



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ»
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ «ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ»**

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**ΜΕΛΕΤΗ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΟΥ ΥΓΡΟΥ
ΚΑΙ ΜΕΙΓΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΣΕ ΚΑΝΟΝΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΜΕΣΩ
ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΩΝ**

**ΛΕΩΝΙΔΑΣ Κ. ΣΠΥΡΟΓΙΑΝΝΟΠΟΥΛΟΣ
ΦΥΣΙΚΟΣ**

ΑΘΗΝΑ

ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ 2017

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Μελέτη Φυσικοχημικών ιδιοτήτων ιοντικού υγρού και μειγμάτων του σε κανονικές συνθήκες μέσω υπολογιστικών τεχνικών μοριακών προσομοιώσεων

ΛΕΩΝΙΔΑΣ Κ. ΣΠΥΡΟΓΙΑΝΝΟΠΟΥΛΟΣ
ΦΥΣΙΚΟΣ

A.M.: 21403

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Δρ. Ιωάννης Σάμιος, Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Δρ. Ιωάννης Σάμιος

(Καθηγητής ΕΚΠΑ).....

Δρ. Ανδρέας Κούτσελος

(Καθηγητής ΕΚΠΑ).....

Δρ. Αριστοτέλης Παπακονδύλης

(Καθηγητής ΕΚΠΑ).....

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 13/03/2017

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία που ακολουθεί γίνεται μελέτη μέσω Στατιστικής Μηχανικής και προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής (MD) μοριακών συστημάτων ιοντικού υγρού $Emim^+ Tf2N^-$ (1-ethyl-3-methylimidazolium bis trifluoromethylsulfonyl imide) σε θερμοκρασία δωματίου καταρχήν σε καθαρή μορφή και στην συνέχεια σε μείγματα με ύδωρ (H_2O), μεθανόλη (MeOH) και αιθανόλη (EtOH) σε αναλογία μορίων 1:20.

Η μελέτη αυτή γίνεται με απώτερο στόχο την διερεύνηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του καθαρού αυτού ιοντικού υγρού και των μεταβολών που αυτές τυχόν εμφανίζουν στα προαναφερθέντα μείγματα. Με βάση την διεθνή βιβλιογραφία παρόμοια συστήματα εμφανίζουν ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον καθώς μπορούν να καλύψουν ένα τεράστιο εύρος χημικών και τεχνολογικών εφαρμογών. Λόγω της μοριακής δομής των ιοντικών υγρών πιστεύεται ότι μπορούμε θεωρητικά να συνθέσουμε περισσότερα από ένα τρισεκατομμύριο ιοντικά υγρά από τα οποία θα μπορούσαν να είναι χημικώς σταθερά μερικά εκατομμύρια [1], [2]. Έτσι με κατάλληλη επιλογή των κατιόντων ή των ανιόντων και με συνδυασμό προσθηκών σε αυτά μπορούμε να παρασκευάσουμε ιοντικά υγρά σύμφωνα με στοχευμένες ιδιότητες της επιλογής μας. Τα μοριακά αυτά υγρά παρουσιάζουν επίσης ενδιαφέρον και από θεωρητικής-υπολογιστικής πλευράς καθώς δεν είναι πλήρως γνωστοί οι μηχανισμοί διαμόρφωσης των ιδιοτήτων τους, και γενικά αποτελεί ένα σημαντικό φυσικοχημικό στόχο το να δούμε πως μεταβάλλονται αυτές παρουσία άλλων μοριακών υγρών. Επίσης, επειδή τα ιοντικά υγρά εμφανίζουν έντονα δεσμούς υδρογόνου, έχει ενδιαφέρον να μελετήσουμε την μεταβολή των ιδιοτήτων καθώς αυξάνεται το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας των διαλυμένων ουσιών (πχ αλκοόλες). Αφού μελετηθούν οι δομικές ιδιότητες των ανωτέρω συστημάτων επιχειρείται ο υπολογισμός συναρτήσεων συσχετισμού δυναμικών ιδιοτήτων τόσο στο καθαρό ιοντικό υγρό όσο και στα μείγματα του. Τέλος ακολουθεί συγκριτική μελέτη των υπολογισμένων ιδιοτήτων των μελετημένων συστημάτων με πειραματικά αποτελέσματα.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Θεωρητική-Υπολογιστική Φυσικοχημεία Μέθοδος Μοριακών Προσομοιώσεων, Τεχνική Μοριακής Δυναμικής

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Ιοντικά υγρά, Στατιστική Μηχανική Μελέτη

ABSTRACT

In the present study, MD simulations are conducted to study room temperature ionic liquid (RTILs) systems in selected mixtures, and their results are presented and analyzed. The study focuses on RTILs and their mixtures with water(H_2O), methanol(MeOH) and ethanol(EtOH). Generally, RTILs have appeared as an interesting category of molecular solvent systems with a wide range of potential applications in chemical synthesis, catalysis, material science, and various chemical engineering technologies [1], [2]. The enormous number of cations and anions that have been synthesized up to date can be combined to produce numerous ionic liquids with targeted properties.

In principle, the properties of RTILs can be tuned by modification of the constituent components or by varying the concentration of other probe species in the solution. However, in order to achieve the desired properties of these systems we have to explore thoroughly the structure as well as the single and collective dynamics of small molecules such as water and alcohols in RTILs, using specific experimental as well as computational techniques. Although ionic liquids could be extensively used in the chemical industry, their production is extremely costly, rendering them too expensive for experimental studies. In order to surpass the aforementioned problem, in the last decade ionic liquids are studied also via theoretical-computational simulation techniques, and the results obtained are usually applied to explain thoroughly thermodynamic and spectroscopic experiments employed to investigate the ionic liquids at different conditions. In the present study, the Molecular Dynamics (MD) simulation technique was employed to explore the properties of the binary solutions of water (H_2O), methanol (MeOH), and ethanol (EtOH) diluted in the ionic liquid, Emim Tf2N (1-ethyl-3-methylimidazolium bis trifluoromethylsulfonyl imide), as well as the pure solvent at room temperature. The simulations were conducted by using the appropriate force field according to the international literature [2].

SUBJECT AREA: Theoretical-Computational Physical Chemistry, Computer Simulation

KEYWORDS: Ionic Liquids, Statistical Mechanics, Molecular Dynamics

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα Πτυχιακή Εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια απόκτησης Μεταπτυχιακού Διπλώματος ειδίκευσης Φυσικοχημείας, στο εργαστήριο Φυσικοχημείας του Τμήματος Χημείας, του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, υπό την καθοδήγηση και επίβλεψη του Καθηγητή κ. Ιωάννη Σαμίου.

Με αφορμή τον πρόλογο αυτό θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον Καθηγητή κ. Σάμιο του οποίου η καθοδήγηση ήταν καθοριστική για την εκπλήρωση της παρούσας εργασίας, καθώς επίσης και συνολικά για την μετάδοση γνώσεων και της μεθοδολογίας που ακολουθείται από τα μέλη του εργαστηρίου Φυσικοχημείας. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τα μέλη ΔΕΠ με τα οποία είχα την ευκαιρία να συνεργαστώ κατά την διάρκεια της διδασκαλίας των μεταπτυχιακών μαθημάτων για την άριστη συνεργασία και επικοινωνία.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερω τους συναδέλφους Υποψήφιο Διδάκτωρα Εμμανουήλ Καινουργιάκη, Δρ. Βασίλη Ράπτη, Δρ. Ιωάννη Σκαρμούτσο και M.Sc. Δημητρούλη Χρήστο για την πολύ χρήσιμη βοήθειά τους σε τεχνικά θέματα που αφορούν στην εργασία μου.

Σε ότι αφορά στο υπολογιστικό σκέλος της εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω το Υπολογιστικό Κέντρο του Πανεπιστημίου Αθηνών για την παροχή υπολογιστικού συστήματος.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την στήριξη που μου παρέχει όλα αυτά τα χρόνια, και κυρίως τον πατέρα μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	6
ABSTRACT.....	8
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	10
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	22
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Στατιστική Μηχανική.....	28
1.1 Εισαγωγή.....	28
1.2 Μέση τιμή.....	29
1.3 Δειγματοληψία – Μέση τιμή κατά Gibbs.....	30
1.4 Εργοδική υπόθεση.....	31
1.5 Ιδιότητες μέσης τιμής.....	32
1.6 Χώρος Φάσεων – Πυκνότητα πιθανότητας.....	33
1.7 Βασικά Στατιστικά Σύνολα.....	37
1.7.1 Μικροκανονικό Σύνολο.....	39
1.7.2 Κανονικό Σύνολο.....	40
1.7.3 Ισόθερμο Ισοβαρές Σύνολο.....	43
1.7.4 Μεγαλοκανονικό Σύνολο.....	45
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Φυσικοχημικές Ιδιότητες Μοριακών Συστημάτων.....	46
2.1 Εισαγωγή.....	46
2.2 Μακροσκοπικές Θερμοδυναμικές Ιδιότητες.....	47
2.3 Δυναμικές Ιδιότητες.....	48
2.4 Δομικές Ιδιότητες.....	50
2.5 Διαμοριακές Αλληλεπιδράσεις.....	52
2.6 Δραστικά Δυναμικά Αλληλεπίδρασης.....	53
2.7 Δυναμικό Lennard Jones.....	54
3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Τεχνικές Μοριακών Προσομοιώσεων.....	56
3.1 Εισαγωγή.....	56
3.2 Τεχνική Monte Carlo.....	57
3.3 Τεχνική Μοριακής Δυναμικής (MD).....	58
3.4 Αλγόριθμοι Επίλυσης Κινηματικών Εξισώσεων.....	62
3.4.1 Ο βηματικός αλγόριθμος Verlet.....	62
3.4.2 Ο βηματικός αλγόριθμος Leap Frog.....	63
3.5 Χρήση Θερμοστάτη και Βαροστάτη κατά την προσομοίωση.....	64

4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Ιοντικά Υγρά.....	65
4.1 Γενικά.....	65
4.2 Ιδιότητες Ιοντικών Υγρών.....	66
4.3 Χημική Ποικιλομορφία των Ιοντικών Υγρών.....	67
ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Χρησιμοποιούμενα Προγράμματα και Δυναμικά.....	71
5.1 Γενικά.....	71
5.2 Αρχικές Κυψελίδες.....	71
5.3 Μελετούμενα Μοριακά Συστήματα και Δυναμικά.....	73
6. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Παράθεση Αποτελεσμάτων.....	85
6.1 Γενικά.....	85
6.2 Μέση Διαμοριακή Δομή RTIL και μειγμάτων του.....	88
6.2.1 Αποτελέσματα καθαρού.....	90
6.2.2 Αποτελέσματα μειγμάτων.....	99
6.3 Μελέτη Δυναμικών Ιδιοτήτων.....	131
6.3.1 Μεταφορικές Διαχύσεις – Περιστροφική Κίνηση.....	131
6.4 Γενικά συμπεράσματα.....	144
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	148

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 6.2.1 - Συναρτήσεις $G(r)$ κέντρων μάζας καθαρού Ιοντικού Υγρού.....	90
Σχήμα 6.2.2 - Συναρτήσεις $N(r)$ κέντρων μάζας καθαρού Ιοντικού Υγρού.....	90
Σχήμα 6.2.3 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ 06 – H1 καθαρού Ιοντικού Υγρού.....	90
Σχήμα 6.2.4 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ 06 – H6 καθαρού Ιοντικού Υγρού.....	91
Σχήμα 6.2.5 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ 06 – H10 καθαρού Ιοντικού Υγρού.....	91
Σχήμα 6.2.6 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ 06 – H12 καθαρού Ιοντικού Υγρού.....	91
Σχήμα 6.2.7 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ 06 – H15 καθαρού Ιοντικού Υγρού.....	92
Σχήμα 6.2.8 - – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ 06 – H17 καθαρού Ιοντικού Υγρού.....	92
Σχήμα 6.2.9 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ N8 – H1 καθαρού Ιοντικού Υγρού.....	92
Σχήμα 6.2.10 - – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ N8 – H6 καθαρού Ιοντικού Υγρού.....	93
Σχήμα 6.2.11 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ N8 – H10 καθαρού Ιοντικού Υγρού.....	93
Σχήμα 6.2.12 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ N8 – H12 καθαρού Ιοντικού Υγρού.....	93
Σχήμα 6.2.13 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ N8 – H15 καθαρού Ιοντικού Υγρού.....	94
Σχήμα 6.2.14 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ N8 – H17 καθαρού Ιοντικού Υγρού.....	94
Σχήμα 6.2.15– Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ F1 – H1 καθαρού Ιοντικού Υγρού.....	94
Σχήμα 6.2.16 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ F1 – H6 καθαρού Ιοντικού Υγρού.....	95
Σχήμα 6.2.17 - – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ F1 – H10 καθαρού Ιοντικού Υγρού.....	95
Σχήμα 6.2.18 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ F1 – H12 καθαρού Ιοντικού Υγρού.....	95
Σχήμα 6.2.19 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ F1 – H15 καθαρού Ιοντικού Υγρού.....	96
Σχήμα 6.2.20 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ F1 – H17 καθαρού Ιοντικού Υγρού.....	96
Σχήμα 6.2.21 - Συναρτήσεις $G(r)$ κέντρων μάζας μείγματος με ύδωρ.....	99
Σχήμα 6.2.22 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ 06 – H1 μείγματος με ύδωρ.....	99
Σχήμα 6.2.23- Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ 06 – H6 μείγματος με ύδωρ.....	99
Σχήμα 6.2.24 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ 06 – H10 μείγματος με ύδωρ.....	100

Σχήμα 6.2.25 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ 06 – H12 μείγματος με ύδωρ.....	100
Σχήμα 6.2.26 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ 06 – H15 μείγματος με ύδωρ.....	100
Σχήμα 6.2.27 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ 06 – H17 μείγματος με ύδωρ.....	101
Σχήμα 6.2.28 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ N8 – H1 μείγματος με ύδωρ.....	101
Σχήμα 6.2.29 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ N8 – H6 μείγματος με ύδωρ.....	101
Σχήμα 6.2.30 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ N8 – H10 μείγματος με ύδωρ.....	102
Σχήμα 6.2.31 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ N8 – H12 μείγματος με ύδωρ.....	102
Σχήμα 6.2.32 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ N8 – H15 μείγματος με ύδωρ.....	103
Σχήμα 6.2.33 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ N8 – H17 μείγματος με ύδωρ.....	103
Σχήμα 6.2.34 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ F1 – H1 μείγματος με ύδωρ.....	103
Σχήμα 6.2.35- Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ F1 – H6 μείγματος με ύδωρ.....	104
Σχήμα 6.2.36 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ F1 – H10 μείγματος με ύδωρ.....	104
Σχήμα 6.2.37 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ F1 – H12 μείγματος με ύδωρ.....	104
Σχήμα 6.2.38- Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ F1 – H15 μείγματος με ύδωρ.....	105
Σχήμα 6.2.39- Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ F1 - H17 μείγματος με ύδωρ.....	105
Σχήμα 6.2.40 - Συναρτήσεις $G(r)$ κέντρων μάζας Ιοντικού Υγρού στο μείγμα με μεθανόλη.....	106
Σχήμα 6.2.41 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ 06 – H1 στο μείγμα με μεθανόλη.....	106
Σχήμα 6.2.42 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ 06 – H6 στο μείγμα με μεθανόλη.....	107
Σχήμα 6.2.43 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ 06 – H10 στο μείγμα με μεθανόλη.....	107
Σχήμα 6.2.44 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ 06 – H12 στο μείγμα με μεθανόλη.....	107
Σχήμα 6.2.45 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ 06 – H15 στο μείγμα με μεθανόλη.....	108
Σχήμα 6.2.46 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ 06 – H17 στο μείγμα με μεθανόλη.....	108
Σχήμα 6.2.47 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ N8 – H1 στο μείγμα με μεθανόλη.....	108
Σχήμα 6.2.48 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ N8 – H6 στο μείγμα με μεθανόλη.....	109
Σχήμα 6.2.49 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ N8 – H10 στο μείγμα με μεθανόλη.....	109

Σχήμα 6.2.50 – Συναρτήσεις G(r) και N(r) N8 – H12 στο μείγμα με μεθανόλη.....	109
Σχήμα 6.2.51 – Συναρτήσεις G(r) και N(r) N8 – H15 στο μείγμα με μεθανόλη.....	110
Σχήμα 6.2.52 – Συναρτήσεις G(r) και N(r) N8 – H17 στο μείγμα με μεθανόλη.....	110
Σχήμα 6.2.53 - Συναρτήσεις G(r) και N(r) F1 – H1 στο μείγμα με μεθανόλη.....	110
Σχήμα 6.2.54 - Συναρτήσεις G(r) και N(r) F1 – H6 στο μείγμα με μεθανόλη.....	111
Σχήμα 6.2.55 - Συναρτήσεις G(r) και N(r) F1 – H10 στο μείγμα με μεθανόλη.....	111
Σχήμα 6.2.56 - Συναρτήσεις G(r) και N(r) F1 – H12 στο μείγμα με μεθανόλη.....	112
Σχήμα 6.2.57 - Συναρτήσεις G(r) και N(r) F1 – H15 στο μείγμα με μεθανόλη.....	112
Σχήμα 6.2.58 - Συναρτήσεις G(r) και N(r) F1 – H17 στο μείγμα με μεθανόλη.....	112
Σχήμα 6.2.59 - Συναρτήσεις G(r) κέντρων μάζας Ιοντικού Υγρού στο μείγμα με Αιθανόλη.....	113
Σχήμα 6.2.60 – Συναρτήσεις G(r) και N(r) 06 – H1 στο μείγμα με Αιθανόλη.....	113
Σχήμα 6.2.61– Συναρτήσεις G(r) και N(r) 06 – H6 στο μείγμα με Αιθανόλη.....	113
Σχήμα 6.2.62 – Συναρτήσεις G(r) και N(r) 06 – H10 στο μείγμα με Αιθανόλη.....	114
Σχήμα 6.2.63 - Συναρτήσεις G(r) και N(r) 06 – H12 στο μείγμα με Αιθανόλη.....	114
Σχήμα 6.2.64 - Συναρτήσεις G(r) και N(r) 06 – H15 στο μείγμα με Αιθανόλη.....	114
Σχήμα 6.2.65 - Συναρτήσεις G(r) και N(r) 06 – H17 στο μείγμα με Αιθανόλη.....	115
Σχήμα 6.2.66 - Συναρτήσεις G(r) και N(r) N8 – H1 στο μείγμα με Αιθανόλη.....	115
Σχήμα 6.2.67 - Συναρτήσεις G(r) και N(r) N8 – H6 στο μείγμα με Αιθανόλη.....	115
Σχήμα 6.2.68 - Συναρτήσεις G(r) και N(r) N8 – H10 στο μείγμα με Αιθανόλη.....	116
Σχήμα 6.2.69 - Συναρτήσεις G(r) και N(r) N8 – H12 στο μείγμα με Αιθανόλη.....	116
Σχήμα 6.2.70 - Συναρτήσεις G(r) και N(r) N8 – H15 στο μείγμα με Αιθανόλη.....	116
Σχήμα 6.2.71 - Συναρτήσεις G(r) και N(r) N8 – H17 στο μείγμα με Αιθανόλη.....	117
Σχήμα 6.2.72 - Συναρτήσεις G(r) και N(r) F1 – H1 στο μείγμα με Αιθανόλη.....	117
Σχήμα 6.2.73 - Συναρτήσεις G(r) και N(r) F1 – H6 στο μείγμα με Αιθανόλη.....	117
Σχήμα 6.2.74 - Συναρτήσεις G(r) και N(r) F1 – H10 στο μείγμα με Αιθανόλη.....	118

Σχήμα 6.2.75 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ F1 – H12 στο μείγμα με Αιθανόλη.....	118
Σχήμα 6.2.76 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ F1 – H15 στο μείγμα με Αιθανόλη.....	118
Σχήμα 6.2.77 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ F1 – H17 στο μείγμα με Αιθανόλη.....	119
Σχήμα 6.2.78 Συνάρτηση $G(r)$ HW – O6.....	122
Σχήμα 6.2.79 - Συνάρτηση $G(r)$ HW – F1.....	122
Σχήμα 6.2.80 - Συνάρτηση $G(r)$ HW – N8.....	123
Σχήμα 6.2.81 - Συνάρτηση $G(r)$ OW – O6.....	123
Σχήμα 6.2.82 - Συνάρτηση $G(r)$ OW – H10.....	124
Σχήμα 6.2.83 - Συνάρτηση $G(r)$ OW – H12.....	124
Σχήμα 6.2.84 -- Συνάρτηση $G(r)$ OW – H15.....	124
Σχήμα 6.2.85 – Σύγκριση συναρτήσεων $G(r)$ μεταξύ HW – O6 και Ow- H10.....	127
Σχήμα 6.2.86 – Σύγκριση συναρτήσεων $G(r)$ Η υδροξυλίου με O6 στα τρία μείγματα.	128
Σχήμα 6.2.87 - Σύγκριση συναρτήσεων $G(r)$ Η υδροξυλίου με F στα τρία μείγματα....	129
Σχήμα 6.2.88 - Σύγκριση συναρτήσεων $G(r)$ Η υδροξυλίου με N στα τρία μείγματα..	129
Σχήμα 6.2.89 - Μέση τετραγωνική μετατόπιση σε συνάρτηση με τον χρόνο για το καθαρό ιοντικό υγρό.....	132
Σχήμα 6.2.90 - Μέση τετραγωνική μετατόπιση σωματιδίων σε συνάρτηση με τον χρόνο στο μείγμα με ύδωρ.....	133
Σχήμα 6.2.91 - Μέση τετραγωνική μετατόπιση σωματιδίων σε συνάρτηση με τον χρόνο στο μείγμα με μεθανόλη.....	133
Σχήμα 6.2.92 - Μέση τετραγωνική μετατόπιση σωματιδίων σε συνάρτηση με τον χρόνο στο μείγμα με αιθανόλη.....	134
Σχήμα 6.2.93 - Συντελεστές μεταφορικής διάχυσης των ιόντων του ιοντικού υγρού στα συστήματα που μελετήθηκαν.....	135
Σχήμα 6.2.94 – Συναρτήσεις αυτοσυσχετισμού της ταχύτητας $C_v(t)$ για τις τρεις διαλυμένες ουσίες, ύδωρ μεθανόλη και αιθανόλη.....	137
Σχήμα 6.2.95 - Πολυώνυμα Legendre 1ης και 2ης τάξεως του μοναδιαίου διανύσματος του υδροξυλίου στο καθαρό ύδωρ	140

Σχήμα 6.2.96 - Πολυώνυμα Legendre 1ης και 2ης τάξεως του μοναδιαίου διανύσματος του υδροξυλίου στο μείγμα με ύδωρ	140
Σχήμα 6.2.97 - Πολυώνυμα Legendre 1ης και 2ης τάξεως του μοναδιαίου διανύσματος του υδροξυλίου στην καθαρή μεθανόλη	141
Σχήμα 6.2.98 - Πολυώνυμα Legendre 1ης και 2ης τάξεως του μοναδιαίου διανύσματος του υδροξυλίου στο μείγμα με μεθανόλη	141
Σχήμα 6.2.99 - Πολυώνυμα Legendre 1ης και 2ης τάξεως του μοναδιαίου διανύσματος του υδροξυλίου στην καθαρή αιθανόλη	142
Σχήμα 6.2.100 - Πολυώνυμα Legendre 1ης και 2ης τάξεως του μοναδιαίου διανύσματος του υδροξυλίου στο μείγμα με αιθανόλη	142

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2.3.1: Τυπική μορφή μίας γραφικής παράστασης Μέσης Τετραγωνικής Μετατόπισης σε συνάρτηση με τον χρόνο.....	50
Εικόνα 2.4.1: Συνήθης μορφή της Συναρτήσεως Ακτινικής Κατανομής $G(r)$	51
Εικόνα 3.1.1: Περιοδικές Συνθήκες στην Τεχνική της Μοριακής Δυναμικής.....	60
Εικόνα 4.1.1: Συνήθη κατιόντα και ανιόντα που χρησιμοποιούνται στην σύνθεση των Ιοντικών Υγρών.	68
Εικόνα 5.2.1: Αρχική Κυψελίδα με το καθαρό Ιοντικό Υγρό.....	72
Εικόνα 5.3.1: Ανιόν Tf_2N^-	74
Εικόνα 5.3.2: Κατιόν $Emim^+$	74
Εικόνα 5.3.3: Μόριο H_2O	75
Εικόνα 5.3.4: Μόριο Μεθανόλης ($MeOH$).....	75
Εικόνα 5.3.5: Μόριο Αιθανόλης ($EtOH$).....	75
Εικόνα 5.3.6: Ονοματοδοσία στο ιόν $Emim^+$	77
Εικόνα 5.3.7: Ονοματοδοσία στο ιόν Tf_2N^-	77
Εικόνα 6.2.1: Αρίθμηση ατόμων ιόντος $Emim^+$	90
Εικόνα 6.2.2: Αρίθμηση ατόμων ιόντος Tf_2N^-	90

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 5.3.1 - Δυναμικό δεσμών Emim.....	78
Πίνακας 5.3.2 - Δυναμικό γωνίας Emim.....	78
Πίνακας 5.3.3 - Δυναμικό δίεδρων γωνιών Emim.....	79
Πίνακας 5.3.4 - Δυναμικό καταχρηστικών δίεδρων Emim.....	80
Πίνακας 5.3.5 - Δυναμικά Lennard Jones Emim.....	80
Πίνακας 5.3.6 - Δυναμικό δεσμών Tf2N.....	81
Πίνακας 5.3.7 - Δυναμικό γωνίας Tf2N.....	81
Πίνακας 5.3.8 - Δυναμικό δίεδρων γωνιών Tf2N.....	81
Πίνακας 5.3.9 - Δυναμικό Lennard Jones Tf2N.....	82
Πίνακας 5.3.10 - Δυναμικό SPC/E για το ύδωρ.....	82
Πίνακας 5.3.11 - Δυναμικό UA-TRAPPE για την μεθανόλη.....	83
Πίνακας 5.3.12 - Δυναμικό UA-TRAPPE για την αιθανόλη.....	83
Πίνακας 5.3.13 - Δυναμικό δίεδρης γωνίας αιθανόλης.....	84
Πίνακας 6.1 - Συντελεστές διάχυσης καθαρών διαλυμένων ουσιών συγκριτικά με τις τιμές τους στα μείγματα με RTIL.....	135
Πίνακας 6.2 - Χρόνοι ηρέμησης (relaxation times) διανυσμάτων OH σε καθαρές ουσίες και στα διαλύματα με RTIL.....	143

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Όπως είναι γνωστό η υγρή κατάσταση είναι μία από τις καταστάσεις της ύλης (στερεή υγρή, αέρια, υπερκρίσιμος, πλάσμα). Η στερεά κατάσταση είναι περισσότερο συνδεδεμένη με τους κρυστάλλους και τα ορυκτά. Αντίθετα η υγρά κατάσταση συνδέεται εκτός των άλλων με τα φαινόμενα που αφορούν στους ζωντανούς οργανισμούς αφού πιστεύεται ότι η ζωή ξεκίνησε στους πρώτους ωκεανούς [3]. Ένα μεγάλο τμήμα των φυσικοχημικών μεταβολών που αφορούν φαινόμενα των βιολογικών οργανισμών πραγματοποιείται στην υγρή φάση των ουσιών που συμμετέχουν σε αυτά. Η ίδια η παρουσία του ύδατος στον πλανήτη μας θεωρείται καθοριστική για την εμφάνιση και εξέλιξη έμβιων όντων. Στην υγρή κατάσταση πραγματοποιείται πλήθος μεταβολών που αφορούν συνολικά όχι μόνο τους οργανισμούς αλλά και τα οικοσυστήματα που τους περιβάλλουν. Γίνεται λοιπόν αντιληπτή η τεράστια σημασία που έχει η γνώση και βαθιά κατανόηση των μηχανισμών που περιγράφουν τα φυσικοχημικά φαινόμενα των μοριακών συστημάτων της υγρής κατάστασης.

Τα υγρά προκύπτουν ως μία λεπτή ισορροπία μεταξύ των απωστικών δυνάμεων που δρουν σε διαμοριακό επίπεδο και της ανάγκης για βέλτιστη τοποθέτηση των μορίων στον χώρο. Για να τεθεί η εικόνα αυτή σε πιο κανονική βάση, ουσιαστικά πρόκειται για μία ισορροπία μεταξύ της έννοιας της ελάχιστης δυνατής ενέργειας σε αντιπαραβολή με την μεγιστοποίηση της εντροπίας. Υπό αυτή την έννοια είναι αρκετά δύσκολη η περιγραφή της μέσης χωρικής κατάστασης των μοριακών συστημάτων, αφού απουσιάζει κάποια προφανής παράμετρος για την περιγραφή τους ή για την ανάπτυξη κάποιου θεωρητικού μοντέλου [3]. Άλλωστε ήδη προ της δεκαετίας του 1950 είχαν γίνει κατανοητές σε μεγάλο βαθμό από πλευράς αναλυτικής θεωρίας τόσο η αέρια όσο και η στερεή κατάσταση με σημαντική εξέλιξη των θεωριών που τις περιγράφουν από σημαντικούς ερευνητές. Ήταν μόνο τότε που ξεκινούσε η ουσιαστική έρευνα για την υγρή κατάσταση της ύλης χάρη στην εξέλιξη της τεχνολογίας και των πειραμάτων σκέδασης σε υγρά μοριακά συστήματα. Παράλληλα την ίδια περίπου χρονική περίοδο ξεκινάει η ανάπτυξη και εξέλιξη των ηλεκτρονικών υπολογιστών, τομέας που έδωσε τεράστια ώθηση στην έρευνα καθώς αναπτύχθηκε η προσομοίωση μοριακών συστημάτων με αλγόριθμους που μπορούσαν να εκτελούν ταχύτατα τεράστιο όγκο μαθηματικών πράξεων [4].

Εξαρχής η μελέτη των υγρών μοριακών συστημάτων εμφανίστηκε στο κοινό θεωρητικό πεδίο μεταξύ Φυσικών, Φυσικοχημικών, και Χημικών. Βέβαια στην αρχή των ερευνών ακολουθήθηκαν δύο διαφορετικές οδοί, μία για τα απλά υγρά (simple liquids) μέσω της Στατιστικής Μηχανικής Θεωρίας. Στην συνέχεια έγινε προσπάθεια κατανόησης των σύνθετων υγρών (complex liquids/soft matter) που επετεύχθει μέσω μίας προσέγγισης ομαδοποιημένων μοντέλων (coarse-grained). Τα τελευταία χρόνια οι δύο αυτές οδοί συγκλίνουν κυρίως λόγω της λεπτομερούς θεωρητικής και πειραματικής έρευνας σε κολλοϊδή συστήματα όπου σωματίδια με διάσταση μικρόμετρου(μm) φαίνεται να έχουν συμπεριφορά και ιδιότητες παρόμοιες με εκείνες των ατομικών ή μοριακών συστημάτων. Λόγω αυτής της σύγκλισης δεν είναι εύκολο να διαχωρίζουμε τις δύο οδούς και χρειάζεται προσοχή διότι οι όποιες διαφορές σχετίζονται έντονα με την χρονική κλίμακα στην οποία λαμβάνουν χώρα τα φαινόμενα, καθώς επίσης και από τις πραγματικές φυσικές διαστάσεις των μοριακών συστημάτων.

Γενικά θα μπορούσαμε να κατηγοριοποιήσουμε τα υγρά ανάλογα με την δομή τους ή τις ιδιότητές τους στις παρακάτω κατηγορίες [33]:

- I. Απλά υγρά(simple liquids): είναι υγρά τα οποία χαρακτηρίζονται ως συστήματα πολλών σωματιδίων τα οποία θεωρούνται ως απλά εξαιτίας της απλής αλληλεπίδρασης μέσω συμμετρικών όρων αλληλεπίδρασης. Τέτοια υγρά είναι για παράδειγμα το αργόν(Ar) ή το νάτριο(Na), δηλαδή ως επί το πλείστον μονοατομικά στοιχεία ή και διατομικά όπως το άζωτο (N_2) με την προϋπόθεση να υπάρχει σφαιρική συμμετρία στα δυναμικά αλληλεπίδρασης.
- II. Περίπλοκα υγρά(complex fluids): είναι μοριακά υγρά τα οποία βρίσκονται σε μία ενδιάμεση κατάσταση μεταξύ στερού και υγρού και εμφανίζουν τόσο τις ιδιότητες του υγρού όσο και του στερεού. Αποτελούνται συνηθέστερα από μεγάλα πολύπλοκα μόρια. Παραδείγματα είναι τα διαλύματα ή τα τήγματα των πολυμερών, τα γυαλιά, τα τζελ, οι αφροί κ.λ.π. . Συχνά είναι ετερογενή συστήματα των οποίων οι μοριακές αλληλεπιδράσεις δεν είναι εύκολο να περιγραφούν. Η θεωρητική τους μελέτη είναι αρκετά σύνθετη.
- III. Πολικά υγρά : Στα μοριακά αυτά υγρά τα μόρια έχουν διαρκή ηλεκτρική διπολική ροπή και ανάλογα της μοριακής συμμετρίας τους σχηματίζουν ηλεκτρικές ροπές ανωτέρας τάξεως όπως, τετράπολα ή πολύπολα [5]. Οι δυνάμεις

αλληλεπίδρασης εξαρτώνται από τον προσανατολισμό τους καθώς επίσης και από την μεταξύ τους απόσταση. Επίσης πολύ σημαντικό είναι αν το φορτίο είναι εντοπισμένο στην επιφάνεια των μορίων ή αν είναι εντοπισμένο κοντά στο κέντρο μάζας τους. Τυπικό παράδειγμα ενός τέτοιου υγρού αποτελεί το νερό (H_2O) , η αμμωνία (NH_3), το υδροχλώριο (HCl) , και το DMSO . Αρκετά από αυτά έχουν ικανοποιητική διαλυτική ικανότητα ακριβώς λόγω του πολικού τους χαρακτήρα.

IV. Υγρά που σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου (associated): Στην κατηγορία αυτή υπάρχει μία ιδιαίτερη ιδιότητα, αυτή της δημιουργίας δεσμών υδρογόνου στο μοριακό σύστημα, οι οποίοι ανάλογα με το μοριακό σύστημα είναι δυνατόν να δημιουργήσουν εκτεταμένο δίκτυο δεσμών μεταξύ των μορίων, γεγονός το οποίο οδηγεί στην διαμόρφωση των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων όπως επίσης και των δυναμικών ιδιοτήτων, όπως για παράδειγμα οι μεταφορικές ιδιότητες. Το εκτεταμένο δίκτυο δεσμών που αναπτύσσεται εξαρτάται επίσης και από τις θερμοδυναμικές καταστάσεις του συστήματος. Οι δεσμοί που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του υγρού εμφανίζουν κορεσμό, δηλαδή από την στιγμή που σχηματιστεί ένας δεσμός με ένα συγκεκριμένο μόριο , και τα δύο δέσμια μόρια παύουν να αναπτύσσουν δεσμούς με τα υπόλοιπα μόρια του συστήματος. Για παράδειγμα τέτοια υγρά μπορούν να συντεθούν στην υπέρψυκτη κατάσταση. Το οξικό οξύ(CH_3COOH) αποτελεί ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα.

V. Ιοντικά υγρά: Τα υγρά αυτά μοριακά συστήματα, τα οποία αποτελούν αντικείμενο φυσικοχημικής έρευνας της παρούσας εργασίας, είναι άλατα τα οποία έχουν πολύ χαμηλά σημεία τήξεως, κάτω από την θερμοκρασία των 400K. Τουλάχιστον ένα από τα δύο ιόντα έχει απεντοπισμένο φορτίο και τουλάχιστον ένα ιόν είναι οργανικό. Οι δύο αυτές ιδιότητες δεν αφήνουν να σχηματιστεί κρύσταλλος(στερεά δομή) κατά την ψύξη αφού τα μόρια δεν δύνανται να αποκτήσουν διαμόρφωση(poorly coordinated). Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι τα Bmim PF6 και Emim TF2N για το οποίο και γίνεται εκτενής μελέτη στην παρούσα εργασία.

Σε ότι αφορά στην μελέτη των υγρών, εκτός από τις θεωρητικές-υπολογιστικές μεθόδους, στις οποίες θα γίνει αναφορά στην παρούσα εργασία με αναλυτική περιγραφή σε επόμενο κεφάλαιο, υπάρχει και πλήθος πειραματικών τεχνικών. Η περίθλαση ακτίνων χ, η ακτινοβολία σύγχροτρον και η μικράς γωνίας σκέδαση νετρονίων (SANS) αποτελούν φασματοσκοπικές τεχνικές που επιτρέπουν την εξακρίβωση της διαμοριακής δομής. Επιπλέον συμβατικές δυναμικές φασματοσκοπικές τεχνικές όπως είναι η φασματοσκοπική μέθοδος NMR(nuclear magnetic resonance), η σκέδαση νετρονίων και φωτός και οι μέθοδοι IR και Raman φασματοσκοπίας παρέχουν την δυνατότητα για έρευνα σε πραγματικό χρόνο πάνω στην δυναμική των δεσμών υδρογόνου. Ιδιαίτερα η μέθοδος σκέδασης νετρονίων είναι από τις πρώτες τεχνικές που έδωσαν αποτελέσματα για την δομή των υγρών μέσω του υπολογισμού της συνάρτησης ακτινικής κατανομής $G(r)$.

Η μελέτη της υγρής κατάστασης διευρύνεται ολοένα και περισσότερο. Το ευρύ φάσμα περιλαμβάνει κλάδους όπως η Βιοφυσική, η Βιοχημεία η Βιοπληροφορική καθώς επίσης και κλάδους που αφορούν στις επιστήμες του εδάφους. Η μελέτη των υγρών μοριακών συστημάτων αποτελεί έναν τομέα της Φυσικοχημείας με μεγάλο πεδίο εφαρμογών και έρευνας τόσο από πειραματικής όσο και από θεωρητικής-υπολογιστικής πλευράς.

Αντικείμενο – Στόχος της Εργασίας

Στόχος της παρούσας Πτυχιακής Εργασίας είναι η θεωρητική υπολογιστική μελέτη μέσω προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής (MD) των ιδιοτήτων του ιοντικού υγρού **1-ethyl-3-methylimidazolium bis trifluoromethylsulfonyl imide** σε κανονικές συνθήκες (θερμοκρασία δωματίου 298K, πίεση 1 Atm) καθώς και μειγμάτων του με ύδωρ (H₂O) μεθανόλη (MeOH) και αιθανόλη (EtOH) .

Η επιλογή του συγκεκριμένου μοριακού συστήματος έγινε με βάση την πειραματική μέσω υπέρυθρης φασματοσκοπίας δύο διαστάσεων (2DIR) εργασία του Fayer [31] και των συνεργατών του, και τελικός σκοπός της εργασίας είναι να επαληθευθούν και να κατανοηθούν, εφόσον αυτό είναι εφικτό, τα πειραματικά αποτελέσματα ή μέρος αυτών. Με βάση την διεθνή βιβλιογραφία δεν είναι πλήρως γνωστές οι λεπτομέρειες που περιγράφουν την δομή και τις ιδιότητες του μοριακού

αυτού συστήματος, καθαρού και μειγμάτων του, και αυτός ο λόγος κάνει την διερεύνηση ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα ως πρώτο μέλημα γενικά στην παρούσα εργασία.

Η επιλογή των μειγμάτων έχει την λογική του να εντοπιστούν σε συνάρτηση με την αύξηση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας, όπως και στην πειραματική εργασία [31] οι μεταβολές των ιδιοτήτων του καθαρού ιοντικού υγρού και των μειγμάτων του. Επιπλέον αξίζει να τονιστεί ότι στα ιοντικά υγρά εμφανίζονται δεσμοί υδρογόνου ως επί το πλείστον, έτσι η επιλογή των διαλυμένων ουσιών, ύδωρ (H_2O) μεθανόλη (MeOH) και αιθανόλη (EtOH) αποκτά ιδιαίτερη σημασία αφού πρόκειται για ενώσεις που επίσης σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου.

Το συγκεκριμένο ιοντικό υγρό έχει επίσης ιδιαίτερο ενδιαφέρον και από πλευράς εφαρμογών, αφού αποτελεί έναν εναλλακτικό φιλικό προς το περιβάλλον διαλύτη. Η περαιτέρω διεύρυνση των πρακτικών του εφαρμογών μπορεί να επιτευχθεί ως αποτέλεσμα της βαθύτερης θεωρητικής μελέτης του.

Η εργασία αποτελείται από τρία μέρη: Καταρχήν στο *Θεωρητικό Μέρος* στο οποίο γίνεται μία εισαγωγή στο θεωρητικό υπόβαθρο το οποίο χρησιμοποιείται από την μέθοδο της Μοριακής Δυναμικής Προσομοίωσης, καθώς επίσης και μία αναλυτική αναφορά στα ιοντικά υγρά και τις ιδιότητές τους. Στο *Υπολογιστικό Μέρος* γίνεται μία παρουσίαση των μοριακών συστημάτων που χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη αυτή, καθώς επίσης και μία περιγραφή των τεχνικών λεπτομερειών των προσομοιώσεων και των δυναμικών που χρησιμοποιήθηκαν. Τέλος γίνεται παράθεση αποτελεσμάτων. Στο τρίτο μέρος γίνεται η επεξεργασία των αποτελεσμάτων τα οποία εξήχθησαν και, όπου διατίθενται, γίνεται σύγκριση με αντίστοιχα πειραματικά.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1

Στατιστική Μηχανική – Μαθηματική θεμελίωση

1.1 Εισαγωγή

Στα εργαστηριακά πειράματα πολύ συχνά γίνεται μέτρηση των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων ενός υλικού. Συνηθέστερα μετράται η θερμοκρασία (T) η πίεση (p) η πυκνότητα (ρ) και άλλες στατικές θερμοδυναμικές ιδιότητες. Εναλλακτικά είναι εφικτό να μετρηθούν χρονικά εξαρτημένες ιδιότητες (δυναμικές ιδιότητες) όπως είναι η διάχυση, το ιξώδες, η θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα και να προσδιοριστούν οι σταθερές μεταφοράς που περιγράφουν τις ποσότητες αυτές. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών εξαρτώνται από την σύσταση του συστήματος που μελετάται καθώς επίσης και από το σύνολο των φυσικοχημικών ιδιοτήτων που τα περιγράφουν. Οι μετρήσεις αυτές γίνονται στο θεωρητικό πλαίσιο της κλασσικής θερμοδυναμικής. Στόχος της Στατιστικής Μηχανικής Θεωρίας είναι να δώσει αναλυτικά αποτελέσματα και να συνδέσει τον μικρόκοσμο με τον μακρόκοσμο .

Η διαδρομή της Στατιστικής Μηχανικής ξεκινά με την μελέτη του Boltzmann που αποτελεί την μαθηματική θεμελίωση όλου του κλάδου της Στατιστικής Μηχανικής [6] και ακολουθείται από την σημαντική συνεισφορά του Gibbs [7] και πλήθος άλλων ερευνητών. Σήμερα η Στατιστική Μηχανική αποτελεί ένα κοινό θεωρητικό πεδίο μεταξύ Φυσικής και Χημείας και η εξέλιξη της από πλευράς αναλυτικής θεωρίας έχει γίνει τόσο σε κλασσικό όσο και σε κβαντικό επίπεδο.

1.2 Μέση τιμή

Στην Στατιστική Μηχανική θεωρείται ότι οι ιδιότητες που μελετώνται είναι χρονικές συναρτήσεις και επομένως η μέση τιμή μίας φυσικοχημικής ιδιότητας θα ληφθεί ως προς τον χρόνο. Έστω ένα μοριακό σύστημα το οποίο αποτελείται από N σωματίδια. Για τον υπολογισμό της μέσης τιμής (average value) μίας φυσικοχημικής ιδιότητας αρκεί να γίνει ολοκλήρωση της από την χρονική στιγμή μηδέν έως μίας τιμής T που θεωρείται αρκετά μεγάλη:

$$\bar{A} = \langle A \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T A(t) dt \quad (1.2.1)$$

Κατά αντίστοιχο τρόπο η διακύμανση (variance) μπορεί να υπολογιστεί από την έκφραση:

$$(\delta \bar{A}^2) = \frac{1}{T} \int_0^T (A(t) - \bar{A})^2 dt \quad (1.2.2)$$

Στην σχέση (1.2.2) η ποσότητα που βρίσκεται μέσα στην παρένθεση αποτελεί την απόκλιση (deviation) της στιγμιαίας τιμής της ιδιότητας $A(t)$ από την μέση τιμή \bar{A} . Η μέση τιμή όλων αυτών των αποκλίσεων θα πρέπει να είναι

απαραιτήτως μηδέν επομένως με το να ληφθεί το τετράγωνό του εξασφαλίζεται ένα μη μηδενικό και θετικό αποτέλεσμα το οποίο είναι το μέτρο της διασποράς των στιγμιαίων τιμών της $A(t)$ περί της μέσης τιμής.

1.3 Δειγματοληψία - Μέση τιμή κατά Gibbs

Στην θεώρηση του Gibbs γίνεται δειγματοληψία του συστήματος των N σωματιδίων μέσα από πολλές διαφορετικές διαμορφώσεις του ίδιου συστήματος που ονομάζονται μικροαπεικονίσεις. Με άλλα λόγια έχουμε μία “ρέπλικα” του ίδιου συστήματος με το ακριβώς ίδιο μοριακό περιεχόμενο, την ίδια θερμοδυναμική κατάσταση όμως σε μικροσκοπικό επίπεδο έχουμε διαφορετική διαμόρφωση δηλαδή διαφορετικές συντεταγμένες των θέσεων και των ορμών των σωματιδίων που απαρτίζουν το σύστημα. Ως αποτέλεσμα αυτής της παραδοχής η τιμή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων εμφανίζει μία διακύμανση (fluctuation) γύρω από την μέση τιμή. Στην θεώρηση αυτή, μέση τιμή δίνεται από την σχέση:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N_s} \sum_{n=1}^{N_s} A_n(\Gamma(n)) \quad (1.3.1)$$

όπου A_n η τιμή της φυσικοχημικής ιδιότητας για την δεδομένη μικροαπεικόνιση και N_s ο συνολικός αριθμός των σωματιδίων. Το βασικό πλεονέκτημα της προσέγγισης Gibbs είναι ότι παρέχει μία βάση για την Στατιστική Μηχανική που δεν έχει αβάσιμες παραδοχές και αντιθέτως θεωρεί ότι κατά τον υπολογισμό της μέσης τιμής τα σημεία που χρησιμοποίησε (data points) είναι εντελώς ανεξάρτητα μεταξύ τους (uncorrelated by definition). Κάτι τέτοιο ήταν δύσκολο στην προσέγγιση του Boltzmann όπου κάθε διαμόρφωση ακολουθεί μία ντετερμινιστική λογική ώστε η μία να έπεται της προηγούμενης χρονικά,

κάτι που καθιστά την επίλυση του προβλήματος κίνησης N σωματιδίων ανέφικτο.

1.4 Εργοδική υπόθεση

Οι προσεγγίσεις των Boltzmann και Gibbs στην Στατιστική Μηχανική μοιάζουν αρκετά διαφορετικές και ενδεχομένως προκαλείται η ανησυχία ότι αντιμετωπίζουν τα ίδια φαινόμενα με διαφορετικά ποιοτικά κριτήρια. Είναι λογικό να αναμένουμε όμως ότι κάτω από ορισμένες συνθήκες-κριτήρια αυτές οι δύο ταυτίζονται. Η παραδοχή ότι οι δύο προσεγγίσεις είναι ισοδύναμες προϋποθέτει την εξασφάλιση ότι το μελετούμενο σύστημα είναι εργοδικό. Σύμφωνα με την *Εργοδική Θεωρία*, ένα σύστημα θα θεωρείται εργοδικό εφόσον κατά την μετάβαση του συστήματος από την μία μικροκατάσταση στην επόμενη δεν επαναλαμβάνεται η ίδια μικροκατάσταση. Κάτι τέτοιο απαιτεί μεγάλο διαθέσιμο όγκο ώστε τα σωματίδια να διέρχονται από κάθε σημείο του χώρου αυτού. Έτσι κατά την εξέλιξη της κίνησης των Σωματιδίων του συστήματος, αυτό θα μεταβαίνει σε διαφορετικές μικροκαταστάσεις και η πιθανότητα εύρεσης του συστήματος σε προγενέστερη μικροκατάσταση τείνει στο μηδέν. Μία τέτοια κλειστή τροχιά φέρει την ονομασία “κύκλος του Poincare” και ο χρόνος που απαιτείται ώστε ένα σωματίδιο να περάσει διαδοχικά από όλες τις πιθανές θέσεις είναι θεωρητικά άπειρος. Σε αντίθετη περίπτωση, δηλαδή εφόσον το σύστημα έχει την δυνατότητα να επαναλάβει μία προγενέστερη μικροαπεικόνιση, θεωρείται ότι είναι μη εργοδικό. Στην φύση υπάρχουν εργοδικά συστήματα, όπως για παράδειγμα τα αέρια και τα υγρά μοριακά συστήματα, και μη εργοδικά όπως είναι τα συστήματα στην αέρια φάση.

Τα κριτήρια ώστε να ισχύει η εργοδική υπόθεση είναι δύο:

- Θα πρέπει η δειγματοληψία να αφορά σε ένα ικανά μεγάλο δείγμα τιμών, το οποίο από αριθμητικής άποψης σημαίνει ότι θα πρέπει η ποσότητα των σωματιδίων του συστήματος N_s να είναι μεγάλη, ιδανικώς να τείνει προς το άπειρο.

- Θα πρέπει όλα τα δείγματα τα οποία θα ληφθούν να είναι μεταξύ τους στατιστικώς ανεξάρτητα, δηλαδή να μην υπάρχει απολύτως καμία συσχέτιση μεταξύ τους. Στην προσέγγιση της μέσης τιμής κατά Gibbs αυτό είναι εξασφαλισμένο από τον ορισμό αφού η δειγματοληψία δεν γίνεται ως προς τον χρόνο αλλά ως προς το στατιστικό σύνολο(ensemble), όμως κάτι τέτοιο δεν ισχύει για την θεώρηση κατά Boltzmann αφού θα απαιτούνταν άπειρος χρόνος για την δειγματοληψία. Για τον σκοπό αυτό είναι σωστό να ληφθούν τα δείγματα για μεγάλο χρονικό διάστημα και με ένα ικανό χρονικό κενό ώστε ή όποια συσχέτιση(μνήμη) να χαθεί.

1.5 Ιδιότητες μέσης τιμής

Από καθαρά μαθηματικής σκοπιάς υπάρχουν ορισμένες πολύ χρήσιμες ιδιότητες που συνδέονται με την μέση τιμή.

- I. Η μέση τιμή των διακυμάνσεων τυχαίας μεταβλητής A είναι μηδέν:

$$\langle A - \langle A \rangle \rangle = \frac{1}{N_S} \sum_{n=0}^{N_S} (A_n - \langle A \rangle) = \langle A \rangle - \langle A \rangle = 0 \quad (1.5.1)$$

- II. Για την μέση τιμή των τετραγώνων των διακυμάνσεων ισχύει ότι:

$$\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \frac{1}{N_S} \sum_{n=0}^{N_S} (A_n^2 - 2 A_n \langle A \rangle + \langle A \rangle^2) = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \quad (1.5.2)$$

Σκοπός της Στατιστικής Μηχανικής είναι να συνδέσει τις μακροσκοπικές θερμοδυναμικές ιδιότητες ενός μοριακού συστήματος με την μηχανική(κλασσική ή κβαντική) των ατόμων που το συνθέτουν, δηλαδή να παρέχει μία μαθηματική σύνδεση μεταξύ μακροσκοπικών και μικροσκοπικών ιδιοτήτων. Το μέσο για την σύνδεση αυτή είναι ο *χώρος των φάσεων*.

1.6 Χώρος φάσεων – Πυκνότητα πιθανότητας

Σε έναν χώρο αποτελούμενο από N σωματίδια κάθε άτομο $i=1(1)N$ περιγράφεται από καρτεσιανές συντεταγμένες και έχει διάνυσμα θέσεως $\vec{r}_i=(x_i, y_i, z_i)$ και ορμή i αντίστοιχα $\vec{p}_i=(p_i^x, p_i^y, p_i^z)$. Εφόσον έχει οριστεί ένα μοριακό σύστημα με N άτομα θα υπάρχουν $6N$ ανεξάρτητες μεταβλητές που ορίζουν τις ατομικές θέσεις και ορμές των περιεχομένων του μοριακού συστήματος. Για τον σκοπό αυτό είναι χρήσιμο να ορισθεί χώρος $6N$ διαστάσεων, ο οποίος ονομάζεται χώρος των φάσεων και ο οποίος μπορεί να περιγραφεί από ένα διάνυσμα με $6N$ συνιστώσες :

$$\vec{\Gamma}_N=(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N, p_1^x, p_1^y, p_1^z, \dots, p_N^x, p_N^y, p_N^z) \quad (1.5.1)$$

ή ισοδύναμα :

$$\vec{\Gamma}^N=(x_1, x_2, \dots, x_{3N}, p_1, p_2, \dots, p_{3N}) \rightarrow \vec{\Gamma}^N=(\vec{r}^N, \vec{p}^N) \quad (1.5.2)$$

που αποτελεί μία μικροαπεικόνιση του συστήματος i στον $6N$ -διάστατο χώρο φάσεων και η οποία μπορεί να αναπαραστασθεί με ένα σημείο. Η ιδέα του χώρου φάσεων είναι πολύ χρήσιμη διότι παρέχει μία ξεκάθαρη διάκριση μεταξύ των δύο προσεγγίσεων κατά Boltzmann και κατά Gibbs. Καθώς το σύστημα των σωματιδίων εξελίσσεται διαδοχικά μέσα στον χρόνο, το $6N$ -διάστατο σημείο διαγράφει μία διαδρομή (τροχιά) μέσα στον χώρο των φάσεων.

Η ιδέα του χώρου των φάσεων είναι πολύ χρήσιμη. Το σύνολο των μικροαπεικονίσεων Μία δυναμική τροχιά αποτελεί ένα μοναδικό δρόμο μέσα στον χώρο των φάσεων. Αυτό παρέχει μία απλή και ευκόλως οπτικοποιημένη διάκριση μεταξύ της μέσης τιμής κατά

Boltzmann και της μέσης τιμής κατά Gibbs. Στην περίπτωση του Boltzmann η εκάστοτε ιδιότητα του συστήματος μπορεί να βρεθεί από μία μοναδική τροχιά μέσα στον χώρο των φάσεων ενώ στην περίπτωση του Gibbs η ιδιότητα προκύπτει ως μία μέση τιμή για όλο το σύνολο των σημείων του χώρου των φάσεων για μία δεδομένη χρονική στιγμή, αρκεί το πλήθος των σημείων του χώρου των φάσεων να είναι ικανώς μεγάλο και αντιπροσωπευτικό. Υπό την αυτή έννοια, η πυκνότητα των σημείων αυτών οδηγεί στην ιδέα της πυκνότητας πιθανότητας (probability density) του χώρου των φάσεων. Σε ότι αφορά στην χρονική εξέλιξη του συστήματος μας ενδιαφέρει και το σύνολο αφού μπορεί να οδηγήσει στον υπολογισμό των χρονικά εξαρτημένων(δυναμικών) ιδιοτήτων του συστήματος.

Προκειμένου να γενικευθούν οι ιδέες που παρουσιάστηκαν παραπάνω θα θεωρηθεί η πυκνότητα πιθανότητας N σωματιδίων στον χώρο των φάσεων $f^N(\vec{\Gamma}^N)$. Συγκεκριμένα ορίζεται η πιθανότητα να βρεθεί το σύστημα εντός του όγκου $d\vec{\Gamma}^N$ γύρω από τον χώρο φάσεων του σημείου $\vec{\Gamma}^N$. Η δειγματοληψία του συστήματος μπορεί να γίνει είτε με την επιλογή μίας δεδομένης χρονικής στιγμής κατά μήκος μίας τροχιάς, είτε με την επιλογή ενός σημείου του χώρου των φάσεων. Η γραφή της πυκνότητας πιθανότητας έχει διάφορες μορφές και συναντάται στην βιβλιογραφία ως εξής:

$$f^N(\vec{\Gamma}^N) \equiv f^N(\vec{r}^N, \vec{p}^N) \equiv f^N(x_1, \dots, x_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}) \quad (1.5.3)$$

Προκειμένου στην παραπάνω έκφραση να εισαχθεί η έννοια της χρονικής εξάρτησης εξαιτίας της δυναμικής εξέλιξης του συστήματος, χρησιμοποιείται η παρακάτω έκφραση:

$$f^N(\vec{\Gamma}^N; t) \equiv f^N(\vec{r}^N, \vec{p}^N; t) \equiv f^N(x_1, \dots, x_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}) \quad (1.5.4)$$

Στην σχέση αυτή ουσιαστικά υπονοείται ότι η πιθανότητα είναι χρονικά εξαρτημένη ως προς το σημείο του χώρου των φάσεων που θα επιλεγθεί. Για συστήματα σε ισορροπία αποδιεκνύεται ότι δεν είναι χρονικά εξαρτημένη και μόνο το σημείο εξελίσσεται χρονικά.

Στο κομμάτι που ακολουθεί θα θεωρηθεί για χάρην συντομίας ότι όλες οι ολοκληρώσεις είναι επί του συνόλου του χώρου των φάσεων. Έτσι αρχικά προκύπτει η ανάγκη για μία συνθήκη κανονικοποίησης, δηλαδή η μαθηματική απαίτηση το άθροισμα όλων των πιθανών πιθανοτήτων σημείων να είναι μονάδα:

$$\int f^N(\vec{\Gamma}^N) d\vec{\Gamma}^N = \int \int f^N(\vec{r}^N, \vec{p}^N) d\vec{r}^N d\vec{p}^N = 1 \quad (1.5.5)$$

Αποδεικνύεται επίσης ότι το ολοκλήρωμα κανονικοποίησης είναι μία σημαντική ιδιότητα της στατιστικής μηχανικής και ονομάζεται *συνάρτηση καταμερισμού* (partition function). Θα γίνει ειδική αναφορά σε αυτήν σε επόμενη παράγραφο της εργασίας.

Αφού τα μόρια του ίδιου υλικού είναι πανομοιότυμα, οι παραπάνω σχέσεις περιλαμβάνουν σημαντική από στατιστικής σκοπιάς πληροφορία. Έτσι είναι χρήσιμο να απλοποιηθούν σε σχέσης χαμηλότερης τάξης όπως η μορφή που αφορά στα n σωματίδια:

$$f^n(\vec{r}^n, \vec{p}^n) = \frac{N!}{(N-n)!} \int \int f^n(\vec{r}^n, \vec{p}^n) d\vec{r}^{(N-n)} d\vec{p}^{(N-n)} \quad (1.5.6)$$

όπου το πλήθος των παραγοντικών όρων έχει προστεθεί ώστε να συμπεριληφθεί ο αριθμός των διαφορετικών αλλά ισοδύναμων τρόπων που μπορούν να επιλεγούν η ατομα σε συνδυασμούς N. Η διαδικασία αυτή μπορεί να εφαρμοστεί ακόμη και στην περίπτωση όπου n=1 δηλαδή στην περίπτωση της πυκνότητας πιθανότητας απλού σωματιδίου :

$$f^1(\vec{r}^1, \vec{p}^1) = N \int \int f^N(\vec{r}^N, \vec{p}^N) d\vec{r}^{(N-1)} d\vec{p}^{(N-1)} \quad (1.5.7)$$

Συνηθίζεται στην στατιστική μηχανική αυτή να είναι και η μόνη εντοπίσιμη από μαθηματικής σκοπιάς για αυτό και έχει ιδιαίτερη σημασία. Επίσης ιδιαίτερη αξία έχει η αντίστοιχη σχέση για τα δύο σημεία, δηλαδή η συνάρτηση $f^2(\vec{r}^2, \vec{p}^2)$. Αυτή έχει αξία διότι συσχετίζεται με την συνάρτηση ακτινικής κατανομής $g(r)$.

Κάνοντας χρήση της πυκνότητας πιθανότητας μπορεί να οριστεί η μέση τιμή μίας ιδιότητας του συστήματος με τον ακόλουθο τρόπο:

$$\langle A \rangle = \int A(\vec{\Gamma}^N) f(\vec{\Gamma}^N) d\vec{\Gamma}^N \quad (1.5.8)$$

και αποτελεί την μορφή Gibbs για την μέση τιμή της ιδιότητας στο στατιστικό σύνολο.

Παρόλα αυτά η ενδιαφέρουσα ερώτηση είναι να εξακριβωθεί τι μαθηματική μορφή λαμβάνει η ποσότητα $f^N(\vec{\Gamma}^N)$. Η προφανής απάντηση θα ήταν ότι πρέπει να καταλάβει μία μορφή με βάση την κατανομή Boltzmann. Φαίνεται όμως ότι η μορφή αυτή ποικίλει αναλόγως του φυσικού συστήματος το οποίο μελετάται. Για παράδειγμα στα εργαστηριακά πειράματα υπάρχουν συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας ή ακόμη εμφανίζονται φαινόμενα αλλαγής φάσης. Για κάθε τέτοιο πείραμα υπάρχει ένα κατάλληλο στατιστικό σύνολο (ensemble) και για κάθε τέτοιο σύνολο χρησιμοποιείται μία κατάλληλα τροποποιημένη μορφή της $f^N(\vec{\Gamma}^N)$. Στο αμέσως επόμενο κομμάτι της παρούσης εργασίας καταγράφονται αναλυτικά τα στατιστικά σύνολα αυτά μαζί με τις βασικές τους μαθηματικές σχέσεις. Για την αποφυγή πιθανών συγχίσεων θα χρησιμοποιηθεί η κατά Gibbs γραφή και προσέγγιση.

1.7 Βασικά Στατιστικά Σύνολα (ensembles)

Ανάλογα με τις αρχικές συνθήκες στις οποίες υποθέτουμε ότι βρίσκεται το προς μελέτη μοριακό σύστημα, είναι δυνατόν να γίνει διασύνδεση των μικροκαταστάσεων του με τις μακροσκοπικές και δυναμικές ιδιότητες. Στην επιστήμη της Στατιστικής Μηχανικής συναντά κανείς πολλές κατανομές οι οποίες δύναται να χρησιμοποιηθούν στους διάφορους υπολογισμούς και ονομάζονται *Στατιστικά Μηχανική Σύνολα* ή *Στατιστικές Συλλογές*. Οι σπουδαιότερες από αυτές που εν γένει παρουσιάζουν ενδιαφέρον είναι το μικροκανονικό σύνολο, το κανονικό σύνολο, το ισόθερμο-ισοβαρές σύνολο και το μεγαλοκανονικό σύνολο.

- Μικροκανονικό σύνολο (NVE): η συλλογή αυτή είναι κατάλληλη για συστήματα με σταθερή ενέργεια. Από πλευράς μοριακών προσομοιώσεων (MC, MD) αυτά θα μπορούσαν να αντιπροσωπεύουν μοριακά συστήματα με σταθερό αριθμό σωματιδίων, σε έναν καθορισμένο όγκο, και επομένως η ενέργεια δε μπορεί να μεταβληθεί οπότε και παραμένει σταθερή.
- Κανονικό σύνολο (NVT): η συλλογή αυτή εφαρμόζεται σε συστήματα με σταθερό όγκο V στα οποία όμως γίνεται χρήση θερμοστάτη και έτσι η θερμοκρασία μπορεί να διακυμαίνεται γύρω από μία μέση τιμή T προφανώς με σταθερό αριθμό σωματιδίων N . Αυτό γίνεται και στο μικροκανονικό σύνολο με την μόνη διαφορά ότι εδώ έχουμε διακύμανση της ενέργειας γύρω από μία μέση τιμή. Το Στατιστικό Σύνολο αυτό αντιστοιχεί σε πραγματικά πειράματα όπου ένα υλικό είναι κλεισμένο σε δοχείο σταθερού όγκου με διαθερμικά τοιχώματα και με σταθερή ρυθμιζόμενη θερμοκρασία.
- Ισόθερμο-Ισοβαρές σύνολο (NPT): το σύνολο αυτό είναι κατάλληλο για συστήματα τα οποία ρυθμίζονται μέσω θερμοστάτη και βαροστάτη για τον έλεγχο της θερμοκρασίας και της πίεσης αντίστοιχα.
- Μεγαλοκανονικό σύνολο(μVT): στο σύνολο αυτό υπάρχει η δυνατότητα ο αριθμός των σωματιδίων N που το απαρτίζουν να μεταβάλλεται, ενώ ο όγκος και η θερμοκρασία διακυμαίνονται περί της μέσης τιμής τους. Οι διακυμάνσεις αυτές διέπονται από το σταθερό χημικό δυναμικό μ το οποίο ορίζεται από την μαθηματική έκφραση $\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{V,T}$. Τέτοια εισαγωγή (ή εξαγωγή) ατόμων σε ένα σύστημα αφορά σε φυσικά φαινόμενα που περιλαμβάνουν αλλαγή φάσης.

1.7.1 Μικροκανονικό σύνολο (NVE)

Στην περίπτωση του Μικροκανονικού Στατιστικού Συνόλου, σύμφωνα με τον Boltzmann, η κατάλληλη ιδιότητα η οποία διασυνδέει τον μικρόκοσμο (Στατιστική Μηχανική) με τον μακρόκοσμο (Κλασσική Θερμοδυναμική) είναι αυτή της εντροπίας S βάσει της γνωστής σχέσεως $S(N, V, E) = k_B \ln Q$. Στο μικροκανονικό σύνολο η πυκνότητα πιθανότητας δίνεται από την έκφραση :

$$f^N(\vec{\Gamma}^N) = \frac{h^{-3N}}{N!} \frac{\delta(H^N(\vec{\Gamma}^N) - E)}{Q^N(V, E)} \quad (1.7.1)$$

Στην έκφραση αυτή η συνάρτηση $\delta()$ εξασφαλίζει ότι η Χαμιλτονιανή των N σωματιδίων $H^N(\vec{\Gamma}^N)$, η οποία ισούται με την ενέργεια του συστήματος, δεν αποκλίνει από την ενέργεια E . Ως αποτέλεσμα είναι η συνάρτηση δ να κάνει δειγματοληψία στην συνεχή Χαμιλτονιανή και να επιλέγει μόνο εκείνα τα διανύσματα του χώρου των φάσεων τα οποία αντιστοιχούν στην ενέργεια E . Παρατηρείται επίσης η εμφάνιση της σταθεράς Planck h η οποία με μία πρώτη ματιά είναι μη αναμενόμενη, όμως έχει εισαχθεί ώστε ο κλασσικός και ο κβαντικός ορισμός της πυκνότητας πιθανότητας να είναι σε ταύτιση. Στον παρονομαστή η ποσότητα $N!$ αποτελεί την παραδοχή ότι τα άτομα δεν μπορούν να διακριθούν μεταξύ τους. Η συνάρτηση καταμερισμού Q εξασφαλίζει την κανονικοποίηση της πυκνότητας πιθανότητας και είναι:

$$Q^N(V, E) = \frac{h^{-3N}}{N!} \int \delta(H^N(\vec{\Gamma}^N) - E) d\vec{\Gamma}^N \quad (1.7.2)$$

Σε συνέχεια όσων είναι γνωστά από την στατιστική, η μέση τιμή μίας ιδιότητας που περιγράφει το σύστημα μπορεί να υπολογιστεί από την σχέση :

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(\vec{\Gamma}^N) \delta(H^N(\vec{\Gamma}^N) - E) d\vec{\Gamma}^N}{\int \delta(H^N(\vec{\Gamma}^N) - E) d\vec{\Gamma}^N}$$

(1.7.3)

Από πρακτικής πλευράς η σχέση αυτή έχει μία συνάρτηση δ στον αριθμητή με την οποία επιλέγονται σημεία του χώρου των φάσεων για τα οποία η ενέργεια είναι E και για τα σημεία αυτά προσθέτει τις τιμές της ιδιότητας A . Τότε ο παρονομαστής παρέχει τον αριθμό των σημείων του χώρου φάσεων στα οποία έγινε η δειγματοληψία για να δοθεί η μέση τιμή. Αξίζει να σημειωθεί ότι η πυκνότητα πιθανότητας για το μικροκανονικό σύνολο δεν θυμίζει, καθώς κανείς θα περίμενε, την κατανομή Boltzmann. Αυτό είναι λογικό αφού έχουν επιλεγεί σημεία του χώρου των φάσεων τα οποία έχουν ίδια ενέργεια και έτσι δεν περιγράφεται μία κατανομή σημείων με διαφορετικές ενέργειες. Πάντως η κατανομή των ενεργειών των μορίων κάθε ισο-ενεργειακού σημείου του χώρου των φάσεων έχει μία μορφή που πλησιάζει στην κατανομή Boltzmann.

Σύμφωνα με την Κλασική Θερμοδυναμική η σχέση του Boltzmann αποτελεί θεμελιώδη εξίσωση της εντροπίας και ως εκ τούτου όλες οι άλλες μακροσκοπικές θερμοδυναμικές ιδιότητες του μοριακού συστήματος είναι δυνατόν να υπολογισθούν δια μέσου αυτής.

1.7.2 Κανονικό σύνολο (NVT)

Στο Στατιστικό Σύνολο αυτό η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας δύναται να ορισθεί από την σχέση :

$$f^N(\vec{\Gamma}^N) = \frac{h^{-3N}}{N!} \frac{e^{-\beta H^N(\vec{\Gamma}^N)}}{Q^N(V, T)}$$

(1.7.4)

όπου και εδώ η ποσότητα $H^N(\vec{\Gamma}^N)$ παριστά την Χαμιλτονιανή που αντιστοιχεί στα N σωματίδια. Στον παρονομαστή η ποσότητα Q είναι η συνάρτηση καταμερισμού του κανονικού συνόλου, και V, T είναι ο όγκος και η απόλυτη θερμοκρασία αντίστοιχα. Το σύμβολο β δίνεται από την έκφραση

$\beta = \frac{1}{k_B T}$ όπως συνηθίζεται. Η σχέση (1.7.4) δείχνει ότι η κατανομή της ενέργειας μεταξύ των διαφορετικών σημείων του χώρου των φάσεων στην περίπτωση του Κανονικού Συνόλου (NVT) είναι της μορφής μίας κατανομής Boltzmann.

Η συνάρτηση καταμερισμού για το κανονικό σύνολο δίνεται από την έκφραση:

$$Q^N(V, T) = \frac{h^{-3N}}{N!} \int e^{-\beta H^N(\vec{\Gamma}^N)} d\vec{\Gamma}^N \quad (1.7.5)$$

και η μέση τιμή κάποιας ιδιότητας A του συστήματος μπορεί να υπολογιστεί με βάση την σχέση:

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(\vec{\Gamma}^N) e^{-\beta H^N(\vec{\Gamma}^N)} d\vec{\Gamma}^N}{\int e^{-\beta H^N(\vec{\Gamma}^N)} d\vec{\Gamma}^N} \quad (1.7.6)$$

Υπάρχει η δυνατότητα να απλοποιηθεί περαιτέρω η ανωτέρω έκφραση εφόσον είναι εφικτό να γραφεί απλούστερα η Χαμιλτονιανή και να χωρισθεί σε όρους κινητικής και δυναμικής ενέργειας. Έτσι προκύπτει ένα ολοκλήρωμα των ατομικών θέσεων :

$$Q^N(V, T) = \frac{h^{-3N}}{N!} \int \int \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m}\right) \exp(-\beta \Phi(\vec{r}^N)) d\vec{r}^N d\vec{p}^N \quad (1.7.7)$$

όπου $\Phi(\vec{r}^N)$ η δυναμική ενέργεια(configuration energy) του συστήματος και άρα είναι συνάρτηση μόνο των θέσεων των ατόμων. Ο όρος που περιλαμβάνει την ορμή \vec{p}_i μπορεί να ολοκληρωθεί αναλυτικώς με χρήση της ολοκληρωτικής ιδιότητας:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

(1.7.8)

οπότε τελικώς προκύπτει ότι :

$$Q^N(V, T) = \left(\frac{\Lambda^{-3N}}{N!}\right) Z^N(V, T)$$

(1.7.9)

όπου το σύμβολο Λ αποτελεί το *θερμικό μήκος κύματος de Broglie* και δίνεται από την σχέση:

$$\Lambda = \sqrt{\frac{\beta h^2}{2\pi m}}$$

(1.7.10)

και η ποσότητα Z είναι το γνωστό *ολοκλήρωμα διαμορφώσεως*:

$$Z^N(V, T) = \int \exp(-\beta \Phi(\vec{r}^N)) d\vec{r}^N$$

(1.7.11)

Παρόμοια απλοποίηση δύναται να εφαρμοσθεί για την μέση τιμή ιδιότητας A εφόσον η ιδιότητα αυτή είναι συνάρτηση μόνο των ατομικών θέσεων των σωματιδίων. Οι περισσότερες προς μελέτη ιδιότητες δύναται να υπολογισθούν

κατά αυτόν τον τρόπο. Αξίζει να σημειωθεί ότι όταν η ποσότητα $\Phi(\vec{r}^N)$ ισούται με μηδέν, όπως για ένα ιδανικό αέριο, τότε ισχύει:

$$Z^N(V, T) = V^N$$

(1.7.12)

όπου V ο όγκος του συστήματος.

Το θερμοδυναμικό δυναμικό του κανονικού συστήματος είναι η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz η οποία μπορεί να εξαχθεί με βάση τα γνωστά από την θερμοδυναμική:

$$F = U - TS = \frac{-1}{\beta} \log(Q^N(V, T)) \quad (1.7.13)$$

όπου οι ποσότητες U, T και S αντιπροσωπεύουν την εσωτερική ενέργεια, την απόλυτη θερμοκρασία και την εντροπία αντίστοιχα. Και πάλι εάν η Χαμιλτονιανή μπορεί να γραφτεί με όρους κινητικής και δυναμικής ενέργειας, οι οποίες θεωρούνται ανεξάρτητες μεταξύ τους, τότε μπορεί να γίνει η εξής απλοποίηση:

$$F = \frac{-1}{\beta} \log\left(\frac{\Lambda^{-3N} V^N}{N!}\right) - \frac{1}{\beta} \log\left(\frac{Z^N(V, T)}{V^N}\right) \quad (1.7.14)$$

ή πιο απλά $F = F_{id} + F_{ex}$

όπου:

$$F_{id} = \frac{-1}{\beta} \log\left(\frac{\Lambda^{-3N} V^N}{N!}\right) \quad (1.7.15)$$

η συνεισφορά του ιδανικού αερίου και :

$$F_{ex} = \frac{-1}{\beta} \log\left(\frac{Z^N(V, T)}{V^N}\right) \quad (1.7.16)$$

η συνεισφορά των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων (excess free energy contribution).

Με όσα έχουν αναφερθεί έως αυτό το σημείο γίνεται εμφανές ότι μέσω της μεθόδου της μοριακής δυναμικής προσομοίωσης δεν είναι εφικτός ο απευθείας υπολογισμός της ελεύθερης ενέργειας, και αυτό διότι δεν μπορεί να

εξαχθεί η συνάρτηση καταμερισμού με το να ακολουθηθεί μία τροχιά μέσω του χώρου των φάσεων. Απαιτείται για την ακρίβεια, μία ολοκλήρωση για όλον τον χώρο των φάσεων. Επομένως μόνον οι μέσες τιμές ιδιοτήτων μπορούν να υπολογισθούν με χρήση μίας τροχιάς. Παρόλα αυτά, τα προαναφερθέντα, αποτελούν μία ικανοποιητική θεωρητική βάση για μία πιο ενδελεχή προσέγγιση της ελεύθερης ενέργειας.

1.7.3 Ισόθερμο-Ισοβαρές σύνολο (NPT)

Για το σύνολο αυτό όπως ήδη αναφέρθηκε γίνεται η χρήση θερμοστάτη και βαροστάτη επομένως η θερμοκρασία και η πίεση παραμένουν σταθερές. Η πυκνότητα πιθανότητας μπορεί να γραφεί:

$$f^N(\vec{\Gamma}^N, V) = \frac{h^{-3N}}{V_0 N!} \frac{\exp(-\beta(H^N(\vec{\Gamma}^N) + PV))}{Q^N(P, T)} \quad (1.7.17)$$

Έτσι γίνεται εμφανές ότι η πυκνότητα πιθανότητας είναι τώρα μία συνάρτηση του όγκου V καθώς και των μεταβλητών του χώρου των φάσεων $\vec{\Gamma}^N$, και ο όρος Boltzmann περιέχει το γινόμενο PV . Ο μέσος όγκος του συστήματος V_0 εμφανίζεται στον παρονομαστή ως ένας παράγοντας κανονικοποίησης αφού τα ολοκληρώματα που περιέχουν τον όρο $f^N(\vec{\Gamma}^N, V)$ πρέπει επίσης να γίνουν ως προς το σύνολο του όγκου. Αυτό γίνεται εμφανές και στον ορισμό της συνάρτησης καταμερισμού :

$$Q^N(P, T) = \frac{h^{-3N}}{V_0 N!} \int \int \exp(-\beta(H^N(\vec{\Gamma}^N) + PV)) d\vec{\Gamma}^N dV \quad (1.7.18)$$

Και εδώ η μέση τιμή κάποιας ιδιότητας A δίνεται από την κατάλληλη μέση τιμή:

$$\langle A \rangle = \frac{\int \int A(\vec{\Gamma}^N) \exp(-\beta(H^N(\vec{\Gamma}^N) + PV)) d\vec{\Gamma}^N dV}{\int \int \exp(-\beta(H^N(\vec{\Gamma}^N) + PV)) d\vec{\Gamma}^N dV}$$

Από τις μαθηματικές αυτές σχέσεις μπορεί να γίνει κατανοητό ότι το ισόθερμο-ισοβαρές σύνολο εμπεριέχει την λογική του κανονικού συνόλου, και επομένως μπορεί ασφαλώς να εφαρμοσθεί μία παρόμοια λογική διάσπασης της Χαμιλτονιανής σε όρους κινητικής και δυναμικής ενέργειας. Το θερμοδυναμικό δυναμικό του ισόθερμου-ισοβαρούς στατιστικού συνόλου είναι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs, η οποία δίνεται από την έκφραση :

$$G = F + PV = \frac{-1}{\beta} \log(Q^N(P, T)) \quad (1.7.19)$$

1.7.4 Μεγαλοκανονικό σύνολο (μVT)

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο σημείο της παρούσης εργασίας στο σύνολο αυτό υπάρχει η δυνατότητα να μεταβάλλεται ο αριθμός των μορίων του συστήματος. Για ένα σύστημα που αποτελείται από ένα είδος μορίων(single component system) η πυκνότητα πιθανότητας δίνεται από την έκφραση :

$$f^n(\vec{\Gamma}^N) = \frac{h^{-3N} \exp(\beta N \mu) \exp(-\beta H^N(\vec{\Gamma}^N))}{N! \Xi(\mu, V, T)} \quad (1.7.20)$$

Είναι εμφανές ότι η πυκνότητα πιθανότητας είναι τώρα μία συνάρτηση του αριθμού των σωματιδίων N. Η συνάρτηση καταμερισμού είναι η :

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{h^{-3N}}{N!} \exp(\beta N \mu) \int \exp(-\beta H^N(\vec{\Gamma}^N)) d\vec{\Gamma}^N \quad (1.7.21)$$

Η άθροιση για N σωματίδια αντί για ολοκλήρωση είναι απαραίτητη αφού τα σωματίδια είναι διακριτά. Για τον υπολογισμό της μέσης τιμής μίας ιδιότητας A ακολουθείται η πορεία που αναφέρθηκε και στα προηγούμενα στατιστικά σύνολα, δηλαδή :

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} \exp(\beta N \mu) \int A(\vec{\Gamma}^N) \exp(-\beta H^N(\vec{\Gamma}^N)) d\vec{\Gamma}^N}{\sum_{N=0}^{\infty} \exp(\beta N \mu) \int \exp(-\beta H^N(\vec{\Gamma}^N)) d\vec{\Gamma}^N} \quad (1.7.22)$$

Για την περίπτωση ενός μονοσυστατικού συστήματος η ελεύθερη ενέργεια Gibbs ορίζεται :

$$G = \mu N = F + PV \quad (1.7.23)$$

και το θερμοδυναμικό δυναμικό, θα δίνεται από την έκφραση :

$$\Omega = -PV = \frac{-1}{\beta} \log(\Xi(\mu, V, T)) \quad (1.7.24)$$

Το μεγαλοκανονικό στατιστικό σύνολο συνηθίζεται να χρησιμοποιείται σε μεθόδους Monte Carlo και λιγότερο στην Μοριακή Δυναμική (MD), όμως αυτό δε σημαίνει ότι δεν υπάρχουν αλγόριθμοι που προσομοιώνουν μέσω μοριακής δυναμικής το μεγαλοκανονικό στατιστικό σύνολο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Φυσικοχημικές Ιδιότητες Μοριακών Συστημάτων

2.1 Εισαγωγή

Η μελέτη των Φυσικοχημικών ιδιοτήτων των μοριακών συστημάτων, αποτελεί τον βασικό στόχο της επιστήμης της Φυσικοχημείας, τόσο από πειραματικής όσο και από θεωρητικής πλευράς. Κατά καιρούς έχουν προταθεί διάφορα μαθηματικά μοντέλα με τα οποία μελετάται η συμπεριφορά μοριακών συστημάτων N σωματιδίων. Η πλέον συνηθισμένη μεθοδολογία είναι η προσέγγιση Gibbs που αποτέλεσε και μία από τις πρώτες εργασίες με σοβαρό μαθηματικό υπόβαθρο.

Η γνώση των φυσικοχημικών αυτών ιδιοτήτων αποτελεί σημαντική επιδίωξη, καθώς μέσω αυτής μπορεί να προβλέψουμε την συμπεριφορά ενός φυσικοχημικού συστήματος. Από πλευράς Στατιστικής Μηχανικής υπάρχουν τρεις βασικές κατηγορίες ιδιοτήτων που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, οι μακροσκοπικές θερμοδυναμικές, οι δυναμικές και οι ιδιότητες μέσης διαμοριακής δομής.

2.2 Μακροσκοπικές Θερμοδυναμικές Ιδιότητες

Θερμοδυναμικές ιδιότητες είναι ιδιότητες όπως η πίεση, ο όγκος, η πυκνότητα, η θερμοκρασία και άλλες, οι οποίες σχετίζονται με την κλασσική θερμοδυναμική και πολλές από αυτές είναι άμεσα μετρήσιμες. Η τιμή τους καθορίζει την κατάσταση στην οποία βρίσκεται ένα σύστημα. Η γνώση αυτών των ιδιοτήτων μπορεί να εξασφαλίσει μία ικανοποιητική προσέγγιση της μακροσκοπικής συμπεριφοράς ενός συστήματος, χωρίς όμως απαραίτητα να απαντά σε ερωτήματα που αφορούν στον μικρόκοσμο, χωρίς δηλαδή να παρέχει τις απαραίτητες ερμηνείες που συνοδεύουν τα φαινόμενα που μελετώνται. Συνηθίζεται η μεθοδολογία που ακολουθείται να είναι πειραματική και μέσω αυτής να εξάγονται συμπεράσματα, τα οποία, αφού συγκριθούν με θεωρητικούς υπολογισμούς ή με αποτελέσματα μοριακών προσομοιώσεων, οδηγούν σε ασφαλέστερες εκτιμήσεις για το θεωρητικό πλαίσιο που περιγράφει κάποιο σύστημα ή κάποιο ιδιαίτερο φαινόμενο. Παρόλα αυτά είναι προφανές ότι μικροσκοπικό μοριακό επίπεδο υπάρχει μία διασύνδεση μεταξύ παρατήρησης (ή υπολογισμού), και διαμοριακής αλληλεπίδρασης. Δηλαδή η πληρέστερη εξακρίβωση των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα σε μικροσκοπικό επίπεδο αποτελεί το βασικό αντικείμενο μελέτης της Φυσικοχημείας. Η πειραματική προσέγγιση δεν είναι πάντα εφικτή όπως εξ αντικειμένου για παράδειγμα πειράματα που γίνονται υπό πολύ υψηλές πιέσεις. Επομένως καθίσταται επιτακτική η ανάγκη για να συμπορευθούν θεωρητικές εργασίες (ή υπολογιστικές μοριακές προσομοιώσεις) με πειραματικές εργασίες και τελικά σε συνδυασμό των τριών ερευνητικών

προσπαθειών να εξαχθούν οι δυνατόν ασφαλή συμπεράσματα για τα υπό μελέτη μοριακά συστήματα. Σε κάθε περίπτωση η θερμοδυναμικές ιδιότητες αποτελούν και ιστορικά την αρχή της επιστήμης αυτής και ανεξάρτητα από την εξέλιξη των θεωριών πάνω στα φυσικοχημικά συστήματα, θα αποτελούν τον βασικό τελικό σκοπό κάθε θεωρητικής ή πειραματικής μελέτης. Περαιτέρω εμβάθυνση και ερμηνεία της συμπεριφοράς των μοριακών συστημάτων δύναται να επιτευχθεί όπως διαφαίνεται από την διεθνή βιβλιογραφία μέσω ακριβούς γνώσεως των Δυναμικών και των Ιδιοτήτων Μέσης Διαμοριακής Δομής του υπό μελέτη υγρού μοριακού συστήματος.

Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι οι θερμοδυναμικές ιδιότητες αποτελούν την ταυτότητα μίας χημικής ένωσης και συνηθίζεται να γίνεται σύγκριση των πειραματικών με τα θεωρητικά αποτελέσματα μία προσομοίωσης σε υπολογιστή. Έτσι εάν για παράδειγμα υπάρχει απόκλιση μεταξύ των τιμών που προκύπτουν από μία προσομοίωση και των πειραματικών μετρήσεων τότε αυτό αυτό αποτελεί μία σοβαρή ένδειξη ότι η προσομοίωση δεν έχει γίνει με δόκιμο τρόπο και πρέπει να επαναληφθεί αφού γίνουν οι απαραίτητες διορθώσεις πιθανώς στο δυναμικό.

2.3 Δυναμικές Ιδιότητες

Πρόκειται για ιδιότητες που εμφανίζουν χρονική εξάρτηση και άρα ακόμη και σε ένα σύστημα σε ισορροπία παρουσιάζουν σημαντική διακύμανση. Τέτοιες ιδιότητες είναι για παράδειγμα η διάχυση λόγω μεταφοράς, το ιξώδες των υγρών, οι αριθμοί μεταφοράς ιόντων και πλήθος άλλων. Οι ιδιότητες αυτές μπορούν να μελετηθούν πειραματικά μέσω φασματοσκοπικών τεχνικών. Στα πλαίσια της παρούσης εργασίας γίνεται ειδικότερη αναφορά στην διάχυση.

Η διάχυση (diffusion) είναι μία δυναμική ιδιότητα που χαρακτηρίζει την μακροσκοπική κίνηση μορίων ή ατόμων μία ουσίας. Οφείλεται κυρίως στην διαφορά στην συγκέντρωση των συστατικών μεταξύ διαφορετικών περιοχών

του χώρου. Κατόπιν πειραματικών εργασιών προέκυψε ότι ισχύει η ακόλουθη μαθηματική έκφραση:

$$\frac{dn_j}{dt} = -D_{jk} A \frac{dc_j}{dx} \quad (2.3.1)$$

Η έκφραση αυτή αποτελεί τον **1ο νόμο του Fick** για την διάχυση. Με A συμβολίζεται η επιφάνεια που είναι κάθετη στην διεύθυνση του άξονα x .

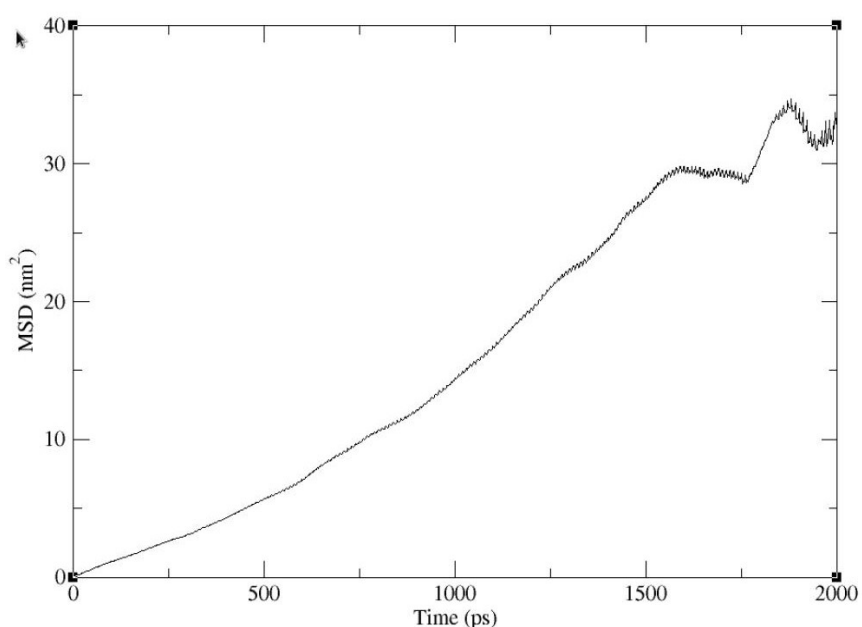
Έστω ότι ένα μόριο είναι αρχικά σε κάποια θέση και μετά από χρόνο t βρίσκεται σε νέα θέση λόγω της τυχαίας κίνησης του εξαιτίας των διαδοχικών συγκρούσεων με τα υπόλοιπα μόρια του συστήματος (θερμική κίνηση). Η έννοια της Μέσης Τετραγωνικής Μετατόπισης (mean squared displacement) παρέχει μία περιγραφή του φαινομένου της διάχυσης. Αποτελεί μία ιδιότητα όλων των φάσεων της ύλης, παρότι στα στερεά είναι τάξεις μεγέθους χαμηλότερη από ότι στα υγρά και στα αέρια. Η μέση τιμή όλων των μετατοπίσεων όλων των μορίων που απαρτίζουν ένα σύστημα δίνει την μέση τετραγωνική μετατόπιση:

$$\langle r^2(t) \rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |r_i(\vec{t}) - r_i(\vec{0})|^2 \right\rangle \quad (2.3.2)$$

όπου N είναι ο αριθμός των σωματιδίων του συστήματος. Η μέση τετραγωνική μετατόπιση σχετίζεται απευθείας με την πειραματική διάχυση μέσω της εξίσωσης Einstein:

$$\langle r^2(t) \rangle = 6Dt + C \quad (2.3.3)$$

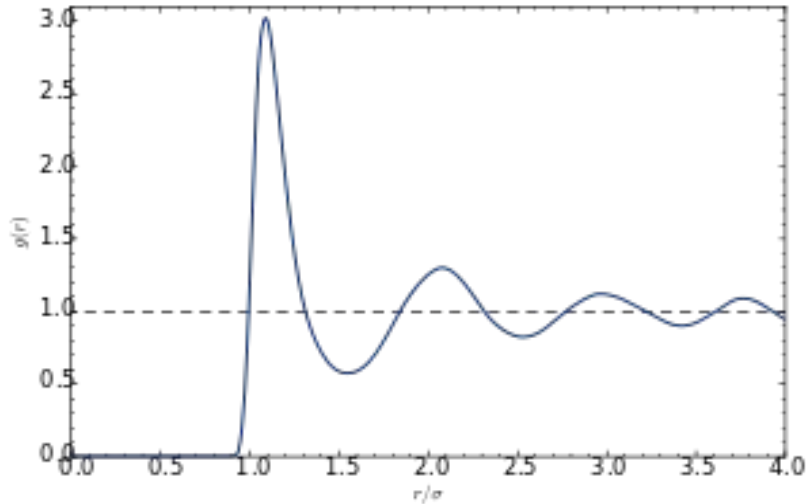
Στην εξίσωση Einstein γίνεται εμφανές ότι για μεγάλη τιμή χρόνου t η μέση τετραγωνική μετατόπιση είναι μία γραμμική συνάρτηση του χρόνου, και η κλίση αυτής της συνάρτησης οδηγεί στη σταθερά διάχυσης D . Όμως για μικρή τιμή του χρόνου t δεν υπάρχει η γραμμική συσχέτιση και αυτό πολλές φορές γίνεται αντιληπτό και κατά την διάρκεια των προσομοιώσεων όπου ο χρόνος είναι της τάξεως των ps (10-12 s). Έτσι παρατηρείται ένα μη γραμμικό κομμάτι στις γραφικές παραστάσεις. Παρατίθεται η Εικόνα 2.3.1 στην οποία φαίνεται μία τυπική γραφική παράσταση της μέσης τετραγωνικής μετατόπισης (Mean Squared Displacement) από την κλίση της οποίας, με χρήση της εξίσωσης 2.3.3 μπορεί να υπολογιστεί ο συντελεστής διάχυσης:



Εικόνα 2.3.1 – Τυπική μορφή μίας γραφικής παράστασης Μέσης Τετραγωνικής Μετατόπισης σε συνάρτηση με τον χρόνο.

2.4 Δομικές Ιδιότητες

Η Συνάρτηση Ακτινικής Κατανομής $G(r)$ αποτελεί μία από τις πιο σημαντικές δομικές ιδιότητες των υγρών συστημάτων. Μία τυπική εικόνα της Συνάρτησης Ακτινικής Κατανομής φαίνεται στην Εικόνα 2.4.1 που ακολουθεί:



Εικόνα 2.4.1 - Συνήθης μορφή της Συναρτήσεως Ακτινικής Κατανομής $G(r)$. Οι κορυφές βρίσκονται στις αποστάσεις από το σωματίδιο αναφοράς στις οποίες είναι πιο πιθανό να βρεθούν άλλα σωματίδια.

Στο κανονικό σύνολο ορίζεται από τη σχέση:

$$G(r_1, r_2) = \frac{N(N-1)}{\rho^2 Z_{NVT}} \int dr_3 dr_4 \dots dr_N e^{-\beta U(r_1, r_2, \dots, r_N)} \quad (2.4.1)$$

όπου

$$Z_{NVT} = \int d(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) e^{-\beta U(r_1, r_2, \dots, r_N)} \quad (2.4.2)$$

είναι η συνάρτηση καταμερισμού του συστήματος και ρ η μακροσκοπική πυκνότητά του σε μόρια ανά μονάδα όγκου. Ιδιαίτερα στη Μοριακή Δυναμική, χρησιμοποιείται η ισοδύναμη της έκφραση:

$$G(r) = \frac{V}{N^2} \langle \sum_i \sum_j \delta(r - r_{ij}) \rangle \quad (2.4.3)$$

όπου δ η συνάρτηση Dirac.

Αξίζει να σημειωθεί ότι σε άπειρη απόσταση από το σωματίδιο αναφοράς η Συνάρτηση Ακτινικής Κατανομής τείνει στην μονάδα. Με ολοκλήρωση της συνάρτησης αυτής μπορούμε να βρούμε τον αριθμό των ατόμων ενός είδους σωματιδίων που περιβάλλει σε φλοιό μεταξύ των αποστάσεων r_1, r_2 το σωματίδιο αναφοράς, σύμφωνα με την μαθηματική έκφραση :

$$n = \frac{N}{V} \int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 g(r) dr \quad (2.4.4)$$

Ο αριθμός των σωματιδίων που περιβάλλουν το σωματίδιο αναφοράς ονομάζεται Αριθμός Σύνταξης.

2.5 Διαμοριακές αλληλεπιδράσεις

Ως διαμοριακές αλληλεπιδράσεις θεωρούμε τις αλληλεπιδράσεις που περιγράφουν τόσο ένα ζεύγος σωματιδίων όσο και τις αλληλεπιδράσεις κάθε σωματιδίου με το σύνολο των σωματιδίων που απαρτίζουν το μοριακό σύστημα. Στις αλληλεπιδράσεις αυτές πρέπει να συνυπολογιστούν αφενός οι δυναμικές ενέργειες που αφορούν στην ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση Coulomb και αφετέρου οι αλληλεπιδράσεις που αφορούν σε κάμψεις των δεσμών, των γωνιών, των διεδρων γωνιών κλπ. Στην περίπτωση κυρίως μεγαλομοριακών συστημάτων, όπως περιγράφεται παρακάτω στην συναρτησιακή έκφραση το δυναμικό αλληλεπίδρασης από τις επί μέρους συνεισφορές [5]:

$$U(R) = \sum_{bonds} k_i^{bonds} (r_i - r_0)^2 + \sum_{angles} k_i^{angles} (\theta_i - \theta_0)^2 + \sum_{dihedrals} k_i^{dihe} [1 + \cos(n_i \phi_i + \delta_i)] + \sum_i \sum_{j \neq i} 4 \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{q_i \cdot q_j}{\epsilon \cdot r_{ij}} \quad (2.5.1)$$

Για τον σωστό υπολογισμό όλων αυτών των συνεισφορών έχουν προταθεί δυναμικά αλληλεπίδρασης (Force Fields) τα οποία προσεγγίζουν σε ικανοποιητικό βαθμό τις αλληλεπιδράσεις των σωματιδίων και μέσω αυτών τις ιδιότητες των συστημάτων

2.6 Δραστικά Δυναμικά Αλληλεπίδρασης(Effective Potentials)

Στις περισσότερες των περιπτώσεων και ιδιαίτερα στην υγρή φάση δεν είναι γνωστές με απόλυτη ακρίβεια οι επί μέρους λεπτομέρειες που αφορούν στην αλληλεπίδραση των σωματιδίων ενός μοριακού συστήματος. Αυτό συμβαίνει διότι είναι ανέφικτη η ακριβής μελέτη και γνώση των λεπτομερειών που περιγράφουν τις αλληλεπιδράσεις [5]. Για να προσεγγιστεί το πρόβλημα αυτό, προτείνονται “δραστικά δυναμικά” (effective potentials) τα οποία σχεδιάζονται είτε με γνώμονα την προσέγγιση πειραματικών δεδομένων, είτε με βάση κβαντομηχανικούς υπολογισμούς και θεωρητικά μοντέλα τα οποία περιγράφουν το μοριακό σύστημα. Πολλές φορές προτείνονται στην διεθνή βιβλιογραφία πολλαπλά δυναμικά, ώστε να καλυφθεί η μεγάλη πληθώρα φαινομένων και διαμοριακών αλληλεπιδράσεων. Έτσι καθίσταται επιτακτική η ανάγκη της χρήσης του κατάλληλου δυναμικού το οποίο δύναται να προσεγγίσει τις ιδιότητες σε συγκεκριμένες περιοχές του χώρου των φάσεων αυτού (π.χ. υγρή φάση). Για παράδειγμα, μόνο για το καθαρό ύδωρ (H_2O) και βάσει της βιβλιογραφίας [8], έχουν κατασκευασθεί και προταθεί δεκάδες δυναμικά και ανά περίπτωση περιγράφουν με ικανοποιητική ακρίβεια ένα μεγάλο σύνολο ιδιοτήτων αυτού. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι τα δραστικά δυναμικά δεν περιγράφουν απαραίτητα με απόλυτη ποσοτική ακρίβεια το μοριακό σύστημα, οπότε κατά την μελέτη αυτού θα πρέπει να επιλεχθεί βάσει κριτηρίων εκείνο το δραστικό δυναμικό το οποίο δύναται να επιτύχει μεγαλύτερη ταύτιση με ασφαλή πειραματικά δεδομένα τόσο θερμοδυναμικά όσο και φασματοσκοπικά και με την βοή τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς.

Τα δραστικά δυναμικά τα οποία χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον είναι :

- Δυναμικά Σκληρών Σφαιρών (Hard Spheres)
- Δυναμικά Φρέατος
- Δυναμικά Buckingham
- Δυναμικά Lennard Jones

και άλλα [9].

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν δραστικά δυναμικά αλληλεπίδρασης ανά δύο των μορίων λαμβανομένων υπόψη καθ' όλους τους δυνατούς τρόπους καθώς επίσης και εσωτερικού (ενδομοριακού) τύπου και ηλεκτροστατικά τύπου Coulomb τα οποία περιγράφονται συνολικά στην σχέση (2.5.1).

2.7 Δυναμικό Lennard Jones

Το δυναμικό Lennard Jones αποτελεί ένα από τα πιο συνηθισμένα δυναμικά που χρησιμοποιείται στις μοριακές προσομοιώσεις σε μεγάλη και ευρεία κλίμακα. Η γενική συναρτησιακή έκφραση περιγράφεται από την παρακάτω σχέση :

$$U_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{n-6} \right] \quad (2.7.1)$$

ή στην περίπτωση $n=12$ του Lennard Jones 12-6 :

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.7.2)$$

Στις σχέσεις (2.7.1) και (2.7.2), συμβολίζεται με ε το βάθος του δυναμικού (ισχύς αλληλεπίδρασης), με σ η ακτίνα Van der Waals και με r_{ij} η απόσταση

που χωρίζει δύο σωματίδια i και j . Στις σχέσεις αυτές ο πρώτος όρος είναι ο ελκτικός ενώ ο δεύτερος ο απωστικός, η σύνθεση των οποίων για κάθε r εκφράζει την συνολική συμπεριφορά της δυναμικής ενέργειας του ζεύγους των μορίων.

Στην περίπτωση που το μοριακό σύστημα απαρτίζεται από σωματίδια διαφορετικού είδους a και b , οι τιμές ε και σ αντικαθίστανται από νέες σύμφωνα με τους συνδυαστικούς κανόνες Lorentz-Berthelot, προκύπτουν δηλαδή ως ο γεωμετρικός και αριθμητικός μέσος αντίστοιχα [9] :

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{aa}^{ij} \cdot \varepsilon_{bb}^{ij}} \quad (2.7.3)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_{aa}^{ij} + \sigma_{bb}^{ij}) \quad (2.7.4)$$

Εκτός των ανωτέρω κανόνων αναμείξεως υπάρχουν στην διεθνή βιβλιογραφία και άλλοι παρόμοιοι κανόνες διαφορετικοί αυτών οι οποίοι χρησιμοποιούνται εκάστοτε ανάλογα με την περίπτωση [9].

Κεφάλαιο 3

Τεχνικές Μοριακών Προσομοιώσεων

3.1 Εισαγωγή

Όπως έχει ήδη αναφερθεί ένας από τους τρόπους ώστε να μελετηθούν οι φυσικοχημικές ιδιότητες ενός υγρού μοριακού συστήματος N σωματιδίων είναι μέσω χρήσης υπολογιστικών τεχνικών προσομοιώσεως των συστημάτων. Οι τεχνικές αυτές ποικίλουν ανάλογα με το θεωρητικό πλαίσιο μέσα στο οποίο προσομοιώνεται ένα υγρό μοριακό σύστημα. Για παράδειγμα θα επιλεγθεί διαφορετική τεχνική μοριακής προσομοίωσης εφόσον το σύστημα περιγράφεται μέσω των εξισώσεων της κλασσικής θερμοδυναμικής (ή της

κλασικής μηχανικής), και διαφορετική εάν είναι ανάγκη να ληφθεί υπόψη η κβαντική συμπεριφορά.

Με βάση την διεθνή βιβλιογραφία οι συνηθέστερες τεχνικές μοριακής προσομοίωσης είναι η Monte Carlo (MC) και η Μοριακή Δυναμική (MD) την οποία και χρησιμοποιήσαμε στην παρούσα εργασία. Αξίζει να σημειωθεί ότι υπάρχει και πλήθος εξειδικεύσεων των δύο ανωτέρω κατηγοριών [9], κάποιες από τις οποίες ενδεικτικά αναφέρονται

3.2 Τεχνική Μοριακής Προσομοίωσης Monte Carlo

Η μέθοδος MC είναι μία μέθοδος με πιθανοτικό-στοχαστικό χαρακτήρα διότι η προσομοίωση ενός μοριακού συστήματος λαμβάνει χώρα μέσα από αλγοριθμικές διαδικασίες οι οποίες σχετίζονται με την θεωρία των πιθανοτήτων και κατανομών. Η γενική αρχή της MC τεχνικής είχε χρησιμοποιηθεί και επινοηθεί πρωτίστως στον υπολογισμό ολοκληρωμάτων [9]. Αρχικά μέσα από μία αλγοριθμική διαδικασία κατασκευάζεται μία μικροκατάσταση του μοριακού συστήματος, η οποία οφείλει να ικανοποιεί κάποια κριτήρια, και στην συνέχεια, προκειμένου να παραχθούν οι μεταγενέστερες διαδοχικές μικροαπεικονίσεις, χρησιμοποιείται ο γνωστός αλγόριθμος *Metropolis* [4] που οδηγεί την αρχική μικροαπεικόνιση ή την προηγούμενη γενικώς έτσι ώστε να προκύψει μία νέα. Εφόσον η νέα μικροαπεικόνιση ικανοποιεί κάποια ενεργειακά κριτήρια, για παράδειγμα εφόσον είναι ενεργειακά σε χαμηλότερη στάθμη και άρα εμφανίζει υψηλότερη σταθερότητα, τότε η μικροκατάσταση αυτή αποτελεί μία εξέλιξη της αρχικής. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται πολλές φορές μέχρι που τελικά το σύστημα οδηγείται στην θερμοδυναμική ισορροπία. Με την έννοια αυτή εννοούμε ότι επιτυγχάνεται ενεργειακό ελάχιστο του συστήματος το οποίο προφανώς δε σημαίνει ότι παραμένει σταθερό υπό την έννοια μίας συγκεκριμένης τιμής αλλά από τούδε και στο εξής οι επόμενες δημιουργούμενες μικροκαταστάσεις ενεργειακά διακυμαίνονται περίξ μίας μέσης τιμής. Λόγω του στοχαστικού της

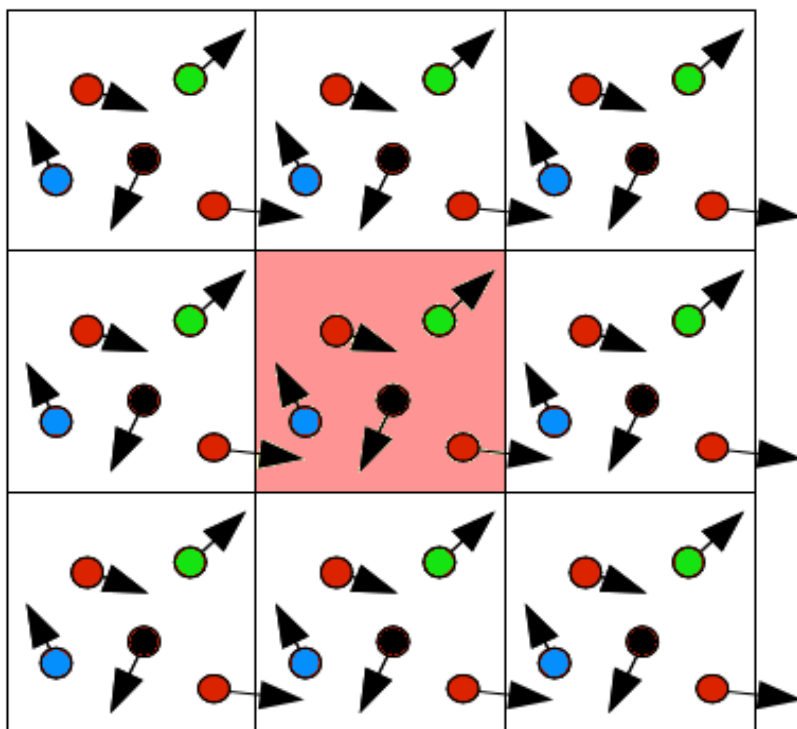
χαρακτήρα, η μέθοδος MC, δεν οδηγεί σε αποτελέσματα σε ότι αφορά στις δυναμικές ιδιότητες του μοριακού συστήματος, παρέχει όμως ικανοποιητική ακρίβεια για παράδειγμα σε προβλήματα αναζήτησης των μακροσκοπικών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων και της μέσης διαμοριακής δομής.

3.3 Τεχνική Μοριακής Δυναμικής (MD)

Στην τεχνική αυτή η λογική με την οποία προσεγγίζεται το πρόβλημα έχει καθαρά **ντετερμινιστικό** χαρακτήρα, δηλαδή εισάγονται στο υπολογιστικό σύστημα οι αρχικές συνθήκες αυτού (πχ P,V,T) και στην συνέχεια αφήνεται το σύστημα να αλληλεπιδράσει μέσω των διαμοριακών δυνάμεων των μορίων του και να εξελιχθεί χρονικά οδεύοντας προς την θερμοδυναμική του ισορροπία. Το βασικό πρόβλημα το οποίο επιχειρείται να προσεγγιστεί από τις τεχνικές μοριακής προσομοίωσης σε υπολογιστή είναι η υπερκέραση του προβλήματος των πολλών σωμάτων (many body problem) [21,9] το οποίο για ένα μοριακό σύστημα N σωματιδίων οδηγεί στην επίλυση ενός διαφορικού συστήματος πεπλεγμένων εξισώσεων κίνησης με βαθμούς ελευθερίας μεταφορικούς, περιστροφικούς και δονητικούς. Στην μοριακή δυναμική εφόσον είναι αδύνατη η αναλυτική επίλυση του προβλήματος (πρόβλεψη μοριακών τροχιών συναρτήσει του χρόνου) αντ'αυτού γίνεται μία προσπάθεια υπολογιστική μέσω προσεγγιστικών αριθμητικών τεχνικών επιλύσεως των διαφορικών εξισώσεων κινήσεως (μεταφορική, περιστροφική, δονητική) ώστε τελικά να παραχθούν οι τροχιές των σωματιδίων που απαρτίζουν το μοριακό σύστημα σε ένα διάστημα χρόνου ανά τακτά χρονικά βήματα Δt της τάξεως του fs (femto second). Οι αριθμητικές προσεγγίσεις γίνονται μέσω αλγορίθμων που υπολογίζουν την κίνηση των σωματιδίων ανά μικρά χρονικά βήματα. Προφανώς προϋπόθεση για την αριθμητική προσέγγιση αυτή είναι να υπάρχει λεπτομερής γνώση του τρόπου με τον οποίον αλληλεπιδρούν τα N σωματίδια (δυναμικό αλληλεπίδρασης).

Η τεχνική MD βασίζεται σε ορισμένες πολύ σημαντικές παραδοχές οι οποίες κάνουν εφικτές τις αριθμητικές προσεγγίσεις:

1. **Περιοδικές οριακές συνθήκες:** Στην τεχνική MD τα σωματίδια τοποθετούνται στο εσωτερικό μίας κυψελίδας. Η κυψελίδα δύναται να έχει διάφορα σχήματα όπως επί παραδείγματι ορθογώνιο παραλληλεπίπεδο, κύβος, πρίσμα ή ακόμη και σφαίρα. Στην παρούσα εργασία η κυψελίδα έχει κυβικό σχήμα. Η αλληλεπίδραση όμως των σωματιδίων με τα τοιχώματα κάνει το πρόβλημα της αριθμητικής επίλυσης πιο σύνθετο αφού υπεισέρχονται φαινόμενα επαφής με τα τοιχώματα. Σκοπός της χρήσης των περιοδικών οριακών συνθηκών είναι η αναπαράσταση ενός μοριακού συστήματος χωρίς την αλληλεπίδραση με τα τοιχώματα της κυψελίδας το οποίο εξασφαλίζει το θεωρητικά άπειρο μέγεθος του συστήματος. Για την αποφυγή των συγκρούσεων με τα τοιχώματα, η κυψελίδα περιβάλλεται από πανομοιότυπα ακριβή αντίγραφα του εαυτού της, με ίδιο αριθμό σωματιδίων, κατά τέτοιο τρόπο ώστε όταν ένα σωματίδιο τείνει να εξέλθει της κυψελίδας, εισέρχεται εκ νέου σε αυτήν από διεύθυνση αντιδιαμετρική της θέσεως εξόδου, έχοντας την ίδια ταχύτητα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.1.1. Με τον τρόπο αυτό τα σωματίδια δύνανται να κινούνται ανεμπόδιστα χωρίς την επίδραση των τοιχωμάτων όπως πράγματι θα συνέβαινε σε ένα μοριακό υγρό N σωματιδίων και επιπλέον ο αριθμός των σωματιδίων είναι σταθερός. Η διάσταση της κυβικής κυψελίδας είναι της τάξεως των δεκάδων ή εκατοντάδων Angstrom (\AA) ανάλογα με το μέγεθος του προς μελέτη μοριακού συστήματος. Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται μία οπτική αναπαράσταση των περιοδικών οριακών συνθηκών που χρησιμοποιούνται στην τεχνική MD.



Εικόνα 3.1.1 - Περιοδικές Οριακές συνθήκες Κυψελίδας σε δύο διαστάσεις. Κάθε κυψελίδα περιβάλλεται από ένα ακριβές αντίγραφο της.

2. **Ακτίνα αποκοπής:** Το μέγεθος του μοριακού συστήματος N σωματιδίων καθώς και ο τρόπος αλληλεπίδρασης αυτών καθορίζει ένα συγκεκριμένο απαιτούμενο υπολογιστικό χρόνο ο οποίος θα πρέπει να ελαχιστοποιηθεί όσο το δυνατόν, ώστε να καταστεί ο υπολογισμός δυνατός λαμβάνοντας πάντα υπόψη την υπολογιστική δυνατότητα και ταχύτητα του ηλεκτρονικού και υπολογιστικού συστήματος που διατίθεται καθώς επίσης και την μνήμη αυτού. Η ανάγκη για την μείωση του υπολογιστικού χρόνου είναι πολύ μεγάλη εάν λάβει κανείς υπόψη ότι οι μοριακές προσομοιώσεις τρέχουν για βδομάδες ή και μήνες. Ένας τρόπος για να μειωθεί ο όγκος των υπολογισμών είναι να ορισθεί μία ακτίνα αποκοπής που σχετίζεται με την ένταση της αλληλεπίδρασης του ζεύγους των μορίων συναρτήσει της αποστάσεως αυτών. Έτσι το κάθε σωματίδιο αλληλεπιδρά μόνο με εκείνα τα σωματίδια που βρίσκονται εντός της σφαιρικής ακτίνας αυτής (cutoff).

Προφανώς αυτή η παραδοχή οδηγεί σαφέστατα στην ύπαρξη υπολογιστικών ανακρίβειών (υπολογιστικό σφάλμα) , για την διόρθωση των οποίων χρησιμοποιούνται διάφοροι μέθοδοι μεταξύ των οποίων η διόρθωση ακτίνας αποκοπής καθώς επίσης διορθώσεις ηλεκτροστατικής δυναμικής ενέργειας μέσω της μεθόδου Ewald ή της τεχνικής “Πεδίο Δράσεως”(reaction field [9]), σύμφωνα με την οποία προστίθεται στο τελικό αποτέλεσμα ένας όρος που αφορά στην συνεισφορά των σωματιδίων που βρίσκονται εκτός της ακτίνας αποκοπής μέχρι το άπειρο.

3. **Συνθήκη πλησιέστερου ειδώλου:** Με βάση την πρώτη παραδοχή, ότι δηλαδή κάθε κυψελίδα περιβάλλεται από πανομοιότυπα αντίγραφα του εαυτού της, προκύπτει το πρόβλημα του τρόπου αλληλεπίδρασης ενός σωματιδίου στα όρια της κυψελίδας με σωματίδια εκτός αυτής. Για να υπάρχει πλήρης κάλυψη στον τρόπο αλληλεπίδρασης μεταξύ σωματιδίων που βρίσκονται κοντά στο κέντρο της κυψελίδας και αυτών που βρίσκονται μακριά από αυτό, λαμβάνονται ως εσωτερικά της ακτίνας αποκοπής και εκείνα τα σωματίδια τα οποία ανήκουν σε γειτονικές κυψελίδες.
4. **Συνθήκη άκαμπτου στερεού:** Κατά την ανάπτυξη του μοριακού συστήματος η κίνηση των σωματιδίων διακρίνεται σε δύο περιπτώσεις σε αυτή του κέντρου μάζας αυτού, καθώς επίσης και λόγω των εσωτερικών δονήσεων στις διάφορες κινήσεις των σωματιδίων εσωτερικά. Παρόλα αυτά στην περίπτωση των πολυατομικών μορίων στο αρχικό στάδιο διάδοσης των μοριακών προσομοιώσεων και λόγω των μικρών υπολογιστικών δυνατοτήτων τα μόρια αυτά είχαν θεωρηθεί στους υπολογισμούς ως άκαμπτα (rigid) και οι συντεταγμένες των επί μέρους ατόμων είναι τέτοιες που να αναπαριστούν το μόριο στην βασική του κατάσταση. Βέβαια τα τελευταία χρόνια η συνθήκη αυτή σχεδόν δεν λαμβάνει χώρα στις προσομοιώσεις καθώς διευρύνεται μέσω καταλλήλων αλγοριθμικών διαδικασιών και εσωτερικών

αλληλεπιδράσεων έτσι ώστε τα μόρια να θεωρούνται εύκαμπτα, όπως στην περίπτωση της παρούσης εργασίας.

3.4 Αλγόριθμοι Επίλυσης Κινηματικών Εξισώσεων

Η επίλυση του συστήματος των πεπλεγμένων διαφορικών εξισώσεων κίνησης είναι εφικτή μέσω προσεγγιστικών βηματικών αλγορίθμων. Στους αλγόριθμους αυτούς λαμβάνεται υπόψη ένα πολύ μικρό χρονικό βήμα της τάξεως 10^{-16} έως 10^{-14} s, τέτοιο ώστε να αντιστοιχεί σε πολύ μικρές κινήσεις των σωματιδίων που απαρτίζουν το μοριακό σύστημα. Επίσης η προσεγγιστική αυτή τεχνική οφείλει να είναι αποδοτική με την έννοια ότι δε θα πρέπει να καταναλώνει μεγάλους υπολογιστικούς πόρους και να δύναται να αποδώσει όσο το δυνατόν καλύτερα την πραγματική κίνηση των σωματιδίων.

Στην τεχνική MD χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον οι βηματικοί αλγόριθμοι Leap-frog και Verlet.

3.4.1 Ο βηματικός Αλγόριθμος Verlet

Στην Κλασική Μοριακή Δυναμική χρησιμοποιούνται οι νόμοι του Νεύτωνα για την επίλυση της μεταφορικής κίνησης των σωματιδίων. Η διαφορική εξίσωση κίνησης είναι ως γνωστόν:

$$-\vec{\nabla} U(r) = m \cdot \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} \quad (3.4.1.1)$$

Όπου U η δυναμική ενέργεια, m η μάζα και r το διάνυσμα θέσεως.

Στον αλγόριθμο Verlet προκειμένου να βρεθεί η θέση του σωματιδίου και η επιτάχυνση σε μία χρονική στιγμή $t+\delta t$ χρησιμοποιούνται οι θέσεις και οι ταχύτητες προγενέστερων χρονικών στιγμών t και $t-\delta t$, σύμφωνα με τις παρακάτω σχέσεις :

$$r(t+\delta t) = r(t) + u(t)\delta t + \frac{1}{2}a(t)\delta t^2 \quad (3.4.1.2)$$

$$r(t-\delta t)=r(t)-u(t)\delta t+\frac{1}{2}a(t)\delta t^2$$

(3.4.1.3)

Με άθροιση των (3.4.1.2) και (3.4.1.3) προκύπτει τελικά ότι :

$$r(t+\delta t)=2r(t)-r(t-\delta t)+a(t)\delta t^2$$

(3.4.1.4)

Ο αλγόριθμος Verlet έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα χρήσιμος καθώς έχει ελάχιστες απαιτήσεις σε ότι αφορά στην μνήμη του υπολογιστικού συστήματος. Μειονεκτεί στο ότι η ακρίβειά του εξαρτάται από το χρονικό βήμα δt .

3.4.2 Ο βηματικός Αλγόριθμος Leap Frog

Στον αλγόριθμο αυτό [9] γίνεται πρώτα υπολογισμός των ταχυτήτων σε χρόνο

$t+\frac{1}{2}\delta t$ και αυτές χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των θέσεων r των

σωματιδίων σε χρόνο $t+\delta t$. Έτσι οι ταχύτητες προηγούνται των θέσεων. Οι σχέσεις που περιγράφουν την αλγοριθμική διαδικασία είναι :

$$r(t+\delta t)=r(t)+u(t+\frac{1}{2}\delta t)\delta t$$

(3.4.2.1)

$$u(t+\frac{1}{2}\delta t)=u(t-\frac{1}{2}\delta t)+a(t)\delta t$$

(3.4.2.2)

Για τον υπολογισμό των ταχυτήτων στην χρονική στιγμή t γίνεται η προσέγγιση που ακολουθεί:

$$u(t)=\frac{1}{2}[u(t-\frac{1}{2}\delta t)+u(t+\frac{1}{2}\delta t)]$$

(3.4.2.3)

3.5 Χρήση Θερμοστάτη και Βαροστάτη κατά την διάρκεια Προσομοίωσης

Στις μοριακές προσομοιώσεις σε ηλεκτρονικό υπολογιστή πολλές φορές χρειάζεται κάποιες από τις μακροσκοπικές θερμοδυναμικές ιδιότητες να παραμείνουν σταθερές (αρχικές συνθήκες προσδιορισμού του Στατιστικού Μηχανικού Συνόλου). Από τις πλέον ευαίσθητες θερμοδυναμικές συνθήκες είναι αυτή της θερμοκρασίας και της πίεσεως οι οποίες ανάλογα του υπολογιστικού πειράματος επιβάλλεται να διατηρούνται σταθερές . Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας οι προσομοιώσεις έλαβαν χώρα στο Στατιστικό Σύνολο NPT (ισόθερμο-ισοβαρές) οπότε προφανώς η πίεση και η θερμοκρασία επιβάλλεται να παραμείνουν σταθερές. Η διατήρηση της πίεσης και της θερμοκρασίας σε σταθερή τιμή γίνεται με κατάλληλους αλγορίθμους που ονομάζονται Βαροστάτες και Θερμοστάτες αντίστοιχα. Σημαντικοί βαροστάτες είναι οι Langevin, Berendsen, Nose-Hoover [27], [28], ενώ σημαντικοί θερμοστάτες οι Evans, Langevin, Berendsen.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ο θερμοστάτης και βαροστάτης Nose-Hoover [27], [28].

Κεφάλαιο 4

Ιοντικά Υγρά

4.1 Γενικά

Η παρούσα εργασία έχει ως αντικείμενο την μελέτη των Φυσικοχημικών ιδιοτήτων ενός ιοντικού υγρού. Τα ιοντικά υγρά είναι μία σχετικά νέα περιοχή έρευνας που ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια έχει γνωρίσει μεγάλη εξέλιξη καθιστώντας τα ιδιαίτερα ενδιαφέροντα τόσο από πειραματικής όσο και από θεωρητικής-υπολογιστικής πλευράς.

Ως ιοντικό υγρό μπορούμε να θεωρήσουμε κάθε υγρό το οποίο αποτελείται από ιόντα. Υπό την έννοια αυτή θα μπορούσαμε να θεωρήσουμε το τήγμα ενός άλατος ως ιοντικό υγρό. Αυτό είναι μεν αληθές, συνηθίζεται όμως με βάση την διεθνή βιβλιογραφία ένας πιο ακριβής προσδιορισμός του τι είναι το ιοντικό υγρό, και συγκεκριμένα ως ιοντικό υγρό θεωρείται κάθε άλας το οποίο έχει σημείο τήξεως κάτω από τους 100 °C . Η συγκεκριμένη τιμή του σημείου τήξεως έχει επιλεγεί έτσι ώστε να περιλαμβάνει την μεγάλη πλειονότητα των ουσιών στις οποίες αναφερόμαστε και δεν ισχύει απόλυτα ως αριθμός. Ιδιαίτερα τα άλατα που τήκονται σε θερμοκρασίες κάτω από την θερμοκρασία δωματίου ονομάζονται “Ιοντικά Υγρά Θερμοκρασίας Δωματίου” (Room Temperature Ionic Liquids – RTILs).

Τα ιοντικά υγρά κατά την διάρκεια των τελευταίων 15 ετών μετέβησαν από απλή περιοχή ακαδημαϊκού ενδιαφέροντος σε εξειδικευμένο κλάδο υλικών με εφαρμογές σε όλο σχεδόν το φάσμα της χημικής βιομηχανίας. Παρόλα αυτά η αρχική τους παρατήρηση έχει γίνει ήδη από τον 19ο αιώνα

όπου και αναφέρεται σε δημοσιευμένες μελέτες, ο σχηματισμός ενός ερυθρού ελαίου το οποίο εμφανίζεται κατά την αντίδραση Friedel-Crafts [23], και βέβαια σε συναφείς εργασίες της ίδιας περιόδου αναφέρεται ότι τα απλά άλατα του αμμωνίου βρίσκονται σε υγρά φάση σε συνθήκες δωματίου, όπως για παράδειγμα το νιτρικό αιθυλαμμώνιο το οποίο τήκεται στους 12 ° C. Ο συνολικός αριθμός των δημοσιεύσεων περί ιοντικών υγρών σε επιστημονικά περιοδικά και οι αναφορές σε συνέδρια και συμπόσια για την περίοδο 1980-1989 ήταν μόλις 35 [22], αριθμός που εκτοξεύεται σε πάνω από 1000 για την δεκαετία μετά το 2000. Η αλματώδης αυτή ανάπτυξη του τομέως των ιοντικών υγρών έδωσε και τα πρώτα εξειδικευμένα επιστημονικά συνέδρια, όπως το Congress on Ionic Liquids στο Σαλτσμπουργκ της Αυστρίας, το 2005, και δύο χρόνια αργότερα στην Γιοκοχάμα της Ιαπωνίας.

Γίνεται λοιπόν αντιληπτό αφενός ότι πρόκειται για μία νέα περιοχή έρευνας και αφετέρου πρόκειται για έναν κλάδο που έχει γνωρίσει ταχεία ανάπτυξη και διάδοση σε όλες τις επιστημονικές κοινότητες.

4.2 Ιδιότητες Ιοντικών Υγρών

Τα Ιοντικά Υγρά έχουν ορισμένες πολύ ενδιαφέρουσες ιδιότητες που τα καθιστούν μοναδικά σε ότι αφορά στις τεχνολογικές εφαρμογές που αυτά δύνανται να έχουν. Πρωτού όμως αναφερθούμε αναλυτικά σε αυτές τις ιδιότητες θα πρέπει να γίνει κατανοητό ότι δεν υπάρχουν συγκεκριμένες ιδιότητες τις οποίες εμφανίζουν όλα τα ιοντικά υγρά, αλλά μάλλον ιδιότητες οι οποίες εμφανίζονται σε συγκεκριμένες κατηγορίες αυτών, και αυτό διότι με μία μικρή αλλαγή στην επιλογή του ζεύγους κατιόντος-ανιόντος μπορούν να συντεθούν πληθώρα από διαφορετικά ιοντικά υγρά με τεράστιο εύρος διαφορετικών και ρυθμίσιμων κατά βούληση ιδιοτήτων.

Πρώτα από όλα, τα ιοντικά υγρά έχουν εξαιρετικά μικρή πτητικότητα. Βέβαια καμία χημική ουσία δε θα μπορούσε να είναι απόλυτα μη πτητική αφού όπως έχει δημοσιευθεί [24] υπάρχουν ιοντικά υγρά με ανιχνεύσιμη τάση ατμών. Παρόλα αυτά θεωρείται ότι η τάση ατμών είναι μηδαμινή. Αυτή η ιδιότητα θεωρείται πολύ σημαντική καθώς μπορούν να έχουν μεγάλο εύρος χημικών

εφαρμογών χωρίς να μετατρέπονται σε ατμό. Σε συνδυασμό με την θερμική τους σταθερότητα, αποτελούν αξιόπιστες ουσίες για χημικές εφαρμογές.

Κατά δεύτερον, τα ιοντικά υγρά αποτελούν εξαιρετικούς διαλύτες, αφού μπορούν να σχεδιαστούν κατά τρόπο που να διαλύουν ένα μεγάλο εύρος ουσιών, είτε πολικών όπως επί παραδείγματι το νερό και οι αλκοόλες, είτε αρωματικών όπως το βενζόλιο, είτε πολυμερών ουσιών όπως η κυτταρίνη, ακόμη και αέρια όπως το διοξείδιο του άνθρακα και το διοξείδιο του θείου [25], [26]. Εάν επιπλέον ληφθεί και η χαμηλή τάση ατμών όπου αντίθετα με τους κοινούς οργανικούς διαλύτες πρακτικά δεν εξατμίζονται, γίνεται κατανοητό ότι αποτελούν ιδανικούς “πράσινους διαλύτες” αφού μπορούν να διαλύσουν τοξικές ουσίες και να τις εγκλωβίσουν στο εσωτερικό τους, μειώνοντας την ρύπανση (ατμοσφαιρική, υδροφόρος ορίζοντας κ.α.). Βέβαια αυτό προϋποθέτει να συντίθενται ιοντικά υγρά τα οποία είναι από την φύση τους μη τοξικά.

Κατά τρίτον, τα ιοντικά υγρά λόγω της ιοντικής τους φύσης εμφανίζουν υψηλή αγωγιμότητα, καθιστώντας τα κατάλληλη επιλογή για εφαρμογές συσσωρευτών, κυττάρων καυσίμου και άλλες ηλεκτροχημικές συσκευές. Επιπλέον μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως προωθητικά, καθώς και ως λιπαντικά [1] [2].

Τέλος μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην Αναλυτική Χημεία για την κατασκευή οργάνων, καταλυτών κ.α.

Οι παραπάνω ιδιότητες αποτελούν τα συγκριτικά πλεονεκτήματα των ιοντικών υγρών έναντι άλλων παραδοσιακών χημικών ουσιών, όμως το βασικό πλεονέκτημα τους είναι η θεωρητική ανεξάντλητη χημική τους ποικιλομορφία εξαιτίας της οποίας δύνανται να καλύψουν ένα τεράστιο εύρος εφαρμογών.

4.3 Χημική Ποικιλομορφία των Ιοντικών Υγρών

Με κατάλληλη επιλογή των κατιόντων και ανιόντων δύνανται να συντεθούν πάνω από 10^8 διαφορετικά ιοντικά υγρά. Αυτό συμβαίνει διότι μπορούν να

Παρά την τεράστια ποικιλία των εν δυνάμει εφαρμογών των ιοντικών υγρών, εν τούτοις δεν έχουν εμφανιστεί παρά ελάχιστες εφαρμογές τους με εμπορικό ενδιαφέρον. Ένας λόγος για αυτό θα μπορούσε να είναι το υψηλό τους κόστος. Χαρακτηριστικά αναφέρουμε ότι κοστολογούνταν περίπου στα 5000\$ ανά μισό κιλό (η τιμή αναφέρεται στο έτος 2004). Η τιμή αυτή αφορούσε στον πρώτο καιρό της χρήσης τους και αφορούσε στο κόστος παρασκευής για εργαστηριακές δοκιμές. Καθώς όμως οι διεργασίες βελτιώνονταν το κόστος ακολούθησε καθοδική πορεία και ειδικότερα όταν έγινε βιομηχανική παρασκευή των ιοντικών υγρών οι τιμές υποχώρησαν περίπου στις τιμές των κοινών διαλυτών. Επομένως παρά το ότι το κόστος σταμάτησε να είναι απαγορευτικό παρατηρήθηκε εκτενέστερη χρήση τους. Πιθανός λόγος για την μειωμένη διεύρυνση των τεχνολογικών εφαρμογών είναι η έλλειψη επαρκούς βιβλιογραφίας που να περιγράφει τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Ακόμη και σήμερα καταβάλλονται προσπάθειες για την εξακρίβωση τους, αλλά και την κατανόηση των εσωτερικών τους αλληλεπιδράσεων και δομών [32]. Η γνώση αυτή αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση ώστε να μπορέσουν να αναπτυχθούν εφαρμογές που θα αξιοποιούν την τεράστια ποικιλία ιδιοτήτων των ιοντικών υγρών. Όπως είναι λογικό θα ήταν αδύνατο να προσεγγίσουμε το θέμα μέσω πειραματικών τεχνικών αφού αυτό θα απαιτούσε τεράστιο όγκο πειραμάτων πράγμα που είναι και χρονοβόρο και οικονομικά ασύμφορο. Βέβαια σημαντικές πειραματικές δουλείες [10], [11] έχουν ήδη γίνει στην κατεύθυνση αυτή, όμως προφανώς είναι πιο προσιτό να εξετασθούν όλα τα δεδομένα μέσω προσομοιώσεων μοριακών συστημάτων. Το βασικό πλεονέκτημα είναι ότι μπορούμε να δούμε περιοχές πιέσεων και θερμοκρασιών που θα ήταν δύσκολο ή και ανέφικτο μέσω πειραματικών τεχνικών. Επίσης μέσω μίας προσομοίωσης θα μπορούσαμε να βρούμε ιοντικά υγρά που δεν έχουμε ακόμη συνθέσει στο εργαστήριο.

Ήδη πολλοί ερευνητές έχουν προσπαθήσει να επιλύσουν το πρόβλημα της μελέτης των φυσικοχημικών ιδιοτήτων.

ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 5

Χρησιμοποιούμενα Προγράμματα και Δυναμικά Αλληλεπίδρασης

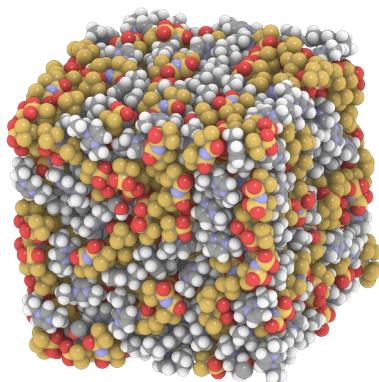
5.1 Γενικά

Για την προσομοίωση των μοριακών συστημάτων που έλαβε χώρα στα πλαίσια της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα Μοριακής Δυναμικής DL_POLY [12] στην έκδοση 2.2 . Η επεξεργασία του συνόλου των αποτελεσμάτων έγινε μέσω κώδικα που γράφτηκε σε προγραμματιστική γλώσσα FORTRAN 90 . Για την κατασκευή των αρχικών κυψελίδων προσομοίωσης χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα PACKMOL [13] και επιπλέον έγινε χρήση του προγράμματος POLYANA [14] για την επαλήθευση ορισμένων αποτελεσμάτων. Οι μοριακές προσομοιώσεις έλαβαν χώρα στο Υπολογιστικό Κέντρο του Πανεπιστημίου Αθηνών, και επιπλέον στους υπολογιστές του Εργαστηρίου Φυσικοχημείας του Τμήματος Χημείας του ΕΚΠΑ.

5.2 Αρχικές Κυψελίδες

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, για την κατασκευή της αρχικής διαμόρφωσης του μοριακού συστήματος έγινε χρήση του προγράμματος PACKMOL [13]. Στο πρόγραμμα αυτό γίνεται αρχικά σχεδιασμός του εκάστοτε μορίου στην βασική του μορφή σε αρχείο .pdb [29] και κατόπιν με χρήση κατάλληλου αλγορίθμου, αυτό περιστρέφεται και μεταφέρεται κατά τυχαίο στοχαστικό τρόπο μέσα στις διαστάσεις της κυβικής κυψελίδας σε ανηγμένες μονάδες. Οι διαστάσεις αυτές

επιλέχθηκαν ώστε να αντιπροσωπεύουν τις τιμές πυκνότητας του αντίστοιχου μοριακού συστήματος στις αντίστοιχες συνθήκες πίεσης P και θερμοκρασίας T διαθέσιμες με βάση την διεθνή βιβλιογραφία [15], [16]. Κατά την τοποθέτηση των μορίων εντός της κυψελίδας γίνεται έλεγχος ώστε αυτά να βρίσκονται σε μεταξύ τους απόσταση τουλάχιστον 3 Å . Επιπλέον, προκειμένου να ικανοποιούνται οι περιοδικές συνθήκες, η κυψελίδα ελήφθη με ακμή 3 Å επιπλέον της θεωρητικά υπολογιζόμενης, έτσι ώστε να εξασφαλιστεί ότι τα μόρια τα οποία βρίσκονται στις επιφάνειες της κυψελίδας και κατά κανόνα είναι δυνατόν να εξέρχονται από τον χώρο αυτής προς τις γειτονικές κυψελίδες, να επανέρχονται από την απέναντι ακριβώς πλευρά τους ερχόμενα σε μη απαγορευτικές αποστάσεις με τα πλησιέστερα μόρια αυτών (λιγότερο των 3 Å). Αυτή η επιπρόσθεση των κυψελίδων αίρεται στην κανονική απόσταση σταδιακά ώστε ο αντιστοιχούν όγκος να εκφράζει αυτόν του πειράματος. Στην Εικόνα 5.2.1 απεικονίζεται η αρχική κυψελίδα του καθαρού Ιοντικού Υγρού $\text{Emim}^+ \text{Tf2N}^-$:



Εικόνα 5.2.1 - Αρχική Κυψελίδα με το καθαρό Ιοντικό Υγρό όπως αυτή σχεδιάστηκε.

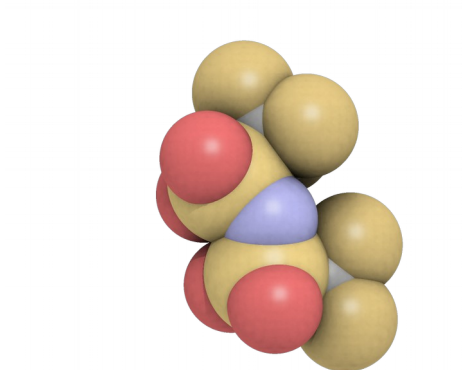
5.3 Μελετούμενα Μοριακά Συστήματα – Δυναμικά (Force Fields)

Με βάση την πειραματική εργασία του Fayer [31] τα συστήματα που προσομοιώθηκαν είναι :

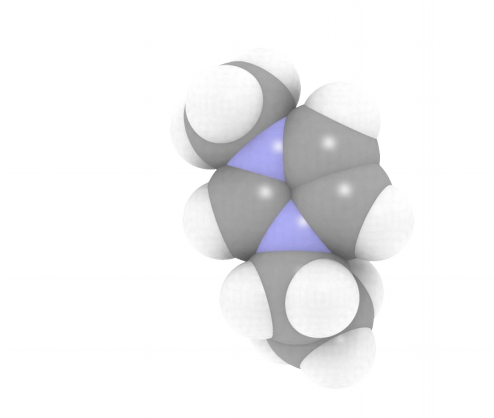
- Καθαρό Ιοντικό Υγρό $\text{Emim}^+ \text{Tf}_2\text{N}^-$ σε θερμοκρασία 298K και πίεση 1atm. Το σύστημα αποτελείται από 250 κατιόντα και 250 ανιόντα.
- Μείγμα Ιοντικού Υγρού $\text{Emim}^+ \text{Tf}_2\text{N}^-$ με ύδωρ(H_2O) σε αναλογία μορίων 20:1 αντίστοιχα, και σε θερμοκρασία 298K και πίεση 1atm. Το σύστημα αποτελείται από 238 κατιόντα, 238 ανιόντα και 12 μόρια νερού. Η αναλογία είναι αντίστοιχη με αυτήν του πειράματος [31].
- Μείγμα Ιοντικού Υγρού $\text{Emim}^+ \text{Tf}_2\text{N}^-$ με Μεθανόλη(MeOH) σε αναλογία μορίων 20:1 αντίστοιχα, και σε θερμοκρασία 298K και πίεση 1atm. Το σύστημα αποτελείται από 238 κατιόντα, 238 ανιόντα και 12 μόρια μεθανόλης. Η αναλογία είναι αντίστοιχη με αυτήν του πειράματος [31].
- Μείγμα Ιοντικού Υγρού $\text{Emim}^+ \text{Tf}_2\text{N}^-$ με Εθανόλη(EtOH) σε αναλογία μορίων 20:1 αντίστοιχα, και σε θερμοκρασία 298K και πίεση 1atm. Το σύστημα αποτελείται από 238 κατιόντα, 238 ανιόντα και 12 μόρια εθανόλης. Η αναλογία είναι αντίστοιχη με αυτήν του πειράματος [31].

Όλα τα μελετούμενα μοριακά συστήματα προσομοιώθηκαν αρχικά σε σύνολο NVT έτσι ώστε να εξισορροπήσουν. Οι προσομοιώσεις αυτές ήταν διάρκειας 0,1ns . Στην συνέχεια ελήφθησαν οι τελικές διαμορφώσεις στο πέρας των προσομοιώσεων αυτών ως αρχικές διαμορφώσεις νέων προσομοιώσεων σε σύνολο NPT με 10^7 βήματα διάρκειας 0,005ps το καθένα ώστε ο συνολικός χρόνος προσομοίωσης να προκύψει στα 5ns.

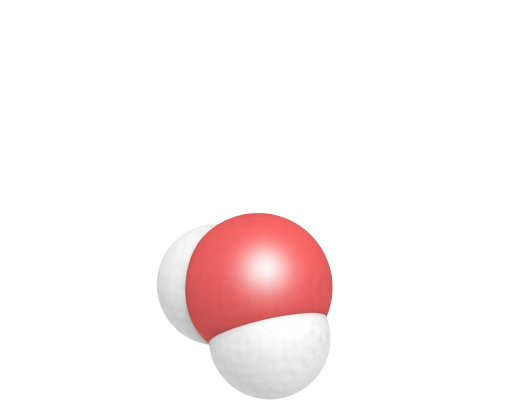
Τα μελετούμενα μόρια παρουσιάζονται στις εικόνες 5.3.1-5.3.5 :



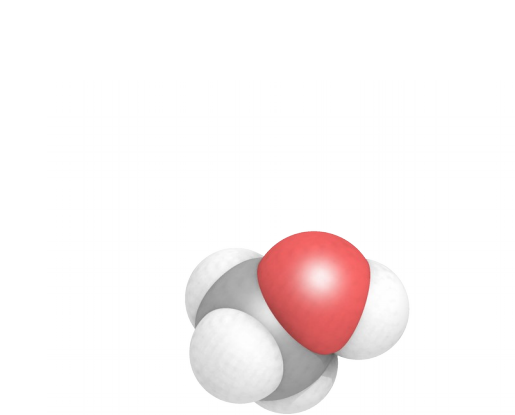
Εικόνα 5.3.1 - Το ανιόν Tf₂N⁻ του προς μελέτη ιοντικού υγρού.



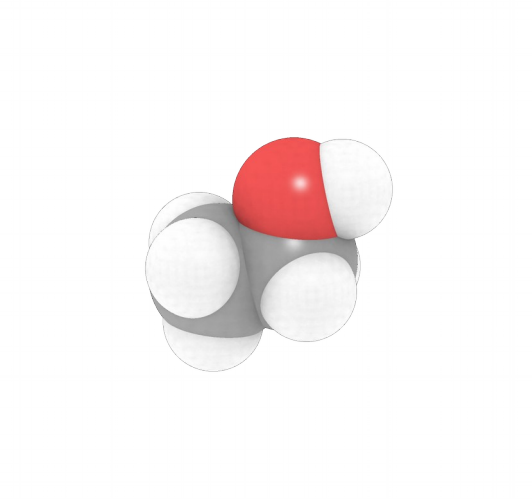
Εικόνα 5.3.2 - Το κατιόν Emim⁺ του προς μελέτη ιοντικού υγρού.



Εικόνα 5.3.3 - Το μόριο του ύδατος.



Εικόνα 5.3.4 - Το μόριο της μεθανόλης



Εικόνα 5.3.5 - Το μόριο της Αιθανόλης.

Εκτός των άλλων, απαραίτητη προϋπόθεση ώστε να είναι μία μοριακή προσομοίωση όσο το δυνατόν ακριβέστερη, αποτελεί η ορθή επιλογή και χρήση του δυναμικού με το οποίο αλληλεπιδρούν τα προς μελέτη μόρια. Σε ότι αφορά στο υπό μελέτη Ιοντικό Υγρό το δυναμικό που χρησιμοποιείται εκτενώς με βάση την διεθνή βιβλιογραφία(Σχέση 2.5.1) είναι εκείνο που παρουσιάζεται στην εργασία του Van-Oanh [17], [30], το οποίο είναι ένα δυναμικό μορφής εύκαμπτου μορίου αλληλεπίδρασης “άτομο-άτομο”. Για το ύδωρ χρησιμοποιήθηκε το δυναμικό άκαμπτου μορίου SPC/E του Berendsen [18] , και για την μεθανόλη και την αιθανόλη το δυναμικό ενοποιημένου ατόμου του Chen [19].

Αναλυτικότερα σε ότι αφορά στο ιοντικό υγρό παρατίθενται πίνακες με όλες τις τιμές των παραμέτρων που σχετίζονται με τα δυναμικά αλληλεπίδρασης αυτών. Οι Εικόνες 5.3.6 και 5.3.7 παρουσιάζουν τις ονομασίες των ατόμων που χρησιμοποιούνται στους πίνακες. Όμως για λόγους συντομίας και επειδή πολλά από αυτά τα άτομα θεωρούνται ισοδύναμα ως προς τις συνεισφορές τους στη δυναμική ενέργεια χρησιμοποιείται η παρακάτω αντιστοίχιση:

CPH1 = C4 C5

CPH2 = C2

NR1 = N1 N3

HR3 = H3 H2

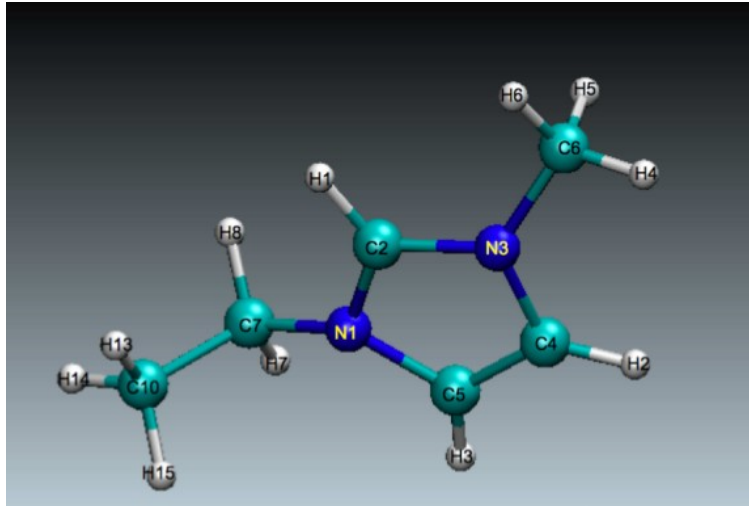
HR1 = H1

CN7B = C6 C7

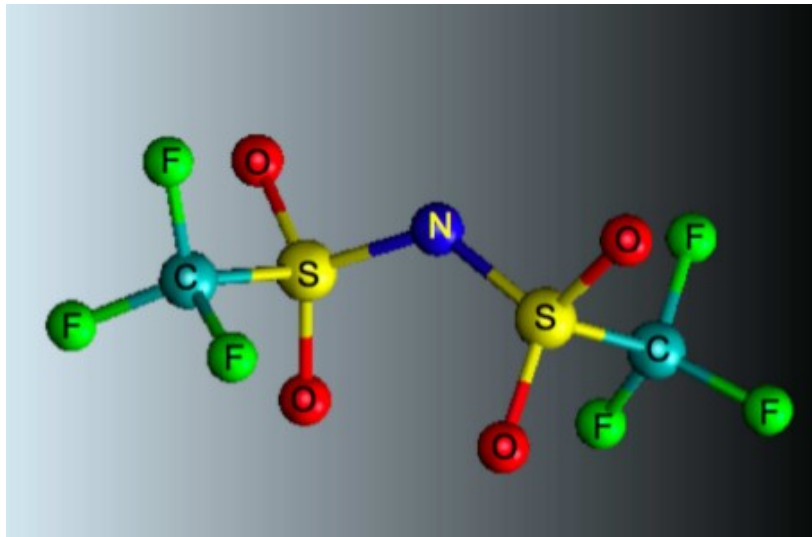
HN7 = H4 H5 H6 H7 H8 H13 H14 H15

CT3 = C10

Τα σύμβολα που αναγράφονται παραπάνω έχουν προέλθει από το δυναμικό του προγράμματος CHARMM [20] και παρέχουν πληροφορίες σχετικά με το είδος των δεσμών που σχηματίζουν τα άτομα.



Εικόνα 5.3.6 - Ονοματοδοσία στο ιόν Emim.



Εικόνα 5.3.7 - Ονοματοδοσία στο ιόν Tf2N.

Δυναμικά αλληλεπίδρασης για το ιόν [Emim⁺]:

- Δυναμικό δεσμών:

$$U = k_b (r_{ij} - r_0)^2$$

Πίνακας 5.3.1 - Δυναμικό δεσμών Emim

Bond type	r_0 (Å)	k_b (kcal mol ⁻¹ Å ⁻²)	k_b (kJ mol ⁻¹ Å ⁻²)	$2k_b$ (kJ mol ⁻¹ Å ⁻²)
CN7B-NR1	1.4762	220	920.48	1840.96
CPH1-NR1	1.3819	400	1673.6	3347.2
CPH2-NR1	1.3366	400	1673.6	3347.2
CPH1-CPH1	1.361	410	1715.44	3430.88
CPH2-HR1	1.0779	340	1422.56	2845.12
CPH1-HR3	1.0775	365	1527.16	3054.32
CN7B-HN7	1.0899	309	1292.856	2585.712
CT3-HN7	1.0935	322	1347.248	2694.496
CN7B-CT3	1.5308	200	836.8	1673.6

Η τρίτη στήλη στον παραπάνω πίνακα προστέθηκε διότι η μαθηματική έκφραση του παραπάνω δυναμικού δεν έχει τον όρο $\frac{1}{2}$ όπως πρέπει με βάση τον πίνακα 4.7 στην σελίδα 111 του εγχειριδίου του DL_POLY [12].

- Δυναμικό γωνίας κάμψεως τριών ατόμων:

$$U(\theta_{ijk}) = k_a \cdot (\theta_{ijk} - \theta_0)^2$$

Πίνακας 5.3.2 - Δυναμικό γωνίας Emim

Angle type	θ_0 (deg)	k_a (kcal mol ⁻¹ rad ⁻²)	k_a (kJ mol ⁻¹ rad ⁻²)	$2k_a$ (kJ mol ⁻¹ rad ⁻²)
CPH1-NR1-CPH2	108.25	130	543.92	1087.84
HN7-CN7B-NR1	109.41	30	125.52	251.04
HR1-CPH2-NR1	125.44	25	104.6	209.2
NR1-CPH1-CPH1	107.28	130	543.92	1087.84
NR1-CPH2-NR1	109.11	130	543.92	1087.84
HR3-CPH1-CPH1	130.74	25	104.6	209.2
NR1-CPH1-HR3	122.04	25	104.6	209.2
HN7-CN7B-HN7	108.44	35.5	148.532	297.064
HN7-CT3-HN7	107.24	35.5	148.532	297.064
CN7B-NR1-CPH2	125.75	130	543.92	1087.84
CN7B-NR1-CPH1	125.67	130	543.92	1087.84
CT3-CN7B-NR1	112.34	140	585.76	1171.52
HN7B-CN7B-CT3	111.68	33.4	139.7456	279.4912
HN7B-CT3-CN7B	109.13	33.4	139.7456	279.4912

Και εδώ, προσθέσαμε μία τρίτη στήλη στον παραπάνω πίνακα διότι η μαθηματική έκφραση του δυναμικού που περιγράφει τις γωνίες δεν έχει τον όρο $\frac{1}{2}$ όπως θα έπρεπε με βάση τον πίνακα 4.8 στην σελίδα 113 του εγχειριδίου του DL_POLY [12].

- Δυναμικό δίδρων γωνιών:

$$U(\varphi_{ijkl}) = A_1 [1 + \cos(n\varphi_{ijkl} - \delta)]$$

Πίνακας 5.3.3 - Δυναμικό δίδρων γωνιών Emim

Δίδρω γωνία	A_1 (kcal mol ⁻¹)	A_1 (kJ mol ⁻¹)	δ (deg)	n
CPH2-NR1-CPH1-CPH1	14	58.576	180	2
NR1-CPH1-CPH1-NR1	14	58.576	180	2
NR1-CPH2-NR1-CPH1	14	58.576	180	2
HR1-CPH2-NR1-CPH1	3	12.552	180	2
HR3-CPH1-CPH1-HR3	2	8.368	180	2
CPH1-CPH1-NR1-CN7B	0	0	0	1
HR3-CPH1-NR1-CPH2	3	12.552	180	2
NR1-CPH1-CPH1-HR3	3	12.552	180	2
NR1-CPH2-NR1-CN7B	0	0	180	2
HR1-CPH2-NR1-CN7B	0	0	180	2
HR3-CPH1-NR1-CN7B	0	0	180	2
CPH2-NR1-CN7B-HN7	0.195	0.81588	180	2
CPH1-NR1-CN7B-HN7	0	0	0	3
CPH2-NR1-CN7B-CT3	0.1	0.4184	180	3
CPH1-NR1-CN7B-CT3	0.2	0.8368	0	4
NR1-CN7B-CT3-HN7	0	0	0	3
HN7-CN7B-CT3-HN7	0.195	0.81588	0	3

- Δυναμικό καταχρηστικών (improper) δίδρων γωνιών:

$$U(\psi_{ijkl}) = A \cdot (\psi_{ijkl} - \psi_0)^2$$

Πίνακας 5.3.4 - Δυναμικό καταχρηστικών διέδρων Emim

improper διέδρη	A (kcal mol ⁻¹)	A (kJ mol ⁻¹)	ψ ₀ (deg)
CPH2-NR1-NR1-HR1	0.5	2.092	0
NR1-CPH1-CPH2-CN7B	0.6	2.5104	0
CPH1-CPH1-NR1-HR3	0.5	2.092	0

Παραθέτουμε έναν τον Πίνακα 5 με σχετικές πληροφορίες που αναφέρονται στην μάζα, στο μερικό φορτίο και τις παραμέτρους (LJ 12-6) ε και σ των επί μέρους ατόμων που στοιχειοθετούν το ιόν Emim⁺:

- Δυναμικό Lennard-Jones:

$$U(r_{ij}) = 4 \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

Πίνακας 5.3.5 - Δυναμικά Lennard Jones Emim

Σύμβολο	Ατομικός Αριθμός	m (g mol ⁻¹)	ε (kJ mol ⁻¹)	σ (Å)	q (e)
C5	6	12.0112	0.05	3.207	-0.134873
C4	6	12.0112	0.05	3.207	-0.147177
C2	6	12.0112	0.05	3.207	-0.091215
N1	7	14.0064	0.2	3.296	0.059417
H3	1	1.008	0.0078	2.616	0.220374
H2	1	1.008	0.0078	2.616	0.209995
H1	1	1.008	0.046	1.604	0.218877
N3	7	14.0064	0.2	3.296	0.193715
C6	6	12.0112	0.02	4.054	-0.25084
H4	1	1.008	0.022	2.352	0.145165
H5	1	1.008	0.022	2.352	0.145165
H6	1	1.008	0.022	2.352	0.145165
C7	6	12.0112	0.02	4.054	0.103944
H7	1	1.008	0.022	2.352	0.05555
H8	1	1.008	0.022	2.352	0.05555
C10	6	12.0112	0.055	3.875	-0.104555
H13	1	1.008	0.022	2.352	0.058581
H14	1	1.008	0.022	2.352	0.058581
H15	1	1.008	0.022	2.352	0.058581

Δυναμικά αλληλεπίδρασης για το ιόν [Tf₂N]⁺:

- Δυναμικό δεσμών:

$$U(r_{ij}) = \frac{k_b}{2} \cdot (r_{ij} - r_0)^2$$

Πίνακας 5.3.6 - Δυναμικό δεσμών Tf2N

Bond type	r_0 (Å)	k_b (kJ mol ⁻¹ Å ⁻²)
C-F	1.323	3698
C-S	1.818	1950
S-O	1.442	5331
N-S	1.57	3137

- Δυναμικό γωνίας κάμψεως τριών ατόμων:

$$u(\theta_{ijk}) = \frac{k_a}{2} \cdot (\theta_{ijk} - \theta_0)^2$$

Πίνακας 5.3.7 - Δυναμικό γωνίας Tf2N

Angle Type	θ_0 (deg)	k_a (kJ mol ⁻¹ rad ⁻²)
F-C-F	107.1	781
S-C-F	111.8	694
C-S-O	102.6	870
O-S-O	118.5	969
O-S-N	113.6	789
C-S-N	100.2	764
S-N-S	125.6	671

- Δυναμικό διεδρων γωνιών

$$U(\varphi_{ijk}) = \frac{1}{2} \cdot (A_1(1 + \cos(\varphi_{ijk})) + A_2(1 - \cos(2\varphi_{ijk})) + A_3(1 + \cos(3\varphi_{ijk})))$$

Πίνακας 5.3.8 - Δυναμικό διεδρων γωνιών Tf2N

Διεδρη γωνία	A_1 (kJ mol ⁻¹)	A_2 (kJ mol ⁻¹)	A_3 (kJ mol ⁻¹)
F-C-S-O	0	0	1.451
S-N-S-O	0	0	-0.015
F-C-S-N	0	0	1.322
S-N-S-C	32.773	-10.42	-3.195

- Δυναμικό Lennard-Jones

$$U(r_{ij}) = 4 \varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4 \pi \varepsilon_0 r_{ij}}$$

Πίνακας 5.3.9 - Δυναμικό Lennard Jones Tf2N

Σύμβολο	Ατομικός Αριθμός	m (g mol ⁻¹)	ε (kJ mol ⁻¹)	σ (Å)	q (e)
C	6	12.0107	0.27614	3.5	0.35
F	9	18.9984	0.22175	2.95	-0.16
S	16	32.065	1.046	3.55	1.02
O	8	15.9994	0.87864	2.96	-0.53
N	7	14.0067	0.71128	3.25	-0.66

Δυναμικά αλληλεπίδρασης για το ύδωρ (H₂O):

Για τις προσομοιώσεις με ύδωρ χρησιμοποιήθηκε το δυναμικό SPC/E [18]. Στους πίνακες που ακολουθούν αναγράφονται οι τιμές των παραμέτρων του δυναμικού που χρησιμοποιήθηκαν.

Πίνακας 5.3 10 - Δυναμικό SPC/E για το ύδωρ

SPC/E	σ (Å)	ε (kJ/mol)	r _{OH} (Å)	q _O (e)	q _H (e)	θ°	k _θ (J)
	3.166	0.65	1	-0.8476	0.4238	109.47	460.548

Δυναμικά αλληλεπίδρασης για την Μεθανόλη (CH₃OH) :

Για τις προσομοιώσεις με Μεθανόλη χρησιμοποιήθηκε το δυναμικό που έχουμε ήδη αναφέρει σε προηγούμενη παράγραφο [19]. Στους πίνακες που ακολουθούν αναγράφονται οι τιμές των παραμέτρων του δυναμικού που χρησιμοποιήθηκαν.

Πίνακας 5.3.11 - Δυναμικό UA-TRAPPE για την μεθανόλη

Ψευδοάτομο	ϵ/k_B (K)	σ (Å)	q (e)
CH ₃	98	3,75	0,265
O	93	3,02	-0,7
H	0	0	0,435

Το μήκος δεσμού CH₃ και O είναι σταθερό στα 1,43 Å ενώ το μήκος δεσμού O και H στο υδροξύλιο είναι σταθερό στα 0,945 Å. Επίσης υπάρχει δυναμικό

γωνίας με $\theta=108,5^\circ$ και $\frac{k_\theta}{k_B}=55400 \frac{K}{rad^2}$.

Δυναμικά αλληλεπίδρασης για την Αιθανόλη (CH₃CH₂OH) :

Για τις προσομοιώσεις με Αιθανόλη χρησιμοποιήθηκε το δυναμικό που έχουμε ήδη αναφέρει σε προηγούμενη παράγραφο [19]. Στους πίνακες που ακολουθούν αναγράφονται οι τιμές των παραμέτρων του δυναμικού που χρησιμοποιήθηκαν.

Πίνακας 5.3.12 - Δυναμικό UA-TRAPPE για την αιθανόλη

Ψευδοάτομο	ϵ/k_B (K)	σ (Å)	q (e)
CH ₃	98	3,75	0,265
CH ₂	46	3,95	0,265
O	93	3,02	-0,7
H	0	0	0,435

Το μήκος δεσμού CH₃ και CH₂ είναι σταθερό στα 1,54 Å , το μήκος δεσμού CH₂ και O είναι σταθερό στα 1,43 Å ενώ το μήκος δεσμού O και H στο υδροξύλιο είναι σταθερό στα 0,945 Å. Επίσης υπάρχει δυναμικό γωνίας με

CH₃ – CH₂ – O $\theta=109,5^\circ$ και $\frac{k_\theta}{k_B}=50400 \frac{K}{rad^2}$. Επίσης η γωνία CH₂ - O - H

$\theta=108,5^\circ$ και $\frac{k_\theta}{k_B}=55400 \frac{K}{rad^2}$.

Τέλος για την δίδερη γωνία ισχύουν :

Πίνακας 5.3.13 - Δυναμικό δίδερης γωνίας αιθανόλης

c_0/k_B (K)	c_1/k_B (K)	c_2/k_B (K)	c_3/k_B (K)
0	209,82	-29,17	187,93

Κεφάλαιο 6

Παράθεση Αποτελεσμάτων

6.1 Γενικά

Τα μελετούμενα μοριακά συστήματα μελετώνται καταρχήν ως προς τις θερμοδυναμικές ιδιότητες, και τις ιδιότητες μέσης διαμοριακής δομής και συγκεκριμένα με χρήση των ειδικών συναρτήσεων ακτινικής κατανομής $G(r)$. Από τις συναρτήσεις αυτές και με χρήση της Στατιστικής Μηχανικής είναι εφικτό να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με την μέση διάταξη των μορίων στον χώρο και μπορούμε έτσι έμμεσα να εξασφαλίσουμε μία ερμηνεία των ιδιοτήτων του μοριακού συστήματος. Επίσης μέσω αυτών των συναρτήσεων είναι δυνατόν να εντοπίσουμε τους δεσμούς υδρογόνου, που ιδιαίτερα στην περίπτωση των ιοντικών υγρών, αποτελούν και την βασική αιτία ώστε να υπάρχει η υγρά φάση. Επίσης είναι δυνατόν να υπολογιστεί ο μέσος αριθμός σύνταξης $N(r)$ με άλλες γειτονικές ομάδες είτε του ίδιου ατόμου είτε διαφορετικών ομάδων ατόμων.

Όπως αναφέραμε παραπάνω, τα διάφορα τεχνικά στοιχεία που αναφέρονται στις MD προσομοιώσεις οδηγούν στην εξαγωγή

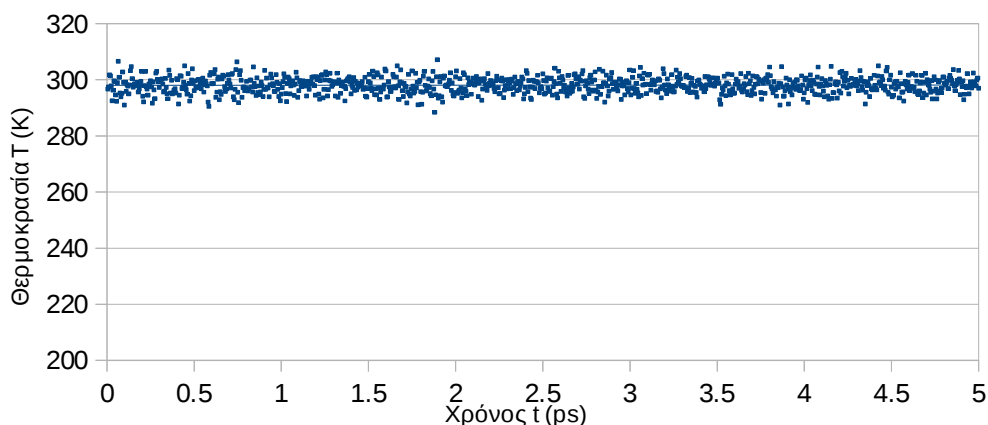
θερμοδυναμικών αποτελεσμάτων. Το ότι οι προσομοιώσεις έχουν εκτελεστεί στο στατιστικό μηχανικό σύνολο NPT ζητούμενο είναι εκ των πραγμάτων οι υπολογισθείσες πυκνότητες των μοριακών συστημάτων. Τα αποτελέσματα των πυκνοτήτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1 σε αντιπαράθεση με αντίστοιχα πειραματικά και για τα τέσσερα συστήματα. Όπως φαίνεται οι προσομοιώσεις οδηγούν σε ασφαλή συμπεράσματα-αποτελέσματα της πυκνότητας. Επιπλέον ενδεικτικά αναφέρουμε την χρονική εξέλιξη των βασικών θερμοδυναμικών μεταβλητών, ειδικά των μέσων τιμών αυτών, οι οποίες από ότι φαίνεται στο παράθυρο χρόνου της προσομοίωσης από όπου έχουν εξαχθεί όλα τα αποτελέσματα, παρουσιάζουν μικρές διακυμάνσεις περίξ μιας μέσης τιμής. Αυτό αποδεικνύει ότι τα συστήματα μας χαρακτηριστικά βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία και η δε τάση αποκλίσεως των μέσων τιμών (drift) είναι στο τρίτο με τέταρτο δεκαδικό ψηφίο, που είναι επιτρεπτή για τέτοιου είδους υπολογισμούς.

Τα ανωτέρω παρουσιάζονται στον πίνακα 6.1 και στα σχήματα 6.1.1 έως 6.1.4 .

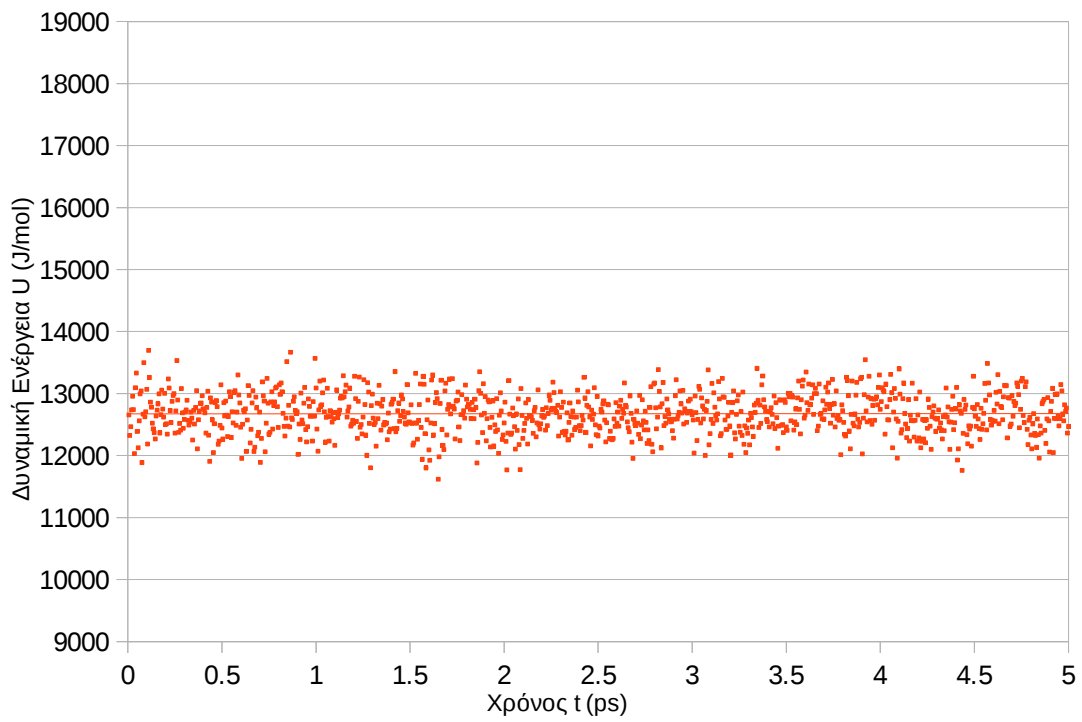
Πίνακας 6.1

	Μέση Θερμοκρασία <T> (K)	Μέση Δυναμική ενέργεια <U> (J/mol)	Μέσος Όγκος V (Å ³)	Μέση Πυκνότητα <ρ> (g/mL)	Πυκνότητα Πειραματική (g/mL)	Μέση πίεση <P> (atm)
Καθαρό Ιοντικό Υγρό Emim ⁺ Tf2N ⁻	298.06	12672	108725.3	1.494	1.501	0.0482
Μείγμα Ιοντικού Υγρού Με ύδωρ(H ₂ O)	298.29	9949.9	103997	1.491	-	0.0445
Μείγμα Ιοντικού Υγρού Με Μεθανόλη(MeOH)	298.01	5409.1	103827.9	1.496	-	0.0307
Μείγμα Ιοντικού Υγρού Με Αιθανόλη(EtOH)	298.01	5527	104448	1.489	1.511	0.038

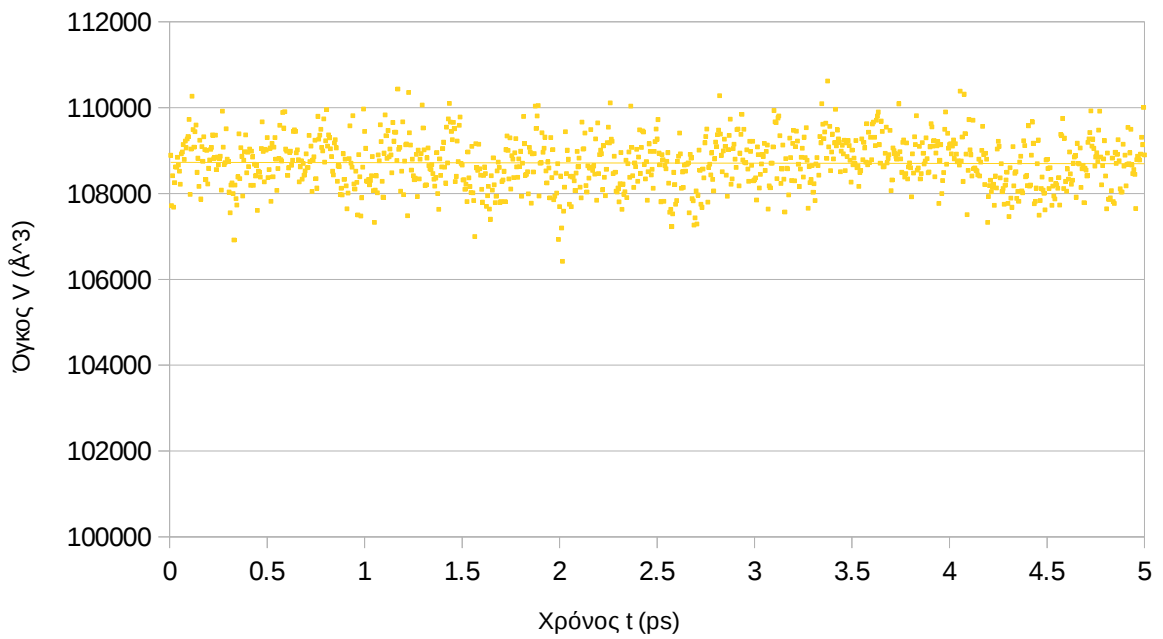
Μέσες τιμές Θερμοδυναμικών Μεγεθών για τις προσομοιώσεις των τεσσάρων συστημάτων και αντίστοιχες πειραματικές τιμές πυκνότητας [15,16].



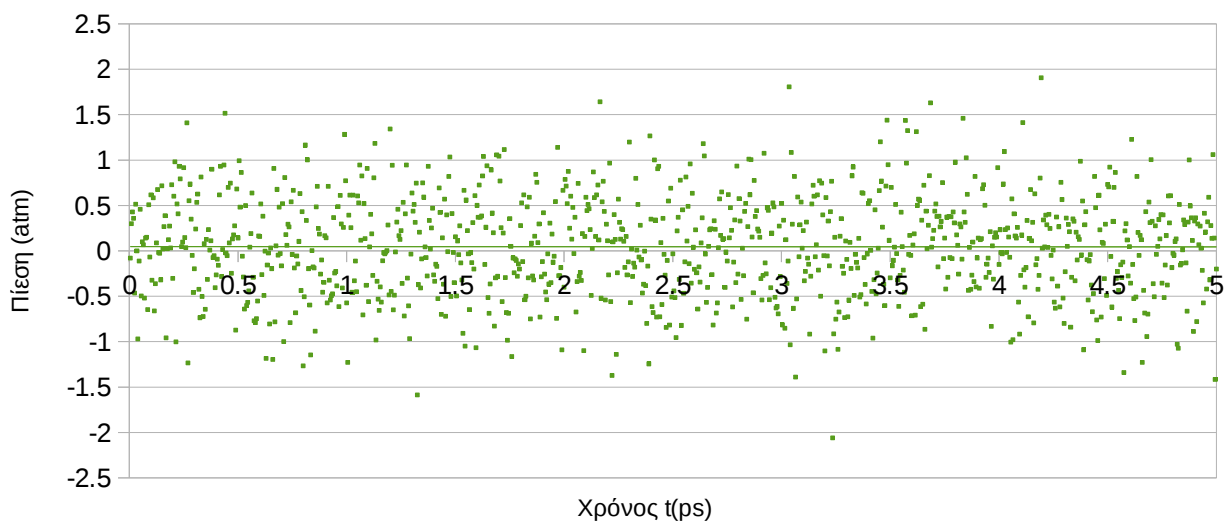
Σχήμα 6.1.1 - Μέση τιμή Θερμοκρασίας στην προσομοίωση του καθαρού Ιοντικού υγρού



Σχήμα 6.1.2 – Μέση τιμή Δυναμικής Ενέργειας σε συνάρτηση με τον χρόνο .



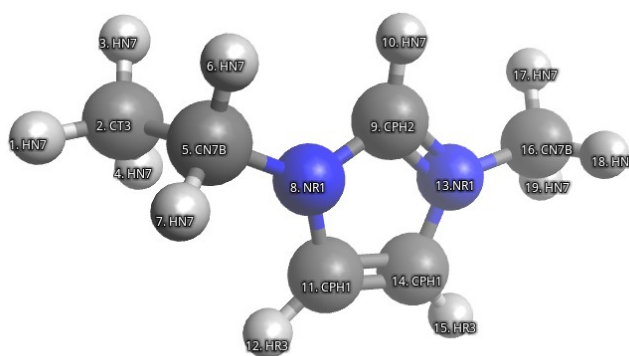
Σχήμα 6.1.3 - Μέση τιμή Όγκου σε συνάρτηση με τον χρόνο.



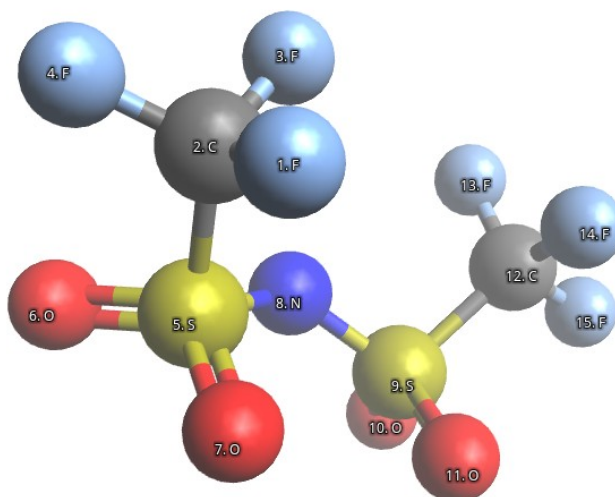
Σχήμα 6.1.4 - Μέση τιμή πίεσης κατά την προσομοίωση.

6.2 Μέση Διαμοριακή Δομή καθαρού ιοντικού υγρού και μειγμάτων του με Ύδωρ, Μεθανόλη και Αιθανόλη

Στις σελίδες που ακολουθούν παρατίθενται οι γραφικές παραστάσεις αυτές με την $G(r)$ να είναι στον αριστερό άξονα και την $N(r)$ στον δεξί όπως επισημαίνεται και από τα βέλη. Στις εικόνες 6.2.1 και 6.2.2 φαίνεται η αρίθμηση των ατόμων έτσι όπως αυτά αναγράφονται στις αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις.

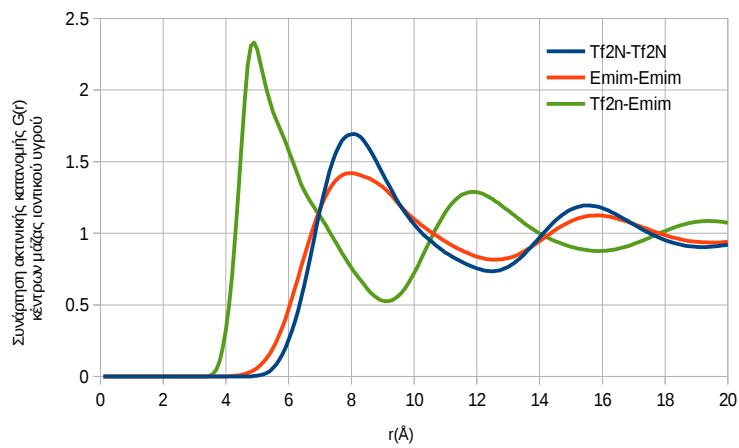


Εικόνα 6.2.1 - Αρίθμηση ατόμων όπως αυτή χρησιμοποιείται στις συναρτήσεις $G(r)$, $N(r)$ για το ιόν Etim^+ .

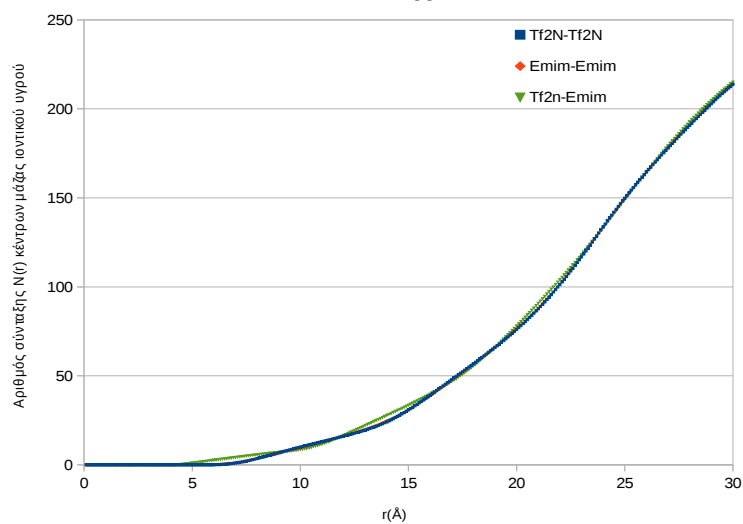


Εικόνα 6.2.2 - Αρίθμηση ατόμων όπως αυτή χρησιμοποιείται στις συναρτήσεις $G(r)$, $N(r)$ για το ιόν Tf_2N^- .

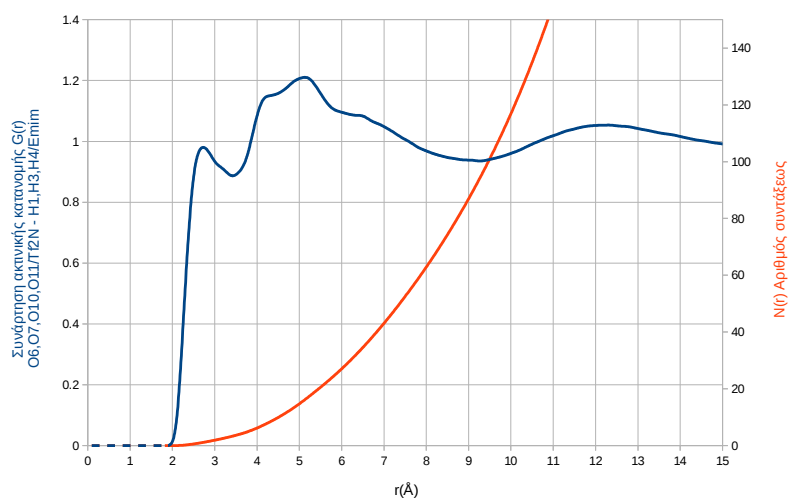
6.2.1 Συναρτήσεις Μέσης Διαμοριακής Δομής και Αριθμού Σύνταξης για το καθαρό Ιοντικό υγρό:



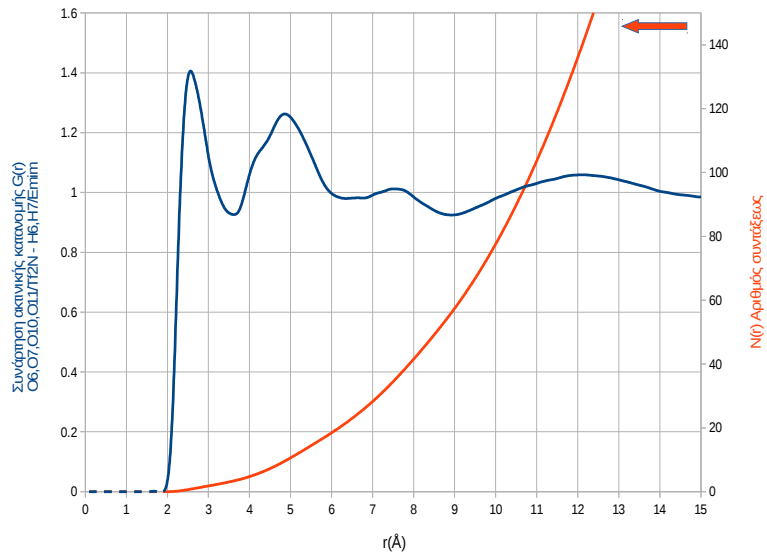
Σχήμα 6.2.1 – Συναρτήσεις $G(r)$ κέντρων μάζας καθαρού Ιοντικού Υγρού



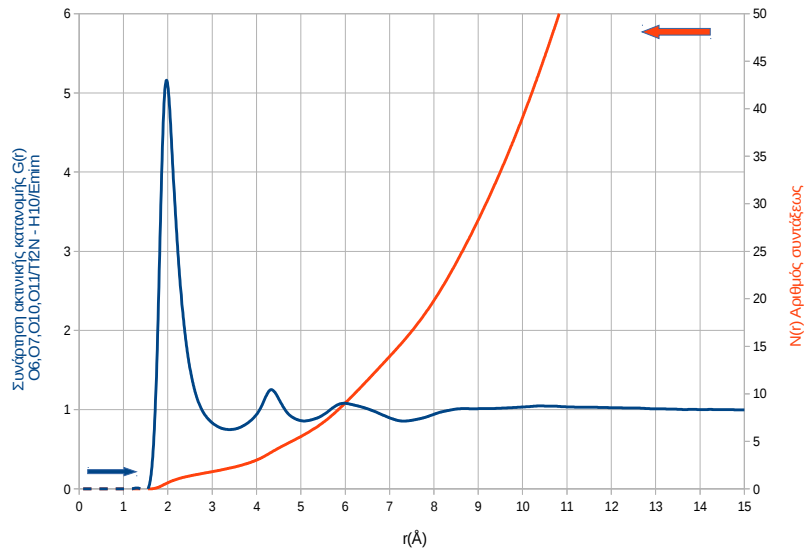
Σχήμα 6.2.2 - Συναρτήσεις $N(r)$ κέντρων μάζας καθαρού Ιοντικού Υγρού



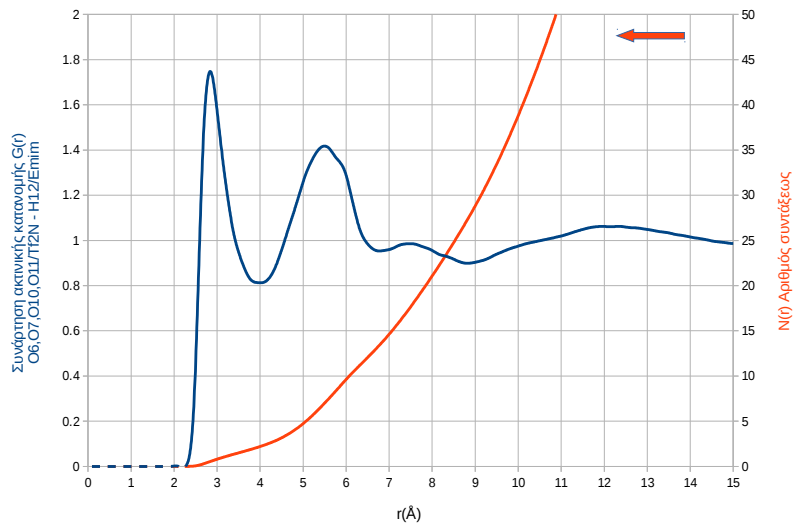
Σχήμα 6.2.3 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ O6 - H1



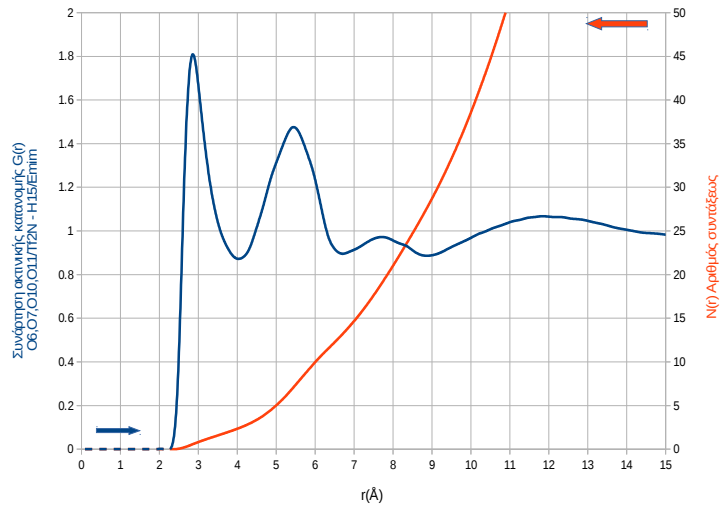
Σχήμα 6.2.4 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ O6 - H6



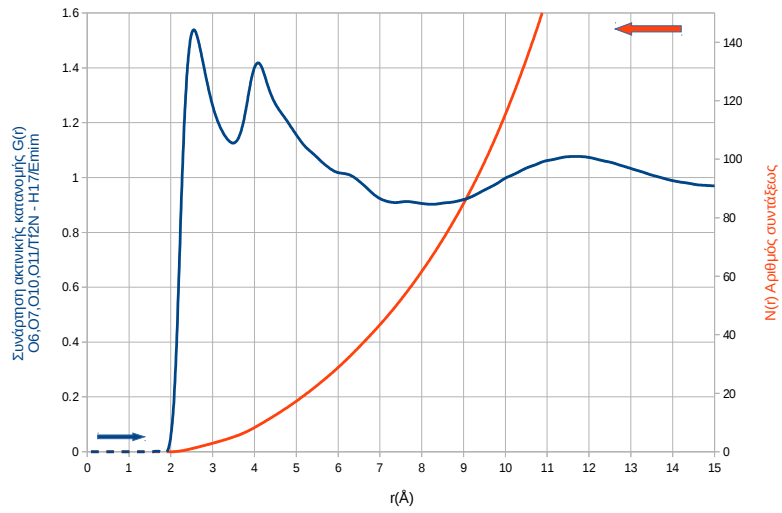
Σχήμα 6.2.5 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ O6 - H10



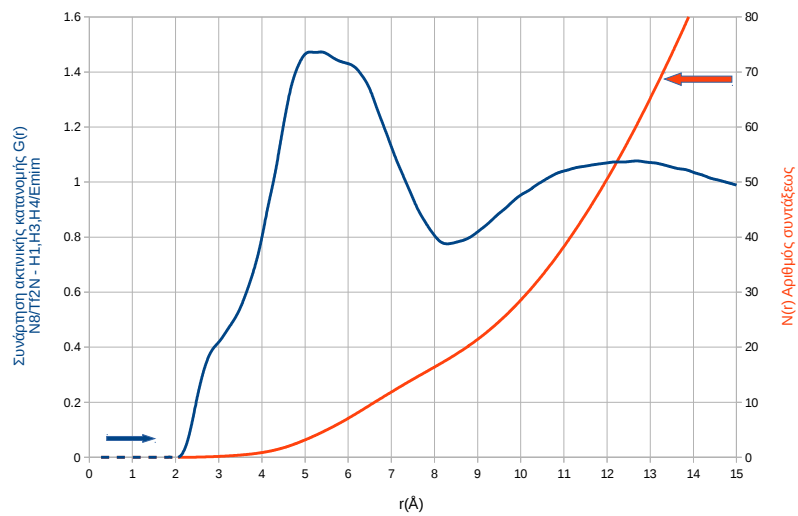
Σχήμα 6.2.6 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ O6 - H12



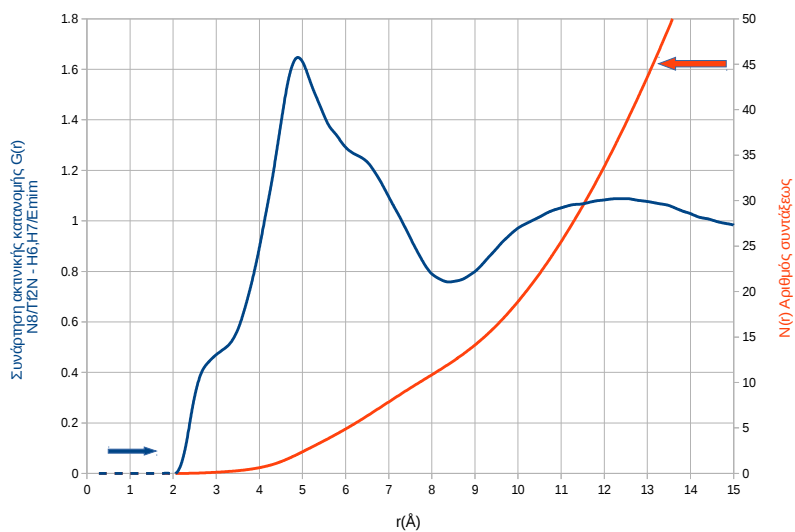
Σχήμα 6.2.7 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ 06 - H15



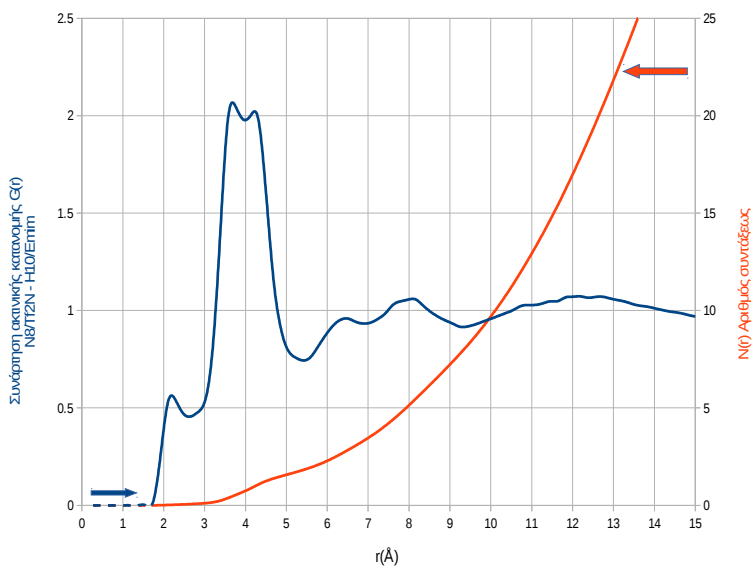
Σχήμα 6.2.8 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ 06 - H17



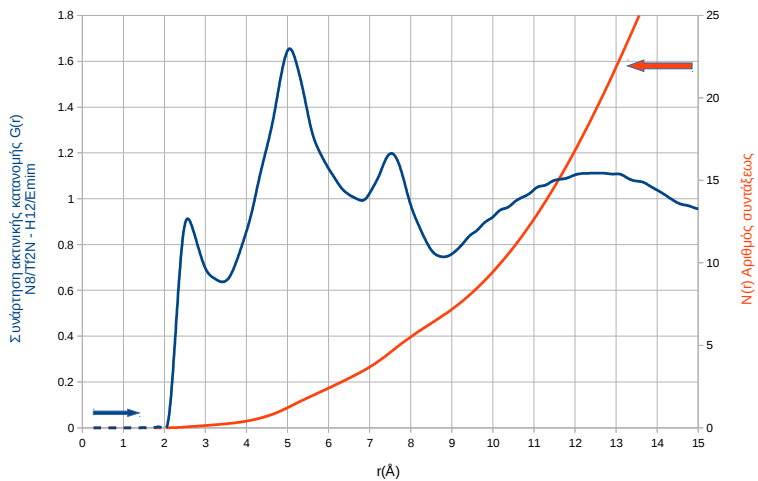
Σχήμα 6.2.9 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ N8 - H1



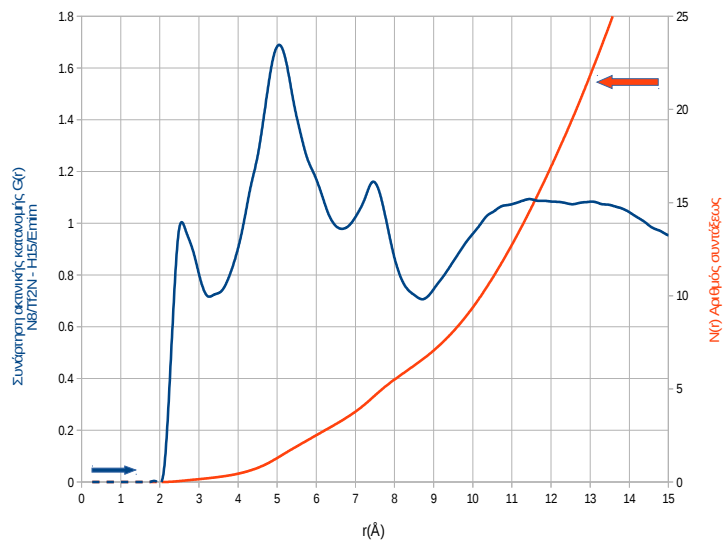
Σχήμα 6.2.10 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ N8 - H6



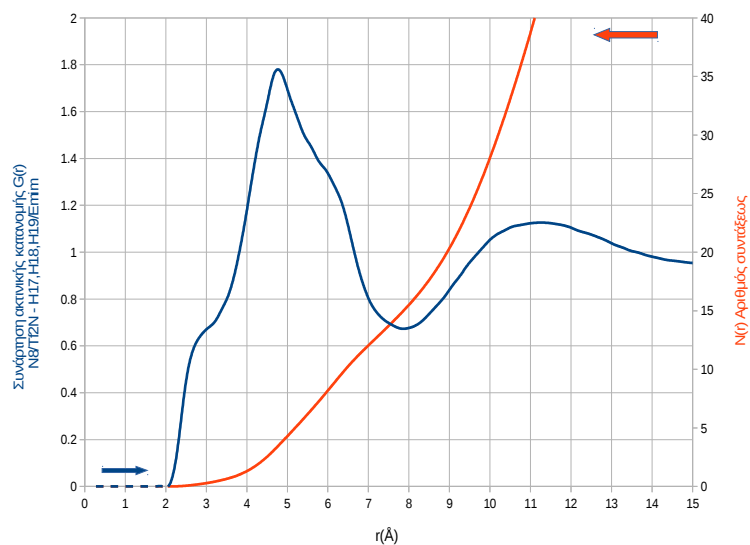
Σχήμα 6.2.11 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ N8 - H10



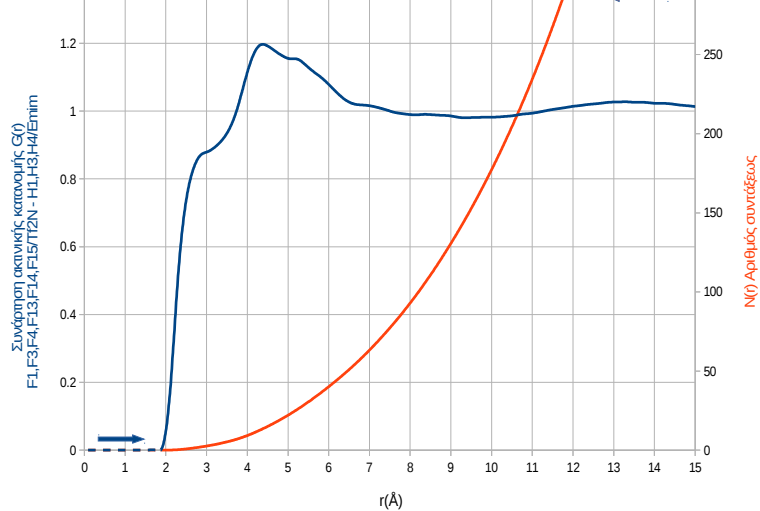
Σχήμα 6.2.12 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ N8 - H12



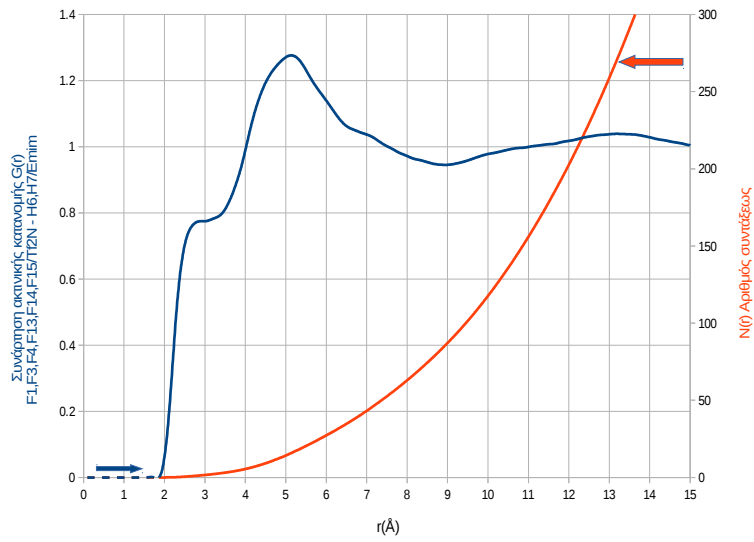
Σχήμα 6.2.13 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ N8 - H15



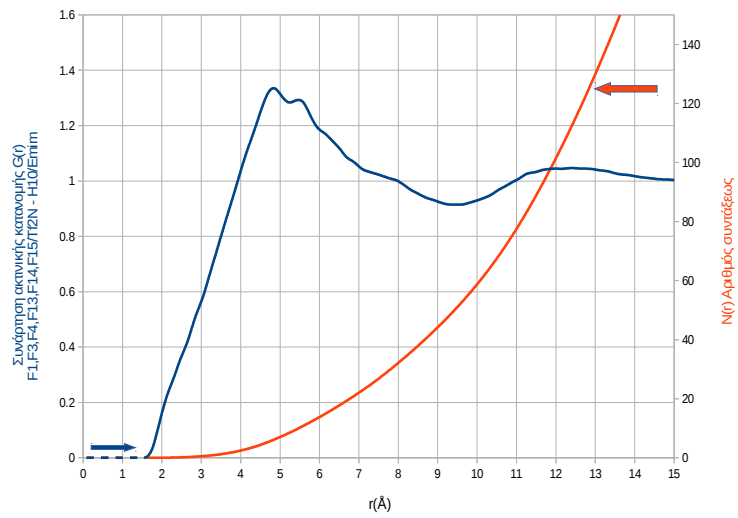
Σχήμα 6.2.14 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ N8 - H17



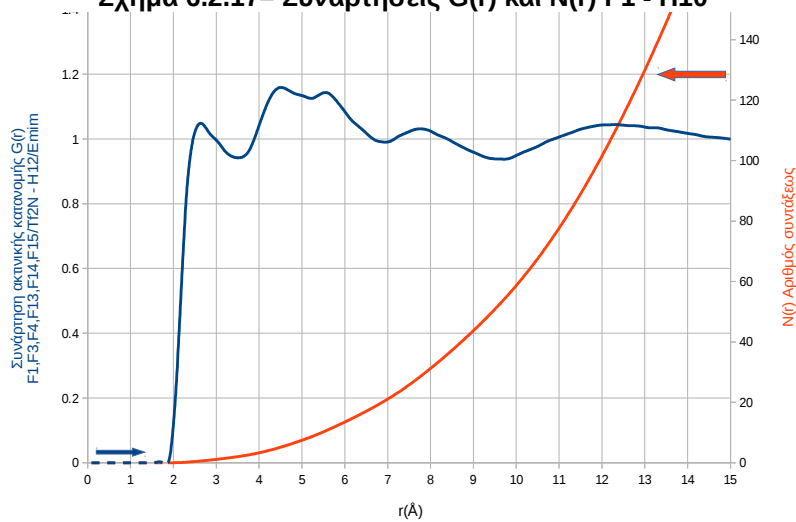
Σχήμα 6.2.15 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ F1 - H1



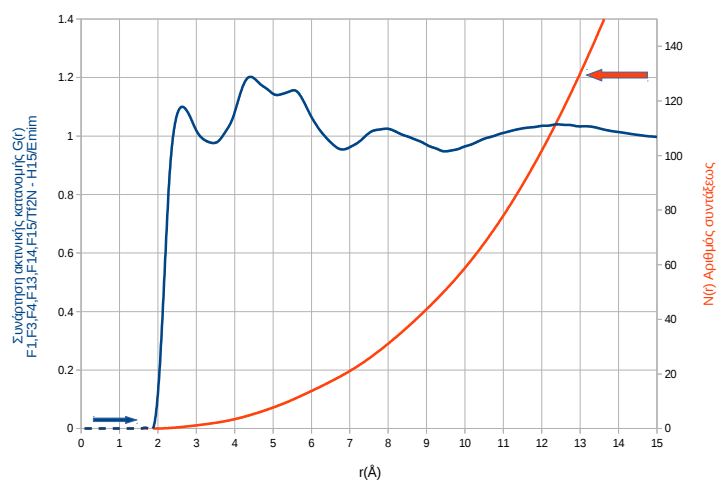
Σχήμα 6.2.16 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ F1 - H6



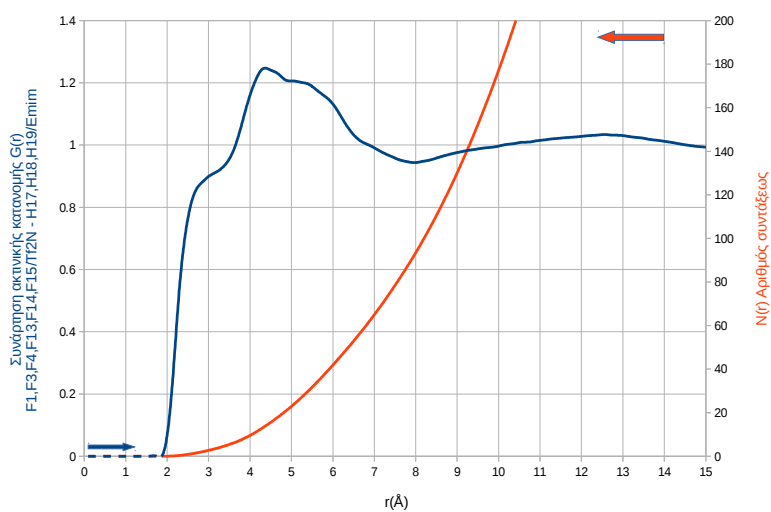
Σχήμα 6.2.17– Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ F1 - H10



Σχήμα 6.2.18 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ F1 - H12



Σχήμα 6.2.19 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ F1 - H15



Σχήμα 6.2.20 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ F1 - H17

Από το σύνολο των αποτελεσμάτων μέσης διαμοριακής δομής που περιγράφονται μέσω των συναρτήσεων $G(r)$, επιλέχθηκε να παρουσιαστούν

εκείνες οι συναρτήσεις που παρουσιάζουν γενικώς ενδιαφέρον και επιπλέον οδηγούν κάποιες εξ' αυτών σε ένα πρώτο συμπέρασμα υπέρξεως δεσμών υδρογόνου. Κατά αυτόν τον τρόπο παρουσιάζονται οι συναρτήσεις $G(r)$ που αφορούν σε άτομα υδρογόνου (H), οξυγόνου (O), αζώτου (N) και φθορίου (F) επί των ιόντων με βάση και τα όσα αναφέρονται σε προηγούμενη εργασία Dhummal [9] κατά την οποία παρουσιάζεται πληροφορία σχετικά με τον τρόπο συνύπαρξης και προσανατολισμού των ιόντων στο σύστημα όπως στις περιπτώσεις $Emim^+ - Emim^+$, $Emim^+ - Tf_2N^-$ και $Tf_2N^- - Tf_2N^-$ δημιουργώντας κατά αυτόν τον τρόπο μία χαρακτηριστική μικροδομή στο σύστημα. Ως πρώτες συναρτήσεις εξετάστηκαν οι συναρτήσεις Κέντρο Μάζας – Κέντρο Μάζας των ιόντων οι οποίες παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.2.1 μαζί με τους αντίστοιχους αριθμούς σύνταξης στο Σχήμα 6.2.2. Από την σύγκριση και των τριών συναρτήσεων ένα πρώτο συμπέρασμα που προκύπτει από τις συναρτήσεις αυτές, είναι ότι τα ετερώνυμα ιόντα τείνουν να βρίσκονται σε κοντινότερη διαμοριακή απόσταση από ότι τα ομώνυμα. Επιπλέον, από τις ίδιες συναρτήσεις διαφαίνεται ότι τα ομώνυμα ιόντα αλληλοτοποθετούνται κατά παρόμοιο μεταξύ τους τρόπο δηλαδή περίπου σε ίσες μεταξύ τους αποστάσεις παρουσιάζοντας στις ίδιες θέσεις τα μέγιστα τους και τα ελάχιστα τους. Βεβαίως από τις εν λόγω συναρτήσεις και μόνο, δεν είναι δυνατόν να εξαχθούν περαιτέρω πληροφορίες σχετικά με την λεπτομερή αλληλοτοποθέτηση στον χώρο των ιόντων του συστήματος. Τέλος από το Σχήμα 6.2.2 εξάγεται ο αριθμός σύνταξης για κάθε κέντρο μάζας κατά μέσον όρο, και οι αριθμητικές τιμές παρουσιάζονται στο αντίστοιχο σχήμα. Το συμπέρασμα αυτό είναι σχετικά αναμενόμενο αφού τα ομώνυμα ιόντα απωθούνται και τείνουν να ισορροπήσουν σε μεγαλύτερες αποστάσεις από ότι τα ετερώνυμα.

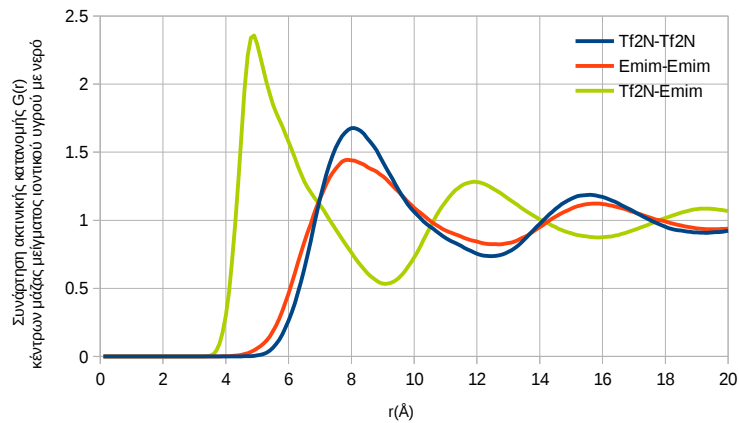
Σχετικά με την μικροδομή που σχηματίζεται στο σύστημα από τα ομώνυμα και τα ετερώνυμα ιόντα, ενδιαφέρον παρουσιάζουν επιπλέον οι συναρτήσεις $G(r)$ που αναφέρονται σε χαρακτηριστικές ομάδες αλληλεπιδράσεως των ετερώνυμων ιόντων $Emim - Tf_2N$ καθόσον είναι φανερό από τις συναρτήσεις που υπολογίστηκαν ότι είναι σχεδόν απίθανο να δημιουργηθούν δεσμοί υδρογόνου μεταξύ ομώνυμων ιόντων. Για τον λόγο αυτό παρουσιάζονται

μόνο οι συναρτήσεις συναρτήσεις $G(r)$ μεταξύ ετερόνυμων ιόντων στα Σχήματα 6.2.3 έως 6.2.20. Από όλες αυτές τις συναρτήσεις εκτιμάται ότι ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι συναρτήσεις στα Σχήματα 6.2.5 και 6.2.11. Συγκεκριμένα αναφερόμενοι στην συνάρτηση του Σχήματος 6.2.5 παρατηρούμε τα εξής. Η εν λόγω συνάρτηση παρουσιάζει ένα υψηλότερο μέγιστο με μία τιμή 5 σε απόσταση 2 Å γεγονός το οποίο σηματοδοτεί δημιουργία ισχυρού δεσμού υδρογόνου κατά τα γνωστά. Η εν λόγω συνάρτηση $G(r)$ παρουσιάζει ένα δεύτερο μέγιστο και ένα τρίτο ύψους πλησίον της μονάδος γεγονός που ενισχύει το αρχικό μας συμπέρασμα. Στην εν λόγω συνάρτηση ο αριθμός σύνταξης παρουσιάζεται στο ίδιο Σχήμα.

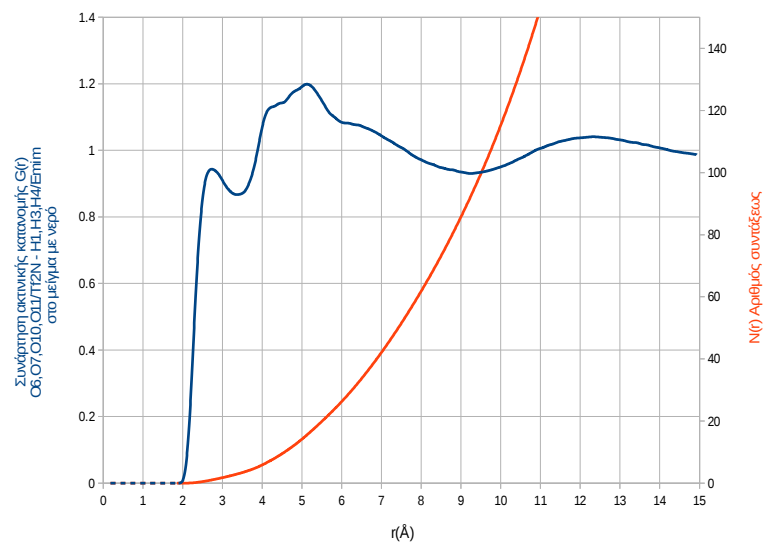
Από την μελέτη των υπόλοιπων συναρτήσεων, μία άλλη συνάρτηση $G(r)$ που παρουσιάζει ενδιαφέρον είναι αυτή του Σχήματος 6.2.11 αντιστοιχούσα στο H10 του ιμιδαζολικού δακτυλίου και του αζώτου N8 στο κέντρο του ανιόντος. Η γραφική παράσταση αυτής της συναρτήσεως παρουσιάζει τα εξής χαρακτηριστικά. Πρώτον σε απόσταση 1,8 έως 3 Å παρουσιάζεται ένα ασθενές μέγιστο το οποίο διαμορφώνεται σε μία ασθενή καμπή υποδηλώνοντας την δημιουργία μίας πρώτης μικρής υποστοιβάδας στο σύστημα. Η μικρή απόσταση που δημιουργείται το φαινόμενο αυτό και από άλλες παρόμοιες εργασίες είναι ενδεικτικό σημείο δημιουργίας δεσμού υδρογόνου μεταξύ των υποψηφίων ατόμων που προαναφέραμε. Στην συνέχεια παρουσιάζεται η διαμόρφωση της πρώτης κυρίας στοιβάδας μέχρι την απόσταση των 5,5 Å της οποίας το μέγιστο παρουσιάζεται σε απόσταση 4 Å και με διαμορφούμενη διπλή κορυφή εντάσεως 2.

6.2.2 Συναρτήσεις Μέσης Διαμοριακής Δομής και Αριθμού Σύνταξης για το μείγμα του Ιοντικού Υγρού με το Ύδρω, την Μεθανόλη και την Αιθανόλη:

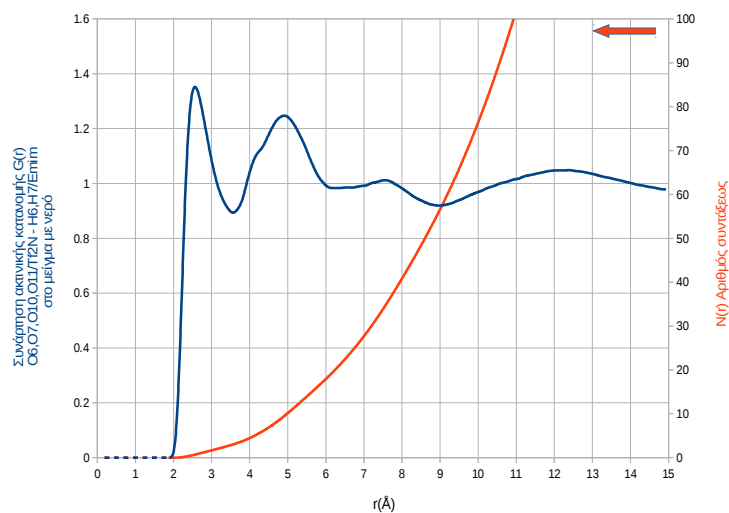
Αποτελέσματα RTIL υδατικού διαλύματος:



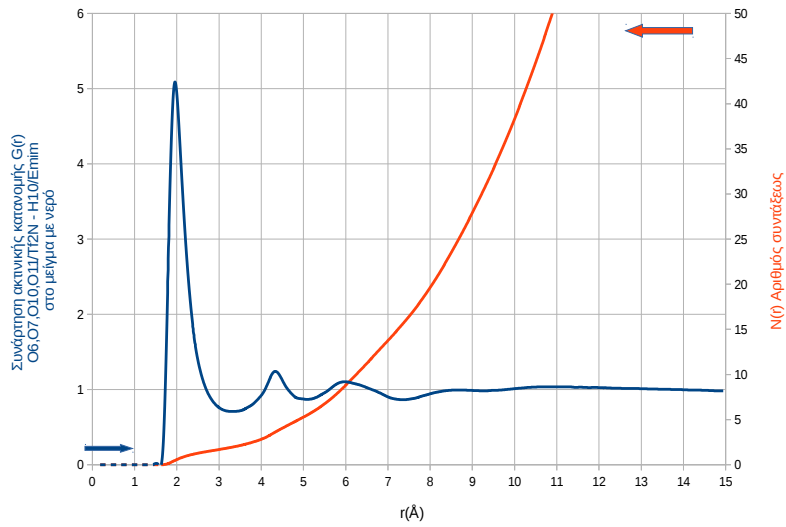
Σχήμα 6.2.21 - Συναρτήσεις $G(r)$ κέντρων μάζας μείγματος με ύδρω



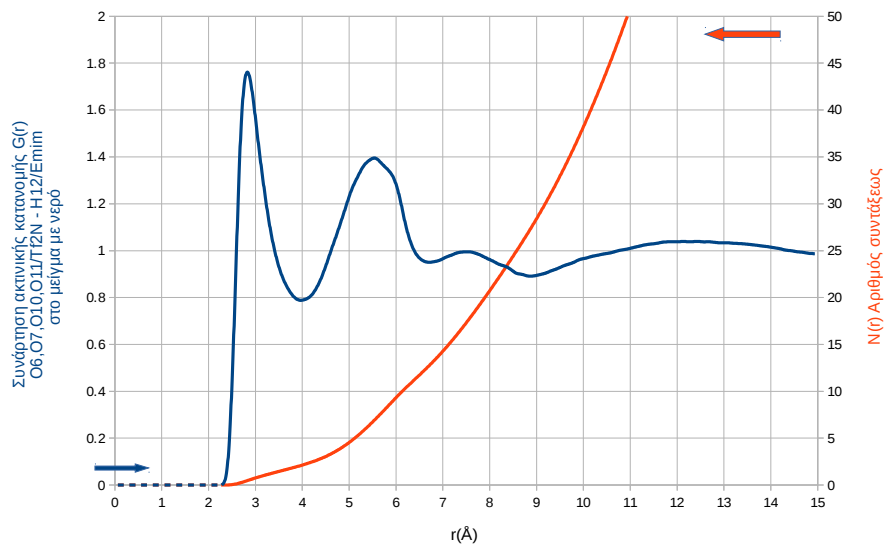
Σχήμα 6.2.22 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ 06 – H1



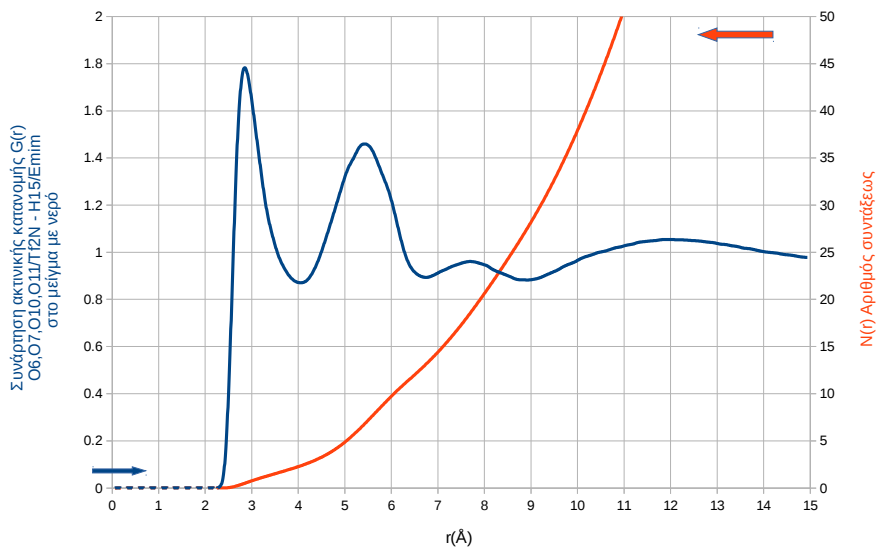
Σχήμα 6.2.23- Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ 06 – H6



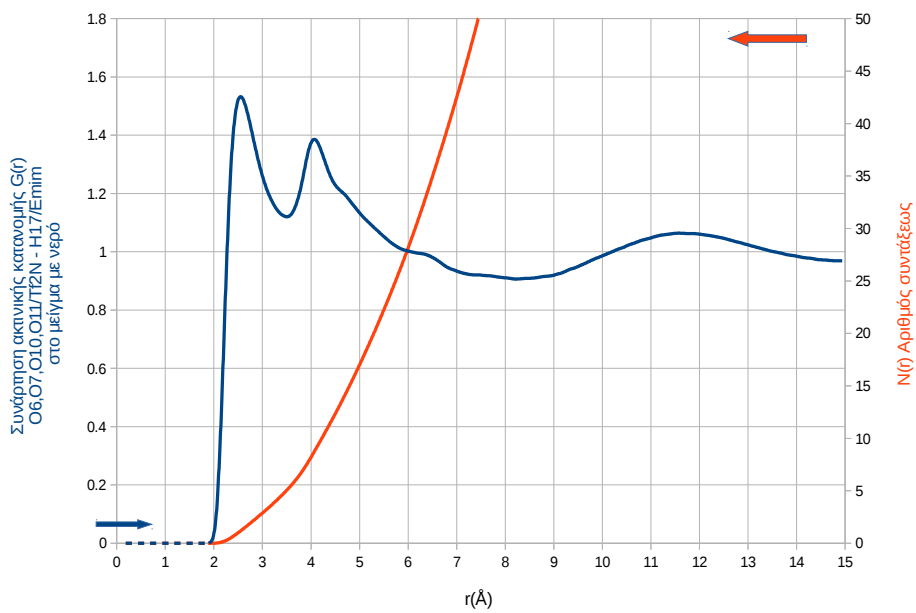
Σχήμα 6.2.24 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ 06 – H10



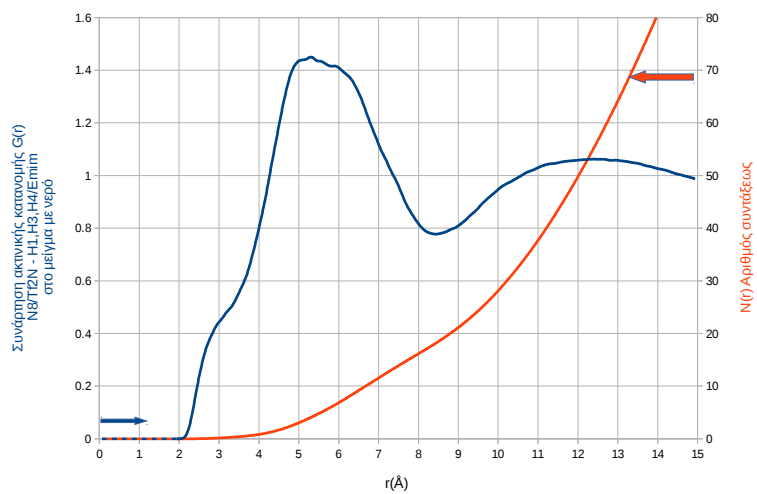
Σχήμα 6.2.25 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ 06 – H12



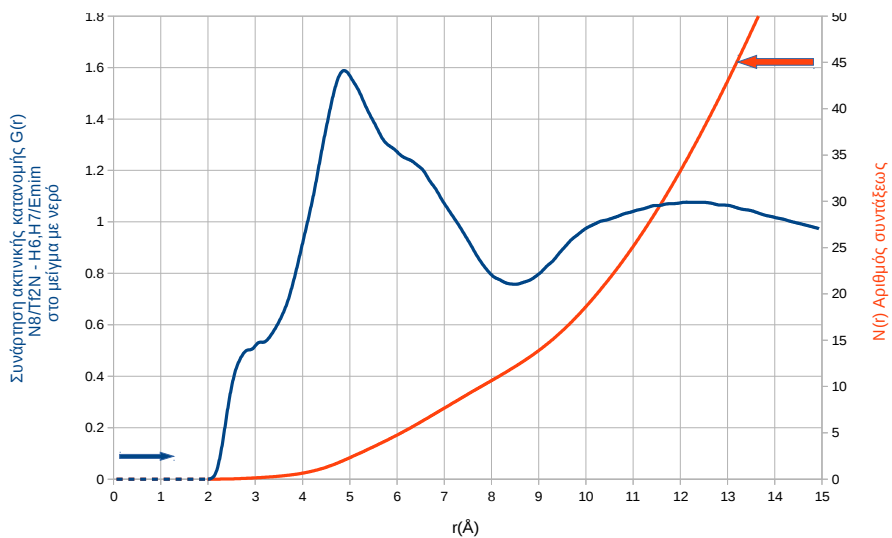
Σχήμα 6.2.26 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ 06 – H15



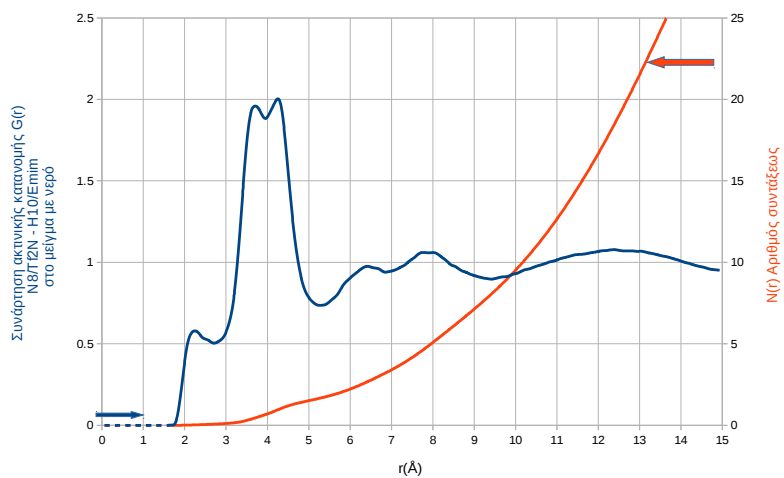
Σχήμα 6.2.27 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ O6 – H17



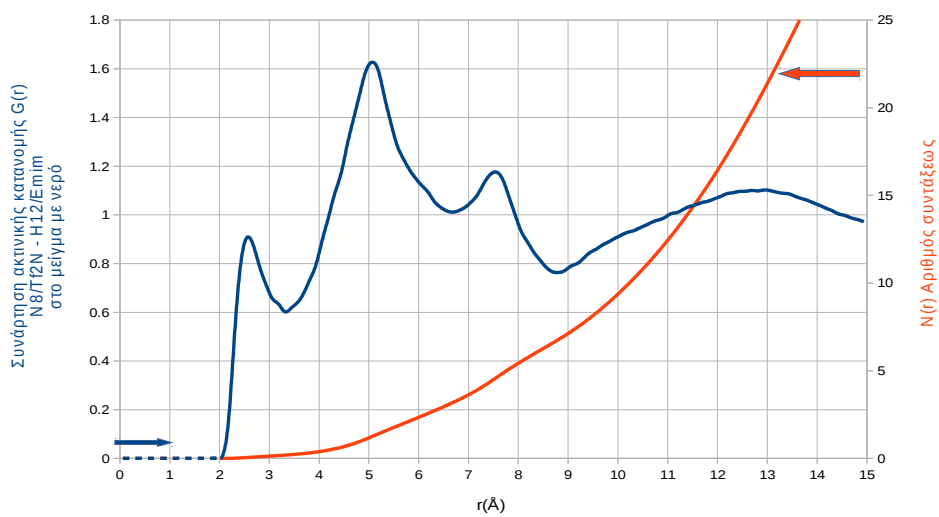
Σχήμα 6.2.28 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ N8 – H1



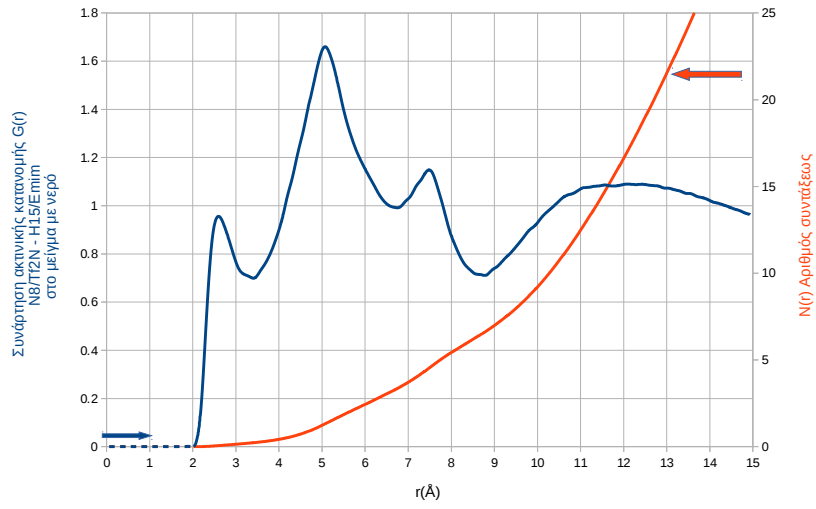
Σχήμα 6.2.29 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ N8 – H6



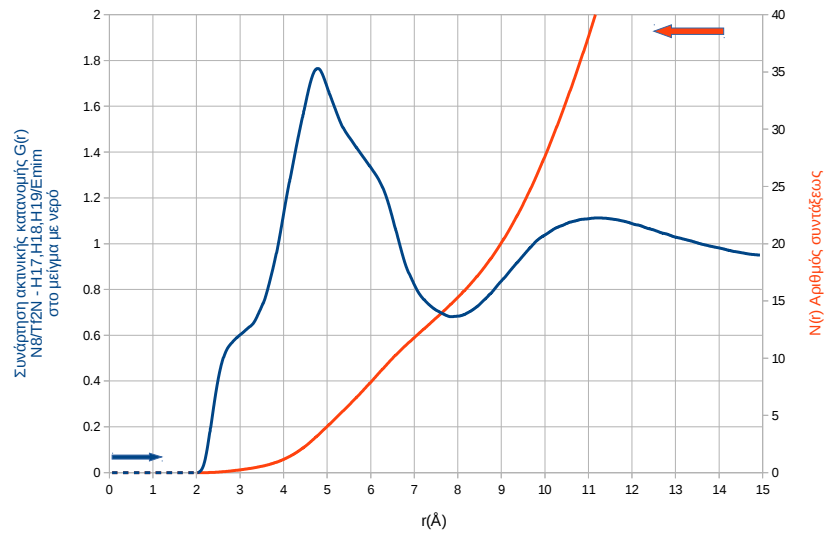
Σχήμα 6.2.30 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ N8 – H10



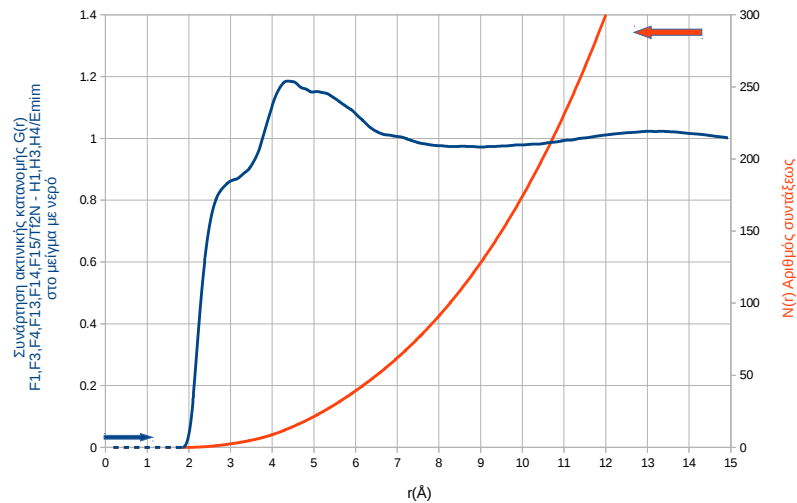
Σχήμα 6.2.31 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ N8 – H12



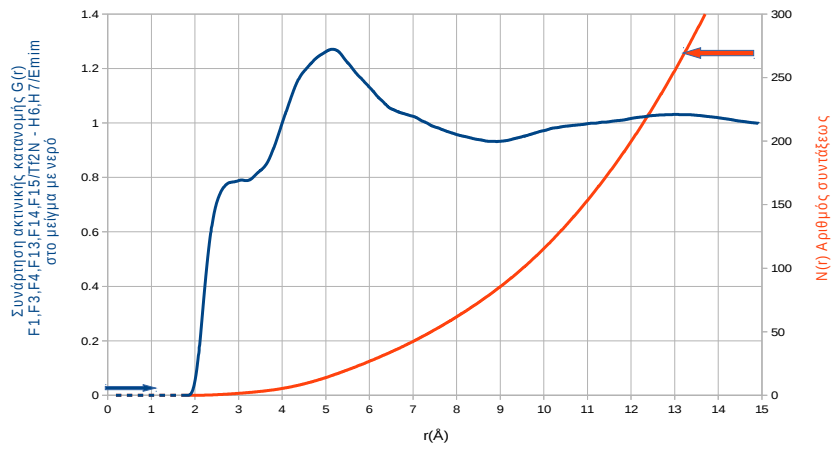
Σχήμα 6.2.32 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ N8 – H15



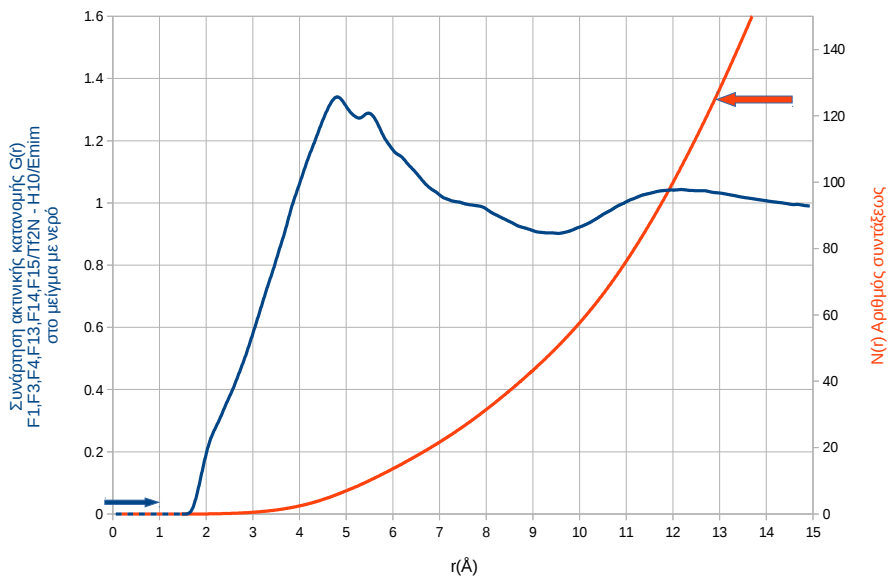
Σχήμα 6.2.33 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ N8 – H17



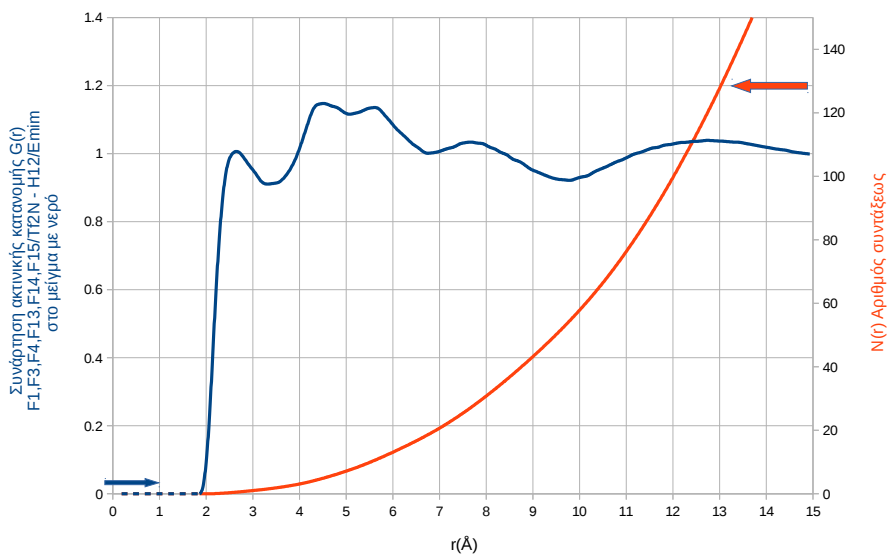
Σχήμα 6.2.34 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ F1 - H1



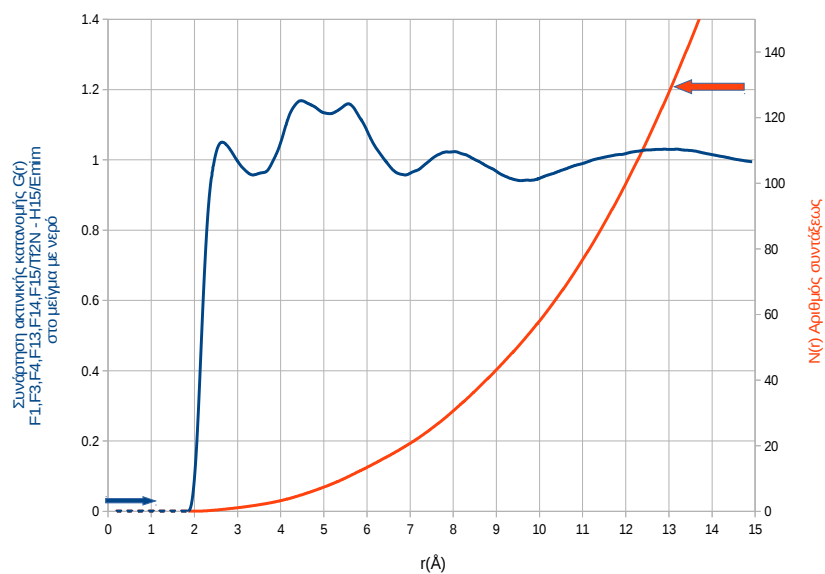
Σχήμα 6.2.35 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ F1 - H6



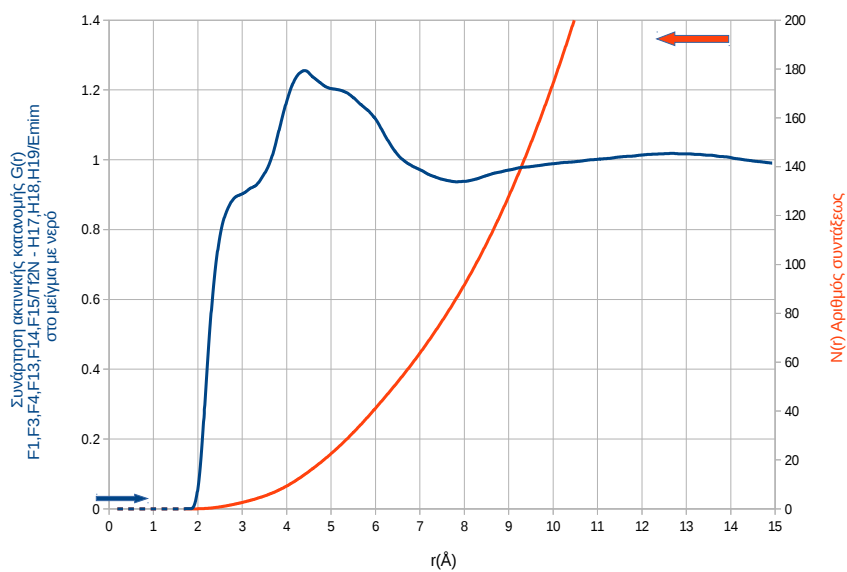
Σχήμα 6.2.36 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ F1 - H10



Σχήμα 6.2.37 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ F1 - H12

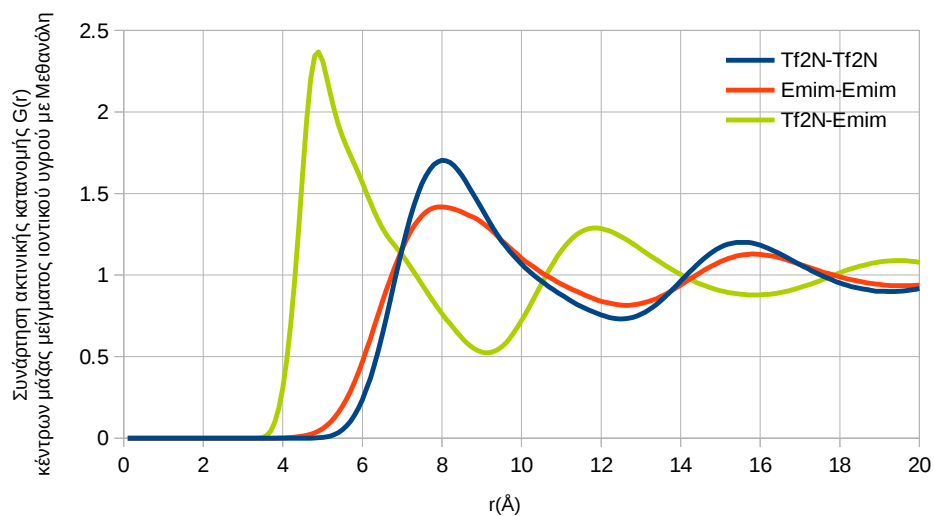


Σχήμα 6.2.38- Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ F1 - H15

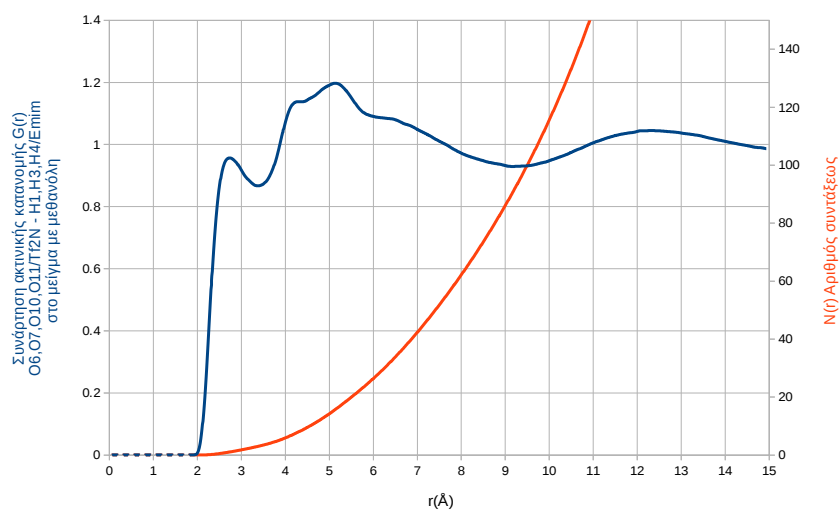


Σχήμα 6.2.39- Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ F1 - H17

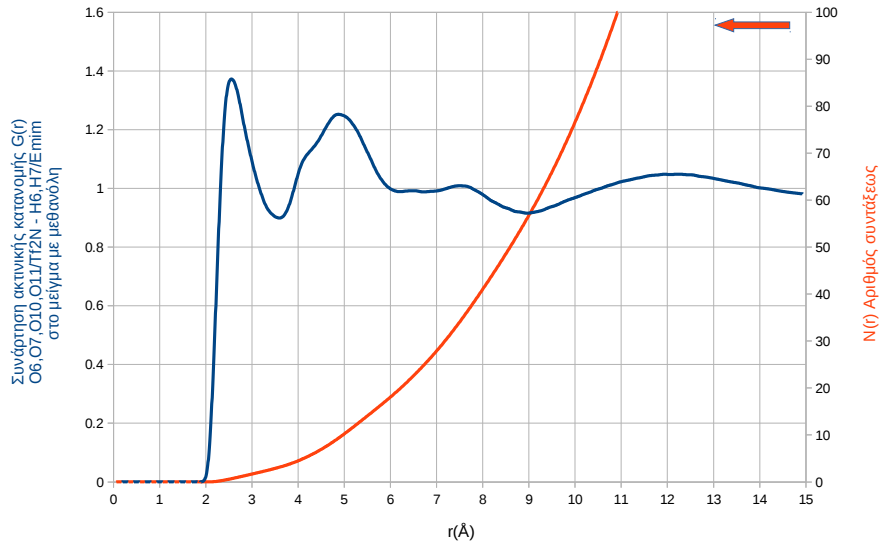
Αποτελέσματα RTIL διαλύματος με Μεθανόλη:



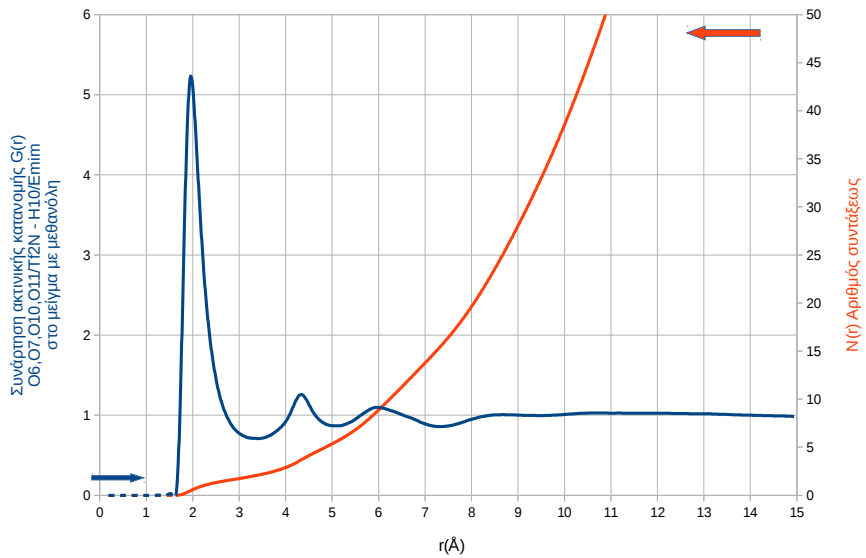
Σχήμα 6.2.40 - Συναρτήσεις $G(r)$ κέντρων μάζας Ιοντικού Υγρού στο μείγμα με μεθανόλη



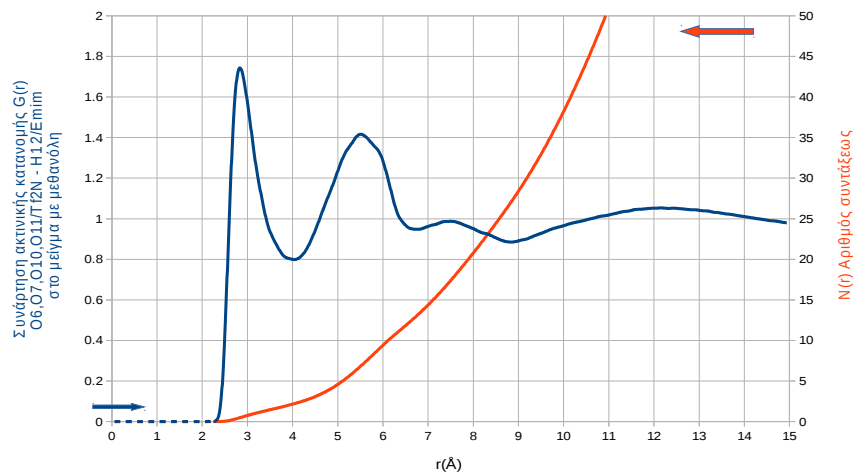
Σχήμα 6.2.41 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ O6 – H1



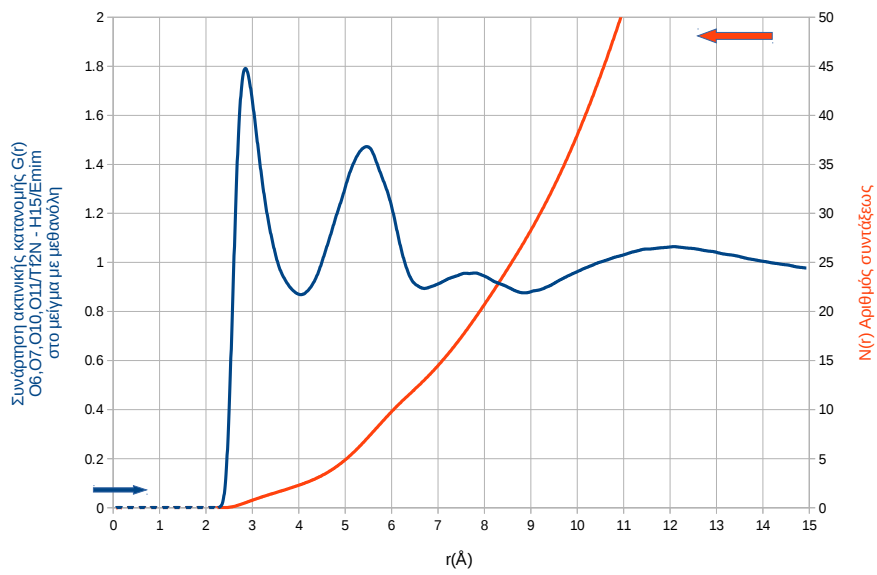
Σχήμα 6.2.42 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ 06 – H6



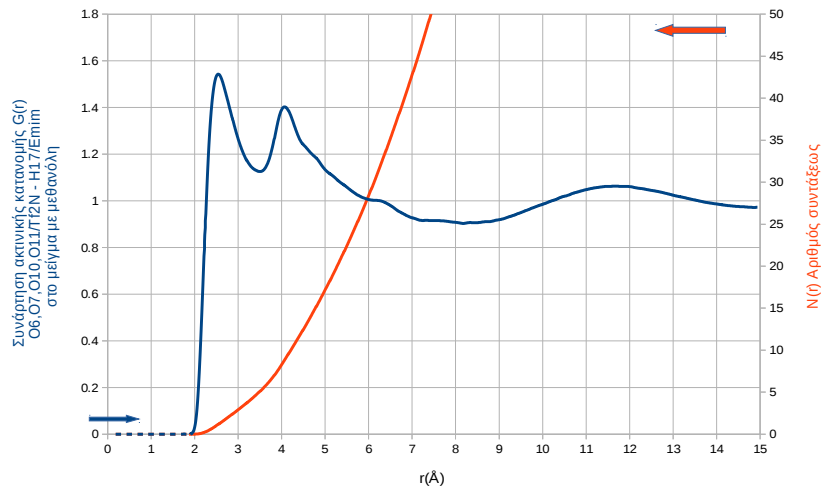
Σχήμα 6.2.43 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ 06 – H10



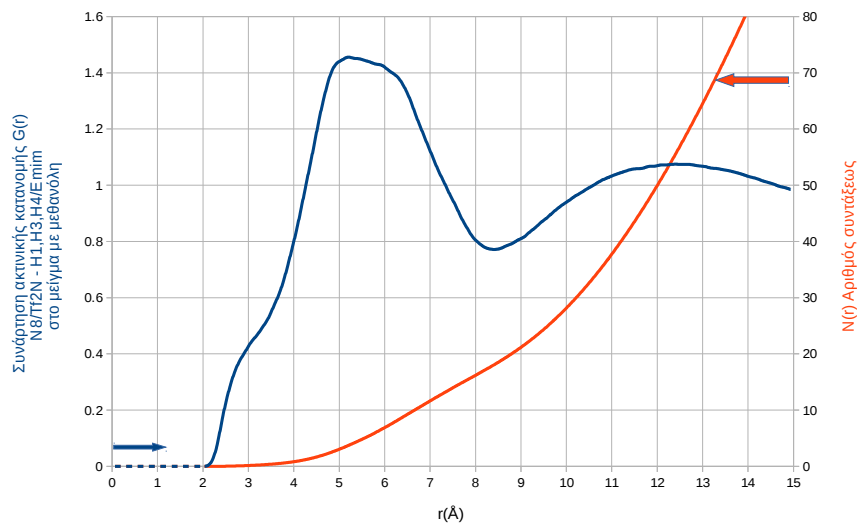
Σχήμα 6.2.44 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ 06 – H12



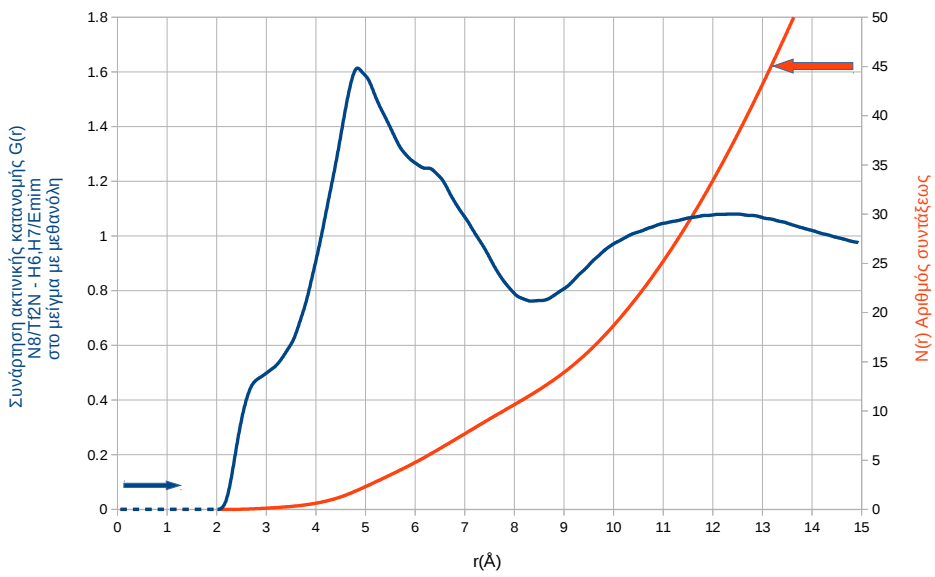
Σχήμα 6.2.45 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ 06 – H15



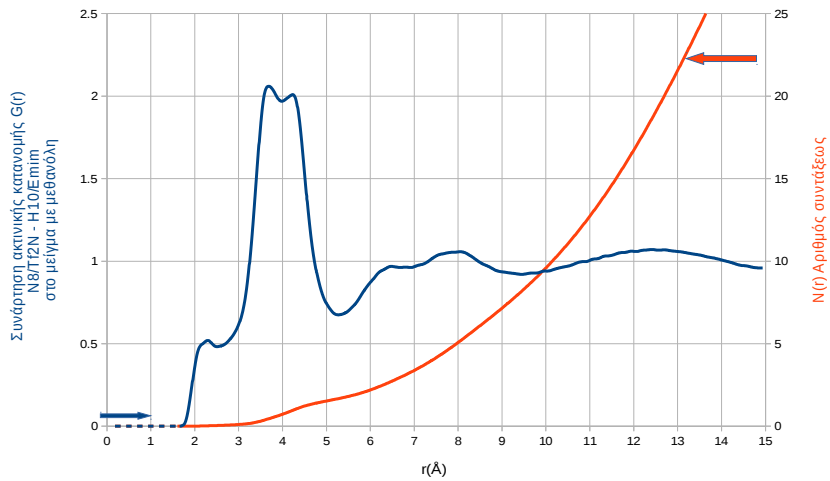
Σχήμα 6.2.46 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ 06 – H17



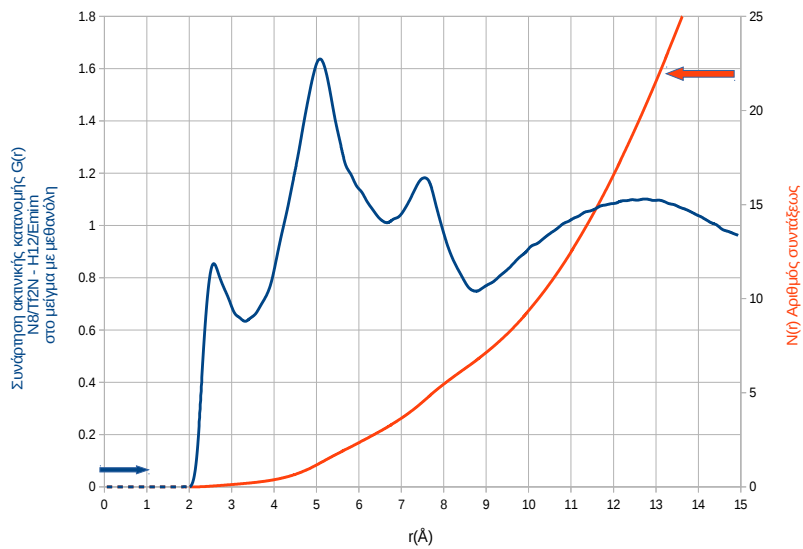
Σχήμα 6.2.47 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ N8 – H1



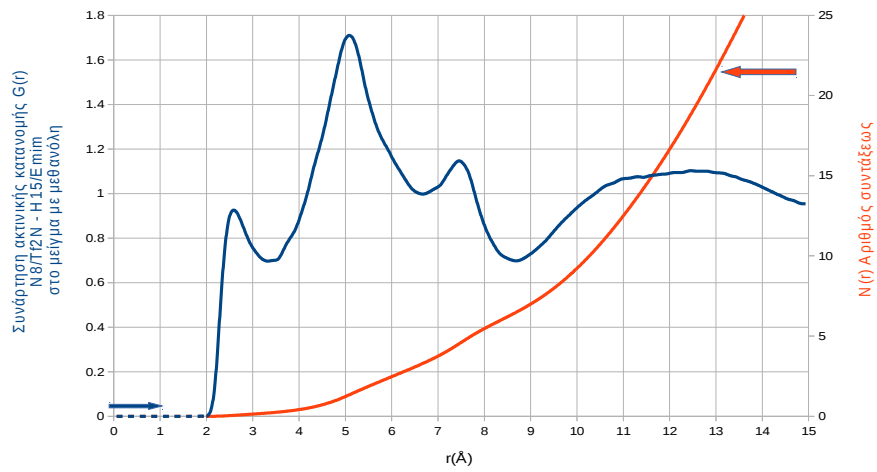
Σχήμα 6.2.48 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ $N_8 - H_6$



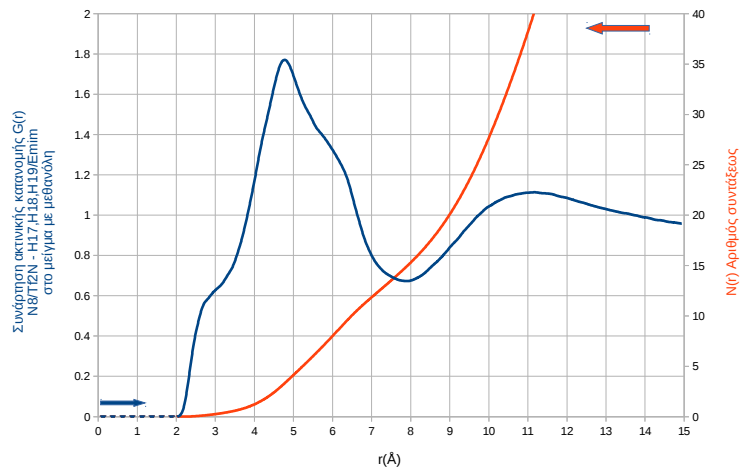
Σχήμα 6.2.49 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ $N_8 - H_{10}$



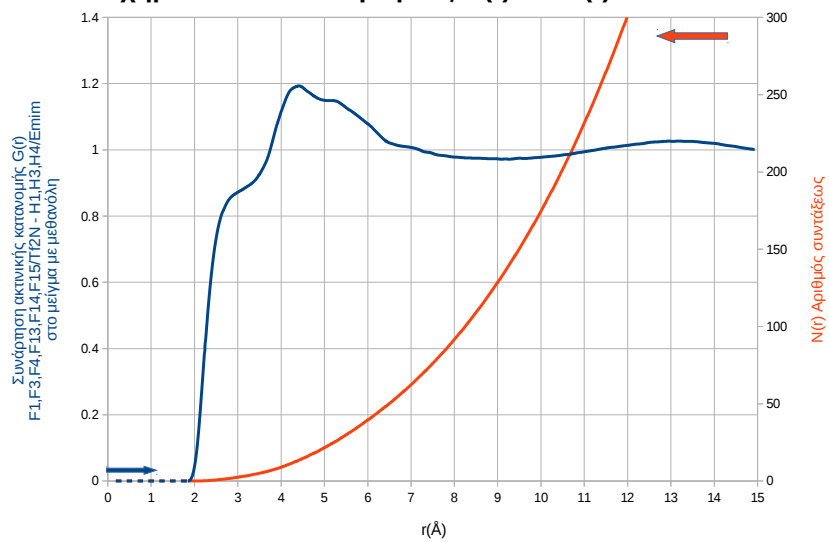
Σχήμα 6.2.50 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ $N_8 - H_{12}$



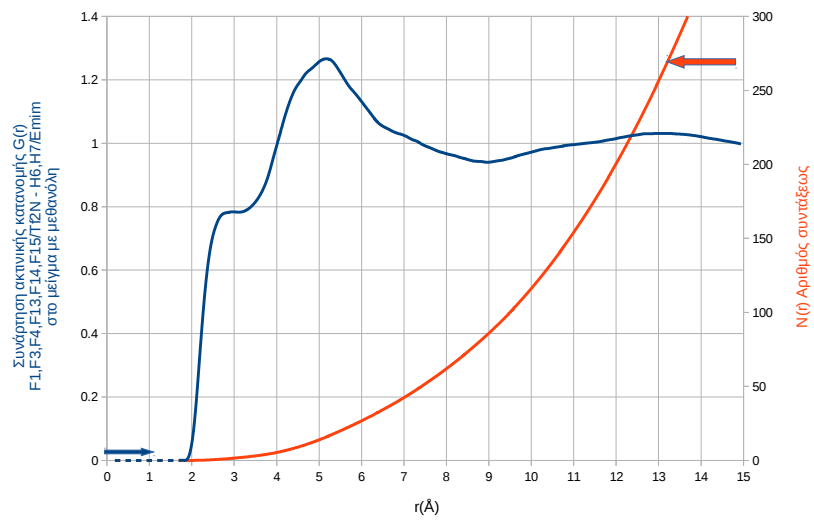
Σχήμα 6.2.51 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ N8 – H15



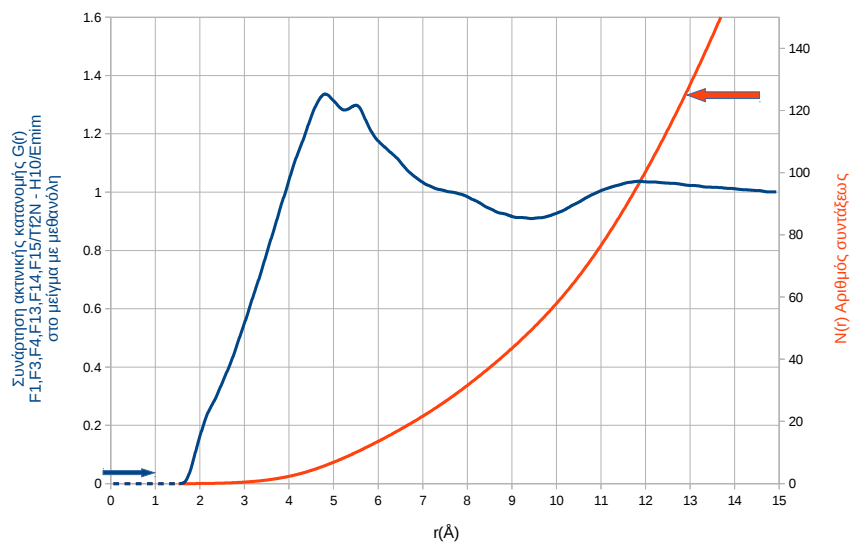
Σχήμα 6.2.52 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ N8 – H17



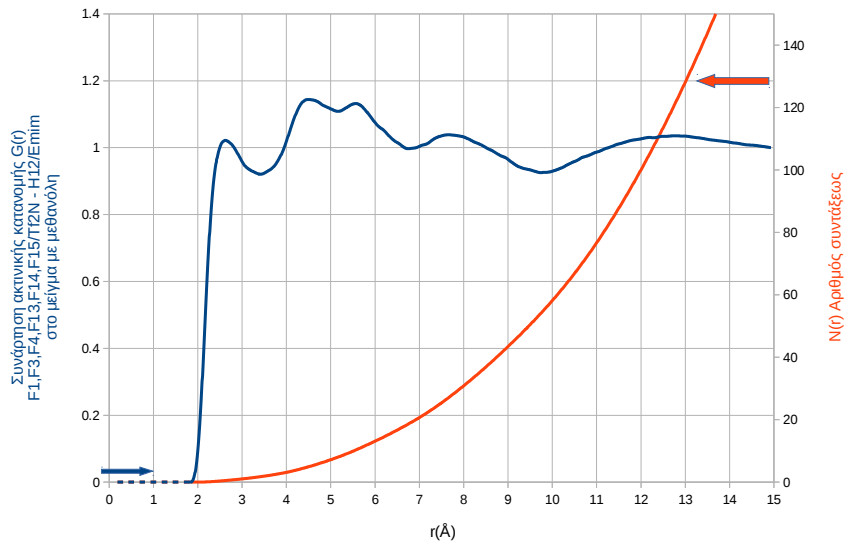
Σχήμα 6.2.53 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ F1 – H1



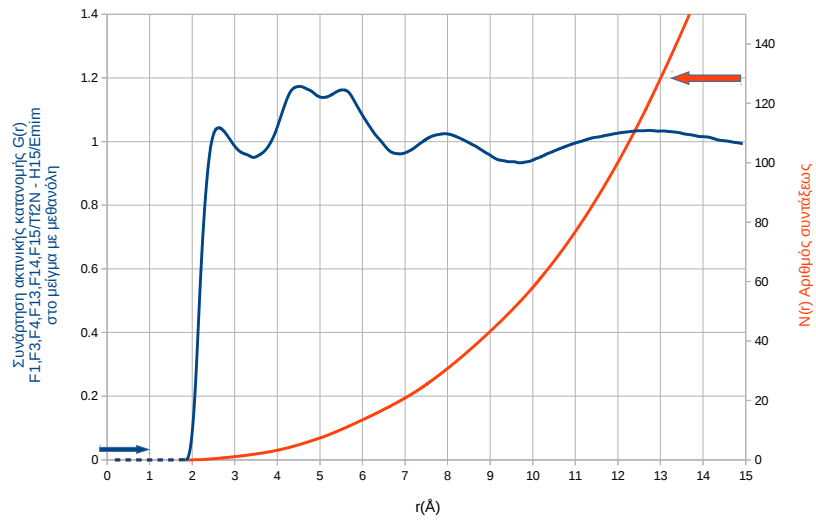
Σχήμα 6.2.54 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ F1 – H6



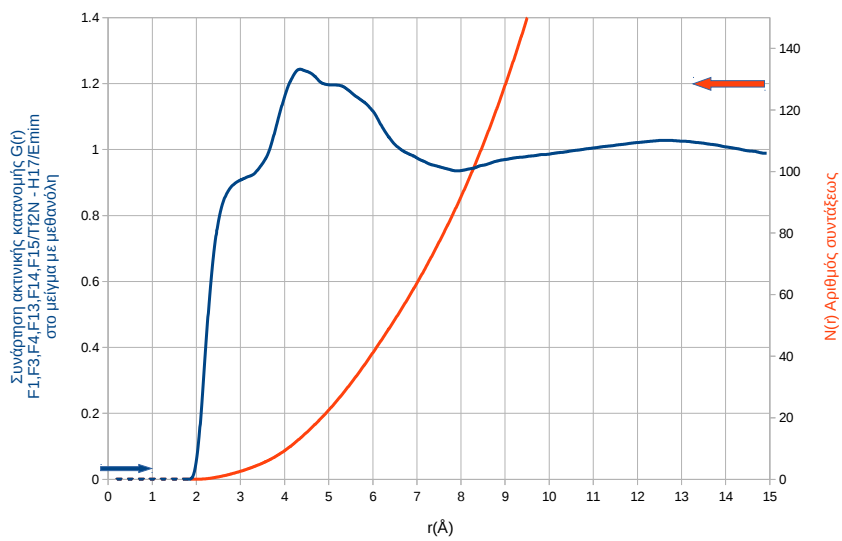
Σχήμα 6.2.55 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ F1 – H10



Σχήμα 6.2.56 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ F1 – H12

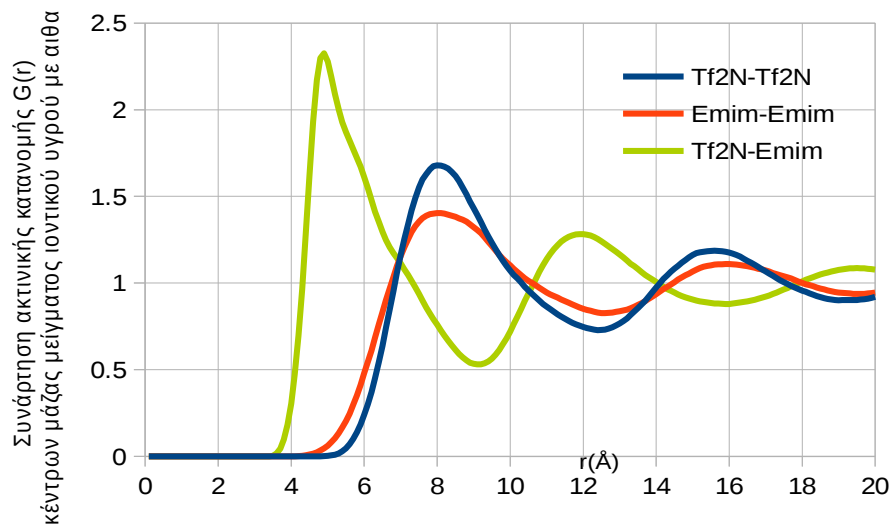


Σχήμα 6.2.57 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ F1 – H15

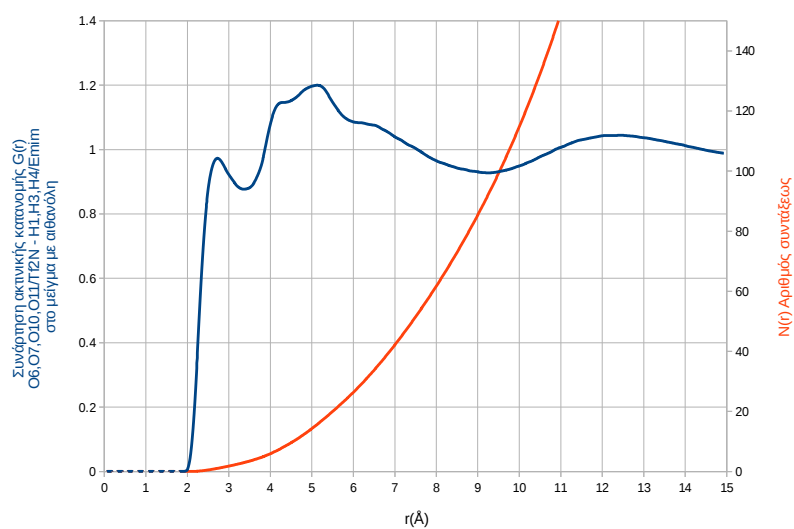


Σχήμα 6.2.58 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ F1 – H17

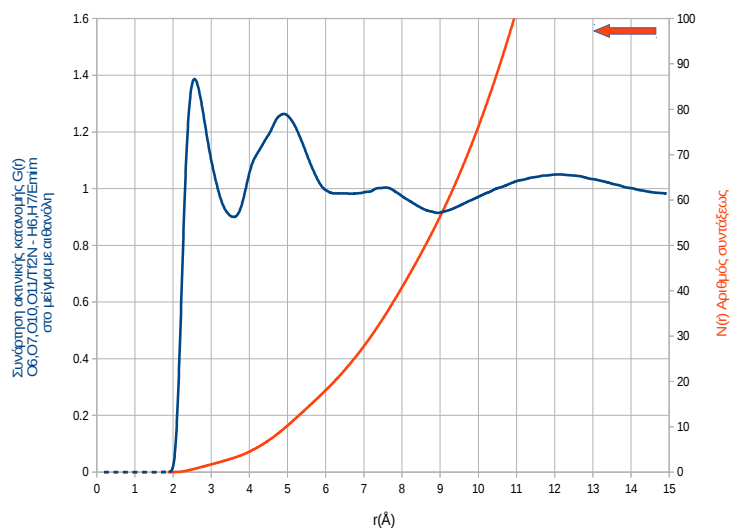
Αποτελέσματα RTIL διαλύματος με Αιθανόλη:



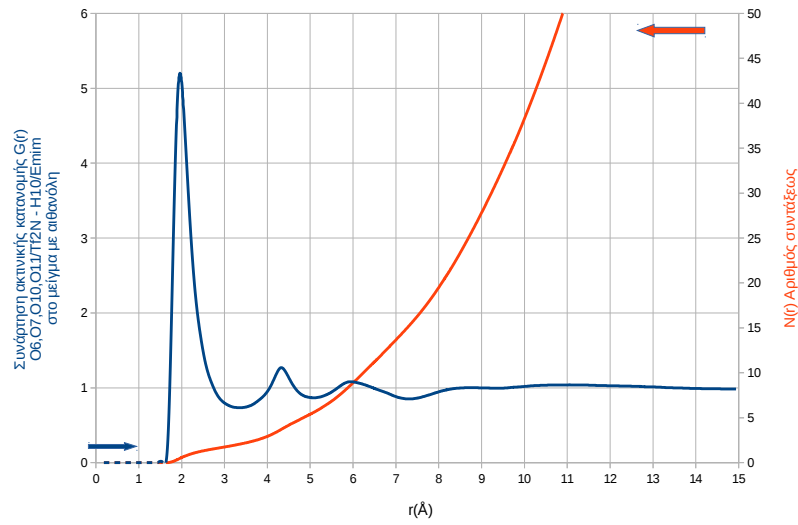
Σχήμα 6.2.59 - Συναρτήσεις $G(r)$ κέντρων μάζας Ιοντικού Υγρού στο μείγμα με Αιθανόλη



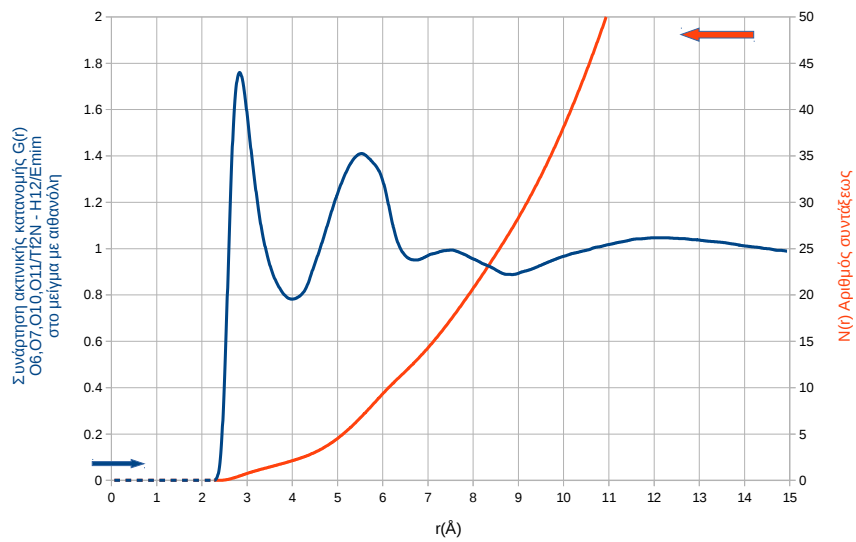
Σχήμα 6.2.60 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ 06 – H1



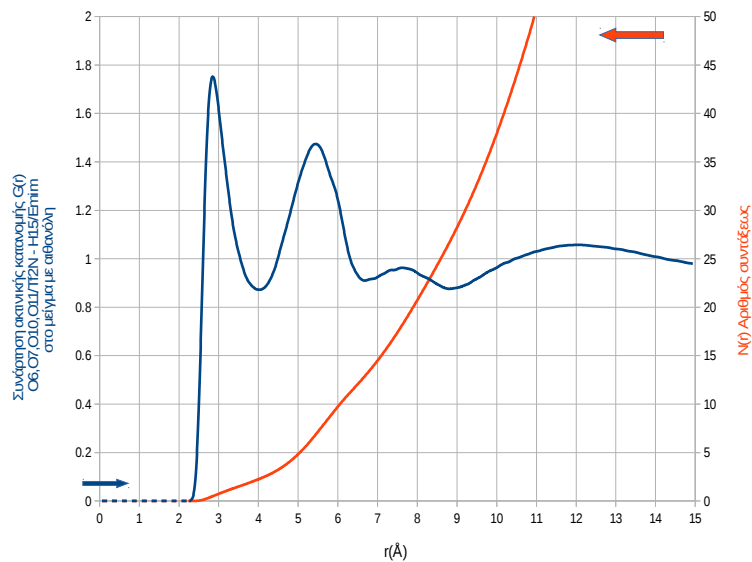
Σχήμα 6.2.61– Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ 06 – H6



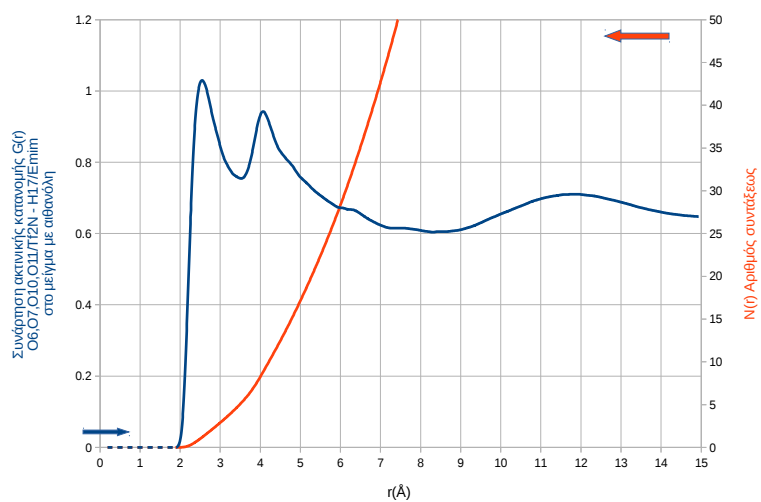
Σχήμα 6.2.62 – Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ 06 – H10



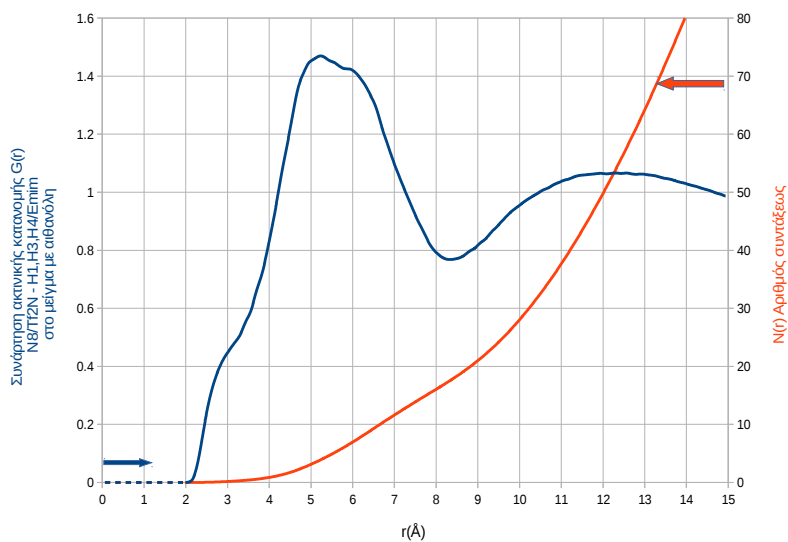
Σχήμα 6.2.63 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ 06 – H12



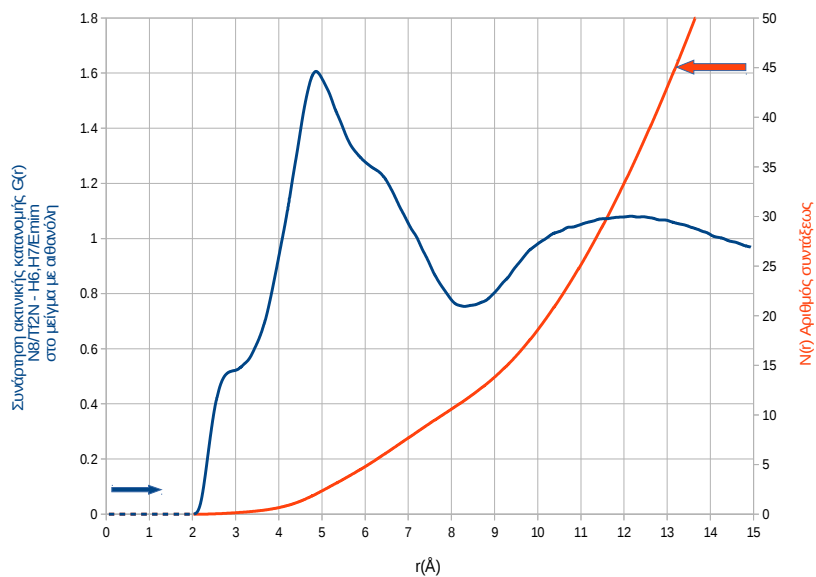
Σχήμα 6.2.64 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ 06 – H15



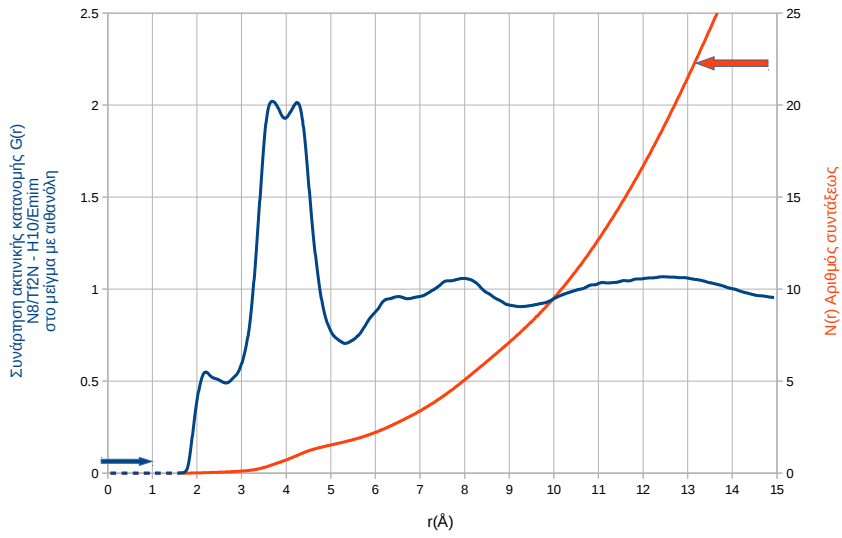
Σχήμα 6.2.65 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ 06 – H17



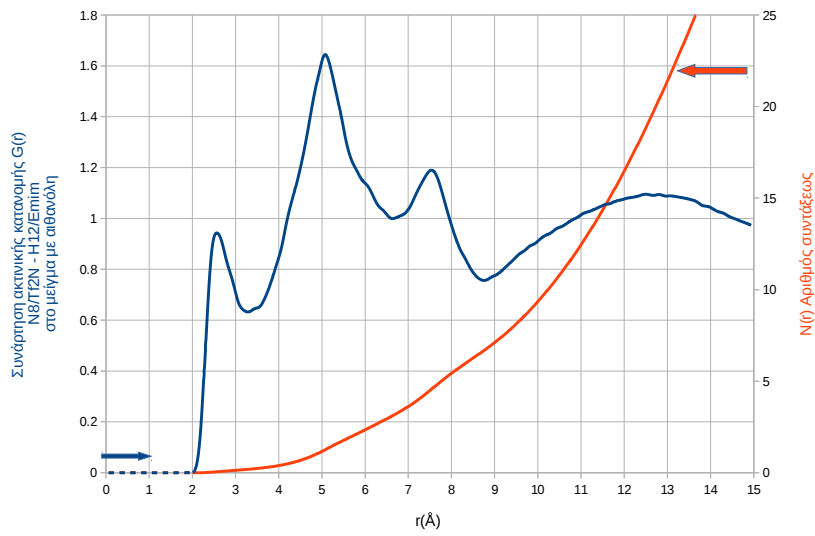
Σχήμα 6.2.66 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ N8 – H1



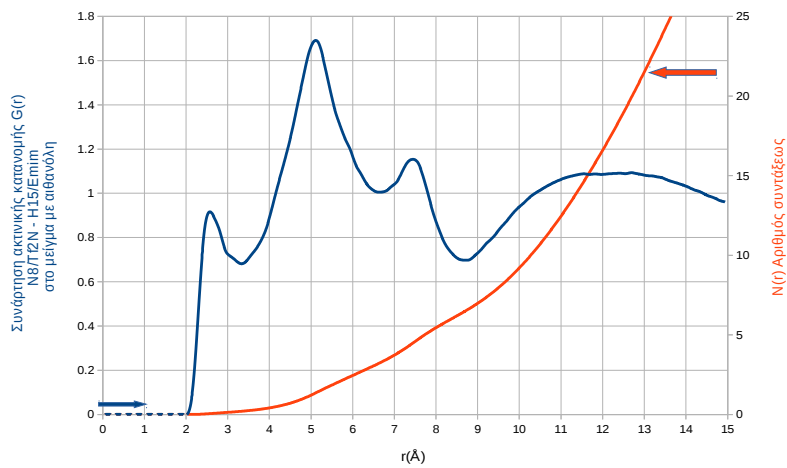
Σχήμα 6.2.67 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ N8 – H6



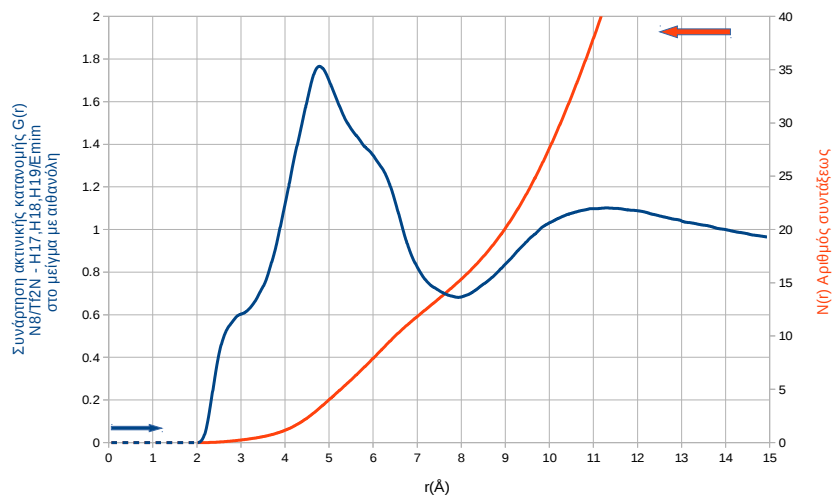
Σχήμα 6.2.68 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ N8 – H10



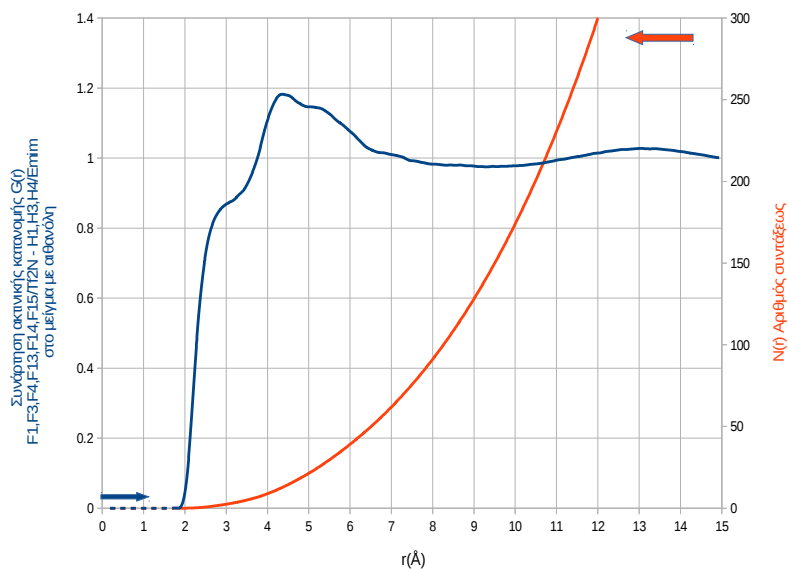
Σχήμα 6.2.69 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ N8 – H12



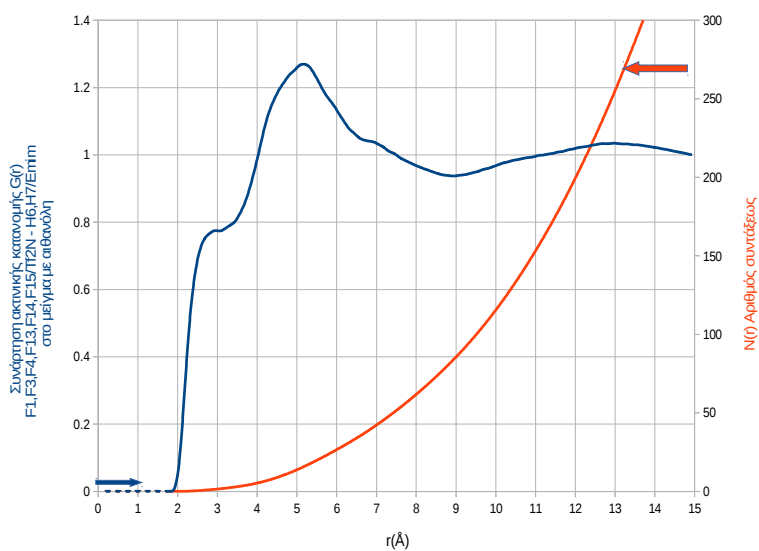
Σχήμα 6.2.70 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ N8 – H15



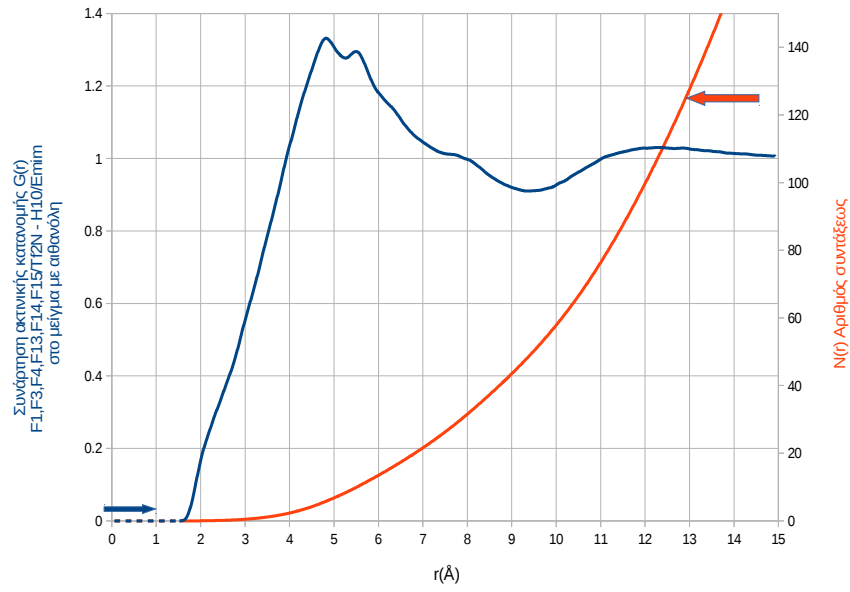
Σχήμα 6.2.71 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ N8 – H17



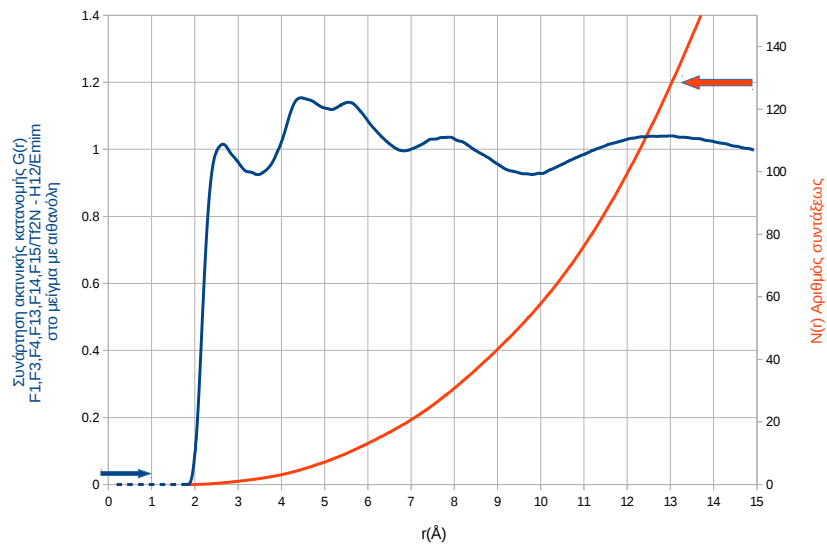
Σχήμα 6.2.72 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ F1 – H1



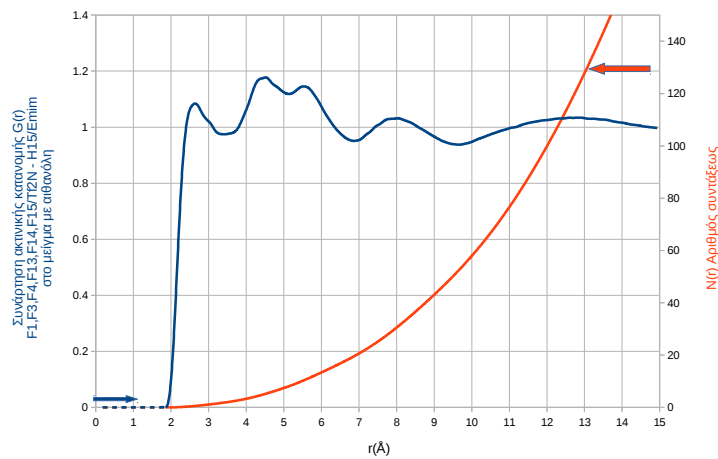
Σχήμα 6.2.73 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ F1 – H6



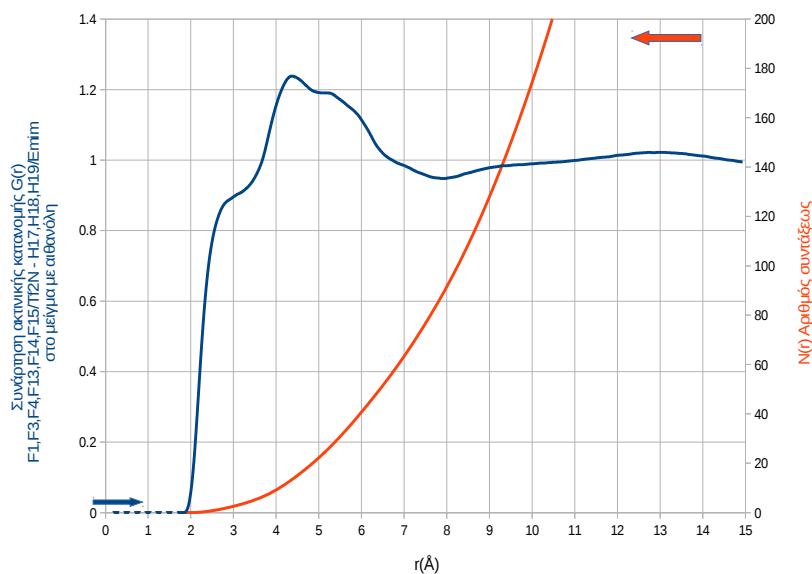
Σχήμα 6.2.74 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ F1 – H10



Σχήμα 6.2.75 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ F1 – H12



Σχήμα 6.2.76 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ F1 – H15



Σχήμα 6.2.77 - Συναρτήσεις $G(r)$ και $N(r)$ F1 – H17

Το σύνολο των υπολογισμένων συναρτήσεων μέσης διαμοριακής δομής $G(r)$ που αναφέρονται στα μείγματα RTIL/ H_2O , RTIL/MeOH και RTIL/EtOH παρουσιάζονται παραπάνω αριθμημένες από το 6.2.21 έως 6.2.77. Από την περιγραφή των αξόνων των εν λόγω διαγραμμάτων είναι ξεκάθαρο σε ποιά κέντρα αλληλεπίδρασης αναφέρεται. Από όλες αυτές τις συναρτήσεις $G(r)$ οι εν λόγω συναρτήσεις 6.2.21 , 6.2.39 και 6.2.58 αναφέρονται κατά σειρά στα κέντρα μάζας των δύο ιόντων $Emim^+$, Tf_2N^- όπως αυτές διαμορφώνονται στα τρία μείγματα αντιστοίχως. Η σύγκριση των εν λόγω συναρτήσεων με τις αντίστοιχες του καθαρού ιοντικού υγρού οι οποίες παρουσιάζονται στο Σχημα 6.2.1 και συζητήθηκαν παραπάνω, παρουσιάζουν μικρές διαφορές σε σχέση με την ένταση των μεγίστων καθώς επίσης και με την θέση αυτών σε συνάρτηση με την απόστασή τους r . Μία πρώτη παρατήρηση που προκύπτει από την μελέτη αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι εν λόγω συναρτήσεις κέντρου μάζας – κέντρου μάζας των ιόντων, καθώς αυξάνει η ανθρακική αλυσίδα ($H_2O \ll MeOH \ll EtOH$) , παρουσιάζουν μία ελαφρά αυξητική μετατόπιση της θέσεως των μεγίστων καθώς επίσης και ελαφρά μετατόπιση

της θέσεώς των προς τα δεξιά ως προς την απόσταση r αυτών. Βασικός λόγος μίας τέτοιας συμπεριφοράς οφείλεται στην διείσδυση και ισορρόπηση των μορίων Ύδατος, Μεθανόλης και Αιθανόλης μεταξύ των ιόντων, γεγονός που οφείλεται προφανώς στην επίδραση των διαμοριακών δυνάμεων μεταξύ των ιόντων του διαλύτη RTIL και των διαλυμένων μορίων, καθώς επίσης και μίας πιθανής τοποθέτησης αυτών μεταξύ των (intercallation) η οποία πιθανόν να οδηγεί λόγω της ιδιαιτερότητας των αλκοολών και του ύδατος (ύπαρξη υδροξυλίου στα εν λόγω μόρια) δεσμών υδρογόνου με αντίστοιχες ομάδες $\text{Emim}^+ - \text{Tf}_2\text{N}^-$ του RTIL πράγμα το οποίο είναι και ένα από τα ζητούμενα της εν λόγω έρευνας. Σαφής απάντηση στο εν λόγω ερώτημα προϋποθέτει εξειδικευμένη διερεύνηση βασισμένη σε κατάλληλη θεωρητική επεξεργασία των παραγομένων τροχιών των προσομοιωμένων συστημάτων, το οποίο δεν είναι στα πλαίσια της παρούσας πτυχιακής εργασίας. Παρόλα αυτά, ενδείξεις όπως συνηθίζεται, μπορούν να προκύψουν από την προσεκτική ανάγνωση (ανάλυση) των επί μέρους άτομο-άτομο συναρτήσεων $G(r)$ για όλα τα συστήματα που εκτίθενται παραπάνω.

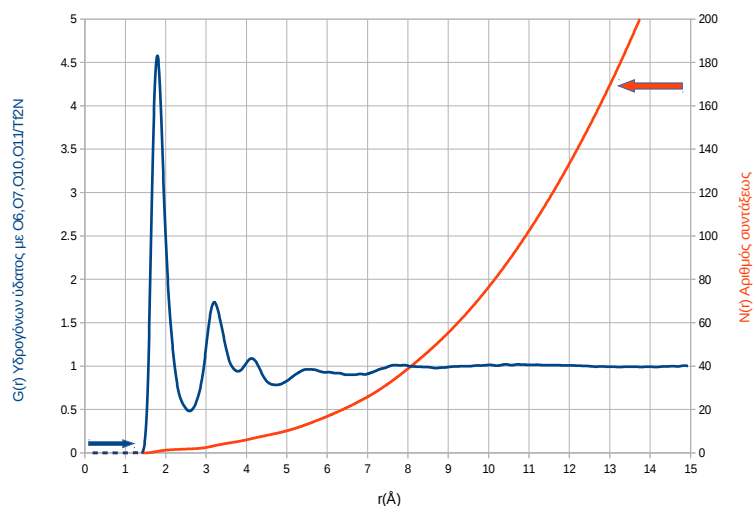
Αναφορικά με την εν λόγω συμπεριφορά, θα αναφερθούμε στις συναρτήσεις $G(r)$ άτομο-άτομο $\text{Emim}^+ - \text{Tf}_2\text{N}^-$ οι οποίες από την ανάλυση στο καθαρό σύστημα και όπως αναφέραμε παραπάνω επιδεικνύουν μία τάση πιθανού σχηματισμού δεσμών υδρογόνου. Στην συνέχεια και από τα παραπάνω παρουσιάζουμε την συμπεριφορά των συναρτήσεων $G(r)$ που παρουσιάζουν ενδιαφέρον μεταξύ των ιόντων στα μείγματα. Όπως και στο καθαρό σύστημα RTIL, σχετικά με την τοπική μικροδομή που σχηματίζεται στα μείγματα από τα ομώνυμα και τα ετερώνυμα ιόντα, ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι συναρτήσεις $G(r)$ που αναφέρονται σε χαρακτηριστικές ομάδες αλληλεπιδράσεως των ετερώνυμων ιόντων $\text{Emim} - \text{Tf}_2\text{N}$, καθόσον είναι φανερό από τις συναρτήσεις που υπολογίστηκαν ότι είναι σχεδόν απίθανο να δημιουργηθούν δεσμοί υδρογόνου μεταξύ ομώνυμων ιόντων και σε αυτά τα μείγματα. Για τον λόγο αυτό παρουσιάζονται μόνο οι συναρτήσεις $G(r)$ μεταξύ ετερώνυμων ιόντων στα Σχήματα 6.2.21 έως 6.2.38. Από όλες αυτές τις συναρτήσεις εκτιμάται ότι ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι συναρτήσεις στα Σχήματα 6.2.23 και 6.2.29. Συγκεκριμένα αναφερόμενοι στην

συνάρτηση του Σχήματος 6.2.23 παρατηρούμε τα εξής. Η εν λόγω συνάρτηση παρουσιάζει ένα υψηλότατο μέγιστο με μία τιμή ελαφρώς μεγαλύτερο του 5 σε απόσταση ελαφρώς μεγαλύτερη των 2 \AA γεγονός το οποίο σηματοδοτεί δημιουργία δεσμού υδρογόνου λιγότερου ισχυρού από τον αντίστοιχο στο καθαρό. Η εν λόγω συνάρτηση $G(r)$ παρουσιάζει ένα δεύτερο μέγιστο και ένα τρίτο ύψους πλησίον της μονάδος γεγονός που ενισχύει το αρχικό μας συμπέρασμα. Στην εν λόγω συνάρτηση ο αριθμός σύνταξης παρουσιάζεται στο ίδιο Σχήμα 6.2.23.

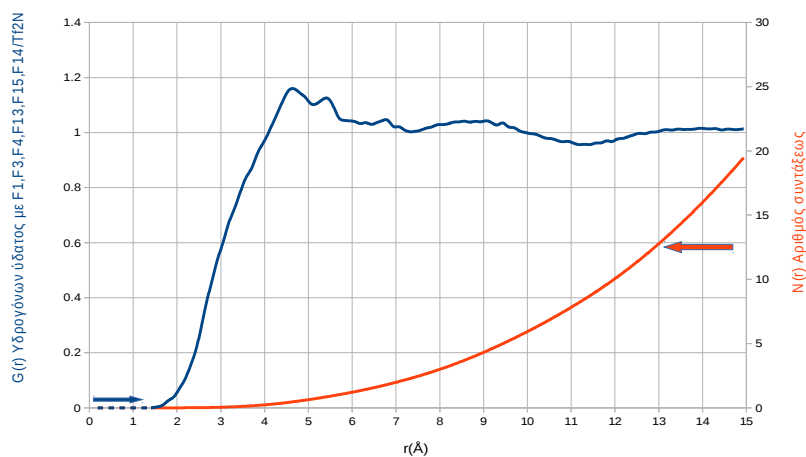
Από την μελέτη των υπόλοιπων συναρτήσεων, μία άλλη συνάρτηση $G(r)$ που παρουσιάζει ενδιαφέρον είναι αυτή του Σχήματος 6.2.11 η οποία αντιστοιχεί στο H10 του ιμιδαζολικού δακτυλίου και του αζώτου N8 στο κέντρο του ανιόντος Tf_2N^- . Η μορφή αυτής της συναρτήσεως παρουσιάζει τα εξής χαρακτηριστικά: Σε απόσταση 1,8 έως 3 \AA παρουσιάζεται ένα ασθενές μέγιστο με μία ρηχή καμπή υποδηλώνοντας την δημιουργία μίας πρώτης μικρής υποστοιβάδας επιδιάλυτωσης στο σύστημα. Η μικρή απόσταση που παρουσιάζεται αυτό το φαινόμενο σύμφωνα με άλλες παρόμοιες εργασίες είναι ενδεικτικό δημιουργίας δεσμού υδρογόνου μεταξύ των υποψηφίων ατόμων που προαναφέραμε. Επίσης παρουσιάζεται η διαμόρφωση της πρώτης κυρίας στοιβάδας μέχρι την απόσταση των 5,5-5,6 \AA της οποίας το μέγιστο δημιουργείται σε απόσταση 4-4,1 \AA και με διπλή κορυφή εντάσεως 2,1 \AA περίπου

Συναρτήσεις Μέσης Διαμοριακής Δομής άτομο – άτομο $G(r)$ RTIL-Υδωρ

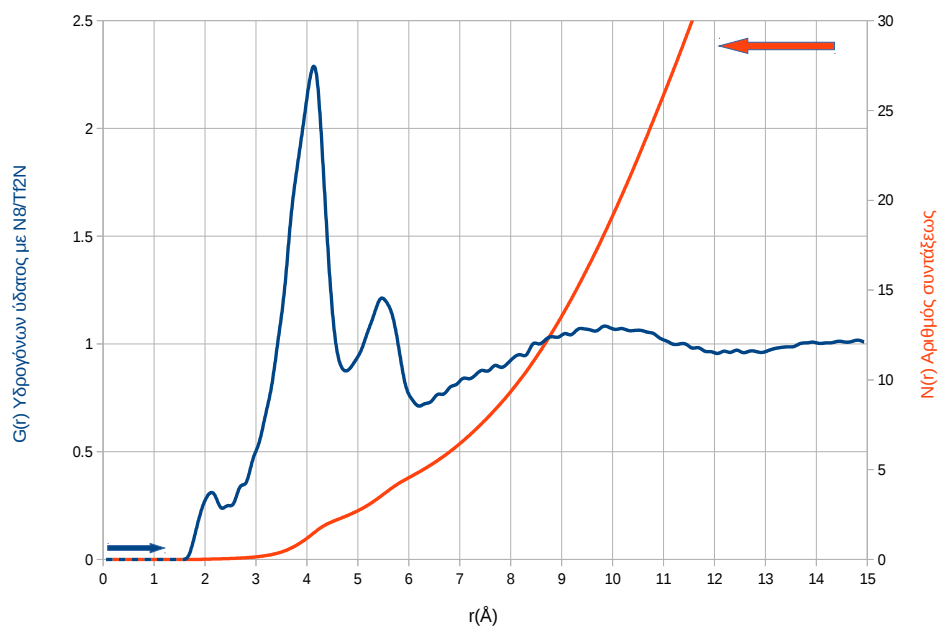
Στα παρακάτω Σχήματα 6.2.78 έως 6.2.84 παρουσιάζονται οι συναρτήσεις $G(r)$ των ατόμων H_w και O_w με επιλεγμένα άτομα (κέντρα αλληλεπίδρασης) επί των ιόντων $Emim^+$ και Tf_2N^- . Η ακριβής περιγραφή ενός εκάστου διαγράμματος $G(r)$ περιγράφεται στον κάθετο άξονα του διαγράμματος.



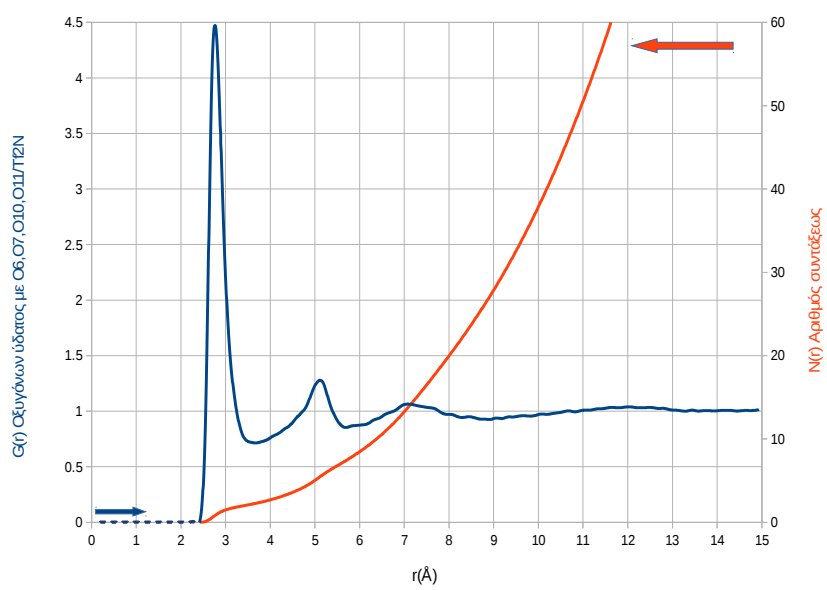
Σχήμα 6.2.78 - Συνάρτηση $G(r)$ $H_w - O6$



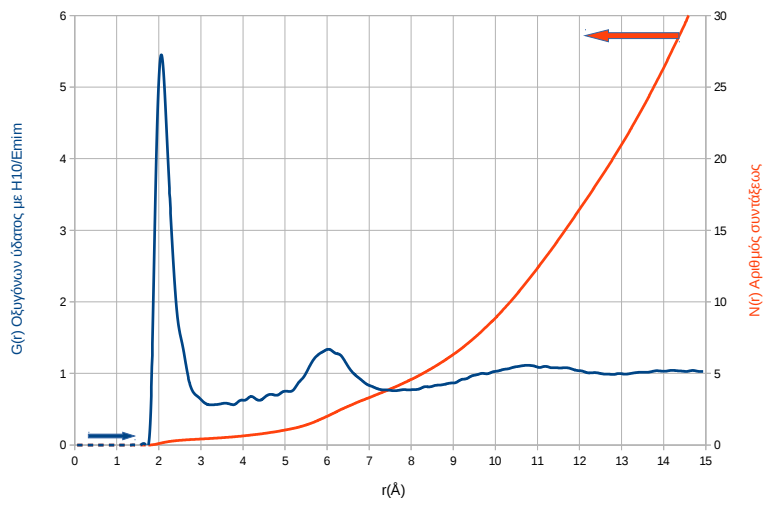
Σχήμα 6.2.79 - Συνάρτηση $G(r)$ $H_w - F1$



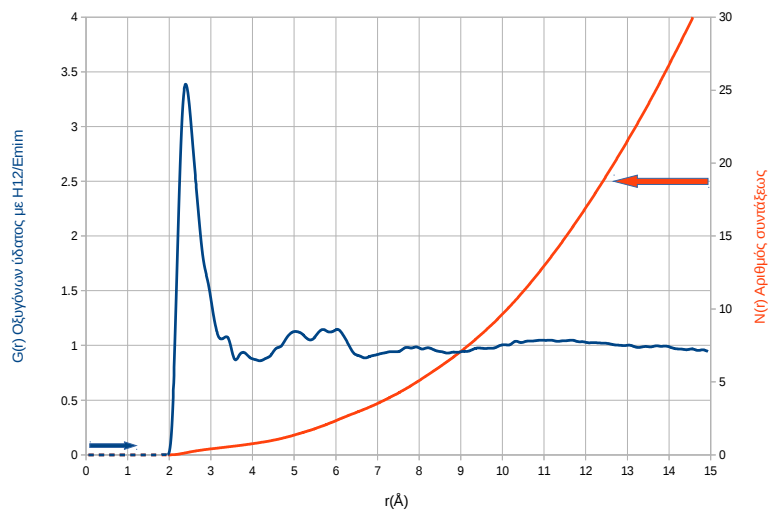
Σχήμα 6.2.80 - Συνάρτηση $G(r)$ $H_w - N8$



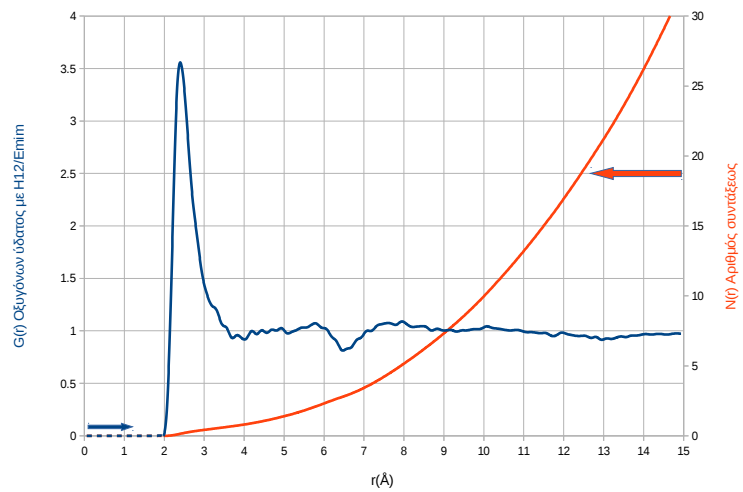
Σχήμα 6.2.81 - Συνάρτηση $G(r)$ $O_w - O6$



Σχήμα 6.2.82 - Συνάρτηση $G(r)$ $O_w - H10$



Σχήμα 6.2.83 - Συνάρτηση $G(r)$ $O_w - H12$



Σχήμα 6.2.84 -- Συνάρτηση $G(r)$ $O_w - H15$

Συναρτήσεις $G(r)$'s H_w και $O_w - Tf_2N^-$: Τα Σχήματα 6.2.78 έως 6.2.80 αναφέρονται στις συναρτήσεις του υδρογόνων του ύδατος με τα O_6 , F_1 και N_8 και του οξυγόνου του ύδατος με το O_6 επί του ανιόντος Tf_2N^- αντιστοίχως. Συγκεκριμένα η συνάρτηση 6.2.78 η οποία αναφέρεται στην αλληλεπίδραση H_w με τα ισοδύναμα οξυγόνα (4) του ανιόντος Tf_2N^- παρουσιάζει την εξής συμπεριφορά. Η εν λόγω συνάρτηση παρουσιάζει το πρώτο μέγιστό της το οποίο εμφανίζεται σε απόσταση $r=1.8 \text{ \AA}$ με μια υψηλή κορυφή έντασης 4.6 χαρακτηριστική ένδειξη σχηματισμού ισχυρού δεσμού υδρογόνου. Η δεύτερη κορυφή της παρουσιάζεται σε απόσταση 3.2 \AA με ένταση 1.7.

Η συνάρτηση $G(r)$ 6.2.79 αναφέρεται στις αλληλεπιδράσεις των υδρογόνων του ύδατος με τα φθόρια του ανιόντος Tf_2N^- . Παρόλο ότι το γραφικό της αρχίζει να σχηματίζεται από μικρές αποστάσεις εντούτοις η μορφή της ιδιαίτερα αυτή που εκφράζει τον σχηματισμό του πρώτου μοριακού φλοιού δεν φανερώνει ενδείξεις σχηματισμού δεσμού υδρογόνου φθορίου.

Η συνάρτηση $G(r)$ 6.2.80 αναφέρεται στις αλληλεπιδράσεις των υδρογόνων του ύδατος με το μοναδικό άτομο του αζώτου N_8 του ανιόντος Tf_2N^- . Από το γραφικό και μορφή της εν λόγω συναρτήσεως μπορεί κάποιος με βεβαιότητα να ισχυριστεί ότι η εν λόγω συνάρτηση παρουσιάζει ιδιαιτερότητα. Η μορφή της εν λόγω συνάρτησης εκφράζει την διαμόρφωση ενός πολύπλοκου μοριακού κελύφους περίξ του υδρογόνου του ύδατος καθόσον σχηματίζεται σε πάρα πολύ μικρή απόσταση μία χαρακτηριστική καμπή στα $2,1 \text{ \AA}$ που ακολουθείται από ένα αναπτυσσόμενο σταδιακά πρώτο μέγιστο σε απόσταση $4,1 \text{ \AA}$. Γενικώς μία τέτοια συμπεριφορά οδηγεί στο συμπέρασμα πιθανού σχηματισμού δεσμού υδρογόνου μεταξύ H_w και N_8 ο οποίος βέβαια δε μπορεί να χαρακτηριστεί τόσο ισχυρός όσο στην περίπτωση H_w και O_6 όπως είδαμε παραπάνω.

Τέλος για την πλήρη μελέτη της μικροδομής των μορίων του ύδατος που σχηματίζεται με το ανιόν Tf_2N^- , είναι απαραίτητο να εξεταστεί η συμπεριφορά της συναρτήσεως $G(r)$ O_w με O_6 του ανιόντος. Οι αντίστοιχες συναρτήσεις του O_w με τα F και με το N δε παρατίθενται διότι ο σχηματισμός του πρώτου φλοιού είναι απομακρυσμένος σε σχέση με τις προηγούμενες

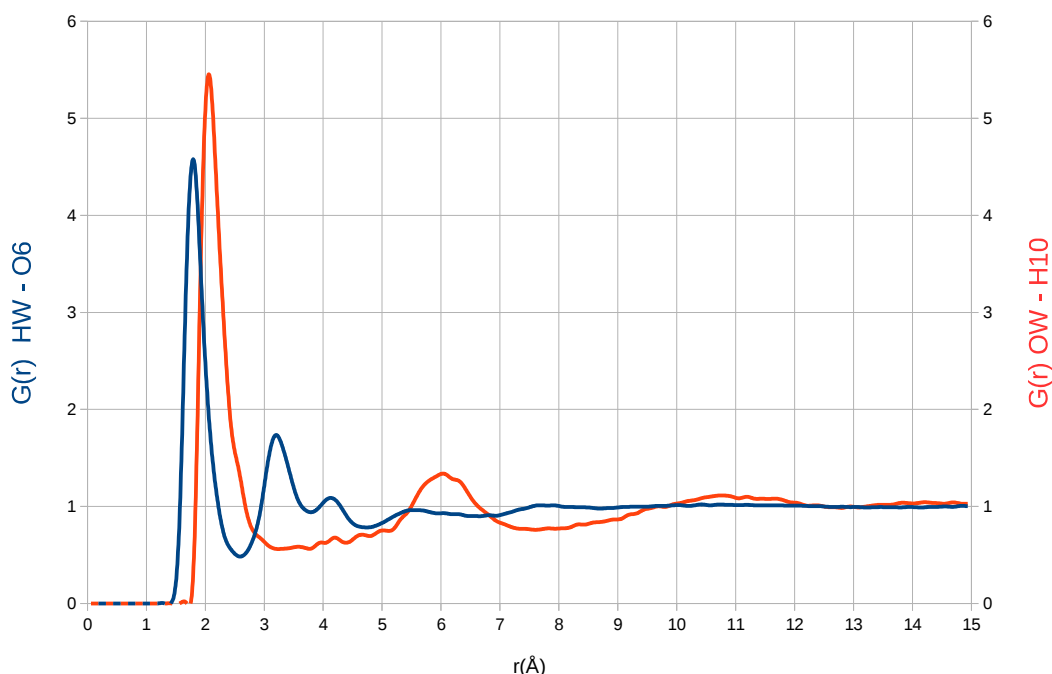
συναρτήσεις του υδρογόνου. Στην συνάρτηση $O_w - O6$ παρατηρούμε τον σχηματισμό μίας οξείας κορυφής ύψους 4,3 στην θέση 3,1 Å που είναι σε μεγαλύτερη απόσταση από αυτήν της αντίστοιχης $H_w - O6$ (Σχήμα 6.2.78). Καί η εν λόγω τελευταία συνάρτηση σε συνδυασμό με την $H_w - O6$ οδηγούν στο συμπέρασμα δημιουργίας ισχυρού δεσμού υδρογόνου μεταξύ του H_w και του $O6$ συγκριτικά με τα άλλα άτομα του ανιόντος.

Συναρτήσεις $G(r)$'s $O_w - Emim^+$:

Από το σύνολο των συναρτήσεων των ατόμων του ύδατος με κέντρα αλληλεπίδρασης του κατιόντος $Emim^+$, ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι αλληλεπιδράσεις του O_w με τα διάφορα υδρογόνα του ιμιδαζολικού δακτυλίου ($H10, H12, H15$). Οι εν λόγω συναρτήσεις $G(r)$, παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.2.82 έως 6.2.84, αντιστοίχως. Από την μελέτη των συναρτήσεων αυτών λόγω των γραφικών τους, εξάγεται το γενικό συμπέρασμα ότι το O_w με τα $H10, H12,$ και $H15$ επί του κατιόντος $Emim^+$ πιθανότατα να δημιουργούν δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των. Παρατηρούμε ότι τα έντονα πρώτα μέγιστα τους κυμαίνονται από 5,4 (Σχήμα 6.2.82) έως 3,4 (Σχήμα 6.2.84) και τοποθετούνται στις θέσεις από 2,1 έως 2,5 Å αντιστοίχως με πλησιέστερη απόσταση στατιστικά στο άτομο $H10$ του $Emim^+$.

Το γενικό συμπέρασμα το οποίο προκύπτει από την εκτενή μελέτη των συναρτήσεων $G(r)$ των ατόμων του ύδατος με τα άτομα επί των $Emim^+$ και Tf_2N^- είναι το ακόλουθο. Η τοποθέτηση των μορίων του ύδατος μεταξύ των ανιόντων και των κατιόντων του RTIL λαμβάνει τέτοια μορφή λόγω των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων η οποία οδηγεί στον σχηματισμό δεσμών υδρογόνου τόσο με επιλεγμένα κέντρα αλληλεπίδρασης του Tf_2N^- αλλά και του $Emim^+$. Από τα παραπάνω και από την συγκριτική μελέτη των συναρτήσεων $G(r)$'s διαφαίνεται ότι τα υδρογόνα των μορίων του ύδατος, προσανατολίζονται πλησιέστερα στα οξυγόνα $O6$ του ανιόντος Tf_2N^- και το οξυγόνο του ύδατος στο $H10$ του $Emim^+$. Συγκρίνοντας τις συναρτήσεις $G(r)$ $H_w - O6$ (Σχήμα 6.2.78) με την $O_w - H10$ (Σχήμα 6.2.82) παρατηρούμε ότι η πρώτη συνάρτηση παρουσιάζει μέγιστο ισχυρότατο σε μικρότερη απόσταση από ότι το μέγιστο της δεύτερης συναρτήσεως. Το εν λόγω αποτέλεσμα έρχεται σε συμφωνία με

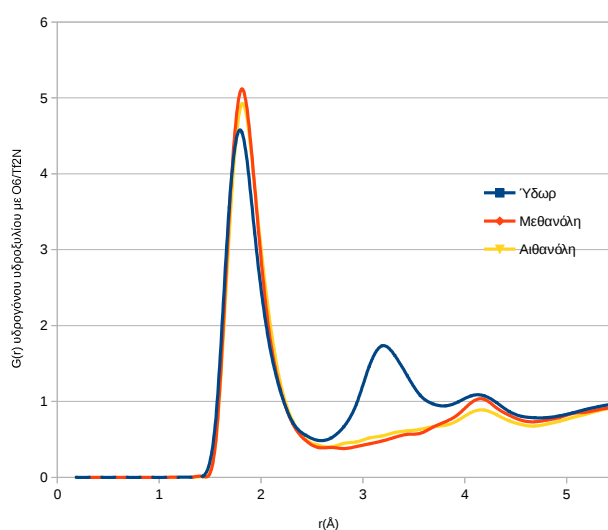
το αποτέλεσμα της πειραματικής προσπάθειας επί του ίδιου συστήματος από την προηγούμενη δημοσιευμένη εργασία του ερευνητή Fayer και συνεργάτες [31] . Συγκεκριμένα, στην εν λόγω εργασία, και στην σελίδα 212408 (...characteristics of a hydrogen bond. The hydroxyls, which are hydrogen bond donors, presumably interact preferentially with the Tf_2N^- anions. The red shift ...) . Επιπλέον θα πρέπει να προστεθεί στο συγκεκριμένο σημείο το γεγονός ότι η θεωρητική υπολογιστική προσπάθεια οδήγησε στο επιπλέον συμπέρασμα της περαιτέρω διευκρίνισης σε ποιο ακριβώς κέντρο αλληλεπιδράσεων σταθεροποιούνται τα υδρογόνα των μορίων του ύδατος περισσότερο, μέσω του σχηματισμού δεσμών υδρογόνου. Δηλαδή το νερό πλησιάζει περισσότερο το ανιόν Tf_2N^- , όπως και κατά Fayer, και επιπλέον σύμφωνα με την παρούσα εργασία , κατά προτίμηση στα οξυγόνα του ανιόντος, συμπέρασμα το οποίο δεν έχει μείνει να διερευνηθεί πειραματικά ακόμη. Στο Σχήμα 6.2.85 που ακολουθεί, παρουσιάζεται η σύγκριση των συναρτήσεων $G(r)$ που παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.2.78 και 6.2.82 δηλαδή αυτές που αντιστοιχούν στις αλληλεπιδράσεις $H_w - O6$ (άτομα στο Tf_2N^-) (μπλε χρώμα) και O_w-H10 (ατόμου στο $Emim^+$) (κόκκινο χρώμα).



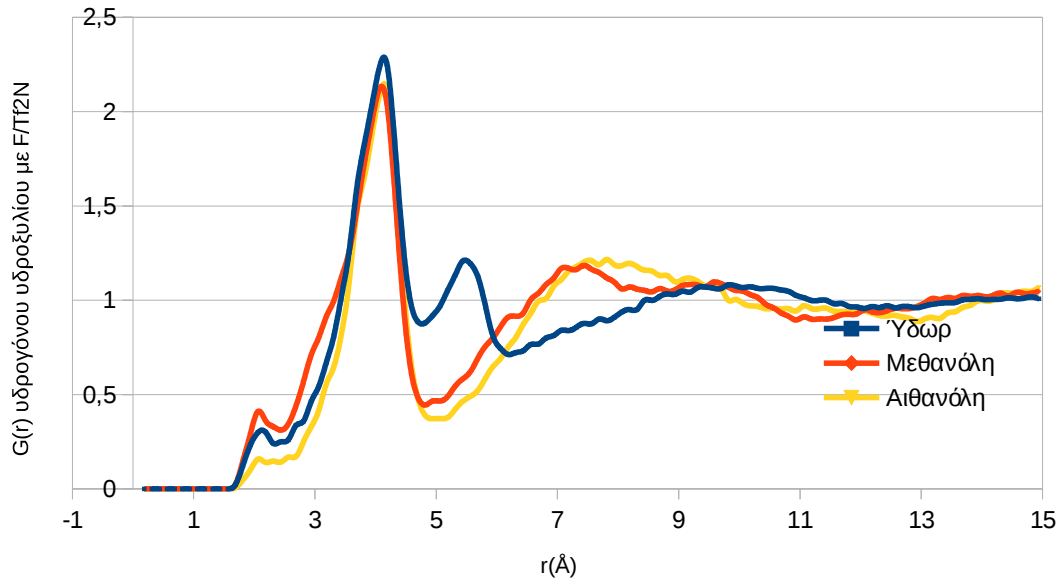
Σχήμα 6.2.85 – Σύγκριση συναρτήσεων $G(r)$ μεταξύ $HW - O6$ και $Ow- H10$

Συναρτήσεις Μέσης Διαμοριακής Δομής άτομο – άτομο $G(r)$ RTIL-Μεθανόλης και RTIL-Αιθανόλης

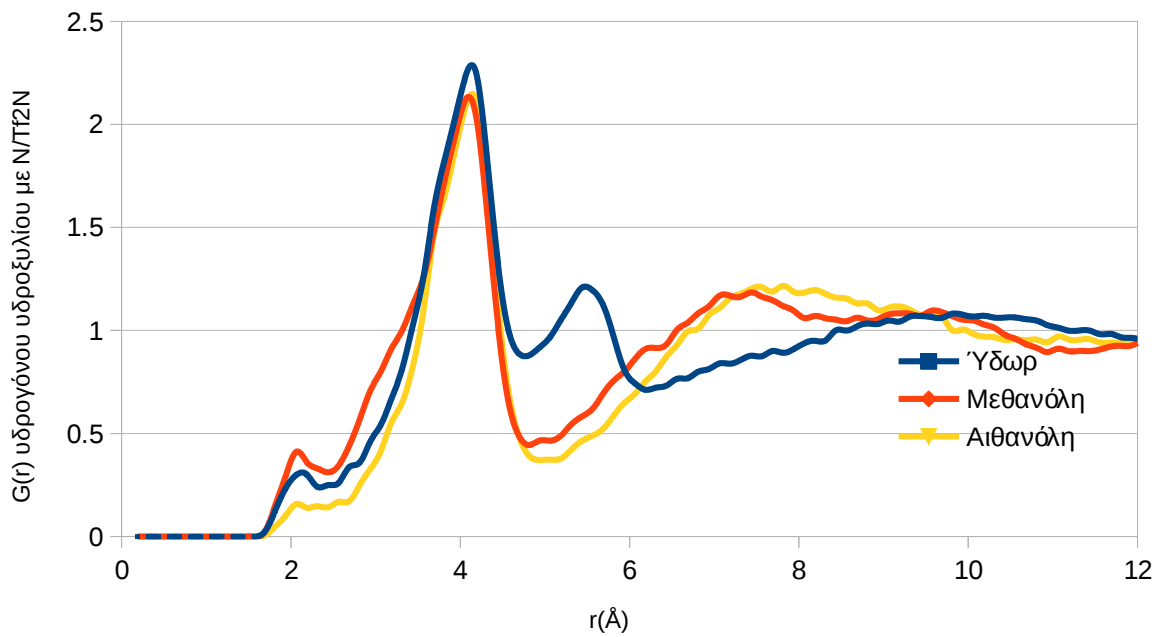
Όπως προαναφέρθηκε στην Εισαγωγή της εργασίας, στόχος αυτής αποτελεί και η τυχόν διαφοροποίηση των ιδιοτήτων των υπό μελέτη μοριακών συστημάτων κατά την οποία ζητούμενο είναι να μελετηθεί η επίδραση που ασκεί σε αυτές το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας των αλκοολών μικρού μοριακού βάρους. Συγκεκριμένα έχουν γίνει προσομοιώσεις RTIL – Μεθανόλης και RTIL – Αιθανόλης τα αποτελέσματα των οποίων μεταξύ των άλλων οδήγησαν και στην μελέτη μέσης διαμοριακής δομής των συστημάτων αυτών δια μέσου των συναρτήσεων μέσης διαμοριακής δομής $G(r)$. Από το σύνολο των διαφόρων άτομο-άτομο συναρτήσεων $G(r)$, και για τα δύο συστήματα, επιλέχθηκαν και παρουσιάζονται παρακάτω αυτές οι συναρτήσεις $G(r)$ που παρουσιάζουν ξεχωριστό ενδιαφέρον και έχουν σχέση με την δημιουργία δεσμών υδρογόνου μεταξύ των υδροξυλίων των αλκοολών και συγκεκριμένων ατόμων επί του ανιόντος Tf_2N^- του RTIL. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι συναρτήσεις $G(r)$ H_{me} και H_{et} με τα άτομα $O6(4$ ισοδύναμα άτομα επί του ανιόντος $Tf_2N^-)$, με το άτομο $N8$ και F επίσης επί του ανιόντος. Τα εν λόγω αποτελέσματα παρουσιάζονται συγκριτικά στα Σχήματα 6.2.86 έως 6.2.88, αντιστοίχως.



Σχήμα 6.2.86 – Σύγκριση συναρτήσεων $G(r)$ H υδροξυλίου με $O6$ στα τρία μείγματα



Σχήμα 6.2.87 - Σύγκριση συναρτήσεων $G(r)$ Η υδροξυλίου με F στα τρία μείγματα



Σχήμα 6.2.88 - Σύγκριση συναρτήσεων $G(r)$ Η υδροξυλίου με N στα τρία μείγματα

Στο Σχήμα 6.2.86 παρουσιάζεται η σύγκριση των $G(r)$ υδρογόνων H_w , H_{meOH} , H_{etOH} με τα οξυγόνα του ανιόντος. Από την μορφή των συναρτήσεων αυτών και από την θέση του πρώτου μεγίστου τους, βγαίνει αβίαστα το συμπέρασμα ότι τόσο τα μόρια του νερού αλλά και αυτά των δύο αλκοολών δημιουργούν προϋποθέσεις σχηματισμού δεσμών υδρογόνου με το O_6 του Tf_2N^- . Οι εν λόγω δεσμοί υδρογόνου δύνανται να θεωρηθούν ισχυροί εξαιτίας το ότι διαμορφώνονται σε μικρή απόσταση από τα δύο κέντρα και παρουσιάζουν ισχυρό μέγιστο και στις τρεις περιπτώσεις. Επιπλέον, σύμφωνα με την ποιοτική εκτίμηση από πειραματικά δεδομένα της εργασίας του Fayer και συνεργατών του [31] και λόγω της ιδιαιτερότητας των μορίων των αλκοολών σε σχέση με τα μόρια του νερού, κάποιος μπορεί να διακρίνει σε αυτές τις συναρτήσεις ότι στην περίπτωση των αλκοολών η θέση του πρώτου μεγίστου αλλά και η διαμόρφωση του δευτέρου μεγίστου παρουσιάζουν διαφορές ως προς την θέση τους (καθώς αυξάνει η ανθρακική αλυσίδα). Το συμπέρασμα αυτό είναι ενδεικτικό των αποτελεσμάτων της Μοριακής Δυναμικής Προσομοίωσης σε σχέση με το πειραματικό αποτέλεσμα [31]. Κατά τον Fayer βλέπε :

“Μία συνήθης μέθοδος που χρησιμοποιείται στις προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής, προκειμένου να γίνει σύνδεση των δομικών διακυμάνσεων του συστήματος με την συχνότητα δόνησης που μελετάται μέσω της IR φασματοσκοπίας, είναι να υπολογιστούν οι διακυμάνσεις του ηλεκτρικού πεδίου κατά μήκος του διπόλου μετάπτωσης της δόνησης. Το μεταβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο σχετίζεται με την συχνότητα των διακυμάνσεων αυτού. Η μεθυλική ομάδα της μεθανόλης και η αιθυλική ομάδα της αιθανόλης θα αναγκάσουν μέρος των ιόντων να βρεθούν μακρύτερα από τα υδροξύλια από ότι θα βρεθούν με το ύδωρ το οποίο θα μεταβάλει την φύση του ηλεκτρικού πεδίου κατά μήκος του υδροξυλίου. Οι κινήσεις των ιόντων αναγκάζουν σε διακύμανση την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου, όμως οι κινήσεις αυτές επηρεάζονται από την παρουσία του ομάδων αλκυλίων.”

Μία παρόμοια κατάσταση διαφαίνεται από διαφορετική σκοπιά στην παρούσα εργασία και συγκεκριμένα από τον υπολογισμό και την μελέτη των συναρτήσεων που προαναφέραμε.

Στην συνέχεια οι συναρτήσεις $G(r)$ H_w , H_{meOH} , H_{etOH} με N8 και F του ανιόντος Tf_2N^- Σχήματα 6.2.87 και 6.2.88 αντιστοίχως δε θα μπορούσαμε να ισχυριστούμε λόγω της διαμόρφωσής των ότι είναι σημαντικότερες των προηγούμενων από την πλευρά δημιουργίας δεσμού υδρογόνου. Τα πρώτα μέγιστα των εν λόγω συναρτήσεων δημιουργούνται σε αρκετά μεγάλες αποστάσεις μεταξύ 4 και 6 Å. Η μόνη συναρτήσεως οι οποίες θα μπορούσαμε να ισχυριστούμε ότι παρουσιάζουν κάποιο ενδιαφέρον από την πλευρά αυτή είναι αυτές του Σχήματος 6.2.88 οι οποίες και στις τρεις περιπτώσεις παρουσιάζουν ένα πρώτο μικρό μέγιστο (καμπή) σε πάρα πολύ μικρή απόσταση (1,9 έως 2 Å) που υποδηλώνει έναν ασθενή μικρής διάρκειας (transient clustering) δεσμό υδρογόνου. Προφανώς το σημείο αυτό απαιτεί μία πιο εκτεταμένη μελέτη μέσου μιας διερευνητικής διαδικασίας εκτίμησης χρονικής διάρκειας όπως και των άλλων δεσμών υδρογόνου στα συστήματα.

6.3 Μελέτη Δυναμικών Ιδιοτήτων

6.3.1 Μελέτη μοριακής μεταφορικής κινήσεως – Μεταφορικές Διαχύσεις

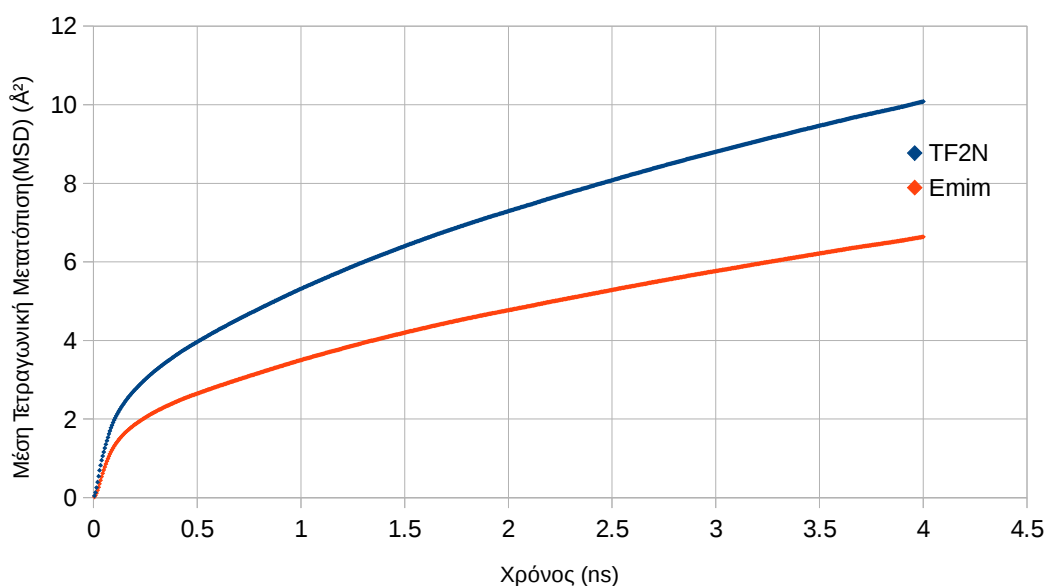
Στην περίπτωση των δυναμικών ιδιοτήτων έγινε επιλογή μελέτης τόσο της μεταφορικής κινήσεως των ιόντων και των μορίων στα συστήματα καθώς επίσης και της περιστροφικής κινήσεως των μορίων του ύδατος, της μεθανόλης και της αιθανόλης στα μείγματα.

Μεταφορική κίνηση

Η μεταφορική κίνηση των σωματιδίων στα συστήματα μελετήθηκε μέσω των διαγραμμάτων μέσης τετραγωνικής μετατόπισης (MSD βλέπε 2.3), όπως

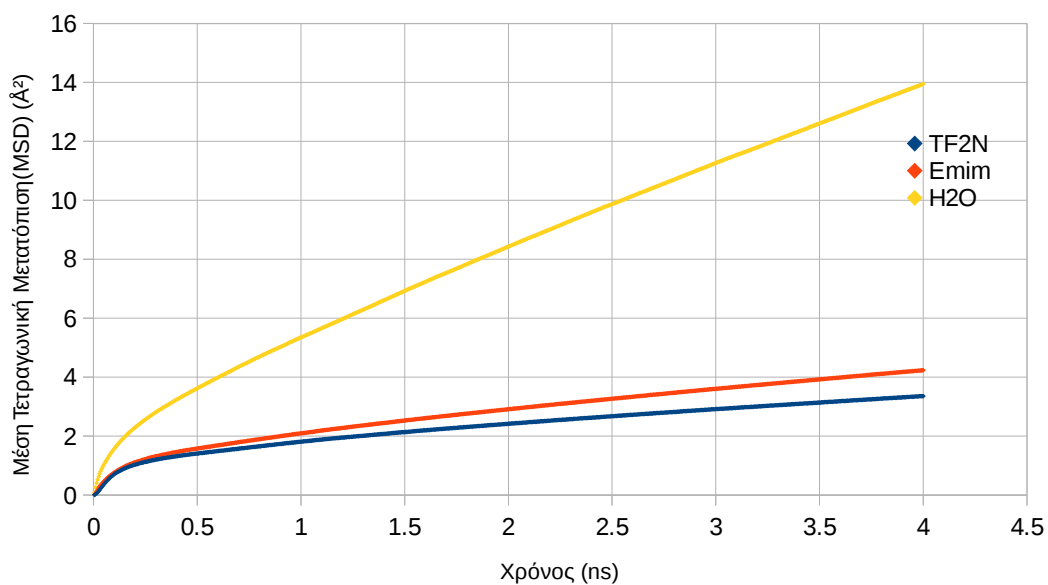
συνηθίζεται, από τα οποία εξήχθησαν κατάλληλα οι συντελεστές μεταφορικής διαχύσεως ανά είδος. Στο Σχήμα 6.2.89 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα MSD's σαν συνάρτηση του χρόνου των κέντρων μάζας των Emim⁺ και Tf₂N⁻ από το καθαρό RTIL. Τα εν λόγω αποτελέσματα δίνουν συντελεστή διάχυσης $D_{emim} = 105 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ και $D_{tf2n} = 77 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ και παρατηρούμε ότι το κατιόν διαχέεται ευκολότερα από το ανιόν, εξαιτίας της διαφοράς των μοριακών τους βαρών όπως αναμένεται. Επί του παρόντος εξ όσον γνωρίζουμε από την βιβλιογραφία δεν είναι διαθέσιμα αποτελέσματα πειραματικά επί του θέματος και για αυτό δεν γίνεται σύγκριση με πείραμα. Στα Σχήματα που ακολουθούν 6.2.90 έως 6.2.92 παρουσιάζονται τα MSD's των σωματιδίων στα τρία μείγματα RTIL ύδατος, RTIL μεθανόλης και RTIL αιθανόλης.

Καθαρό Ιοντικό υγρό



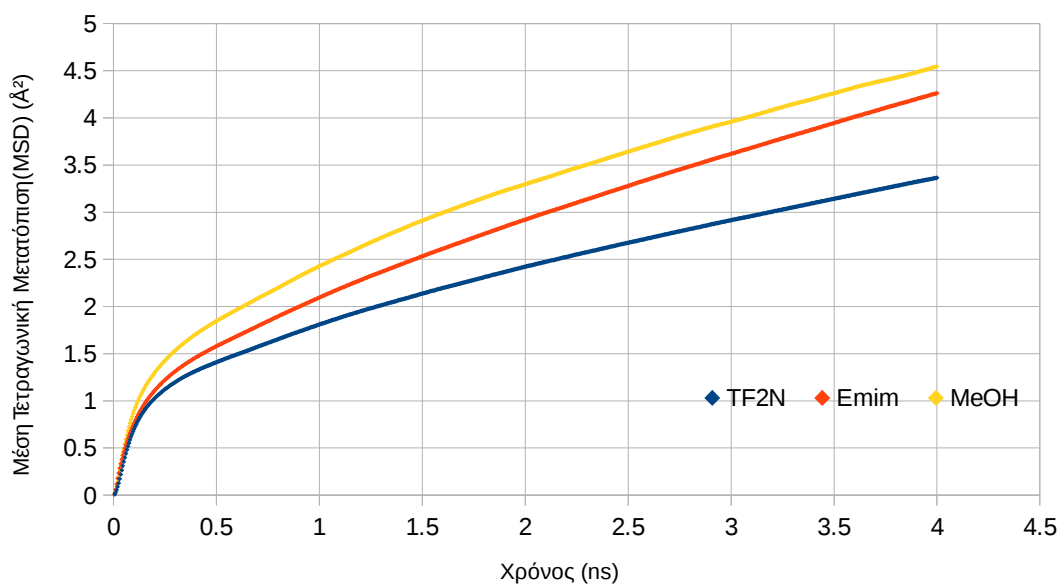
Σχήμα 6.2.89 - Μέση τετραγωνική μετατόπιση σε συνάρτηση με τον χρόνο για το καθαρό ιοντικό υγρό

Ιοντικό υγρό με ύδωρ



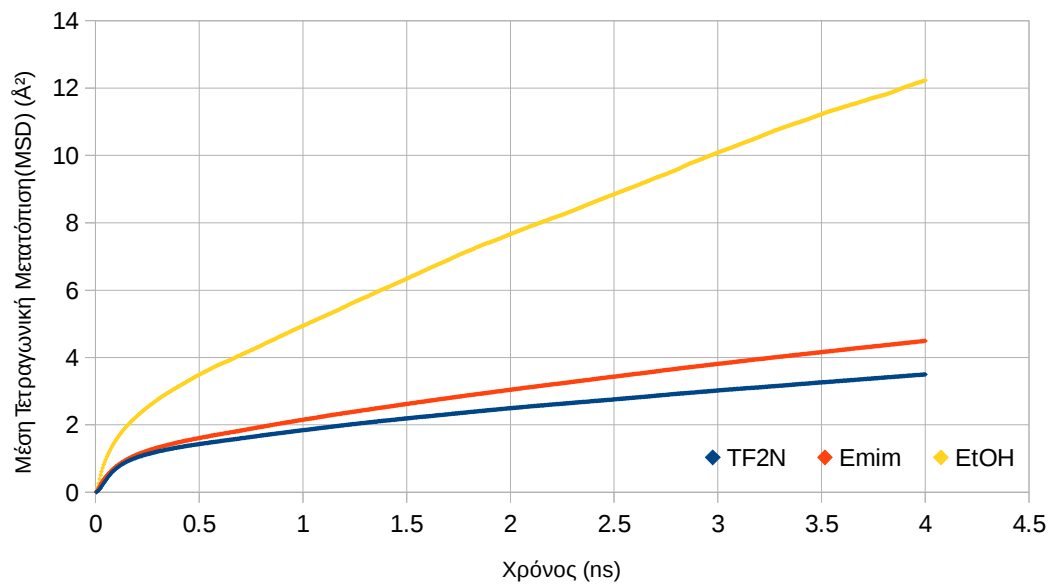
Σχήμα 6.2.90 - Μέση τετραγωνική μετατόπιση σωματιδίων στο μείγμα με ύδωρ

Ιοντικό υγρό με Μεθανόλη



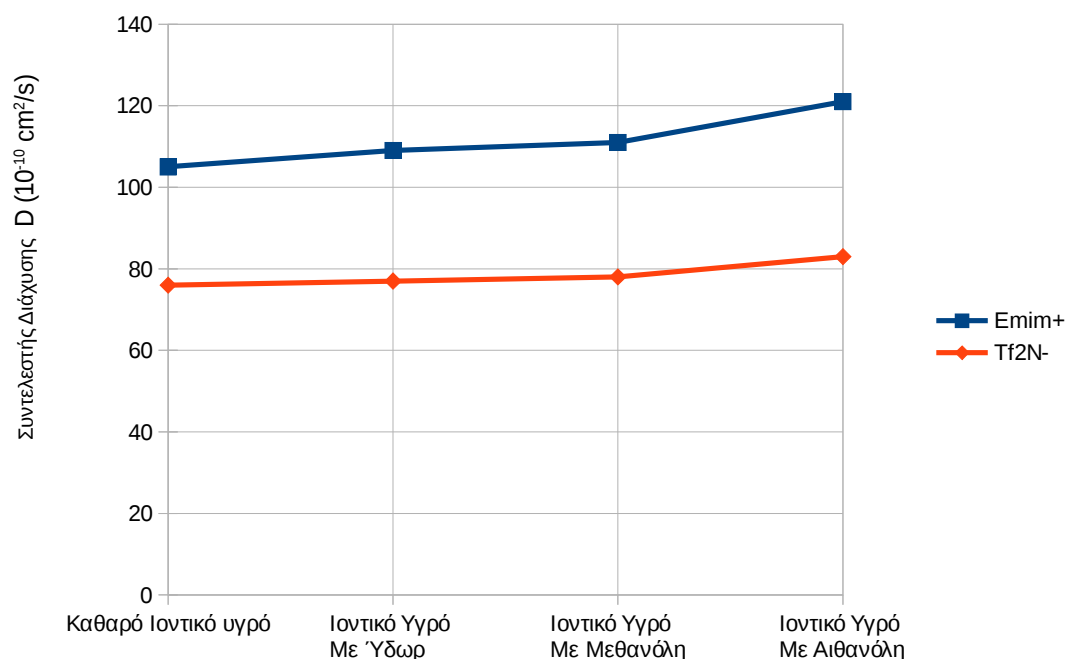
Σχήμα 6.2.91 - Μέση τετραγωνική μετατόπιση σωματιδίων σε συνάρτηση με τον χρόνο στο μείγμα με μεθανόλη

Ιοντικό υγρό με Αιθανόλη



Σχήμα 6.2.92 - Μέση τετραγωνική μετατόπιση σωματιδίων σε συνάρτηση με τον χρόνο στο μείγμα με αιθανόλη

Συντελεστές Διαχύσεως των Ιόντων Emim⁺ και Tf₂N⁻ στο καθαρό σύστημα και στα μείγματα με ύδωρ μεθανόλη και αιθανόλη:



Σχήμα 6.2.93 - Συντελεστές μεταφορικής διάχυσης των ιόντων του ιοντικού υγρού στα συστήματα που μελετήθηκαν

Πίνακας 6.1 - Συντελεστές διάχυσης καθαρών διαλυμένων ουσιών συγκριτικά με τις τιμές τους στα μείγματα με RTIL

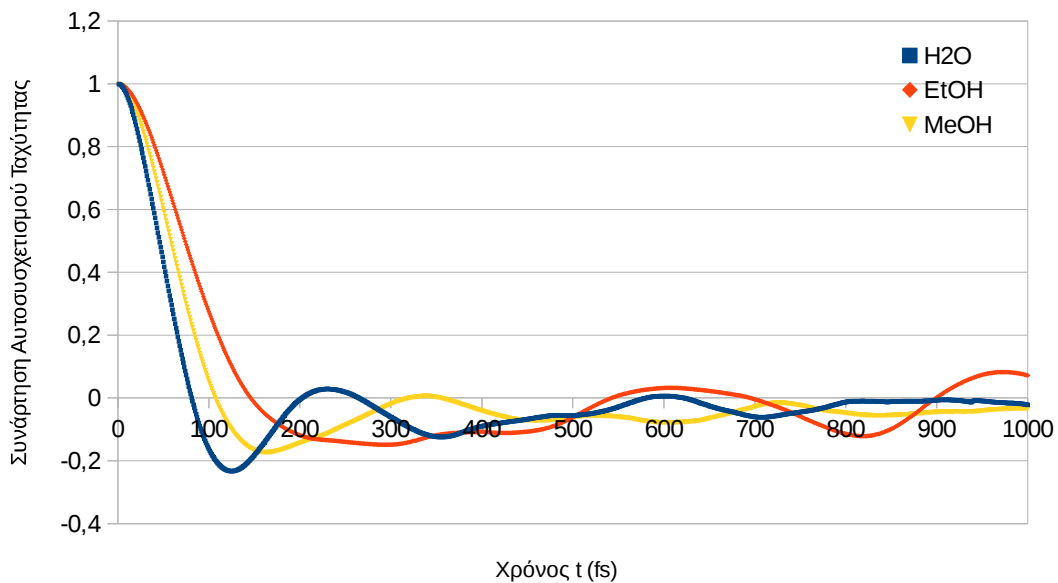
	Διάχυση Καθαρής ουσίας D (10 ⁻⁵ cm ² /s)	Διάχυση Ουσίας στο Ιοντικό υγρό D (10 ⁻¹⁰ cm ² /s)
Ύδωρ	105	458
Μεθανόλη	109	103
Αιθανόλη	111	386

Από το σύνολο των αποτελεσμάτων της μεταφορικής διαχύσεως των σωματιδίων στα υπό μελέτη συστήματα εξάγονται τα παρακάτω συμπεράσματα. Το πρώτο συμπέρασμα που εξάγεται είναι ότι τόσο τα ανιόντα όσο και τα κατιόντα του RTIL στο καθαρό σύστημα και με αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας παρουσιάζουν μια ελαφρά αύξηση στην τιμή τους, με την διάχυση των ανιόντων να είναι πάντοτε μικρότερη αυτή των κατιόντων. Το

αποτέλεσμα αυτό δύναται να εξηγηθεί ποιοτικά μέσω της διαμορφώσεως που λαμβάνει χώρα στην μέση διαμοριακή δομή των συστημάτων με την μερική εισδοχή των μορίων των διαλυμένων ουσιών (ύδωρ, Μεθανόλη, Αιθανόλη), που έχουν σαν αποτέλεσμα την μερική απομάκρυνση σε σχέση με το καθαρό αυτών που οδηγεί σε μερική εξασθένηση των αλληλεπιδράσεων Ανιόντος – Κατιόντος. Το δεύτερο συμπέρασμα το οποίο εξάγεται αβίαστα από τα αποτελέσματα διαφαίνεται στον συγκεντρωτικό πίνακα διαχύσεων ΤΑΔΕ. Παρατηρείται ότι η διάχυση των μορίων του ύδατος είναι μεγαλύτερη αυτής των μορίων της Μεθανόλης και Αιθανόλης ($D_W > D_{MeOH} > D_{EtOH}$). Ένα άλλο σημείο το οποίο παρουσιάζει ενδιαφέρον από τα αποτελέσματα είναι ότι οι διαχύσεις και των τριών διαλυμένων ουσιών στο RTIL παρουσιάζουν σημαντική ελάττωση από αυτές των καθαρών, τάξης μεγέθους 5, η οποία προφανώς οφείλεται στην ισχυρή δέσμευση των αντιστοιχών αυτών μορίων από τα ανιόντα.

Είναι γνωστό ότι η μεταφορική κίνηση σωματιδίων γενικώς σε ρευστά διερευνάται επίσης από την συμπεριφορά των συναρτήσεων συσχετισμού της γραμμικής ταχύτητας $C_v(t)$ του κέντρου μάζας αυτών χρονικά.

Γενικώς από τα γραφικά αυτών των συναρτήσεων δύναται να εξαχθούν επιπλέον συμπεράσματα της ιδιαιτερότητας που λαμβάνει χώρα κατά την κίνηση των σωματιδίων στο σύστημα. Στο Σχήμα που ακολουθεί 6.2.94 παρουσιάζονται οι συναρτήσεις $C_v(t)$ των τριών διαλυμένων ουσιών (Ύδωρ Μεθανόλη και Αιθανόλη) στο RTIL .



Σχήμα 6.2.94 – Συναρτήσεις αυτοσυσχετισμού της ταχύτητας $C_v(t)$ για τις τρεις διαλυμένες ουσίες, ύδωρ μεθανόλη και αιθανόλη

Από το αποτέλεσμα αυτό διαφαίνεται η μεταβολή της συσχέτισης της γραμμικής ταχύτητας των μορίων του ύδατος να διαφοροποιείται των αντιστοιχών της μεθανόλης και αιθανόλης στα μείγματα γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα μιας πιο ευέλικτης αναπήδησης (Rebound) λόγω των μοριακών τοιχωμάτων και του μεγέθους αυτού σε σχέση με τις δύο αλκοόλες. Στο συμπέρασμα αυτό συντείνει ο αποσβενήμενος ταλαντωτικός χαρακτήρας των αρνητικών τιμών της συναρτήσεως καθώς τείνει στο μηδέν.

Μελέτη Περιστροφικής Κινήσεως μορίων Ύδατος , Μεθανόλης και Αιθανόλης στα RTIL.

Εκτός από την διερεύνηση της διαχυτικής κινήσεως των σωματιδίων των υπό μελέτη συστημάτων ενδιαφέρον παρουσιάζει επίσης και η διερεύνηση της συμπεριφοράς του σχετικού προσανατολισμού αυτών στα μείγματα. Για τον σκοπό αυτό και στα πλαίσια της εργασίας αυτής μελετήθηκε η μεταβολή ως

προς τον χρόνο των χαρακτηριστικών μοναδιαίων διανυσμάτων στο μόριο του ύδατος της μεθανόλης και της αιθανόλης που αντιστοιχούν στα υδροξύλια OH αυτών. Ο βασικός λόγος της επιλογής αυτής είναι το γεγονός, όπως αναφέραμε στα παραπάνω, της διασύνδεσης αυτών ως προς την δημιουργία δεσμών υδρογόνου με τα αντίστοιχα κέντρα στα ανιόντα και στα κατιόντα του RTIL που μελετήθηκαν. Η ιδιαιτερότητα της κινήσεως ως προς τον χρόνο των υδροξυλίων των ενώσεων αυτών στο εκάστοτε σύστημα, όπως φαίνεται και από την πειραματική εργασία του Fayer [31], δεν είναι απλή υπόθεση καθόσον παρουσιάζει σημαντική δυσκολία στο να εξαχθούν πλήρη συμπεράσματα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παραπάνω πειραματικής εργασίας, ο προσανατολισμός των υδροξυλίων ως προς τον χρόνο, παρουσιάζει διαφοροποιήσεις στο παράθυρο χρόνου της τάξεως των fs έως και ευρύτερους χρόνους της τάξεως των ps, όπως συμπεραίνεται από τα αποτελέσματα αυτής. Με άλλα λόγια, η συνολική περιγραφή της κινήσεως των υδροξυλίων των διαλυμένων μορίων παρουσιάζει μία πολυπλοκότητα ως προς τον συνολικό κινητικό μηχανισμό δημιουργίας του. Δηλαδή αποτελείται κινητικές μικροδιαδικασίες σε διαφορετικά παράθυρα χρόνου fs και ps. Το σύνθετο αυτό αποτέλεσμα της κινήσεως οφείλεται σε διάφορους παράγοντες όπως πχ της κινητικής παρεμπόδισης του εκάστοτε μορίου στον μοριακό του κλωβό που συντίθεται από τα ανιόντα και τα κατιόντα, στην ίδια κίνηση αυτών, αλλά και επιπλέον στην μεταφορική κίνηση των ιόντων. Στα πλαίσια της εργασίας αυτής, γίνεται μία πρώτη προσπάθεια μερικής διερεύνησης του φαινομένου. Αποτελεί όμως στόχο μελλοντικής διερεύνησης του σε λεπτομερή βάση σε περαιτέρω προσπάθεια. Συγκεκριμένα, στα πλαίσια της εργασίας αυτής επιχειρείται μέσω υπολογισμού των συναρτήσεων συσχετισμού των μοναδιαίων αυτών διανυσμάτων των πολυωνύμων Legendre 1ης και 2ας τάξεως επί των υδροξυλίων, μία προσέγγιση του προβλήματος. Από την χρονική εξέλιξη των εν λόγω συναρτήσεων και των αντιστοίχων χρόνων συσχετισμού αυτών είναι δυνατόν να εξαχθούν κάποια πρώτα συμπεράσματα.

Τα πολυώνυμα Legendre δίνονται από την γενική αναδρομική Σχέση :

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n \cdot n!} \frac{d^n}{d^n x} [(x^2 - 1)^n] \quad (6.3.1)$$

όπου n είναι ο βαθμός του πολυωνύμου Legendre. Η παραπάνω Σχέση (6.3.1) αποτελεί οικογένεια λύσεων της διαφορικής εξίσωσης Legendre. Για τις πρώτες τιμές $n=0,1,2$ προκύπτουν τα πολυώνυμα Legendre μηδενικού, πρώτου και δευτέρου βαθμού αντίστοιχα:

$$\begin{aligned} P_0 &= 1 \\ P_1(x) &= x \\ P_2(x) &= \frac{1}{2}(3x^2 - 1) \end{aligned}$$

Μέσω πειραματικών τεχνικών δυναμικής φασματοσκοπίας (IR, Raman κλπ. [precora dynamical light scattering]) μπορούν να εξαχθούν οι ιδιότητες περιστροφικής αποκατάστασης (relaxation) που χαρακτηρίζονται από την συνάρτηση αυτοσυσχέτισης (6.3.2) .

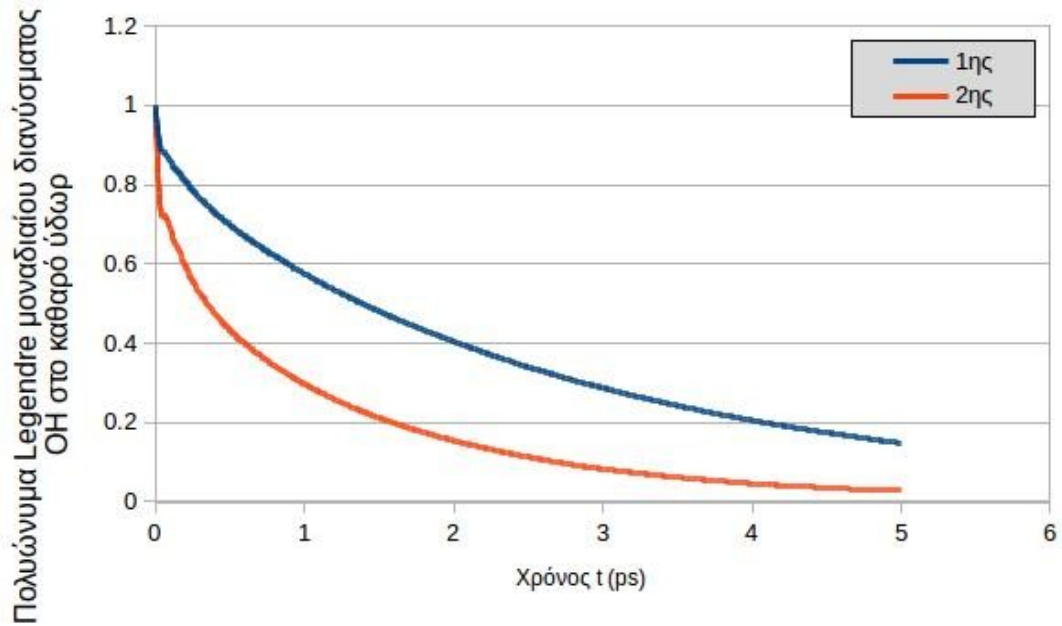
$$C_l^a(t) = \langle P_l[\vec{e}_a(t_0) \cdot \vec{e}_a(t_0+t)] \rangle \quad (6.3.2)$$

όπου \vec{e}_a συμβολίζει το μοναδιαίο διάνυσμα διανύσματος επί συγκεκριμένο άξονα a του μορίου. Οι χρόνοι συσχέτισης (relaxation times) υπολογίζονται με ολοκλήρωση της Σχέσης (6.3.2) θεωρητικά από το μηδέν μέχρι το άπειρο.

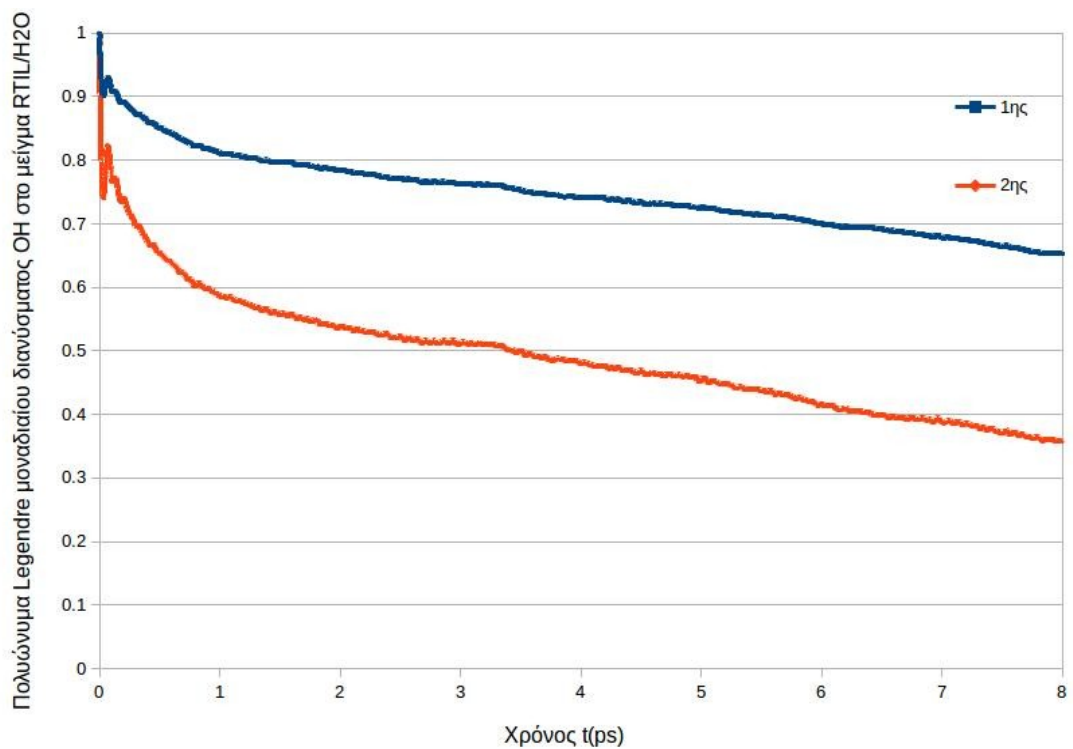
Τα αντίστοιχα αποτελέσματα που έχουν εξαχθεί για τα παραπάνω σωματίδια που αναφέραμε από τις προσομοιώσεις της παρούσας εργασίας παρουσιάζονται στα παρακάτω Σχήματα 6.2.95 έως 6.2.100.

Συναρτήσεις Συσχετισμού Leg. 1ης και 2ης Τάξεως του διανύσματος

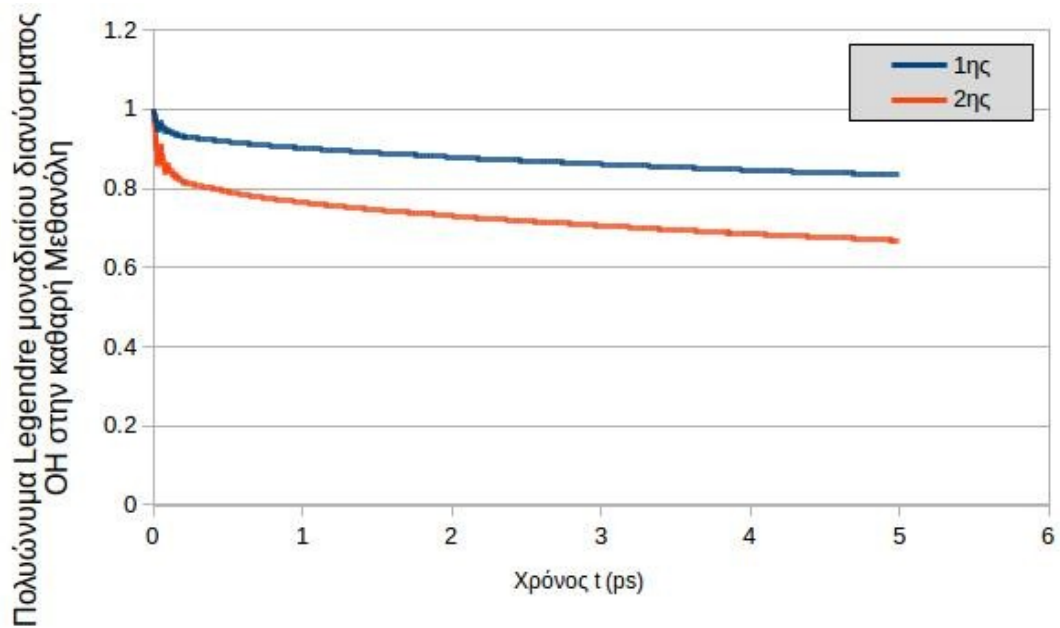
$$u_{OH}^{\wedge}$$



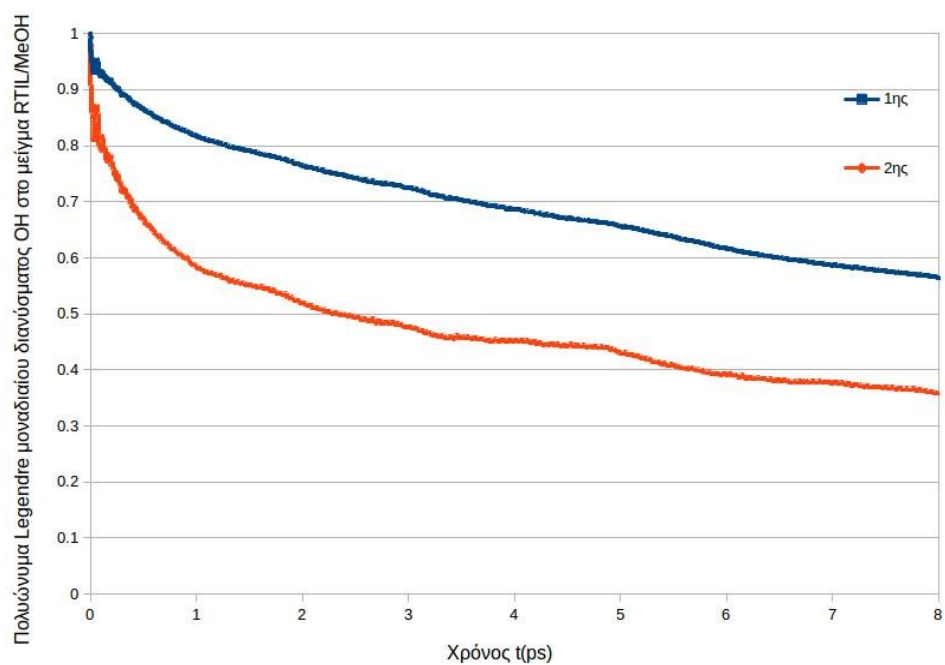
Σχήμα 6.2.95 - Πολύωνμα Legendre 1ης και 2ης τάξεως του μοναδιαίου διανύσματος του υδροξυλίου στο καθαρό ύδωρ



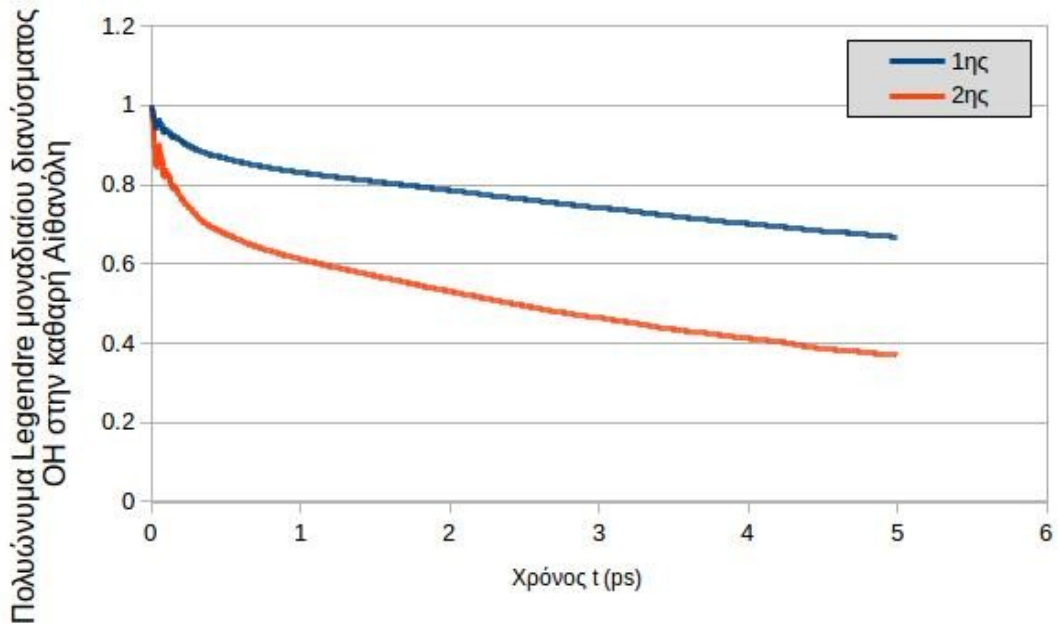
Σχήμα 6.2.96 - Πολύωνμα Legendre 1ης και 2ης τάξεως του μοναδιαίου διανύσματος του υδροξυλίου στο μείγμα με ύδωρ



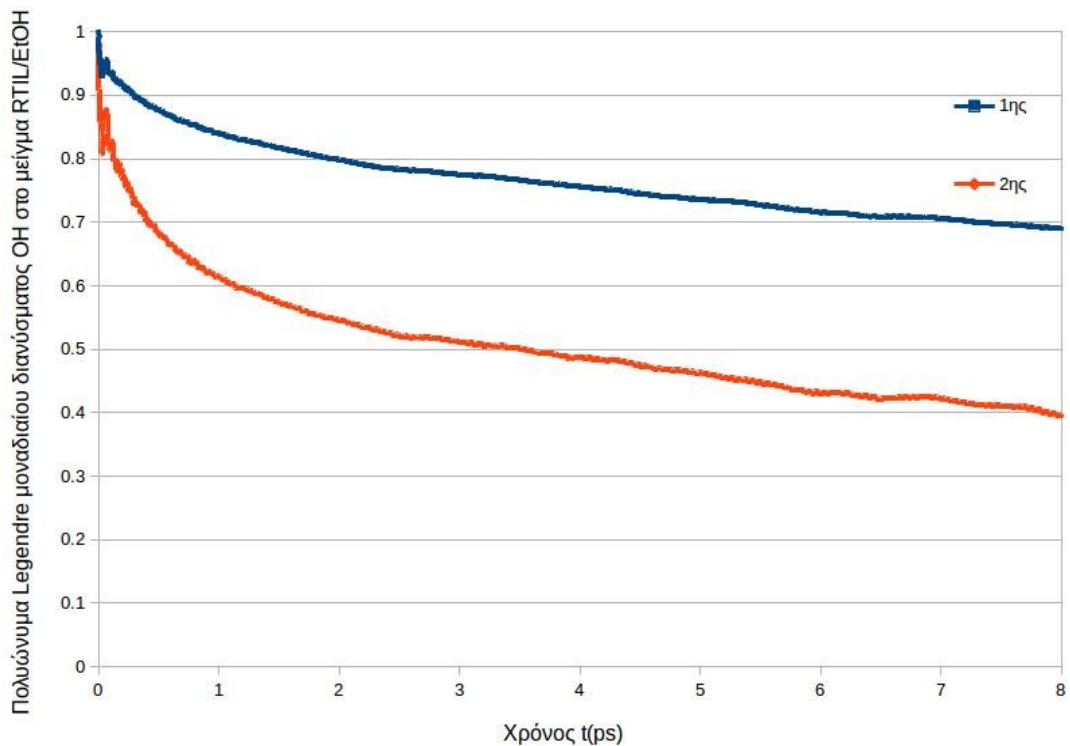
Σχήμα 6.2.97 - Πολυώνυμα Legendre 1ης και 2ης τάξεως του μοναδιαίου διανύσματος του υδροξυλίου στην καθαρή μεθανόλη



Σχήμα 6.2.98 - Πολυώνυμα Legendre 1ης και 2ης τάξεως του μοναδιαίου διανύσματος του υδροξυλίου στο μείγμα με μεθανόλη



Σχήμα 6.2.99 - Πολύωνυμα Legendre 1ης και 2ης τάξεως του μοναδιαίου διανύσματος του υδροξυλίου στην καθαρή αιθανόλη



Σχήμα 6.2.100 - Πολύωνυμα Legendre 1ης και 2ης τάξεως του μοναδιαίου διανύσματος του υδροξυλίου στο μείγμα με αιθανόλη

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω από τις εν λόγω συναρτήσεις συσχετισμού εξάγονται για ολοκληρώσεως οι χρόνοι αποκαταστάσεως (relaxation times) αυτών. Η διαδικασία η οποία ακολουθήθηκε για τον παραπάνω υπολογισμό ήταν η ακόλουθη. Όπως παρατηρούμε σε όλα τα Σχήματα, οι συναρτήσεις δεν έχουν εξαχθεί μέχρι του σημείου εκείνου που συγκλίνουν στο μηδέν (μηδενική συσχέτιση). Για αυτόν τον λόγο ήταν αναγκαίο να ευρεθεί η συγκλίνουσα συμπεριφορά των μέχρι του μηδενός μέσω διαδικασίας προσαρμογής στα αποτελέσματα της καταλληλότερης συναρτήσεως. Από γνωστά αποτελέσματα παλαιότερων εργασιών επί ομοίων συστημάτων και επί πλέον βάσει δοκιμών μαθηματικής προσαρμογής (Fitting procedure) επί των παρόντων αποτελεσμάτων διαπιστώθηκε ότι συναρτήσεις εκθετικής μορφής για τα Legendre 1ης και 2ας τάξεως περιγράφουν ικανοποιητικά την χρονική ελάττωση των εν λόγω συναρτήσεων συσχετισμού. Συγκεκριμένα, σε κάθε υπολογισμένη συνάρτηση MD συσχετισμού και για το διάστημα χρόνου $t=0$ έως $t=8\text{ps}$ προσαρμόστηκε συνάρτηση εκθετικής μορφής e^{-at} από όπου εκτιμήθηκε η παράμετρος a . Στην συνέχεια με τον παραπάνω γνωστό τρόπο διά ολοκληρώσεως, εκτιμήθηκαν οι χρόνοι αποκατάστασης (relaxation times) σε κάθε περίπτωση και παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.2.

Πίνακας 6.2 - Χρόνοι ηρέμησης (relaxation times) διανυσμάτων OH σε καθαρές ουσίες και στα διαλύματα με RTIL

	H ₂ O καθαρό	H ₂ O / RTIL	MeOH καθαρή	MeOH/RTIL	EtOH Καθαρή	EtOH/RTIL
τ_1 (ps)	5,81	6,97	12,2	16,36	23	30,64
τ_2 (ps)	1,94	2,45	4,1	7,184	7,1	10,27

Από τα γραφικά των συναρτήσεων διαφαίνεται ξεκάθαρα ότι οι συναρτήσεις συσχετισμού Legendre 2ας τάξεως συγκλίνουν ταχύτερα προς το μηδέν σε σχέση με τα 1ης τάξεως, όπως και αναμένεται. Επιπλέον, από τις γραφικές παραστάσεις των συναρτήσεων αυτών εξάγεται αβίαστα το συμπέρασμα ότι τόσο τα Legendre 1ης τάξεως όσο και τα Legendre 2ας τάξεως των καθαρών ουσιών (H₂O, MeOH, EtOH) συγκλίνουν στο μηδέν σε μικρότερους χρόνους

αποκατάστασης από ότι τα αντίστοιχα συστήματα στα μείγματα. Συγκεκριμένα παρατηρούμε ότι οι χρόνοι αποκατάστασης τ_1 και τ_2 στα τρία μείγματα (RTIL/H₂O, RTIL/MeOH, RTIL/EtOH) αυξάνουν προοδευτικά με αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας (όπως και στα καθαρά). Οι τιμές των τ_2 είναι μεγαλύτερες των αντιστοιχών τ_1 και επιπλέον σε όλα τα συστήματα

παρατηρείται ότι οι χρόνοι τ_2 σχεδόν ακολουθούν τον κανόνα $\tau_2 = \frac{2\tau_1}{l(l+1)}$.

Επιπλέον παρατηρούμε ότι σε όλα τα συστήματα οι χρόνοι τ_1 και τ_2 που αντιστοιχούν στα μόρια του ύδατος, της μεθανόλης και της αιθανόλης είναι σημαντικά μεγαλύτεροι στα μείγματα από ότι στις καθαρές ενώσεις αντιστοιχώς, αποτέλεσμα το οποίο φαίνεται να ερμηνεύεται ποιοτικά από τα όσα έχουν ήδη αναφερθεί, και με τα αποτελέσματα της πειραματικής εργασίας του Fayer [31].

6.4 Γενικά συμπεράσματα

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία μελετήθηκε μέσω Μοριακής Δυναμικής Προσομοίωσης για πρώτη φορά (σύμφωνα με την διεθνή βιβλιογραφία και εξ όσων γνωρίζουμε) το μοριακό σύστημα Ιοντικού Υγρού Emim⁺ Tf₂N⁻ στην καθαρή του μορφή, και μειγμάτων του με ύδωρ (H₂O), μεθανόλη (MeOH) και αιθανόλη (EtOH) σε αναλογία μορίων 20:1, αντίστοιχα, και σε συνθήκες πίεσης 1 atm και θερμοκρασίας δωματίου 298,15 K. Το συγκεκριμένο σύστημα μελετήθηκε θεωρητικά-υπολογιστικά με αφορμή τα αποτελέσματα σχετικής δημοσιευμένης πειραματικής εργασίας φασματοσκοπίας 2D-IR (IR δύο διαστάσεων) [31,34] και ανοιχτών ερωτημάτων τα οποία προέκυψαν προς περαιτέρω διερεύνηση. Επειδή η μελέτη έγινε σε θερμοκρασία δωματίου και το εν λόγω Ιοντικό Υγρό βρίσκεται σε αυτή τη μορφή, ανήκει στο είδος των ιοντικών υγρών RTIL (room temperature Ionic Liquids) τα οποία βρίσκουν τεράστιες εφαρμογές σε πολλούς τομείς της χημικής τεχνολογίας [35].

Το Στατιστικό Μηχανικό Σύνολο που χρησιμοποιήθηκε στην προσομοίωση των συστημάτων είναι το ισόθερμο – ισοβαρές (NPT). Τα πρότυμα δυναμικά μοριακών αλληλεπιδράσεων που χρησιμοποιήθηκαν για

την περιγραφή αυτών είναι τα SPC/E για τα μόρια του ύδατος και UA-Trappe (ενοποιημένου ατόμου) για τα μόρια της μεθανόλης και αιθανόλης, λόγω της ικανότητας τους να αναπαράγουν τα πειραματικά αποτελέσματα σύμφωνα και με παλαιότερες σχετικές εργασίες. Σε ότι αφορά στο Ιοντικό Υγρό χρησιμοποιήθηκε το δυναμικό του Van Noah [17]. Θα πρέπει να σημειωθεί επιπλέον ότι όλα τα μόρια των συστημάτων θεωρήθηκαν εύκαμπτα υπό την έννοια των αντιστοιχών δυναμικών αλληλεπιδράσεως που τα περιέγραψαν.

Από την παρούσα εργασία προκύπτει ότι τα εν λόγω δυναμικά αλληλεπίδρασης περιγράφουν σε ικανοποιητικό βαθμό τις αλληλεπιδράσεις των μοριακών συστημάτων που προσομοιώθηκαν και οδηγούν σε ασφαλή θεωρητικά αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, οι πυκνότητες των μοριακών συστημάτων οι οποίες υπολογίστηκαν από τις μοριακές προσομοιώσεις έχουν πολύ μικρή απόκλιση από τις αντίστοιχες πειραματικές που αναφέρονται στην διεθνή βιβλιογραφία.

Σε ότι αφορά στις συναρτήσεις κατανομής ζεύγους ατόμων των που δίνουν πληροφορίες για την μέση διαμοριακή δομή των υπό μελέτη μοριακών συστημάτων, εξάγονται σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τον τρόπο δόμησης των. Ιδιαίτερα παρέχουν πληροφορία ως προς την δημιουργία δεσμών υδρογόνου στα συστήματα είτε αυτά είναι καθαρά είτε στα διαλύματα.. Πέραν του γενικού ενδιαφέροντος που παρουσιάζουν οι εν λόγω συναρτήσεις μέσης διαμοριακής δομής, εξήχθησαν επίσης σημαντικά αποτελέσματα σχετικά με την επίδραση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας στις αλκοόλες μικρού μοριακού βάρους.

Ειδικότερα, το βασικό συμπέρασμα το οποίο δύναται να εξαχθεί με βάση τους υπολογισμούς, είναι η σαφής προτίμηση των μορίων ύδατος να βρεθούν πλησιέστερα στο ανιόν Tf_2N^- , εικόνα που επαναλαμβάνεται με φθίνουσα ισχύ καθώς αυξάνεται το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας της μεθανόλης και της αιθανόλης αντίστοιχα. Επιπλέον προκύπτει ότι, τα υδρογόνα του ύδατος H_w τείνουν να βρεθούν πλησιέστερα με τα 4 ισοδύναμα οξυγόνα του ανιόντος Tf_2N^- , αποτέλεσμα που δεν έχει αναφερθεί στην έως σήμερα διεθνή βιβλιογραφία και ήταν αδύνατον να εξαχθεί από την πειραματική εργασία του

Fayer [31]. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σημαντικό καθώς θα μπορούσε εν δυνάμει να εξηγήσει πλήθος φαινομένων και ιδιοτήτων του υπό μελέτη Ιοντικού Υγρού, όπως για παράδειγμα την μείωση του συντελεστή ιξώδους με την προσθήκη ύδατος, και την εν γένει υδροφοβικότητα που παρουσιάζεται και μέσα από πλήθος άλλων εργασιών.

Επιπλέον, από την μελέτη των δυναμικών ιδιοτήτων των υπό μελέτη συστημάτων, καθαρών και μειγμάτων, παρατηρήθηκαν τα εξής: α) Σταδιακή αύξηση των συντελεστών μεταφορικής διαχύσεως των ιόντων του RTIL με την αύξηση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας της διαλυμένης ουσίας, γεγονός το οποίο θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως αποτέλεσμα της μερικής απομακρύνσεως ανιόντων και κατιόντων του συστήματος λόγω της εισχώρησης μεταξύ αυτών των μορίων των διαλυμένων ουσιών διαφορετικού μοριακού βάρους και αλληλεπιδράσεως με τα ιόντα. Οι συντελεστές διαχύσεως υπολογίστηκαν από την κλίση των διαγραμμάτων μέσης τετραγωνικής μετατοπίσεως σε συνάρτηση με τον χρόνο.

β) Επιπλέον, από τις συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης της γραμμικής ταχύτητας $C_v(t)$ των κέντρων μάζας των μορίων των διαλυμένων ουσιών (ύδατος, μεθανόλη και αιθανόλη) στα διαλύματα, παρουσιάζεται ο μηχανισμός της κινητικότητας των διαλυμένων μορίων στους συνεκτικούς χώρους μεταξύ των ιόντων σε πάρα πολύ μικρά χρονικά διαστήματα. Η διαφοροποίηση της κινήσεως των μορίων του ύδατος από αυτά της μεθανόλης και της αιθανόλης είναι χαρακτηριστική γεγονός που οφείλεται σε δύο παράγοντες. Πρώτον στην διαφορά του μοριακού βάρους αυτών, στην μοριακή γεωμετρία τους και στον τρόπο δημιουργίας δεσμών υδρογόνου.

Επιπλέον η ύπαρξη αρνητικής συσχέτισης σε όλες τις εν λόγω συναρτήσεις των διαλυμένων μορίων υποδηλώνουν φαινόμενο αναστροφής μεταφορικής κινήσεως του διανύσματος της ταχύτητας των εκάστοτε μορίων εξαιτίας φαινομένων αναπήδησης (rebound effect) από τα μοριακά τοιχώματα των ιόντων.

Στην συνέχεια, από την ανάλυση της συσχέτισης των πολυωνύμων Legendre παρατηρούμε ότι οι χρόνοι αυτοσυσχέτισης έχουν έντονη διαφοροποίηση εξαιτίας της παρουσίας των ιόντων του RTIL στα υπό μελέτη συστήματα σε σχέση με την μορφή που θα είχαν στα καθαρά συστήματα ύδατος , μεθανόλης και αιθανόλης. Η διαφοροποίηση από τα καθαρά στα μείγματα αυτών είναι χαρακτηριστική.

Τέλος συνδυάζοντας τα ευρήματα της παρούσας εργασίας με αυτά της πειραματικής εργασίας των Fayer [31] και συνεργατών, σε πρώτη φάση μπορεί κάποιος να διαπιστώσει ότι ο συνδυασμός αυτών οδηγεί στην περαιτέρω κατανόηση των ευρημάτων της πειραματικής εργασίας αφήνοντας παρόλα αυτά πολλά ανοικτά ερωτήματα φυσικοχημικού ενδιαφέροντος τα οποία σαφέστατα χρήζουν περαιτέρω υπολογιστικής μελέτης όπως παραδείγματος χάριν:

- α) εμβάθυνση και διερεύνηση της δημιουργίας δεσμών υδρογόνου σε όλα αυτά τα συστήματα
- β) της ακριβούς περιγραφής του χρονικού προσανατολισμού των υδροξυλίων σε συνδυασμό με την διάχυση όχι μόνο των μορίων των διαλυμένων ουσιών αλλά και των ιόντων. Όπως και άλλων ερωτημάτων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] R. Renner, an environmental solution. *Scientific American* , 285(2):19 (2001)
- [2] R.D. Rogers and K.R. Seddon, Ionic Liquids – Solvents of the future? *Science*, 302(5646): 792-793 (2003)
- [3] Barrat J. - L. Hansen – Basic concepts for simple and complex liquids (2003)
- [4] Metropolis N., Rosenbluth A. W., Rosenbluth M.N., Teller E., *Journal of Chemical Physics*, (1953), 21 (6), 1087-1092
- [5] The Theory of Intermolecular Forces , Antony Stone
- [6] Boltzmann, L. (1909), *Wissenschaftliche Abhandlungen*, Vol. I, II, and III, F. Hasenöhr (ed.), Leipzig: Barth; reissued New York: Chelsea, 1969.
- [7] H. A. Bumstead, "Josiah Willard Gibbs", *American Journal of Science* (ser. 4) **16**, 187–202 (1903)
- [8] Δυναμικά αλληλεπίδρασης για το ύδωρ http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_models.html
- [9] M.P. Allen and D.J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids, Oxford University Press (1987).
- [10] N.R.Dhumal, K. Noack, J.Kiefer, H.J. Kim, Molecular structure and interactions in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, *The Journal of Physical Chemistry A* , (118) 2547-2557 (2014).
- [11] A.M.Schilderman, S. Raeissi , C.J. Peters, Solubility of carbon dioxide in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, *Fluid phase equilibria* 260 (2007) 19-22
- [12] DL_POLY: ftp://ftp.dl.ac.uk/ccp5/DL_POLY/DL_POLY_CLASSIC/.../USRMAN2.19.pdf
- [13] Packmol: www.ime.unicamp.br/~martinez/packmol/
- [14] POLYANA: DOI: 10.1016/j.cpc.2015.08.011
- [15] Bhujrajh, P. & Deenadayalu, N. *J Solution Chem* (2007) 36: 631. doi:10.1007/s10953-007-9135-4 - *Liquid Densities and Excess Molar Volumes for Binary Systems (Ionic Liquids + Methanol or Water) at 298.15, 303.15 and 313.15 K, and at Atmospheric Pressure*
- [16] *J. Chem. Eng. Data*, **2012**, 57 (3), pp 875–881

- [17] Nguyen-Thi Van-Oanh, Celine Houriez, Bernard Rousseau – Electronic supplementary Information for viscosity of the 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid from equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics .
- [18] Berendsen, Grigera, Straatsma – The missing term in effective pair potentials – **1987**
- [19] B. Chen, J.J. Potoff, and J.I. Siepmann, "Monte Carlo calculations for alcohols and their mixtures with alkanes. Transferable potentials for phase equilibria. 5. United-atom description of primary, secondary and tertiary alcohols" J. Phys. Chem. B, 105, 3093-3104 (**2001**).
- [20] CHARMM force field : <http://towhee.sourceforge.net/forcefields/charmm27.html>
- [21] H. Goldstein -*Classical Mechanics*
- [22] Edward J. Maginn – Atomistic Simulations of Ionic Liquids.
- [23] J. S. Wilkes, Green Chem., 4, 73 (2002). A Short History of Ionic Liquids—From Molten Salts to Neoteric Solvents.
- [24] M. J. Earle, J. M. S. S. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. C. Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, and J. A. Widegren, Nature, 439, 831 (2006). The Distillation and Volatility of Ionic Liquids.
- [25] J. L. Anthony, E. J. Maginn, and J. F. Brennecke, J. Phys. Chem. B, 106, 7315 (2002). Solubilities and Thermodynamic Properties of Gases in the Ionic Liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate.
- [26] J. L. Anderson, J. K. Dixon, E. J. Maginn, and J. F. Brennecke, J. Phys. Chem. B, 110, 15059 (2006). Measurement of SO₂ Solubility in Ionic Liquids.
- [27] Nose, S., Journal of Chemical Physics, **1984**, 81 (1), 511-519
- [28] Hoover W. G., *Physical Review A*, **1985**, 31 (3), 1695-1697
- [29] Τύπος αρχείου .pdb http://www.rcsb.org/pdb/static.do?p=file_formats/pdb/index.html
- [30] Manish Sushil Kelkar – Computing transport properties of molecular and ionic fluids using atomistic simulations.
- [31] Patrick L. Kramer , Chiara H. Giammanco, and D. Fayer - Dynamics of water, methanol, and ethanol in a room temperature ionic.
- [32] J.F.Wishart and E.W.Castener Jr., The physical chemistry of ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B* , 111 (18): Editorial (May **2007**)
- [33] Trond S. Ingebrigtsen, Thomas B. Schrøder, Jeppe C. Dyre - What constitutes a simple liquid? - Phys. Rev. X 2, 011011 (**2012**)

[34] Concepts and methods of 2D Infra Red Spectroscopy – Peter Hamm and Martin Zanni – Cambridge University Press (2011)

[35] A review of Ionic Liquids. Their limits and applications – Kshayar Ghandi , Green and Sustainable Chemistry (2014) 4,44-53