαλίζονται συνεχές μη-μηδενικό  $W$  για όλα τα ιόντα.

**B)** Για την αντιμετώπιση της εμφάνισης αρνητικών τιμών πραγματοποιείται έλεγχος των τιμών του  $A$  και διόρθωση χωρίς να επηρεάζουν τον μέσο όρο του εύρους των κατανομών.



# Κεφάλαιο 6ο

## Αποτελέσματα

Στο παρόν Κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τα προγράμματα ημικλασικής προσομοίωσης πολλών σωματιδίων στην ισορροπία και εκτός ισορροπίας. Στο πρώτο μέρος παρουσιάζονται η μεθοδολογία και η μελέτη για τις λειτουργικές παραμέτρους της προσομοίωσης, ενώ στο δεύτερο μέρος παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τα αέρια Ne και He στην ισορροπία, Υποκεφάλαια 6.3 και 6.4 αντίστοιχα, και για το σύστημα ιόντων  $O^+$  σε φέρον αέριο He υπό την επίδραση ηλεκτροστατικού πεδίου σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας 4.35K. Τα αποτελέσματα συγκρίνονται τόσο με πειραματικές μετρήσεις όσο και με αποτελέσματα κλασικών προσομοιώσεων.

### 6.1 Μεθοδολογία

Η γενική μεθοδολογία για πραγματοποίηση των υπολογισμών έχει ως εξής, αρχικά προσδιορίζονται οι λειτουργικές παράμετροι της προσομοίωσης, όπως ο αρχικός αριθμός βημάτων, το βέλτιστο χρονικό μεσοδιάστημα, ο αριθμός βημάτων για την στατιστική επεξεργασία, η ακτίνα δημιουργίας των εικονικών και η ακτίνα αποκοπής για τις αλληλεπιδράσεις ιόντος-εικονικού και έπειτα πραγματοποιούνται δοκιμές για την λήψη αποτελεσμάτων με ορισμένες τις παραπάνω παραμέτρους και για επιλεγμένες συνθήκες θερμοκρασίας, γραμμομοριακού όγκου και διαμοριακού δυναμικού.

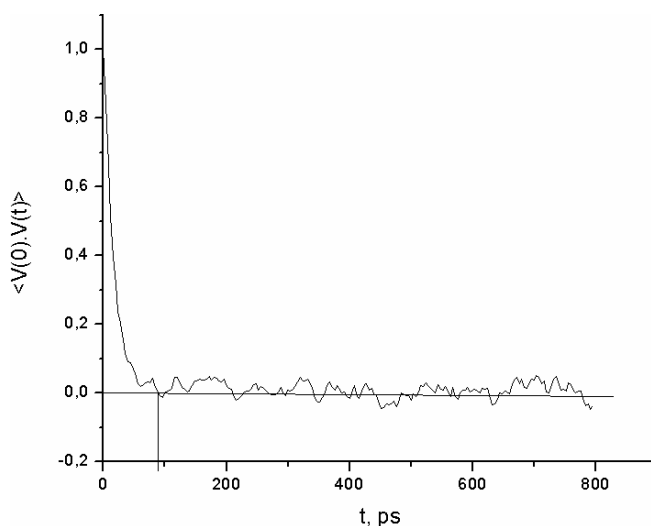
Η χρονική διάρκεια στο αρχικό στάδιο της προσομοίωσης ήταν 700 ps που αρκούν τόσο για την αποκατάσταση της ισορροπίας, όπως διαπιστώνεται από τον χρόνο συσχέτισης του αερίου όσο και για την προσέγγιση της στάσιμης κατάστασης των ιόντων. Η διάρκεια του χρονικού βήματος καθορίστηκε από την συμπεριφορά της ολικής κβαντικής ενέργειας και ορίστηκε στα 4.00 fs. Για την επιβεβαίωση της καλής

εκτέλεσης του προγράμματος μελετήθηκε η μεταβολή των ιδιοτήτων του συστήματος για συνολικό χρόνο 2000 ps. Η διάρκεια για το στάδιο της στατιστικής επεξεργασίας καθορίζεται έτσι ώστε το σχετικό σφάλμα ως προς την μέση τιμή των ιδιοτήτων να είναι κάτω του 5%.

Οι ακτίνες για τις αλληλεπιδράσεις ιόντος - ουδετέρου αφορούν την ακτίνα δημιουργίας των εικονικών και την ακτίνα αποκοπής της διαμοριακής αλληλεπίδρασης ιόντων και εικονικών. Η τελευταία αρχικά ορίστηκε στα 3.2σ και η πρώτη στο διπλάσιο της. Έπειτα από δοκιμές με κριτήριο το πλήθος των κρούσεων και την μεταβολή της δυναμικής ενέργειας επιλέχθηκαν τελικώς τα 6Å για την ακτίνα αποκοπής στο διαμοριακό δυναμικό και τα 7Å για την ακτίνα δημιουργίας των εικονικών.

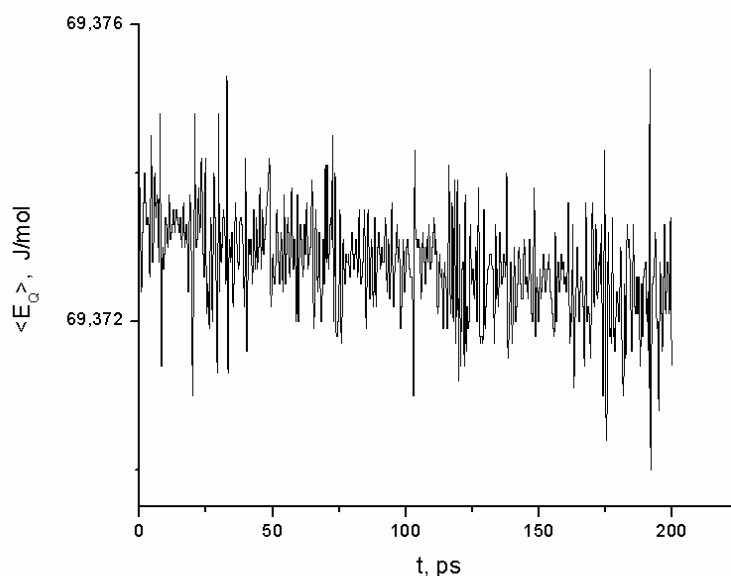
## 6.2 Μελέτη λειτουργικών παραμέτρων - έλεγχος επιτυχούς εκτελέσεως προσομοίωσης

Ο προσδιορισμός του απαιτούμενου χρόνου για το αρχικό στάδιο της προσομοίωσης επιλέχθηκε στα 700ps. Στο Σχήμα 6.1 παρουσιάζεται η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης της ταχύτητας για το αέριο He στους 4.35K με



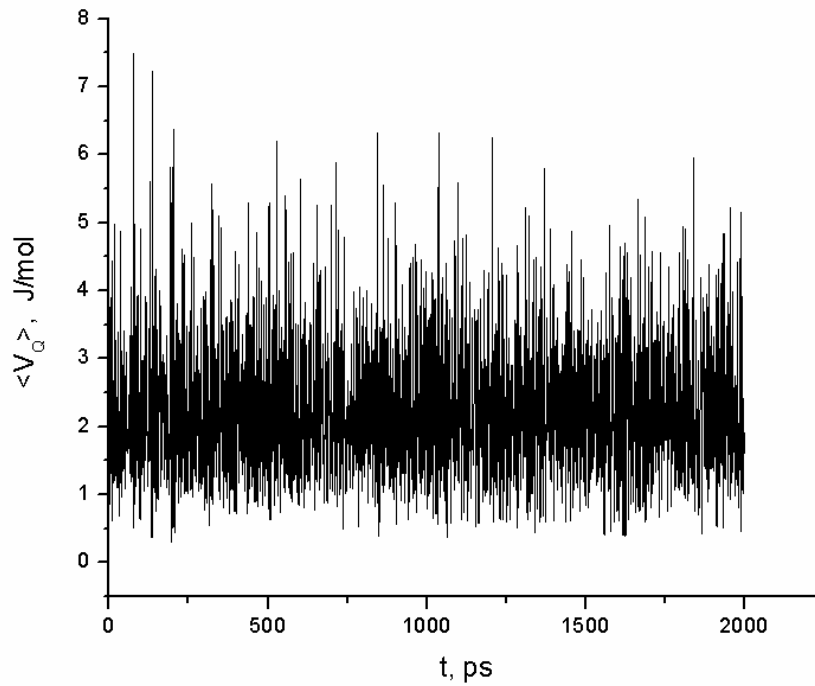
Σχήμα 6.1: Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης της ταχύτητας για το σύστημα He-He στους 4.35K με  $V_m = 0.005 \text{ m}^3/\text{mol}$ .

Για την μελέτη της διάρκειας του χρονικού βήματος πραγματοποιήθηκαν δοκιμές για 40.0 fs, 4.00 fs και 0.4 fs. Παρατηρώντας την χρονική εξέλιξη της ολικής κβαντικής ενέργειας του αέριου He για το χρονικό διάστημα διάρκειας 40.0 fs διαπιστώνεται, Σχήμα 6.2, η ολίσθηση της ολικής ενέργειας σε χαμηλότερες τιμές. Κάτι που δεν παρατηρείται για τα 4.00 fs και 0.40 fs.

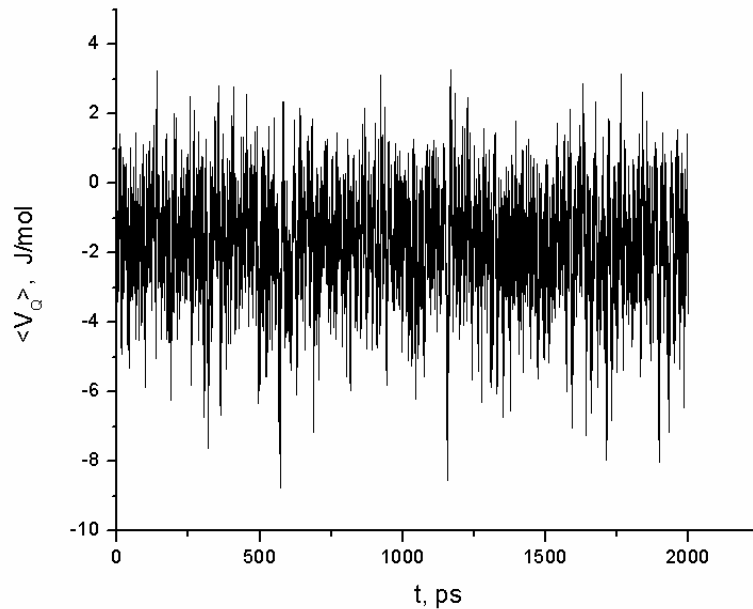


Σχήμα 6.2 : Χρονική εξέλιξη της ολικής κβαντικής ενέργειας  $\langle E_Q \rangle$  για το σε διάστημα 200ps για το He στους 4.35K με  $Vm= 0.005 \text{ m}^3/\text{mol}$ .

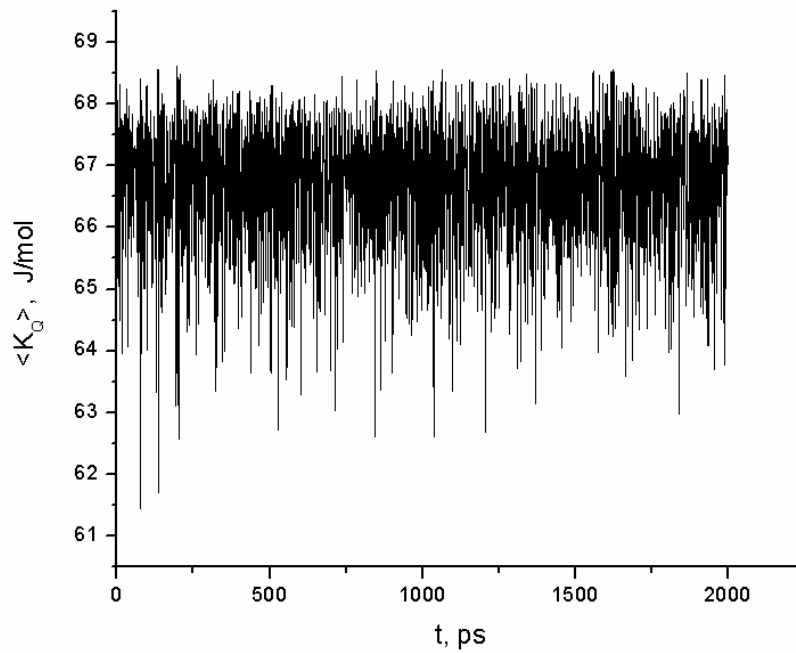
Ο έλεγχος της σύγκλισης των ιδιοτήτων του συστήματος διαπιστώνεται μέσα από την παρακολούθηση των μεταβολών της δυναμικής, της κινητικής, και της ολικής κβαντικής ενέργειας, σε διάστημα 2000 ps για το σύστημα  $\text{HeO}^+$  στους 4.35K με  $Vm= 0.005 \text{ m}^3/\text{mol}$ , με εφαρμογή πεδίου 3Td. Οι μεταβολές παρουσιάζονται τόσο για το ουδέτερο αέριο όσο και για το ιόν, Σχήμα τα 6.3 έως 6.8, ενώ επίσης παρουσιάζεται η μεταβολή του virial, Σχήμα 6.9, και της θερμοκρασίας για την κατάσταση ισορροπίας, Σχήμα 6.10, και η ενεργός θερμοκρασία των ιόντων για διεύθυνση κάθετη και παράλληλη στο πεδίο, Σχήμα 6.11-12 και Σχήμα 6.13 αντίστοιχα.



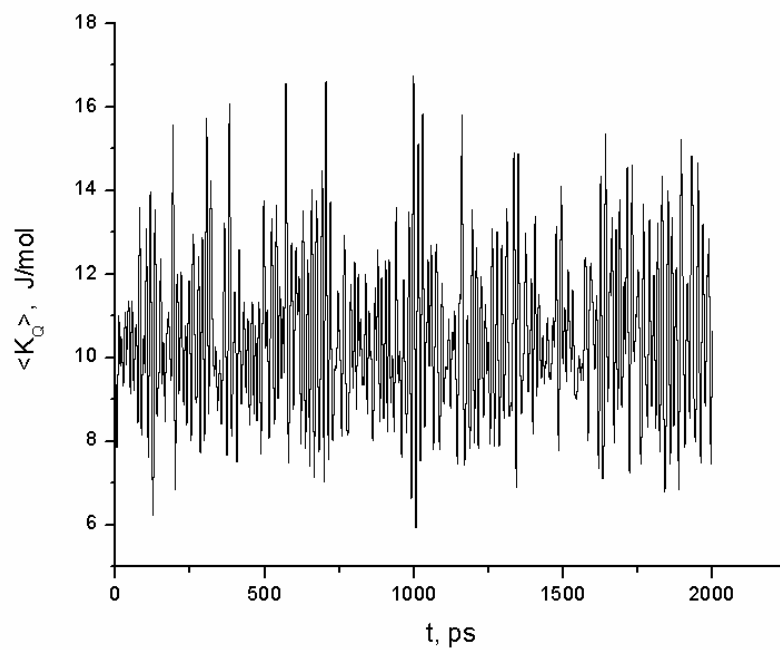
Σχήμα 6.3 : Μεταβολές της δυναμικής κβαντικής ενέργειας,  $\langle V_Q \rangle$ , σε διάστημα 2000ps για το He στους 4.35K με  $V_m = 0.005 \text{ m}^3/\text{mol}$ .



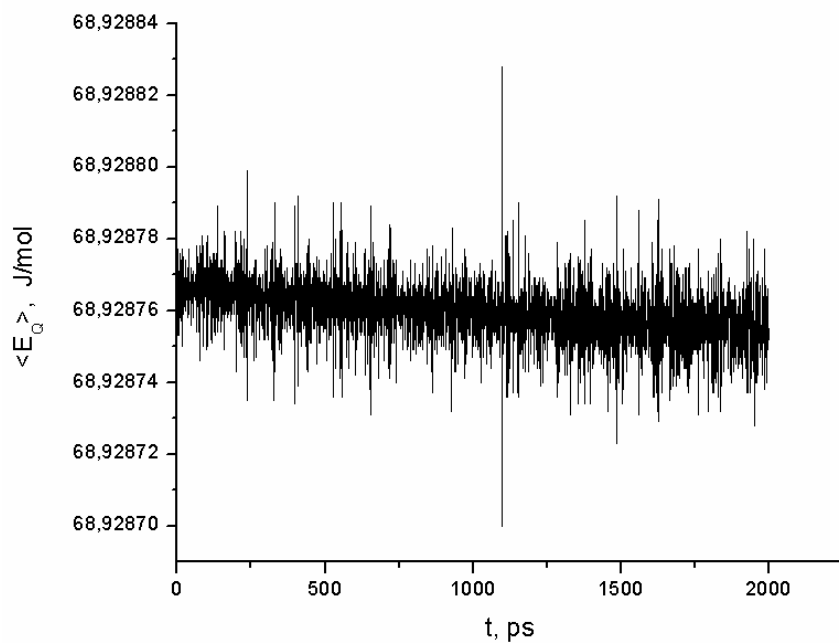
Σχήμα 6.4 : Μεταβολές της δυναμικής κβαντικής ενέργειας,  $\langle V_Q \rangle$ , σε διάστημα 2000ps για τον ιόν  $O^+$  στους 4.35K.



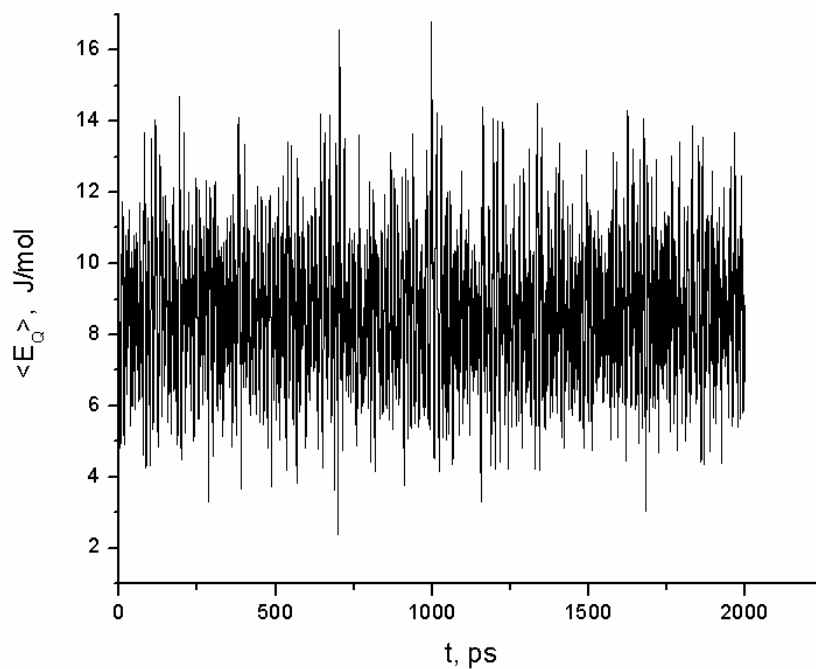
Σχήμα 6.5 : Μεταβολές της κινητικής κβαντικής ενέργειας,  $\langle K_Q \rangle$ , σε διάστημα 2000ps για το He στους 4.35K με  $V_m = 0.005 \text{ m}^3/\text{mol}$ .



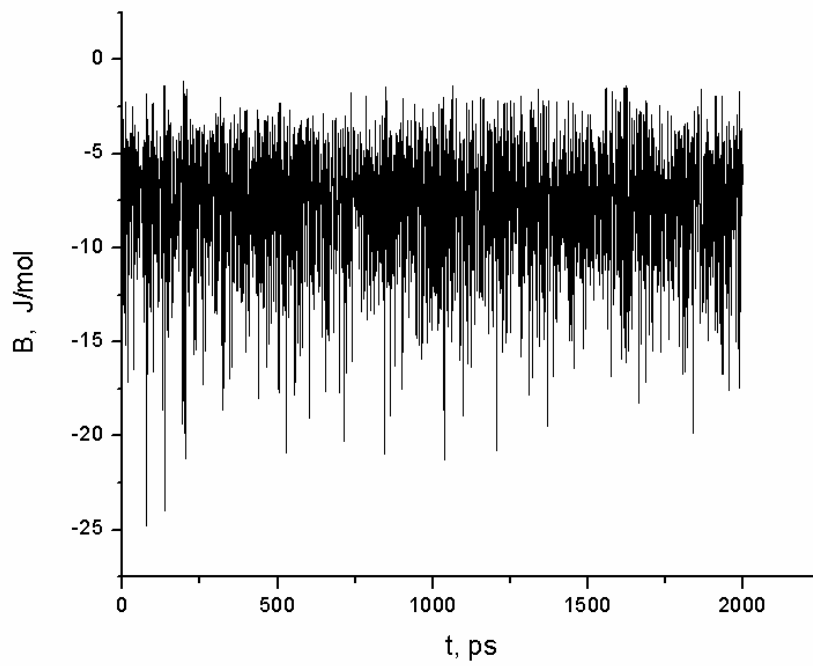
Σχήμα 6.6 : Μεταβολές της κινητικής κβαντικής ενέργειας,  $\langle K_Q \rangle$ , σε διάστημα 2000ps για τον ιόν  $O^+$  στους 4.35K.



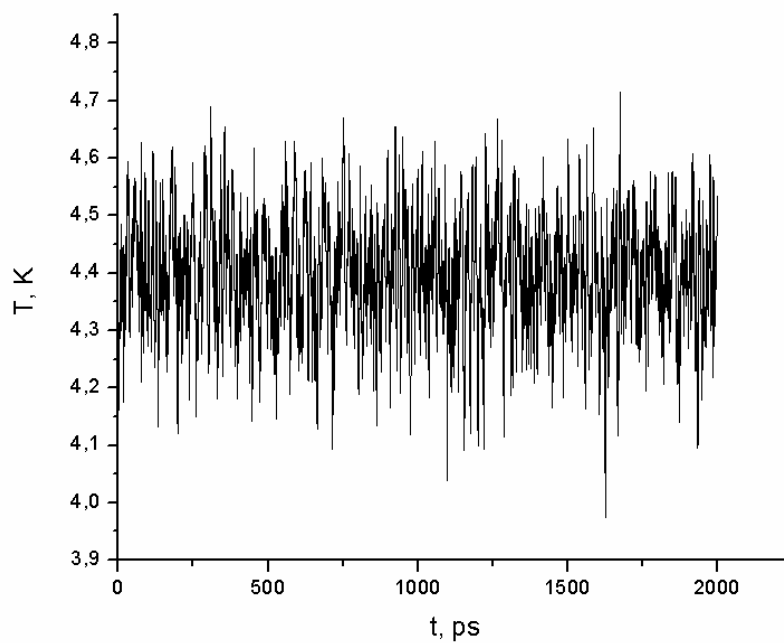
Σχήμα 6.7 : Μεταβολές της κινητικής κβαντικής ενέργειας,  $\langle E_Q \rangle$ , σε διάστημα 2000ps για αέριο He στους 4.35K με  $V_m = 0.005 \text{ m}^3/\text{mol}$ .



Σχήμα 6.8 : Μεταβολές της κινητικής κβαντικής ενέργειας,  $\langle E_Q \rangle$ , σε διάστημα 2000 ps τον ιόν  $O^+$  στους 4.35K.

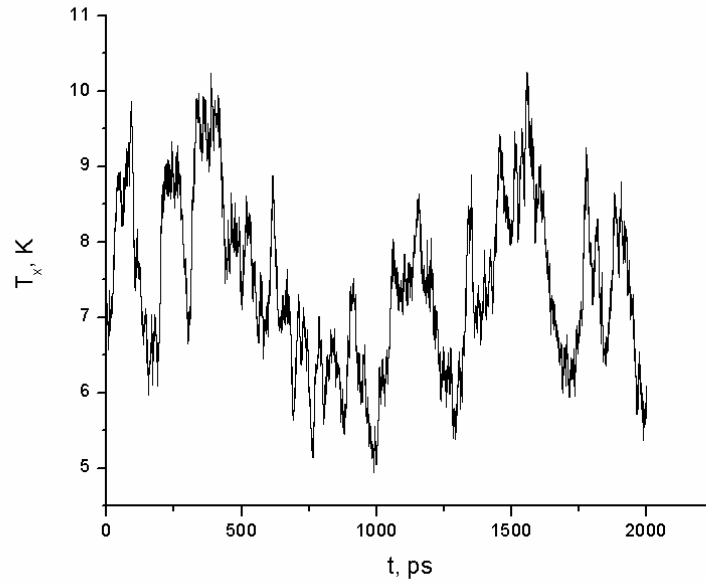


Σχήμα 6.9 : Μεταβολές του virial, σε διάστημα 2000 ps για αέριο He στους 4.35K με  $Vm=0.005\text{ m}^3/\text{mol}$ .

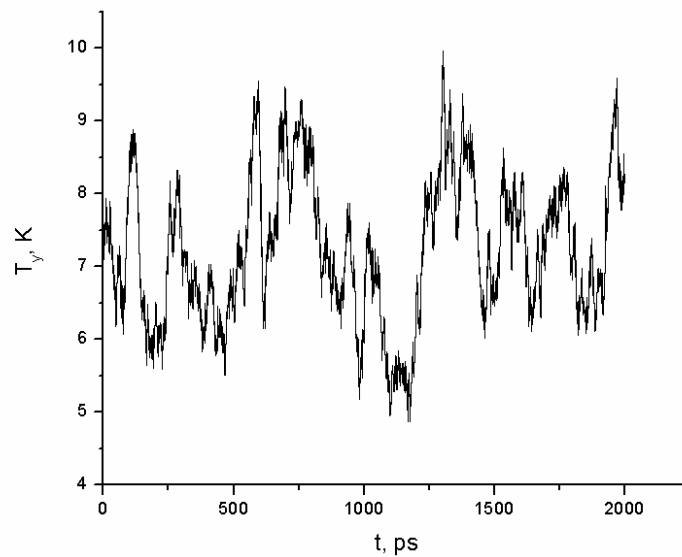


Σχήμα 6.10 : Μεταβολή της θερμοκρασίας σε διάστημα 2000 ps για αέριο He στους 4.35K με  $Vm=0.005\text{ m}^3/\text{mol}$ .

Επίσης παρουσιάζονται οι διακυμάνσεις στο χρόνο της ενεργού θερμοκρασίας των ιόντων για κατεύθυνση παράλληλη και κάθετη στο πεδίο.

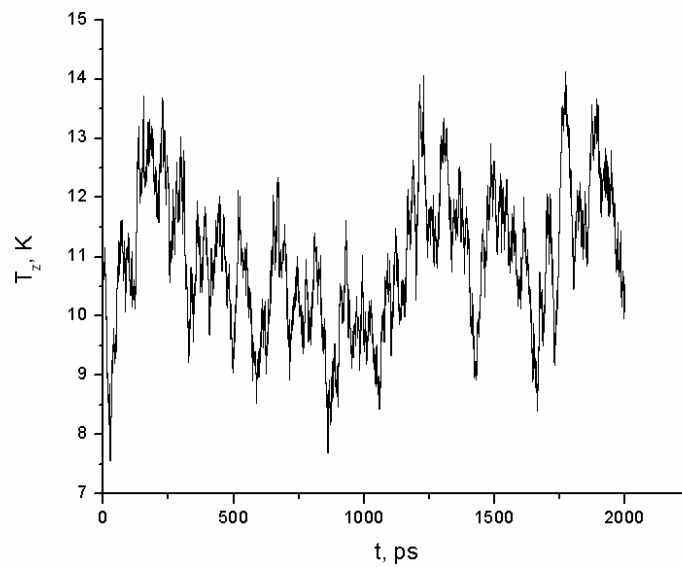


Σχήμα 6.11 : Μεταβολή της θερμοκρασίας σε διεύθυνση κάθετη στο πεδίο, σε διάστημα 2000 ps, για το ιόν  $O^+$  στους 4.35K.



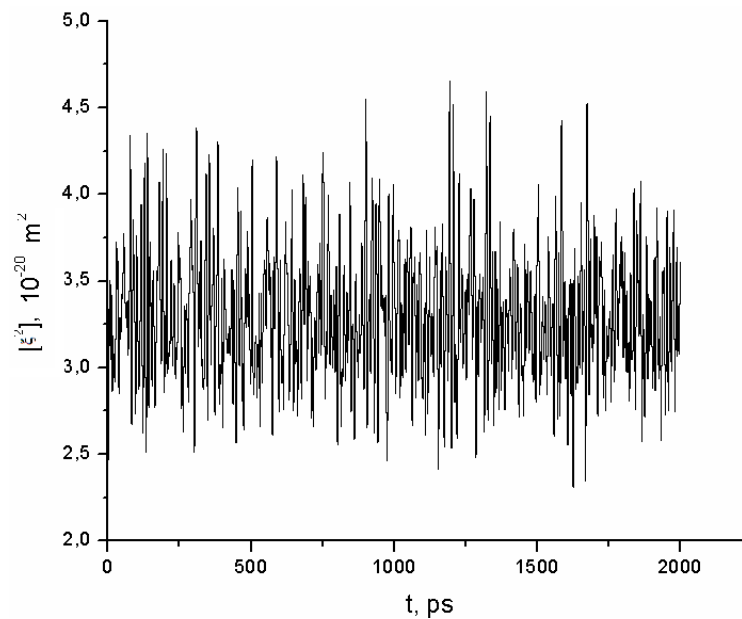
Σχήμα 6.12 : Μεταβολή της θερμοκρασίας σε διεύθυνση κάθετη στο πεδίο, σε διάστημα 2000 ps, για το ιόν  $O^+$  στους 4.35K.



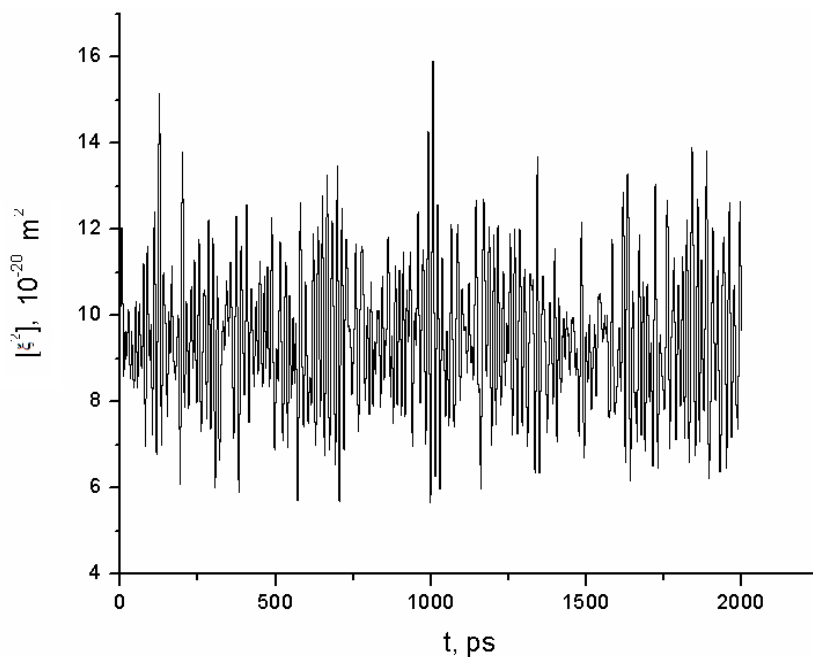


Σχήμα 6.13 : Μεταβολή της θερμοκρασίας σε διεύθυνση παράλληλη στο πεδίο, σε διάστημα 2000 ps, για το ιόν  $O^+$  στους 4.35K.

Οι μεταβολές του εύρους των κυματοπακέτων για τα ουδέτερα και τα ιόντα παρουσιάζονται στα Σχήμα τα 6.14 και 6.15 αντίστοιχα, υπό την συνθήκη της μέσης τιμής.



Σχήμα 6.14 : Μεταβολή του εύρους των γκαουσιανων κυματοπακέτων σε διάστημα 2000 ps για τα ουδέτερα άτομα του He.



Σχήμα 6.15 : Μεταβολή του εύρους των γκαουσιανων κυματοπακέτων σε διάστημα 2000 ps για το ιόν  $O^+$ .

Συγκεντρωτικά οι αναμενόμενες τιμές των ιδιοτήτων και η τυπική απόκλιση αυτών για τα ιόντα και τα ουδέτερα παρουσιάζονται στον πίνακα 6.1 και 6.2 αντίστοιχα.

Πίνακας 6.1 : Η αναμενόμενη τιμή και η τυπική απόκλιση της δυναμικής,  $\langle V_Q \rangle$ , κινητικής,  $\langle K_Q \rangle$ , ολικής ενέργειας,  $\langle E_Q \rangle$ , της θερμοκρασίας σε διεύθυνση κάθετη,  $T_{\perp}$  και παράλληλη,  $T_{\parallel}$ , και του εύρους των κυματοπακέτων, για τα ιόντα.

A	$\langle V_Q \rangle, J/mol$	$\langle K_Q \rangle, J/mol$	$\langle E_Q \rangle, J/mol$	$T_{\perp}, K$	$T_{\parallel}, K$	$[\xi^2], m^2$
$\langle A \rangle$	-1.8474	10.502	14.672	7.39	10.62	$9.5214 \cdot 10^{-21}$
$\sigma_A$	1.5042	9.1242	-	0.9886	1.1481	$1.6656 \cdot 10^{-21}$

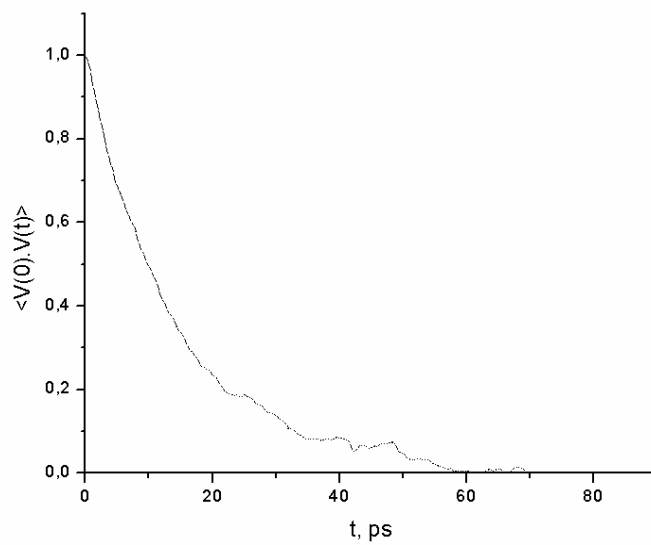
Πίνακας 6.2 : Η αναμενόμενη τιμή και η τυπική απόκλιση της δυναμικής,  $\langle V_Q \rangle$ , κινητικής,  $\langle K_Q \rangle$ , ολικής ενέργειας,  $\langle E_Q \rangle$ , της θερμοκρασίας σε διεύθυνση κάθετη,  $T_{\perp}$  και παράλληλη,  $T_{\parallel}$ , και του εύρους των κυματοπακέτων, για τα ουδέτερα.

A	$\langle V_Q \rangle, J/mol$	$\langle K_Q \rangle, J/mol$	$\langle E_Q \rangle, J/mol$	B, J/mol	T, K	$[\xi^2], m^2$
$\langle A \rangle$	2.1994	6.6729	68.929	-7.6517	4.4032	$3.2875 \cdot 10^{-20}$
$\sigma_A$	0.91670	0.91670	0.0034635	3.0727	0.097164	$3.6932 \cdot 10^{-21}$

Με τις επιλογές των 700 ps για το αρχικό στάδιο της προσομοίωσης, για χρονικό διάστημα στα 4.00 fs και συνολικό χρόνο προσομοίωσης τα 12 ns πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές που ακολουθούν για την περιγραφή των συστημάτων Ne στην υγρή και την αέριο κατάσταση, He στην αέριο κατάσταση στην ισορροπία και του συστήματος  $HeO^+$  σε θερμοκρασία 4.35K για την μελέτη της ιοντικής κίνησης.

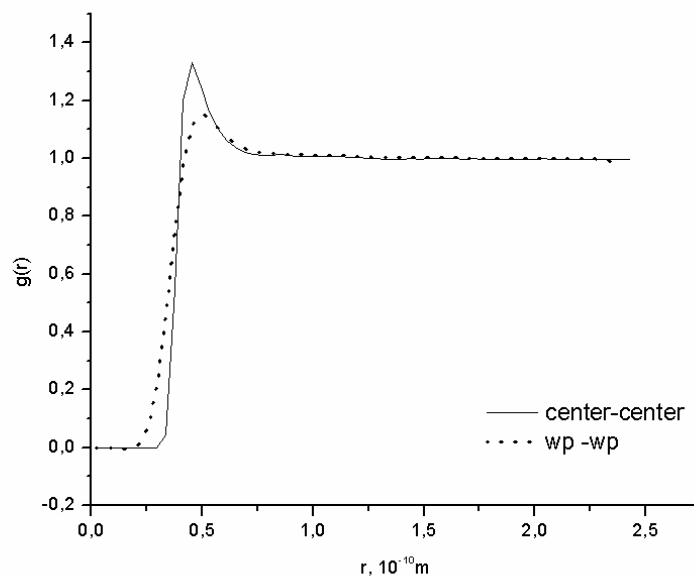
### 6.3 Εφαρμογή για αέριο Ne

Η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης της ταχύτητας, για το σύστημα Ne σε 28.6K με γραμμομοριακό όγκο  $V_m = 721.0 \cdot 10^{-6} m^3/mol$ , παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.16.



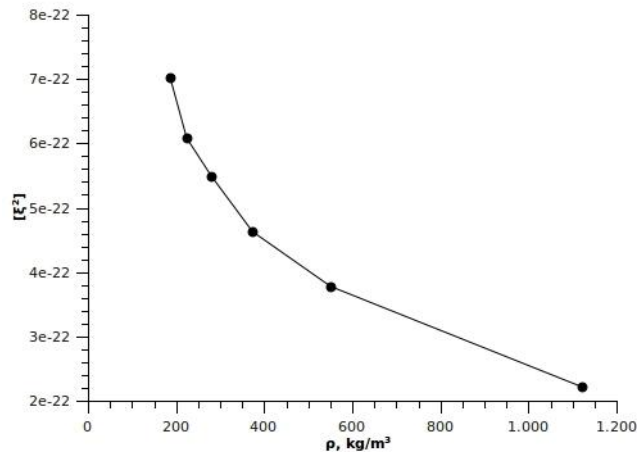
Σχήμα 6.16 : Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης της ταχύτητας για αέριο Ne στους 28.6 K με  $V_m=721.0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$  .

Η συνάρτηση ακτινικής κατανομής παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.17.



Σχήμα 6.17 : Συνάρτηση ακτινικής κατανομής για αέριο Ne στους 28.6 K με  $V_m=721.0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$  .

Εκτενής μελέτη πραγματοποιήθηκε για την διερεύνηση της επίδρασης διαφόρων μεταβλητών της προσομοίωσης στο εύρος των γκαουσιανών κυματοπακέτων. Η μορφή των κυματοπακέτων έδειξε να μένει ανεπηρέαστη από μεταβολές στην θερμοκρασία της τάξης των 10K ύστερα από τυπικές δοκιμές των 4 ns, ενώ η επιρροή τους από την πυκνότητα του φέροντος αερίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.18.



Σχήμα 6.18 : Μεταβολή του εύρους  $[\xi^2]$  συναρτήσει της πυκνότητας για την περίπτωση του Ne στους 28.6 K.

Παρατηρείται πως η πυκνότητα και το εύρος είναι αντιστρόφως ανάλογα μεγέθη. Ένα τέτοιο φαινόμενο έγκειται την φύση των γκαουσιανων συναρτήσεων, που επιτρέπουν την αμοιβαία επικάλυψη οδηγώντας στην διαπλάτυνση του εύρους των κυματοπακέτων. Η συμπεριφορά αυτή δεν επιτρέπει την δυνατότητα μελέτης πολύ αραιών συστημάτων, παραμόνο κατόπιν περιορισμού του εύρους σε μικρότερες τιμές, γεγονός όμως που επιφέρει μεγαλύτερη καμπυλότητα στα κυματοπακέτα αυξάνοντας τελικώς την κβαντική κινητική ενέργεια.

Ως δυναμικό για το σύστημα του αερίου Ne επιλέγεται ένα εμπειρικό δυναμικό, από την βιβλιογραφία.<sup>71</sup>

Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης για το αέριο Ne παρουσιάζονται συγκριτικά με αποτελέσματα από προσομοίωση κλασικού συστήματος Lennard-Jones για το Ne, στον πίνακα 6.3.<sup>71</sup>

Πίνακας 6.3: Συγκριτικά αποτελέσματα ημικλασικής δυναμικής προσομοίωσης γκαουσιανών κυματοπακέτων, *SemiclGWP*, και κλασικής προσομοίωσης *Lennard-jones*, *Cl.L-*, της δυναμικής κινητικής και ολικής κβαντικής ενέργειας, της πίεση και μέσω κβαντικού υπολογισμού του 2ου συντελεστή του *virial*, *P*, για *Ne* στην αέριο φάση στους 28.6K με  $V_m=721.0 \cdot 10^{-6} \text{m}^3/\text{mol}$ .

	$\langle V_Q \rangle_{\text{neutr}}, \text{kJ/mol}$	$\langle K_Q \rangle_{\text{neutr}}, \text{kJ/mol}$	$\langle E_Q \rangle, \text{kJ/mol}$	<i>P, bar</i>
<i>SemiclGWP</i>	-0.02	0.39	0.37	3.4
<i>Cl.L-J</i>	-0.06	0.36	0.29	3.

#### 6.4 Εφαρμογή για αέριο He

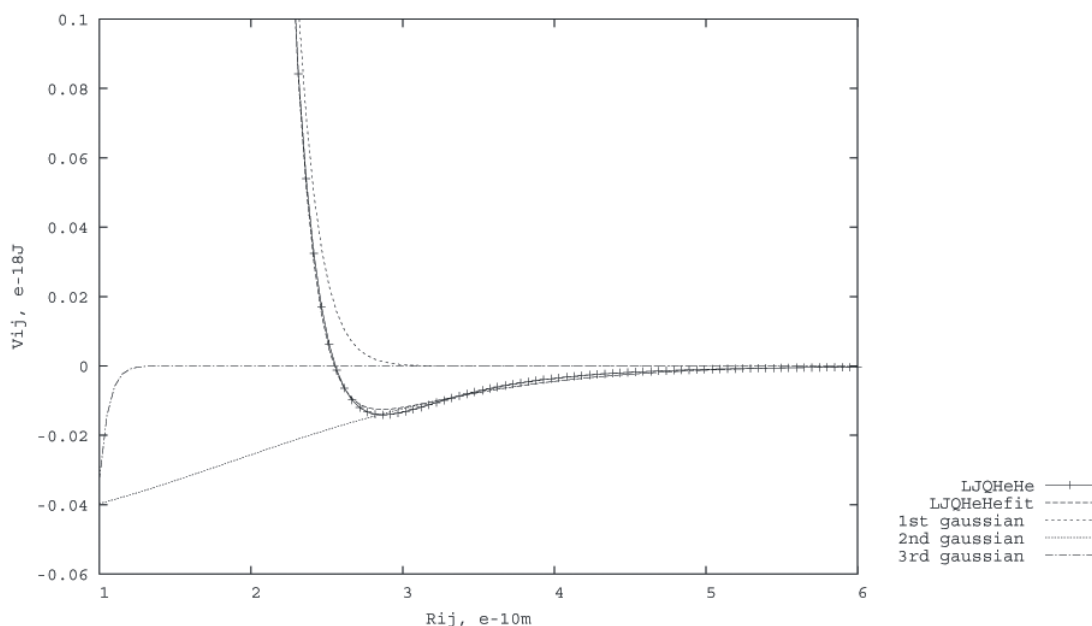
Το πρόγραμμα εφαρμόστηκε για την μελέτη του συστήματος αερίου He σε διάφορες θερμοκρασίες και για διάφορα δυναμικά αλληλεπίδρασης. Η αναπαραγωγή των καταστάσεων ισορροπίας για το σύστημα He-He ελέγχθηκε μέσω της καταστατικής εξίσωσης του αερίου.

Η έκφραση του διαμοριακού δυναμικού αλληλεπίδρασης απαιτείται να γίνει μέσω ενός αθροίσματος γκαουσιανών συναρτήσεων για την επίλυση των ολοκληρωμάτων του συστήματος, Σχέση (4.4.17).

$$V_G(r) = \sum_{n=1}^m C_n \exp(-d_n r^2) \quad m = 2 \text{ έως } 3$$

Η μετατροπή ενός δυναμικού Lennard-Jones σε αθροισμα γκαουσιανών επιτυγχάνεται μέσα από την χρήση μεθόδου ελαχιστοποίησης. Για την περίπτωση του He δυναμικό Lennard-Jones, με παραμέτρους  $\epsilon = 4,3696 \cdot 10^{-23} \text{ J}$  και  $\sigma = 2.63 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ , μετατράπηκε σε άθροισμα τριών γκαουσιανών, συγκριτικά παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.19. Η απόκλιση είναι της τάξης 5% στο ελάχιστο και 2% με 1% όσο οδηγούμαστε σε

μεγαλύτερες διαπυρηνικές αποστάσεις, ενώ στο απωστικό τμήμα του δυναμικού η απόκλιση μεγαλώνει, γεγονός που δεν επηρεάζει την



Σχήμα 6.19 : Συγκριτική αναπαράσταση δυναμικού He-He για κβαντικό L-J και η σύγκλιση του ως άθροισμα συναρτήσεων Gauss.

δυναμική του συστήματος εφόσον οι συνεισφορές, για συνήθεις και χαμηλές θερμοκρασίες, προέρχονται κύρια από αλληλεπιδράσεις σε μεγάλες αποστάσεις.

Περαιτέρω μελέτες πραγματοποιήθηκαν και με την χρήση άλλων δοκιμαστικών διαμοριακών δυναμικών με σκοπό την μελέτη της ευαισθησίας της μεθόδου και τελικώς της ιοντικής ευκινησίας στην αλλαγή αυτή. Τα διαμοριακά δυναμικά αυτά προκύπτουν από την αναγωγή των δυναμικών παραμέτρων, δυναμικών που εφαρμόζονται σε ρευστό Ne σε θερμοκρασίες από 20 έως 34K στην βιβλιογραφία.<sup>71</sup> Στις μελέτες αυτές συναντάται ένα αρχικό δυναμικό αλληλεπίδρασης (Inpot), όπως αυτό έχει προκύψει από προσαρμογή γκαουσιανών συναρτήσεων δυναμικού σε ένα  $ab\ initio$  δυναμικό, και ένα εμπειρικό δυναμικό (Bpot), αποτέλεσμα διορθώσεων στο πρώτο. Η αναγωγή των παραμέτρων πραγματοποιήθηκε

μέσω αναλογικής μεθόδου. Σύμφωνα με αυτήν, βασιζόμενοι στις παραμετρους δυναμικού L-J των δύο ευγενών αερίων, πίνακας 6.4, με D το βάθος και  $R_m$  η θέση του ελάχιστου, και υπό την υπόθεση ότι για κάθε ευγενές αέριο ισχύει  $V_n(R) = D_n F(R/R_m^n)$ , με  $F(R)$  παγκόσμια συνάρτηση, και τον συναρτησιακό τύπο  $V_G(r) = \sum_{n=1}^m C_n \exp(-d_n r^2)$ , προκύπτουν οι σχέσεις για τον προσδιορισμό των δυναμικών παραμέτρων του He:

$$C_{\text{He}} = C_{\text{Ne}} \cdot (D_{\text{He}} / D_{\text{Ne}}) = C_{\text{Ne}} \cdot 0.2567$$

$$d_{\text{He}} = d_{\text{Ne}} \cdot (R_m^{\text{Ne}} / R_m^{\text{He}})^2 = d_{\text{Ne}} \cdot 1.0902$$

Πίνακας 6.4 : Δυναμικοί παράμετροι για μοντέλο δυναμικού LJ σε ατομικές μονάδες.<sup>82</sup>

	$D \cdot 10^3$ (au)	$R_m$ (au)
He	0.0344	5.66
Ne	0.134	5.91

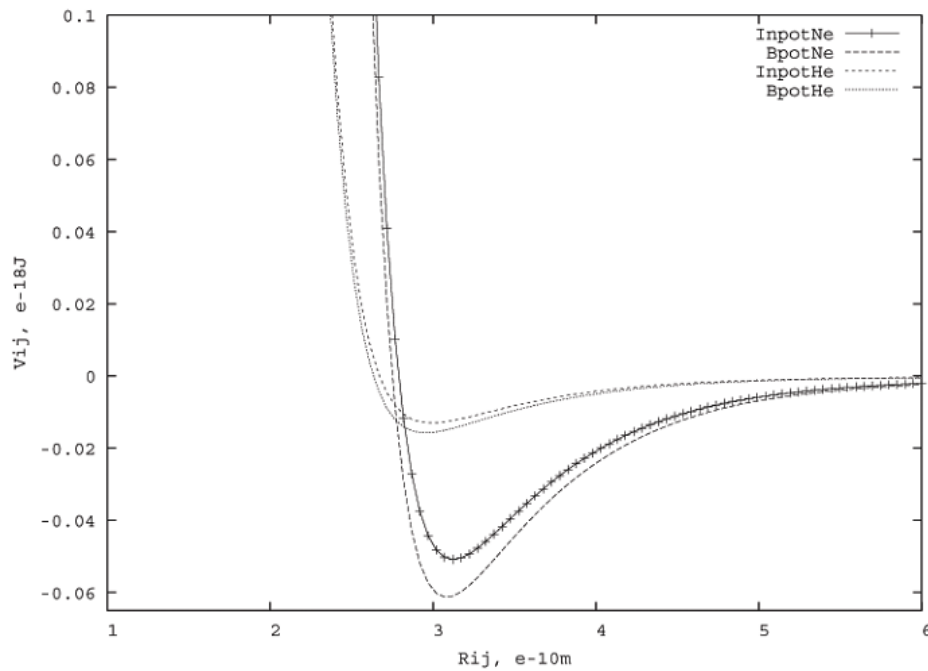
Στον πίνακα 6.5 παρουσιάζονται οι δυναμικοί παράμετροι για το Ne και το He.

Πίνακας 6.5 : Προσδιορισμός δυναμικών παραμέτρων για τις αλληλεπιδράσεις He-He για την περίπτωση των διορθωμένων και αρχικών συντελεστών του Ne,  $B_{\text{pot}}$  και  $I_{\text{pot}}$ , αντίστοιχα.

	C-Ne [10 <sup>-20</sup> J]	C-He [10 <sup>-20</sup> J]
Διορθώσεις	537.1	137.87
$B_{\text{pot}}$	-0.4075	-0.10461
	-0.0157	-0.00403
αρχικό δυναμικό	450.1	115.54
$I_{\text{pot}}$	-0.3653	-0.09377
	-0.01427	-0.00366
	d-Ne [10 <sup>20</sup> m <sup>-2</sup> ]	d-He [10 <sup>20</sup> m <sup>-2</sup> ]
Διορθώσεις	1.1315	1.23356
$B_{\text{pot}}$	0.1954	0.21303
	0.0570	0.06214
αρχικό δυναμικό	1.0993	1.19846
$I_{\text{pot}}$	0.1985	0.2164
	0.0585	0.06378



Οι αντίστοιχες καμπύλες δυναμικής ενέργειας, όπως προέκυψαν από την μέθοδο παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.20.



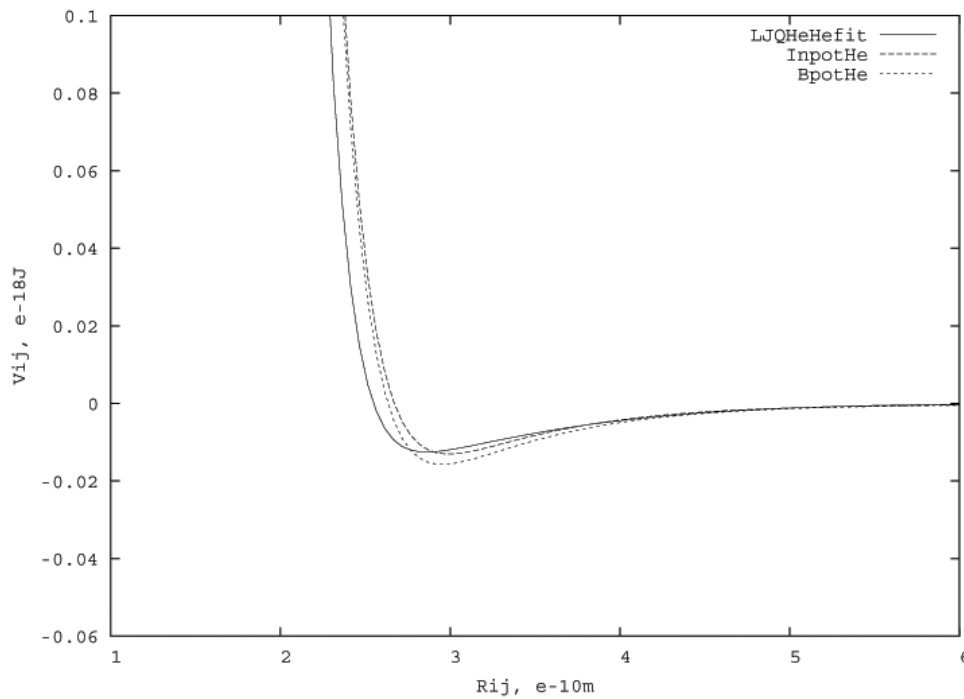
Σχήμα 6.20 : Καμπύλες δυναμικής ενέργειας ως άθροισμα γκαουσιανών για Ne-Ne συγκριτικά με τις αντίστοιχες για He-He, όπως προέκυψαν από την μέθοδο αναλογίας.

Οι παράμετροι για τα τρία δυναμικά αλληλεπίδρασης He-He παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον πίνακα 6.6.

Πίνακας 6.6 : Οι δυναμικοί παράμετροι των γκαουσιανών συναρτήσεων για το σύστημα He.

BpotHe		InpotHe		LQpot	
$C_n, 10^{-20}$	$d_n, 10^{20}$	$C_n, 10^{-20}$	$d_n, 10^{20}$	$C_n, 10^{-20}$	$d_n, 10^{20}$
137.87	1.23356	115.54	1.19846	391.154	1.53961
-0.10461	0.21303	-0.09377	0.2164	-0.0459184	0.146066
-0.00403	0.06214	-0.00366	0.06378	-113.609	8.13741

Στο Σχήμα 6.21, παρουσιάζονται συγκριτικά οι τρεις καμπύλες δυναμικής ενέργειας για το σύστημα του He-He.



Σχήμα 6.21 : Συγκριτική αναπαράσταση δυναμικού He-He ως αθροίσματα γκαουσιανών συναρτήσεων για τις τρεις περιπτώσεις που προαναφέρθηκαν

#### 6.4.1 Μελέτη σε θερμοκρασία 50.0K

Ο υπολογισμός της πίεσης πραγματοποιείται μέσω της γενικευμένης καταστατικής εξισώσεως όπως προκύπτει από το θεώρημα virial τόσο κλασικά όσο και κβαντικά.

$$P = \frac{2\langle K \rangle - \left\langle \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_j \mathbf{F}_j \right\rangle}{3V}$$

Συγκεκριμένα για το αέριο He στους 50.0 K προκύπτει καλή προσέγγιση στις χαμηλές πυκνότητες των πειραματικών μετρήσεων, πίνακας 6.7.

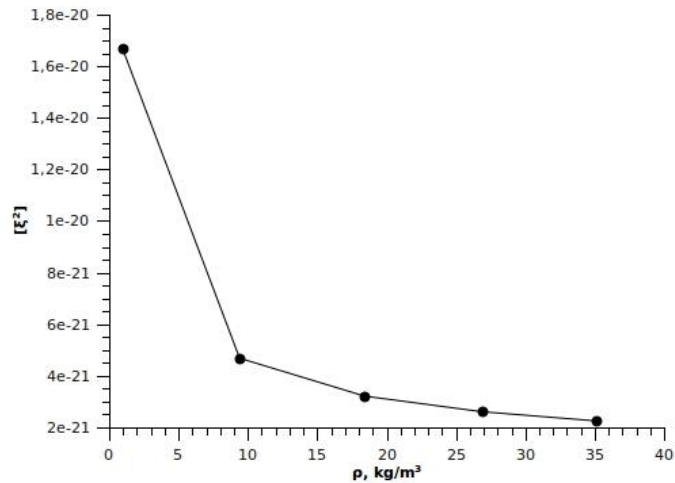
Πίνακας 6.7 : Συγκρίσεις πίεσης στους 50.0 K για διάφορες πυκνότητες,  $\rho$ , όπου τα αποτελέσματα της πίεσης, από την ημικλασική προσομοίωση στην ισορροπία όπως αυτά προκύπτουν μέσω του κβαντικού υπολογισμού του *virial*,  $P_Q$ , συγκρίνονται με αποτελέσματα από κλασική μοριακή δυναμική προσομοίωση,  $P_C$ , και με πειραματικά αποτελέσματα,  $P_{exp}$ .<sup>83</sup> Οι συγκρίσεις πραγματοποιούνται και για τα τρία προτεινόμενα δυναμικά.

Vij	$\rho(\text{kg/m}^3)$	$V_m(10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol})$	$P_Q$ (bar)	$P_C$ (bar)	$P_{exp}$ (bar)
BpotHe	0.96	41.65	1.063	0.9868	1
	9.41	4.251	12.15	9.899	10
	18.415	2.173	25.78	29,63	20
	26.863	1.490	39.64	28,63	30
	35.078	1.141	53.47	38,18	40

Vij	$\rho(\text{kg/m}^3)$	$V_m(10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol})$	$P_Q$ (bar)	$P_C$ (bar)	$P_{exp}$ (bar)
InpotHe	0.96	41.65	1.065	0.9868	1
	9.41	4.251	11.68	9.899	10
	18.415	2.173	25.79	29,63	20
	26.863	1.490	40.44	28,63	30
	35.078	1.141	56.02	38,18	40

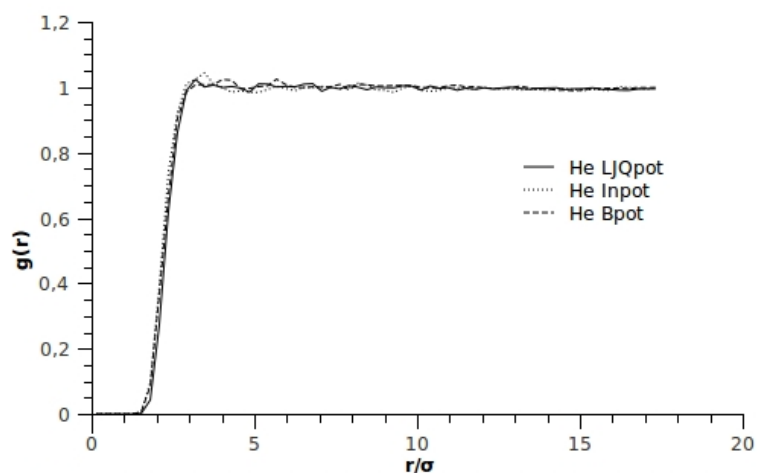
Vij	$\rho(\text{kg/m}^3)$	$V_m(10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol})$	$P_Q$ (bar)	$P_C$ (bar)	$P_{exp}$ (bar)
LJQpot	0.96	41.65	1.075	0.9868	1
	9.41	4.251	12.01	9.899	10
	18.415	2.173	26.23	29,63	20
	26.863	1.490	39.46	28,63	30
	35.078	1.141	52.22	38,18	40

Μελετάται επίσης η επίδραση της πυκνότητας στο εύρος των κυματοπακέτων, Σχήμα 6.22.

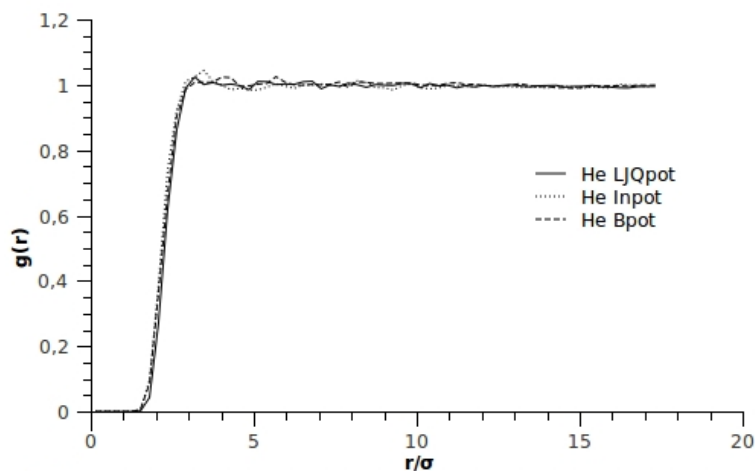


Σχήμα 6.22 : Μεταβολή του εύρους  $[\xi^2]$  συναρτήσει της πυκνότητας για He, στους 50.0K.

Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα με την ίδια σειρά των γραμμομοριακών όγκων δηλαδή 41.65, 4.251, 2.173, 1.490 και 1.141 ( $10^{-4}$  m<sup>3</sup>/mol), όπου παρατηρούμαι αντίστοιχη επιρροή της πυκνότητας στο εύρος των κυματοπακέτων. Από τις παραπάνω δοκιμές για την πίεση παρουσιάζεται επίσης και η κλασικά και η κβαντικά υπολογιζόμενη ακτινική συνάρτηση κατανομής, δηλαδή κατανομή που υπολογίζεται σύμφωνα με το κέντρο των κυματοπακέτων, τόσο για πίεση 1bar όσο και για πίεση 10bar, Σχήμα τα 6.23 και 6.24 αντίστοιχα.



Σχήμα 6.23 : Ακτινική συνάρτηση κατανομής για αέριο He στους 50.0K και σε πίεση 1bar.



Σχήμα 6.24 : Ακτινική συνάρτηση κατανομής για αέριο He στους 50.0K και σε πίεση 10bar.

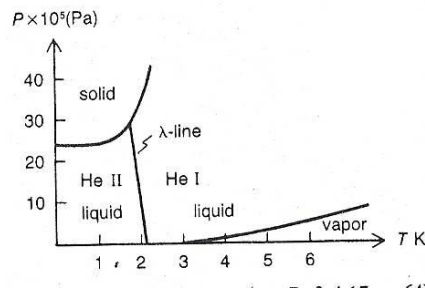
#### 6.4.2 Συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας, 4.35K

Για το He η πίεση και η θερμοκρασία στο κρίσιμο σημείο είναι  $2.29\text{bar}$  και  $5.2\text{K}$  αντίστοιχα, με γραμμομοριακό όγκο  $5.776 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ . Το He συναντάται στην φύση σε δύο ισότοπα  $\text{He}^3$  και  $\text{He}^4$ , με το  $\text{He}^4$  να έχει πυρηνικό spin 0, να ακολουθεί στατιστική Bose-Einstein και να βρίσκεται σε μεγαλύτερη αφθονία, ενώ το  $\text{He}^3$  να έχει πυρηνικό spin  $\frac{1}{2}$  και να ακολουθεί στατιστική Fermi-Dirac, με μικρή αφθονία της τάξης του 1ppm.

Στις χαμηλές θερμοκρασίες τα δύο ισότοπα διαφοροποιούνται ως προς την συμπεριφορά τους στις χαμηλές πιέσεις και θερμοκρασίες. Και τα δύο ισότοπα σε χαμηλές θερμοκρασίες παρουσιάζουν υγρές και υπέρρευστες φάσεις με τις δεύτερες να είναι διαφορετικού τύπου και με διαφορετικές ιδιότητες.

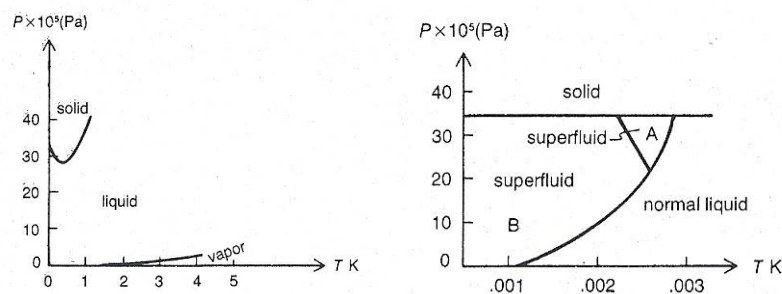
Συγκεκριμένα, το ισότοπο  $\text{He}^4$  υγροποιείται σε κανονικό κβαντικό υγρό στους 4.215K σε πίεση 1bar ( $10^5 \text{ Pa}$ ) αλλά σε θερμοκρασία χαμηλότερη των 2K μέσα από μία γραμμή σημείων συνύπαρξης ( $\lambda$ -line) μεταβαίνει σε διαφορετική υγρή φάση, όπου δεν εμφανίζει τριβή και ομοιάζοντας με αυτήν των υπεραγωγών σε συμπυκνωμένες φάσεις με τη διαφορά ότι τα σωματίδια του He είναι αφόρτιστα. Το διάγραμμα φάσεων του  $\text{He}^4$  στις

χαμηλές θερμοκρασίες, όπου φαίνονται όλα τα παραπάνω παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.25 .



Σχήμα 6.25 : Διάγραμμα φάσεων  $He^4$ , όπου φαίνονται τα δύο τριπλά σημεία και η  $\lambda$ -line.<sup>84</sup>

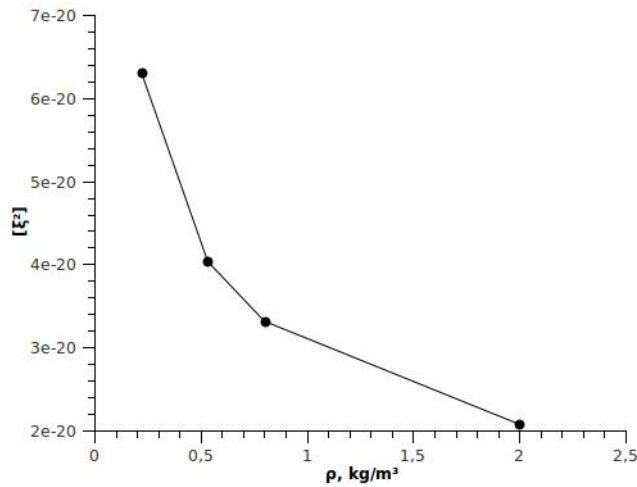
Το  $He^3$  από την άλλη μεταβαίνει από την κανονική υγρή φάση σε περισσότερες από μία υπέρρευστες φάσεις, που εμφανίζονται όμως σε πολύ χαμηλότερες πιέσεις και θερμοκρασίες. Το διάγραμμα φάσεων για χαμηλές θερμοκρασίες, με επίδειξη της λεπτομέρειας των πολύ χαμηλών θερμοκρασιών παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.26 .



Σχήμα 6.26 : Διάγραμμα φάσεων του  $He^3$ .<sup>83</sup>

Στα πειράματα ιοντικής ευκινησίας του συστήματος  $HeO^+$  το φέρον αέριο He περιέχει σε μεγαλύτερη αφθονία ισότοπα  $He^4$ . Είναι εμφανές ότι για συνθήκες θερμοκρασίας 4.35K και συνθήκες πίεσης μέχρι και 1bar το He βρίσκεται στην αέριο φάση. Με την εφαρμογή γραμμομοριακού όγκου από  $90.00 \cdot 10^{-2} m^3/mol$  –  $20.00 \cdot 10^{-4} m^3/mol$  στο πρόγραμμα της ημικλασικής προσομοίωσης προσεγγίζεται η αέριο φάση του He σε αυτήν την θερμοκρασία.

Η επίδραση της πυκνότητας στο εύρος των κυματοπακέτων για το σύστημα του He στους 4.35K παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.27.



Σχήμα 6.27 : Μεταβολή του εύρους  $[\xi^2]$  συναρτήσει της πυκνότητας για He, στους 4.35K.

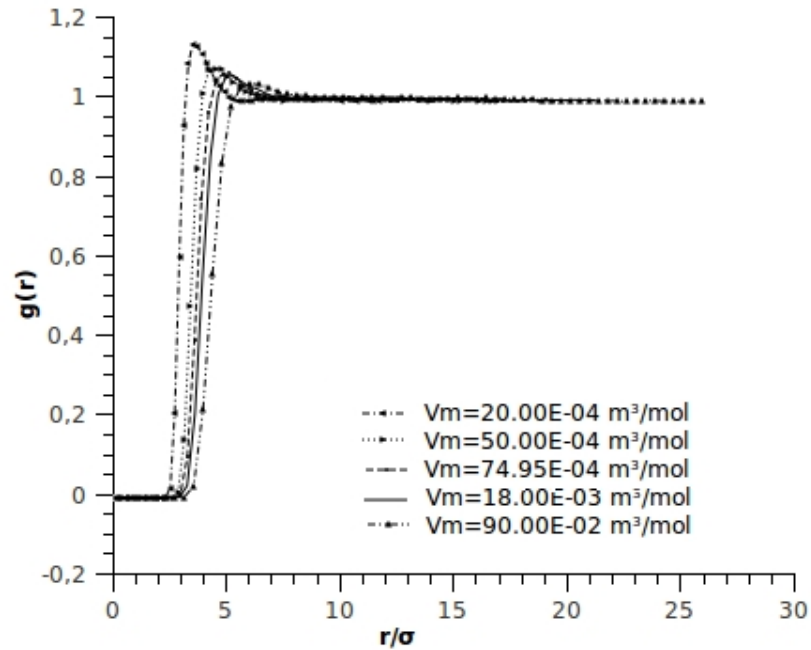
Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα για μία σειρά γραμμομοριακών όγκων από  $90.00 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3/\text{mol}$  έως  $20.00 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$ . Παρατηρείται πάλι η αύξηση του εύρους των κυματοπακέτων μειούμενης της πυκνότητας.

Υπολογισμοί της πίεσης παρουσιάζονται στον πίνακα 6.8. Τα αποτελέσματα που ακολουθούν πραγματοποιήθηκαν με την χρήση του δυναμικού Lennard-Jones (LJQpot).

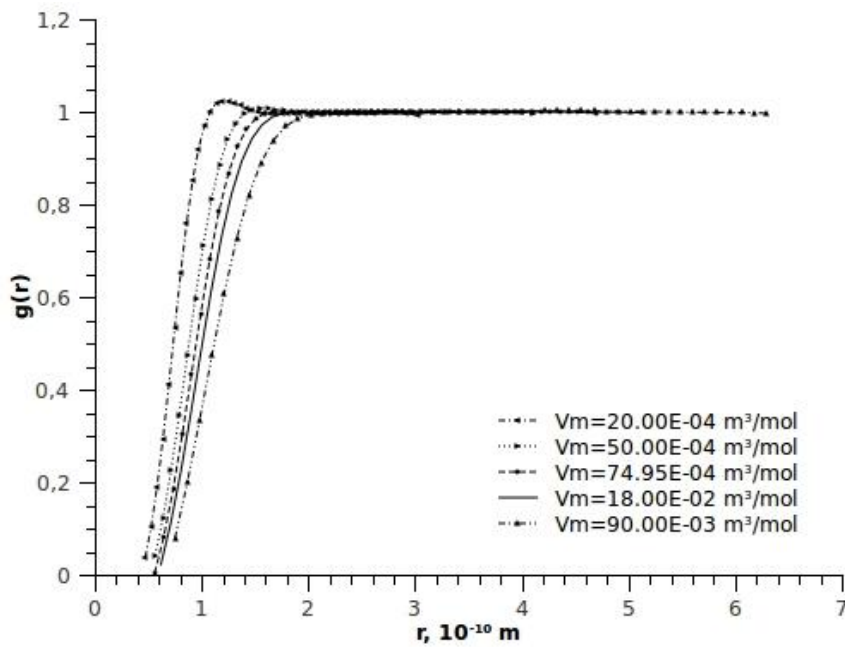
Πίνακας 6.8 : Η πίεση σε θερμοκρασία 4.35K για το διαμοριακό δυναμικό LJQpot.

Vij	$\rho(\text{kg/m}^3)$	$V_m(10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol})$	$P_Q$ (bar)
LJQpot	2.00	20.00	0.2571
	0.8005	50.00	0.0922
	0.5340	74.95	0.0609
	0.2224	180.00	0.0238
	0.0044	9000.00	0.0004

Η συνάρτηση ακτινικής κατανομής για τις παραπάνω μετρήσεις παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.28 .



(α)



(β)

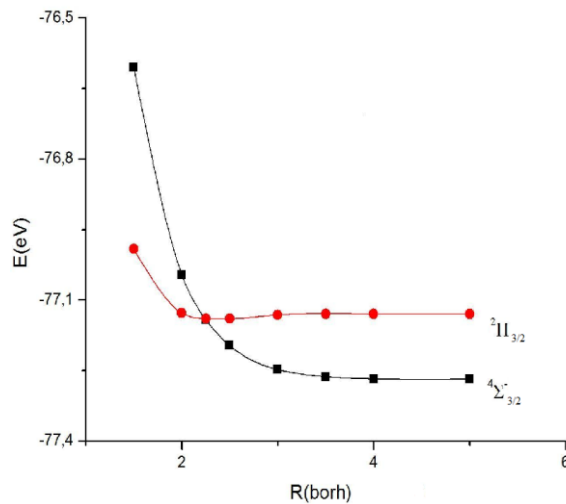
Σχήμα 6.28 : Ακτινική συνάρτηση κατανομής He για διάφορους γραμμομοριακούς όγκους σε θερμοκρασία 4.35K, για το διαμοριακό δυναμικό LJQrot, (α) κλασικά υπολογιζόμενη κέντρο κέντρο (β) κβαντικά υπολογιζόμενη  $wr-wr$ .



Στις **μετρήσεις του πειράματος** της ιοντικής ευκινησίας του συστήματος  $\text{HeO}^+$  σε θερμοκρασία 4.35K,<sup>16</sup> η πίεση κυμαίνεται από  $9.333 \cdot 10^{-6}$  bar έως  $5.333 \cdot 10^{-5}$  bar. Σε τόσο χαμηλές συνθήκες πίεσης, λόγω της φύση των γκαουσιανών συναρτήσεων η διαπλάτυνση του εύρους μεγιστοποιείται τόσο ώστε το πρόγραμμα αδυνατεί να διαχειριστεί την επιλογή μίας τόσο μικρής πίεσης. Γίνεται λοιπόν επιλογή γραμμομοριακού όγκου,  $0.005 \text{ m}^3/\text{mol}$ , τέτοιου ώστε να διασφαλίζονται οι κρούσεις ανά δύο.

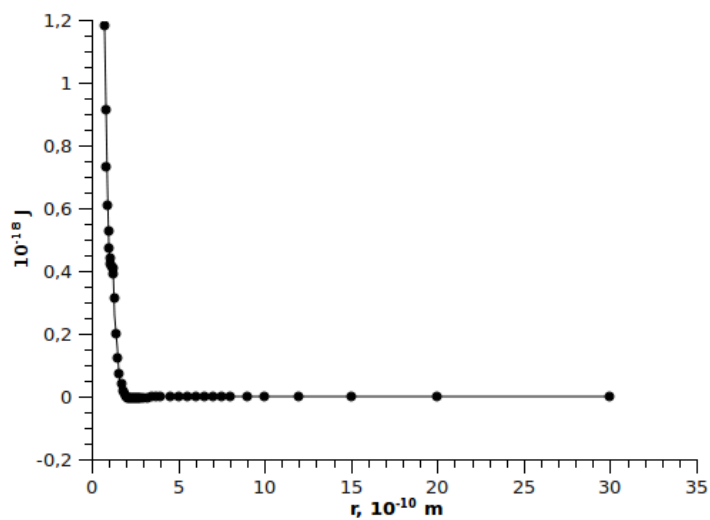
### 6.5 Σύστημα $\text{He-O}^+$ σε θερμοκρασία 4.35K

Το σύστημα του  $\text{O}^+$  σε He σε χαμηλές τιμές πεδίων, E/N, εμφανίζει τριών ειδών ιόντα που φαίνεται να προκύπτουν από τρεις διαφορετικές ενεργειακές καταστάσεις την  $^1\Sigma_g^+$  του  $\text{O}_2^{2+}$  πιθανώς με δονητικές διεγέρσεις και τις  $^4S$  και  $^2D$  για το  $\text{O}^+$ .<sup>85</sup> Η θεμελιώδης ενεργειακή κατάσταση του συστήματος  $\text{HeO}^+$  είναι η  $^4\Sigma^-$ , όπως αυτή προκύπτει από τις  $\text{He}(^1S)$  και  $\text{O}^+(^4S)$ , θεμελιώδης κατάσταση του οξυγόνου. Στην κατάσταση  $^4\Sigma^-$  δεν υπολογίζεται αρχικά η σύζευξη της στροφορμής και του spin. Στην περίπτωση συνυπολογισμού τους ως θεμελιώδη στάθμη προκύπτει η  $^4\Sigma_{3/2}^-$ , η οποία αλληλεπιδρά με την κατάσταση  $^2\Pi_{3/2}$  της πρώτης διεγερμένης. Ab initio υπολογισμοί κατέδειξαν τα παραπάνω και οι δύο καταστάσεις αναπαρίστανται στο Σχήμα 6.29.



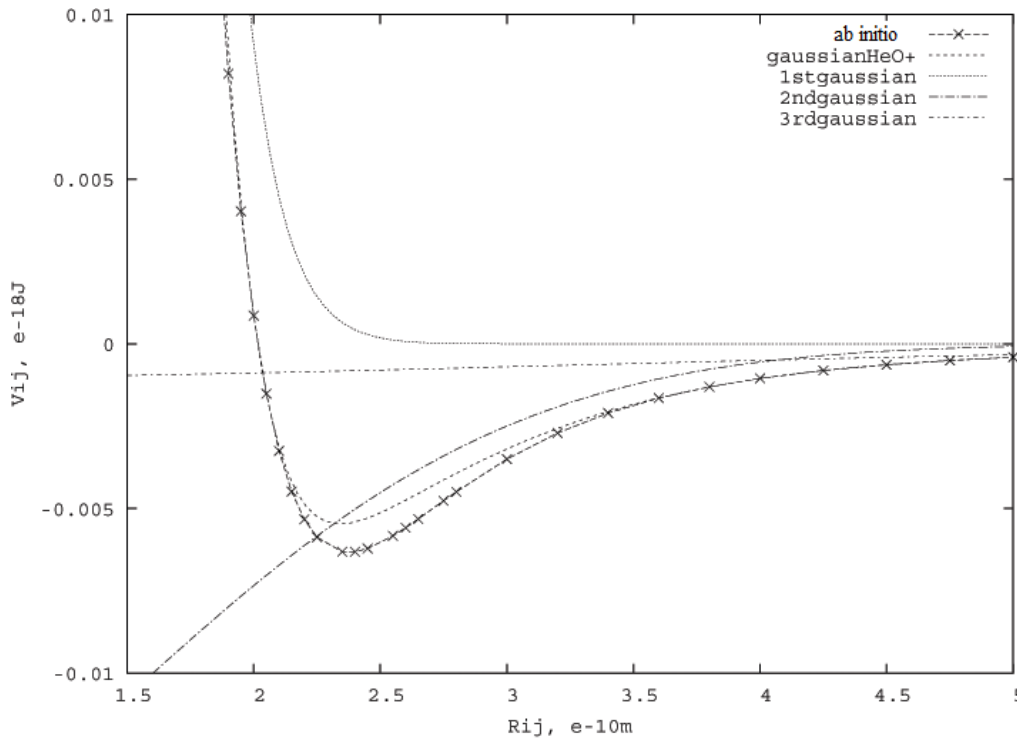
Σχήμα 6.29: Ενεργειακές καταστάσεις του συστήματος  $\text{HeO}^+$ .<sup>86</sup>

Η αλληλεπίδραση των δύο καταστάσεων, όπως παρατηρείται, γίνεται στο απωστικό μέρος του δυναμικού αλληλεπίδρασης οδηγώντας σε μία συνδυαστική καμπύλη δυναμικής ενέργειας, Σχήμα 6.30.



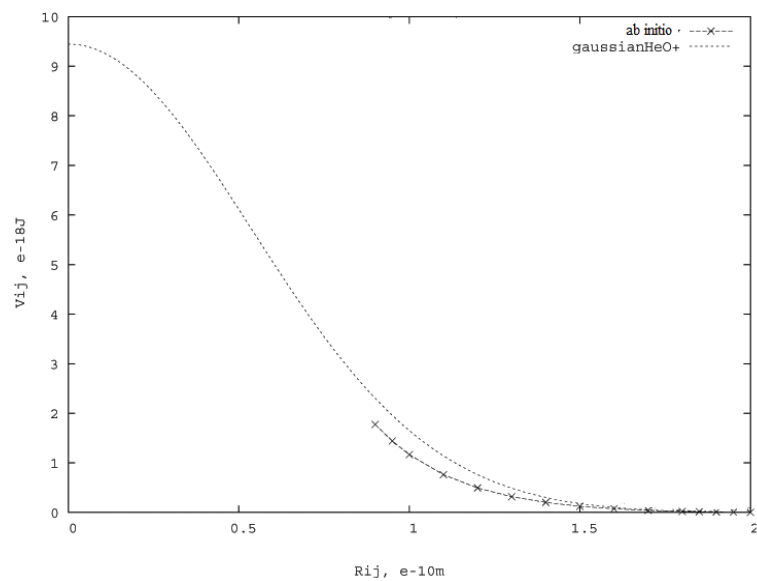
Σχήμα 6.30 : Συνολική καμπύλη αλληλεπίδρασης για το σύστημα  $\text{HeO}^+$ .<sup>74</sup>

Το δυναμικό προκύπτει από ab initio υπολογισμούς. Η μετατροπή των σημείων σε καμπύλη δυναμικής ενέργειας ως άθροισμα γκαουσιανών συναρτήσεων, για την εφαρμογή της στα ολοκληρώματα της προσομοίωσης, πραγματοποιήθηκε μέσω του αλγόριθμου Marquardt-Levenberg για τη μη-γραμμική μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων (NLLS). Τα αποτελέσματα αναπαρίστανται στο Σχήμα 6.31.



Σχήμα 6.31 : Προσαρμογή συναρτήσεων *gauss* στο *ab initio* δυναμικό διαμοριακών αλληλεπιδράσεων  $\text{HeO}^+$ .

Το σφάλμα στο ελάχιστο του δυναμικού εκτιμάται στο 10%, ελαττούμενο στο 2% και κάτω, για αποστάσεις μεγαλύτερες των  $3\text{\AA}$ .



Σχήμα 6.32 : Η καμπύλη δυναμικής ενέργειας του συστήματος  $\text{HeO}^+$  όπως αυτή κατασκευάστηκε από το άθροισμα γκαουσιανων συναρτήσεων στο απωστικό τμήμα.

### 6.5.1 Ιδιότητες μεταφοράς

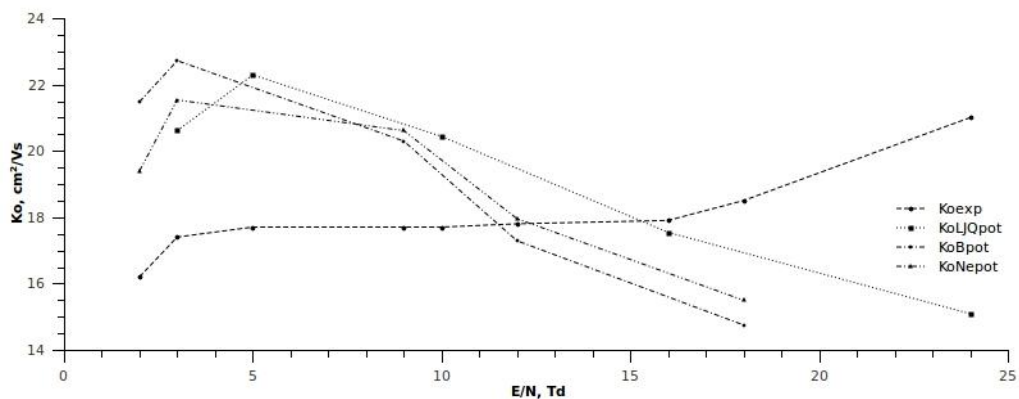
Ο υπολογισμός της **ιοντικής ευκινησίας** γίνεται μέσω της μέσης ταχύτητας,  $v_d$ , παράλληλα στο εφαρμοζόμενο πεδίο και δίδεται από την Σχέση

$$K = \frac{v_d}{E},$$

και εκφράζεται μέσω της ανηγμένης ευκινησίας

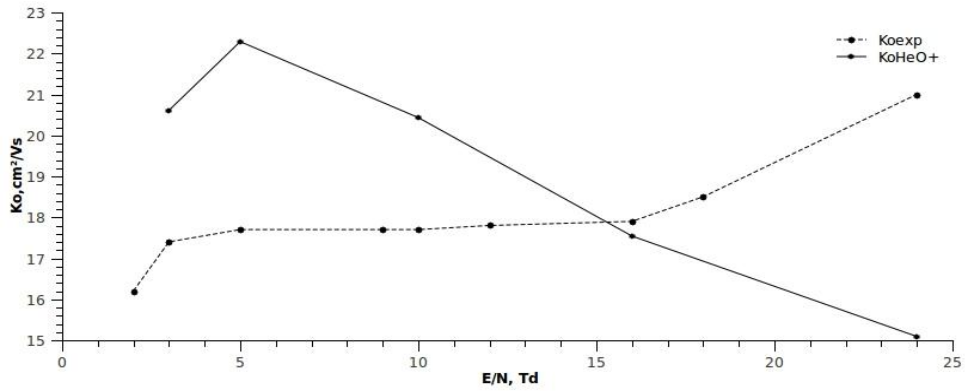
$$K_0 = \frac{1}{N_0} \frac{v_d}{(E/N)},$$

όπου  $E/N$  σε μονάδες Td. Η ιοντική ευκινησία συναρτήσει του λόγου  $E/N$  παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.33, για τα διαφορετικά δυναμικά του ουδετέρου, He-He, που περιγράφησαν στο Υποκεφάλαιο 6.2.



Σχήμα 6.33 : Διάγραμμα ιοντικής ευκινησίας συναρτήσει του λόγου  $E/N$  για τα διάφορα δυναμικά He-He .

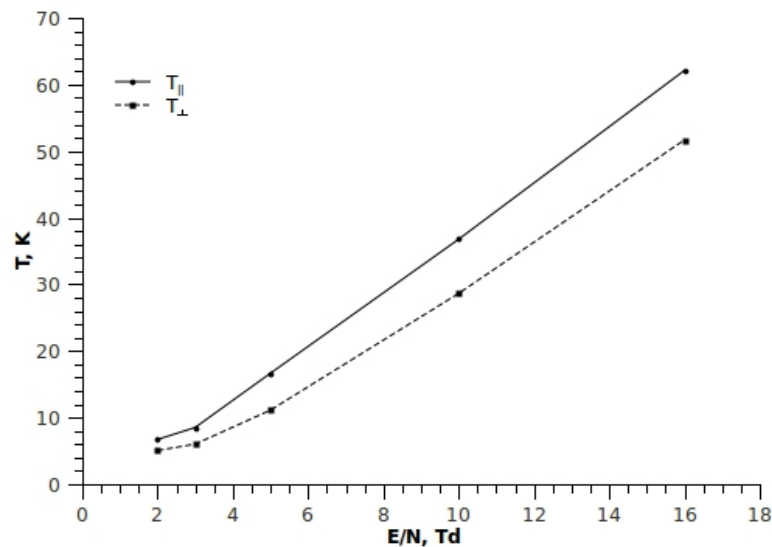
Στο Σχήμα 6.33 η διαφοροποίηση ανάμεσα στα αποτελέσματα από τα διαφορετικά διαμοριακά δυναμικά του ουδετέρου δίνει μία εκτίμηση του σφάλματος στον υπολογισμό της ευκινησίας. Οι αλληλεπιδράσεις ιόντος ουδετέρου λαμβάνουν χώρα απομονωμένες μέσω των εικονικών, όπου ο μόνος παράγοντας που επιδρά είναι το δυναμικό αλληλεπίδρασης  $\text{HeO}^+$ . Στο Σχήμα 6.34 παρουσιάζεται η ιοντική ευκινησία συναρτήσει του λόγου  $E/N$  για το σύστημα  $\text{HeO}^+$  με δυναμικό για το αέριο He το LQJpot.



Σχήμα 6.34 : Διάγραμμα ιοντικής ευκινησίας συναρτήση του λόγου  $E/N$  για τα διάφορα δοκιμαστικά δυναμικά του συστήματος  $\text{HeO}^+$  με δυναμικό του αερίου  $\text{He}$  το  $\text{LQJrot}$ .

Η πτώση της ιοντικής ευκινησίας είναι πρόσκαιρη, ενώ σε μεγαλύτερες εντάσεις πεδίου η υπολογιζόμενη ευκινησία δρασκελίζει τα πειραματικά αποτελέσματα σε πολύ μεγάλες τιμές γεγονός που αποδίδεται στην φύση των γκαουσιανών συναρτήσεων του δυναμικού.

Η ενέργεια κατανέμεται σε δύο συνιστώσες παράλληλα και κάθετα στο πεδίο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.35 .



Σχήμα 6.35 : Κατανομή ενέργειας κάθετα και παράλληλα στο πεδίο για το σύστημα  $\text{HeO}^+$ .

Παρατηρούμαι ότι η ενέργεια στην κατεύθυνση του πεδίου είναι υψηλότερη από την ενέργεια στην κάθετη διεύθυνση και έχουμε μία αναμενόμενη Σχέση δευτέρου βαθμού της θερμοκρασίας προς το πεδίο όπως αυτή προβλέπεται και θεωρητικά, Σχέση (1.3.12).

$$k_B T_{\perp} = k_B T + 2\zeta_{\perp} (E / K)^2,$$

$$k_B T_{\parallel} = k_B T + 2\zeta_{\parallel} (E / K)^2.$$

### ΜΕΡΟΣ ΙΙΙ : ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

---





# Κεφάλαιο 7ο

## Συζήτηση - Συμπεράσματα

Προκειμένου να επεκταθεί η χρήση της ημικλασικής μεθόδου προσομοίωσης γκαουσιανών κυματοπακέτων στην ισορροπία, για συστήματα ιόντων εντός αερίων παρήχθησαν αναλυτικά οι εξισώσεις κίνησης για τα γκαουσιανά κυματοπακέτα μέσα από την επίλυση της χρονικά εξαρτημένης εξίσωσης Schrödinger μέσω θεωρίας παραλλαγών υιοθετώντας για την απλοποίηση των υπολογισμών σφαιρικής συμμετρίας γκαουσιανά κυματοπακέτα. Οι εξισώσεις κίνησης των γκαουσιανών κυματοπακέτων χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση της κίνησης του αερίου στην ισορροπία και της ιοντικής κίνησης υπό την επίδραση του ηλεκτροστατικού πεδίου.

Η εφαρμογή του εξωτερικού ηλεκτροστατικού πεδίου απαιτεί την χρήση τεχνικής θερμοστάτισης της προσομοίωσης του συστήματος. Η τεχνική αυτή, που βασίζεται στην δημιουργία εικονικών σωματιδίων του φέροντος αερίου που αλληλεπιδρούν με τα ιόντα, πλεονεκτεί στο ότι δεν επιδρά στις εξισώσεις κίνησης του συστήματος, στο ότι μέσω των εικονικών αλληλεπιδράσεων επιτυγχάνεται η προσέγγιση της στάσιμης κατάστασης των ιόντων χωρίς την επιρροή της κατάστασης ισορροπίας του φέροντος αερίου και στο ότι παρέχει την δυνατότητα καλής στατιστικής των ιόντων για περιορισμένο αριθμό μορίων του ουδετέρου. Η τεχνική έχει αναπτυχθεί και εφαρμοστεί σε κλασικά συστήματα στο παρελθόν.<sup>61,65,66</sup>

Η μέθοδος ημικλασικής προσομοίωσης δυναμικής πολλών σωματιδίων μέσω γκαουσιανών κυματοπακέτων για αναπαράγει την

ιοντική κίνηση εντός φέροντος αερίου υπό την επίδραση ηλεκτροστατικού πεδίου δίνοντας καλή προσέγγιση στα πειραματικά αποτελέσματα. Η μέθοδος παρουσιάζει σχετική ακρίβεια ως προς την μεταβολή των ιδιοτήτων, συγκεκριμένα ούτε η δυναμική ούτε η κινητική ενέργεια δείχνουν να ολισθαίνουν. Η προσομοίωση επιτυγχάνει να περιγράψει τόσο το αέριο He σε θερμοκρασία 50.0 K και 4.35 K όσο και το αέριο Ne σε 28.6 K. Η ιοντική ευκινησία του  $O^+$  σε αέριο He αναπαράγεται ημιποσοτικά αναδεικνύοντας το φαινόμενο της πτώσης της σε τιμές χαμηλότερες του ορίου πολωσιμότητας. Οι ενέργειες των ιόντων κατανέμονται διαφορετικά παράλληλα και κάθετα στο πεδίο με την παράλληλη συνιστώσα μεγαλύτερη της κάθετης.

Η μέθοδος δύναται να βελτιωθεί με χαλάρωση του περιορισμού της σφαιρικής συμμετρίας χρησιμοποιώντας ελλειπτικά ή και περισσότερο γενικευμένα κυματοπακέτα. Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μελέτη της κίνησης ιόντων σε πυκνά και ημίπυκνα ρευστά.

## **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ**

---



## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

### a. Μετασχηματισμοί Fourier

Η ανάλυση Fourier βασίζεται στην προσέγγιση μίας περιοδικής συνάρτησης  $f(x)$  μέσω αρμονικών συναρτήσεων,  $\sin(nx)$  και  $\cos(nx)$  ή  $e^{inx}$

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos(nx) + \sum_{n=1}^{\infty} b_n \sin(nx)$$

ή

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n e^{inx}, \text{ με } n \in \mathbb{Z}.$$

Μη περιοδικές συναρτήσεις, μπορούν να περιγραφούν μέσω περιοδικών συναρτήσεων, που ορίζονται σε συνεχές φάσμα συχνοτήτων και με περίοδο  $L \rightarrow \infty$ . Σε αυτήν την περίπτωση λαμβάνουμε ένα μετασχηματισμό Fourier. Έτσι ο μετασχηματισμός μιας  $f(x)$  έχει ως εξής :

$$g(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) e^{ikx} dx$$

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} g(k) e^{-ikx} dk.$$

### b.

Από την  $p = \hbar k$  και την  $\psi_g(x) = A \int e^{-(p-p_0)^2/4\Delta^2} e^{ipx/\hbar} dp$  λαμβάνεται :

$$\psi_g(x) = A\hbar \int e^{-h^2(k-k_0)^2/4\Delta^2} e^{ikx} dk$$

Θέτοντας ως μεταβλητή την  $k - k_0$ , προκύπτει το ολοκλήρωμα

$$\psi_g(x) = A\hbar e^{+ik_0x} \int e^{-h^2(k-k_0)^2/4\Delta^2} e^{i(k-k_0)x} d(k-k_0)$$

Και επιλύεται δίδοντας,

$$\psi_g(x) = A\hbar e^{+ik_0x} \frac{1}{\sqrt{2} \frac{\hbar}{2\Delta}} e^{-x^2/4\hbar^2/4\Delta^2}$$

$$\psi_g(x) = A\sqrt{2\Delta} e^{+ik_0x} e^{-(\Delta/\hbar)^2 x^2}$$

$$\psi_g(x) = A\sqrt{2\Delta} e^{+ip_0x/\hbar} e^{-(\Delta/\hbar)^2 x^2} .$$

Τελικώς η κυματοσυνάρτηση για γκαουσιανό κυματοπακέτο γύρω από το κέντρο μάζας  $\mathbf{r}_0$ , είναι

$$\psi_g(\mathbf{r}) = A\sqrt{2\Delta} e^{+ip(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)/\hbar} e^{-(\Delta/\hbar)^2 (\mathbf{r}-\mathbf{r}_0)^2}$$

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

### Συναρτησιακή Παράγωγος

Έστω η συναρτησιακή

$$J[f] = \int F(f(x)) dx$$

τότε το  $\frac{\partial F(f)}{\partial f(x)}$  εκφράζει την αλλαγή της  $J[f]$  για αλλαγές της  $f(x)$  γύρω από

κάποιο σημείο  $x$  και η συναρτησιακή παράγωγος ορίζεται ως

$$\delta J[f] = \int dx \frac{\partial F(f)}{\partial f(x)} \delta f(x) \quad (\text{II-1})$$

Θετώντας δηλαδή ότι η ολική αλλαγή της  $J[f]$  προκύπτει ως άθροισμα των τοπικών αλλαγών της, λόγω αλλαγών στην  $f(x)$ .<sup>87</sup>

Η Σχέση (II-1) αποτελεί συνήθης διαφορική εξίσωση και σύμφωνα με ότι ισχύει για τις συνήθεις διαφορικές εξισώσεις μπορεί να εκφραστεί ως,

$$\delta J[f] = J[f + \delta f] - J[f],$$

δηλαδή,

$$\delta J[f] = \int F(f + \delta f) dx - \int F(f) dx.$$

Για την περίπτωση της

$$J[\psi, \partial\psi/\partial t] = \int |H\psi - i\hbar\partial\psi/\partial t|^2 d\tau = \int (H\psi - i\hbar\partial\psi/\partial t)^* (H\psi - i\hbar\partial\psi/\partial t) d\tau \quad (\text{II-2})$$

με  $\theta = \partial\psi/\partial t$  έχουμε,

$$\delta J[\psi, \theta] = \int (H\psi - i\hbar(\theta + \delta\theta))^* (H\psi - i\hbar(\theta + \delta\theta)) d\tau - \int (H\psi - i\hbar\theta)^* (H\psi - i\hbar\theta) d\tau$$

$$\delta J[\psi, \theta] = \int (H\psi - i\hbar\theta - i\hbar\delta\theta)^* (H\psi - i\hbar\theta - i\hbar\delta\theta) d\tau - \int (H\psi - i\hbar\theta)^* (H\psi - i\hbar\theta) d\tau$$

$$\delta J[\psi, \theta] = \int (H\psi - i\hbar\theta)^* (H\psi - i\hbar\theta) d\tau + \int (H\psi - i\hbar\theta)^* (-i\hbar\delta\theta) d\tau + \int (-i\hbar\delta\theta)^* (H\psi - i\hbar\theta) d\tau + \int (-i\hbar\delta\theta)^* (-i\hbar\delta\theta) d\tau - \int (H\psi - i\hbar\theta)^* (H\psi - i\hbar\theta) d\tau$$

ο όρος  $\int (-i\hbar\delta\theta)^* (-i\hbar\delta\theta) d\tau$  μηδενίζεται λόγω αμελητέας συνεισφοράς οπότε

μένει,

$$\delta J[\psi, \theta] = \int (H\psi - i\hbar\theta)^* (-i\hbar\delta\theta) d\tau + \int (-i\hbar\delta\theta)^* (H\psi - i\hbar\theta) d\tau = 0. \quad (II-3)$$

Για τους μιγαδικούς ισχύει

$$A + A^* = \text{Re}(A) + \text{Im}(A) + \text{Re}(A) - \text{Im}(A) = 2 \text{Re}(A)$$

$$A = \text{Re}(A) + \text{Im}(A), \quad A^* = \text{Re}(A) - \text{Im}(A)$$

Επομένως η Σχέση (II-3) γίνεται,

$$\delta J[\psi, \theta] = 2 \text{Re} \int \delta\theta^* (H\psi - i\hbar\theta) d\tau = 0, \quad \text{Σχέση (4.3.3) στο κείμενο.}$$



## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ

### Μετατροπή σε σχέση ενός σωματιδίου

$$\int \sum_{j=1}^N \left( \bar{H}_j - \frac{1}{2} \bar{V}_j \right) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Big|_j \left( \prod_{j=1}^N \varphi_j \right)^* \cdot \frac{\partial}{\partial \lambda_M} \left( \prod_{j=1}^N \varphi_j \right) d\tau + \int \frac{\partial}{\partial \lambda_M^*} \left( \prod_{j=1}^N \varphi_j \right)^* \cdot \sum_{j=1}^N \left( \bar{H}_j - \frac{1}{2} \bar{V}_j \right) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Big|_j \prod_{j=1}^N \varphi_j d\tau \quad (\text{III-1})$$

Προκειμένου από την (III-1) με σκοπό να προκύψει η

$$\int \left( \frac{\partial \varphi_j}{\partial \lambda_{jm}} \right)^* \left( \bar{H}_j - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Big|_j \right) \varphi_j d^3 \vec{r}_j = 0$$

διακρίνονται **δύο περιπτώσεις**, που θα εξετάσουν ξεχωριστά,  $j = M$  και  $j \neq M$ .

Έστω  $\psi = \varphi_k \cdot \varphi_l \cdot \varphi_m$  με  $k \neq l \neq m$ .

**Για την πρώτη περίπτωση  $j = M$  έστω  $j = M = k$  λαμβάνεται**

$$\int \left( \bar{H}_k - \frac{1}{2} \bar{V}_k \right) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Big|_k \varphi_k^* \cdot \frac{\partial}{\partial \lambda_k} \varphi_k d\tau + \int \frac{\partial}{\partial \lambda_k^*} \varphi_k^* \cdot \left( \bar{H}_k - \frac{1}{2} \bar{V}_k \right) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Big|_k \varphi_k d\tau = 0$$

Η επεξεργασία των όρων της χαμιλτωνειανής  $H = \sum_{j=1}^N \left( H_j + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \right)$  πραγματοποιείται

ξεχωριστά, με πρώτον να μελετάται ο **τελεστής της κινητικής ενέργειας**:

$$H_j = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2$$

$$\begin{aligned} & \int \left( H_k - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Big|_k \right)^+ \varphi_k^* \varphi_l \varphi_m^* \cdot \varphi_l \varphi_m \frac{\partial}{\partial \lambda_k} \varphi_k d\tau_k d\tau_l d\tau_m \\ & \quad + \int \frac{\partial}{\partial \lambda_k^*} \varphi_k^* \varphi_l \varphi_m^* \cdot \varphi_l \varphi_m \left( H_k - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Big|_k \right) \varphi_k d\tau_k d\tau_l d\tau_m = \\ & = \left[ \int \left( H_k - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Big|_k \right)^+ \varphi_k^* \cdot \frac{\partial}{\partial \lambda_k} \varphi_k d\tau_k + \int \frac{\partial}{\partial \lambda_k^*} \varphi_k^* \cdot \left( H_k - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Big|_k \right) \varphi_k d\tau_k \right] \cdot \left( \int \varphi_l^* \varphi_l d\tau_l \right) \left( \int \varphi_m^* \varphi_m d\tau_m \right)^2 \end{aligned}$$

$$\text{όπου } \left( \int \varphi_l^* \varphi_l d\tau_l \right)^2 = \left( \int \varphi_m^* \varphi_m d\tau_m \right)^2 = 1$$

$$\text{Συνεπώς, } \int \left( H_k - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right)_k^+ \varphi_k^* \cdot \frac{\partial}{\partial \lambda_k} \varphi_k d\tau_k + \int \frac{\partial}{\partial \lambda_k^*} \varphi_k^* \cdot \left( H_k - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right)_k \varphi_k d\tau_k. \quad (\text{III-2})$$

Κατά δεύτερον μελετάται ο τελεστής της δυναμικής ενέργειας:  $\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}$

$$\begin{aligned} & \int \left( \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} V_{ik} \right)^+ \varphi_k^* \varphi_l^* \varphi_m^* \cdot \frac{\partial}{\partial \lambda_k} \varphi_k \varphi_l \varphi_m d\tau + \int \frac{\partial}{\partial \lambda_k^*} \varphi_k^* \varphi_l^* \varphi_m^* \cdot \left( \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} V_{ik} \right) \varphi_k \varphi_l \varphi_m d\tau = \\ & = \frac{1}{2} \left[ \int (V_{kl})^+ \varphi_k^* \varphi_l^* \varphi_m^* \cdot \frac{\partial}{\partial \lambda_k} \varphi_k \varphi_l \varphi_m d\tau + \int (V_{km})^+ \varphi_k^* \varphi_l^* \varphi_m^* \cdot \frac{\partial}{\partial \lambda_k} \varphi_k \varphi_l \varphi_m d\tau \right] \\ & + \frac{1}{2} \left[ \int \frac{\partial}{\partial \lambda_k^*} \varphi_k^* \varphi_l^* \varphi_m^* \cdot (V_{kl}) \varphi_k \varphi_l \varphi_m d\tau + \int \frac{\partial}{\partial \lambda_k^*} \varphi_k^* \varphi_l^* \varphi_m^* \cdot (V_{km}) \varphi_k \varphi_l \varphi_m d\tau \right] \end{aligned}$$

Σύμφωνα με την ερμηνευτική ιδιότητα  $\int \varphi_m^* \Omega \varphi_n = \int (\Omega \varphi_m)^* \varphi_n$  προκύπτει

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \left[ \int \varphi_k^* \varphi_l^* (V_{kl}) \cdot \varphi_l \left( \frac{\partial \varphi_k}{\partial \lambda_k} \right) d\tau_l d\tau_k + \int \varphi_k^* \varphi_m^* (V_{km}) \cdot \varphi_m \left( \frac{\partial \varphi_k}{\partial \lambda_k} \right) d\tau_m d\tau_k \right] \\ & + \frac{1}{2} \left[ \int \left( \frac{\partial \varphi_k^*}{\partial \lambda_k^*} \right) \varphi_l^* (V_{kl}) \varphi_k \varphi_l d\tau_l d\tau_k + \int \left( \frac{\partial \varphi_k^*}{\partial \lambda_k^*} \right) \varphi_m^* (V_{km}) \varphi_k \varphi_m d\tau_m d\tau_k \right] = \\ & = \frac{1}{2} \left[ \int \varphi_k^* \int \varphi_l^* (V_{kl}) \cdot \varphi_l d\tau_l \left( \frac{\partial \varphi_k}{\partial \lambda_k} \right) d\tau_k + \int \varphi_k^* \int \varphi_m^* (V_{km}) \cdot \varphi_m d\tau_m \left( \frac{\partial \varphi_k}{\partial \lambda_k} \right) d\tau_k \right] \\ & + \frac{1}{2} \left[ \int \left( \frac{\partial \varphi_k^*}{\partial \lambda_k^*} \right) \int \varphi_l^* (V_{kl}) \varphi_l d\tau_l \varphi_k d\tau_k + \int \left( \frac{\partial \varphi_k^*}{\partial \lambda_k^*} \right) \int \varphi_m^* (V_{km}) \varphi_m d\tau_m \varphi_k d\tau_k \right] = \\ & = \frac{1}{2} \left[ \int \varphi_k^* \bar{V}_{kl} \left( \frac{\partial \varphi_k}{\partial \lambda_k} \right) d\tau_k + \int \varphi_k^* \bar{V}_{km} \left( \frac{\partial \varphi_k}{\partial \lambda_k} \right) d\tau_k \right] \\ & + \frac{1}{2} \left[ \int \left( \frac{\partial \varphi_k^*}{\partial \lambda_k^*} \right) \bar{V}_{kl} \varphi_k d\tau_k + \int \left( \frac{\partial \varphi_k^*}{\partial \lambda_k^*} \right) \bar{V}_{km} \varphi_k d\tau_k \right] = \\ & = \int \left( \frac{\partial \varphi_k^*}{\partial \lambda_k^*} \right) \bar{V}_{kl} \varphi_k d\tau_k + \int \left( \frac{\partial \varphi_k^*}{\partial \lambda_k^*} \right) \bar{V}_{km} \varphi_k d\tau_k = \int \left( \frac{\partial \varphi_k^*}{\partial \lambda_k^*} \right) \left( \sum_{j \neq k} \bar{V}_{kj} \right) \varphi_k d\tau_k \quad (\text{III-3}) \end{aligned}$$

Για την περίπτωση όπου  $j \neq M$  και έστω  $j=l$  και  $M=m$  λαμβάνεται

$$\int \left( (\bar{H}_l - \frac{1}{2} \bar{V}_l) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t_l} \right)^+ (\varphi_k \cdot \varphi_l \cdot \varphi_m)^* \cdot \frac{\partial}{\partial \lambda_m} (\varphi_k \cdot \varphi_l \cdot \varphi_m) d\tau_k d\tau_l d\tau_m$$

$$+ \int \frac{\partial}{\partial \lambda_m^*} (\varphi_k \cdot \varphi_l \cdot \varphi_m)^* \cdot \left( (\bar{H}_l - \frac{1}{2} \bar{V}_l) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t_l} \right) \varphi_k \cdot \varphi_l \cdot \varphi_m d\tau_k d\tau_l d\tau_m$$

Πάλι οι όροι της χαμιλτωνειανής θα εξεταστούν ξεχωριστά και για τον **τελεστή της**

**κινητικής ενέργειας:**  $H_j = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2$ , έχουμε

$$\int \left( H_l - i\hbar \frac{\partial}{\partial t_l} \right)^+ \varphi_l^* (\varphi_k \cdot \varphi_m)^* \cdot \varphi_k \cdot \varphi_l \frac{\partial \varphi_m}{\partial \lambda_m} d\tau_k d\tau_l d\tau_m + \int \frac{\partial \varphi_m^*}{\partial \lambda_m^*} \cdot (\varphi_k \cdot \varphi_l)^* \varphi_k \cdot \varphi_m \left( H_l - i\hbar \frac{\partial}{\partial t_l} \right) \varphi_l d\tau_k d\tau_l d\tau_m =$$

$$= \int \left( H_l - i\hbar \frac{\partial}{\partial t_l} \right)^+ \varphi_l^* \varphi_m^* \varphi_l \frac{\partial \varphi_m}{\partial \lambda_m} d\tau_l d\tau_m + \int \frac{\partial \varphi_m^*}{\partial \lambda_m^*} \cdot \varphi_l^* \varphi_m \left( H_l - i\hbar \frac{\partial}{\partial t_l} \right) \varphi_l d\tau_l d\tau_m,$$

όπου σύμφωνα με την ερμητιανή ιδιότητα  $\int \varphi_m^* \Omega \varphi_n = \int (\Omega \varphi_m)^* \varphi_n$  προκύπτει

$$\int \varphi_l^* \left( H_l - i\hbar \frac{\partial}{\partial t_l} \right) \varphi_l \varphi_m^* \frac{\partial \varphi_m}{\partial \lambda_m} d\tau_l d\tau_m + \int \frac{\partial \varphi_m^*}{\partial \lambda_m^*} \cdot \varphi_m \varphi_l^* \left( H_l - i\hbar \frac{\partial}{\partial t_l} \right) \varphi_l d\tau_l d\tau_m \quad \text{(III-4)}$$

Οι γκαουσιανές συναρτήσεις είναι κανονικοποιημένες, επομένως το ολοκλήρωμα (III-

4) από την ιδιότητα  $\int \varphi_m^* \frac{\partial \varphi_m}{\partial k} d\tau_m + \frac{1}{2} \int \frac{\partial}{\partial k} \varphi_m^* \varphi_m d\tau_m = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial k} \int \varphi_m^* \varphi_m d\tau_m = 0$  μηδενίζεται.

Για τον **τελεστή της δυναμικής ενέργειας:**  $\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}$

$$\int \left( \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \right)^+ (\varphi_k \cdot \varphi_l \cdot \varphi_m)^* \cdot \frac{\partial}{\partial \lambda_m} (\varphi_k \cdot \varphi_l \cdot \varphi_m) d\tau + \int \frac{\partial}{\partial \lambda_m^*} (\varphi_k \cdot \varphi_l \cdot \varphi_m)^* \cdot \left( \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \right) \varphi_k \cdot \varphi_l \cdot \varphi_m d\tau =$$

$$= \frac{1}{2} \left[ \int (V_{kl})^+ \varphi_k^* \varphi_l^* \varphi_m^* \varphi_k \varphi_l \frac{\partial \varphi_m}{\partial \lambda_m} d\tau_k d\tau_l d\tau_m + \int (V_{ml})^+ \varphi_k^* \varphi_l^* \varphi_m^* \varphi_k \varphi_l \frac{\partial \varphi_m}{\partial \lambda_m} d\tau_k d\tau_l d\tau_m \right]$$

$$+ \frac{1}{2} \left[ \int \frac{\partial \varphi_m^*}{\partial \lambda_m^*} \varphi_k^* \varphi_l^* \cdot V_{kl} \varphi_k \varphi_l \varphi_m d\tau_k d\tau_l d\tau_m + \int \frac{\partial \varphi_m^*}{\partial \lambda_m^*} \varphi_k^* \varphi_l^* V_{ml} \varphi_k \varphi_l \varphi_m d\tau_k d\tau_l d\tau_m \right]$$

Σύμφωνα με την ερμητιανή ιδιότητα  $\int \varphi_m^* \Omega \varphi_n = \int (\Omega \varphi_m)^* \varphi_n$  προκύπτει

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \left[ \int \varphi_k^* \varphi_l^* (V_{kl}) \varphi_k \varphi_l \varphi_m^* \frac{\partial \varphi_m}{\partial \lambda_m} d\tau_k d\tau_l d\tau_m + \int \varphi_k^* \varphi_l^* (V_{ml}) \varphi_m^* \varphi_k \varphi_l \frac{\partial \varphi_m}{\partial \lambda_m} d\tau_k d\tau_l d\tau_m \right] \\ & + \frac{1}{2} \left[ \int \frac{\partial \varphi_m^*}{\partial \lambda_m^*} \varphi_m \varphi_k^* \varphi_l^* \cdot V_{kl} \varphi_k \varphi_l d\tau_k d\tau_l d\tau_m + \int \frac{\partial \varphi_m^*}{\partial \lambda_m^*} \varphi_k^* \varphi_l^* V_{ml} \varphi_k \varphi_l \varphi_m d\tau_k d\tau_l d\tau_m \right] \end{aligned} \quad (III-5)$$

Και από την ιδιότητα  $\int \varphi_m^* \frac{\partial \varphi_m}{\partial k} d\tau_m + = \frac{1}{2} \int \frac{\partial}{\partial k} \varphi_m^* \varphi_m d\tau_m = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial k} \int \varphi_m^* \varphi_m d\tau_m = 0$  η (III-5)

μηδενίζεται συνεπώς ότι συνεισφορά παρέχεται από τους όρους με  $j \neq M$  μηδενίζεται. Τελικώς δηλαδή από την (III-2) και από την (III-3), προκύπτει για

$$\text{κάθε } j, \quad \int \left( \frac{\partial \varphi_j^*}{\partial \lambda_j^*} \right) \cdot \left( H_j + \sum_{j \neq k} \bar{V}_{jk} - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Big|_j \right) \varphi_j d\tau_j = 0.$$

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV

### Εξισώσεις κίνησης

Για να προσδιοριστούν από την

$$\int \mathbf{Y}_j \varphi_j^* \left( \bar{H}_j - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) \varphi_j d^3\mathbf{r}_j = 0 \quad (\text{IV-1})$$

οι εξισώσεις εξέλιξης για τις μεταβλητές των γκαουσιανών κυματοπακέτων υπολογίζεται πρώτα η επίδραση του τελεστή  $\left( \bar{H}_j - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right)$  στην  $\varphi_j$ , όπου

$$\begin{aligned} \varphi_j &= \exp\left(\frac{i}{\hbar} Q_j\right) \\ Q_j &= \boldsymbol{\xi}_j^T \cdot \mathbf{A}_j(t) \cdot \boldsymbol{\xi}_j + \mathbf{P}_j(t) \cdot \boldsymbol{\xi}_j + D_j(t) \\ \boldsymbol{\xi}_j &\equiv \vec{r}_j - \vec{R}_j \end{aligned}$$

Ξεκινώντας από την χαμιλτωνιανή  $\bar{H}_j = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + \bar{V}_j \right)$ , η δεύτερη παράγωγος της

$\varphi_j$  για μία διάσταση δίδεται:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi_j &= \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial}{\partial x} \varphi_j \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial}{\partial x} e^{iQ_j/\hbar} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{i}{\hbar} e^{iQ_j/\hbar} \frac{\partial}{\partial x} Q_j \right) = \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{i}{\hbar} e^{iQ_j/\hbar} \right) \frac{\partial}{\partial x} Q_j + \frac{i}{\hbar} e^{iQ_j/\hbar} \frac{\partial^2}{\partial x^2} Q_j = \\ &= \left( \frac{i}{\hbar} \right)^2 e^{iQ_j/\hbar} \left( \frac{\partial}{\partial x} Q_j \right)^2 + \frac{i}{\hbar} e^{iQ_j/\hbar} \frac{\partial^2}{\partial x^2} Q_j = \left( \left( \frac{i}{\hbar} \right)^2 \left( \frac{\partial}{\partial x} Q_j \right)^2 + \frac{i}{\hbar} \frac{\partial^2}{\partial x^2} Q_j \right) \varphi_j, \end{aligned}$$

για  $\left( \frac{\partial}{\partial x} Q_j \right)^2$ :  $\frac{\partial}{\partial x} Q_j = \frac{\partial \xi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[ \xi_x A_{xx} \xi_x + P_x \xi_x + D_j(t) \right] = 2A_{xx} \xi_x + P_x$

$$\left( \frac{\partial}{\partial x} Q_j \right)^2 = 4A_{xx}^2 \xi_x^2 + 2A_{xx} P_x \xi_x + P_x^2$$

και 
$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial}{\partial x} Q_j \right) = 2A_{xx}.$$

Για τις ολικές συντεταγμένες λαμβάνεται αναλόγως

$$\begin{aligned} \nabla_j Q_j &= (2A_{xx}\xi_x + P_x, 2A_{yy}\xi_y + P_y, 2A_{zz}\xi_z + P_z) \\ \nabla_j^2 Q_j &= \left[ \frac{\partial^2}{\partial x^2} Q_j + \frac{\partial^2}{\partial y^2} Q_j + \frac{\partial^2}{\partial z^2} Q_j \right] = 2A_{xx} + 2A_{yy} + 2A_{zz} \\ (\nabla_j Q_j)^2 &= (2A_{xx}\xi_x + P_x)^2 + (2A_{yy}\xi_y + P_y)^2 + (2A_{zz}\xi_z + P_z)^2 = \\ &= 4A^2 \xi_x^2 + 4A P_x \xi_x + P_x^2 + 4A^2 \xi_y^2 + 4A P_y \xi_y + P_y^2 + 4A^2 \xi_z^2 + 4A P_z \xi_z + P_z^2. \end{aligned}$$

Για GWP σφαιρικής συμμετρίας :

$$\begin{aligned} (\nabla_j Q_j)^2 &= 4A(\xi_x^2 + \xi_y^2 + \xi_z^2) + 4A(P_x \xi_x + P_y \xi_y + P_z \xi_z) + P_x^2 + P_y^2 + P_z^2 \\ \xi\xi = |\xi|^2 &= (\xi_x^2 + \xi_y^2 + \xi_z^2) \quad \text{και} \quad |P|^2 = (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) \\ (\nabla_j Q_j)^2 &= 4A^2 \xi^2 + 4A(\xi \cdot P) + P^2. \end{aligned}$$

Συνεπώς,

$$\begin{aligned} \bar{H}_j \varphi_j &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \left( \frac{i}{\hbar} \right)^2 (\nabla_j Q_j)^2 + \frac{i}{\hbar} \nabla_j^2 Q_j \right) \varphi_j + \bar{V}_j \varphi_j \\ \bar{H}_j \varphi_j &= \left( \frac{1}{2m} (\nabla_j Q_j)^2 - \frac{i\hbar}{2m} \nabla_j^2 Q_j + \bar{V}_j \right) \varphi_j \\ \bar{H}_j \varphi_j &= \left( \frac{2}{m} A^2 \xi^2 + \frac{2}{m} A \xi P + \frac{P^2}{2m} - \frac{3i\hbar}{m} A + \bar{V}_j \right) \varphi_j. \end{aligned}$$

Η παράγωγος ως προς το χρόνο δίδει :

$$\begin{aligned} -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi_j &= -i\hbar \left( \frac{i}{\hbar} e^{iQ_j} \frac{\partial}{\partial t} Q_j \right) = \varphi_j \frac{\partial}{\partial t} Q_j \\ -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi_j &= (\dot{A} \xi^2 + \dot{P}_x \xi_x + \dot{P}_y \xi_y + \dot{P}_z \xi_z + \dot{D}) \varphi_j \end{aligned}$$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi_j = (\dot{A}\xi^2 + \dot{P}\xi + \dot{D})\varphi_j$$

Τελικώς η (IV-1) γίνεται

$$\int \mathbf{Y}_j \varphi_j^* \left( \frac{2}{m} A^2 \xi^2 + \frac{2}{m} A \xi P + \frac{P^2}{2m} - \frac{3i\hbar}{m} A + \bar{V}_j + \dot{A}\xi^2 + \dot{P}\xi + \dot{D} \right) \varphi_j d^3 \mathbf{r}_j = 0$$

Επίλυση της

$$\int \varphi_j^* \left( \bar{H}_j - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) \varphi_j d^3 \mathbf{r}_j = 0$$

$$\int \varphi_j^* \left( \frac{2}{m} A^2 \xi^2 + \frac{2}{m} A \xi P + \frac{P^2}{2m} - \frac{3i\hbar}{m} A + \bar{V}_j + \dot{A}\xi^2 + \dot{P}\xi + \dot{D} \right) \varphi_j d^3 \mathbf{r}_j = 0$$

$$\int \varphi_j^* \left( \frac{2}{m} A^2 + \dot{A} \right) \xi^2 \varphi_j d^3 \mathbf{r}_j + \int \varphi_j^* \left( \frac{2}{m} A P + \dot{P} \right) \xi \varphi_j d^3 \mathbf{r}_j + \int \varphi_j^* \bar{V}_j \varphi_j d^3 \mathbf{r}_j + \int \varphi_j^* \left( -\frac{3i\hbar}{m} A + \frac{P^2}{2m} + \dot{D} \right) \varphi_j d^3 \mathbf{r}_j = 0$$

Οι περιττές δυνάμεις του  $\xi$  μηδενίζονται λόγω συμμετρίας, συνεπώς,

$$\left( \frac{2}{m} A^2 + \dot{A} \right) \langle \xi^2 \rangle + \langle \bar{V}_j \rangle + \left( -\frac{3i\hbar}{m} A + \frac{P^2}{2m} + \dot{D} \right) = 0.$$

Επίλυση της

$$\int \xi \varphi_j^* \left( \bar{H}_j - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) \varphi_j d^3 \mathbf{r}_j = 0$$

$$\int \xi \varphi_j^* \left( \frac{2}{m} A^2 \xi^2 + \frac{2}{m} A \xi P + \frac{P^2}{2m} - \frac{3i\hbar}{m} A + \bar{V}_j + \dot{A}\xi^2 + \dot{P}\xi + \dot{D} \right) \varphi_j d^3 \mathbf{r}_j = 0$$

Οι περιττές δυνάμεις του  $\xi$  μηδενίζονται λόγω συμμετρίας, συνεπώς,

$$\int \varphi_j^* \left( \frac{2}{m} A \xi^2 P + \bar{V}_j \xi + \dot{P} \xi^2 \right) \varphi_j d^3 \mathbf{r}_j = 0$$

$$\frac{2}{m} A P \langle \xi^2 \rangle + \langle \bar{V}_j \xi \rangle + \dot{P} \langle \xi^2 \rangle = 0$$

Επίλυση της

$$\int \xi^2 \varphi_j^* \left( \bar{H}_j - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right) \varphi_j d^3 \mathbf{r}_j = 0$$

$$\int \xi^2 \varphi_j^* \left( \frac{2}{m} A^2 \xi^2 + \frac{2}{m} A \xi P + \frac{P^2}{2m} - \frac{3i\hbar}{m} A + \bar{V}_j + \dot{A}\xi^2 + \dot{P}\xi + \dot{D} \right) \varphi_j d^3 \mathbf{r}_j = 0$$

$$\int \varphi_j^* \left( \frac{2}{m} A^2 \xi^2 \xi^2 + \frac{2}{m} A \xi^3 P + \frac{P^2}{2m} \xi^2 - \frac{3i\hbar}{m} A \xi^2 + \bar{V}_j \xi^2 + \dot{A} \xi^2 \xi^2 + \dot{P} \xi^3 + \dot{D} \xi^2 \right) \varphi_j d^3 \mathbf{r}_j = 0$$

$$\int \varphi_j^* \left( \left( \frac{2}{m} A^2 + \dot{A} \right) (\xi^2)^2 + \bar{V}_j \xi^2 + \left( -\frac{3i\hbar}{m} A + \frac{P^2}{2m} + \dot{D} \right) \xi^2 \right) \varphi_j d^3 \mathbf{r}_j = 0$$

$$\left( \frac{2}{m} A^2 + \dot{A} \right) \langle (\xi^2)^2 \rangle + \langle \bar{V}_j \xi^2 \rangle + \left( -\frac{3i\hbar}{m} A + \frac{P^2}{2m} + \dot{D} \right) \langle \xi^2 \rangle$$



# Βιβλιογραφία

---

- <sup>1</sup> C.S. Creaser, J.R. Griffiths, C.J. Bramwell, S. Noreen, C.A. Hill & C.L. Paul Thomas, "Ion mobility spectrometry: a review. Part 1. Structural analysis by mobility measurement", *Analyst*, **129**, 984(2004).
- <sup>2</sup> H. Borsdorf & T. Mayer, "Electric field dependence of ion mobilities of aromatic compounds with different ionic mass and different functional groups", *Int. J. Ion Mobil. Spec.*, **13**, 103 (2010).
- <sup>3</sup> M. J. Bastian, C.P. Lauenstein, V.M. Bierbaum & S.R. Leone, "Single frequency laser probing of velocity component correlations and transport properties of Ba<sup>+</sup> drifting in Ar", *J. Chem. Phys.*, **98**, 9496 (1993).
- <sup>4</sup> M.A. Duncan, V.M. Bierbaum, G.B. Ellison & S.R. Leone, "Laser-induced fluorescence studies of ion collisional excitation in a drift field: Rotational excitation N<sub>2</sub><sup>+</sup> of in helium", *J. Chem. Phys.*, **79**, 5448 (1983).
- <sup>5</sup> C.P. Lauenstein, M. J. Bastian, V.M. Bierbaum, S.M. Penn & S.R. Leone, "Laser-induced fluorescence measurements of rotationally resolved velocity distributions for CO<sup>+</sup> drifted in He", *J. Chem. Phys.*, **94**, 7810 (1991).
- <sup>6</sup> E.B. Anthony, V.M. Bierbaum & S.R. Leone, "Rotational-state and velocity-subgroup dependence of the rotational alignment N<sub>2</sub><sup>+</sup> of drifted in He", *J. Chem. Phys.*, **114**, 6654 (2001).
- <sup>7</sup> N. Saito, T. M. Kojima, N. Kobayashi & Y. Kanekoc, "Mobilities of He<sup>+</sup>, Ne<sup>+</sup>, Ar<sup>+</sup>, and Kr<sup>+</sup> in He gas at 4.35 K", *J. Chem. Phys.*, **100**, 5726 (1994).
- <sup>8</sup> S.L. Lin & J. N. Bardsley, "Monte Carlo simulation of ion motion in drift tubes", *J. Chem. Phys.*, **66**, 435 (1977).
- <sup>9</sup> A. Fick, *Poggendorff's, Ann. Phys.*, **94**, 59 (1855).
- <sup>10</sup> α) G.H. Wannier, "On the Motion of Gaseous Ions in Strong Electric Field. I", *Phys. Rev.*, **83**, 281 (1941) και β) του ιδίου, "Motion of Gaseous Ions in Strong Electric Field. II", *Phys. Rev.*, **87**, 795 (1952).
- <sup>11</sup> A.D. Koutselos and E.A. Mason, "Generalized Einstein relations for ions in molecular gases", *Chem. Phys.*, **153**, 351 (1991).
- <sup>12</sup> A.A. Viggiano, R.A. Morris & E.A. Mason, *J. Chem. Phys.*, **98**, 6483 (1993).
- <sup>13</sup> E.A. Mason & E.W. McDaniel, *Transport Properties of Ions in Gases*, Wiley, New York (1988), pp.424 & pp.219.

- 
- <sup>14</sup> A. Shvartsburg, G.C.Schatz & M.F. Jarrold, "Mobilities of carbon cluster ions: Critical importance of the molecular attractive potential", *J. Chem.Phys.*, **108**, 2416 (1998).
- <sup>15</sup> M. P. Langevin, "Une formule fondamentale de theorie cinetique", *Ann.Chim.Phys.*, **5**, 245 (1905).
- <sup>16</sup> L.A. Viehland, E.A. Mason, "Transport Properties of gaseous ions over a wide energy range ,IV", *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **60**, 37-95 (1995).
- <sup>17</sup> J. Sanderson, H. Tanuma, N. Kobayashi & Y. Kaneko, "Ion mobility measurements for  $O^+$  and  $N^+$  in helium gas at 4.35K", *J. Chem. Phys.*, **103**, 7098 (1995).
- <sup>18</sup> α) J. Sanderson, H. Tanuma, N. Kobayashi and Y. Kaneko, "The mobility of  $N_2^+$  and  $CO^+$  in helium gas at 4.35 K", *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **16**, L465(1993), β) H. Hidaka, S. Jinno, H. Tanuma & N. Kobayashi, "Mobility of  $NO^+$  in helium gas at 77 and 4.3 K", *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **36**, 1515 (2003) και γ) K. Ohtsuki, M. Hanano & M. Matsuzawa, "Anomalous Decline of Molecular Ion Mobility in Cooled Helium Gas", *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 213201 (2005) .
- <sup>19</sup> A. S. Dickinson, M.S. Lee & L. A. Viehland, "The mobility of  $He^+$  ions in helium gas", *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **32**, 4919 (1999) .
- <sup>20</sup> L A Viehland, J. Hurly, "Absence of quantum-mechanical effects on the mobility of argon ions in helium gas at 4.35 K", *J. Chem. Phys.*, **105**, 11143 (1996).
- <sup>21</sup> L.A.Viehland, B.R. Gray &T.G. Wright, "Interaction potentials, spectroscopy and transport properties of  $RG^+ - He$  ( $RG= Ar-Rn$ )", *Mol. Phys.* **107**, 2127 (2009).
- <sup>22</sup> J. Mehra, "Josiah Willard Gibbs and the Foundations of Statistical Mechanics", *Foundations of Physics*, **28**, 1785 (1998).
- <sup>23</sup> α) J.C. Maxwell, "On the Dynamical Theory of Gases," *Trans . Lond . Phil. Soc.* **157**, 49(1866), και β) του ίδιου "On Boltzmann's Theorem as the Average Distribution of Energy in a System of Matter Points," *Trans . Camb. Phil. Soc.* **12**, 547 (1879) .
- <sup>24</sup> L. Boltzmann, "Lectures on Gas Theory" , Leipzig (1896, 1898), μετάφραση από S. G. Brush, Berkeley, 1964.
- <sup>25</sup> J.C. Maxwell, "On the Motion and Collision of Perfectly Elastic Spheres", *Phil.Mag.*(4), **19**,19 (1860).
- <sup>26</sup> L. Boltzmann, "Studien Über des Gleichgewicht der lebendigen Kraft zwischen bewegten materiellen Punkten", *Wien . Ber.*, **58**, 517 (1868).
- <sup>27</sup> J. W. Gibbs, "On the Fundamental Formula of Statistical Mechanics, with Applications to Astronomy and Thermodynamics", *Proc. Am. Assoc. Adv. Sci.*, **33**, 57 (1884).

- 
- <sup>28</sup> R.M. Mazo, "Statistical Mechanics Theories of Transport processes", Pergamon Press, New York (1967), Chapter 2.
- <sup>29</sup> D.A. McQuarrie, "Statistical Mechanics", Harpes Collins, Inc, New York (1976).
- <sup>30</sup> S. Chapman & T.G. Cowling, "The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases", 3<sup>rd</sup> ed. Cambridge University Press, London (1970) , "Additional Reading".
- <sup>31</sup> J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss & R.B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, 2nd prnt, Jonh Wiley & Sons, Inc., New York (1964), "Additional Reading".
- <sup>32</sup> E.W. McDaniel, "Collision Phenomena in Ionized Gases", Wiley, New York (1964), pp. 701—726.
- <sup>33</sup> P.L. Bhatnagar, E.P. Gross, K. Krook, "A model for collision processes in gases", Phys. Rev., **94**, 511 (1954).
- <sup>34</sup> P. Welander, "On the temperature jump in a rarefied gas", Ark. Fys.,**7**, 507 (1954).
- <sup>35</sup> T. Makabe, K. Misawa & T. Mori, "Velocity distribution function of ion swarm in a weakly ionised gas in a constant mean free time encounter region", J. Phys. D: Appl. Phys., **14** , 199 (1981).
- <sup>36</sup> J.H. Whealton & S-B Woo, "Ion velocity distribution of weakly ionized gas in a uniform electric field of arbitrary strength", Phys. Rev. A, **6**, 2319 (1971).
- <sup>37</sup> L. Ferrari, "Heavy or large ions in a fluid in an electric field: The fundamental solution of the Fokker–Planck equation and related questions", J. Chem. Phys., **118**, 11092 (2003).
- <sup>38</sup> T. Kihara, "The mathematical theory of electrical discharges in gases. B. Velocity-distribution of positive ions in a static field", Rev. Mod. Phys., **25**, 844 (1953).
- <sup>39</sup> L.A. Viehland & E.A. Mason, "Gaseous Ion Mobility in Electric Fields of Arbitrary Strength", Ann. Phys., **91**, 499-533 (1975)
- <sup>40</sup> S.L. Lin, L.A. Viehland & E.A. Mason, "Three-temperature theory of gaseous ion transport", Chem. Phys., **37**, 411 (1979)
- <sup>41</sup> K. Kumar, H.R. Skullered & R.E. Robson, "Kinetic theory of charged particle swarms in neutral gases", Aust. J. Phys., **33**, 343 (1980).
- <sup>42</sup> N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. & E. Teller, "Equation of State Calculations by Fast Computing Machines", J. Chem. Phys., **21**, 1087(1953).
- <sup>43</sup> B. J. Alder & T. E . Wainwright, "Phase Transition for a Hard Sphere System", J. Chem. Phys., **27**, 1208 (1957) και B. J. Alder & T. E . Wainwright, "Studies in Molecular Dynamics. I. General Method", J. Chem. Phys. **31**, 459 (1959).

- 
- <sup>44</sup> A. Rahman, "Correlations in the motion of atoms in Liquid Argon", *Phys. Rev.*, **136**, A405 (1964).
- <sup>45</sup> F. H. Stillinger & A. Rahman, "Improved simulation of liquid water by molecular dynamics", *J. Chem. Phys.*, **60**, 1545 (1974).
- <sup>46</sup> H. Dorsett & A. White, *Overview of Molecular Modelling and Ab initio Molecular Orbital Methods Suitable for Use with Energetic Materials*, DSTO Aeronautical and Maritime Research Laboratory, Salisbury South Australia (2000).
- <sup>47</sup> N. J. Giordano, H. Nakanishi, *Computational physics :Pearson/Prentice Hall*, (2006), p.272.
- <sup>48</sup> M.S.C. Reed & K.M. Flurchick, "Investigation of artifacts due to periodic boundary conditions", *Comp. Phys. Comm.*, **95**, 39 (1996).
- <sup>49</sup> D.J. Evans,"On representation of orientation space", *Mol. Phys.*, **34**, 317 (1977).
- <sup>50</sup> Ames W.F. *Numerical Methods for Partial Differential Equations*, 2nd ed., Academic Press(1977).
- <sup>51</sup> Smith G.D. *Numerical Solution of Partial Differential Equations: Finite Difference Methods*. 3rd ed., Oxford Applied Mathematics and Computing Science Series, Clarendon Press, Oxford, (1985).
- <sup>52</sup> W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling & B.P. Flannery, *Numerical Recipes, the Art of Scientific Computing*, 3<sup>rd</sup> ed., Cambridge University Press, New York (2007).
- <sup>53</sup> L. Verlet, "Computer "experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules", *Phys. Rev.*, **159**, 98 (1967).
- <sup>54</sup> R.W. Hockney, "The potential calculation and some application", *Meth. Comp. Phys.*, **9**, 136 (1970).
- <sup>55</sup> D. Potter, *Computational Physics*, Wiley, New York (1972), chap.5.
- <sup>56</sup> M.P. Allen & D.J.Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford( 1987).
- <sup>57</sup> E.A Mason & T.H. Spurling, *The encyclopedia of physical chemistry and chemical physics: Topic 10: The fluid state: Vol. 2: The virial equation of state*, Pergamon Press, Oxford (1969), pp 18 – 20.
- <sup>58</sup> H.C. Andersen, "Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature", *J. Chem. Phys.*, **72**, (1980).
- <sup>59</sup> S. Nosé, "A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods", *J. Chem. Phys.*, **81**, 511, (1984) και W. G. Hoover, "Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions", *Phys. Rev. A*, **31**, 1695, (1985).
- <sup>60</sup> D.J. Evans, G.P. Morris, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquid*, Academic Press, London (1980).
- <sup>61</sup> A.D.Koutselos, "Molecular dynamics simulation of gaseous ion-motion in electrostatic fields", *J.Chem.Phys.*, **102**, 7216 (1995).

- 
- <sup>62</sup> H. R. Skullered, "Longitudinal diffusion of electrons in electrostatic fields in gases", J. Phys. B: Atom. Mol. Phys., **2**, 696 (1969).
- <sup>63</sup> H. R. Skullered, "On the calculation of ion swarm properties by velocity moment methods", J. Phys. B: Atom. Mol. Phys., **17**, 913 (1984).
- <sup>64</sup> Ανέκδοτες μελέτες του εργαστηρίου για  $O_2^+$ ,  $C_n^+$  για  $n = 5$  έως 10 άτομα και  $C_{60}^+$ .
- <sup>65</sup> α) A.D.Koutselos, "Velocity correlation functions, Fickian and higher order diffusion coefficients for ions in electrostatic fields via molecular dynamics simulation", J. Chem. Phys., **104**, 8442 (1996), και β) του ιδίου, "Ion Dynamics in Electrostatic Fields", J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., **32**, 1225 (1999).
- <sup>66</sup> G. Balla, A.D.Koutselos, "Molecular dynamics simulation of ion transport in moderately dense gases in an electrostatic field", J. Chem. Phys., **119**, 11374 (2003).
- <sup>67</sup> Q. Waheed & O. Edholm, "Quantum Corrections to Classical Molecular Dynamics Simulations of Water and Ice", J. Chem. Theory Comp., **7**, 2903 (2011).
- <sup>68</sup> α) J. B. Anderson, "A random-walk simulation of the Schrödinger equation:  $H_3^+$ ", J. Chem. Phys., **63**, 1499 (1975) και β) του ιδίου "Quantum chemistry by random walk.  $H^2P$ ,  $H_3^+D_{3h}^1A_1'$ ,  $H_2^3\Sigma_u^+$ ,  $H_4^1\Sigma_g^+$ ,  $Be^1S$ ", J. Chem. Phys., **65**, 4121 (1976).
- <sup>69</sup> R.P. Feynmann & A.R. Hibbs, *Quantum mechanic and path integrals*, McGraw-Hill, New York (1965).
- <sup>70</sup> R. Car & M. Parrinello, "Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory", Phys. Rev. Lett., **55**, 2471 (1985).
- <sup>71</sup> P.A.M. Dirac, *The principles of quantum mechanics*, Clarendon Press, Oxford (1958).
- <sup>72</sup> J. Frenkel, *Wave Mechanics, Advanced general Theory*, Clarendon Press, Oxford (1934), p.435.
- <sup>73</sup> A.D. McLachlan, "A variational solution of the time-dependent Schrodinger equation", Molec. Phys., **8**, 39 (1964).
- <sup>74</sup> α) E.J Heller, "Time-dependent approach to semiclassical dynamics", J. Chem. Phys., **62**, 1544(1975) και β) E.J Heller, "Time dependent variational approach to semiclassical dynamics", J. Chem. Phys., **64**, 63 (1976).
- <sup>75</sup> N. Corbin & K. Singer, "Semiclassical molecular dynamics of wave packets", Molec. Phys., **46**, 671 (1982).
- <sup>76</sup> K. Singer & W. Smith, "Semiclassical many-particle dynamics with gaussian wave packets", Molec. Phys., **57**, 761 (1986).

- 
- <sup>77</sup> M. Nauenberg, C. Stroud & J. Yeazell, "The classical limit of an atom", *Sci. Am.*, **270**, 44 (1994).
- <sup>78</sup> R.W. Robinett, "Visualizing the collapse and revival of wavepackets in the infinite square well using expectation values", *Am. J. Phys.*, **68**, 410 (2000).
- <sup>79</sup> R. Bluhm, V.A. Kostelecký & J.A. Porter, "The Evolution and Revival Structure of Localized Quantum Wave Packets", *Am. J. Phys.*, **64**, 944 (1996).
- <sup>80</sup> J. Gea-Banacloche, "A quantum bouncing ball", *Am. J. Phys.*, **67**, 776 (1999).
- <sup>81</sup> D. Ter Haar, *Problems in Quantum Mechanics*, 3<sup>rd</sup> ed., Pion (1975), p.170.
- <sup>82</sup> A.D.Koutselos, E.A. Mason & L.A. Viehland, "", *J. Chem. Phys.*, **93**, 7125 (1990).
- <sup>83</sup> N.B. Vargaftik, *Tables on the thermophysical properties of liquids and gases*, Hemisphere publ.corp. , Washington (1975).
- <sup>84</sup> N.D. Mermin & D.M. Lee, *Scientific American*, **Dec.**, p.57 (1976).
- <sup>85</sup> D.M. Danailov, R. Brothers, L.A. Viehland, R. Johnsen, T.G. Wright & E.P.F. Lee, "Mobility of  $O^+$  in He and interaction potential of  $HeO^+$ ", *J. Chem. Phys.*, **125**, 084309 (2006).
- <sup>86</sup> S.D. Augustin, W.H. Miller, P.K. Pearson, H.F. Schaefer, "Potential curves and inelastic cross sections for low energy collisions of  $O^+$  and He", *J. Chem. Phys.*, **58**, 2845 (1973).
- <sup>87</sup> W. Greiner, J. Reinhard, *Field Quantization*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1996),p.37.