



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Έτος 2017-2018

Θερμοδυναμική Ανάλυση Δυσιαδικών Μιγμάτων Lennard-Jones μέσω της θεωρίας Kirkwood-Buff

Διπλωματική εργασία της

Κατερίνας Γαλατά

Επιβλέπων Καθηγητής

Δώρος Θεοδώρου

Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ

Αθήνα

2018

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία είχε σκοπό να διερευνήσει το αν η θεωρία Kirkwood-Buff μπορεί να χρησιμοποιηθεί επαρκώς για την πρόβλεψη ιδιοτήτων διμερών μιγμάτων, παρακάμπτοντας προβλήματα που αντιμετωπίζουν άλλες προσεγγίσεις για αντίστοιχες προβλέψεις. Το θέμα της διπλωματικής αυτής εργασίας προτάθηκε από τον Καθηγητή Δώρο Θεοδώρου, τον οποίο θα ήθελα ιδιαίτερος να ευχαριστήσω, όχι μόνο γιατί μου εμπιστεύτηκε ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα, αλλά και για όλες τις πολύ χρήσιμες προτάσεις, συμβουλές και διορθώσεις του κατά την εκπόνηση της διπλωματικής αυτής εργασίας, τόσο σε θεωρητικό όσο και σε τεχνικό επίπεδο. Ιδιαίτερα ευγνώμων είμαι και στον Δόκτορα Στέφανο Ανωγιαννάκη, ο οποίος ήταν αρωγός καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας, είτε με τις τεχνικές γνώσεις που μου παρείχε, είτε με τις αποτελεσματικές λύσεις που πρότεινε στα διάφορα προβλήματα που ανέκυπταν, είτε κατευθύνοντάς με κατάλληλα ώστε να βρω τον βέλτιστο τρόπο επίλυσης του εκάστοτε προβλήματος. Οφείλω επίσης να ευχαριστήσω και τον υποψήφιο διδάκτορα Παναγιώτη-Νικόλαο Τζούνη, ο οποίος δημιούργησε τις αρχικές απεικονίσεις των συστημάτων που προσομοιώθηκαν στην παρούσα εργασία, καθώς και το Σχήμα 1, όπου φαίνεται η τρισδιάστατη απεικόνιση ενός από τα μελετώμενα συστήματα. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Γεωργιά Βασίλη, καθώς και τα υπόλοιπα μέλη του υπολογιστικού εργαστηρίου, COMSE.

Contents

Ευχαριστίες.....	3
Λίστα Συμβόλων.....	7
Λίστα διαγραμμάτων.....	19
Abstract.....	21
1. Εισαγωγή.....	23
1.1. Βασικές θερμοδυναμικές ιδιότητες.....	25
1.2. Ιδιότητες Ανάμειξης.....	27
1.1. Συναρτήσεις Περισεΐας.....	35
1.2. Μέθοδος Widom.....	36
1.3. Θεωρία Kirkwood-Buff.....	37
1.4. Καταστατική Εξίσωση.....	40
2. Σύστημα.....	43
2.1. Συστήματα που μελετήθηκαν.....	43
2.2. Πεδίο Δυνάμεων (Force Field).....	44
2.3. Ατομιστικές Προσομοιώσεις – Μοριακή Δυναμική (MD).....	45
2.4. MAPS.....	47
2.5. LAMMPS.....	47
2.6. Τεχνικά Χαρακτηριστικά.....	48
3. Μεθοδολογία.....	51
4. Αποτελέσματα.....	55
4.1. Ιδανικά Μίγματα LJ.....	55
4.1.1. Ολοκληρώματα Kirkwood-Buff.....	55
4.1.2. Παράγωγος χημικού δυναμικού.....	59
4.1.3. Ενθαλπία, Ενέργεια Gibbs και εντροπία ανάμειξης.....	61
4.2. Πραγματικά μίγματα LJ.....	63
4.2.1. Πυκνότητα.....	63
4.2.2. Ολοκληρώματα Kirkwood-Buff.....	65
4.2.3. Παράγωγος χημικού δυναμικού.....	68
4.2.4. Ενθαλπία, Ενέργεια Gibbs και εντροπία ανάμειξης.....	69
4.2.5. Θερμοδυναμικές ιδιότητες περίσσειας.....	70
5. Συμπεράσματα.....	76

6. Μελλοντικοί στόχοι.....	78
Παράρτημα Α. Επαναληπτική μέθοδος	80
Βιβλιογραφία	82

Λίστα Συμβόλων

A^E	ενέργεια Helmholtz περισσεΐας
A_{ij}	παράγωγος χημικού δυναμικού διαιρεμένη με τη θερμοκρασία και τη σταθερά Boltzmann
$ A _{ij}$	συμπαράγοντας του A_{ij}
$ A $	ορίζουσα του A_{ij}
c_1, c_2, \dots, c_{32}	32 γραμμικές παράμετροι της καταστατικής εξίσωσης mBWR
f	Πτητικότητα
f_i	πτητικότητα του συστατικού i
f_i^0	πτητικότητα του συστατικού i στην πρότυπη κατάσταση
f_i^V	πτητικότητα του συστατικού i στη φάση ατμού

f_i^L	πητικότητα του συστατικού i στην υγρή φάση
$f_i^{V,pure}$	πητικότητα του καθαρού συστατικού i στη φάση ατμού
$f_i^{L,pure}$	πητικότητα του καθαρού συστατικού i στην υγρή φάση
$g_{ij}^{\mu VT}$	συνάρτηση κατανομής ζευγών ορισμένη στο μεγάλο κανονικό σύνολο για δύο συστατικά i και j
g_{ij}, g_{ij}^{NpT}	συνάρτηση κατανομής ζευγών ορισμένη στο NpT σύνολο για δύο συστατικά i και j
G	ενέργεια Gibbs ανά μόριο
G_b	ενέργεια Gibbs πριν την ανάμειξη
G_a	ενέργεια Gibbs μετά την ανάμειξη
$G_{ij}^{\mu VT}$	ολοκληρώματα Kirkwood-Buff (KB) στο μεγάλο κανονικό σύνολο, μVT .
G_{ij}, G_{ij}^{NpT}	ολοκληρώματα Kirkwood-Buff (KB) στο NpT σύνολο.

G_{ij}^{∞}	άνω όριο των ολοκληρωμάτων KB για $V \rightarrow \infty$
G^E	ενέργεια περίσσειας Gibbs
$G_{(actual_solution_at_T,p,x)}$	ενέργεια περίσσειας Gibbs για πραγματικό διάλυμα σε δοσμένες συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και σύστασης
$G_{(ideal_solution_at_same_T,p,x)}$	ενέργεια περίσσειας Gibbs για ιδανικό διάλυμα στις ίδιες συνθήκες και σύσταση με το αντίστοιχο πραγματικό
G_m^E	μολαρική ενέργεια περίσσειας Gibbs
\tilde{G}	ανηγμένη ενέργεια Gibbs σε θερμοκρασία T και πίεση p
\tilde{G}_0	ανηγμένη ενέργεια Gibbs στην κατάσταση αναφοράς ενός τέλει αερίου
$(G - G_0)_{mixture}$	συνάρτηση αναχώρησης της ενέργειας Gibbs του μίγματος
$(G - G_0)_i$	συνάρτηση αναχώρησης της ενέργειας Gibbs του καθαρού συστατικού i

h	βήμα στο μολαρικό κλάσμα που χρησιμοποιείται κατά την εφαρμογή της επαναληπτικής μεθόδου για την ολοκλήρωση της δεύτερης παραγώγου της ελεύθερης ενέργειας Gibbs
H	μολαρική ενθαλπία
H^{mixture}	ενθαλπία του μίγματος
H_i^{pure}	ενθαλπία του καθαρού συστατικού i
H^E	ενθαλπία περισσεΐας
H_m^E	μολαρική ενθαλπία περισσεΐας
\tilde{H}	ανηγμένη ενθαλπία σε θερμοκρασία T και πίεση p
\tilde{H}_0	ανηγμένη ενθαλπία στην κατάσταση αναφοράς ενός τέλει αερίου
$(H - H_0)_{\text{mixture}}$	συνάρτηση απόκλισης της ενθαλπίας του μίγματος
$(H - H_0)_i$	συνάρτηση απόκλισης της ενθαλπίας του καθαρού συστατικού i

$H_{m,i}$	μερική μολαρκική ενθαλπία του συστατικού i στην υγρή φάση
H_i	ενθαλπία του καθαρού υγρού i
$H_{i,0}$	ενθαλπία του καθαρού i στην αέρια κατάσταση
$H_{N_1...N_v}$	χαμιλτονιανή του συνόλου των μορίων $N_1...N_v$
k_B	σταθερά του Boltzmann
l_{cell}	μήκος ακμής για κάθε κελί του κουτιού προσομοίωσης μετά τη διαμέριση προκειμένου να πραγματοποιηθεί ο υπολογισμός των ολοκληρωμάτων KB
N	αριθμός των σωματιδίων LJ
N_A	αριθμός Avogadro
N_i	αριθμός των σωματιδίων LJ του συστατικού i
$\langle N_i \rangle$	μέσος αριθμός των σωματιδίων LJ του συστατικού i
N_{cells}	αριθμός κελιών που κατασκευάστηκαν στο κουτί προσομοίωσης

N_1, N_2, \dots, N_ν	μόρια των ν ειδών μορίων που εμπεριέχονται σε ένα πολυσυστατικό σύστημα
n	συνολικός αριθμός mol των συστατικών i και j (ή των συστατικών 1 και 2)
n_i	αριθμός mol του συστατικού i
n_j	αριθμός mol του συστατικού j
p	πίεση
p_i	πίεση του συστατικού i
p^0	πρότυπη πίεση
\tilde{p}	ανηγμένη πίεση
p^r	πίεση σε μια κατάσταση αναφοράς
p_i^s	τάση ατμών του συστατικού i
P	συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας στο μεγάλο κανονικό στατιστικό σύνολο

r	ευκλείδεια απόσταση μεταξύ δύο σωματιδίων
R	άνω όριο (απόσταση) ολοκλήρωσης, εντός του οποίου η σύσταση του μίγματος διαφέρει από αυτήν του κύριου όγκου
R^{ig}	παγκόσμια σταθερά των τέλειων αερίων
R_i	σταθερά αναλογίας εξαρτώμενη από την πίεση και τη θερμοκρασία, αλλά ανεξάρτητη από την ποσότητα x_i
$\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$	θέσεις σημείων στον όγκο V
S	εντροπία ανά μόριο
S^E	εντροπία περισσείας
$S_{m,i}$	μολαρική εντροπία του συστατικού i
S_m^E	μολαρική εντροπία περισσείας
T	θερμοκρασία
\tilde{T}	ανηγμένη θερμοκρασία

T^r	θερμοκρασία σε μια κατάσταση αναφοράς
u_{ij}	δυναμική ενέργεια Lennard-Jones (6, 12)
U	εσωτερική ενέργεια
U^E	εσωτερική ενέργεια περισσεΐας
$\mathcal{V}(\{\mathbf{r}_j\})$	συνάρτηση της δυναμικής ενέργειας που εξαρτάται μόνο από τη θέση όλων των σωματιδίων του συστήματος
$\mathcal{V}_{\text{test},i}$	ολική ενέργεια που νιώθει το “δοκιμαστικό” σωματίδιο από το σύστημα στη μέθοδο Widom
V_{cell}	όγκος κάθε κουτιού στο κελί προσομοίωσης μετά τη διαμέριση προκειμένου να πραγματοποιηθεί υπολογισμός των ολοκληρωμάτων KB
V_0	ελάχιστος όγκος του κουτιού προσομοίωσης κατά τη διάρκεια μιας NpT προσομοίωσης
$\langle V \rangle$	μέσος όγκος της NpT προσομοίωσης
\tilde{V}	ανηγμένος όγκος

$V_{m,i}$	μολαρικός όγκος του συστατικού i
V^E	όγκος περισσεΐας
V_i	μολαρικός όγκος του καθαρού i
$v_i^{(1)}(\mathbf{r}_1)$	πυκνότητα του συστατικού i σε κάποιο σημείο \mathbf{r}_1 στον όγκο
$v_{ij}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$	πυκνότητα των διατεταγμένων ζευγών των μορίων τύπου i και j , όπου το μόριο τύπου 1 βρίσκεται στη θέση \mathbf{r}_1 και το μόριο τύπου 2 βρίσκεται στη θέση \mathbf{r}_2
W	αριθμός των μικροκαταστάσεων ενός συστήματος
x_i	μολαρικό κλάσμα του συστατικού i στην υγρή φάση
y_i	μολαρικό κλάσμα του συστατικού i στη φάση ατμού
a	ενεργότητα
α_{ij}	σταθερά, η οποία εξαρτάται μόνο από τις εντατικές θερμοδυναμικές ιδιότητες του συστήματος όπως είναι η πυκνότητα και η θερμοκρασία

γ	μη γραμμική παράμετρος που χρησιμοποιείται στην καταστατική εξίσωση mBWR
γ_i	συντελεστής ενεργότητας του συστατικού i
δ_{ij}	δέλτα του Kronecker
$\delta(\mathbf{r}_{k_i} - \mathbf{r}_l)$	τρισεδιάστατη συνάρτηση δέλτα του Dirac
$\Delta_{\text{mix}} G$	ενέργεια ανάμειξης Gibbs
$\Delta_{\text{mix}} G^{\text{id}}$	ενέργεια ανάμειξης Gibbs για ιδανικά διαλύματα
$\Delta_{\text{mix}} G_m$	μολαρική ενέργεια ανάμειξης Gibbs
$\Delta_{\text{mix}} H$	ενθαλπία ανάμειξης
$\Delta_{\text{mix}} H^{\text{id}}$	ενθαλπία ανάμειξης για ιδανικά διαλύματα
$\Delta_{\text{mix}} H_m$	μολαρική ενθαλπία ανάμειξης
$\Delta_{\text{mix}} S$	εντροπία ανάμειξης

$\Delta_{\text{mix}}S^{\text{id}}$	εντροπία ανάμειξης για ιδανικά διαλύματα
$\Delta_{\text{mix}}S_{\text{m}}$	μολαρική εντροπία ανάμειξης
ε_{ij}	βάθος πηγαδιού του Lennard-Jones δυναμικού
ε_x	επανακανονικοποιημένο ε_{ij} σύμφωνα με τη θεωρία van der Waals one fluid
λ	παράμετρος που υποδεικνύει τον βαθμό διαμέρισης του κουτιού προσομοίωσης
Λ_i	θερμικό μήκος κύματος de Broglie του συστατικού i
μ_i	χημικό δυναμικό του συστατικού i ανά μόριο
μ_i^0	πρότυπο χημικό δυναμικό του συστατικού i ανά μόριο
μ_i^*	χημικό δυναμικό του συστατικού i ανηγμένο κατά ε_{11}
μ_i^{id}	χημικό δυναμικό του συστατικού i του ιδανικού διαλύματος
μ_i^{ex}	χημικό δυναμικό περισσεΐας του συστατικού i υπολογισμένο με την μέθοδο Widom στο NpT σύνολο

ν	είδη μορίων που εμπεριέχονται σε ένα πολυσυστατικό σύστημα
ρ	ολική αριθμητική πυκνότητα (για όλα τα είδη)
ρ^*	ανηγμένη αριθμητική πυκνότητα
ρ_i	αριθμητική πυκνότητα του συστατικού i
$\tilde{\rho}$	ανηγμένη πυκνότητα στην καταστατική εξίσωση mBWR
$\rho_i^{(1)}(\mathbf{r}_1)$	μέση αριθμητική πυκνότητα του συστατικού i σε κάποιο σημείο \mathbf{r}_1
$\rho_{ij}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$	μέση αριθμητική πυκνότητα των διατεταγμένων ζευγών των μορίων τύπου i και j , όπου το μόριο τύπου 1 βρίσκεται στη θέση \mathbf{r}_1 και το μόριο τύπου 2 βρίσκεται στη θέση \mathbf{r}_2
σ_{ij}	απόσταση στην οποία το δυναμικό Lennard-Jones μεταξύ σωματιδίων i και j είναι μηδέν
σ_x	επανακανονικοποιημένο σ_{ij} σύμφωνα με την van der Waals one fluid θεωρία
Ω	μέγα δυναμικό (για ένα ομογενές σύστημα, είναι ίσο με $-pV$)

Λίστα διαγραμμάτων

- Σχήμα 1.** Στιγμιότυπο του πραγματικού μίγματος LJ σύστασης $x_1 = 0.5$ και του τρισδιάστατου $4 \times 4 \times 4$ πλέγματος ($\lambda=0.33$) που ενθέτεται ώστε να υπολογιστούν τα ολοκληρώματα KB μέσω της μεθόδου διακύμανσης των σωματιδίων. Διαφορετικά χρωματισμένες σφαίρες αντιστοιχούν σε δυο διαφορετικά LJ σωματίδια του μίγματος. Τα τύπου 1 μόρια (τα οποία είναι ελαφρώς μεγαλύτερα) απεικονίζονται με ροζ χρώμα, ενώ τα τύπου 2 μόρια απεικονίζονται με κυανό.52
- Σχήμα 2.** Ολοκληρώματα KB G_{11} , G_{22} και G_{12} συναρτήσεως σύστασης ιδανικού μίγματος LJ.53
- Σχήμα 3.** Διάγραμμα των λG_{11} , λG_{22} and λG_{12} συναρτήσεως του λ για ιδανικό μίγμα LJ με $x_1=0.5$54
- Σχήμα 4.** Συναρτήσεις κατανομής για τα ιδανικά μίγματα LJ με μολαρικά κλάσματα $x_1 = 0.05, 0.25, 0.50, 0.75$ και 0.95 . Η ανηγμένη ολική μολαρική πυκνότητα είναι $\rho\sigma_{11}^3 = 0.79$ 56
- Σχήμα 5.** Ολοκληρώματα KB υπολογισμένα τόσο από τις συναρτήσεις κατανομής όσο και από τις διακυμάνσεις σωματιδίων για πέντε ιδανικά μίγματα LJ με μολαρικά κλάσματα $x_1 = 0.05, 0.25, 0.50, 0.75$ και 0.9558
- Σχήμα 6.** Διάγραμμα της πρώτης παραγώγου του χημικού δυναμικού του συστατικού 1 ως συνάρτηση του μολαρικού κλάσματος x_1 στα ιδανικά μίγματα LJ υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση συναρτήσεως του x_161
- Σχήμα 7.** Μολαρική ενθαλπία ανάμειξης, ενέργεια ανάμειξης Gibbs, και εντροπία ανάμειξης πολλαπλασιασμένη με τη θερμοκρασία συναρτήσεως του x_1 για ιδανικά μίγματα LJ, όπως υπολογίστηκαν από προσομοιώσεις MD (σύμβολα) συγκρινόμενες με τις θεωρητικές συναρτήσεις των ιδανικών μιγμάτων (γραμμές).63
- Σχήμα 8.** Ανηγμένη μοριακή πυκνότητα μίγματος συναρτήσεως του μολαρικού κλάσματος του συστατικού 1 για τα πραγματικά μίγματα LJ των προσομοιώσεων, για τα πραγματικά μίγματα LJ σύμφωνα με την καταστατική εξίσωση mBWR, και για ένα ιδανικό διάλυμα.64
- Σχήμα 9.** Ποσοστιαίες αποκλίσεις των αποτελεσμάτων προσομοίωσης ως προς αυτά της καταστατικής εξίσωσης συναρτήσεως του μολαρικού κλάσματος.65
- Σχήμα 10.** Συναρτήσεις κατανομής για τα πραγματικά μίγματα LJ με μολαρικά κλάσματα $x_1 = 0.05, 0.25, 0.50, 0.75$ και 0.9566
- Σχήμα 11.** Ολοκληρώματα KB υπολογισμένα τόσο από τις συναρτήσεις κατανομής όσο και από τις διακυμάνσεις μορίων για πέντε πραγματικά μίγματα LJ με μολαρικά κλάσματα $x_1 = 0.05, 0.25, 0.50, 0.75$ και 0.9567
- Σχήμα 12.** Διάγραμμα της πρώτης παραγώγου του χημικού δυναμικού του συστατικού 1 ως συνάρτηση του μολαρικού κλάσματος x_1 , υπο σταθερή θερμοκρασία και πίεση συναρτήσεως του x_168
- Σχήμα 13.** Μολαρική ενθαλπία ανάμειξης, ενέργεια ανάμειξης Gibbs και εντροπία ανάμειξης πολλαπλασιασμένη με τη θερμοκρασία συναρτήσεως του x_1 για τα πραγματικά μίγματα LJ, υπολογισμένες από τις προσομοιώσεις MD (σύμβολα) συγκριτικά με τις θεωρητικές προβλέψεις για τα ιδανικά διαλύματα (γραμμές).69

Σχήμα 14. Μολαρική ενθαλπία περισεΐας, ενέργεια περισεΐας Gibbs και μείον εντροπία περισεΐας πολλαπλασιασμένη με την θερμοκρασία συναρτήσσει του x_1 για πραγματικά μίγματα LJ υπολογισμένα από προσομοιώσεις MD (σύμβολα) σε σύγκριση με τις προβλέψεις της καταστατικής εξίσωσης mBWR (γραμμές).	71
Σχήμα 15. Αποκλίσεις για τα θερμοδυναμικά μεγέθη H^E , G^E και $-TS^E$	75
Σχήμα 16. Διάγραμμα ροής για την επαναληπτική μέθοδο που εφαρμόζεται για την αριθμητική επίλυση της εξίσωσης (92).	81

Abstract

Η δυνατότητα να εξαχθούν θερμοδυναμικές ιδιότητες μιγμάτων από τη μοριακή γεωμετρία και τις αλληλεπιδράσεις των μορίων είναι ένα από τα κυριότερα πλεονεκτήματα των ατομιστικών προσομοιώσεων, όμως, ταυτοχρόνως, αυτό μπορεί να καταστεί αξιόλογη πρόκληση, ειδικά για ιδιότητες που προκύπτουν έπειτα από στατιστική επεξεργασία, όπως η ενέργεια ανάμειξης Gibbs ($\Delta_{\text{mix}}G$). Αυτή η πρόκληση αυξάνεται στην περίπτωση πολύπλοκων μορίων και μακρομορίων. Η θεωρία Kirkwood-Buff προσφέρει ένα πολλά υποσχόμενο τρόπο για να εκτιμηθεί η $\Delta_{\text{mix}}G$ από ατομιστικές προσομοιώσεις διμερών μιγμάτων. Στην παρούσα εργασία, εκτελούνται προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής τόσο ιδανικών όσο και πραγματικών διμερών μιγμάτων Lennard-Jones σε ποικίλες αναλογίες μορίων μεταξύ των συστατικών του μίγματος. Τα ολοκληρώματα Kirkwood-Buff εκτιμώνται με δύο διαφορετικές μεθόδους και αναδεικνύεται η πιο αποτελεσματική. Στη συνέχεια, η ακολουθούμενη μεθοδολογία επικυρώνεται μέσω σύγκρισης των διαφόρων θερμοδυναμικών ιδιοτήτων των ιδανικών μιγμάτων με τις θεωρητικές εκφράσεις τους από τη θερμοδυναμική. Τέλος, υπολογίζονται οι θερμοδυναμικές ιδιότητες των πραγματικών μιγμάτων, δηλαδή η ενθαλπία, η ενέργεια Gibbs, η πυκνότητα και η εντροπία ανάμειξης, καθώς και τα μέρη περισσεΐας τους (excess parts) σε σχέση με τα ιδανικά διαλύματα. Τα αποτελέσματα συγκρίνονται με τις προβλέψεις της ευρέως γνωστής, τροποποιημένης, καταστατικής εξίσωσης Benedict-Webb-Rubin (mBWR) για τα συστήματα Lennard-Jones(LJ) και βρίσκονται σε καλή συμφωνία.

The ability to extract thermodynamic properties of mixtures from molecular geometry and interactions is one of the major advantages of atomistic simulations, but, at the same time, can be a great challenge, especially for statistical properties such as the Gibbs energy of mixing ($\Delta_{mix}G$). This challenge becomes even greater in the case of mixtures of complicated molecules or macromolecules. Kirkwood-Buff theory offers a promising avenue for estimating $\Delta_{mix}G$ from atomistic simulation of binary mixtures. In this work molecular dynamics simulations of both ideal and real binary Lennard-Jones mixtures are performed at various mole fractions. The Kirkwood-Buff integrals are identified by two different methods and the most efficient one is identified. Then the methodology used is validated by comparing several thermodynamic properties of the ideal mixtures against the theoretical expressions of thermodynamics. Finally, the mixing thermodynamic properties are calculated for the real mixtures, namely the enthalpy, Gibbs energy, density, and entropy of mixing, as well as their excess parts relative to an ideal solution. The results are then compared against the predictions of the well-known modified Benedict-Webb-Rubin equation of state for Lennard-Jones systems and find good agreement.

Κεφάλαιο 1

1. Εισαγωγή

Μία από τις πιο σημαντικότερες προκλήσεις στις μοριακές προσομοιώσεις είναι η ανάπτυξη μιας γενικής μεθοδολογίας εξαγωγής όλων των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων και κατ' επέκταση διενέργειας μιας πλήρους θερμοδυναμικής ανάλυσης ενός δοθέντος συστήματος μετά το πέρας μιας προσομοίωσης. Πολλές θερμοδυναμικές ιδιότητες όπως η εσωτερική ενέργεια, η ενθαλπία, η ισοθερμική συμπιεστότητα, κλπ, μπορούν εύκολα να εξαχθούν από μεταγενέστερη από την προσομοίωση ανάλυση μοριακής δυναμικής (MD) ή από μεταγενέστερη επεξεργασία τροχιών Monte Carlo (MC). Ωστόσο, υπάρχουν μερικές θερμοδυναμικές ιδιότητες όπως η ενέργεια Gibbs, το χημικό δυναμικό και η εντροπία ενός συστήματος, των οποίων ο υπολογισμός δεν είναι άμεσος και απαιτεί την ανάπτυξη ειδικών τεχνικών προκειμένου να εξαχθεί σωστά.

Η ενέργεια Gibbs και το χημικό δυναμικό, δηλαδή η μερική μολαρική ενέργεια Gibbs, είναι βασικές θερμοδυναμικές ιδιότητες για την πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων σε καθαρά και πολυσυστατικά συστήματα. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος για τον υπολογισμό του χημικού δυναμικού ενός υγρού στο πλαίσιο των μοριακών προσομοιώσεων προτάθηκε για πρώτη φορά από τον B. Widom (1). Η μέθοδος του Widom βασίζεται στην εισαγωγή, σε τυχαία θέση, ενός “δοκιμαστικού” σωματιδίου (ghost/test particle) του συστατικού i , το οποίο δεν μετέχει στην εξελικτική πορεία του συστήματος. Από την δυναμική ενέργεια που επέρχεται από το εισαχθέν άτομο, η οποία οφείλεται στην αλληλεπίδρασή του με τα υπόλοιπα (πραγματικά) άτομα του συστήματος, μπορεί κανείς να υπολογίσει το χημικό δυναμικό περισσειάς, μ_i^{ex} , του εισαχθέντος ατόμου σε σχέση με το χημικό δυναμικό ενός καθαρού ιδανικού αερίου, το οποίο βρίσκεται στην ίδια θερμοκρασία και μολαρική πυκνότητα με αυτήν του συστατικού i στο μίγμα. Εκτός από την μέθοδο εισαγωγής σωματιδίων του Widom, έχουν προταθεί αρκετές άλλες μέθοδοι, οι οποίες βασίζονται σε διαγραφή μορίων (2) (3). Αυτές οι μέθοδοι έχουν αποδειχτεί πολύ χρήσιμες για πυκνά συστήματα, όπου η τυχαία εισαγωγή ενός δοκιμαστικού σωματιδίου οδηγεί σε πολύ υψηλές ενέργειες του σωματιδίου αυτού. Τέλος, υπάρχουν πολλές άλλες μέθοδοι που δεν βασίζονται στην εισαγωγή ή διαγραφή δοκιμαστικών σωματιδίων, όπως είναι η διαταραχή της

ελεύθερης ενέργειας (2) (4) (5) ή η θερμοδυναμική ολοκλήρωση (6) (7), οι οποίες βοηθούν στον υπολογισμό των χημικών δυναμικών ή των ενεργειών Gibbs από τις μοριακές προσομοιώσεις.

Η ανάπτυξη μιας γενικής μεθοδολογίας για την πρόβλεψη της ενέργειας Gibbs είναι επίσης πολύ σημαντική σε πολλές εφαρμογές πολυμερικών μιγμάτων και συμπολυμερών κατά συστάδες (block copolymers). Για παράδειγμα, ξεκινώντας από την ενέργεια ανάμειξης Gibbs και εφαρμόζοντας την θεωρία Flory-Huggins μπορεί κανείς να υπολογίσει την ευρέως γνωστή παράμετρο αλληλεπίδρασης Flory-Huggins, χ . Η τελευταία είναι βασική για οποιαδήποτε διεργασία που περιλαμβάνει την αυτοοργάνωση των συμπολυμερών κατά συστάδες, όπως η προσανατολισμένη αυτοοργάνωση (Directed Self Assembly ή αλλιώς DSA) (8) - (12). Η παράμετρος χ είναι το πιο σημαντικό δεδομένο που πρέπει να εισάγει κανείς όταν θέλει να πραγματοποιήσει αδροποιημένες (coarse-grained) DSA προσομοιώσεις (13) - (15). Δυστυχώς, μέθοδοι που βασίζονται στην εισαγωγή ή την διαγραφή δεν είναι χρήσιμες για τον υπολογισμό της ενέργειας ανάμειξης Gibbs στην περίπτωση πολυμερικών μιγμάτων.

Μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική στρατηγική για αυτόν τον σκοπό μπορεί να βασιστεί στην θεωρία Kirkwood-Buff (KB), η οποία δημοσιεύτηκε πρώτη φορά το 1951 (16) (17). Το μεγάλο της πλεονέκτημα είναι ότι παρέχει ακριβείς θερμοδυναμικές σχέσεις ανάμεσα σε διάφορες ιδιότητες, στις οποίες συμπεριλαμβάνεται η ενέργεια ανάμειξης περισσεΐας Gibbs και το χημικό δυναμικό των συστατικών σε ένα μίγμα, και στα λεγόμενα ολοκληρώματα KB. Τα τελευταία μπορούν να υπολογιστούν είτε από τις συναρτήσεις κατανομής ζευγών (pair distribution functions), $g_{ij}(r)$, ποικίλων μοριακών ειδών στο σύστημα είτε από την ανάλυση των διακυμάνσεων στις μοριακές πυκνότητες ως προς έναν όγκο αναφοράς.

Η θεωρία KB έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως στις μοριακές προσομοιώσεις για την πρόβλεψη ποικίλων θερμοδυναμικών ιδιοτήτων σε υδατικά διαλύματα (18) - (36), ιονικά υγρά (37) - (41), καθώς και σε βιολογικά συστήματα (38), (42) - (48). Επιπροσθέτως, έχει χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα για την ανάπτυξη και βελτιστοποίηση πεδίων δυνάμεων (force fields) (49) - (54).

Οι σχέσεις της θεωρίας KB προήλθαν αρχικά από το μεγάλο κανονικό στατιστικό σύνολο (μVT). Ωστόσο, μπορεί κανείς να επεκτείνει τη χρήση τους και σε άλλα σύνολα που χρησιμοποιούνται σε προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής (Molecular Dynamics - MD) και Monte-Carlo (MC), όπως είναι για παράδειγμα το ισόθερμο-ισοβαρές (NpT) ή το κανονικό στατιστικό (NVT) σύνολο. Οι πρόσφατες εργασίες των Krüger et al. (55) και Cortes-Huerto et al. (56) είναι εξαιρετικά

παραδείγματα του πως τα ολοκληρώματα KB μπορούν να προσδιοριστούν με ακρίβεια σε NVT ή NpT MD προσομοιώσεις.

Σε αυτήν την εργασία παρουσιάζεται μια μεθοδολογία, βασισμένη στη θεωρία Kirkwood-Buff, η οποία επιτρέπει την πραγματοποίηση μιας πλήρους θερμοδυναμικής ανάλυσης διμερών μιγμάτων Lennard-Jones (LJ). Αρχικά, παρουσιάζεται η θεωρία στην οποία βασίστηκε η παρούσα διπλωματική εργασία. Έπειτα περιγράφονται τα συστήματα τα οποία προσομοιώθηκαν και οι λεπτομέρειες των NpT προσομοιώσεων που διεξάχθηκαν. Στη συνέχεια, εξηγείται η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για τον υπολογισμό των ολοκληρωμάτων KB, η οποία βασίζεται στην εργασία των Cortes-Huerto et al. (56). Έχοντας υπολογίσει τα ολοκληρώματα KB, έπεται ο υπολογισμός των διαφόρων θερμοδυναμικών ιδιοτήτων, τόσο για τα ιδανικά, όσο και για τα πραγματικά LJ μίγματα. Η μεθοδολογία επαληθεύεται από τη σύγκριση διαφόρων θερμοδυναμικών ιδιοτήτων ανάμειξης, όπως είναι η ενέργεια ανάμειξης Gibbs και η εντροπία ανάμειξης για τα ιδανικά LJ μίγματα, με τις αντίστοιχες θεωρητικές θερμοδυναμικές προβλέψεις. Τέλος, συγκρίνονται οι υπολογισθέντες θερμοδυναμικές ιδιότητες περισείας των πραγματικών LJ μιγμάτων, όπως η ενθαλπία, η ενέργεια Gibbs και η εντροπία περισείας, σε σχέση με τις αντίστοιχες ιδιότητες όπως αυτές υπολογίστηκαν από την τροποποιημένη Benedict-Webb-Rubin (mBWR) καταστατική εξίσωση (57) - (60), που είναι γνωστό ότι παρέχει μια ακριβή θερμοδυναμική περιγραφή για τα LJ υγρά και τα μίγματά τους.

1.1. Βασικές θερμοδυναμικές ιδιότητες

Κάθε θερμοδυναμικό σύστημα χαρακτηρίζεται από κάποιες θερμοδυναμικές ιδιότητες, όπως είναι για παράδειγμα η εσωτερική ενέργεια, η ενθαλπία, η εντροπία κλπ.

Εσωτερική ενέργεια ενός συστήματος, U , είναι η ενέργεια που περιέχεται στο σύστημα (χωρίς την κινητική και την δυναμική ενέργεια) λόγω των πεδίων δυνάμεων.

Ενθαλπία ενός συστήματος, H , είναι μια εκτατική ιδιότητα, η οποία υπολογίζεται με την εξής εξίσωση

$$H = U + pV \quad (1)$$

Εντροπία ενός συστήματος, S , είναι μια εκτατική θερμοδυναμική ιδιότητα, η οποία υποδεικνύει την ενέργεια που προκύπτει από τις διάφορες πιθανές μικροκαταστάσεις, δηλαδή από τους

τρόπους, μέσω των οποίων μπορεί να διαμορφωθεί ένα σύστημα διατηρώντας σταθερή την ολική του ενέργεια. (61) Σύμφωνα με τον Boltzmann, ο δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος, μέσω του οποίου υπολογίζεται η εντροπία, εκφράζεται ως εξής

$$S = k \ln W \quad (2)$$

Όπου k_B είναι η σταθερά του Boltzmann και W είναι ο αριθμός των μικροκαταστάσεων. (62)

Η εντροπία μπορεί να οριστεί και με την εξίσωση

$$S = (U + pV) / T \quad (3)$$

Ενέργεια Gibbs ή ελεύθερη ενέργεια Gibbs, G , ορίζεται η

$$G = H - TS \quad (4)$$

Χημικό δυναμικό ενός συστατικού i , ονομάζεται η μερική γραμμομοριακή ελεύθερη ενέργεια του συστατικού αυτού σε ένα διάλυμα και ορίζεται από την εξίσωση

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j, j \neq i} \quad (5)$$

Όπου n_i είναι ο αριθμός των moles του συστατικού i και n_j είναι ο αριθμός των moles του συστατικού j . (61)

Εναλλακτικά, για μια καθαρή ουσία i , το χημικό δυναμικό σχετίζεται με τη θερμοκρασία και την πίεση μέσω της διαφορικής εξίσωσης

$$d\mu_i = -S_{m,i} dT + V_{m,i} dp \quad (6)$$

Όπου $S_{m,i}$ είναι η μολαρική εντροπία και $V_{m,i}$ ο μολαρικός όγκος. Ολοκληρώνοντας και λύνοντας ως προς μ_i σε κάποια θερμοκρασία T και πίεση p , προκύπτει

$$\mu_i(T, p) = \mu_i(T^r, p^r) - \int_{T^r}^T S_{m,i} dT + \int_{p^r}^p V_{m,i} dp \quad (7)$$

Όπου ο δείκτης r αφορά σε κάποια δεδομένη κατάσταση αναφοράς, δηλαδή σε μια κατάσταση όπου είναι γνωστή η πίεση και η θερμοκρασία για το δοθέν συστατικό.

Γενικότερα, όλες οι παραπάνω ιδιότητες υπολογίζονται ως προς μια κατάσταση αναφοράς, η οποία χαρακτηρίζεται από δεδομένη πίεση και θερμοκρασία. (63)

1.2. Ιδιότητες Ανάμειξης

Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες μιας οποιασδήποτε καθαρής ουσίας καθορίζονται από τις διαμοριακές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων της ουσίας αυτής. Ομοίως, οι θερμοδυναμικές ιδιότητες ενός μίγματος καθορίζονται από τις διαμοριακές δυνάμεις που υφίστανται μεταξύ των μορίων του μίγματος. Ωστόσο, όπως είναι εύλογο, ο υπολογισμός των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων ενός μίγματος είναι πιο περίπλοκος, καθώς θα πρέπει εκτός από τις δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ μορίων του ίδιου συστατικού, να υπολογιστούν και οι δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ μορίων ανόμοιων μεταξύ τους, δηλαδή μορίων που ανήκουν σε διαφορετικά συστατικά.

1.2.1. Τέλεια αέρια

Σε μια προσπάθεια απλούστευσης της ακαθόριστης έννοιας του χημικού δυναμικού, ο G.N.Lewis αρχικά θεώρησε το χημικό δυναμικό για ένα καθαρό, τέλειο αέριο και στη συνέχεια γενίκευσε τα αποτελέσματά του για όλα τα ιδανικά συστήματα. Από τη σχέση (6) επομένως προκύπτει

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_T = V_{m,i} \quad (8)$$

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση ιδανικού αερίου

$$V_{m,i} = \frac{R^{ig}T}{p} \quad (9)$$

Και ολοκληρώνοντας για σταθερή θερμοκρασία προκύπτει

$$\mu_i - \mu_i^0 = R^{ig}T \ln \frac{p}{p^0} \quad (10)$$

Η εξίσωση (10) υποδηλώνει ότι, για ένα ιδανικό αέριο, η αλλαγή στο χημικό δυναμικό, πηγαίνοντας ισόθερμα από πίεση p^0 σε πίεση p , είναι ίση με το γινόμενο του $R^{ig}T$ (εδώ R^{ig} είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων) και του λογαρίθμου του λόγου p/p^0 . Η ποσότητα μ_i^0 είναι το πρότυπο χημικό δυναμικό, δηλαδή το χημικό δυναμικό καθαρού αερίου σε πίεση 1 bar, και p^0 είναι η πρότυπη πίεση.

Έστω δύο συστατικά σε ποσότητες n_1 και n_2 , τα οποία βρίσκονται σε ξεχωριστά κουτιά, αλλά σε ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας T και πίεσης p , και των οποίων τα χημικά δυναμικά υπακούουν την εξίσωση (10).

Έτσι η ενέργεια Gibbs του συστήματος πριν την ανάμειξη γίνεται

$$G_b = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 = n_1(\mu_1^0 + R^{ig}T \ln p) + n_2(\mu_2^0 + R^{ig}T \ln p) \quad (11)$$

Μετά την ανάμειξη των δύο συστατικών, οι μερικές πιέσεις των αερίων p_1 και p_2 ισούνται με p ($p_1 + p_2 = p$). Έτσι η ενέργεια Gibbs μετά την ανάμειξη γίνεται

$$G_a = n_1(\mu_1^0 + R^{ig}T \ln p_1) + n_2(\mu_2^0 + R^{ig}T \ln p_2) \quad (12)$$

Συνεπώς, η ενέργεια ανάμειξης Gibbs, $\Delta_{mix}G$, υπολογίζεται ως

$$\Delta_{mix}G = n_1R^{ig}T \ln \frac{p_1}{p} + n_2R^{ig}T \ln \frac{p_2}{p} \quad (13)$$

Με αντικατάσταση των n_i με $x_i n$, όπου n είναι ο συνολικός αριθμός των moles των συστατικών 1 και 2, και με δεδομένο ότι ισχύει $\frac{p_i}{p} = x_i$ για κάθε συστατικό, η ενέργεια ανάμειξης Gibbs γίνεται

$$\Delta_{mix}G = nR^{ig}T(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (14)$$

Σε αυτήν την περίπτωση, μπορεί να ισχύει μόνο $\Delta_{mix}G < 0$, καθώς τα x_i παίρνουν τιμές μόνο μικρότερες ή ίσες της μονάδας. Συνεπώς, η ενέργεια ανάμειξης Gibbs είναι αρνητική για όλες τις συστάσεις, γεγονός που επιβεβαιώνει το ότι τα τέλεια αέρια αναμειγνύονται αυθόρμητα σε όλες τις αναλογίες. (62)

Εφόσον ισχύει η σχέση $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} = -S$, μπορεί να υπολογιστεί, λαμβάνοντας υπόψιν τις παραπάνω σχέσεις, η εντροπία ανάμειξης, $\Delta_{mix}S$, ως εξής

$$\Delta_{mix}S = \left(\frac{\partial \Delta_{mix}G}{\partial T}\right)_{p,n_1,n_2} = -nR^{ig}(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (15)$$

Από τα παραπάνω, γίνεται εύκολα καταληπτό, ότι αφού $x_i \leq 1$, θα είναι $\Delta_{mix}S > 0$ για όλες τις συστάσεις.

Λαμβάνοντας υπόψιν τη σχέση $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ και τις εξισώσεις (14) και (15), προκύπτει ότι η ισόθερμη και ισοβαρής ενθαλπία ανάμειξης δύο τέλειων αερίων είναι

$$\Delta_{mix}H = 0 \quad (16)$$

1.2.2. Ιδανικά μίγματα

Η ενέργεια ανάμειξης Gibbs δύο υγρών που σχηματίζουν ένα ιδανικό διάλυμα υπολογίζεται ακριβώς με τον ίδιο τρόπο που υπολογίστηκε και για τα τέλεια αέρια. Ωστόσο πρέπει να σημειωθεί ότι τα ιδανικά διαλύματα είναι εντελώς διαφορετικά από τα τέλεια αέρια ως προς το ότι στα τελευταία δεν υφίστανται δυνάμεις μεταξύ των μορίων. Στα ιδανικά διαλύματα υπάρχουν αλληλεπιδράσεις, αλλά η μέση ενέργεια των αλληλεπιδράσεων τύπου 1-2 στο μίγμα είναι ίση με τη μέση ενέργεια των αλληλεπιδράσεων τύπου 1-1 και 2-2 στα καθαρά υγρά.

Όμως η εξίσωση (10) που περιγράφει το χημικό δυναμικό είναι σωστή μόνο αν εφαρμόζεται σε καθαρά, ιδανικά αέρια. Για να την γενικεύσει ο Lewis όρισε μια συνάρτηση για μια ισόθερμη σε ένα οποιοδήποτε συστατικό ενός οποιοδήποτε συστήματος (είτε πρόκειται για στερεό, είτε για υγρό, είτε για αέριο, ανεξάρτητα από το αν είναι καθαρό ή μίγμα), που την ονόμασε πτητικότητα (fugacity), f , ως

$$\mu_i - \mu_i^0 = R^{ig}T \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (17)$$

Είτε το μ_i^0 είτε το f_i^0 μπορούν να επιλεγθούν ανεξάρτητα, αλλά όχι ταυτοχρόνως, δηλαδή μπορεί να επιλεγθεί κάθε φορά είτε το ένα είτε το άλλο.

Για ένα καθαρό, ιδανικό αέριο, η πτητικότητα ισούται με την πίεση, ενώ για ένα συστατικό i σε ένα μίγμα τέλειων αερίων ισούται με την μερική πίεση, $y_i p$. Επειδή όλα τα συστήματα, είτε καθαρά είτε μίγματα, προσεγγίζουν τη συμπεριφορά του ιδανικού αερίου σε πολύ χαμηλές πυκνότητες, ο ορισμός αυτής της διορθωμένης μορφής πίεσης υπακούει στο ακόλουθο όριο.

$$\text{Για } p \rightarrow 0 : \frac{f_i}{y_i p} \rightarrow 1$$

Όπου y_i είναι το μολαρικό κλάσμα του συστατικού i .

Τον λόγο f_i/f_i^0 ο Lewis τον ονόμασε ενεργότητα, a , και είναι ενδεικτικός του πόσο “ενεργή” είναι μια ουσία σε σχέση με την πρότυπη κατάσταση. Γενικότερα, η έννοια της πτητικότητας συντελεί στην μετάβαση από την καθαρή θερμοδυναμική στη θεωρία των διαμοριακών δυνάμεων. Δηλαδή, αν η πτητικότητα θεωρηθεί ως μια διορθωμένη πίεση, αυτές οι διορθώσεις αποδίδονται στη μη ιδανικότητα των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων.

Μέσω αυτού του ορισμού μπορεί να αποδοθεί και ο νόμος του Raoult, όπως περιγράφεται ακολούθως. Για κάποιο συστατικό i , από την εξίσωση ισορροπίας ισχύει ότι

$$f_i^V = f_i^L \quad (18)$$

Όπου ο δείκτης V αντιστοιχεί στη φάση του ατμού και ο δείκτης L στη φάση του υγρού.

Η πτητικότητα f_i^V , για σταθερή πίεση και θερμοκρασία, είναι ανάλογη του y_i , δηλαδή

$$f_i^V = y_i f_i^{V,pure} \quad (19)$$

Όπου $f_i^{V,pure}$ είναι η πτητικότητα του καθαρού συστατικού i ως ατμού, στη θερμοκρασία και πίεση του μίγματος.

Όμοια σχέση ισχύει και για την περίπτωση του υγρού ως προς το μολαρικό κλάσμα x_i ,

$$f_i^L = x_i f_i^{L,pure} \quad (20)$$

Όπου $f_i^{L,pure}$ είναι η πτητικότητα του καθαρού συστατικού i ως υγρού, στη θερμοκρασία και πίεση του μίγματος.

Οι δύο προηγούμενες σχέσεις πρακτικά υποδηλώνουν ότι τόσο η φάση ατμού όσο και η υγρή φάση, σύμφωνα με τον νόμο του Lewis, θεωρούνται ιδανικά διαλύματα. Συνδυάζοντας τις σχέσεις (18), (19) και (20), ο νόμος του Lewis λαμβάνει τη μορφή

$$y_i f_i^{V,pure} = x_i f_i^{L,pure} \quad (21)$$

Επιπλέον, ισχύει ότι ο ατμός του καθαρού συστατικού i στη δοθείσα πίεση και θερμοκρασία είναι

$$f_i^{V,pure} = p \quad (22)$$

Για μέσες πιέσεις, η επίδραση της πίεσης στην πτητικότητα ενός υγρού είναι αμελητέα. Λαμβάνοντας υπόψιν ότι ο ατμός σε ισορροπία με το καθαρό υγρό στις δεδομένες συνθήκες είναι ιδανικό αέριο, προκύπτει

$$f_i^{L,pure} = p_i^s \quad (23)$$

Όπου p_i^s είναι η τάση ατμών του καθαρού υγρού για τη δοθείσα θερμοκρασία.

Απόρροια των προηγούμενων σχέσεων είναι ο νόμος του Raoult, ο οποίος δίνεται από την

$$y_i p = x_i p_i^s \quad (24)$$

Προκειμένου να εξαλειφθεί το πρότυπο χημικό δυναμικό, μ_i^0 , εφαρμόζεται η εξίσωση (10) για ιδανικό μίγμα σε αέρια φάση και ιδανικό διάλυμα σε υγρή φάση και αφαιρείται η εξίσωση για το αέριο από την αντίστοιχη του υγρού. Έτσι προκύπτει

$$\mu_i = \mu_i^{id} + R^{ig} T \ln x_i \quad (25)$$

Όπου με μ_i^{id} θα συμβολίζεται από εδώ και πέρα το χημικό δυναμικό του ιδανικού διαλύματος.

Εναλλακτικά, τα ιδανικά διαλύματα μπορούν να υπολογιστούν με βάση τις ενεργότητες. Ένα ιδανικό υγρό διάλυμα ονομάζεται εκείνο στο οποίο, σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία, η ενεργότητα για κάθε συστατικό είναι ανάλογη με κάποιο κατάλληλο μέτρο της συγκέντρωσής του (συνήθως με το μολαρικό κλάσμα).

Η ενεργότητα ενός συστατικού i σε ένα υγρό διάλυμα συσχετιζόμενο με το μολαρικό κλάσμα, γενικά ορίζεται ως:

$$f_i^L = \gamma_i f_i^0 x_i \quad (26)$$

όπου γ_i είναι ο συντελεστής ενεργότητας, f_i^0 είναι η ενεργότητα του i σε μια αυθαίρετη κατάσταση αναφοράς, γνωστή ως πρότυπη κατάσταση και x_i είναι το μολαρικό κλάσμα. Σε οποιαδήποτε σύσταση, ο συντελεστής ενεργότητας εξαρτάται από την επιλογή της πρότυπης κατάστασης. Η αριθμητική τιμή γ_i δεν έχει κανένα νόημα, αν δεν έχει οριστεί προηγουμένως η αριθμητική τιμή του f_i^0 . (63) Ο συντελεστής ενεργότητας συσχετίζεται με την ενεργότητα σύμφωνα με τη σχέση

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (27)$$

Έτσι, για κάποια σταθερή πίεση και θερμοκρασία, προκύπτει το ακόλουθο για ένα συστατικό i σε ένα ιδανικό διάλυμα:

$$f_i^L = R_i x_i \quad (28)$$

όπου R_i είναι μια σταθερά αναλογίας εξαρτώμενη από την πίεση και την θερμοκρασία, αλλά ανεξάρτητη από την ποσότητα x_i . Πιο αναλυτικά, όσον αφορά στην παραπάνω σχέση, η τιμή του R_i διαφέρει από σύστημα σε σύστημα κι αυτή η διαφορά εξαρτάται από το αν εξετάζονται συστήματα με πολύ μεγάλα ή πολύ μικρά x_i . Όταν το x_i είναι πολύ μικρό, ακολουθείται ο νόμος Henry. Σε αυτήν την περίπτωση, το R_i είναι η σταθερά Henry και εξαρτάται από τη θερμοκρασία, την πίεση και τα γραμμομοριακά κλάσματα των υπολοίπων συστατικών. Όταν το x_i είναι κοντά στη μονάδα, ακολουθείται ο νόμος Lewis-Randall και το R_i είναι η πτητικότητα του καθαρού i υπό τη θερμοκρασία και πίεση του μίγματος. Όπως φαίνεται και από τη σχέση (26), αν τεθεί $f_i^0 = R_i$, τότε προκύπτει $\gamma_i = 1$. Αν ισχύει η σχέση (28) για όλες τις συστάσεις (από $x_i = 0$ έως $x_i = 1$), τότε το διάλυμα είναι ιδανικό σύμφωνα με τον νόμο του Raoult. (63)

Ο αυστηρός ορισμός του ιδανικού διαλύματος απαιτεί ότι η σχέση (28) πρέπει να ισχύει όχι μόνο στη συγκεκριμένη σταθερή θερμοκρασία και πίεση, αλλά και σε πιέσεις και θερμοκρασίες που βρίσκονται σε άμεση εγγύτητα με αυτές. Βάσει αυτού, εξάγεται ένα σημαντικότατο συμπέρασμα ως προς τις μεταβολές της θερμότητας και του όγκου ανάμειξης για ένα ιδανικό διάλυμα. Για ένα τέτοιο διάλυμα δηλαδή, για κάθε T , p και x_i , ισχύει:

$$f_i^L(T, P, x_i) = f_{i,pure}^L(T, P)x_i \quad (29)$$

Στη συνέχεια παρατίθενται οι θερμοδυναμικές εξισώσεις που ισχύουν

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_{P,x} = -\frac{H_{m,i} - H_{i,0}}{R^{ig}T^2} \quad \text{και} \quad \left(\frac{\partial \ln f_{i,pure}}{\partial T}\right)_P = -\frac{H_i - H_{i,0}}{R^{ig}T^2} \quad (30)$$

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_{T,x} = -\frac{V_{m,i}}{R^{ig}T} \quad \text{και} \quad \left(\frac{\partial \ln f_{i,pure}}{\partial T}\right)_T = -\frac{V_i}{R^{ig}T} \quad (31)$$

όπου $H_{m,i}$ είναι η μερική μολαρική ενθαλπία του συστατικού i στην υγρή φάση, H_i είναι η γραμμομοριακή ενθαλπία του καθαρού υγρού i , $H_{i,0}$ είναι η ενθαλπία του καθαρού i στην αέρια κατάσταση, $V_{m,i}$ είναι ο μερικός μολαρικός όγκος του i , και V_i ο μολαρικός όγκος του καθαρού i , όπου και οι δύο όγκοι υπολογίζονται στην υγρή φάση, με όλο το σύστημα να βρίσκεται υπό πίεση p και θερμοκρασία T . Με αντικατάσταση στην εξίσωση (29) προκύπτει:

$$H_{m,i} = H_i \quad (32)$$

και

$$V_{m,i} = V_i \quad (33)$$

Επειδή η μερική μολαρική ενθαλπία και ο μερικός μολαρικός όγκος ενός συστατικού i σε ένα ιδανικό διάλυμα είναι, αντίστοιχα, ίδια με την μολαρική ενθαλπία και τον μολαρικό όγκο του καθαρού i στην ίδια πίεση και θερμοκρασία, προκύπτει ότι η δημιουργία ενός ιδανικού διαλύματος συμβαίνει χωρίς έκλυση ή απορρόφηση θερμότητας και χωρίς αλλαγή του όγκου.

Είναι βολικό η ενεργότητα να οριστεί με τέτοιο τρόπο για ένα ιδανικό διάλυμα, ώστε η ενεργότητα να είναι ίση με το μολαρικό κλάσμα ή ο συντελεστής ενεργότητας να είναι ίσος με την μονάδα. (63)

Και στα ιδανικά μίγματα, όπως και στα τέλεια αέρια (σχέση (16)), ισχύει ότι

$$\Delta_{mix}H = 0 \quad (34)$$

Οι υπόλοιπες θερμοδυναμικές ιδιότητες ανάμειξης θα υπακούουν στη σχέση

$$\Delta_{\text{mix}}K = K^{\text{mixture}} - x_1K_1^{\text{pure}} - x_2K_2^{\text{pure}} \quad (35)$$

Όπου K είναι οποιαδήποτε θερμοδυναμική ιδιότητα. Έτσι υπολογίζεται και η ενέργεια ανάμειξης Gibbs. Το γινόμενο της εντροπίας ανάμειξης με τη θερμοκρασία μπορεί να προκύψει απλώς αφαιρώντας την ενέργεια Gibbs από την ενθαλπία

$$T\Delta_{\text{mix}}S = \Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{mix}}G \quad (36)$$

Έτσι, αναλυτικότερα οι σχέσεις για τα ιδανικά διαλύματα, ακολουθούν αυτές των τέλειων αερίων και είναι

$$\Delta_{\text{mix}}H^{\text{id}} = 0 \quad (37),$$

$$\Delta_{\text{mix}}G^{\text{id}} = k_B T [x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2)] \quad (38) \text{ και}$$

$$T\Delta_{\text{mix}}S^{\text{id}} = -\Delta_{\text{mix}}G^{\text{id}} = -k_B T [x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2)] \quad (39)$$

1.2.3. Πραγματικά μίγματα

Τα πραγματικά διμερή μίγματα αποτελούνται από σωματίδια για τα οποία οι αλληλεπιδράσεις τύπου 1-1, 2-2 και 1-2 είναι όλες διαφορετικές μεταξύ τους. Όχι μόνο είναι δυνατές οι αλλαγές στην ενθαλπία και τον όγκο όταν αναμειγνύονται τα υγρά, αλλά υπάρχει μια επιπλέον συνεισφορά στην εντροπία, η οποία προέρχεται από το γεγονός ότι τα μόρια του ενός είδους συσσωρεύονται αντί να ανακατεύονται ελεύθερα. Αν η αλλαγή λόγω ανάμειξης στην ενθαλπία είναι μεγάλη και θετική ή αν η αλλαγή στην εντροπία είναι μικρή κι αρνητική, τότε η ενέργεια ανάμειξης Gibbs μπορεί να είναι θετική. Σε αυτήν την περίπτωση, ο διαχωρισμός είναι αυθόρμητος και τα υγρά μπορεί να είναι μη αναμείξιμα. Διαφορετικά, τα υγρά μπορεί να είναι μερικώς αναμείξιμα σε συγκεκριμένο εύρος αναλογιών. (62)

Για τα πραγματικά μίγματα, λαμβάνοντας υπόψιν τη σχέση (26) κι ότι πλέον ο συντελεστής ενεργότητας δεν ισούται με την μονάδα, όπως για τα ιδανικά διαλύματα, το χημικό δυναμικό μπορεί να δοθεί με την εξής σχέση

$$\mu_i = \mu_i^{\text{id}} + R^{\text{ig}}T \ln(\gamma_i x_i) \quad (40)$$

Όσον αφορά στις θερμοδυναμικές ιδιότητες για τα πραγματικά διμερή μίγματα, η ενθαλπία ανάμειξης μπορεί να υπολογιστεί με την εξής σχέση

$$\Delta_{mix}H = H^{mixture} - x_1H_1^{pure} - x_2H_2^{pure} \quad (41)$$

Ομοίως μπορούν να υπολογιστούν και οι υπόλοιπες ιδιότητες με τις κατάλληλες συσχετίσεις των θερμοδυναμικών μεγεθών, όπου στη θέση της ενθαλπίας μπορεί να τεθεί οποιαδήποτε άλλη θερμοδυναμική ιδιότητα, όπως φαίνεται από τη σχέση (35).

1.1. Συναρτήσεις Περισεσίας

Μίγματα πραγματικών ρευστών δεν σχηματίζουν ιδανικά διαλύματα, αν και μίγματα παρόμοιων μεταξύ τους ρευστών συχνά εμφανίζουν συμπεριφορά που προσεγγίζει την ιδανική. Οι διορθωτικοί όροι που συσχετίζουν τις ιδιότητες των πραγματικών μιγμάτων με τις αντίστοιχες των ιδανικών διαλυμάτων ονομάζονται συναρτήσεις περισεσίας.

Οι συναρτήσεις περισεσίας αποτελούν θερμοδυναμικές ιδιότητες διαλυμάτων που διαφοροποιούνται από τις αντίστοιχες ιδιότητες ενός ιδανικού διαλύματος στις ίδιες συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και σύστασης. (Πρέπει εδώ να σημειωθεί ότι για ένα ιδανικό διάλυμα όλες οι συναρτήσεις περισεσίας είναι ίσες με το μηδέν.) Για παράδειγμα, η ενέργεια περισεσίας Gibbs δίνεται από την σχέση (63)

$$G^E = G_{(actual_solution_at_T,p,x)} - G_{(ideal_solution_at_same_T,p,x)} \quad (42)$$

Παρόμοιοι ορισμοί ισχύουν και για τον όγκο περισεσίας, V^E , εντροπία περισεσίας, S^E , εντροπία περισεσίας, H^E , εσωτερική ενέργεια περισεσίας, U^E και ενέργεια Helmholtz περισεσίας, A^E .

$$H^E = U^E + pV^E \quad (43)$$

$$G^E = H^E - TS^E \quad (44)$$

$$A^E = U^E - TS^E \quad (45)$$

Οι συναρτήσεις περισεσίας μπορεί να είναι είτε θετικές, είτε αρνητικές. Όταν η ενέργεια περισεσίας Gibbs είναι μεγαλύτερη από το μηδέν, το διάλυμα παρουσιάζει θετικές αποκλίσεις

από την ιδανικότητα, ενώ όταν είναι μικρότερη από το μηδέν, το διάλυμα παρουσιάζει αρνητικές αποκλίσεις από την ιδανικότητα. (63)

Σε σταθερή θερμοκρασία, η μολαρική ενέργεια περισσείας Gibbs, G_m^E , ενός μίγματος εξαρτάται από την σύσταση του μίγματος και σε μικρότερο βαθμό από την πίεση. Σε συνθήκες που απέχουν από τις κρίσιμες η επίδραση της πίεσης μπορεί να αγνοηθεί.

Για ένα διμερές μίγμα όπου οι ιδιότητες των συναρτήσεων περισσείας λαμβάνονται ως προς μια κατάσταση αναφοράς, η οποία είναι η καθαρή υγρή φάση για κάθε συστατικό στην θερμοκρασία και την πίεση του μίγματος. Σε αυτήν την περίπτωση, οποιαδήποτε έκφραση της μολαρικής ενέργειας περισσείας Gibbs πρέπει να υπακούει τις δύο συνοριακές συνθήκες (63)

$$G_m^E = 0 \text{ όταν } x_1 = 0 \quad (46)$$

$$G_m^E = 0 \text{ όταν } x_2 = 0 \quad (47)$$

Καθώς η σχέση (42) ισχύει για όλα τα συστήματα, με χρήση των βασικών θερμοδυναμικών σχέσεων, τελικά θα προκύψουν οι εξής σχέσεις για τα μίγματα

$$G^E = \Delta_{\text{mix}} G - \Delta_{\text{mix}} G^{\text{id}} \quad (48)$$

$$H^E = \Delta_{\text{mix}} H - \Delta_{\text{mix}} H^{\text{id}} \quad (49)$$

$$TS^E = T(\Delta_{\text{mix}} S - \Delta_{\text{mix}} S^{\text{id}}) \quad (50)$$

1.2. Μέθοδος Widom

Η μέθοδος Widom είναι μια μέθοδος υπολογισμού του χημικού δυναμικού περισσείας ενός δοθέντος συστήματος. Ο τρόπος υπολογισμού της προαναφερθείσας ποσότητας είναι ο εξής: για ένα σύστημα όγκου V και θερμοκρασίας T , λαμβάνεται μια τυχαία απεικόνιση από την κατανομή απεικονίσεων των N αλληλεπιδρώντων μορίων στο ισόθερμο-ισοβαρές (NpT) στατιστικό σύνολο. Σε αυτήν την απεικόνιση εισαγείται ένα επιπλέον «δοκιμαστικό» (test) μόριο, οπότε ο τρέχων αριθμός των μορίων είναι $N+1$, σε ένα τυχαίο κενό σημείο του όγκου της απεικόνισης. Το προστιθέμενο μόριο “αισθάνεται” τα N “πραγματικά” μόρια, χωρίς να προσμετράται ή να γίνεται αισθητό από αυτά. Επομένως αυτό το δοκιμαστικό μόριο δεν

επηρεάζει την κατανομή των υπολοίπων στο χώρο των απεικονίσεων. Είναι δηλαδή ένα "μόριο-φάντασμα" (ghost-particle). Η σχέση που συνδέει το χημικό δυναμικό περισσεΐας με την ενέργεια που νιώθει το ghost-particle από τα υπόλοιπα μόρια είναι

$$\mu^{ex} = -k_B T \ln \frac{\langle V \exp(-\mathcal{V}'_{\text{test}} / k_B T) \rangle}{\langle V \rangle} \quad (51)$$

Όπου $\mathcal{V}'_{\text{test}}$ είναι η ενέργεια που νιώθει το ghost-particle, $\langle V \exp(-\mathcal{V}'_{\text{test}} / k_B T) \rangle$ είναι η μέση τιμή της ενέργειας ως προς όλες τις απεικονίσεις των N πραγματικών μορίων και ως προς όλες τις θέσεις ενθέσεως του προστιθέμενου ghost-particle και $\langle V \rangle$ είναι η μέση τιμή του μελετώμενου όγκου στο ισόθερμο-ισοβαρές στατιστικό σύνολο. (1)

1.3. Θεωρία Kirkwood-Buff

Η θεωρία Kirkwood-Buff είναι μια από τις σημαντικότερες θεωρίες διαλυμάτων, η οποία αναπτύχθηκε το 1951 από τους John G. Kirkwood και Frank P. Buff. (16) Αρχικά θεμελίωσαν τις σχέσεις μεταξύ των μέσων πυκνοτήτων στα συστήματα των μορίων και των διακυμάνσεων της πυκνότητας. Στη συνέχεια γενίκευσαν τα αποτελέσματά τους χωρίς δυσκολία για πυκνότητες στον χώρο απεικονίσεων συνόλων αποτελούμενων από N μόρια, καθώς και για διακυμάνσεις υψηλότερης τάξης. Η θεωρία Kirkwood-Buff αρχικά ορίστηκε στο μεγάλο κανονικό στατιστικό σύνολο (μVT). Επομένως, για την εδραίωση της, θεώρησαν μια ανοιχτή περιοχή όγκου V , που είναι μέρος ενός συστήματος άπειρου μεγέθους, κι επέλεξαν μια απεικόνιση του μVT , στην οποία ο όγκος V περιέχει ακριβώς N_1, N_2, \dots, N_ν μόρια, των ν ειδών μορίων που εμπεριέχονται σε ένα πολυσυστατικό σύστημα. Για κάθε μία από τις πιθανές απεικονίσεις των μορίων στον χώρο, η πυκνότητα του τύπου i σε κάποιο σημείο \mathbf{r}_1 στον όγκο V , $v_i^{(1)}(\mathbf{r}_1)$, και η πυκνότητα των διατεταγμένων ζευγών των μορίων τύπου i και j , $v_{ij}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, όπου το μόριο τύπου 1 βρίσκεται στη θέση \mathbf{r}_1 και το μόριο τύπου 2 βρίσκεται στη θέση \mathbf{r}_2 , υπολογίζονται από τις παρακάτω σχέσεις

$$v_i^{(1)}(\mathbf{r}_1) = \sum_{k_i=1}^{N_i} \delta(\mathbf{r}_{k_i} - \mathbf{r}_1) \quad (52)$$

$$v_{ij}^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{k_i=1}^{N_i} \sum_{l_j=1}^{N_j} \delta(\mathbf{r}_{k_i} - \mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}_{l_j} - \mathbf{r}_2) \text{ για } k_i \neq l_j \quad (53)$$

Όπου $\delta(\mathbf{r}_{k_i} - \mathbf{r}_1)$ είναι η τρισδιάστατη συνάρτηση δέλτα του Dirac. Αυτές οι πυκνότητες είναι εξ ορισμού ίσες με τα ακόλουθα ολοκληρώματα

$$\int_V v_i^{(1)}(\mathbf{r}_1) dV_1 = N_i \quad (54)$$

$$\int_V \int_V v_{ij}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) dV_1 dV_2 = N_i N_j - N_i \delta_{ij} \quad (55)$$

Όπου δ_{ij} είναι η σταθερά του Kronecker, η οποία είναι μονάδα για $i = j$ και μηδέν για $i \neq j$. Με $\rho_i^{(1)}(\mathbf{r}_1)$ και $\rho_{ij}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ υπολογίζονται οι αντίστοιχες μέσες αριθμητικές πυκνότητες στον χώρο φάσεων ως εξής

$$\rho_i^{(1)}(\mathbf{r}_1) = \langle v_i^{(1)} \rangle \quad (56)$$

$$\rho_{ij}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \langle v_{ij}^{(2)} \rangle \quad (57)$$

Όπου οι μέσες αυτές πυκνότητες θεωρείται ότι υπολογίζονται για όλα τα N_1, N_2, \dots, N_ν και για όλο το χώρο φάσεων για κάθε σύνολο ατόμων, σύμφωνα με την συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας, P , στο μεγάλο κανονικό στατιστικό σύνολο σύμφωνα με την εξίσωση

$$P = \exp[(\Omega + \sum_{i=1}^{\nu} N_i \mu_i - H_{N_1 \dots N_\nu}) / k_B T] \quad (58)$$

Όπου μ_i είναι το χημικό δυναμικό του τύπου i , ανά μόριο, $H_{N_1 \dots N_\nu}$ είναι η χαμιλτονιανή του συνόλου των μορίων $N_1 \dots N_\nu$ και το μέγα δυναμικό Ω είναι ίσο με $-pV$. Υπολογισμοί των μέσων τιμών των εξισώσεων (56) και (57) παράγουν τις ακόλουθες εκφράσεις για τα ολοκληρώματα των μέσων πυκνοτήτων

$$\int_V \rho_i^{(1)}(\mathbf{r}_1) dV_1 = \langle N_i \rangle \quad (59)$$

$$\int_V \int_V \rho_{ij}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) dV_1 dV_2 = \langle N_i N_j \rangle - \delta_{ij} \langle N_i \rangle \quad (60)$$

$$\int \int_V \{\rho_{ij}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \rho_i^{(1)}(\mathbf{r}_1)\rho_j^{(1)}(\mathbf{r}_2)\} dV_1 dV_2 = [\langle N_i N_j \rangle - \langle N_i \rangle \langle N_j \rangle] - \delta_{ij} \langle N_i \rangle \quad (61)$$

Για ένα σύστημα αποτελούμενο από υγρά, για ένα διάλυμα υγρών, ή για μίγμα αερίων, οι μέσες πυκνότητες λαμβάνουν τη μορφή

$$\rho_i^{(1)}(\mathbf{r}_1) = \langle N_i \rangle / V \quad (62)$$

$$\rho_{ij}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = [\langle N_i \rangle / V][\langle N_j \rangle / V] g_{ij}^{(2)}(r) \quad (63)$$

$$r = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1| \quad (64)$$

Όπου $g_{ij}^{(2)}(r)$ είναι η ακτινική συνάρτηση κατανομής ζευγών μεταξύ μορίων τύπου i και τύπου j , η οποία εξαρτάται μόνο από τη βαθμωτή απόσταση r του ζεύγους τύπου ij . Συνδυάζοντας κατάλληλα τις εξισώσεις (59) - (64) προκύπτει ότι

$$\int [g_{ij}^{(2)}(r) - 1] dV = V \left(\frac{\langle N_i N_j \rangle - \langle N_i \rangle \langle N_j \rangle}{\langle N_i \rangle \langle N_j \rangle} - \frac{\delta_{ij}}{\langle N_i \rangle} \right) \quad (65)$$

Όπου το ολοκλήρωμα εκτείνεται σε όλες τις σχετικές συντεταγμένες ενός ζεύγους ατόμων i και j . Αυτές είναι οι επιθυμητές σχέσεις μεταξύ των ακτινικών συναρτήσεων κατανομής και των διακυμάνσεων πυκνότητας, οι οποίες είναι και η βάση της παρούσας θεωρίας. Πρέπει να σημειωθεί ότι παρόλο που έχει θεωρηθεί ότι το ολοκλήρωμα εκτείνεται μόνο στα σχετικά κέντρα μάζας των μορίων του ζεύγους, δεν θεωρείται ότι κατέχουν μόνο μεταφορικούς βαθμούς ελευθερίας. Το αποτέλεσμα της παρεμποδιζόμενης σχετικής περιστροφής για μόρια που έχουν εσωτερικούς βαθμούς ελευθερίας διαφαίνεται στις ακτινικές συναρτήσεις κατανομής ζευγών $g_{ij}^{(2)}(r)$, αφού πλέον το ολοκλήρωμα φαίνεται να αντιπροσωπεύει μια πιο γενική συνάρτηση κατανομής που συνυπολογίζει όλες τις σχετικές κατευθύνσεις των ζευγών στο δοθέν σύστημα.

Στη συνέχεια, πρέπει να αναλογιστεί κανείς ότι οι διακυμάνσεις στη σύσταση σε ένα θερμοδυναμικά ανοιχτό σύστημα, όγκου V , συσχετίζονται άμεσα με τις θερμοδυναμικές παραμέτρους με τις σχέσεις που υποδεικνύονται από το μεγάλο κανονικό στατιστικό σύνολο. Αυτές οι σχέσεις είναι

$$\langle N_i N_j \rangle - \langle N_i \rangle \langle N_j \rangle = |A|_{ij} / |A| \quad (66)$$

$$|A| = |A_{ij}| \quad (67)$$

$$A_{ij} = \frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} \right)_{T,V,N} \quad (68)$$

Όπου το $|A|_{ij}$ συμβολίζει τον συμπαράγοντα του A_{ij} στην ορίζουσα $|A|$, μ_i είναι το χημικό δυναμικό ανά μόριο τύπου i , T είναι η θερμοδυναμική θερμοκρασία και k_B είναι η σταθερά Boltzmann. (16)

Συνδυασμός των παραπάνω σχέσεων οδηγεί στην

$$G_{ij} = \int [g_{ij}^{(2)}(r) - 1] dV = V \left(\frac{\langle N_i N_j \rangle - \langle N_i \rangle \langle N_j \rangle}{\langle N_i \rangle \langle N_j \rangle} - \frac{\delta_{ij}}{\langle N_i \rangle} \right) \quad (69)$$

Προκειμένου να υπολογιστούν περαιτέρω σχέσεις για τις επιθυμητές μεταβλητές υπό σταθερή πίεση, έγινε χρήση της Gibbs-Duhem

$$\sum_{i=1}^v N_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} \right)_{T,p,N} = 0 \quad (70)$$

1.4. Καταστατική Εξίσωση

Η καταστατική εξίσωση που επιλέχθηκε για την περιγραφή του συστήματος της παρούσας εργασίας είναι η modified-Benedict-Webb-Rubin (mBWR) καταστατική εξίσωση. Αυτή η καταστατική εξίσωση είναι η πιο εκτεταμένα χρησιμοποιούμενη καταστατική εξίσωση για LJ στη βιβλιογραφία (58). Αυτή η εξίσωση αναπτύχθηκε αρχικά για καθαρά συστήματα LJ, αλλά μπορεί επίσης να επεκταθεί για μίγματα LJ (57). Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε η θεωρία van der Waals one-fluid (vdW1). Αυτή η θεωρία εισαγάγει τις επανακανονικοποιημένες μεταβλητές ϵ_x και σ_x , οι οποίες εξαρτώνται από το μοριακό κλάσμα των μιγμάτων LJ και ορίζονται με χρήση των ακόλουθων κανόνων ανάμειξης

$$\sigma_x^3 = \sum_i \sum_j x_i x_j \sigma_{ij}^3 \quad (71)$$

$$\varepsilon_x = \frac{1}{\sigma_x^3} \sum_i \sum_j x_i x_j \varepsilon_{ij} \sigma_{ij}^3 \quad (72)$$

Η ανηγμένη πίεση $\tilde{p} = \frac{p\sigma_x^3}{\varepsilon_x}$ δίνεται από την καταστατική εξίσωση mBWR μέσω της παρακάτω εξίσωσης

$$\begin{aligned} \tilde{p}(\tilde{\rho}, \tilde{T}) = & \tilde{\rho}\tilde{T} + \tilde{\rho}^2(c_1\tilde{T} + c_2\tilde{T}^{1/2} + c_3 + c_4\tilde{T}^{-1} + c_5\tilde{T}^{-2}) \\ & + \tilde{\rho}^3(c_6\tilde{T} + c_7 + c_8\tilde{T}^{-1} + c_9\tilde{T}^{-2}) \\ & + \tilde{\rho}^4(c_{10}\tilde{T} + c_{11} + c_{12}\tilde{T}^{-1}) \\ & + \tilde{\rho}^5 c_{13} \\ & + \tilde{\rho}^6(c_{14}\tilde{T}^{-1} + c_{15}\tilde{T}^{-2}) \\ & + \tilde{\rho}^7(c_{16}\tilde{T}^{-1}) \\ & + \tilde{\rho}^8(c_{17}\tilde{T}^{-1} + c_{18}\tilde{T}^{-2}) \\ & + \tilde{\rho}^9(c_{19}\tilde{T}^{-2}) \\ & + \tilde{\rho}^3(c_{20}\tilde{T}^{-2} + c_{21}\tilde{T}^{-3})\exp(-\gamma\tilde{\rho}^2) \\ & + \tilde{\rho}^5(c_{22}\tilde{T}^{-2} + c_{23}\tilde{T}^{-4})\exp(-\gamma\tilde{\rho}^2) \\ & + \tilde{\rho}^7(c_{24}\tilde{T}^{-2} + c_{25}\tilde{T}^{-3})\exp(-\gamma\tilde{\rho}^2) \\ & + \tilde{\rho}^9(c_{26}\tilde{T}^{-2} + c_{27}\tilde{T}^{-4})\exp(-\gamma\tilde{\rho}^2) \\ & + \tilde{\rho}^{11}(c_{28}\tilde{T}^{-2} + c_{29}\tilde{T}^{-3})\exp(-\gamma\tilde{\rho}^2) \\ & + \tilde{\rho}^{13}(c_{30}\tilde{T}^{-2} + c_{31}\tilde{T}^{-3} + c_{32}\tilde{T}^{-4})\exp(-\gamma\tilde{\rho}^2) \end{aligned}$$

(73)

Όπου $\tilde{\rho} = \rho\sigma_x^3$ είναι η ανηγμένη αριθμητική πυκνότητα, $\tilde{T} = \frac{k_B T}{\varepsilon_x}$ είναι η ανηγμένη θερμοκρασία,

c_1, c_2, \dots, c_{32} είναι οι 32 γραμμικές παράμετροι και γ είναι η μη γραμμική παράμετρος της εξίσωσης. Όλες οι τιμές των 33 παραμέτρων προέκυψαν με βάση την εργασία των *May et al.* (58)

2. Σύστημα

2.1. Συστήματα που μελετήθηκαν

Έχουν μελετηθεί δύο διαφορετικά σύνολα διμερών LJ μίγμάτων. Το πρώτο σύνολο αποτελείται από 21 ιδανικά διμερή LJ μίγματα με μοριακά κλάσματα $x_1 = 0, 0.05, 0.10, \dots, 1$ και το δεύτερο αποτελείται από 21 πραγματικά διμερή LJ μίγματα με τα ίδια μοριακά κλάσματα με το πρώτο σύνολο. Καθένα από αυτά τα μίγματα αποτελείται από $N = 20,000$ LJ σωματίδια.

Προκειμένου να εξεταστούν οι επιδράσεις του μεγέθους του συστήματος, οι οποίες θα μπορούσαν να επηρεάσουν τον υπολογισμό των ολοκληρωμάτων KB, παράχθηκαν δύο επιπλέον σύνολα ιδανικών και πραγματικών μίγμάτων, τα οποία αποτελούνταν από $N = 2,000$ άτομα LJ. Αυτά τα επιπλέον σύνολα μίγμάτων θα χρησιμοποιηθούν μόνο, όπως θα περιγραφεί στα αποτελέσματα, για τον υπολογισμό των KB ολοκληρωμάτων για συγκριτικούς λόγους. Τα κύρια αποτελέσματα σε αυτήν την εργασία προέρχονται από τα μεγάλα συστήματα, τα οποία αποτελούνται από $N = 20,000$ άτομα LJ.

Για κάθε LJ μίγμα πραγματοποιήθηκαν MD προσομοιώσεις κάνοντας χρήση του λογισμικού LAMMPS (Large-Scale Atomic-Molecular Massively Parallel Simulator) (64) (65) στο NpT σύνολο. Η θερμοκρασία και η πίεση των συστημάτων κρατήθηκαν σταθερές στις τιμές $T = 350$ K and $p = 200$ atm, αντίστοιχα. Ο συνολικός χρόνος προσομοίωσης για όλα τα συστήματα ήταν 50 ns, εκ των οποίων τα πρώτα 30 ns θεωρήθηκαν ως στάδιο εξισσορόπησης του συστήματος. Το βήμα ολοκλήρωσης ήταν 1 fs για όλες τις προσομοιώσεις και η ακτίνα αποκοπής (cutoff radius) του δυναμικού Lennard-Jones τέθηκε ίση με $3\sigma_{11}$ για όλα τα ζεύγη. Αναλυτικές διορθώσεις μακράς εμβέλειας (tail corrections) εφαρμόστηκαν με βάση την υπόθεση ενιαίας κατανομής των ζευγών πέρα από την ακτίνα αποκοπής.

2.2. Πεδίο Δυνάμεων (Force Field)

Το πεδίο δυνάμεων που εφαρμόστηκε στις προσομοιώσεις προτάθηκε από τους Panagiotopoulos *et al.* (66), όπου μόνο το δυναμικό Lennard-Jones (6,12)

$$u_{ij} = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right] \quad (74)$$

χρησιμοποιείται για να περιγράψει τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ όμοιων και ανόμοιων μορίων.

Για τα πραγματικά μίγματα, οι παράμετροι ε_{11} , ε_{22} , σ_{11} και σ_{22} του δυναμικού για τα δυο συστατικά τέθηκαν ίσες με τις τιμές των αντίστοιχων παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία των Panagiotopoulos *et al.* (66), οι οποίες αντιπροσώπευαν το μίγμα ακετόνη – διοξείδιο του άνθρακα. Οι τιμές αυτές αναγράφονται στον **Πίνακας 1**. Για τα ιδανικά μίγματα απλώς θέτονται τα εξής: $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = 0.7492$ kcal/mol και $\sigma_{11} = \sigma_{22} = 4.95$ Å. Εφαρμόστηκαν κανόνες ανάμειξης Lorentz-Berthelot

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2}, \quad \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} \cdot \varepsilon_{jj}} \quad (75)$$

για τον υπολογισμό των παραμέτρων LJ για ανόμοια μόρια.

Πίνακας 1. Παράμετροι Lennard-Jones των πραγματικών δυαδικών μιγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στις MD προσομοιώσεις.

LJ type	ε (kcal/mol)	σ (Å)
1	0.7492	4.95
2	0.4471	3.80

2.3. Ατομιστικές Προσομοιώσεις – Μοριακή Δυναμική (MD)

Οι υπολογιστικές προσομοιώσεις αναπαράγουν τη συμπεριφορά ενός συστήματος κάνοντας χρήση ενός μαθηματικού μοντέλου. Μέσω των προσομοιώσεων, ένα περίπλοκο σύστημα, που εξαρτάται από πολλές μεταβλητές, μπορεί να αναλυθεί, κι επομένως να εξαχθούν από αυτό σημαντικές ιδιότητες και δεδομένα. Έτσι, μπορεί κανείς να συνδέσει μια μικροσκοπική προσομοίωση με τη μικροσκοπική φύση του δοθέντος υλικού, αναλύοντας στη δομή του, τις πιθανές μοριακές διαμορφώσεις του, τις φυσικές και τις χημικές του ιδιότητες. Κάτι τέτοιο επιτυγχάνεται μέσω χρήσης της γεωμετρίας των μορίων, των πεδίων δυνάμεων που υφίστανται μεταξύ των ατόμων και των μακροσκοπικών περιορισμών του μελετώμενου συστήματος.

Για τον σκοπό αυτό αναπτύχθηκαν δύο βασικές μέθοδοι τη δεκαετία του 1950: η μέθοδος Monte Carlo και η Μοριακή Δυναμική. Ο αλγόριθμος Monte Carlo αποτελεί μια στοχαστική τεχνική, βασισμένη στην τυχαία κίνηση των μορίων, ενώ ο αλγόριθμος της Μοριακής Δυναμικής είναι ντετερμινιστικός και βασισμένος σε ιδιότητες που εξαρτώνται από τον χρόνο. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας επιλέχθηκε ο αλγόριθμος MD για τη διεκπεραίωση των προσομοιώσεων του εκάστοτε συστήματος.

Η μοριακή δυναμική αποσκοπεί στην προσομοίωση της εξέλιξης στο χρόνο ενός μικροσκοπικού μοντέλου του υπό μελέτη υλικού συστήματος κι εκτίμηση των ιδιοτήτων του (θερμοδυναμικών ιδιοτήτων και ιδιοτήτων μεταφοράς), καθώς κι εκτίμηση των δομικών χαρακτηριστικών του και των ρυθμών των δυναμικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στο εξεταζόμενο σύστημα. Σαφώς το ποιες από αυτές τις ποσότητες θα μελετηθούν αποφασίζεται ανάλογα με τον σκοπό κάθε εργασίας που κάνει χρήση της μοριακής δυναμικής.

Η μεθοδολογία βασίζεται στην ολοκλήρωση των εξισώσεων κίνησης του Νεύτωνα, οι οποίες ορίζονται ως

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = -\nabla \mathcal{V}(\{r_j\}) \quad (76)$$

Όπου m_i είναι η μάζα του σωματιδίου i , r_i η θέση του και $\mathcal{V}(\{r_j\})$ η συνάρτηση της δυναμικής ενέργειας που εξαρτάται μόνο από τη θέση όλων των σωματιδίων του συστήματος.

Το βασικό στοιχείο των MD προσομοιώσεων είναι η σωστή επιλογή του $\mathcal{V}(\{r_j\})$, το οποίο χρησιμοποιείται συχνά από το πεδίο δυνάμεων. Υπάρχουν πολλοί τρόποι για την ανάπτυξη του

πεδίου δυνάμεων. Σε μικρή κλίμακα, αναλυτικά ατομιστικά πεδία δυνάμεων απαιτούνται ώστε να αποδώσουν σωστά τις διαφορές μεταξύ ατόμων διαφορετικού τύπου στο ίδιο περιβάλλον.

Οι δυναμικές εξισώσεις που χρησιμοποιούνται στο MD δεν είναι άμεσα οι εξισώσεις του Νεύτωνα, καθώς αυτές οι εξισώσεις διατηρούν σταθερό τον όγκο και την ολική ενέργεια, κι επομένως οδηγούν στο μικροκανονικό στατιστικό σύνολο, που στις περισσότερες περιπτώσεις δεν μπορεί να αποδοθεί επαρκώς ούτε θεωρητικά ούτε πειραματικά. Συνεπώς, όπως γίνεται εύκολα καταληπτό, οι εξισώσεις του Νεύτωνα πρέπει να τροποποιηθούν ώστε να λειτουργούν υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία αντί για όγκο και ενέργεια αντίστοιχα. Αυτό αντιστοιχεί σε μετασχηματισμούς Legendre στο κανονικό (NVT) ή ισόθερμο-ισοβαρές (NpT) στατιστικό σύνολο.

Ως προς την ολοκλήρωση των εξισώσεων κίνησης, υπάρχουν σαφώς πολλές δυνατές προσεγγίσεις. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η ευρύτερα χρησιμοποιούμενη μέθοδος ολοκλήρωσης, δηλαδή ο αλγόριθμος Verlet. Αυτός ο αλγόριθμος χρησιμοποιεί θέσεις, ταχύτητες και επιταχύνσεις σε χρόνο t , καθώς και θέσεις από το προηγούμενο βήμα ολοκλήρωσης $r(t - \delta t)$, για την εκτίμηση μελλοντικών θέσεων $r(t + \delta t)$. Αυτές οι θέσεις εκφράζονται αντιστοίχως ως

$$r(t + \delta t) = r(t) + \delta t u(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 a(t) + \dots \quad (77)$$

$$r(t - \delta t) = r(t) - \delta t u(t) - \frac{1}{2} \delta t^2 a(t) + \dots \quad (78)$$

Όπου $u(t)$ είναι η ταχύτητα και $a(t)$ η επιτάχυνση (πρώτη και δεύτερη παράγωγος της θέσης αντίστοιχα). Με άθροιση των παραπάνω σχέσεων προκύπτει

$$r(t + \delta t) = 2r(t) - r(t - \delta t) + \delta t^2 a(t) \quad (79)$$

Επομένως η ταχύτητα υπολογίζεται πλέον ως

$$u(t) = \frac{r(t + \delta t) - r(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (80)$$

Το πλεονέκτημα του αλγορίθμου Verlet είναι ότι παρέχει ακρίβεια $O(\Delta t^3)$ και διατηρεί την αντιστρεπτότητα στον χρόνο.

2.4. MAPS

Οι αρχικές απεικονίσεις για όλα τα μίγματα παράχθηκαν σε κυβικά κουτιά προσομοίωσης, σε περιοδικές οριακές συνθήκες, με χρήση μιας πλατφόρμας που χτίζει την αρχική διαμόρφωση ενός συστήματος. Αυτή η πλατφόρμα ονομάζεται MAPS (Materials and Process Simulation) και παρέχει τη δυνατότητα να κατασκευάσει κανείς, μέσω των γραφικών της, οποιοδήποτε είδους υλικό, συμπεριλαμβανομένων καταλυτών, (νανο-) σύνθετων, πολυμερικών συστημάτων, διαπλεκόμενων δικτύων, μικκυλίων, φαρμάκων, ημιαγωγών, διεπιφανειών, μικροπορώδων, κρυσταλλικών και άμορφων υλικών και πολλών ακόμη άλλων σε ατομιστικές και μεσοσκοπικές απεικονίσεις. Παρέχει επιπλέον τη δυνατότητα τρισδιάστατης απεικόνισης, εισαγωγής διαφόρων δομών από κάποια βάση δεδομένων, εύκολο χειρισμό των δομών και οπτικοποίηση τους σε υψηλή ανάλυση για οποιαδήποτε χρήση. Στην παρούσα εργασία, από την πλατφόρμα αυτή χρησιμοποιήθηκε η επιλογή “Amorphous Builder” που δίνει τη δυνατότητα κατασκευής ρεαλιστικών μοντέλων άμορφων συστημάτων, με χρήση αλγορίθμων Monte Carlo και περιοδικών συνθηκών, είτε τα συστήματα αποτελούν μίγμα συστατικών είτε όχι. (67)

2.5. LAMMPS

Το LAMMPS είναι ένα κλασσικός αλγόριθμος μοριακής δυναμικής που μοντελοποιεί ένα σύνολο ατόμων σε μια υγρή, στερεή ή αέρια κατάσταση. Μπορεί να μοντελοποιήσει ατομιστικά, πολυμερικά, βιολογικά, μεταλλικά, κοκκώδη (granular) και αδροποιημένα (coarse-grained) συστήματα κάνοντας χρήση πληθώρας πεδίων δυνάμεων και περιοδικών συνθηκών. Το LAMMPS μπορεί να λειτουργήσει επαρκώς και σε ένα σταθερό (ή φορητό) ατομικό υπολογιστή, αλλά είναι σχεδιασμένο να τρέχει παράλληλα σε πολλούς πυρήνες. Μπορεί να μοντελοποιήσει συστήματα που απαρτίζονται από μόλις μερικά σωματίδια μέχρι και συστήματα εκατομμυρίων ή και δισεκατομμυρίων σωματιδίων. Είναι ένας δωρεάν κώδικας που παρέχεται ευρεώς στο κοινό, το οποίο μπορεί να τον χρησιμοποιεί ή και να τον διαφοροποιεί όπως αυτό θέλει. Επιπροσθέτως, το LAMMPS έχει σχεδιαστεί ώστε να είναι εύκολο να τροποποιηθεί ή να του προστεθούν καινούριες δυνατότητες, όπως είναι ένα καινούριο πεδίο δυνάμεων, διάφοροι τύποι ατόμων, οριακές συνθήκες ή διαγνωστικοί έλεγχοι. Η τρέχουσα εκδοχή του LAMMPS είναι γραμμένη σε C++, ενώ παλαιότερες εκδοχές υπάρχουν σε F77 και F90.

Αυτό που πρακτικά κάνει το LAMMPS είναι ότι ολοκληρώνει τις εξισώσεις κινήσεις του Νεύτωνα για διάφορα συστήματα ατόμων, μορίων ή μακροσκοπικών σωματιδίων που αλληλεπιδρούν μέσω δυνάμεων μικρής ή μεγάλης εμβέλειας υπό την επίδραση μιας πληθώρας αρχικών ή/και οριακών συνθηκών. Για υπολογιστική επάρκεια, το LAMMPS χρησιμοποιεί λίστες για να αποθηκεύει τα γειτονικά άτομα. Αυτές οι λίστες βελτιστοποιούνται για συστήματα που περιέχουν σωματίδια που απωθούνται σε κοντινές αποστάσεις, έτσι ώστε η τοπική πυκνότητα των ατόμων να μην γίνεται ποτέ υπερβολικά μεγάλη. Στους παράλληλους πυρήνες, το LAMMPS χρησιμοποιεί χωρικές τεχνικές αποδόμησης για να διακριτοποιήσει το χωρίο της προσομοίωσης σε μικρά τρισδιάστατα υποχωρία, καθένα από τα οποία αναθέεται σε ένα διαφορετικό επεξεργαστή. Οι επεξεργαστές αυτοί επικοινωνούν ώστε να αποθηκεύουν σωστά τις πληροφορίες για τα άτομα που βρίσκονται στα όρια των υποχωρίων. Έχει δειχθεί ότι η πιο αποδοτική μορφή χωρίου για προσομοιώσεις με το LAMMPS (ως προς την παραλληλοποίηση) είναι για συστήματα των οποίων τα σωματίδια εκτείνονται σε ένα τρισδιάστατο κυβικό κουτί με σχεδόν ομοιόμορφη πυκνότητα σε όλο τον όγκο. (64)

2.6. Τεχνικά Χαρακτηριστικά

Για την παρούσα εργασία διατελέσθηκαν προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής σε clusters της Dell. Πιο συγκεκριμένα, οι προσομοιώσεις έγιναν στα clusters Glass και Leonidas που ανήκουν στην ομάδα COMSE (Computational Materials Science and Engineering Group). Για κάθε προσομοίωση χρησιμοποιήθηκαν nodes με επεξεργαστές με 16 cores.

Το cluster είναι ένας συνδυασμός διασυνδεδεμένων υπολογιστών που δρουν σαν ένα σύστημα. Αναθέτει την εκτέλεση μιας συγκεκριμένης σε ένα node, το οποίο ελέγχεται και είναι προγραμματισμένο από το λογισμικό. Αυτοί οι διακριτοί υπολογιστές διασυνδέονται μέσω ενός τοπικού δικτύου (Local Area Networks – LAN), όπου κάθε node εκτελεί ξεχωριστά την εργασία που του έχει ανατεθεί. Στις περισσότερες περιπτώσεις, όλα τα nodes απαρτίζονται από πανομοιότυπα τεχνικά χαρακτηριστικά, και το ίδιο λειτουργικό σύστημα, αν και σε μερικές περιπτώσεις υπάρχει δυνατότητα το cluster να απαρτίζεται από διαφορετικά τεχνικά χαρακτηριστικά και να τρέχει υπο διαφορετικά λειτουργικά συστήματα.

Μέσω των clusters μπορεί να επιτευχθεί υψηλή απόδοση (γρήγορη εκτέλεση των υποβαλλόμενων εργασιών), σε συνδυασμό με υψηλή αρχιτεκτονική ποιότητα, όποτε χρειάζεται υψηλή απόδοση

της cpu. Επιπλέον, τα clusters έχουν πολύ μικρότερο κόστος από ατομικούς υπολογιστές με ίδια χαρακτηριστικά. Συνεπώς, τα clusters χρησιμοποιούνται ευρέως για τις προσομοιώσεις πολύπλοκων συστημάτων όπως τα πολυμερή ή μίγματα που αποτελούνται από μόρια με σύνθετη χημική σύσταση.

3. Μεθοδολογία

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε βασίζεται στην θεωρία διαλυμάτων Kirkwood-Buff (KB). Στο μεγάλο κανονικό σύνολο, μVT , τα ολοκληρώματα Kirkwood-Buff (KB) ορίζονται ως (17)

$$G_{ij}^{\mu VT} = \int_0^{\infty} [g_{ij}^{\mu VT}(r) - 1] 4\pi r^2 dr \quad (81)$$

Όπου $g_{ij}^{\mu VT}(r)$ η συνάρτηση κατανομής ζευγών στο ανοιχτό κανονικό σύνολο για δύο είδη i και j και r είναι η Ευκλείδεια απόσταση μεταξύ τους. Ένας διαφορετικός ορισμός των ολοκληρωμάτων KB βασίζεται στις διακυμάνσεις του αριθμού των σωματιδίων μέσα σε έναν όγκο αναφοράς V στο μεγάλο κανονικό σύνολο (17), όπως έχει δειχθεί κατά την απόδειξη της σχέσης (69), σύμφωνα με την οποία ισχύει

$$G_{ij}^{\mu VT} = V \left(\frac{\langle N_i N_j \rangle - \langle N_i \rangle \langle N_j \rangle}{\langle N_i \rangle \langle N_j \rangle} - \frac{\delta_{ij}}{\langle N_i \rangle} \right) \quad (82)$$

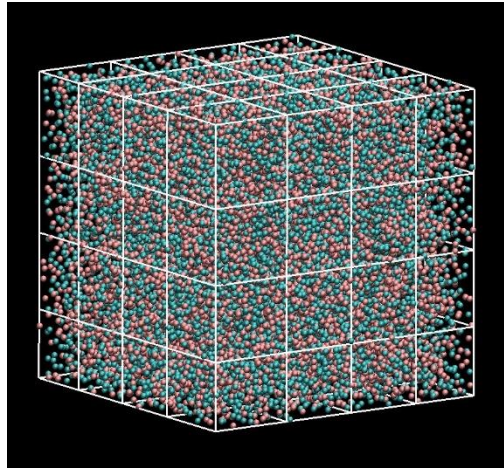
Όπως περιγράφηκε στην προηγούμενη ενότητα, οι προσομοιώσεις έλαβαν χώρα στο NpT σύνολο, σε κυβικά κουτιά προσομοίωσης, σε περιοδικές οριακές συνθήκες. Στην περίπτωση που εξετάζεται σε αυτήν την εργασία, η εξίσωση (81) μπορεί να επεκταθεί στο NpT σύνολο (29), (55), (56), με χρήση της σχέσης

$$G_{ij}^{NpT} = \int_0^R [g_{ij}^{NpT}(r) - 1] 4\pi r^2 dr \quad (83)$$

Όπου το άνω όριο ολοκλήρωσης, R , οροθετεί μια περιοχή ($r < R$) μέσα στην οποία η σύσταση του μίγματος διαφέρει από την σύσταση του κυρίως όγκου.

Από την άλλη μεριά, προκειμένου να υπολογιστούν τα ολοκληρώματα KB με χρήση της μεθόδου διακύμανσης σωματιδίων (particle fluctuations method ή αλλιώς pfm), με βάση την εξίσωση (82), αρχικά υπερθέτουμε ένα τρισδιάστατο πλέγμα στα κυβικά κουτιά προσομοίωσης, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 1**. Το κουτί προσομοίωσης διαμερίζεται σε μικρότερα κελιά, ακμής l_{cell} και

όγκου V_{cell} . Τα μικρότερα κελιά, τα οποία έχουν τη δυνατότητα να ανταλλάσσουν μάζα μεταξύ τους, υπακούουν στο μεγάλο κανονικό σύνολο. Ορίζεται η παράμετρος $\lambda = (V_{cell}/V_0)^{1/3}$, όπου V_0 είναι ο ελάχιστος όγκος του κουτιού προσομοίωσης κατά τη διάρκεια της NpT προσομοίωσης. Στην περίπτωση μιας NVT προσομοίωσης, ο όγκος V_0 θα ήταν ο σταθερός όγκος του κουτιού προσομοίωσης.



Σχήμα 1. Στιγμιότυπο του πραγματικού μίγματος LJ σύστασης $x_1 = 0.5$ και του τρισδιάστατου $4 \times 4 \times 4$ πλέγματος ($\lambda = 0.33$) που ενθέτεται ώστε να υπολογιστούν τα ολοκληρώματα KB μέσω της μεθόδου διακύμανσης των σωματιδίων. Διαφορετικά χρωματισμένες σφαίρες αντιστοιχούν σε δυο διαφορετικά LJ σωματίδια του μίγματος. Τα τύπου 1 μόρια (τα οποία είναι ελαφρώς μεγαλύτερα) απεικονίζονται με ροζ χρώμα, ενώ τα τύπου 2 μόρια απεικονίζονται με κυανό.

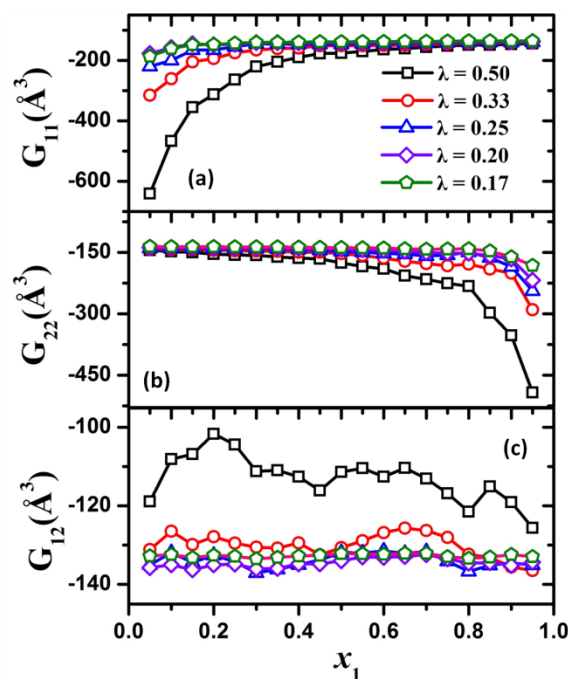
Έπειτα για κάθε κελί, k , υπολογίζονται τα KB ολοκληρώματα, $G_{ij,k}(\lambda)$, με χρήση της εξίσωσης (82). Η μέση τιμή για όλα τα κελιά (N_{cells}) είναι

$$G_{ij}(\lambda) = \frac{1}{N_{cells}} \sum_{k=1}^{N_{cells}} G_{ij,k}(\lambda) \quad (84)$$

για την τρέχουσα διαμέριση λ του κουτιού προσομοίωσης.

Στο **Σχήμα 2** αναπαριστώνται τα τρία ολοκληρώματα KB, G_{11} , G_{22} και G_{12} , τα οποία υπολογίστηκαν με βάση την εξίσωση (84), συναρτήσεως του x_1 , για πέντε διαφορετικές διαμερίσεις για τα ιδανικά μίγματα LJ. Στο **Σχήμα 2(a)**, παρατηρείται ότι καθώς το λ μειώνεται (τα πλέγματα γίνονται πιο πυκνά), οι καμπύλες $G_{11}(\lambda)$ φαίνεται να αλληλεπικαλύπτονται για υψηλές τιμές x_1 οι οποίες αντιστοιχούν σε μίγματα με υψηλή συγκέντρωση σε LJ σωματίδια τύπου 1. Από την

άλλη πλευρά, στο **Σχήμα 2(b)**, σημειώνεται ότι, καθώς το λ μειώνεται, οι καμπύλες $G_{22}(\lambda)$ φαίνεται να αλληλεπικαλύπτονται για χαμηλές τιμές x_1 , οι οποίες αντιστοιχούν σε μίγματα με υψηλή συγκέντρωση σε LJ σωματίδια τύπου 2. Στο **Σχήμα 2(c)**, καθώς το λ μειώνεται, οι καμπύλες $G_{12}(\lambda)$ φαίνεται να αλληλεπικαλύπτονται για όλες τις τιμές του x_1 . Η ερώτηση που εγείρεται από αυτά τα διαγράμματα είναι η εξής: ποια διαμέριση (ή ποιο λ) είναι το καλύτερο και θα έπρεπε κανείς να διαλέξει για να εκτιμήσει σωστά τα ολοκληρώματα KB και μετά να εξάγει όλες τις θερμοδυναμικές ιδιότητες ενός συστήματος;



Σχήμα 2. Ολοκληρώματα KB G_{11} , G_{22} και G_{12} συναρτήσει σύστασης ιδανικού μίγματος LJ.

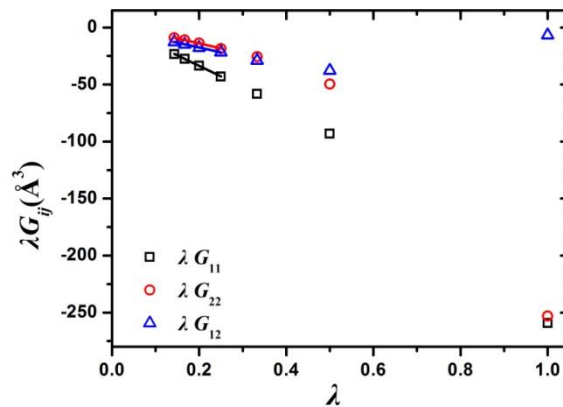
Η απάντηση στο παραπάνω ερώτημα, καθώς και στη γενικότερο ερώτημα του πώς εξάγει κανείς ολοκληρώματα KB στο θερμοδυναμικό όριο από μικρού μεγέθους MD προσομοιώσεις, δόθηκε από τους Cortes-Huerto *et al.* στην πρόσφατα εκδοθείσα εργασία τους (56). Οι προαναφερθέντες εισήγαγαν διορθώσεις αρχικά για την επέκταση από το μVT σύνολο, στο οποίο αναπτύχθηκε αρχικά η θεωρία KB, στο NpT σύνολο και στη συνέχεια για τις περιοδικές οριακές συνθήκες ενός μοντέλου ενός πεπερασμένου συστήματος, όπως είναι κι αυτά που μελετώνται στην παρούσα

εργασία. Τέλος, εξήγαγαν την ακόλουθη έκφραση που συνδέει τα ολοκληρώματα KB $G_{ij}(\lambda)$ με τα G_{ij}^∞ , που είναι η οριακή τιμή του G_{ij} για $V \rightarrow \infty$.

$$\lambda G_{ij}(\lambda) = \lambda G_{ij}^\infty (1 - \lambda^3) - \lambda^4 \frac{\delta_{ij}}{\rho_i} + \frac{\alpha_{ij}}{V_0^{1/3}} \quad (85)$$

Όπου a_{ij} είναι μια σταθερά, η οποία εξαρτάται μόνο από εντατικές θερμοδυναμικές ιδιότητες ενός συστήματος, όπως είναι η θερμοκρασία και η πυκνότητα, και ρ_i είναι η αριθμητική πυκνότητα του είδους i .

Στο **Σχήμα 3** αναπαριστώνται τα $\lambda G_{ij}(\lambda)$ συναρτήσεις των λ για το πραγματικό δυαδικό μίγμα LJ με $x_1 = 0.5$. Σημειώνεται ότι, για χαμηλές τιμές λ ($\lambda < 0.3$) εμφανίζεται μια γραμμική συμπεριφορά. Η συμπεριφορά αυτή είναι παρόμοια με αυτή που παρατηρήθηκε στην εργασία των Cortes-Huerto *et al.* Σε αυτήν την γραμμική περιοχή, είναι εφικτό να σχεδιαστεί μια ευθεία γραμμή, της οποίας η κλίση, σύμφωνα με την εξίσωση (85), είναι G_{ij}^∞ .



Σχήμα 3. Διάγραμμα των λG_{11} , λG_{22} and λG_{12} συναρτήσεων του λ για ιδανικό μίγμα LJ με $x_1=0.5$

Έχοντας υπολογίσει το G_{ij}^∞ , μπορεί κανείς να προσωρήσει στην εξαγωγή των ποικίλων θερμοδυναμικών ιδιοτήτων εφαρμόζοντας τις εξισώσεις της θεωρίας KB, όπως περιγράφεται στην παρακάτω ενότητα.

4. Αποτελέσματα

Αυτή η ενότητα χωρίζεται σε δύο κύρια μέρη. Το πρώτο μέρος αφορά στα ιδανικά μίγματα LJ και στοχεύει κυρίως στην επαλήθευση της εφαρμοζόμενης μεθοδολογίας. Το δεύτερο μέρος αφορά στα αποτελέσματα των πραγματικών μιγμάτων LJ. Να σημειωθεί ότι τα διαστήματα εμπιστοσύνης (error bars) είναι πολύ μικρά, συγκρινόμενα με το μέγεθος των συμβόλων, και επομένως παραλείπονται.

4.1. Ιδανικά Μίγματα LJ

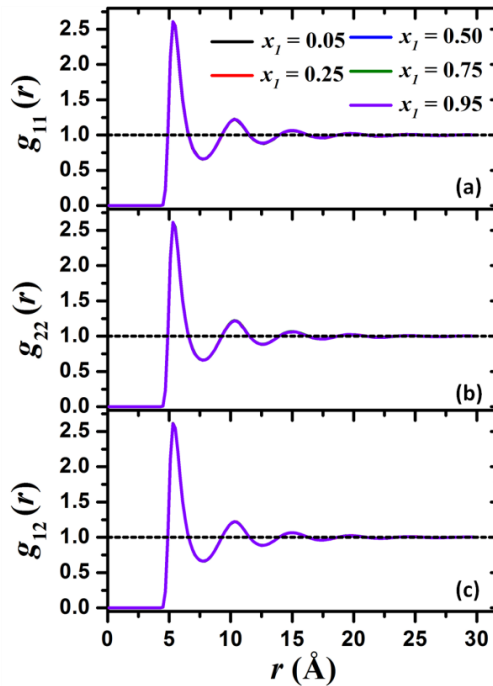
Για τα ιδανικά μίγματα LJ, αρχικά, εκτιμώνται και συγκρίνονται τα ολοκληρώματα KB με χρήση των δύο διαθέσιμων μεθόδων που περιγράφονται στην ενότητα της μεθοδολογίας. Στη συνέχεια, υπολογίζονται οι θερμοδυναμικές ιδιότητες $\Delta_{mix}G$, $\Delta_{mix}H$ και $-T\Delta_{mix}S$ και συγκρίνονται με τις αντίστοιχες θεωρητικές θερμοδυναμικές ιδιότητες, όπως αυτές προκύπτουν από τις θεωρητικές εξισώσεις για τα ιδανικά διαλύματα.

4.1.1. Ολοκληρώματα Kirkwood-Buff

Τα ολοκληρώματα KB μπορούν να εξαχθούν είτε από τις συναρτήσεις κατανομής, με εφαρμογή της εξίσωσης (83), είτε από τις διακυμάνσεις των σωματιδίων με χρήση της μεθοδολογίας που προτάθηκε από τους Cortes-Huerto *et al.*, όπως περιγράφηκε στην ενότητα της Μεθοδολογίας. Προκειμένου να υπολογιστούν τα ολοκληρώματα KB με χρήση της εξίσωσης (83) γίνεται πρώτα υπολογισμός των συναρτήσεων κατανομής ζευγών $g_{11}(r)$, $g_{22}(r)$ και $g_{12}(r)$.

Στο **Σχήμα 4** αναπαριστώνται οι τρεις συναρτήσεις κατανομής για τα ιδανικά μίγματα LJ με μολαρικά κλάσματα $x_1 = 0.05, 0.25, 0.50, 0.75$ και 0.95 . Όπως αναμενόταν, όλες οι αναπαραστάσεις αλληλεπικαλύπτονται εξαιτίας του γεγονότος ότι πρόκειται για ένα ιδανικό

μίγμα όπου $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = \varepsilon_{12}$ και $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{12}$ και σε αυτήν την περίπτωση δεν υπάρχει διαφορά μεταξύ των σωματιδίων τύπου 1 και τύπου 2. Σημειώνεται επίσης ότι η πρώτη κορυφή των τριών αυτών αναπαραστάσεων εμφανίζεται κοντά στο $r = 2^{1/6} \sigma_{11} = 5.56 \text{ \AA}$, δηλαδή στην τετμημένη του ελάχιστου του δυναμικού LJ που εφαρμόζεται. Για μεγάλες αποστάσεις, $g_{11}(r)$, $g_{22}(r)$ και $g_{12}(r) \rightarrow 1$, που αντιστοιχεί στην περιοχή όπου δεν υπάρχει πια τάξη μεγάλης εμβέλειας.

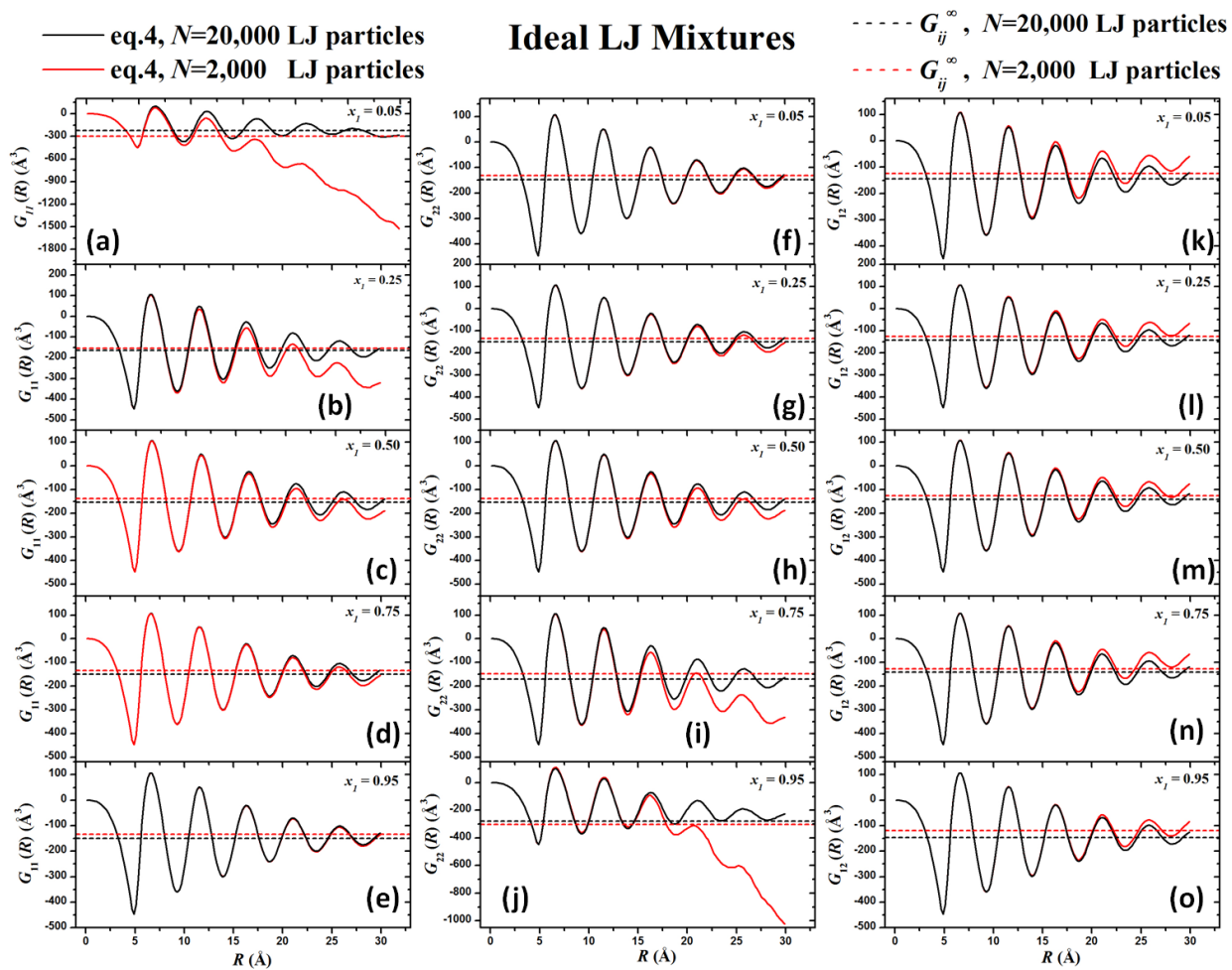


Σχήμα 4. Συναρτήσεις κατανομής για τα ιδανικά μίγματα LJ με μολαρικά κλάσματα $x_1 = 0.05, 0.25, 0.50, 0.75$ και 0.95 . Η ανηγμένη ολική μολαρική πυκνότητα είναι $\rho\sigma_{11}^3 = 0.79$.

Έχοντας υπολογίσει τις συναρτήσεις κατανομής, γίνεται εύκολα ο υπολογισμός των ολοκληρωμάτων KB $G_{11}(R)$, $G_{22}(R)$ και $G_{12}(R)$ από την εξίσωση (83). Στο **Σχήμα 5**, αναπαριστώνται με μαύρες συνεχείς γραμμές τα G_{11} , G_{22} και G_{12} συναρτήσεις της απόστασης R , η οποία χρησιμοποιείται ως το άνω όριο της ολοκλήρωσης για πέντε διαφορετικά μολαρικά κλάσματα, τα ίδια με αυτά που χρησιμοποιήθηκαν στο **Σχήμα 4**. Με κόκκινες γραμμές αναπαριστώνται τα ολοκληρώματα KB για το μικρότερο σύστημα, που αποτελείται από $N = 2000$ LJ σωματίδια. Σημειώνεται ότι για το μεγάλο σύστημα (μαύρες γραμμές) όλα τα ολοκληρώματα KB για όλες τις συστάσεις και σε μεγάλες αποστάσεις συγκλίνουν σε (ταλαντώνονται γύρω από) μια σταθερή ασυμπτωτική τιμή. Η πηγή αυτών των ταλαντώσεων είναι οι ταλαντώσεις στις

συναρτήσεις κατανομής $g_{ij}(r)$ και όπως σημειώνεται το μήκος κύματός τους είναι κοντά στην τιμή $\sigma_{11} = 4.95 \text{ \AA}$. Ωστόσο, για το μικρό σύστημα (κόκκινες γραμμές), αυτή η ασυμπτωτική τιμή προσεγγίζεται μόνο για $x_1 > 0.5$, $x_1 < 0.5$ και $0.25 \leq x_1 \leq 0.75$ για τα G_{11} , G_{22} και G_{12} , αντίστοιχα. Αυτές οι διαφορετικές συμπεριφορές ανάμεσα στα μεγάλα και στα μικρά συστήματα ιδανικών μιγμάτων LJ δείχνουν πώς το μέγεθος του συστήματος επιδρά στον υπολογισμό των ολοκληρωμάτων KB.

Στο **Σχήμα 5**, απεικονίζονται με διακεκομμένες μαύρες και κόκκινες γραμμές οι εκτιμήσεις των G_{11}^∞ , G_{22}^∞ και G_{12}^∞ για το μεγάλο και το μικρό σύστημα, αντίστοιχα, με χρήση της ανάλυσης διακυμάνσεων και της εξαγωγικής διαδικασίας, όπως αυτές περιγράφηκαν στην ενότητα της Μεθοδολογίας. Σημειώνεται ότι για όλα τα μολαρικά κλάσματα οι εκτιμήσεις είναι πολύ κοντά η μία στην άλλη, υποδεικνύοντας ότι η μέθοδος διακύμανσης σωματιδίων (rfm) δεν είναι πολύ ευαίσθητη όσον αφορά στο μέγεθος του συστήματος. Επιπλέον, τα $G_{11}(R)$, $G_{22}(R)$ και $G_{12}(R)$ για μεγάλες αποστάσεις R , φαίνεται να συγκλίνουν στις τιμές των G_{11}^∞ , G_{22}^∞ και G_{12}^∞ , αντίστοιχα, και για αυτό ο υπολογισμός των G_{11}^∞ , G_{22}^∞ και G_{12}^∞ με χρήση της μεθόδου rfm-εξαγωγής των Cortes-Huerto *et al.* επαληθεύεται. Για αυτόν τον λόγο, για την εξαγωγή των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων οι οποίες πρόκειται να μελετηθούν στις παρακάτω υποενότητες, θα χρησιμοποιήσουμε στις τιμές των G_{11}^∞ , G_{22}^∞ και G_{12}^∞ αυτής της μεθοδολογίας, εκτός κι αν υποδεικνύεται κάτι άλλο. Στο **Σχήμα 5(a)** και **(j)** οι διακεκομμένες, οριζόντιες γραμμές, που αντιστοιχούν στην rfm, εμφανίζονται σε πολύ διαφορετικές τιμές από την τιμή των περίπου 150 \AA^3 που προκύπτει από τα υπόλοιπα διαγράμματα. Αυτό το αποτέλεσμα οφείλεται στο χαμηλό μολαρικό κλάσμα του συστατικού 1 και 2 αντίστοιχα. Ένα ακόμα μεγαλύτερο σύστημα με $N > 20,000$ LJ σωματίδια θα βελτιώνει την εκτίμηση των G_{11}^∞ και G_{22}^∞ , αντίστοιχα. Παρόλα αυτά, όπως θα φανεί στις παρακάτω ενότητες, αυτές οι αποκλίσεις δεν φαίνεται να επηρεάζουν την εκτίμηση των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων ανάμειξης.



Σχήμα 5. Ολοκληρώματα KB υπολογισμένα τόσο από τις συναρτήσεις κατανομής όσο και από τις διακυμάνσεις σωματιδίων για πέντε ιδανικά μίγματα LJ με μοлярικά κλάσματα $x_1 = 0.05, 0.25, 0.50, 0.75$ και 0.95 .

4.1.2. Παράγωγος χημικού δυναμικού

Στο **Σχήμα 6**, αναπαριστάται η πρώτη παράγωγος του χημικού δυναμικού του συστατικού 1, μ_1 , ανηγμένη ως προς ε_{11} , για τα ιδανικά μίγματα LJ ως συνάρτηση του μολαρικού κλάσματος x_1 , υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση συναρτήσει του μολαρικού κλάσματος x_1 . Τα μαύρα τετράγωνα αναφέρονται στο $\left(\frac{\partial\mu_1^*}{\partial x_1}\right)_{T,p}$ που υπολογίζεται από την αριθμητική παραγωγή της

$$\mu_1^*(x_1) = \frac{\mu_1(x_1)}{\varepsilon_{11}} = \frac{\mu_1^{\text{ex}}(x_1) + k_B T \ln[\rho_1(x_1) \Lambda_1^3(T)]}{\varepsilon_{11}} \quad (86)$$

Όπου k_B είναι η σταθερά Boltzmann, Λ_1 είναι το de Broglie θερμικό μήκος κύματος του συστατικού 1 και μ_1^{ex} είναι το χημικό δυναμικό περισσεΐας του συστατικού 1 όπως υπολογίζεται από την μέθοδο εισαγωγής Widom στο NpT σύνολο σύμφωνα με την εξής σχέση

$$\mu_1^{\text{ex}} = -k_B T \ln \frac{\langle V \exp(-\mathcal{V}_{\text{test},1} / k_B T) \rangle}{\langle V \rangle} \quad (87)$$

Όπου $\mathcal{V}_{\text{test},1}$ είναι η ολική ενέργεια που “νιώθει” το σύστημα εξαιτίας του “δοκιμαστικού” μορίου. Η μικρή διασκόρπιση των σημείων στα δεδομένα του $\left(\frac{\partial\mu_1^*}{\partial x_1}\right)_{T,p}$ οφείλεται κυρίως στην αριθμητική διαφοροποίηση του $\mu_1^*(x_1)$. Όπως θα δειχθεί στη συνέχεια, αυτή η διασκόρπιση απουσιάζει από τα δεδομένα του $\left(\frac{\partial\mu_1^*}{\partial x_1}\right)_{T,p}$ που έχουν εξαχθεί από τα ολοκληρώματα KB (κόκκινοι κύκλοι), βασισμένα στην ακριβή σχέση (εξίσωση (88)) μεταξύ των $\left(\frac{\partial\mu_1^*}{\partial x_1}\right)_{T,p}$ και G_{11}^∞ , G_{22}^∞ και G_{12}^∞ .

Οι κόκκινοι κύκλοι αναφέρονται στο $\left(\frac{\partial\mu_1^*}{\partial x_1}\right)_{T,p}$ το οποίο προκύπτει από τα ολοκληρώματα KB μέσω της σχέσης

$$\left(\frac{\partial\mu_1^*}{\partial x_1}\right)_{T,p} = \frac{k_B T \rho^2}{\varepsilon_{11} \rho_1 [\rho_1 + \rho_2 + \rho_1 \rho_2 (G_{11}^\infty + G_{22}^\infty - 2G_{12}^\infty)]} \quad (88)$$

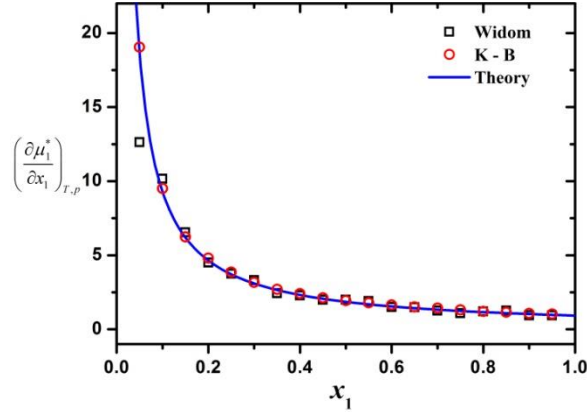
Όπου $\rho_1 = \frac{N_1}{\langle V \rangle}$ και $\rho_2 = \frac{N_2}{\langle V \rangle}$ είναι οι αριθμητικές πυκνότητες των συστατικών 1 και 2, αντίστοιχα, $\langle V \rangle$ είναι ο μέσος όγκος της NpT προσομοίωσης και $\rho = \rho_1 + \rho_2$.

Τέλος, οι μπλε ενιαίες γραμμές αφορούν στο $\left(\frac{\partial\mu_1^*}{\partial x_1}\right)_{T,p}$ όπως υπολογίζεται από τη θερμοδυναμική εξίσωση για ιδανικά διαλύματα

$$\left(\frac{\partial\mu_1^*}{\partial x_1}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial\mu_{1,id}^*}{\partial x_1}\right)_{T,p} = \frac{k_B T}{\varepsilon_{11} x_1} \quad (89)$$

Σημειώνεται ότι όλες οι καμπύλες αλληλεπικαλύπτονται, επαληθεύοντας το $\left(\frac{\partial\mu_1^*}{\partial x_1}\right)_{T,p}$ που προκύπτει από τη μέθοδο των ολοκληρωμάτων KB τόσο με τη μέθοδο Widom όσο και με τις θεωρητικές προβλέψεις. Η απόκλιση του πρώτου μαύρου τετραγώνου, που αντιστοιχεί στο $\left(\frac{\partial\mu_1^*}{\partial x_1}\right)_{T,p}$ ($x_1 = 0.05$) και προέρχεται από τη μέθοδο Widom, προκαλείται από την αριθμητική διαφόριση (μέσω πεπερασμένων διαφορών) που εφαρμόστηκε ώστε να

υπολογιστεί το $\left(\frac{\partial \mu_1^*}{\partial x_1}\right)_{T,p}$ από το $\mu_1^*(x_1)$. Η απόκλιση μπορεί να εκλείψει μέσω επιπρόσθετων προσομοιώσεων μιγμάτων LJ με μολαρικά κλάσματα όπου $0 < x_1 < 0.05$.



Σχήμα 6. Διάγραμμα της πρώτης παραγώγου του χημικού δυναμικού του συστατικού 1 ως συνάρτηση του μολαρικού κλάσματος x_1 στα ιδανικά μίγματα LJ υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση συναρτήσει του x_1 .

4.1.3. Ενθαλπία, Ενέργεια Gibbs και εντροπία ανάμειξης

Σε αυτήν την υποενότητα ολοκληρώνεται η θερμοδυναμική ανάλυση των ιδανικών μιγμάτων LJ, εξάγοντας τις θερμοδυναμικές ιδιότητες ανάμειξής τους: ενθαλπία ανάμειξης ($\Delta_{mix}H$), ενέργεια ανάμειξης Gibbs ($\Delta_{mix}G$), και εντροπία ανάμειξης ($\Delta_{mix}S$).

Η ενθαλπία ανάμειξης ανά μόριο μπορεί να υπολογιστεί απευθείας από τις προσομοιώσεις MD, όπως προαναφέρθηκε στην εισαγωγή, με τις ακόλουθες σχέσεις

$$\Delta_{mix}H = H^{mixture} - x_1 H_1^{pure} - x_2 H_2^{pure} \quad (90)$$

και

$$H = U + p\langle V \rangle / (N_1 + N_2) \quad (91)$$

Όπου $H^{mixture}$ είναι η ενθαλπία του μίγματος, H_1^{pure} και H_2^{pure} είναι οι ενθαλπίες των καθαρών συστατικών 1 και 2 και $U = \langle \mathcal{V} \rangle / (N_1 + N_2) + \frac{3}{2} k_B T$ είναι η εσωτερική ενέργεια ανά μόριο.

Η ενέργεια ανάμειξης Gibbs μπορεί να εξαχθεί, με χρήση της θεωρίας KB, από την παρακάτω διαφορική εξίσωση

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta_{\text{mix}} G}{\partial x_1^2} \right)_{T,p} = \frac{1}{x_2} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T,p} = \frac{k_B T \rho}{x_1 x_2 \left[\rho_1 + \rho_2 + \rho_1 \rho_2 (G_{11}^\infty + G_{22}^\infty - 2G_{12}^\infty) \right]} \quad (92)$$

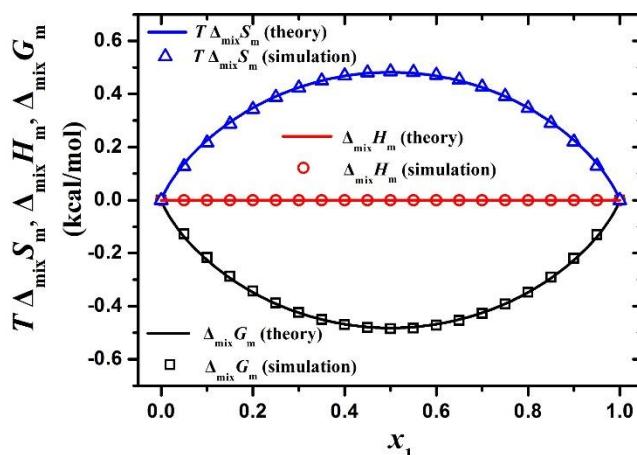
Υπό τις οριακές συνθήκες $\Delta_{\text{mix}} G(0) = 0$ and $\Delta_{\text{mix}} G(1) = 0$. Η εξίσωση (92) επιλύεται αριθμητικά μέσω μιας επαναληπτικής μεθόδου (iterative shooting method) για την ενέργεια ανάμειξης Gibbs, όπως φαίνεται στο [Παράρτημα Α](#).

Τέλος, η εντροπία ανάμειξης, $\Delta_{\text{mix}} S$, και, πιο συγκεκριμένα, $T\Delta_{\text{mix}} S$, υπολογίζεται εύκολα με αφαίρεση της $\Delta_{\text{mix}} G$ από την $\Delta_{\text{mix}} H$

$$T\Delta_{\text{mix}} S = \Delta_{\text{mix}} H - \Delta_{\text{mix}} G \quad (93)$$

Στο **Σχήμα 7**, αναπαριστώνται με διαφορετικό χρώμα οι εκτιμώμενες $\Delta_{\text{mix}} H_m = N_A \Delta_{\text{mix}} H$, $\Delta_{\text{mix}} G_m = N_A \Delta_{\text{mix}} G$ και $T\Delta_{\text{mix}} S_m = N_A T\Delta_{\text{mix}} S$ από τα ιδανικά μίγματα LJ των προσομοιώσεων MD και συγκρίνονται με τις αντίστοιχες θεωρητικές τιμές των ιδανικών διαλυμάτων (συνεχείς γραμμές) $\Delta_{\text{mix}} H_m^{\text{id}} = N_A \Delta_{\text{mix}} H^{\text{id}}$, $\Delta_{\text{mix}} G_m^{\text{id}} = N_A \Delta_{\text{mix}} G^{\text{id}}$ και $T\Delta_{\text{mix}} S_m^{\text{id}} = N_A T\Delta_{\text{mix}} S^{\text{id}}$. (Οι εξισώσεις των ιδανικών διαλυμάτων δίνονται από τις σχέσεις (37), (38) και (39).)

Σημειώνεται ότι υπάρχει εξαιρετική συμφωνία μεταξύ των θεωρητικών προβλέψεων και των εξαγόμενων $\Delta_{\text{mix}} H_m$, $\Delta_{\text{mix}} G_m$ και $-T\Delta_{\text{mix}} S_m$ και η χρησιμοποιούμενη μεθοδολογία, η οποία βασίζεται στην KB, επαληθεύεται για μια ακόμη φορά. Οι αποκλίσεις μεταξύ των ιδανικών μεγεθών, όπως υπολογίστηκαν μέσω των παραπάνω σχέσεων και δεδομένων, είναι μηδαμινές, αφού υπάρχει απόλυτη ταύτιση των τιμών τους. Δηλαδή για τα ιδανικά μίγματα δεν υπάρχουν αποκλίσεις. Σε αυτό το σημείο να σημειωθεί ότι και οι γραμμές σφάλματος είναι αμελητέες.



Σχήμα 7. Μολαρκή ενθαλπία ανάμειξης, ενέργεια ανάμειξης Gibbs, και εντροπία ανάμειξης πολλαπλασιασμένη με τη θερμοκρασία συναρτήσει του x_1 για ιδανικά μίγματα LJ, όπως υπολογίστηκαν από προσομοιώσεις MD (σύμβολα) συγκρινόμενες με τις θεωρητικές συναρτήσεις των ιδανικών μιγμάτων (γραμμές).

4.2. Πραγματικά μίγματα LJ

Σε αυτήν την ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα, όπως αυτά προέκυψαν από την ανάλυση των προσομοιωμένων πραγματικών μιγμάτων LJ. Αρχικά, παρουσιάζεται η εξάρτηση της πυκνότητας από την σύσταση των μελετώμενων μιγμάτων LJ. Στη συνέχεια, εκτιμώνται και συγκρίνονται τα ολοκληρώματα KB με χρήση των δύο διαθέσιμων μεθόδων, όπως στην ενότητα 4.1.1, και τελικά υπολογίζονται οι θερμοδυναμικές ιδιότητες ανάμειξης $\Delta_{mix}G$, $\Delta_{mix}H$ και $T\Delta_{mix}S$ και οι ιδιότητες περισσειάς G^E , H^E και TS^E και συγκρίνονται οι τρεις τελευταίες ιδιότητες με τις προβλέψεις της ευρέως γνωστής καταστατικής εξίσωσης mBWR για μίγματα LJ.

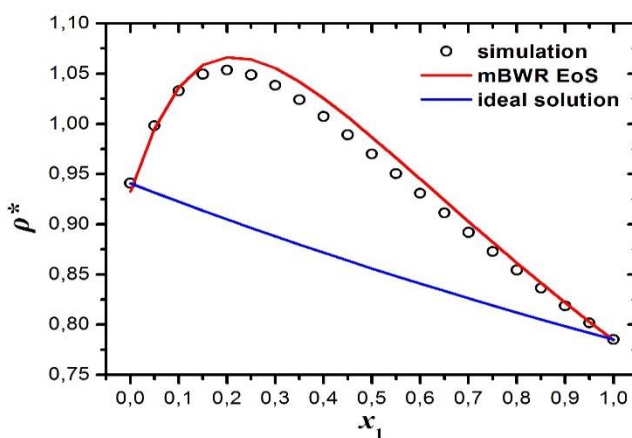
4.2.1. Πυκνότητα

Στο Σχήμα 8 αναπαριστάται η ανηγμένη μοριακή πυκνότητα $\rho^* = \rho\sigma_{11}^3$ συναρτήσει της σύστασης x_1 , για τα πραγματικά μίγματα LJ που προσομοιώθηκαν, μαζί με τις θεωρητικές προβλέψεις για ένα ιδανικό διάλυμα (μπλε συνεχής γραμμή) και τις προβλέψεις της καταστατικής εξίσωσης mBWR (κόκκινη συνεχής γραμμή), η οποία θα περιγραφεί στην

ενότητα 4.2.5. Οι θεωρητικές προβλέψεις υπολογίστηκαν μέσω της παρακάτω εξίσωσης για ιδανικά διαλύματα:

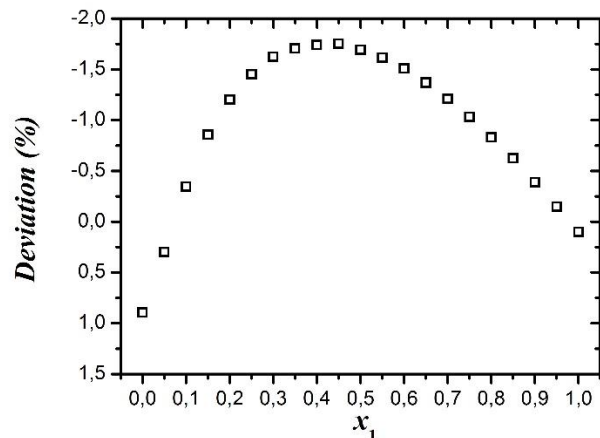
$$\frac{1}{\rho^{*id}} = \frac{x_1}{\rho_1^*} + \frac{x_2}{\rho_2^*} \quad (94)$$

Σημειώνεται ισχυρή εξάρτηση της πυκνότητας από την σύσταση των πραγματικών μιγμάτων LJ και μια ξεκάθαρη απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά, όπως αναμενόταν. Η συμπεριφορά δεν είναι μονότονη και υπάρχει μέγιστο στην πυκνότητα στο $x_1 = 0.35$ για τις καμπύλες του πραγματικού συστήματος. Αυτό το γεγονός εφιστά μια επιπλέον πρόκληση στην προσπάθειά που καταβάλλεται κατά τον έλεγχο της μεθοδολογίας για πραγματικά μίγματα LJ.



Σχήμα 8. Ανηγμένη μοριακή πυκνότητα μίγματος συναρτήσεως του μοριακού κλάσματος του συστατικού 1 για τα πραγματικά μίγματα LJ των προσομοιώσεων, για τα πραγματικά μίγματα LJ σύμφωνα με την καταστατική εξίσωση mBWR, και για ένα ιδανικό διάλυμα.

Στο **Σχήμα 8** παρατηρείται απόκλιση των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων από τα αντίστοιχα της καταστατικής εξίσωσης mBWR. Αυτή η απόκλιση φαίνεται ποσοτικοποιημένη στο ακόλουθο σχήμα.



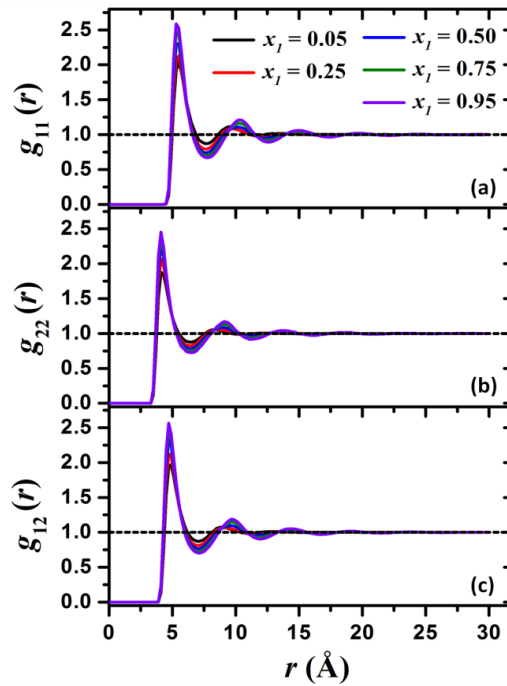
Σχήμα 9. Ποσοστιαίες αποκλίσεις των αποτελεσμάτων προσομοίωσης ως προς αυτά της καταστατικής εξίσωσης συναρτήσεως του μοριακού κλάσματος.

Παρατηρείται ότι αυτές οι αποκλίσεις είναι μεγαλύτερες κυρίως για ενδιάμεσα μοριακά κλάσματα, δηλαδή για $0.25 < x_1 < 0.75$ κι οφείλονται πιθανότατα στους κανόνες ανάμειξης. Η γενικότερη απόκλιση που παρατηρείται, που είναι εμφανής αν και μικρή, οφείλεται στο ότι η καταστατική εξίσωση έχει τροποποιηθεί για ένα ελαφρώς διαφορετικό πεδίο δυνάμεων, κι επομένως κάποιες αποκλίσεις είναι αναμενόμενες.

4.2.2. Ολοκληρώματα Kirkwood-Buff

Παρόμοια με την ανάλυση των ιδανικών συστημάτων LJ, είναι και η ανάλυση των ολοκληρωμάτων KB για τα πραγματικά μίγματα LJ, τόσο μέσω των συναρτήσεων κατανομής, με εφαρμογή της εξίσωσης (83), όσο και από τις διακυμάνσεις μορίων μέσω της μεθοδολογίας εξαγωγής της rfm, όπως αυτή προτάθηκε από τους Cortes-Huerto *et al.* (56) και όπως έχει ήδη περιγραφεί στην ενότητα της Μεθοδολογίας.

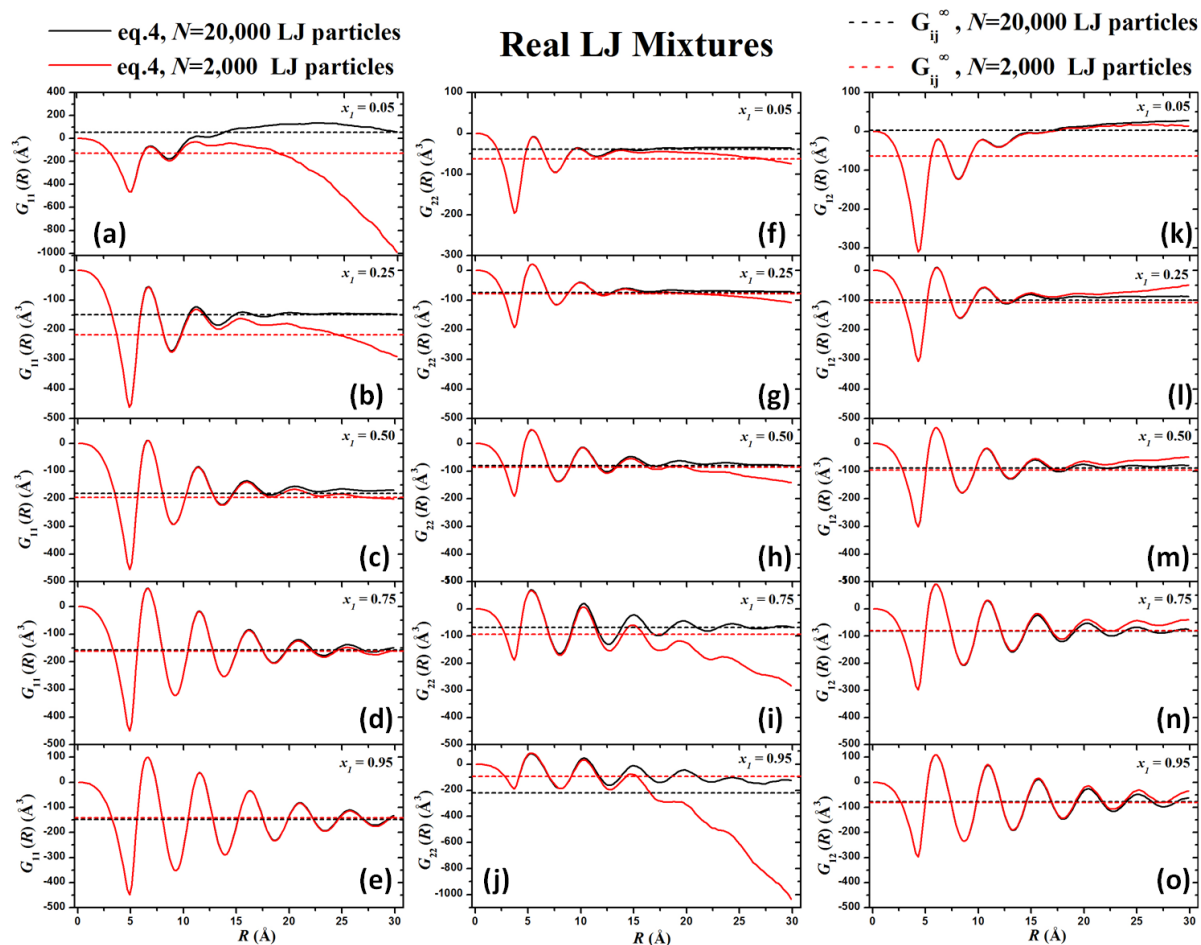
Στο **Σχήμα 10** αναπαριστώνται οι τρεις συναρτήσεις κατανομής για τα ιδανικά μίγματα LJ συναρτήσεως των μοριακών κλασμάτων $x_1 = 0.05, 0.25, 0.50, 0.75$ και 0.95 . Σε αντίθεση με τα ιδανικά μίγματα LJ, οι συναρτήσεις κατανομής δεν αλληλεπικαλύπτονται. Οι πρώτες κορυφές των $g_{11}(r)$, $g_{22}(r)$ και $g_{12}(r)$ βρίσκονται κοντά στο $2^{1/6}\sigma_{11} = 5.56 \text{ \AA}$, $2^{1/6}\sigma_{22} = 4.27 \text{ \AA}$ και $2^{1/6}\sigma_{12} = 4.91 \text{ \AA}$, αντίστοιχα. Για μεγάλες αποστάσεις, $g_{11}(r)$, $g_{22}(r)$ και $g_{12}(r) \rightarrow 1$, που αντιστοιχεί στην περιοχή όπου δεν υπάρχει τάξη μεγάλης εμβέλειας.



Σχήμα 10. Συναρτήσεις κατανομής για τα πραγματικά μίγματα LJ με μοлярικά κλάσματα $x_1 = 0.05, 0.25, 0.50, 0.75$ και 0.95 .

Έπειτα, υπολογίζονται τα ολοκληρώματα KB $G_{11}(R)$, $G_{22}(R)$ και $G_{12}(R)$ από την εξίσωση (83). Στο **Σχήμα 11** αναπαριστώνται με μαύρες συνεχείς γραμμές το ολοκληρώματα KB G_{11} , G_{22} και G_{12} συναρτήσει της απόστασης R , η οποία αποτελεί το άνω όριο ολοκλήρωσης (σύγκριση με το **Σχήμα 5**). Με κόκκινες γραμμές αναπαριστώνται τα ολοκληρώματα KB για το μικρότερο σύστημα, το οποίο αποτελείται από $N = 2000$ LJ σωματίδια. Σημειώνεται ότι στο μεγάλο σύστημα (μαύρες γραμμές) όλα τα ολοκληρώματα KB για όλα τα x_1 , με εξαίρεση το $G_{11}(R)$ για $x_1 = 0.05$, σε μεγάλες αποστάσεις συγκλίνουν σε (ταλαντώνονται γύρω από) μια σταθερή ασυμπτωτική τιμή. Αυτή η τιμή είναι πολύ κοντά (ή ίδια σε πολλές περιπτώσεις) με τις τιμές των G_{11}^∞ , G_{22}^∞ και G_{12}^∞ , όπως αυτές προέκυψαν από την μεθοδολογία των Cortes-Huerto *et al.* (μαύρες διακεκομμένες γραμμές). Για το μικρό σύστημα (κόκκινες γραμμές), καθώς το x_1 αυξάνεται, το $G_{11}(R)$ συγκλίνει βαθμιαία σε μεγάλες αποστάσεις στο G_{11}^∞ . Αντιθέτως, καθώς το x_1 μειώνεται, το $G_{22}(R)$ βαθμιαία συγκλίνει στο G_{22}^∞ . Τέλος, καθώς το x_1 προσεγγίζει την τιμή 0.50, το

$G_{12}(R)$ βαθμιαία συγκλίνει στο G_{12}^∞ . Αυτή η συμπεριφορά είναι παρόμοια με αυτήν που παρατηρήθηκε στα ιδανικά μίγματα LJ. Τα G_{11}^∞ , G_{22}^∞ και G_{12}^∞ για τα μεγάλα και τα μικρά συστήματα φαίνονται να είναι πολύ κοντά με εξαίρεση τις περιπτώσεις των $x_1 = 0.05$ και $x_1 = 0.95$ για το G_{11}^∞ και G_{22}^∞ , αντίστοιχα. Το τελευταίο υποδεικνύει ότι ο υπολογισμός των ολοκληρωμάτων KB μέσω των διακυμάνσεων μορίων, με χρήση της μεθόδου των Cortes-Huerto *et al.*, δε φαίνεται να είναι ευαίσθητος στις επιδράσεις του μεγέθους του συστήματος.



Σχήμα 11. Ολοκληρώματα KB υπολογισμένα τόσο από τις συναρτήσεις κατανομής όσο και από τις διακυμάνσεις μορίων για πέντε πραγματικά μίγματα LJ με μοριακά κλάσματα $x_1 = 0.05, 0.25, 0.50, 0.75$ και 0.95 .

4.2.3. Παράγωγος χημικού δυναμικού

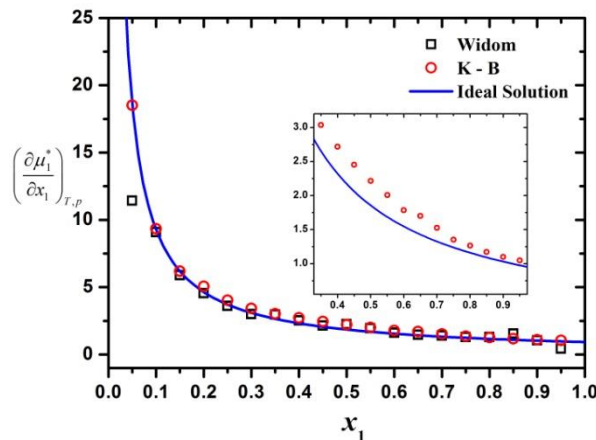
Στο **Σχήμα 12**, αναπαριστώνται με μαύρα τετράγωνα τα $\left(\frac{\partial\mu_1^*}{\partial x_1}\right)_{T,p}$, όπως υπολογίστηκαν

από την εξίσωση (86) με χρήση της μεθόδου Widom, και με κόκκινους κύκλους τα $\left(\frac{\partial\mu_1^*}{\partial x_1}\right)_{T,p}$

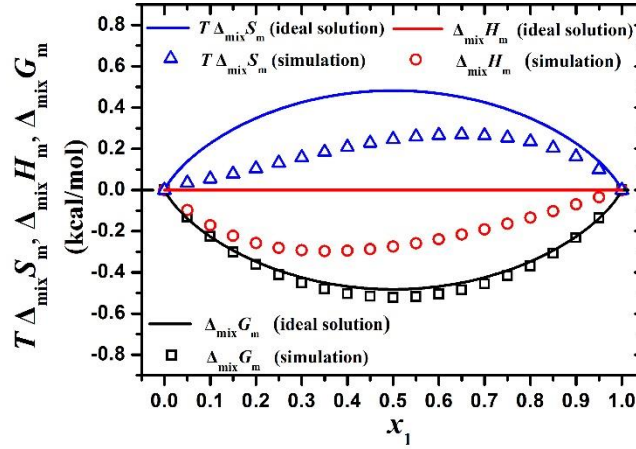
, όπως υπολογίστηκαν από την εξίσωση (88) με χρήση της θεωρίας KB, για τα πραγματικά μίγματα LJ. Και οι δύο εκτιμήσεις είναι πολύ κοντά ως προς τις τιμές των μεγεθών που υπολογίζουν, επαληθεύοντας τις εκτιμήσεις των ολοκληρωμάτων KB. Σημειώνεται επίσης ότι, όπως αναμενόταν, υπάρχει κάποια απόκλιση από τις θεωρητικές προβλέψεις των $\left(\frac{\partial\mu_1^*}{\partial x_1}\right)_{T,p}$ για τα ιδανικά διαλύματα (εξίσωση (89)). Η απόκλιση απεικονίζεται εμφανώς

στην ένθεση στο **Σχήμα 12**. Τελικά, η απόκλιση του πρώτου μαύρου τετραγώνου που αντιστοιχεί στο $\left(\frac{\partial\mu_1^*}{\partial x_1}\right)_{T,p}$ ($x_1 = 0.05$), όπως προκύπτει από την μέθοδο Widom,

προκαλείται, όπως και στην περίπτωση των ιδανικών μιγμάτων, από την αριθμητική παραγωγή που εφαρμόζεται για τον υπολογισμό του $\left(\frac{\partial\mu_1^*}{\partial x_1}\right)_{T,p}$ από το $\mu_1^*(x_1)$.



Σχήμα 12. Διάγραμμα της πρώτης παραγώγου του χημικού δυναμικού του συστατικού 1 ως συνάρτηση του μοριακού κλάσματος x_1 , υπο σταθερή θερμοκρασία και πίεση συναρτήσει του x_1 .



Σχήμα 13. Μολαρική ενθαλπία ανάμειξης , ενέργεια ανάμειξης Gibbs και εντροπία ανάμειξης πολλαπλασιασμένη με τη θερμοκρασία συναρτήσεως του x_1 για τα πραγματικά μίγματα LJ, υπολογισμένες από τις προσομοιώσεις MD (σύμβολα) συγκριτικά με τις θεωρητικές προβλέψεις για τα ιδανικά διαλύματα (γραμμές).

4.2.4. Ενθαλπία, Ενέργεια Gibbs και εντροπία ανάμειξης

Σε αυτήν την υποενότητα, υπολογίζονται οι θερμοδυναμικές ιδιότητες ανάμειξης: ενθαλπία ανάμειξης ($\Delta_{mix}H$), ενέργεια ανάμειξης Gibbs ($\Delta_{mix}G$), και εντροπία ανάμειξης ($\Delta_{mix}S$) για τα πραγματικά μίγματα LJ.

Στο **Σχήμα 13**, αναπαριστώνται με σύμβολα διαφορετικού χρώματος οι μολαρικές $\Delta_{mix}H_m$, $\Delta_{mix}G_m$ και $T\Delta_{mix}S_m$, όπως εκτιμήθηκαν από τις προσομοιώσεις MD των πραγματικών μιγμάτων LJ και συγκρίνονται με τις θεωρητικές προβλέψεις για τα ιδανικά διαλύματα (ενιαίες γραμμές με χρώμα), όπως έγινε προηγουμένως και για τα ιδανικά μίγματα, όπου $\Delta_{mix}H_m^{id} = N_A \Delta_{mix}H^{id}$, $\Delta_{mix}G_m^{id} = N_A \Delta_{mix}G^{id}$ και $\Delta_{mix}S_m^{id} = N_A \Delta_{mix}S^{id}$ δίνονται από τις εξισώσεις (37), (38) και (39), αντίστοιχα.

Οι εκτιμώμενες $\Delta_{mix}H$ και $T\Delta_{mix}S_m$ από τις προσομοιώσεις MD για τα πραγματικά μίγματα LJ δίνονται από τις εξισώσεις (90) και (93), αντίστοιχα, ενώ η $\Delta_{mix}G$ υπολογίζεται και πάλι μέσω της επαναληπτικής μεθόδου που περιγράφεται στο [Παράρτημα Α](#).

Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 13**, η $\Delta_{mix}H_m$ δεν είναι σε καμία περίπτωση, όπως αναμενόταν, ίση με το μηδέν, εξαιτίας του γεγονότος ότι το μελετώμενο σύστημα είναι μη ιδανικό και ασύμμετρο. Η ενθαλπία ανάμειξης εμφανίζει μια ελάχιστη τιμή κοντά στο $x_1 = 0.35$. Επιπλέον, $\Delta_{mix}H_m < 0$, το οποίο υποδεικνύει ότι η ανάμειξη των συστατικών 1 και 2 είναι εξώθερμη διεργασία.

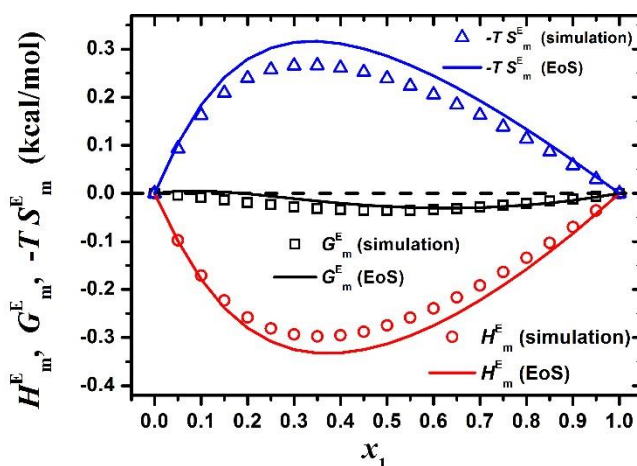
Ένα ακόμη χρήσιμο χαρακτηριστικό των πραγματικών μιγμάτων LJ, τα οποία αναπαριστώνται στο **Σχήμα 13**, είναι ότι η ενέργεια ανάμειξης Gibbs είναι ελαφρώς χαμηλότερα από την αντίστοιχη ενός ιδανικού διαλύματος και αποκλίνει μόνο λίγο από την αντίστοιχη συνάρτηση για ιδανικά διαλύματα. Επιπροσθέτως, με χρήση της εξίσωσης (93) είναι εφικτή η εκτίμηση του $T\Delta_{mix}S_m = N_A T\Delta_{mix}S$, του οποίου το σχήμα είναι σχεδόν αντισυμμετρικό σε σχέση με το σχήμα $\Delta_{mix}H_m$. Αυτό είναι αναμενόμενο αν ληφθεί υπόψιν η μικρή απόκλιση του $\Delta_{mix}G_m$ από την (συμμετρική) ιδανική συμπεριφορά.

4.2.5. Θερμοδυναμικές ιδιότητες περισείας

Βασιζόμενος στον υπολογισμό των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων ανάμειξης $\Delta_{mix}G$, $\Delta_{mix}H$ και $\Delta_{mix}S$ που περιγράφηκαν προηγουμένως, μπορεί κανείς να υπολογίσει τις αντίστοιχες ιδιότητες περισείας G^E , H^E και S^E , όπως αυτές ορίζονται σε σχέση με ένα ιδανικό διάλυμα ίδιας σύστασης υπό την ίδια θερμοκρασία και πίεση. Αυτές οι ιδιότητες υπολογίζονται με βάση τους ορισμούς που δίνονται όπως έχει δειχθεί στην εισαγωγή μέσω των εξισώσεων (48), (49) και (50).

Στο **Σχήμα 14**, αναπαριστώνται οι μοριακές συναρτήσεις περισείας, G_m^E , H_m^E και $-TS_m^E$ $-TS_m^E$ συναρτήσει του x_1 . Σημειώνεται μια μικρή απόκλιση του G_m^E από το μηδέν, το οποίο αντικατοπτρίζει την μικρή απόκλιση του $\Delta_{mix}G_m$ από την συμπεριφορά ενός ιδανικού

μίγματος, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 13**. Συνεπώς, οι καμπύλες των H_m^E και $-TS_m^E$ είναι σχεδόν αντισυμμετρικές.



Σχήμα 14. Μολαρική ενθαλπία περισσεΐας, ενέργεια περισσεΐας Gibbs και μείον εντροπία περισσεΐας πολλαπλασιασμένη με την θερμοκρασία συναρτήσει του x_1 για πραγματικά μίγματα LJ υπολογισμένα από προσομοιώσεις MD (σύμβολα) σε σύγκριση με τις προβλέψεις της καταστατικής εξίσωσης mBWR (γραμμές).

Προκειμένου τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας να επαληθευθούν περαιτέρω, εφαρμόστηκε μια καταστατική εξίσωση στα μελετώμενα πραγματικά συστήματα LJ. Η καταστατική εξίσωση που επιλέχθηκε είναι η modified Benedict-Webb-Rubin (mBWR), η οποία περιγράφεται από την εξίσωση (73). Στο **Σχήμα 8**, οι προβλέψεις της καταστατικής εξίσωσης mBWR για την εξάρτηση της πυκνότητας από τα μολαρικά κλάσματα των πραγματικών συστημάτων απεικονίζονται με μια ενιαία κόκκινη γραμμή. Η συμφωνία των αποτελεσμάτων για υψηλά και χαμηλά μολαρικά κλάσματα ($x_1 \rightarrow 0$ και $x_1 \rightarrow 1$) επιβεβαιώνεται, καθώς υπάρχει μια μικρή απόκλιση στην ενδιάμεση, δηλαδή για $0.25 < x_1 < 0.75$. Όπως θα περιγραφεί στη συνέχεια, αυτή η απόκλιση οφείλεται πιθανότατα στη van der Waals one-fluid (vdW1) θεωρία που εφαρμόστηκε προκειμένου να επεκταθεί η καταστατική εξίσωση mBWR στα πραγματικά μίγματα LJ, και η οποία μπορεί να μην έχει πολύ καλή εφαρμογή για την υψηλή πίεση που έχει οριστεί για τη διεκπεραίωση των προσομοιώσεων της παρούσας εργασίας ($p = 200 \text{ atm}$).

Προκειμένου να υπολογιστούν οι θερμοδυναμικές ιδιότητες περισσειας H^E , G^E από την καταστατική εξίσωση mBWR, αρχικά υπολογίζονται οι συναρτήσεις αναχώρησης: $H - H_0$ και $G - G_0$ και, πιο συγκεκριμένα, οι ανηγμένες συναρτήσεις αναχώρησης: $\tilde{H} - \tilde{H}_0$ και $\tilde{G} - \tilde{G}_0$ από τις ακόλουθες εξισώσεις

$$\tilde{H} - \tilde{H}_0 = \int_0^{\tilde{\rho}} \left\{ -\frac{1}{\tilde{\rho}^2} \left[-\tilde{p} + \tilde{T} \left(\frac{\partial \tilde{p}}{\partial \tilde{T}} \right)_{\tilde{\rho}} \right] \right\} d\tilde{\rho} + \tilde{p}\tilde{V} - \tilde{T} \quad (95)$$

$$\tilde{G} - \tilde{G}_0 = \int_0^{\tilde{\rho}} \left[-\frac{1}{\tilde{\rho}^2} (-\tilde{p} + \tilde{T}\tilde{\rho}) \right] d\tilde{\rho} - \tilde{T} \ln \left(\frac{\tilde{p}\tilde{V}}{\tilde{T}} \right) + \tilde{p}\tilde{V} - \tilde{T} \quad (96)$$

όπου $\tilde{V} = \frac{V}{\sigma_x^3}$ είναι ο ανηγμένος όγκος, $\tilde{H} = \frac{H}{\varepsilon_x}$ είναι η ανηγμένη ενθαλπία σε σταθερή θερμοκρασία T και πίεση p , $\tilde{G} = \frac{G}{\varepsilon_x}$ είναι η ανηγμένη ενέργεια Gibbs σε σταθερή θερμοκρασία T και πίεση p , $\tilde{H}_0 = \frac{H_0}{\varepsilon_x}$ είναι η ανηγμένη ενθαλπία στην κατάσταση αναφοράς ενός ιδανικού αερίου ($\tilde{\rho} \rightarrow 0$) και $\tilde{G}_0 = \frac{G_0}{\varepsilon_x}$ είναι η ανηγμένη ενέργεια Gibbs στην ίδια κατάσταση αναφοράς.

Στη συνέχεια υπολογίζονται τα H^E , G^E από τις ακόλουθες εξισώσεις

$$H^E = (H - H_0)_{\text{mixture}} - \sum_{i=1}^2 x_i (H - H_0)_i \quad (97)$$

και

$$G^E = (G - G_0)_{\text{mixture}} - \sum_{i=1}^2 x_i (G - G_0)_i \quad (98)$$

Όπου $(H - H_0)_{\text{mixture}}$ είναι η συνάρτηση απόκλισης της ενθαλπίας του μίγματος, $(H - H_0)_i$ είναι η συνάρτηση απόκλισης της ενθαλπίας του καθαρού συστατικού i , $(G - G_0)_{\text{mixture}}$ είναι η συνάρτηση απόκλισης της ενέργειας Gibbs του μίγματος και $(G - G_0)_i$ είναι η συνάρτηση απόκλισης της ενέργειας Gibbs του καθαρού συστατικού i . Τέλος, με χρήση της ακόλουθης εξίσωσης

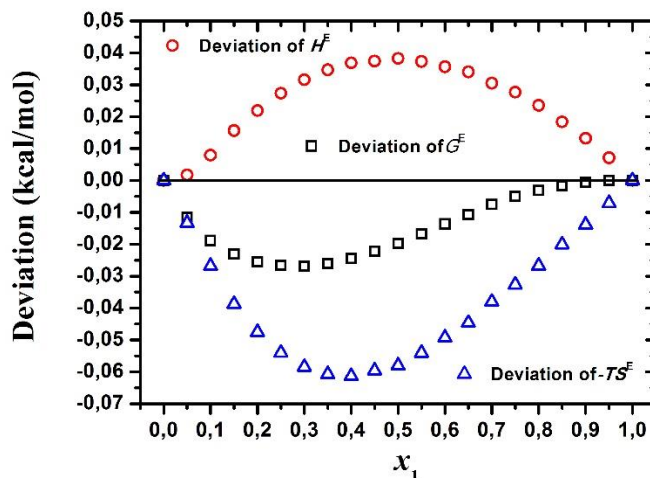
$$TS^E = H^E - G^E \quad (99)$$

Γίνεται ο υπολογισμός της εντροπίας περισσειάς πολλαπλασιασμένης με την θερμοκρασία.

Στο **Σχήμα 14**, αναπαριστώνται με χρωματιστές ενιαίες γραμμές οι εκτιμήσεις των G_m^E , H_m^E και $-TS_m^E$ με χρήση της καταστατικής εξίσωσης mBWR, που είναι σε εύλογη συμφωνία με τις εκτιμήσεις της χρησιμοποιούμενης μεθοδολογίας. Ποσοτικά, η μικρή απόκλιση της G_m^E από το μηδέν επιβεβαιώνεται. Επιπλέον, για $x_1 \rightarrow 0$ και $x_1 \rightarrow 1$ (δηλαδή κατά την προσέγγιση των καθαρών συστατικών) η συμφωνία των αποτελεσμάτων είναι πολύ καλή. Οι αποκλίσεις ανάμεσα στην καταστατική εξίσωση και τα αποτελέσματα της εργασίας εντοπίζονται κυρίως στην ενδιάμεση περιοχή συστάσεων, δηλαδή για $0.25 < x_1 < 0.75$. Αυτή η συμπεριφορά πιθανότατα είναι αποτέλεσμα της van der Waals one-fluid θεωρίας (vdW1) που εφαρμόστηκε προκειμένου να επεκταθεί η καταστατική εξίσωση mBWR για μίγματα LJ, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από την εργασία των Johnson *et al.* (57), όπου χρησιμοποιούνται οι ίδιοι κανόνες ανάμειξης. Αυτή η προσέγγιση μπορεί να μην λειτουργεί πολύ καλά για την υψηλή πίεση που έχει οριστεί για τη διενέργεια των προσομοιώσεων ($p = 200$ atm). Σε προηγούμενη εργασία των Blas *et al.* (68) όπου έλαβαν χώρα προσομοιώσεις Monte Carlo για δυαδικά μίγματα LJ σε υψηλές πιέσεις ($p = 300$ atm) υπάρχουν επίσης αποκλίσεις της H^E σε σχέση με τις προβλέψεις της καταστατικής εξίσωσης mBWR στην οποία εφαρμόζεται η θεωρία vdW1, ειδικά για την ενδιάμεση περιοχή συστάσεων όπου $0.25 < x_1 < 0.75$. Επιπλέον, όπως περιγράφηκε στην Ενότητα 2 και συγκεκριμένα στην εξίσωση (75), στις προσομοιώσεις για τα συστήματα της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκαν οι κλασικοί κανόνες ανάμειξης Lorentz-Berthelot, οι οποίοι

εφαρμόζονται και στην εργασία των Panagiotopoulos *et al.* (66), των οποίων το πεδίο δυνάμεων τηρείται πιστά, προκειμένου να μπορέσει να γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων. Η χρήση άλλων εναλλακτικών κανόνων ανάμειξης θα μπορούσε να βελτιώσει τη συμφωνία των αποτελεσμάτων αυτής της εργασίας και των πειραματικών δεδομένων του συστήματος που επιχειρείται να περιγραφεί μέσω αυτών των παραμέτρων, δηλαδή του συστήματος ακετόνη-διοξείδιο του άνθρακα. Στη βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές εργασίες όπου μελετάται εκτενώς η χρήση των κλασικών κανόνων ανάμειξης. Για πολλά πραγματικά μίγματα, οι κανόνες ανάμειξης Lorentz-Berthelot αποτυγχάνουν στο να προβλέψουν με ακρίβεια ποικίλες θερμοδυναμικές ιδιότητες (69) - (76). Ωστόσο μια διερεύνηση για το πως οι κανόνες ανάμειξης επηρεάζουν τις προβλεπόμενες θερμοδυναμικές ιδιότητες δεν αποτελεί αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας, αν και θα ήταν ένα πολύ ενδιαφέρον αντικείμενο μελέτης για μελλοντική διερεύνηση σχετικά με την θεωρία KB. Για τη διενέργεια μια τέτοιας μελέτης, θα απαιτούνται επιπλέον σύνολα προσομοιώσεων στα οποία θα εφαρμόζονταν ποικίλοι κανόνες ανάμειξης. Σε κάθε περίπτωση, η συμφωνία των εκτιμήσεων της παρούσας εργασίας και των προβλέψεων της καταστατικής εξίσωσης mBWR είναι εύλογη και η μεθοδολογία που εφαρμόστηκε, η οποία βασίζεται στην θεωρία KB, επιβεβαιώνεται για μια ακόμη φορά.

Στο ακόλουθο σχήμα φαίνονται, και ποσοτικά, οι αποκλίσεις που προκύπτουν από το **Σχήμα 14**, έπειτα από σύγκριση των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων με την καταστατική εξίσωση mBWR.



Σχήμα 15. Αποκλίσεις για τα θερμοδυναμικά μεγέθη H^E , G^E και $-TS^E$.

Από το σχήμα αυτό φαίνεται ότι οι αποκλίσεις είναι θετικές για την ενθαλπία περισσεΐας και αρνητικές για την ενέργεια περισσεΐας Gibbs και για την εντροπία περισσεΐας πολλαπλασιασμένη με την αρνητική θερμοκρασία. Επίσης, παρατηρείται ότι αυτές οι αποκλίσεις είναι μικρές, και πιο συγκεκριμένα, για παράδειγμα για την ενθαλπία περισσεΐας, κυμαίνονται από περίπου 1% έως 16%, ενώ για την το προϊόν της εντροπίας περισσεΐας και της θερμοκρασίας, από περίπου 12% έως 20% (αρνητικές). Οι προαναφερθείσες αποκλίσεις, όπως απεικονίζονται στο **Σχήμα 15**, φαίνεται ότι είναι πιο έντονες για ενδιάμεσα μοριακά κλάσματα, δηλαδή όπως παρατηρήθηκε και στις αποκλίσεις της πυκνότητας για για $0.25 < x_1 < 0.75$. Όπως προαναφέρθηκε, οφείλονται πιθανότατα στους κανόνες ανάμειξης και στο ότι η καταστατική εξίσωση έχει τροποποιηθεί για ένα ελαφρώς διαφορετικό πεδίο δυνάμεων. Τα σφάλματα (error bars) αγνοούνται σε όλες τις περιπτώσεις λόγω των αμελητέων τιμών τους.

Κεφάλαιο 5

5. Συμπεράσματα

Έχει εφαρμοστεί μια γενική μεθοδολογία για τη διεξαγωγή μιας πλήρους θερμοδυναμικής ανάλυσης τόσο ιδανικών όσο και πραγματικών δυαδικών μιγμάτων LJ. Η μεθοδολογία βασίζεται στη θεωρία Kirkwood-Buff για διαλύματα που αρχικά αναπτύχθηκαν στο μεγάλο κανονικό σύνολο, μVT , και ειδικότερα στην προέκτασή του στο ισόθερμο-ισοβαρές σύνολο, NpT , όπως περιγράφεται στη δουλειά των Cortes-Huerto *et al.* (56). Ο πιο εύκολος και πιο αποδοτικός τρόπος, ανεξάρτητος από επιδράσεις του μεγέθους του συστήματος στα αποτελέσματα, που είναι θεμελιώδες χαρακτηριστικό της θεωρίας KB, για τον υπολογισμό των λεγόμενων KB ολοκληρωμάτων, είναι από τις διακυμάνσεις σωματιδίων με χρήση της μεθόδου που προτάθηκε από τους Cortes-Huerto *et al.* Επιπλέον, η μεθολογία επιβεβαιώθηκε για τα ιδανικά μίγματα LJ συγκρίνοντας τις εκτιμήσεις της παρούσας εργασίας για τα $\Delta_{\text{mix}}H$, $\Delta_{\text{mix}}G$ και $T\Delta_{\text{mix}}S$ ως συναρτήσεις του μολαρικού κλάσματος x_1 με τις αντίστοιχες θεωρητικές εκφράσεις της θερμοδυναμικής για τα ιδανικά διαλύματα. Επίσης, υπολογίστηκαν τα $\Delta_{\text{mix}}H$, $\Delta_{\text{mix}}G$ και $T\Delta_{\text{mix}}S$ για πραγματικά μίγματα LJ ως συναρτήσεις του μολαρικού κλάσματος x_1 και επίσης οι ιδιότητες περισσειάς G^E , H^E και S^E . Οι τελευταίες συγκρίθηκαν με τις προβλέψεις της καταστατικής εξίσωσης mBWR για μίγματα LJ, τα οποία και βρέθηκαν σε καλή συμφωνία. Συνοψίζοντας, η θεωρία Kirkwood – Buff αποδείχθηκε να είναι ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για την εκτίμηση του $\Delta_{\text{mix}}G$ από ατομιστικές προσομοιώσεις απλών διμερών μιγμάτων υπό περιοδικές συνοριακές συνθήκες, ειδικά αν υιοθετηθεί η εξαγωγική μέθοδος που αναπτύχθηκε από τους Cortes-Huerto *et al.*

Κεφάλαιο 6

6. Μελλοντικοί στόχοι

Η παρούσα εργασία αναφέρεται στην πρόβλεψη θερμοδυναμικών ιδιοτήτων ανάμειξης μιγμάτων LJ, τα οποία αποτελούν καλό μοντέλο μόνο για μερικά πραγματικά μίγματα υγρών. Ο κύριος στόχος της εργασίας, δηλαδή η παροχή ενός οδηγού και μιας καλής θεμελίωσης τρόπου εκτίμησης του $\Delta_{\text{mix}}G$ και του ενθαλπικού και εντροπικού στοιχείου του, επετεύχθη. Μελλοντική εργασία, βασισμένη στην τρέχουσα, θα μπορούσε να εστιάσει στην εφαρμογή της μεθόδου σε ρεαλιστικά μοντέλα μιγμάτων μολαρικών υγρών, όπως τα μίγματα ολιγομερών. Σε αυτά τα σύνθετα μίγματα οι μολαρικές ενθέσεις ή διαγραφές δεν είναι πιθανό να επιτύχουν, και η χρήση της θεωρίας Kirkwood-Buff μπορεί να προσφέρει τον πιο εφικτά γρήγορο τρόπο εκτίμησης του $\Delta_{\text{mix}}G$, με αποδεκτό σφάλμα. Με χρήση της μεθοδολογίας που υιοθετήθηκε στην παρούσα εργασία, μπορεί κανείς εύκολα να υπολογίσει τα ολοκληρώματα KB από ατομιστικές προσομοιώσεις ενός πραγματικού μίγματος στο NpT σύνολο και από αυτά να εξαγάγει στη συνέχεια τις επιθυμητές θερμοδυναμικές ιδιότητες ανάμειξης και τις επιθυμητές θερμοδυναμικές ιδιότητες περισσειάς.

Παράρτημα Α. Επαναληπτική μέθοδος

Προκειμένου να είναι εφικτή η επίλυση της διαφορικής εξίσωσης (92) αριθμητικά εφαρμόστηκε μια επαναληπτική μέθοδος. Πιο συγκεκριμένα, ξεκινώντας με μια αρχική πρόβλεψη για την πρώτη παράγωγο της ενέργειας ανάμειξης Gibbs (που στην πραγματικότητα αναπαριστά την κλίση της καμπύλης), $\frac{\partial \Delta_{mix} G(0)}{\partial x_1}$, και γνωρίζοντας από

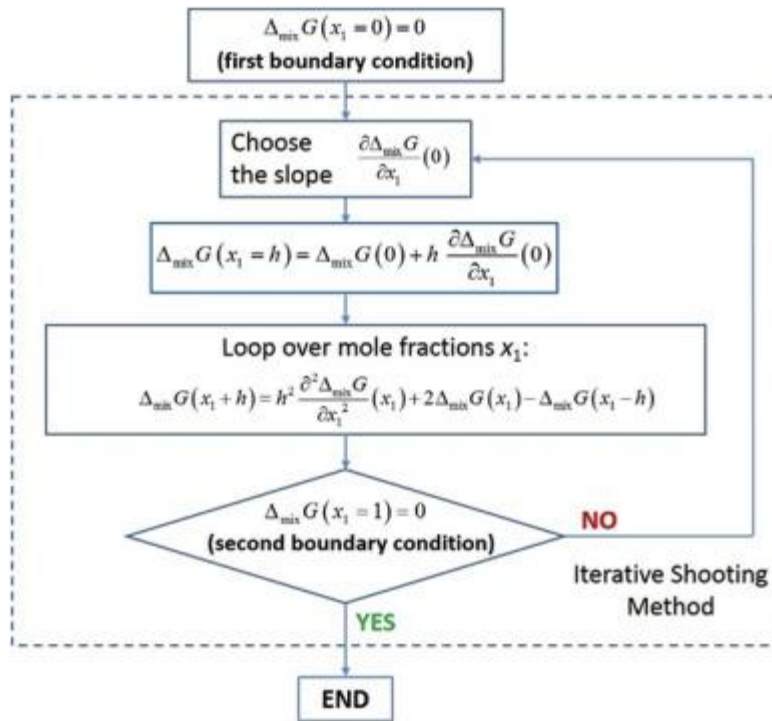
την πρώτη περιοδική οριακή συνθήκη ότι $\Delta_{mix} G(0) = 0$, είναι εφικτό να υπολογιστεί με χρήση πρώτης τάξης πεπερασμένες διαφορές:

$$\Delta_{mix} G(0.05) = \Delta_{mix} G(0) + 0.05 \frac{\partial \Delta_{mix} G(0)}{\partial x_1} \quad (100)$$

Στη συνέχεια, μπορεί κανείς να επικαλεστεί την αναδρομική σχέση

$$\Delta_{mix} G(x_1 + h) = h^2 \frac{\partial^2 \Delta_{mix} G(x_1)}{\partial x_1^2} + 2\Delta_{mix} G(x_1) - \Delta_{mix} G(x_1 - h) \quad (101)$$

Όπου $h = \Delta x_1 = 0.05$ είναι το μολαρικό κλάσμα – βήμα των προσομοιώσεων που διεξήχθησαν. Μέσω αυτής της σχέσης μπορεί κανείς να εξαγάγει τη συνάρτηση $\Delta_{mix} G(x_1)$ για όλα τα $x_1 \in [0,1]$. Εάν το εκτιμώμενο $\Delta_{mix} G(1)$ δεν είναι κοντά στο μηδέν (δεύτερη οριακή συνθήκη), μέσω μιας προεπιλεγμένης ανεκτικότητας, επιλέγεται μια νέα διορθωμένη τιμή για το $\frac{\partial \Delta_{mix} G(0)}{\partial x_1}$, μέσω μιας μεθόδου Newton-Raphson, και η διαδικασία επαναλαμβάνεται. Στο **Σχήμα 16** δίνεται ένα διάγραμμα ροής για την επαναληπτική μέθοδο που περιγράφηκε προηγουμένως.



Σχήμα 16. Διάγραμμα ροής για την επαναληπτική μέθοδο που εφαρμόζεται για την αριθμητική επίλυση της εξίσωσης (92).

Βιβλιογραφία

1. **Widom, B.** *J. Chem. Phys.* 1963, Vol. 39, p. 2808.
2. **Boulougouris, G.C.** *J. Chem. Eng. Data* . 2010, Vol. 55, pp. 4140–4146.
3. **Boulougouris, G. C., Economou, I. G. and Theodorou, D. N.** *Mol. Phys.* . 1999, Vol. 96, 6, pp. 905–913.
4. **Vilseck, Jonah Z., Tirado-Rives, Julian and Jorgensen, William L.** *Phys.Chem.Chem.Phys.* 2015, Vol. 17, pp. 8407-8415.
5. **Kofke, D. A. and Cummings, P. T.** *Fluid Phase Equilib.* 1998, Vol. 151, pp. 41–49.
6. **Boulougouris, G.C., Economou, I.G. and Theodorou, D.N.** *The Journal of Chemical Physics.* 2001, Vol. 115, p. 8231.
7. **Mitchell, M. J. and McCammon, J. A.** *J. Comput. Chem.* 1991, Vol. 12, 2, pp. 271-275.
8. **Ji, S., et al.** 2016, *Prog. Polym. Sci.*, Vols. 54–55, pp. 76-127.
9. **Segal-Peretz, T., et al.** 2, 2017, *ACS Nano*, Vol. 11, pp. 1307–1319.
10. **Cheng, L.-C., et al.** 2017, *Nanotechnology*, Vol. 28, p. 145301.
11. **Rho, Yecheol, et al.** *Small.* 2015, Vol. 11, pp. 6377–6383.
12. **Evangelio, Laura, et al.** *JM3.* 2015, Vol. 14, p. 033511.
13. **Li, W. and Müller, M.** 2016, *Prog. Polym. Sci.*, Vols. 54-55, pp. 47-75.
14. **Tang, Q., Tang, J. and Müller, M.** 8–9, 2016, *Eur. Phys. J. Special Topics*, Vol. 225, pp. 1785–1803.
15. **Müller, Marcus and Sun, De-Wen.** *J. Phys.* 2015, Vol. 27, p. 194101.
16. **Kirkwood, J. G. and Buff, F. P.** *J. Chem. Phys.* 1951, Vol. 19, pp. 774-777.
17. **Ben-Naim, A.** *J. Phys. Chem. B* . 2007, Vol. 111, pp. 2896-2902.
18. **Ogawa, Masaya, Ishii, Yoshiki and Ohtori, Norikazu.** *Chem. Lett.* 2015, Vol. 45, pp. 98–100.
19. **Perera, A. and Mazighi, R.** *J. Chem. Phys.* 2015, Vol. 143, 154502.
20. **Rusu, Victor H., Bachmann, Stephan and van Gunsteren, Wilfred F.** *Molecular Physics.* 2016, Vol. 114, 6, pp. 845-854.
21. **Vymětal, Jiří and Vondrášek, Jiří.** *J. Phys. Chem. B.* 2014.
22. **Moučka, Filip, Nezbeda, Ivo and Smith, William R.** *J. Chem. Theory Comput.* 2015, Vol. 11, p. 1756–1764.
23. **Kežić-Lovrinčevićab, Bernarda, Dartoisac, Stéphane and Perera, Aurélien.** *Molecular Physics.* 2015.
24. **Ganguly, Pritam, van der Vegt, Nico F. A. and Shea, Joan-Emma.** *J. Phys. Chem. Lett.* 2016.

25. Ashbaugh, Henry S., et al. *J. Chem. Phys.* Vol. 145, 201102.
26. Dednam, W. and Botha, A.E. *Journal of Physics: Conference Series.* 2015, Vol. 574 , 012092.
27. Floris, Franca Maria. *Journal of Molecular Liquids.* 2016, Vol. 222, pp. 38–46.
28. Požar, Martina, et al. *J. Chem. Phys.* 2016, Vol. 145, 144502.
29. Ganguly, Pritam and van der Vegt, Nico F. A. *J. Chem. Theory Comput.* 2013, Vol. 9, p. 5247–5256.
30. Ploetz, Elizabeth A. and Smith, Paul E. *J. Chem. Phys.* 2015, Vol. 142, 094504.
31. Ganguly, Pritam, Hajari, Timir and van der Vegt, Nico F. A. *J. Phys. Chem. B.* 2014, Vol. 118, p. 5331–5339.
32. Perera, A., et al. *The Journal of Chemical Physics.* 2005, Vol. 123, 024503.
33. Perera, A., et al. *The Journal of Chemical Physics.* 2006, Vol. 124, 124515.
34. Perera, Aurélien, et al. *Journal of Molecular Liquids.* 2011, Vol. 159, pp. 52–59.
35. Perera, A., Mazighi, R. and Kežić, B. *J. Chem. Phys.* 2012, Vol. 136, 174516.
36. Weerasinghe, Samantha and Smith, Paul E. *J. Phys. Chem. B.* 2005, Vol. 109, pp. 15080-15086.
37. Reid, Joshua E. S. J., Walkerb, Adam J. and Shimizu, Seishi. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015.
38. Lesch, Volker, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015.
39. Siddique, Asrar A. and Tembe, Bhalachandra L. *Journal of Molecular Liquids.* 2016, Vol. 213, pp. 276–288.
40. Smiatek, J., Wohlfarth, A. and Holm, C. *New Journal of Physics.* 2014, Vol. 16, 025001.
41. Goh, Garrett B., et al. *J. Phys. Chem. B.* 2015, Vol. 119, p. 6217–6224.
42. Požar, Martina and Perera, Aurélien. *Journal of Molecular Liquids.* 2016.
43. Vögele, Martin, Holm, Christian and Smiatek, Jens. *Journal of Molecular Liquids.* 2015, Vol. 212, pp. 103–110.
44. Mercadante, Davide, et al. *J. Phys. Chem. B.* 2015, pp. 1-35.
45. Ganguly, Pritam, Hajari, Timir and Shea, Joan-Emma van der Vegt, Nico F. A. *J. Phys. Chem. Lett.* 2015, Vol. 6, p. 581–585.
46. Pierce, Veronica, et al. *Cell Biochem Biophys.* 2008, Vol. 50, pp. 1–22.
47. Ploetz, Elizabeth A. and Smith, Paul E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, Vol. 13, pp. 18154–18167.
48. Zorani, Larisa, et al. *The Journal of Chemical Physics.* 2009, Vol. 130, 124315.
49. Di Pierro, M., Mugnai, M.L. and Elber, R. 2015, *J. Chem. Phys. B*, Vol. 119, pp. 836-849.
50. Lin, Bin, et al. *J. Chem. Phys.* . 2013, Vol. 139.

51. **Bentenitis, Nikolaos, Cox, Nicholas R. and Smith, Paul E.** *J. Phys. Chem. B.* 2009, Vol. 113, pp. 12306–12315.
52. **Fyta, M.** *Eur. Phys. J. E.* (2012), Vol. 35, 21.
53. **Kang, Myungshim and Smith, Paul E.** *Journal of Computational Chemistry.* 2006, Vol. 27, 13.
54. **Nichols, Joseph W., Moore, Stan G. and Wheeler, Dean R.** *Physical Review E.* 2009, Vol. 80.
55. **Krüger, Peter, et al.** *J. Phys. Chem. Lett.* 2013, Vol. 4, p. 235–238.
56. **Cortes-Huerto, R., Kremer, K. and Potestio, R.** *J. Chem. Phys.* 2016, Vol. 145, 141103.
57. **Johnson, J. Karl, Zollweg, John A. and Gubbins, Keith E.** *Molecular Physics* . 1993, Vol. 78, 3, pp. 591-618.
58. **May, Helge-Otmar and Mausbach, Peter.** *PHYSICAL REVIEW E.* 2012, Vol. 85, 031201.
59. **Thol, Monika, et al.** *Journal of Physical and Chemical Reference Data.* 2016.
60. **Nicolas, J.J., et al.** *Molecular Physics.* 1979, Vol. 37, 5, pp. 1429-1454.
61. **Prausnitz, John M., Lichtenthaler, Rudiger N. and de Azavedo, Edmundo Gomes.** *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria.* New Jersey : Prentice Hall PTR, 1999.
62. **Atkins, Peter and Paula, Julio De.** *s.l. : 8th ed. Oxford University Press. , 2006, Physical Chemistry,* p. 79.
63. **Haase, R.** 1971, pp. 24-28.
64. <http://lammps.sandia.gov>. [Online]
65. **Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. Plimpton, S. I, 1995, J. Comput. Phys., Vol. 117, pp. 1-19.**
66. **Panagiotopoulos, A.Z., Suter, U.W. and Reid, R.C.** *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1986, Vol. 25, pp. 525-535.
67. <http://scienomics.com/>. [Online]
68. **Blas, F. J. and Fujihara, I.** 2002, *Molecular Physics, Vol. 100, pp. 2823-2838.*
69. **Song, W., Rossky, P.J. and Maroncelli, M.** 2003, *J Chem Phys, Vol. 119, pp. 9145-9162.*
70. **Delhommelle , J. and Millié, P.** 2001, *Mol Phys, Vol. 99, pp. 619-625.*
71. **Docherty , E.S.H., et al.** 2006, *J. Chem. Phys., Vol. 125, p. 074510.*
72. **Filipe, E.J.M., et al.** 2000, *J Phys Chem B, Vol. 104, pp. 1315-1321.*
73. **Moučka , F. and Nezbeda, I. .** 2011, *J Mol Liq, Vol. 159, pp. 47-51.*
74. **Vrabec, J., Huang , Y-I and Hasse, H. .** 2009, *FPE, Vol. 279, pp. 120-135.*
75. **Georgoulaki, A.M., et al.** 1994, *FPE, Vol. 100, pp. 153-170.*
76. **Al-Matar , A.K. and Rockstraw, D.A. .** 2004, *J Comput Chem, Vol. 25, pp. 660-668.*