



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Υπολογιστική μελέτη τασιενεργών ουσιών μέσω αδροποιημένων προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής στο μεσοσκοπικό επίπεδο.

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της

ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΠΟΥΛΟΥ ΕΡΜΙΟΝΗΣ

Επιβλέπων: Θεόδωρος Θεοδώρου, Καθηγητής Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

Συνεπιβλέπων: Δρ. Στέφανος Δ. Ανωγιαννάκης, Μεταδιδακτορικός Ερευνητής ΕΜΠ

Αθήνα Ιούνιος 2021

Πίνακας Περιεχομένων

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	3
I. ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	4
ABSTRACT.....	6
II. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	7
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	7
1.1 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΤΑΣΙΕΝΕΡΓΩΝ	8
1.1.1 Μη ιοντικά τασιενεργά	9
1.1.2 Ιοντικά Τασιενεργά: Κατιοντικά.....	10
1.1.3 Ιοντικά Τασιενεργά : Ανιοντικά.....	11
1.1.4 Ιοντικά Τασιενεργά : Επαμφοτερίζοντα.....	12
1.2 ΚΡΙΣΙΜΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΜΙΚΚΥΛΟΠΟΙΗΣΗΣ.....	13
1.3 ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΤΑΣΗ.....	15
1.4 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΜΙΚΚΥΛΙΩΝ.....	17
1.4 ΠΙΟ ΠΙΘΑΝΟΣ ΑΡΙΘΜΟΣ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗΣ – REAK AGGREGATION NUMBER.....	20
.....	22
1.5 ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΣΧΗΜΑ ΜΙΚΚΥΛΙΟΥ	22
1.6 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΚΡΙΣΙΜΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΜΙΚΚΥΛΟΠΟΙΗΣΗΣ, CMC.....	25
1.6.1 Εμπειρικές εξισώσεις	25
2. ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΠΟΛΛΑΠΛΩΝ ΚΛΙΜΑΚΩΝ	26
2.1 ΜΕΣΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ.....	26
2.2 ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΥΝΑΜΙΚΗ/ MOLECULAR DYNAMICS (MD)	28
2.3 ΠΕΔΙΑ ΔΥΝΑΜΕΩΝ.....	30
3. ΤΟ ΠΕΔΙΟ ΔΥΝΑΜΕΩΝ WET MARTINI.....	31
3.1 Μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις/Nonbonded Interactions	32
.....	34
3.2 Δεσμικές αλληλεπιδράσεις/Bonded Interactions	35
3.3 Κυκλικά σωματίδια.....	35
3.4 Αντιπαγωγικά Σωματίδια	36
4. ΠΕΔΙΟ ΔΥΝΑΜΕΩΝ DRY MARTINI	37
5. ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΙ ΤΟΥ ΠΕΔΙΟΥ ΔΥΝΑΜΕΩΝ MARTINI	39
6. ΑΛΓΟΡΙΘΜΟΙ ΕΛΕΓΧΟΥ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΩΝ	41
6.1 Δυναμική Langevin/Στατιστικό σύνολο NVT.....	41
6.2 Ο αλγόριθμος Verlet.....	43
6.3 Στατιστικό σύνολο NPT.....	45
6.4 Αρχικές συνθήκες και ισορροπία	47
III. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	49

1 ΧΑΜΗΛΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ	50
1.1 Κρίσιμη Συγκέντρωση Μικκυλοποίησης	51
1.1.1 SDS (Sodium Dodecyl Sulfate)	53
1.1.2 SHS (Sodium Hexadecyl Sulfate)	58
1.1.3 SOS (Sodium Octyl Sulfate)	62
2. ΑΠΟΔΕΙΞΗ ΕΞΙΣΟΡΡΟΠΗΣΗΣ	67
.....	69
.....	69
.....	69
3. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	70
4. ΥΨΗΛΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ – ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΦΑΣΗΣ	75
4.1 SDS/νερό.....	75
4.2 SHS/νερό.....	77
4.3 SOS/νερό	78
4.4 Συμπεράσματα	79
5. ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΤΑΣΗ	80
IV. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	84
V. ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ	86
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	87
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	90

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας ολοκληρώνεται ένας σημαντικός κύκλος, ο κύκλος των προπτυχιακών μου σπουδών στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Η εκπόνηση κάθε διπλωματικής εργασίας αποτελεί ένα κομβικό σημείο στη φοιτητική ζωή καθενός από εμάς, και είναι μία διαδικασία επίπονη και χρονοβόρα, αλλά συνάμα δημιουργική.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Θεόδωρο Θεοδώρου για την ευκαιρία να συνεργαστώ μαζί του και με την ομάδα του, καθώς επίσης και για την καθοδήγησή του σε οτιδήποτε χρειάστηκε στην διάρκεια των πέντε ετών. Αποτελεί λαμπρό παράδειγμα καθηγητή, ερευνητή και ανθρώπου για όλους εμάς τους νέους Χημικούς Μηχανικούς.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω επίσης και στον Δόκτορα Στέφανο Ανωγιαννάκη για την υποστήριξη, τη βοήθεια και την καθοδήγηση που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια αυτής της περιόδου, τόσο σε τεχνικό αλλά και σε θεωρητικό επίπεδο.

Κλείνοντας θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για όλη την στήριξη που μου παρείχαν και για την καθοδήγησή τους.

I. Περίληψη

Οι τασιενεργές ή επιφανειακώς ενεργές ουσίες (surfactants) είναι αμφίφιλα μόρια που αποτελούνται από υδρόφοβες και υδρόφιλες ομάδες. Όταν μια τασιενεργή ουσία προστεθεί σε ένα υδατικό διάλυμα, τείνει να υποβαθμίσει την επιφανειακή του τάση, επειδή οι μεν υδρόφοβες ομάδες προσπαθούν να δραπετεύσουν από το εσωτερικό μέρος του διαλύματος μετακινούμενες προς την επιφάνειά του, ενώ οι υδρόφιλες ομάδες είναι διαλυτές στο νερό. Η συμπεριφορά αυτή αιτιολογεί τις ποικίλες εφαρμογές των τασιενεργών στα απορρυπαντικά, τα προϊόντα ατομικής υγιεινής, τα καλλυντικά και τα τρόφιμα. Πέραν μιας κρίσιμης συγκέντρωσης, που είναι γνωστή ως κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλοποίησης (critical micelle concentration, *cmc*) τα τασιενεργά μόρια εντός υδατικών διαλυμάτων αρχίζουν να δημιουργούν συσσωματώματα, τα μικκύλια. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις αυτο-οργανώνονται σε ποικίλες μικροφάσεις όπως εξαγωνικές, κυβικές, φυλλίδια κ.ά., δημιουργώντας έτσι αρκετά πλούσια διαγράμματα φάσεων.

Κύριο αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της δομής, η εκτίμηση διαφόρων φυσικοχημικών ιδιοτήτων, αλλά και η πρόβλεψη διαγραμμάτων φάσεων υδατικών διαλυμάτων τασιενεργών ουσιών μέσω αδροποιημένων (coarse-grained) προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής στο μεσοσκοπικό επίπεδο. Τα τασιενεργά που θα μελετηθούν στην παρούσα διπλωματική εργασία ανήκουν στην κατηγορία των ανιοντικών τασιενεργών και συγκεκριμένα στην οικογένεια του SDS (Sodium Dodecyl Sulfate).

Για τη δημιουργία αρχικών αδροποιημένων απεικονίσεων εφαρμόζεται το πεδίο δυνάμεων Martini, και με τις δύο εκδοχές του: η εκδοχή του κατά την οποία απουσιάζει ο διαλύτης, Dry Martini, για προσομοιώσεις σε χαμηλές συγκεντρώσεις, καθώς και η εκδοχή παρουσία διαλύτη, Wet Martini, για προσομοιώσεις σε υψηλότερες συγκεντρώσεις. Στο μοντέλο αυτό υιοθετείται μια αντιστοίχιση (mapping) ατόμων τεσσάρων προς ένα, δηλαδή κατά μέσο όρο τέσσερα βαρύτερα του υδρογόνου άτομα και τα υδρογόνα που συνδέονται με αυτά συνιστούν ένα αδροποιημένο κέντρο

αλληλεπίδρασης. Με τις αντιστοιχίσεις αυτές μειώνεται δραστικά ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας ενός συστήματος, γεγονός που επιτρέπει την προσομοίωση μεγαλύτερων κλιμάκων μήκους και χρόνου.

Αρχικά πραγματοποιείται λεπτομερής ατομιστική κατασκευή των προς μελέτη συστημάτων, χρησιμοποιώντας το υπολογιστικό πακέτο MAPS (Materials and Process Simulation) της εταιρείας Scienomics. Κατόπιν γίνεται αντιστοίχιση των ατομιστικών απεικονίσεων στα αδροποιημένα κέντρα αλληλεπίδρασης που υποδεικνύουν τα αντίστοιχα πεδία δυνάμεων. Ακολουθούν προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής μέσω των οποίων εξισορροπούνται τα υπό μελέτη συστήματα, εκτιμώνται οι επιθυμητές φυσικοχημικές ιδιότητες και κατασκευάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα φάσεων, αλλά και μελετάται η εξάρτηση αυτών από το μήκος των υδρόφοβων ομάδων.

Abstract

Surfactants are amphiphilic molecules that consist of hydrophobic and hydrophilic groups. When added to an aqueous solution, they tend decrease the surface tension of the solution because their hydrophobic tails try to escape the inner part of the solution, moving up to its surface, while their hydrophilic heads are soluble in the solvent. This behavior explains the multiple uses of surfactants in detergents, personal hygiene products, cosmetics and foods. One of the most important thermodynamic quantities which is crucial in the design of new surfactants is the well-known critical micelle concentration (cmc). It is defined as the concentration above which surfactants aggregate and form so-called micelles. At higher concentrations micelles tend to self-organize and form various phases such as hexagonal, cubic, lamellar etc., displaying rich phase diagrams.

The target of the present diploma thesis is the study of the structure, the estimation of various physicochemical properties, and also the prediction of phase diagrams of aqueous solutions of surfactants through coarse-grained molecular dynamics simulations at the mesoscopic level. The surfactants that will be studied belong to the category of anionic surfactants, and specifically to the SDS (Sodium Dodecyl Sulfate) family.

To create initial coarse-grained configurations, the Martini forcefield is applied, in its two versions: its implicit solvent version, called Dry Martini, for the simulations at low concentrations, and its explicit solvent version, called Wet Martini, for higher concentrations. This model adopts a four to one mapping method, i.e., on the average four heavier than hydrogen atoms, along with the hydrogens attached to them, are lumped into a single interaction site (bead). This mapping drastically reduces the number of degrees of freedom of a system, which allows simulating over larger scales of time and length.

In the beginning, detailed individual simulation boxes representing the systems under study are constructed, using the software MAPS (Materials And Process Simulation), provided by Scienomics. The atomic representations are then mapped to the course-grained beads indicated by the forcefield. Molecular dynamics simulations follow to equilibrate the systems fully, the desired physicochemical properties are evaluated, the corresponding phase diagrams are constructed, and their dependence on the length of the hydrophobic tails is studied. Lastly, the results found in this study are evaluated using experimental data.

II. Θεωρητικό Μέρος

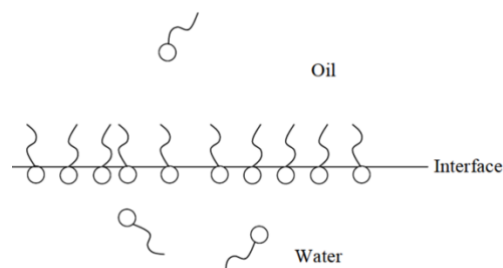
Εισαγωγή

Τα τασιενεργά ή επιφανειοδραστικές ουσίες είναι από τα πιο ευπροσάρμοστα προϊόντα της χημικής βιομηχανίας. Εμφανίζονται σε πολλά και διαφορετικά προϊόντα όπως τα λάδια του κινητήρα των αυτοκινήτων, τα φαρμακευτικά προϊόντα, τα απορρυπαντικά, τις ιλύες γεώτρησης που χρησιμοποιούνται στην αναζήτηση πετρελαίου και τους παράγοντες επίπλευσης που χρησιμοποιούνται στον εμπλουτισμό των μεταλλευμάτων. Τις τελευταίες δεκαετίες, μάλιστα, η χρήση των τασιενεργών έχει διευρυνθεί και σε τομείς υψηλής τεχνολογίας, όπως η ηλεκτρονική εκτύπωση, οι μαγνητικές καταγραφές, η βιοτεχνολογία, η μικρο-ηλεκτρονική και η έρευνα των ιών. Χρησιμοποιούνται επίσης για την απομόνωση πρωτεϊνών από λιπιδικές μεμβράνες. ^[1]



Εικόνα 1: Σχηματική απεικόνιση τασιενεργού.

Η ίδια η φύση έχει αρκετά τασιενεργά, τα οποία είναι συνήθως γνωστά ως πολικά λιπίδια και υπάρχουν άφθονα στους ζωντανούς οργανισμούς. Στα βιολογικά συστήματα οι επιφανειοδραστικές ουσίες χρησιμοποιούνται για τον ίδιο λόγο όπως και στη βιομηχανία: για να αντιμετωπίσουν προβλήματα διαλυτότητας, ως γαλακτωματοποιητές, ως μέσα διασποράς και για τροποποίηση επιφανειών. ^[2]



Εικόνα 2: Προσρόφηση των τασιενεργών στη διεπιφάνεια νερού-λαδιού^[3]

Άλλη μια χρήση τους είναι ως φορείς φαρμάκων, καθώς διευκολύνουν την διαλυτοποίησή τους στο νερό. Ένα χαρακτηριστικό των τασιενεργών είναι ότι είναι μόρια αμφίφιλα.

Αυτό σημαίνει ότι το μόριό τους αποτελείται από ένα υδρόφιλο τμήμα (κεφαλή) και από ένα υδρόφοβο (ουρά), όπως απεικονίζεται στην *Εικόνα 1*.

Έχουν την ιδιότητα να διατάσσονται στην διεπιφάνεια μεταξύ μιας φάσης λαδιού και μίας υδατικής φάσης. Η ουρά διατάσσεται προς το λάδι, ενώ η κεφαλή προς το νερό. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των αλληλεπιδράσεων (μη ευνοϊκών) μεταξύ νερού-λαδιού και συνεπώς τη μείωση της επιφανειακής τάσης (*Εικόνα 2*). Για το λόγο αυτό, άλλωστε, ονομάζονται τασιενεργά ή

επιφανειοδραστικές ουσίες. Όταν υπάρχουν σε χαμηλές συγκεντρώσεις σε ένα σύστημα, έχουν την ιδιότητα να προσροφούνται στις επιφάνειες ή διεπιφάνειες του συστήματος και να μειώνουν σε μεγάλο βαθμό τις ελεύθερες επιφανειακές ή διεπιφανειακές ενέργειες και την επιφανειακή τάση. Ο όρος διεπιφάνεια υποδεικνύει ένα όριο μεταξύ δύο μη αναμίξιμων φάσεων, ενώ ο όρος επιφάνεια σημαίνει μία διεπιφάνεια όπου η μία φάση είναι αέρια, συνήθως αέρας.

Η ελεύθερη ενέργεια διεπιφάνειας είναι το ελάχιστο απαιτούμενο έργο για τη δημιουργία αυτής της διεπιφάνειας. Η ελεύθερη ενέργεια διεπιφάνειας ανά μονάδα επιφάνειας είναι αυτό που μετρείται όταν προσδιορίζεται η διεπιφανειακή τάση μεταξύ των δύο φάσεων. Η διεπιφανειακή (ή επιφανειακή) τάση είναι επίσης ένα μέτρο διαφοράς της φύσης των δύο φάσεων που συνυπάρχουν στη διεπιφάνεια. Όσο μεγαλύτερη η διαφορά στη φύση των φάσεων, τόσο μεγαλύτερο το μέτρο της επιφανειακής τάσης. Μετρώντας την επιφανειακή τάση ενός υγρού, μετρείται η ελεύθερη ενέργεια της διεπιφάνειας ανά μονάδα επιφάνειας. Όταν η διεπιφάνεια μεγαλώνει, το ελάχιστο απαιτούμενο έργο για τη δημιουργία της πρόσθετης διεπιφάνειας είναι το γινόμενο της επιφανειακής τάσης, γ , και της αύξησης της επιφάνειας επαφής, Δ . Δηλαδή,

$$W_{\min} = \gamma * \Delta \quad (1)$$

Το τασιενεργό είναι δηλαδή μία ουσία που σε χαμηλές συγκεντρώσεις προσροφείται σε κάποιες ή όλες της διεπιφάνειες του συστήματος και μεταβάλλει δραστικά το απαιτούμενο έργο για την επέκταση αυτών των διεπιφανειών. [\[2\]](#)

1.1 Κατηγορίες Τασιενεργών

Υπάρχουν δύο βασικές κατηγορίες τασιενεργών: τα ιοντικά και τα μη ιοντικά. Στα ιοντικά η πολική κεφαλή είναι φορτισμένη, είτε θετικά, όπως για παράδειγμα στο $\text{RNH}_3^+ \text{Cl}^-$, οπότε ονομάζονται κατιοντικά, είτε αρνητικά, για παράδειγμα στο $\text{RCOO}^- \text{Na}^+$, οπότε ονομάζονται ανιοντικά. Υπάρχει περίπτωση, βέβαια, η κεφαλή να είναι και θετικά αλλά και αρνητικά φορτισμένη, όπως για παράδειγμα στα φωσφολιπίδια, οπότε ονομάζονται επαμφοτερίζοντα. Στα μη ιοντικά, η κεφαλή δεν εμφανίζει φορτίο λόγω της ύπαρξης οξυγόνων με δύο ελεύθερες μονάδες συγγένειας. [\[1\]](#)

Οι περισσότερες φυσικές επιφάνειες είναι αρνητικά φορτισμένες. Για να γίνει μία επιφάνεια υδροφοβική (να απωθεί το νερό) με τη χρήση ενός τασιενεργού, αυτό που θα επιλεγεί θα πρέπει να

είναι κατιοντικό. Αυτό το είδος τασιενεργού θα απορριφθεί στην επιφάνεια με την υδροφιλική του κεφαλή προς την αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια, ενώ το υδρόφοβο του τμήμα (η ουρά) θα βρίσκεται μακριά από την επιφάνεια, κάνοντάς την υδροφοβική. Από την άλλη, εάν η επιφάνεια πρέπει να γίνει υδροφιλική, θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί ανιοντικό τασιενεργό. ^[4]

Όπως αναφέρθηκε τα τασιενεργά χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες: τα ιοντικά και τα μη-ιοντικά. Τα ιοντικά διακρίνονται σε κατιοντικά, ανιοντικά και τα επαμφοτερίζοντα.

1.1.1 Μη ιοντικά τασιενεργά

Τα μη-ιοντικά τασιενεργά δεν διαχωρίζονται σε ιόντα υπό παρουσία νερού. Κατά συνέπεια, είναι λιγότερο ευαίσθητα σε ηλεκτρολύτες και σε αλλαγές του pH. Σε αντίθεση με τα ιοντικά, τα μη-ιοντικά δεν προσροφούνται σε φορτισμένες επιφάνειες. Το υδρόφιλο μέρος τους αποτελείται συνήθως από μία αλυσίδα πολυαιθυλενοξειδίου και πολυπροπυλενοξειδίου. Το μήκος της υδροφιλικής αλυσίδας μπορεί να ποικίλλει ώστε να τροποποιείται η υδρο-λιποφιλική ισορροπία (Hydrophile-Lipophile Balance, HBL). Η ιδιότητα αυτή εκφράζει την αναλογία υδρόφιλων (πολικών) ομάδων και λιπόφιλων (μη πολικών) ομάδων σε ένα μόριο.

Η ιδιότητα αυτή, μάλιστα, επηρεάζει την διεπιφανειακή συμπεριφορά και τη σταθεροποίηση των γαλακτωμάτων. ^[5]

Τα πιο σημαντικά μη-ιοντικά τασιενεργά είναι τα αιθοξυλικά, τα οποία τυπικά, είναι προϊόντα συμπύκνωσης υδρόφοβων αλκοολών, φαινολών, μερκαπτανών (θειόλες), αμινών, καρβοξυλικών οξέων ή καρβαμιδίων με αιθέρες.

Τα μη ιοντικά τασιενεργά είναι άχρωμες ενώσεις, αλλά συνήθως μπορεί να έχουν ένα κιτρινωπό ή καφετί χρώμα, ανάλογα με τον τρόπο παρασκευής τους. Τα τασιενεργά με χαμηλό μοριακό βάρος είναι υγρά και όσο αυτό αυξάνεται, τα προϊόντα έχουν μορφή πάστας. Τα μη-ιοντικά τασιενεργά είναι λιγότερο ευαίσθητα στη σκληρότητα του νερού από ό,τι τα ανιοντικά τασιενεργά. Τα υδατικά τους διαλύματα εμφανίζουν αφρισμό λιγότερο έντονο από ό,τι τα ανιοντικά. ^[6]

Τα μη-ιοντικά τασιενεργά παίζουν σημαντικό ρόλο στην κυτταρική βιολογία, καθώς είναι ήπια και δεν διακόπτουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ πρωτεϊνών, παρέχοντας παράλληλα τη δυνατότητα διάλυσης μη πολικών ενώσεων, π.χ. μεμβρανών διπλοστιβάδας. Αυτό τα καθιστά κατάλληλα για τη διάσπαση κυτταρικών μεμβρανών, μία διαδικασία που ονομάζεται λύση του κυττάρου. Χρησιμοποιούνται επίσης

ως φορείς φαρμάκων, διότι σχηματίζουν περισσότερο σταθερά διαλύματα μικκυλίων. Αυτό οφείλεται στην αντοχή τους σε μεταβολές pH και στη συμβατότητα με άλλα τασιενεργά. ^[6]

Οι αλκυλοφαινυλαιθέρες της πολυ(αιθυλενογλυκόλης) είναι από τις πιο κοινές ομάδες μη-ιοντικών τασιενεργών. Ένα από τα πιο εξέχοντα μέλη αυτής της οικογένειας τασιενεργών είναι η σειρά Triton, η οποία είναι μία ουρά πολικής ολιγο(αιθυλενογλυκόλης) συνδεδεμένη με μια αλκυλοφαινόλη που δρα ως υδρόφοβη κεφαλή. Ο αριθμός που ακολουθεί μετά από το όνομα υποδεικνύει το μέγεθος της πολικής ουράς.

Εκτός από την ομάδα που αναφέρθηκε, οι αλκυλαιθέρες πολυ(αιθυλενογλυκόλης) χρησιμοποιούνται συχνά ως μη ιοντικά τασιενεργά. Αποτελούνται από μία αλυσίδα πολυ(αιθυλενογλυκόλης) με ποικίλα μήκη στα οποία συνδέεται αλυσίδα αλειφατικού υδρογονάνθρακα (συχνά n-δωδεκύλιο). ^[7]

1.1.2 Ιοντικά Τασιενεργά: Κατιοντικά

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα τασιενεργά των οποίων η πολική κεφαλή είναι θετικά φορτισμένη, π.χ $\text{RHN}_3^+\text{Cl}^-$ ή $\text{RN}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$. Όπως προαναφέρθηκε, οι περισσότερες φυσικές επιφάνειες είναι αρνητικά φορτισμένες, οπότε, αν η επιφάνεια επιθυμείται να είναι υδρόφοβη, θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί κάποιο κατιοντικό τασιενεργό. Ένα από τα κυριότερα πλεονεκτήματα των κατιοντικών είναι η συμβατότητά τους με τα μη ιοντικά και τα επαμφοτερίζοντα τασιενεργά. Το θετικά φορτισμένο τμήμα των τασιενεργών προσροφείται έντονα στις περισσότερες στερεές επιφάνειες (οι οποίες είναι αρνητικά φορτισμένες), και μπορεί να προσδώσει ορισμένα ειδικά χαρακτηριστικά στο υπόστρωμα. Η προσρόφησή τους διευκολύνει και τη δημιουργία γαλακτωμάτων που «διαλύονται» σε επαφή με αρνητικά φορτισμένα υποστρώματα, επιτρέποντας την εναπόθεση της ενεργής φάσης στο υπόστρωμα.

Γενικά, τα περισσότερα είδη κατιοντικών τασιενεργών δεν είναι συμβατά με τα ανιοντικά (εξαιρέση αποτελούν τα αμινοξείδια). Είναι επίσης πιο ακριβά σε σχέση με τα ανιοντικά και τα μη ιοντικά και παρουσιάζουν χαμηλή απορρυπαντικότητα.

Από τις πιο γνωστές ομάδες κατιοντικών είναι εκείνη των αμινών μακράς αλυσίδας καθώς και των αλάτων τους, RNH_3^+X^- . Είναι κυρίως αμίνες που προέρχονται από ζωικά και φυτικά λιπαρά οξέα. Προσροφούνται έντονα στις περισσότερες επιφάνειες. Είναι αρκετά ευδιάλυτα και σταθερά σε ισχυρά όξινα διαλύματα. Είναι επίσης ευαίσθητα σε αλλαγές του pH. Χάνουν επίσης το φορτίο τους και γίνονται αδιάλυτα στο νερό, όταν το pH ξεπεράσει την τιμή 7. Χρησιμοποιούνται ως

γαλακτωματοποιητές σε pH χαμηλότερα του 7 και ως αναστολείς διάβρωσης σε μεταλλικές επιφάνειες, για την προστασία τους από νερό, άλατα και οξέα. Μια εξίσου σημαντική ομάδα κατιοντικών τασιενεργών είναι εκείνη των αλκυλιωμένων διαμινών και πολυαμινών και των αλάτων τους. Η κατηγορία αυτή έχει ιδιότητες και χρήσεις παρόμοιες με της προηγούμενης ομάδας. Τα προϊόντα με χημικό τύπο $(RCONHCH_2 - CH_2)_2NH$ χρησιμοποιούνται ως προσκολλητικά μέσα για ασφαλική επίστρωση υγρών επιφανειών σε δρόμους. Ίσως η πιο γνωστή ομάδα κατιοντικών είναι εκείνη των αλάτων τεταρτοταγούς αμμωνίου, με πιο γνωστό τασιενεργό το CTAB (cetyl trimethylammonium bromide ή centrimonium bromide). Το ηλεκτρικό φορτίο των τασιενεργών αυτών δεν επηρεάζεται από αλλαγές στο pH και παραμένει θετικό είτε βρίσκονται σε όξινο, βασικό ή ουδέτερο μέσο. Δεδομένου ότι η διαλυτότητα στο νερό διατηρείται ίδια σε όλα τα pH, διευκολύνεται η απομάκρυνσή τους από τις επιφάνειες στις οποίες προσροφούνται. Αυτό μπορεί να είναι είτε θετικό είτε μειονέκτημα. Τα χλωρίδια της οικογένειας αυτής $(RN^+(CH_3)_3Cl^-)$ χρησιμοποιούνται ως αναστολείς μεταφοράς χρωστικών ουσιών σε μαλακτικά ρούχων κατά τη διάρκεια πλύσης. Χρησιμοποιούνται επίσης ως γαλακτωματοποιητές για όξινα γαλακτώματα. Αποτελούν, εξ άλλου, πολύ αποτελεσματικά μικροβιοκτόνα για βιομηχανική χρήση. Η οικογένεια των αλογονιδίων N-βενζυλ-N-αλκυλδιμεθυλαμμωνίου $(RN^+(CH_2C_6H_5)(CH_3)_2Cl^-)$ χρησιμοποιούνται ως μικροβιοκτόνα και απολυμαντικά. Είναι συμβατά με αλκαλικά ανόργανα άλατα και μη ιοντικά και χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με αυτά ως απορρυπαντικά και απολυμαντικά σε δημόσιους χώρους. Χρησιμοποιούνται επίσης ως μαλακτικά μαλλιών, καθώς μπορούν και προσροφούνται στα μαλλιά, προσδίδοντας απαλότητα. Άλλες ομάδες κατιοντικών τασιενεργών είναι εκείνη των πολυοξυαιθυλενοποιημένων αμινών μακράς αλυσίδας (POE), $RN[(CH_2CH_2O)_xH]_2$, των τεταρτοταγών POE αμινών μακράς αλυσίδας και των αμιδοξειδίων, $RN^+(CH_3)_2O^-$, αλλά δε θα γίνει λεπτομερής ανάλυση. ¹⁴¹

1.1.3 Ιοντικά Τασιενεργά : Ανιοντικά

Η μεγαλύτερη κατηγορία τασιενεργών γενικής χρήσης είναι εκείνη των ανιοντικών. Κύριο χαρακτηριστικό των τασιενεργών αυτών είναι το αρνητικό φορτίο που διαθέτει η πολική κεφαλή τους, για παράδειγμα $RCOO^-Na^+$ (σαπούνι). Οι σημαντικότερες κατηγορίες των τασιενεργών αυτών είναι εκείνες των καρβοξυλικών αλάτων των αλκαλίων (ή σαπώνων), των θεικών, των σουλφονικών και σε μικρότερο βαθμό φωσφορικών αλάτων. Τα σαπούνια προέρχονται από ζωικά και φυτικά λίπη και ήταν τα μόνα τασιενεργά διαθέσιμα στο ανθρώπινο είδος για χιλιάδες χρόνια. Οι ακριβείς ιδιότητες των καρβοξυλικών σαπουνιών βασίζεται στην προέλευσή τους. Τα λιπαρά οξέα (που προέρχονται από

ζωικά λίπη), για παράδειγμα, αποτελούνται συνήθως από ελαϊκό οξύ (oleic acid), παλμιτικό οξύ (palmitic acid) και στεατικό οξύ (stearic acid). Ένα από τα κύρια μειονεκτήματα αυτής της κατηγορίας είναι η ευαισθησία τους σε υψηλές συγκεντρώσεις αλάτων, σε χαμηλό pH και σε χαμηλές θερμοκρασίες. Τα χαρακτηριστικά επιφανειακής προσρόφησης τους τα καθιστούν δύσκολα στο ξέπλυμα, αφήνοντας μια ανεπιθύμητη αίσθηση στο δέρμα ή στα ρούχα που προκαλεί φαγούρα.

Η ανάπτυξη των συνθετικών τασιενεργών ξεκίνησε όταν έγιναν αντιληπτές οι αδυναμίες των κλασικών σαπουνιών σε αρκετές σύγχρονες βιομηχανικές διεργασίες που απαιτούν επιφανειοδραστικές ιδιότητες. Αυτές οι ίδιες σύγχρονες διεργασίες, ειδικά στον τομέα της οργανικής σύνθεσης, κατέστησαν δυνατή και πρακτική την παραγωγή καλύτερων εναλλακτικών λύσεων σε βιομηχανική κλίμακα.

Μία από τις ομάδες συνθετικών τασιενεργών είναι εκείνη των θειικών εστέρων. Όπως είναι φυσικό, τα τασιενεργά της οικογένειας αυτής διαθέτουν μία ομάδα εστέρα θειικού οξέος, η οποία δρα ως μέσο διαλυτοποίησης. Συνήθως έχει γενικό τύπο $RSO_3^-M^+$. Το πιο γνωστό τασιενεργό αυτής της κατηγορίας είναι το SDS (Sodium Dodecyl Sulfate), το οποίο θα μελετηθεί εκτενώς στην παρούσα μελέτη.

Αποτελείται από μια ανθρακική αλυσίδα 12 ατόμων άνθρακα που συνδέονται με ομοιοπολικό δεσμό με την θειούχα ομάδα. Τα τασιενεργά της κατηγορίας αυτής έχουν αποκτήσει μεγάλη τεχνική σημασία, καθώς έχουν καλή διαλυτότητα στο νερό και χημική σταθερότητα. Επίσης, έχουν σχετικά εύκολη παραγωγή με χαμηλό εμπορικό κόστος παραγωγής και αποτελούνται από πρώτες ύλες που είναι άμεσα διαθέσιμες από γεωργικές πηγές και πηγές πετρελαίου.

Άλλη κατηγορία αποτελούν τα άλατα σουλφονικού οξέος, τα οποία είναι χημικά παρόμοια με τους θειικούς εστέρες. Τα τασιενεργά τους διαφέρουν τόσο στις ιδιότητες όσο και στη χημική σταθερότητα, αλλά δε θα γίνει εκτενής αναφορά. ^[8]

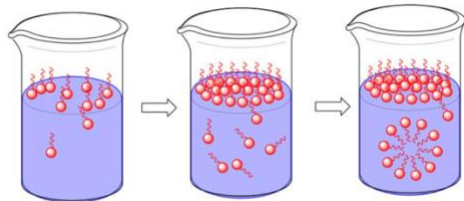
1.1.4 Ιοντικά Τασιενεργά : Επαμφοτερίζοντα

Κύριο χαρακτηριστικό των επαμφοτερίζοντων τασιενεργών μορίων είναι η ταυτόχρονη παρουσία και θετικού και αρνητικού φορτίου στο υδρόφιλο τμήμα του μορίου. Εφόσον διαθέτουν και θετικό και αρνητικό φορτίο, μπορούν να προσροφηθούν τόσο σε αρνητικά όσο και σε θετικά φορτισμένες επιφάνειες, χωρίς να μεταβάλλουν το φορτίο της επιφάνειας σημαντικά, και χωρίς να δημιουργούν υδρόφοβο φιλμ. Το κύριο πλεονέκτημα των τασιενεργών αυτών είναι η συμβατότητα με όλα τα υπόλοιπα ήδη τασιενεργών. Τα επαμφοτερίζοντα τασιενεργά που είναι ευαίσθητα στο pH αποτελούν μία από τις σημαντικότερες ομάδες της κατηγορίας αυτή. Πρόκειται για αμφολυτικές ενώσεις, που

μπορεί να παρουσιάσουν ιδιότητες ανιοντικών σε υψηλά pH και κατιοντικών σε χαμηλά pH. Κοντά στα ισοηλεκτρικά σημεία τους υπάρχουν κυρίως ως επαμφοτερίζοντα και εμφανίζουν ελάχιστη διαλυτότητα στο νερό, ελάχιστο αφρισμό, διαβροχή και απορροπαντικότητα. Αντίθετα υπάρχουν επαμφοτερίζοντα τασιενεργά που διατηρούν τα φορτία τους ανεξάρτητα από το pH στο οποίο βρίσκονται. ^[4]

1.2 Κρίσιμη Συγκέντρωση Μικκυλοποίησης

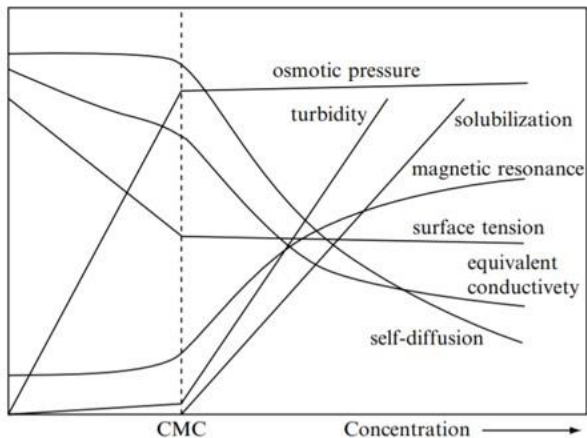
Εκτός από την βασική ιδιότητα των τασιενεργών να προσροφούνται σε διεπιφάνειες, μία εξίσου σημαντική ιδιότητα τους είναι ο σχηματισμός μικκυλίων. Ένα μικκύλιο είναι ένα συσσωμάτωμα μορίων μεγέθους κολλοειδούς που σχηματίζεται στη λεγόμενη *κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλοποίησης*. Το φαινόμενο της μικκυλοποίησης είναι αρκετά σημαντικό, διότι ένα μεγάλο μέρος διεπιφανειακών φαινομένων, όπως η ικανότητα καθαρισμού και η διαλυτοποίηση, εξαρτώνται από αυτό. Εκτός αυτού, το φαινόμενο αυτό επηρεάζει και άλλα διεπιφανειακά φαινόμενα, όπως η μείωση της επιφανειακής τάσης, το οποίο δεν έχει να κάνει άμεσα με μικκύλια. Τα μικκύλια έχουν γίνει επίκεντρο μελέτης καθώς



Εικόνα 3: Σχηματισμός μικκυλίων σε υδατικό διάλυμα ^[10]

έχουν καταλυτικές ιδιότητες σε οργανικές αντιδράσεις αλλά προσομοιάζουν με τις βιολογικές μεμβράνες και τις σφαιρικές πρωτεΐνες. ^[9] Τα μικκύλια σχηματίζονται πάνω από την κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλοποίησης (critical micelle concentration, CMC). Πειραματικά, το CMC προσδιορίζεται παρατηρώντας έντονη μεταβολή σε φυσικές ιδιότητες του διαλύματος. ^[4]

Για παράδειγμα στην *Εικόνα 4* παρουσιάζονται ορισμένες φυσικοχημικές ιδιότητες των τασιενεργών και η συμπεριφορά τους συναρτήσει της συγκέντρωσης. Παρατηρείται απότομη μεταβολή στο σημείο που αντιστοιχεί στην κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλοποίησης.



Εικόνα 4: Διάγραμμα ιδιοτήτων τασιενεργών συναρτήσει συγκέντρωσης [1]

Η μικκυλοποίηση είναι ένα αρκετά σημαντικό φαινόμενο, καθώς τα τασιενεργά μόρια συμπεριφέρονται διαφορετικά υπό μορφή μικκυλίων σε σχέση με τα ελεύθερα τασιενεργά. Η μείωση της επιφανειακής τάσης και δυναμικά φαινόμενα, όπως ο αφρισμός και η διαβροχή, διέπονται από τη συγκέντρωση των ελεύθερων μονομερών στο διάλυμα. Τα μικκύλια μπορούν να θεωρηθούν και ως ένα ντεπόζιτο για τα ελεύθερα τασιενεργά. Η ανταλλαγή τασιενεργών μορίων μεταξύ των μικκυλίων και του μαζικού διαλύματος είναι γρήγορη, με χρόνο παραμονής στα μικκύλια χαμηλότερο από μερικά χιλιοστά του δευτερολέπτου.

Σε ένα μικκύλιο, η υδροφοβική ουρά του τασιενεργού βρίσκεται στο εσωτερικό και η πολική ομάδα της κεφαλής κατευθύνεται προς το διαλύτη. Το μικκύλιο, επομένως, είναι ένα πολικό συσσωμάτωμα με υψηλή διαλυτότητα στο νερό. Όταν ένα τασιενεργό προσροφείται σε μια υδροφοβική επιφάνεια από υδατικό διάλυμα, προσανατολίζει την υδρόφοβη ουρά του προς την επιφάνεια και εκθέτει την πολική ομάδα της κεφαλής του στο νερό. Η επιφάνεια, ως εκ τούτου, γίνεται υδροφιλική και η επιφανειακή τάση μεταξύ νερού και επιφάνειας μειώνεται. [2]

1.3 Επιφανειακή Τάση

Επιφανειακή τάση, γ , είναι η τάση των υγρών επιφανειών να συρρικνώνονται στην ελάχιστη δυνατή επιφάνεια. Είναι αυτή που επιτρέπει σε αντικείμενα πυκνότερα του νερού, όπως τα έντομα, να επιπλέουν και να «γλιστρούν» στην επιφάνεια του νερού, χωρίς να βυθίζονται πλήρως. Δύο είναι οι βασικοί μηχανισμοί που λαμβάνουν μέρος. Ο πρώτος είναι μια εσωτερική δύναμη που ασκείται στα μόρια της επιφάνειας και προκαλεί συστολή του νερού και ο δεύτερος είναι μια επαπτόμενη δύναμη παράλληλη στην επιφάνεια του υγρού. Η επαπτόμενη δύναμη αυτή (ανά μονάδα μήκους) καλείται επιφανειακή τάση. Λόγω της σχετικά υψηλής έλξης των μορίων νερού μεταξύ τους, το νερό έχει υψηλότερη επιφανειακή τάση σε σχέση με τα περισσότερα υγρά (περίπου 72.8 mN/m). Η επιφανειακή τάση παίζει σημαντικό ρόλο και στο φαινόμενο της τριχοειδούς αναρρίχησης.

Λόγω των συνεκτικών δυνάμεων, ένα μόριο «τραβιέται» εξίσου σε κάθε κατεύθυνση από γειτονικά μόρια, με αποτέλεσμα η συνισταμένη δύναμη να είναι μηδέν. Τα μόρια που βρίσκονται στην επιφάνεια δεν περιβάλλονται από τον ίδιο αριθμό μορίων σε όλες τις πλευρές τους και συνεπώς «τραβιούνται» προς το εσωτερικό του υγρού. Αυτό δημιουργεί μια εσωτερική πίεση και αναγκάζει τις υγρές επιφάνειες να συστέλλονται στο ελάχιστο εμβαδόν τους. Υπάρχει επίσης και μία τάση παράλληλη στη διεπιφάνεια υγρού-αερίου, η οποία θα αντισταθεί σε μια εξωτερική δύναμη, λόγω της συνεκτικότητας των μορίων νερού.

Με την προσθήκη διάφορων ουσιών στο νερό, η επιφανειακή τάση μεταβάλλεται, και συνήθως μειώνεται καθώς υπάρχει εξασθένιση των δυνάμεων μεταξύ των μορίων. Τα τασιενεργά ή επιφανειοδραστικές ουσίες, καθώς προστίθενται στο νερό, κατευθύνονται προς την επιφάνεια και προσανατολίζονται με το υδρόφιλο τμήμα στο νερό και το υδρόφοβο (υδρογονανθρακική αλυσίδα) διαφεύγει προς την αέρια φάση με αποτέλεσμα την δημιουργία αυξημένης συγκέντρωσης στην επιφάνεια που ονομάζεται επιφανειακή περίσσεια.



Εικόνα 5: Αναπαράσταση επιφανειακής τάσης

Η επιφανειακή τάση ενός υγρού είναι η δύναμη προς την μονάδα μήκους. Στην *Εικόνα 5*, το παραλληλόγραμμο αποτελείται από τρεις μαύρες πλευρές οι οποίες είναι σταθερές, και τη μεταβλητή μπλε πλευρά η οποία μπορεί να μετακινηθεί προς τα δεξιά. Η επιφανειακή τάση θα τραβήξει την μπλε μπάρα προς τα αριστερά. Η δύναμη F που απαιτείται για τη διατήρηση της μεταβλητής μπάρας είναι ανάλογη του μήκους L της αμετάβλητης πλευράς. Το κλάσμα F/L εξαρτάται από τις ιδιότητες του υγρού (σύσταση, θερμοκρασία) και όχι από τη γεωμετρία του. Δηλαδή,

$$\gamma = \frac{1}{2} \frac{F}{L} \quad (2)$$

Το $\frac{1}{2}$ χρησιμοποιείται καθώς το φιλμ έχει δύο επιφάνειες, η κάθε μία από τις οποίες συμβάλλει εξίσου στη δύναμη. Οι μονάδες επιφανειακής τάσης είναι N/m ή mN/m. [\[12\]](#)

Πειραματικά, η επιφανειακή τάση μετρείται με τασίμετρα. Υπάρχουν διαφόρων ειδών τασίμετρα, όπως δυναμικά τασίμετρα και οπτικά τασίμετρα. Τα δυναμικά τασίμετρα βασίζονται στη μέτρηση των δυνάμεων που ασκούνται σε έναν καθητήρα που βρίσκεται τοποθετημένος στη διεπιφάνεια υγρού-αερίου ή υγρού-υγρού. Ο ανιχνευτής συνδέεται με μια πολύ ευαίσθητη ζυγαριά και η υγρή διεπιφάνεια έρχεται σε επαφή με τον ανιχνευτή. Οι δυνάμεις που μετρούνται από τον ζυγό καθώς ο ανιχνευτής αλληλοεπιδρά με την επιφάνεια του υγρού, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό της επιφανειακής τάσης.

Τα οπτικά τασίμετρα ή γωνιόμετρα χρησιμοποιούν μεθόδους για την δημιουργία μιας κρεμάμενης σταγόνας υγρού. Αφού παραχθεί μια σταγόνα συλλαμβάνεται χρησιμοποιώντας μια κάμερα CCD. Η κάμερα CCD είναι μια ηλεκτρική συσκευή που μετατρέπει το εισαγόμενο φως σε ηλεκτρικό σήμα. Στη συνέχεια, εξάγεται το προφίλ της επιφάνειας της σταγόνας και εξελιγμένα λογισμικά προσαρμόζουν θεωρητικές εξισώσεις (συγκεκριμένα την εξίσωση Young-Laplace) στο πειραματικό προφίλ. Τέλος, η επιφανειακή τάση υπολογίζεται από ορισμένες προσαρμοσμένες παραμέτρους. [\[12\]](#)

1.4 Θερμοδυναμική Σχηματισμού Μικκυλίων

Η αλληλεπίδραση μεταξύ των υδρόφοβων τμημάτων των τασιενεργών, μπορεί να θεωρηθεί ως η κινητήριος δύναμη της μικκυλοποίησης. Το υδρόφοβο τμήμα του τασιενεργού ωθείται προς την κατεύθυνση που δεν υπάρχει υδατικό μέσο, ώστε να αποφευχθεί, όσο το δυνατό περισσότερο, η επαφή της αλυσίδας αυτής με το νερό. Λόγω του φαινομένου αυτού, σχηματίζονται και τα μικκύλια. Τα μικκύλια μπορούν να δημιουργηθούν αυθόρμητα καθώς η ελεύθερη ενέργεια Gibbs έχει αρνητική τιμή ($\Delta G_{mic}^o = \Delta H - T\Delta S < 0$). Η αρνητική τιμή αυτή, δεν οφείλεται στην διαφορά ενθαλπίας η οποία είναι αμελητέα, αλλά στην διαφορά στην εντροπία.

Η μεταφορά των υδρόφοβων αλυσίδων του τασιενεργού από την επιφάνεια του νερού προς το εσωτερικό του μικκυλίου, διαταράσσει την δομή του νερού και συνεπώς αυξάνεται η εντροπία του συστήματος. Προκειμένου λοιπόν να προσαρμοστεί η υδρόφοβη ουρά του τασιενεργού, η δομή του νερού πρέπει να παραμορφωθεί. Αυτό συμβαίνει διότι ένας μη πολικός υδρογονάνθρακας (από τον οποίο αποτελείται η υδρόφοβη αλυσίδα), δεν μπορεί να σχηματίσει δεσμούς υδρογόνου με το νερό, επομένως τα μόρια νερού που βρίσκονται γύρω από της υδρόφοβες αλυσίδες είναι πιο οργανωμένα, κάτι που είναι εντροπικά μη επιθυμητό. Όταν όμως, οι υδρόφοβες αλυσίδες είναι διατεταγμένες προς το εσωτερικό των μικκυλίων, η δομή του νερού αποκαθίσταται σε μεγάλο βαθμό οδηγώντας σε αύξηση της εντροπίας. Έτσι η μικκυλοποίηση είναι μια διαδικασία που βασίζεται στην εντροπία και επιδιώκει να ελαχιστοποιήσει την ελεύθερη ενέργεια του συστήματος, ελαχιστοποιώντας τη διεπαφή μεταξύ υδρόφοβων αλυσίδων και μορίων νερού. Η συσσωμάτωση όμως των τασιενεργών είναι ένα φαινόμενο το οποίο δεν ωφελείται εντροπικά. Αυτό όμως ξεπερνάται από ένα κέρδος στην εντροπία λόγω της απελευθέρωσης των υδρόφιλών κεφαλών γύρω από τις υδρόφοβες ουρές. Αυτό το φαινόμενο είναι γνωστό ως υδροφοβικό φαινόμενο. [\[13\]](#)

Γενικά, για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του CMC, η απώλεια εντροπίας λόγω συσσωμάτωσης μορίων τασιενεργών είναι μικρότερη σε σχέση με το κέρδος σε εντροπία λόγω της «απελευθέρωσης» των μορίων νερού που είχαν «παγιδευτεί» σχηματίζοντας έναν κλωβό γύρω από τις υδρόφοβες ουρές.

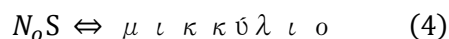
Θερμοδυναμικά το υδρόφοβο φαινόμενο χαρακτηρίζεται από θετική τιμή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ($\Delta G > 0$). Το φαινόμενο αυτό εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, τόσο η εντροπία όσο και η ενθαλπία της μεταφοράς της ουσίας στο νερό, αυξάνονται. Αυτό συμβαίνει λόγω της έντονης αλλαγής στη θερμοχωρητικότητα,

$$\Delta C_p = \frac{\partial \Delta H}{\partial T} = T \frac{\partial \Delta S}{\partial T} \quad (3)$$

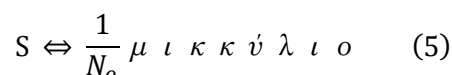
Η υδροφοβικότητα είναι εντροπική σε χαμηλές θερμοκρασίες και ενθαλπική σε υψηλές.

Ο καθορισμός των θερμοδυναμικών παραμέτρων μικκυλοποίησης παίζει μεγάλο ρόλο την κατανόηση των παραγόντων (δομικών και περιβαλλοντικών) που επηρεάζουν το CMC. Με τον όρο θερμοδυναμικοί παράγοντες εννοούνται οι ΔG_{mic} , ΔH_{mic} και ΔS_{mic} . Ξεκινώντας με μόρια τασιενεργών παρעυρισκόμενα σε ένα διάλυμα, τα οποία τελικά θα σχηματίσουν μικκύλια, αναζητείται η μεταβολή της τυπικής ελεύθερης ενέργειας Gibbs, ΔG_{mic} . Με τον όρο τυπική ελεύθερη ενέργεια εννοείται η ελεύθερη ενέργεια που ορίζεται σε συνθήκες STP, δηλαδή σε θερμοκρασία 298K και πίεση 1atm.

Θεωρώντας την ύπαρξη N_o ελεύθερων μορίων τασιενεργών S, τα οποία σχηματίζουν ένα μικκύλιο,



ή



Η αντίδραση αυτή έχει σταθερά ισορροπίας,

$$K_{eq} = \frac{a_{\frac{1}{N_o} \mu \iota \kappa \kappa \upsilon \lambda \iota \omicron}}{a_s} \quad (6)$$

Όπου a , η ενεργότητα των προϊόντων και των αντιδρώντων

Θεωρώντας ιδανικό διάλυμα, η (6) μπορεί να γραφεί ως κλάσμα συγκεντρώσεων, δηλαδή,

$$K_{eq} = \frac{[\mu \iota \kappa \kappa \upsilon \lambda \iota \omicron]_{eq}^{\frac{1}{N_o}}}{[S]_{eq}} \quad (7)$$

Η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια είναι ίση με,

$$\Delta G_{mic}^o = -RT \ln K_{eq} \quad (8)$$

Αντικαθιστώντας,

$$\Delta G_{\text{mic}}^{\circ} = -RT \ln \left(\frac{[\text{μικκύλιο}]_{\text{eq}}^{\frac{1}{N_o}}}{[S]_{\text{eq}}} \right) \quad (9)$$

ή

$$\Delta G_{\text{mic}}^{\circ} = -RT \ln \left[\frac{1}{N_o} \ln[\text{μικκύλιο}]_{\text{eq}} - \ln[S]_{\text{eq}} \right] \quad (10)$$

Είναι εμφανές ότι η συγκέντρωση των μικκυλίων θα είναι αρκετά μικρότερη από τη συγκέντρωση των τασιενεργών μορίων, καθώς χρειάζονται πολλά τασιενεργά για τη δημιουργία ενός μικκυλίου. Εκτός αυτού, ο όρος $\ln[\text{μικκύλιο}]_{\text{eq}}$ είναι διαιρεμένος με τον αριθμό συσσωμάτωσης, οποίος είναι συχνά μεγαλύτερος του 10. Οπότε μπορεί να παραλειφθεί.

Συνεπώς ,

$$\Delta G_{\text{mic}}^{\circ} = -RT[-\ln[S]_{\text{eq}}] \quad (11)$$

όπου, η συγκέντρωση των τασιενεργών στην ισορροπία είναι ουσιαστικά το CMC,

$$[S]_{\text{eq}} = CMC$$

Τελικά,

$$\Delta G_{\text{mic}}^{\circ} = RT \ln CMC \quad (12)$$

Εάν δεν θεωρηθεί ιδανική συμπεριφορά στον όρο $\ln CMC$ θα έπρεπε να προστεθεί και η ενεργότητα.

Η εξίσωση (12) ισχύει μόνο για τα μη ιοντικά τασιενεργά.

Για τα ιοντικά τασιενεργά, η μεταβολή $\Delta G_{\text{mic}}^{\circ}$ μπορεί να υπολογιστεί λαμβάνοντας υπόψιν το βαθμό δέσμευσης του ανιόντος στο μικκύλιο, $1 - \beta$. Έτσι,

$$\Delta G_{\text{mic}}^{\circ} = RT[1 + (1 - \beta)] \ln CMC = RT(2 - \beta) \ln CMC \quad (13)$$

Όπου β , ο βαθμός ιοντισμού του τασιενεργού, ο οποίος έχει υπολογισθεί από τις κλίσεις της ειδικής αγωγιμότητας συναρτήσει της συγκέντρωσης.

Από τον ορισμό της ενέργειας του Gibbs ισχύει,

$$\Delta G_{\text{mic}}^{\circ} = \Delta H_{\text{mic}}^{\circ} - T\Delta S_{\text{mic}}^{\circ} \quad (14)$$

Και

$$\frac{d(\Delta G_{\text{mic}}^{\circ})}{dT} = -\Delta S_{\text{mic}}^{\circ} \quad (15)$$

εάν $\Delta H_{\text{mic}}^{\circ}$ είναι σταθερό στο θερμοκρασιακό εύρος που εξετάζεται.

Εναλλακτικά, [\[4\]](#)

$$\frac{T^2 d\left(\frac{\Delta G_{\text{mic}}^{\circ}}{T}\right)}{dT} = -\Delta H_{\text{mic}}^{\circ} \quad (16)$$

1.4 Πιο πιθανός αριθμός συσσωμάτωσης – Peak Aggregation number

Ο πιο πιθανός αριθμός συσσωμάτωσης δίνει μια αντιπροσωπευτική περιγραφή του αριθμού των τασιενεργών που υπάρχουν σε ένα μικκύλιο σε συγκέντρωση μεγαλύτερη του CMC. Ο αριθμός συσσωμάτωσης, N_{agg} , σχετίζεται με το μέγεθος του μικκυλίου. Ο αριθμός των τασιενεργών μορίων σε ένα μικκύλιο αυξάνει καθώς αυξάνεται το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας της υδρόφοβης ομάδας. [\[14\]](#)

Σχηματικά, ο N_{agg} παρουσιάζεται στην *Εικόνα 6*. Διέπεται από μια συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας και όπως είναι αντιληπτό η κατανομή έχει περίπου μορφή Gauss. Ο Peak Aggregation Number αντιστοιχεί στο μέγιστο της κατανομής, όπως έχει σημειωθεί και στην *Εικόνα 6*.

Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την πειραματική εύρεση του aggregation number βασίζονται σε μέτρηση των συντελεστών αυτοδιάχυσης NMR [\[15\]](#), σε σκέδαση νετρονίων μικρής γωνίας (small-angle neutron scattering, SANS [\[16\]](#), [\[17\]](#), [\[18\]](#)), σε μετρήσεις του σημείου πήξης και της τάσης ατμών [\[19\]](#) και σε χρήση ανιχνευτών φθορισμού [\[20\]](#)

Από γεωμετρική σκοπιά ο N_{agg} θα πρέπει να αυξάνεται ισχυρά με την αύξηση της υδροφοβικής αλυσίδας l_c του τασιενεργού μορίου και να μειώνεται με την αύξηση της διατομής της υδρόφιλης ομάδας α_0 ή του όγκου της υδρόφοβης ομάδας, V_H . Για παράδειγμα, σε ένα σφαιρικό μικκύλιο σε υδατικό περιβάλλον η επιφάνεια,

$$N_{agg} * \alpha_0 = 4\pi(l_c + \Delta)^2 \quad (17)$$

ή

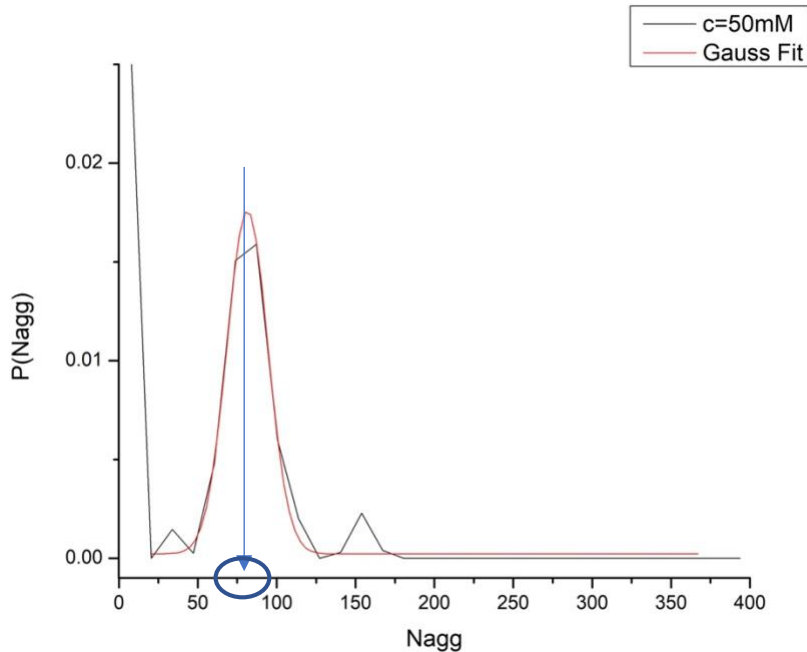
$$N_{agg} = \frac{4\pi(l_c + \Delta)^2}{\alpha_0} \quad (18)$$

όπου Δ είναι το προστιθέμενο μήκος της ακτίνας της σφαίρας λόγω του υδρόφιλου τμήματος. [\[21\]](#)

Ομοίως, ο όγκος του υδρόφοβου μέρους $N_{agg} * V_H = \frac{4}{3}\pi(l_c)^2$ ή $N_{agg} = \frac{4}{3}\pi(l_c)^2 / V_H$.

Σε συμφωνία με τις γεωμετρικές απαιτήσεις, ο N_{agg} σε υδατικό διάλυμα αυξάνεται με την αύξηση του μήκους της υδρόφοβης ομάδας. [\[4\]](#)

Γενικά, το Peak Aggregation Number εκτιμάται για συγκεντρώσεις όπου ο μέσος αριθμός τασιενεργών ανά μικκύλιο έχει μία σταθερή τιμή, δηλαδή επιλέγονται συγκεντρώσεις αρκετά υψηλότερες του CMC. Για τα τρία προς μελέτη συστήματα της εργασίας επιλέχθηκαν διαφορετικές συγκεντρώσεις οι οποίες θα αναφερθούν στη συνέχεια, ώστε να εξαχθούν οι κατανομές του αριθμού μορίων ανά μικκύλιο και να εκτιμηθεί ο αριθμός αυτός. Με την βοήθεια του αλγορίθμου ομαδοποίησης που θα αναφερθεί στη συνέχεια (clustering algorithm), επιτυγχάνεται η κατασκευή του διαγράμματος των ελευθέρων τασιενεργών (N_{free}) και του αριθμού των μικκυλίων (N_{mic}), συναρτήσεως του χρόνου προσομοίωσης.



Εικόνα 6: Αναπαράσταση της κατανομής του Aggregation Number και Peak Aggregation Number

1.5 Δομή και Σχήμα μικκυλίου

Η εσωτερική περιοχή του μικκυλίου, που περιέχει τις υδρόφοβες ομάδες, έχει ακτίνα περίπου ίση με το μήκος της πλήρως εκτεταμένης υδρόφοβης αλυσίδας. Η υδατική φάση πιστεύεται ότι διεισδύει στο μικκύλιο πέρα από τις υδρόφιλες κεφαλές και οι πρώτες λίγες ομάδες μεθυλίου που γειτνιάζουν με την υδρόφιλη κεφαλή συχνά θεωρούνται μέρος της σφαίρας που έρχεται σε επαφή με τον διαλύτη. Είναι χρήσιμο λοιπόν να χωριστεί η εσωτερική περιοχή σε ένα εξωτερικό τμήμα, όπου μπορεί να διεισδύσει το νερό, και έναν εσωτερικό πυρήνα οποίος δεν έρχεται σε επαφή με το νερό.

Στα μη πολικά μέσα, η δομή του μικκυλίου είναι παρόμοια αλλά ανεστραμμένη.

Αλλαγές στη θερμοκρασία και στη συγκέντρωση του τασιενεργού προκαλούν αλλαγές στο μέγεθος, το σχήμα και στο aggregation number του μικκυλίου, με τις δομές να ποικίλλουν από σφαιρικές έως και μορφές φυλλιδίου (lamella).

Η θεωρία της δομής των μικκυλίων, που βασίζεται στη γεωμετρία διάφορων μικκυλιακών σχημάτων, έχει αναπτυχθεί από τους Israelachvili, Mitchell και Ninham ^{[22],[23]}. Ο όγκος V_H που καταλαμβάνεται από τις υδρόφοβες ομάδες στο μικκύλιο, το μήκος της υδρόφοβης ομάδας l_c , και η περιοχική διατομής a_0

που καταλαμβάνεται από τα υδρόφιλα μέρη στην διεπιφάνεια του διαλύματος και των μικκυλίων, χρησιμοποιούνται για να υπολογιστεί η «παράμετρος στοιβασίας, packing parameter», $V_H/l_c a_0$, η οποία καθορίζει το σχήμα του μικκυλίου.

Σύμφωνα με τον Tanford ^[24] ισχύει ότι

$$V_H = 27.4 + 26.9n \text{ \AA}^3, \quad (19)$$

Όπου n ο αριθμός των ατόμων άνθρακα στην αλυσίδα του τασιενεργού.

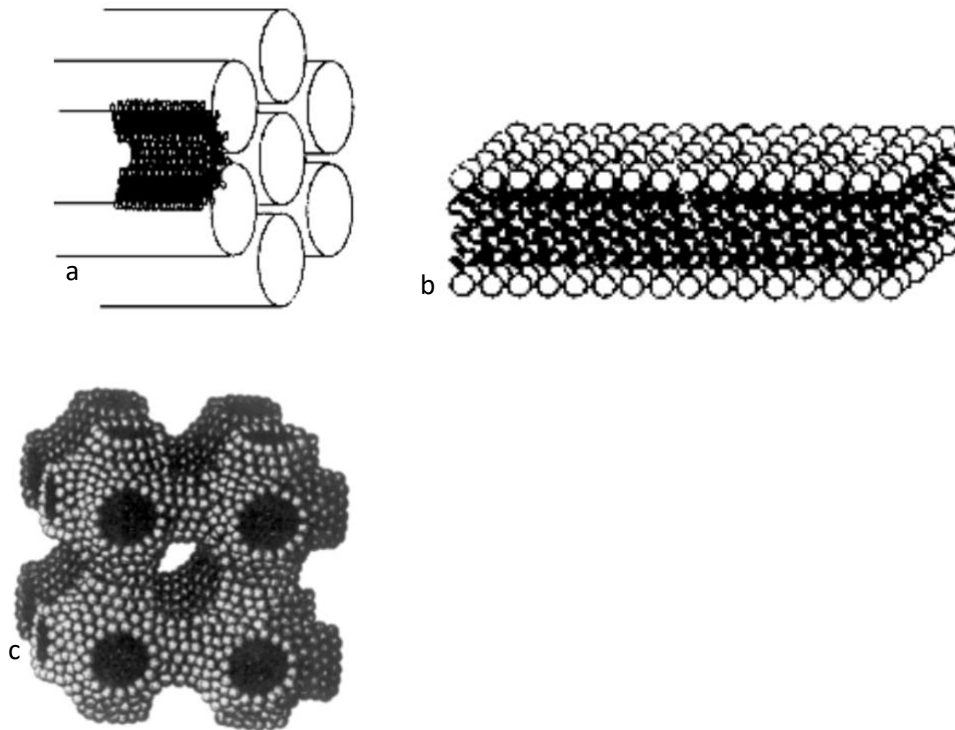
Η διαλυτότητα των υδρογονανθράκων μέσα στο μικκύλιο αυξάνεται με την αύξηση του V_H .

Κάποια ιοντικά τασιενεργά σχηματίζουν μακριά μικκύλια με μορφή «σκουληκιών» (wormlike micelles), ειδικά υπό την παρουσία ηλεκτρολύτη ή άλλων πρόσθετων που μειώνουν την άπωση μεταξύ των ιοντικών κεφαλών. Αυτά τα μεγάλου μεγέθους μικκύλια προσδίδουν ασυνήθιστα υψηλή ιξωδοελαστικότητα, λόγω της δομής τους. Όταν η παράμετρος $V_H/l_c a_0$ φτάνει στην τιμή 1, τότε το τασιενεργό μπορεί να σχηματίσει είτε φυλλίδια (lamellae) σε υδατικό διάλυμα ή ανεστραμμένα μικκύλια σε μη πολικά συστήματα. Καθώς η παράμετρος αυξάνεται (μεγαλύτερη του 1), τα ανεστραμμένα μικκύλια στο μη πολικό μέσο τείνουν να γίνουν λιγότερο ασύμμετρα και πιο σφαιρικά.

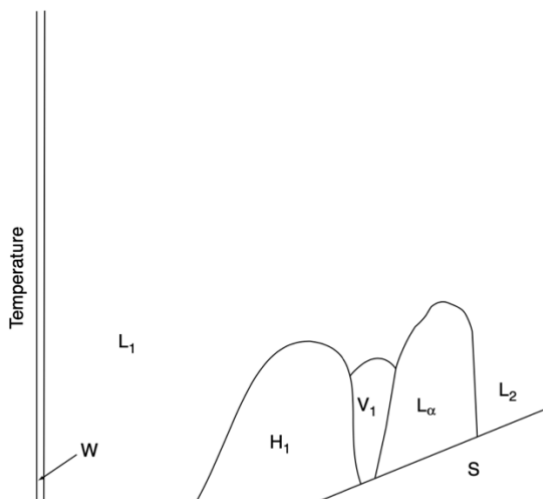
Σε υδατικό μέσο, τα τασιενεργά με μακριές υδρόφοβες αλυσίδες τείνουν να σχηματίζουν σφαιρικά μικκύλια, ενώ τασιενεργά με πιο κοντές υδρόφοβες αλυσίδες σχηματίζουν φυλλίδια ή κυλινδρικά μικκύλια.

Όταν υπάρχει επαρκής αριθμός μικκυλίων (δηλαδή σε συγκεντρώσεις αρκετά υψηλότερες του CMC), αυτά ξεκινούν και οργανώνονται συλλογικά σε διάφορες γεωμετρικές απεικονίσεις. Αυτές οι απεικονίσεις είναι γνωστές και ως υγροί κρύσταλλοι. Οι υγροί κρύσταλλοι έχουν τη διάταξη των στερεών κρυστάλλων αλλά την κινητικότητα των υγρών. Λόγω της διάταξης αυτής στα μόρια, αυξάνουν το ιξώδες της διαλυμένης φάσης. Τα σφαιρικά μικκύλια συγκεντρώνονται σε κυβικούς υγρούς κρυστάλλους, τα κυλινδρικά μικκύλια σε εξαγωνικούς και τα φυλλίδια σχηματίζουν υγρούς κρυστάλλους με φυλλώδη (lamellar) μορφή. Με την αύξηση της συγκέντρωσης του τασιενεργού, ορισμένα κυλινδρικά μικκύλια, διακλαδίζονται και διασυνδέονται, οδηγώντας στο σχηματισμό μιας

ασυνεχούς υγρής κρυσταλλικής μορφής (bi-continuous phase), στην οποία δεν παρατηρούνται διακριτά μικκύλια. Αυτές οι απεικονίσεις φαίνονται καθαρά στην *Εικόνα 7*.



Εικόνα 7: α. εξαγωνική, β. φυλλώδης (lamellar), γ. Bi-continuous φάση [4]



Εικόνα 8: Διάγραμμα φάσεων για ένα τασιενεργό, όπου H_1 η εξαγωνική φάση, V_1 η bi-continuous, L_α οι λαμέλλες, W υδατικό μη μικκυλιακό διάλυμα, L_1 διάλυμα μικκυλίων, S στερεό τασιενεργό και L_2 υδατικό τασιενεργό που περιέχει νερό. [4]

Οι εξαγωνικές μορφές και οι λαμέλλες είναι ανισοτροπικές και μπορούν να ανιχνευθούν κάτω από το πολωτικό μικροσκόπιο μέσω της ακτινοβολίας που εκπέμπουν. Οι εξαγωνικές φάσεις είναι πιο ιξώδεις από τις λαμέλλες.

Διαγράμματα που υποδεικνύουν τις συνθήκες (θερμοκρασία και σύσταση) στις οποίες εμφανίζονται οι διάφορες φάσεις είναι γνωστά ως διαγράμματα φάσης.

Στην *Εικόνα 8* παρουσιάζεται ένα παράδειγμα διαγράμματος φάσεων. Η επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας είναι τυπική για τασιενεργά των οποίων η διαλυτότητα αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, μετατρέποντας όλες τις υγρές κρυσταλλικές φάσεις σε διαλύματα μικκυλίων (L_1) όταν η

θερμοκρασία είναι αρκετά υψηλή. Οι μορφές υγρών κρυστάλλων είναι σημαντικές όχι μόνο γιατί καθορίζουν το ιζώδες ενός τασιενεργού, αλλά ταυτόχρονα και για την σταθεροποίηση των αφρών και των γαλακτωμάτων στα απορρυπαντικά, στη λίπανση και σε άλλες εφαρμογές.

1.6 Παράμετροι που επηρεάζουν την κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλοποίησης, CMC.

Μεταξύ των παραμέτρων που είναι γνωστό ότι επηρεάζουν το CMC ενός τασιενεργού σε ένα υδατικό διάλυμα συγκαταλέγονται (1) η δομή του τασιενεργού, (2) η ύπαρξη επιπρόσθετου ηλεκτρολύτη, (3) η παρουσία διαλύματος διαφόρων οργανικών ενώσεων, (4) η παρουσία μιας δεύτερης υγρής φάσης και (5) η θερμοκρασία του διαλύματος. Στην παρούσα μελέτη θα διερευνηθεί μόνο η εξάρτηση από τη δομή του τασιενεργού και συγκεκριμένα από το μήκος της υδρόφοβης ανθρακικής αλυσίδας. Στα υδατικά διαλύματα, το CMC μειώνεται με την αύξηση των ατόμων ανθράκων στο υδρόφοβο τμήμα. Όταν τα άτομα άνθρακα ξεπεράσουν τα 16 περίπου, στα ιοντικά τασιενεργά, το CMC μειώνεται κατά 50% με την προσθήκη ενός παραπάνω ατόμου άνθρακα. Για τα μη ιοντικά και τα επαμφοτερίζοντα τασιενεργά η προσθήκη επιπλέον ατόμων ανθράκων στην υδρόφοβη αλυσίδα επιφέρει ακόμα μεγαλύτερες πτώσεις στο CMC. ^[4]

1.6.1 Εμπειρικές εξισώσεις

Ερευνητές ^[25] έχουν αναπτύξει εμπειρικές εξισώσεις για να συσχετίσουν το CMC με τη δομή των τασιενεργών. Έτσι, για τασιενεργά ευθείας αλυσίδας σε υδατικό μέσο, βρέθηκε η σχέση μεταξύ του CMC και του αριθμού των ατόμων άνθρακα, N , στην υδρόφοβη αλυσίδα. Η μορφή της φαίνεται στην εξίσωση (20),

$$\log CMC = A - BN, \quad (20)$$

όπου A μια σταθερά για συγκεκριμένη ιοντική κεφαλή σε δοσμένη θερμοκρασία και B μια σταθερά περίπου ίση με 0.3 ($=\log 2$) στους 35°C για τα ιοντικά τασιενεργά. Τα μη ιοντικά καθώς και τα επαμφοτερίζοντα παρουσιάζουν την ίδια συμπεριφορά με B περίπου ίση με 0.5. ^[25]

2. Προσομοιώσεις πολλαπλών κλιμάκων

2.1 Μεσοσκοπικές Προσομοιώσεις

Πολλά συστήματα περιγράφονται σε διαφορετικές κλίμακες μήκους, δηλαδή σε διαφορετικά επίπεδα λεπτομέρειας, διαφορετική ανάλυση ή διατηρώντας διαφορετικούς βαθμούς ελευθερίας. Αυτή η έννοια εφαρμόζεται τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά τόσο στην επιστήμη όσο και στην καθημερινή ζωή. Συχνά, τα συστήματα σχηματίζουν ιεραρχίες: μεμονωμένα φυτικά κύτταρα σχηματίζουν ένα φύλλο, μεμονωμένα φύλλα σχηματίζουν ένα δέντρο, μεμονωμένα δέντρα μαζί με άλλα είδη σχηματίζουν δάση τα οποία μαζί με άλλους οικότοπους σχηματίζουν τη βιόσφαιρα. Στο δάσος, είναι εύκολο να παρατηρηθούν τα δέντρα και τα φύλλα, αλλά όχι τα μικροσκοπικά δομικά στοιχεία δηλαδή τα φυτικά κύτταρα. Αυτά έχουν συλλεχθεί σε μία μεγαλύτερη οντότητα, το φύλλο, ή στην υπερ-οντότητα, το δέντρο. Η διαδικασία συλλογής των πολλών μικροσκοπικών δομικών στοιχείων (ή βαθμών ελευθερίας) σε λιγότερα μεγαλύτερα ονομάζεται *αδροποίηση* (coarse-graining). Η διαδικασία αυτή επιτρέπει την μεταφορά από το *ατομιστικό* στο *μεσοσκοπικό* επίπεδο. Τα ατομιστικά μοντέλα είναι υπολογιστικά μοντέλα που μιμούνται τη συμπεριφορά ενός σύνθετου συστήματος λαμβάνοντας υπόψη μόνο τα μικρότερα συστατικά μέρη του. Στην επιστήμη των υλικών, ένα ατομιστικό μοντέλο είναι ένα μοντέλο που προσομοιώνει τη συμπεριφορά ατόμων σε μεγαλύτερα συστήματα, όπως κρύσταλλοι και μόρια.

Προσομοιώσεις σε ατομιστικό επίπεδο (all-atom, AA) απαιτούν χρονικά βήματα της τάξης των φεμτο-δευτερολέπτων (δηλαδή 10^{-15} δευτερόλεπτα) και για το λόγο αυτό τα μεγέθη των συστημάτων περιορίζονται σε τάξεις των 10^5 ατόμων και χρονική διάρκεια χαμηλότερη του 1 μ s. Ένας τρόπος να ξεπεραστούν οι περιορισμοί αυτοί είναι μέσω ενός αδροποιημένου (coarse-grained, CG) πεδίου δυνάμεων το οποίο «θυσιάζει» την ευκρίνεια που παρέχουν οι ατομιστικές προσομοιώσεις μειώνοντας έτσι το υπολογιστικό «κόστος». Η διαδικασία αδροποίησης αντικαθιστά ομάδες ατόμων με ένα μεγαλύτερο υπερ-άτομο (bead) το οποίο διατηρεί τις ιδιότητες του ατομιστικού συστήματος. Με τον τρόπο αυτό μειώνεται ο αριθμός των σωματιδίων του συστήματος και εξομαλύνεται το τοπίο (landscape) της ελεύθερης ενέργειας συναρτήσεως των βαθμών ελευθερίας που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή του συστήματος, αυξάνοντας ταυτόχρονα τη χρονική διάρκεια της προσομοίωσης. [\[25\]](#)

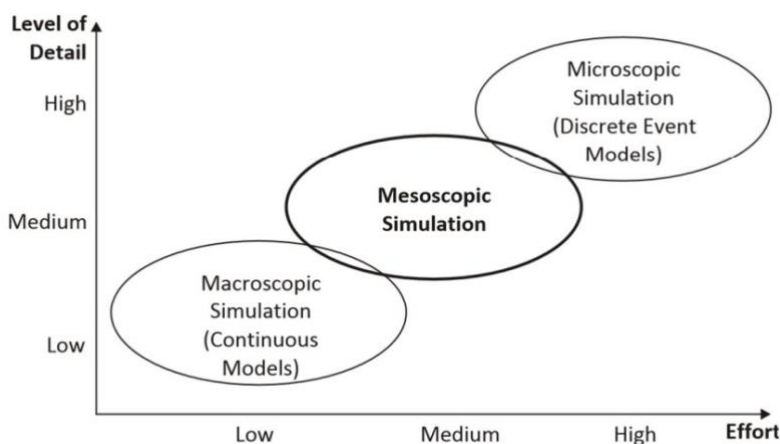
Ο όρος μεσοσκοπικό αναφέρεται στο ενδιάμεσο μεταξύ των μικροδομών του ατομιστικού και μακροσκοπικού επιπέδου. Συνήθως η μεσοσκοπική κλίμακα περιέχει δομές με διαστάσεις από 10 έως

και 1000 nm, αν και ορθότερα υπονοείται ότι οι δομικές συσχετίσεις και οι διηλεκτρικές και μαγνητικές αλληλεπιδράσεις είναι διαφορετικές σε σχέση με αυτές των ατόμων και επίσης διαφορετικές από αυτές ενός μακροσκοπικού επιπέδου. [26]

Στο αδροποιημένο μοντέλο, τα μόρια απαρτίζονται από «υπερ-άτομα», τα οποία αντιπροσωπεύουν ομάδες ατόμων. Τα κέντρα αλληλεπίδρασης είναι τα υπερ-άτομα αυτά.

Η σύνδεση μεταξύ των διαφορετικών επιπέδων επιτυγχάνεται με τρόπο αναδρομικό. Συγκεκριμένα, ξεκινώντας από το λεπτομερές σύστημα σε ατομιστικό επίπεδο, μπορεί να γίνει μετάβαση στο μεσοσκοπικό, όπου το σύστημα αυτό θα εξισορροπήσει γρηγορότερα. Στη συνέχεια με μια αντίστροφη αντιστοίχιση (reverse mapping) είναι δυνατό να εισαχθεί εκ νέου η ατομιστική λεπτομέρεια. Το αποτέλεσμα θα είναι μία προσομοίωση μεγάλης ευκρίνειας, επιτυγχάνοντας και την εξισορρόπηση, που, αν εργαζόταν κανείς αποκλειστικά στο ατομιστικό επίπεδο, θα ήταν δυσκολότερη. Στο πιο θεμελιώδες επίπεδο της ιεραρχίας μοντελοποίησης γίνονται υπολογισμοί ηλεκτρονικής δομής βασισμένοι στην κβαντομηχανική, που οδηγούν σε ποσοτικές προβλέψεις για τη μοριακή γεωμετρία, τις κατανομές φορτίου και τις δεσμικές και μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων. Τα αποτελέσματα από τους υπολογισμούς σε κβαντικό επίπεδο χρησιμοποιούνται ως δεδομένα εισόδου για εξαγωγή μοντέλων σε ατομιστικό επίπεδο (force fields). Αντίστοιχα, αποτελέσματα από ατομιστικές προσομοιώσεις χρησιμοποιούνται για εξαγωγή μεσοσκοπικών μοντέλων και τα αποτελέσματα των τελευταίων για εξαγωγή μοντέλων στο επίπεδο των πεπερασμένων στοιχείων. Για την υλοποίηση της αδροποίησης απαιτείται αρχικά η αντιστοίχιση των ατόμων με τα αντίστοιχα υπερ-άτομα των

μεσοσκοπικών προσομοιώσεων, τα οποία έχουν τη μορφή σφαιρών και αποτελούν τα κέντρα αλληλεπίδρασης (beads). Κάθε σφαίρα αντιστοιχεί σε μία ομάδα ατόμων. Για παράδειγμα, όπως θα αναλυθεί και στη συνέχεια, στο μοντέλο Martini τέσσερα μεθύλια αναπαρίστανται με μία σφαίρα C_1 .



Εικόνα 9: Μικροσκοπικό, Μεσοσκοπικό και μακροσκοπικό επίπεδο μοντελοποίησης των υλικών [27]

Οι αλληλεπιδράσεις σε μεσοσκοπικό επίπεδο πραγματοποιούνται μόνο μεταξύ των σφαιρών αυτών, καθώς έχουν πλήρως εξαλειφθεί οι βαθμοί ελευθερίας των μεμονωμένων ατόμων. Το πλεονέκτημα αυτής της προσέγγισης είναι ότι αποτελεί μια απλή επέκταση των εργαλείων που χρησιμοποιούνται στα ατομιστικά μοντέλα. Οι αλληλεπιδράσεις των σφαιρών μπορούν να μοντελοποιηθούν χρησιμοποιώντας δυναμικά της ίδιας λειτουργικής μορφής. Η κίνηση των σφαιρών περιγράφεται με την επίλυση των νόμων κίνησης του Νεύτωνα, αλλά με μεγαλύτερο χρονικό βήμα (10-50 fs, το αντίστοιχο βήμα ολοκλήρωσης των ατομιστικών προσομοιώσεων είναι 1-2 fs).

2.2 Μοριακή Δυναμική/ Molecular dynamics (MD)

Η μέθοδος της μοριακής δυναμικής μπορεί να οριστεί ως η προσομοίωση της κίνησης ενός συστήματος σωματιδίων (ατόμων και/ή μορίων) υποκείμενων σε ένα πεδίο δυνάμεων που περιγράφει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους. Η μέθοδος αυτή ξεκινά προσδίδοντας αρχικές ταχύτητες σε κάθε άτομο. Η αρχική κατανομή ταχυτήτων ακολουθεί την κατανομή Maxwell-Boltzmann, η οποία θα αναλυθεί σε επόμενο κεφάλαιο.

Στη συνέχεια, χρησιμοποιείται ο δεύτερος νόμος του Newton ($F = ma$) για να ληφθεί η τροχιά κάθε ατόμου:

$$F_i = m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} \quad (21)$$

Όπου F_i , η συνολική δύναμη που ασκείται πάνω στο i -οστό σωματίδιο, x_i η θέση του, και m_i , η μάζα του.

Αρχικά, ο αλγόριθμος της μοριακής δυναμικής απαιτεί την εισαγωγή δεδομένων για τη θέση και την ταχύτητα κάθε σωματιδίου, καταγράφοντας έτσι τις συντεταγμένες θέσης καθώς και τις συνιστώσες ταχύτητας του κάθε σωματιδίου. Αυτή είναι και η αρχική απεικόνιση, η οποία είναι απαραίτητη για την εκκίνηση της προσομοίωσης. Στην παρούσα εργασία αυτή προέκυψε από το εργαλείο Amorphous Builder του λογισμικού MAPS.^[29] Εάν οι αρχικές απεικονίσεις βρίσκονται αρκετά μακριά από την ισορροπία, οι δυνάμεις που θα ασκούνται μπορεί να είναι υπερβολικά μεγάλες και η συνολική ενέργεια του συστήματος να είναι πολύ μεγάλη, με αποτέλεσμα η προσομοίωση να αποτύχει. Για το λόγο αυτό απαιτείται ελαχιστοποίηση της ενέργειας του συστήματος, μία διαδικασία που απομακρύνει

ουσιαστικά τα σωματίδια που έχουν έρθει αρκετά κοντά, μετατοπίζοντάς τα σύμφωνα πάντα με το μοντέλο (πεδίο δυνάμεων) που εφαρμόζεται.

Οι κλασσικές εξισώσεις κίνησης είναι ντετερμινιστικής φύσεως, δηλαδή οι αρχικές συντεταγμένες και ταχύτητες καθορίζουν πλήρως τις συντεταγμένες και τις ταχύτητες σε μεταγενέστερους χρόνους. Ο συνδυασμός συντεταγμένων και ταχυτήτων καλείται τροχιά (trajectory).

Για παράδειγμα, ένα σωματίδιο με σταθερή επιτάχυνση, $\frac{dv}{dt}$, τότε,

$$v(t) = \frac{dv}{dt} t + v_0 \quad (22)$$

Όπου $v(t)$ είναι η ταχύτητα και δίνεται από την σχέση:

$$v(t) = \frac{dx(t)}{dt} \quad (23)$$

Η θέση του σωματιδίου θα είναι,

$$x(t) = vt + x_0 = \frac{dv}{dt} \frac{t^2}{2} + v_0 t + x_0 \quad (24)$$

Η θέση στη χρονική στιγμή t έχει ληφθεί από την ολοκλήρωση της εξίσωσης της ταχύτητας (23) αν θεωρηθεί αρχική θέση (x_0) και αρχική ταχύτητα (v_0). Για το επόμενο βήμα, σε χρόνο $t + \Delta t$, όπου Δt το χρονικό βήμα, χρησιμοποιούνται σειρές Taylor μετατόπισης για τον υπολογισμό των θέσεων, x_i , καθενός ατόμου, i ,

$$x_i(t + \Delta t) = x_i(t) + \left(\frac{\delta x_i}{\delta t}\right) \Delta t + \frac{\left(\frac{\delta^2 x_i}{\delta^2 t}\right) \Delta t^2}{2} + \dots \quad (25)$$

Το διάνυσμα θέσης του κάθε σωματιδίου προκύπτει από την επίλυση των εξισώσεων κίνησης. Η επίλυση των εξισώσεων αυτών απαιτεί τη χρήση μίας μεθόδου ολοκλήρωσης. Μία από τις πιο γνωστές μεθόδους ολοκλήρωσης είναι η Verlet, η οποία θα χρησιμοποιηθεί και στην παρούσα μελέτη και θα αναλυθεί σε επόμενο κεφάλαιο. Το χρονικό βήμα, Δt , μπορεί να επιλεγεί σύμφωνα με το μελετώμενο σύστημα και σύμφωνα με την μέθοδο ολοκλήρωσης. Το χρονικό βήμα θα πρέπει να είναι αρκετά μεγάλο ώστε να ελαχιστοποιείται το υπολογιστικό κόστος, αλλά θα πρέπει να είναι μικρότερο από το

αντίστροφο της υψηλότερης συχνότητας δόνησης του συστήματος, ώστε να μπορούν να παρακολουθηθούν πιστά οι κινήσεις και να αποφευχθούν αλληλεπικαλύψεις ατόμων ή υπερβολική έκταση δεσμών. Συνήθως στις ατομιστικές προσομοιώσεις επιλέγεται χρονικό βήμα ενός femtosecond ($fs = 10^{-15}s$) διότι είναι 10 φορές μικρότερο από αυτό που προκύπτει αν θεωρηθεί η συχνότητα δόνησης του δεσμού C-H ($10^{14}Hz$).

Οι περισσότερες προσομοιώσεις στοχεύουν στην αναπαραγωγή συνθηκών όπου το σύστημα εκτίθεται σε εξωτερική πίεση ή/και ανταλλαγή θερμότητας με το περιβάλλον. Υπάρχουν αρκετές μέθοδοι για τον έλεγχο της θερμοκρασίας και της πίεσης του συστήματος. Διαφορετικά στατιστικά σύνολα μπορούν να χρησιμοποιηθούν, όπως το σύνολο NVE στο οποίο ο όγκος και η ενέργεια παραμένουν σταθερά. Το σύνολο NVT (κανονικό), στο οποίο ο όγκος και η θερμοκρασία του συστήματος παραμένουν σταθερά, είναι το πιο γνωστό και ευρέως χρησιμοποιούμενο σύνολο. [\[28\]](#)

2.3 Πεδία δυνάμεων

Σε ατομιστική κλίμακα, ένα πεδίο δυνάμεων συνήθως περιλαμβάνει διατομικά δυναμικά και εμπειρικές παραμέτρους. Επιτρέπει στους ερευνητές να υπολογίζουν τη συνολική δυναμική ενέργεια ενός συστήματος και υπολογίζοντας αυτή μπορούν να υπολογιστούν και οι δυνάμεις. Οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται στα πεδία δυνάμεων είναι εμπειρικές και πηγάζουν από πειραματικά ή/και υπολογιστικά δεδομένα. Ορισμένα πεδία δυνάμεων στοχεύουν σε υψηλά ποσοστά ακρίβειας για περιορισμένα στοιχεία και μόρια, προβλέποντας έτσι αρκετές μοριακές ιδιότητες. Άλλα στοχεύουν σε χαμηλότερη ακρίβεια αλλά εφαρμόζονται σε περισσότερα στοιχεία.

Συνήθως, η συνολική ενέργεια ενός συστήματος αναπαρίσταται ως άθροισμα της ενέργειας δεσμικών αλληλεπιδράσεων/σθένους και μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων. Η ενέργεια σθένους αντιστοιχεί στη χημική σύνδεση και στη μοριακή γεωμετρία, όπως το τέντωμα των δεσμών, στρέψη κλπ. Οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις απαρτίζονται από ηλεκτροστατικούς όρους Coulomb και τις δυνάμεις van der Waals. Δηλαδή,

$$E_{\text{non-bonded}} = E_{\text{vdW}} + E_{\text{Coul}} \quad (26)$$

Το πιο διαδεδομένο πεδίο δυνάμεων σε μεσοσκοπική κλίμακα είναι το πεδίο δυνάμεων Martini, το οποίο θα αναλυθεί στη συνέχεια. Εκτός του Martini, ένα εξίσου γνωστό πεδίο δυνάμεων είναι αυτό

που αναπτύχθηκε από τον Shinoda και τους συνεργάτες του^[30] (Shinoda-DeVane-Klein ή SDK, SPICA) για υδατικά μη ιοντικά τασιενεργά. Το πεδίο δυνάμεων αυτό, έχει επεκταθεί και πλέον χρησιμοποιείται για πεπτίδια, ιοντικά τασιενεργά, επαμφοτερίζοντα, συγκροτήματα λιπιδίων, δίνοντάς του παρόμοιο εύρος χρήσης με εκείνο του Martini.

3. Το πεδίο δυνάμεων Wet Martini

Το μοντέλο του Martini, που δημιουργήθηκε από την επιστημονική του Siewert J. Marrink στο πανεπιστήμιο του Groningen στην Ολλανδία^[31], έχει αναπτυχθεί σε στενή σχέση με ατομιστικά μοντέλα, με τη διαφορά ότι προσπάθησαν να κατασκευάσουν ένα μοντέλο για το μεσοσκοπικό επίπεδο το οποίο θα έχει εφαρμογή σε πολλά διαφορετικά συστήματα. Το μοντέλο αυτό υιοθετεί αντιστοιχία τέσσερα προς ένα. Αυτό σημαίνει ότι τέσσερα βαριά άτομα εκπροσωπούνται από ένα ενεργό κέντρο. Όταν αντιστοιχίζονται κυκλικά μόρια (όπως αμινοξέα, χοληστερόλη και βενζόλιο), η «τέσσερα προς ένα» αντιστοιχία δεν επαρκεί, οπότε χρησιμοποιείται μέχρι και αντιστοιχία «δύο προς ένα». Για να αντιστοιχηθούν 2 ή 3 άτομα σε μία σφαίρα εισήχθη η σφαίρα S, η οποία χρησιμοποιείται κυρίως για την αναπαράσταση κυκλικών μορίων (π.χ. της κυκλοεξανόλης), ώστε να διατηρηθεί η σωστή γεωμετρική αναπαράστασή τους.

Τα αδροποιημένα κέντρα αλληλεπίδρασης χωρίζονται σε τέσσερις κύριες κατηγορίες: τα πολικά (P), τα μη πολικά (N), τα άπολα (C) και τα φορτισμένα (Q). Κάθε κατηγορία έχει υποκατηγορίες που βοηθούν στην πιο ακριβή αναπαράστασή τους. Οι υποκατηγορίες αυτές είναι: ο δότης δεσμών υδρογόνου (d), ο δέκτης (a) ο δότης και δέκτης (da) και το 0 που δεν είναι ούτε δότης ούτε δέκτης. Άλλη μία υποκατηγορία υποδηλώνει το βαθμό πολικότητας, από το 1 (με χαμηλή πολικότητα) μέχρι το 5 (υψηλή πολικότητα) που χαρακτηρίζει σφαίρες της ομάδας P και C.

Το βουτάνιο (δηλαδή τέσσερα μεθύλια) ορίζει μία σφαίρα C_1 , η προπανόλη ορίζει μία σφαίρα P_1 , και τέσσερα μόρια νερού ορίζουν μία σφαίρα P_4 . Η σφαίρα P_1 είναι λιγότερο πολική σε σχέση με τη σφαίρα P_4 . Οι αντιστοιχίσεις αυτές αποτελούν την αναφορά ως προς την οποία γίνεται η βαθμονόμηση της πολικότητας. Προσθέτοντας οξυγόνο ή αφαιρώντας μεθυλομάδες το είδος της σφαίρας μετακινείται προς το περισσότερο πολικό άκρο, δηλαδή προς το υδρόφιλο. Ομοίως με την αποβολή οξυγόνου ή την αύξηση των μεθυλομάδων το είδος σφαίρας μετακινείται προς το λιγότερο πολικό άκρο, το υδρόφοβο. Οι προσεγγίσεις αυτές χαρακτηρίζονται ως top-down καθώς ξεκινάνε από ένα γενικό σύνολο-τις

σφαίρες και τα χαρακτηριστικά τους- και καταλήγουν σε ένα πιο ειδικό, με τον ερευνητή να προσδιορίζει ποια από τις σφαίρες έχει μεγαλύτερη συγγένεια με την ομάδα ατόμων που θα αδροποιηθεί.

3.1 Μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις/Nonbonded Interactions

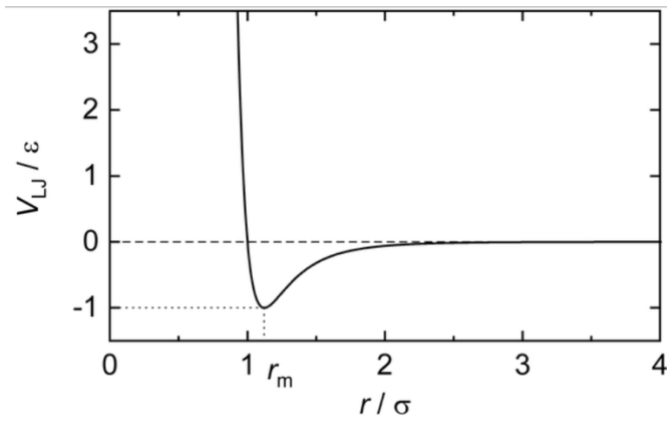
Υπάρχουν δύο είδη μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων. Το πρώτο είδος αναφέρεται στις αλληλεπιδράσεις Lennard-Jones (LJ) 12-6, σύμφωνα με τις οποίες όλα τα ζεύγη σωματιδίων i,j που βρίσκονται σε απόσταση r_{ij} αλληλεπιδρούν μέσω του δυναμικού αυτού που περιγράφει τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις (Nonbonded Interactions). Το δυναμικό αυτό δίνεται από τη σχέση (26) και γραφικά φαίνεται στην *Εικόνα 11*, όπου η ελάχιστη τιμή του έχει τετμημένη $r_m = 2^{\frac{1}{6}}\sigma_{ij}$, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα. Γενικά το σ ορίζεται για αλληλεπιδράσεις μεταξύ ομοίων σφαιρών ii ή jj και ουσιαστικά αποτελεί την διάμετρό τους. Η τιμή του ή σ είναι κοινή για όλες σχεδόν τις σφαίρες και ίση με 0.47nm. Η ισχύς της αλληλεπίδρασης περιγράφεται από το ϵ_{ij} , που αντιπροσωπεύει το βάθος του «πηγαδιού» δυναμικού, το οποίο εξαρτάται από το είδος των σωματιδίων.

Όπως αναφέρθηκε, η παράμετρος σ_{ij} ισούται με 0.47nm για όλα τα είδη σφαιρών. Εξαιρέση αποτελούν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ φορτισμένων σωματιδίων (Q) και μη πολικών (C_1, C_2) όπου το εύρος των απώσεων διευρύνεται θέτοντας $\sigma_{ij} = 0.62 \text{ nm}$.

	sub	Q				P					N				C				
		da	d	a	0	5	4	3	2	1	da	d	a	0	5	4	3	2	1
Q	da	O	O	O	II	O	O	O	I	I	I	I	I	IV	V	VI	VII	IX	IX
	d	O	I	O	II	O	O	O	I	I	I	III	I	IV	V	VI	VII	IX	IX
	a	O	O	I	II	O	O	O	I	I	I	I	III	IV	V	VI	VII	IX	IX
P	0	II	II	II	IV	I	O	I	II	III	III	III	III	IV	V	VI	VII	IX	IX
	5	O	O	O	I	O	O	O	O	O	I	I	I	IV	V	VI	VI	VII	VIII
	4	O	O	O	O	O	I	I	II	II	III	III	III	IV	V	VI	VI	VII	VIII
	3	O	O	O	I	O	I	I	II	II	II	II	II	IV	IV	V	V	VI	VII
	2	I	I	I	II	O	II	II	II	II	II	II	II	III	IV	IV	V	VI	VII
N	1	I	I	I	III	O	II	II	II	II	II	II	II	III	IV	IV	IV	V	VI
	da	I	I	I	III	I	III	II	II	II	II	II	II	IV	IV	V	VI	VI	VI
	d	I	III	I	III	I	III	II	II	II	II	III	II	IV	IV	V	VI	VI	VI
C	a	I	I	III	III	I	III	II	II	II	II	II	III	IV	IV	V	VI	VI	VI
	0	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	III	III	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	V	VI
	5	V	V	V	V	V	V	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	V	V
	4	VI	VI	VI	VI	VI	VI	V	IV	IV	V	V	V	IV	IV	IV	IV	V	V
	3	VII	VII	VII	VII	VI	VI	V	V	IV	VI	VI	VI	IV	IV	IV	IV	IV	IV
	2	IX	IX	IX	IX	VII	VII	VI	VI	V	VI	VI	VI	V	V	V	IV	IV	IV
	1	IX	IX	IX	IX	VIII	VIII	VII	VII	VI	VI	VI	VI	V	V	IV	IV	IV	IV

Εικόνα 10: Τα επίπεδα αλληλεπίδρασης υποδηλώνουν το «βάθος του πηγαδιού» στο δυναμικό LJ. Το επίπεδο O έχει $\epsilon = 5.6 \text{ kJ/mol}$, το I έχει $\epsilon = 5.0 \text{ kJ/mol}$, το II έχει $\epsilon = 4.5 \text{ kJ/mol}$, III έχει $\epsilon = 4.0 \text{ kJ/mol}$, το IV έχει $\epsilon = 3.5 \text{ kJ/mol}$, το V $\epsilon = 3.1 \text{ kJ/mol}$, το VI $\epsilon = 2.7 \text{ kJ/mol}$, το VII $\epsilon = 2.3 \text{ kJ/mol}$, το VIII έχει $\epsilon = 2.0 \text{ kJ/mol}$ και το IX έχει $\epsilon = 2.0 \text{ kJ/mol}$. Η παράμετρος σ είναι ίση με 0.47nm για όλα τα επίπεδα εκτός του IX για το οποίο ισχύει $\sigma = 0.62 \text{ nm}$. [31]

Οι αλληλεπιδράσεις χωρίζονται σε 10 επίπεδα αλληλεπίδρασης σύμφωνα με τα οποία, το επίπεδο 0 είναι το ισχυρότερο με $\varepsilon = 5.6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, ακολουθεί το I με $\varepsilon = 5.0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, το II με $\varepsilon = 4.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, και τελευταίο το IX με $\varepsilon = 2.0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Συγκεντρωτικά, οι τιμές της ενέργειας για όλα τα επίπεδα αλληλεπίδρασης φαίνονται στην *Εικόνα 10*. Το πιο πολικό επίπεδο αλληλεπίδρασης, 0, αναπαριστά αλληλεπιδράσεις μεταξύ μορίων που είναι στερεά σε θερμοκρασία δωματίου. Χρησιμοποιείται επίσης για να περιγράψει και τις αλληλεπιδράσεις φορτισμένων σωματιδίων και μορίων νερού. Το επίπεδο I περιγράφει αλληλεπιδράσεις μεταξύ μορίων νερού, δηλαδή ισχυρά πολικές αλληλεπιδράσεις, τα επίπεδα II και III, με $\varepsilon = 4.5$ και $4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ αντίστοιχα, χαρακτηρίζουν πτητικά υγρά όπως αιθανόλη ή ακετόνη. Το επίπεδο IV περιγράφει μη πολικές αλληλεπιδράσεις σε αλειφατικές αλυσίδες και τα επίπεδα V-VIII χρησιμοποιούνται για τη μίμηση των υδροφοβικών απώσεων μεταξύ πολικών και μη πολικών φάσεων. Τέλος, το επίπεδο IX περιγράφει αλληλεπιδράσεις μεταξύ φορτισμένων σωματιδίων και πολύ άπολων μέσων, δηλαδή υδρόφοβων σφαιρών.



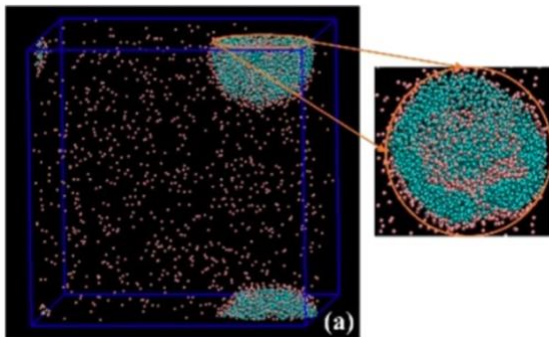
Εικόνα 11: Γραφική αναπαράσταση δυναμικού Lennard-Jones. ^[9]

Εκτός από τις αλληλεπιδράσεις LJ, οι φορτισμένες ομάδες, Q, αλληλεπιδρούν ηλεκτροστατικά με την αλληλεπίδραση Coulomb, η οποία δίνεται από την σχέση (27), όπου q_i, q_j τα φορτία, r η μεταξύ τους απόσταση, ε_r η διηλεκτρική σταθερά ($\varepsilon_r=15$) και η ηλεκτρική διαπερατότητα του κενού, $\varepsilon_0 = 8.854 * 10^{-12} \frac{\text{C}^2}{\text{Nm}^2}$.

$$U_{LJ}(r) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right] \quad (26)$$

$$U_{el}(r) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \quad (27)$$

Σύμφωνα με τις συστάσεις της ομάδας που ανέπτυξε το Martini, χρησιμοποιείται σφαιρική ακτίνα αποκοπής $r_{cut} = 1.2\text{nm}$. Η συνάρτηση δυναμικού LJ τείνει ομαλά στο μηδέν από μεταξύ των $r_1 = 0.9\text{nm}$ και $r_{cut} = 0.12\text{nm}$, σύμφωνα με τις αντίστοιχες συναρτήσεις μετατόπισης. Οι αλληλεπιδράσεις Coulomb μετατοπίζονται ομαλά στο μηδέν μεταξύ $r_1 = 0.0\text{nm}$ και $r_{cut} = 0.12\text{nm}$. Παρόλα αυτά με τη μέθοδο αυτή παρατηρούνται μεγάλα κυστίδια (Εικόνα 12), τα οποία δεν είναι προβλεπόμενα. Για την αποφυγή της αφύσικης αυτής συμπεριφοράς, προτάθηκε από τους Wang και Larson να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος Particle Mesh Ewald (PME), για την άθροιση των δυναμικών Coulomb αντί για την μετατόπισή τους και χρήση της τιμής της διηλεκτρικής σταθεράς αυτής του νερού, δηλαδή 80. Η μέθοδος αυτή αποτελεί την πλέον πιο αξιόπιστη προσέγγιση για τον χειρισμό αλληλεπιδράσεων μεγάλης εμβέλειας.



Εικόνα 12: Αναπαράσταση των αφύσικων κυστιδίων που παρατηρούνται με χρήση των συναρτήσεων μετατόπισης.^[42]

3.2 Δεσμικές αλληλεπιδράσεις/Bonded Interactions

Οι δεσμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σφαιρών περιγράφονται από το αρμονικό δυναμικό $V_{\text{bond}}(R)$ που δίνεται από τη σχέση (3), όπου $R_{\text{bond}} = \sigma = 0.47\text{nm}$, το μήκος ισορροπίας και $K_{\text{bond}} = 1250\text{kJ mol}^{-1}\text{nm}^{-2}$ η σταθερά ισορροπίας, που είναι ίδια για όλα τα ζεύγη των σφαιρών. Οι δεσμοί ταλαντώνονται αρμονικά γύρω από το μήκος ισορροπίας R_{bond} . Η αλληλεπίδραση LJ μεταξύ των πρώτων γειτονικών σωματιδίων τίθεται ίση με το μηδέν, διότι τα σωματίδια αυτά είναι, κατά μέσο όρο, πιο κοντά μεταξύ τους σε σχέση με τα γειτονικά μη δεσμευμένα σωματίδια, για τα οποία η απόσταση ισορροπίας ορίζεται ίση με $2^{\frac{1}{6}}\sigma$.

$$V_{\text{bond}}(R) = \frac{1}{2}K_{\text{bond}}(R - R_{\text{bond}})^2 \quad (28)$$

Η ακαμψία στην αλυσίδα εκφράζεται από το συνημιτονοειδές αρμονικό δυναμικό $V_{\text{angle}}(\theta)$, που δίνεται από τη σχέση,

$$V_{\text{angle}}(\theta) = \frac{1}{2}K_{\text{angle}}\{\cos(\theta) - \cos(\theta_0)\}^2 \quad (29)$$

Οι αλληλεπιδράσεις LJ μεταξύ των δεύτερων γειτονικών σωματιδίων δεν αγνοούνται. Για αλειφατικές αλυσίδες, η δυναμική σταθερά παραμένει ίση με $K_{\text{angle}} = 25\text{kJ mol}^{-1}$ και με ισοδύναμη γωνία δεσμών ίση με $\theta_0 = 180^\circ$.

Ενώ οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις ακολουθούν προσέγγιση «top-down», οι δεσμικές αλληλεπιδράσεις συνήθως εξάγονται με προσέγγιση «bottom-up», βασιζόμενες στα ατομικά δεδομένα.

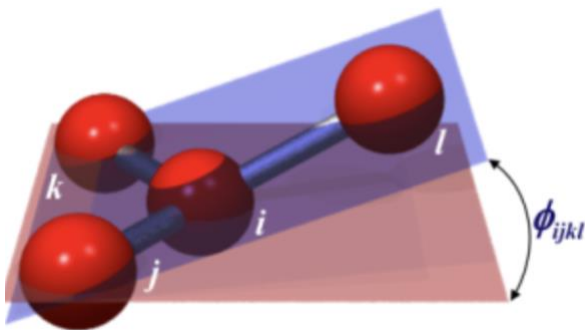
3.3 Κυκλικά σωματίδια

Για ειδικά είδη, όπως τα κυκλικά (S) και αντιπαγωγικά σωματίδια η διάμετρος κρούσης, σ , είναι ίση με 0.43nm , ενώ το βάθος φρέατος δυναμικού ϵ μειώνεται κατά 75%. Η αλλαγή αυτή επιτρέπει στα κυκλικά σωματίδια να διατάσσονται πιο κοντά μεταξύ τους και με τον τρόπο αυτό αποφεύγεται η πήξη. Στις κυκλικές μάλισα ενώσεις, χρησιμοποιούνται ισοδύναμα μήκη δεσμών και γωνιών ώστε να αναπαρίσταται η γεωμετρία του συστήματος όσο πιο σωστά γίνεται. Επιπλέον, για να διασφαλιστεί η

ακαμψία των δακτυλίων και για να αποφευχθούν ταλαντώσεις διεπόμενες από πολύ υψηλές δυναμικές σταθερές, αγνοούνται οι αλληλεπιδράσεις LJ μεταξύ σωματιδίων που βρίσκονται στον ίδιο δακτύλιο. Επιπρόσθετα, για πιο περίπλοκες γεωμετρίες μπορεί να χρησιμοποιηθεί η συνάρτηση (30), αρμονική συνάρτηση δυναμικού, για να αποτραπούν παραμορφώσεις του επιπέδου.

$$V_{id}(\varphi) = K_{ijkl}(\varphi_{ijkl} - \varphi_0)^2 \quad (30)$$

Εδώ, το φ υποδηλώνει τη γωνία μεταξύ των επιπέδων που απαρτίζονται από άτομα με γωνία ισορροπίας φ_{ijkl} και δυναμική σταθερά K_{ijkl} .



Εικόνα 13: Αναπαράσταση δυναμικού για τα κυκλικά σωματίδια (improper potential) [32]

3.4 Αντιπαγωτικά Σωματίδια

Το πρόβλημα με τις αδροποιημένες προσομοιώσεις είναι πως το νερό, δηλαδή μία P_4 σφαίρα, παγώνει σε θερμοκρασία πολύ υψηλότερη σε σχέση με το πραγματικό νερό. Ανάλογα με τις συνθήκες των προσομοιώσεων, τα μόρια του νερού παγώνουν σε θερμοκρασίες από 280 έως και 300K, δηλαδή από 7 έως 27°C. Η διαδικασία της κρυστάλλωσης επιτυγχάνεται με πυρηνοποίηση και συνεπώς είναι στοχαστικής φύσεως. Στην πράξη αυτό σημαίνει ότι το νερό παραμένει σε υγρή μορφή έως το πέρας της προσομοίωσης. Όταν ολοκληρωθεί η πυρηνοποίηση, η μετάβαση στην κρυσταλλωμένη κατάσταση είναι ταχύτατη και αναντίστροφη. Για να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα της ταχείας κρυστάλλωσης, ο Marrink, πρότεινε την εισαγωγή «αντιπαγωτικών» σωματιδίων, όπως ακριβώς συμβαίνει και στα εργαστηριακά πειράματα. Τα σωματίδια αυτά, ονομαζόμενα Big P_4 (BP_4) είναι μεγάλα σωματίδια, τα οποία θα διαταράξουν τις πυκνές δομές. Για να επιτευχθεί η διατάραξη αυτή, η ακτίνα κρούσης, σ , ορίζεται ίση με 0.57nm αντί για 0.47nm. Για να αποφευχθεί ο διαχωρισμός φάσεων των αντιπαγωτικών

σωματιδίων και του διαλύτη, οι ένταση των αλληλεπιδράσεων αυξάνεται κατά μία βαθμίδα, δηλαδή από τη βαθμίδα I οδηγείται στην O. Τα αντιπαγωγικά σωματίδια είναι αποδοτικά ακόμα και όταν προστεθούν σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Αν, για παράδειγμα, ένα μικρό ποσοστό μορίων νερού ($n=0.1\% \text{ mol}$) αντικατασταθεί με αντιπαγωγικά σωματίδια, η διαδικασία πυρηνοποίησης αποφεύγεται και δεν παρατηρείται κρυστάλλωση, εκτός βέβαια εάν η θερμοκρασία τεθεί πολύ χαμηλότερα από την θερμοκρασία πήξης του πραγματικού νερού.

4. Πεδίο Δυνάμεων Dry Martini

Οι Arnarez et al [\[33\]](#), ανέπτυξαν μία νέα μορφή του πεδίου δυνάμεων Martini στην οποία απουσιάζει ο διαλύτης, το νερό. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υπολοίπων υπερ-ατόμων του συστήματος τροποποιούνται, ώστε να λαμβάνουν υπ' όψη, έμμεσα, την παρουσία του νερού. Με άλλα λόγια, αντί του πλήρους πεδίου δυνάμεων χρησιμοποιείται ένα δυναμικό μέσης δυνάμεως προβεβλημένο στους υπολοίπους βαθμούς ελευθερίας, αφού απαλειφθούν αυτοί του διαλύτη, για να περιγράψει “solvent-mediated interactions”. Αυτή η νέα μορφή του Martini ονομάζεται Dry Martini. Στο κλασσικό Martini (“Wet Martini”), οι βαθμοί ελευθερίας του νερού μειώνονται σημαντικά σε σχέση με τη λεπτομερή ατομιστική περιγραφή και γι' αυτό είναι εφικτή η προσομοίωση αρκετά μεγάλων συστημάτων για αρκετά μεγάλους χρόνους. Στο Dry Martini, οι βαθμοί ελευθερίας του νερού είναι μηδέν. Το πεδίο δυνάμεων του Dry Martini βασίζεται στο τυπικό (wet) Martini και έχει κληρονομήσει ορισμένα βασικά χαρακτηριστικά του από αυτό, όπως η προσέγγιση των δομικών στοιχείων χρησιμοποιώντας το δυναμικό LJ για τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σφαιρών. Το Wet Martini παραμετροποιήθηκε βάσει των ατομιστικών προσομοιώσεων και το Dry Martini βάσει προσομοιώσεων με το Wet. Ο ρόλος του νερού στο Martini είναι διττός. Αφενός αποτελεί μέσο ενυδάτωσης των πολικών κεφαλών, μειώνοντας έτσι τις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις και αφετέρου αναπτύσσει μη ευνοϊκές αλληλεπιδράσεις με τα υδρόφοβα τμήματα (υδρογονανθρακική αλυσίδα). Η ανάπτυξη του Dry Martini βασίστηκε στην κατάλληλη τροποποίηση των αλληλεπιδράσεων των ομοειδών τμημάτων των λιπιδίων, ώστε να εμφανίζουν την ίδια συμπεριφορά χωρίς την παρουσία νερού.

Στο κλασσικό Martini, η υδροφοβικότητα διαμορφώνεται με την ύπαρξη ισχυρότερων αλληλεπιδράσεων μεταξύ ομοίων πολικών (P) και άπολων (C) σφαιρών. Στο Dry Martini, η απουσία της υδατικής φάσης πρέπει με κάποιον τρόπο να αντισταθμιστεί με άλλες αλληλεπιδράσεις στο πεδίο δυνάμεων. Αντί να εισάγεται νέος όρος για την περιγραφή των φαινομένων διάλυσης, επιλέγεται η προσαρμογή της ισχύος των ήδη υπάρχουσών αλληλεπιδράσεων LJ, ώστε να διατηρηθεί η υδροφοβική/υδροφιλική συμπεριφορά των μορίων. Για την προσαρμογή των αλληλεπιδράσεων LJ πραγματοποιήθηκαν επαναληπτικές διαδικασίες δοκιμής και σφάλματος και συγκρίσεις με το κλασσικό Martini.

Τα πιο ισχυρά επίπεδα αλληλεπίδρασης, O και I, καταργήθηκαν. Παρατηρήθηκε ότι η ισχύς των αλληλεπιδράσεων μεταξύ πολικών ομάδων πρέπει να μειωθεί σημαντικά, ώστε να μιμείται την ύπαρξη διαλύτη. Εισήχθησαν 3 επιπλέον επίπεδα αλληλεπίδρασης, X-XII, ώστε να είναι εφικτή η περιγραφή των αυτο-αλληλεπιδράσεων μεταξύ πολικών ομάδων. Τα τρία αυτά επίπεδα έχουν σχετικά χαμηλές δυνάμεις αλληλεπίδρασης, $\epsilon_X = 1.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, $\epsilon_{XI} = 1.0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ και $\epsilon_{XII} = 0.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

Αντιθέτως, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ άπολων ομάδων ενισχύθηκαν, ώστε να διατηρηθεί η υδροφοβικότητα, όπως και στο κλασσικό Martini. Παρόλο που το Dry Martini χρησιμοποιεί μόνο τα επίπεδα II-XII και όχι το O και το I, η ονομασία διατηρήθηκε ίδια με το κλασσικό. Για παράδειγμα, το επίπεδο V του κλασσικού Martini έχει την ίδια ισχύ αλληλεπίδρασης με το επίπεδο V του Dry Martini. Στις περισσότερες σφαίρες χρησιμοποιείται η τιμή $\sigma_{ij} = 0.47\text{nm}$ όπως και στο κλασσικό Martini. Όμως για τις αλληλεπιδράσεις των σφαιρών Q-Q χρησιμοποιείται η απόσταση $\sigma_{ij} = 0.60\text{nm}$.

Οι αλλαγές στις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις επιδρούν στην δομή των μορίων, που μπορεί να αντισταθμιστεί με την προσθήκη δεσμικών παραμέτρων. Παραδείγματος χάριν, η αύξηση της έντασης αλληλεπιδράσεων μεταξύ άπολων ομάδων οδηγεί σε ανάγκη για προσαρμογή των δεσμικών αλληλεπιδράσεων στην υδρόφοβη ουρά, ώστε να διατηρηθούν τα ίδια μήκη ισορροπίας. Συγκεκριμένα, για να διατηρηθεί η δομή, το μήκος ισορροπίας των ουρών αυξήθηκε από τα 0.47 nm στα 0.48nm για τις υδρόφοβες ουρές, ενώ για τις πολικές κεφαλές το μήκος ισορροπίας μειώθηκε από 0.47 nm σε 0.45 nm. Επίσης οι λιπαρές/αλειφατικές ουρές (υδρόφοβα τμήματα) έγιναν πιο δύσκαμπτες με σταθερά γωνίας $K_{\text{angle}} = 35.0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, σε σχέση με την τιμή $25 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ στο κλασσικό Martini. Η διηλεκτρική σταθερά παραμένει ίση με 15.

Για την παραμετροποίηση του Dry Martini έγιναν συγκρίσεις των ελευθέρων ενεργειών μεταφοράς με αυτές του κλασικού Martini. Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για τις συγκρίσεις είναι το δεκαεξάνιο, το χλωροφόρμιο, η οκτανόλη και ο διαιθυλαιθέρας. Προηγήθηκαν προσομοιώσεις υπολογισμού των πυκνοτήτων των διαλυτών και παρατηρήθηκε ότι, παρά την αλλαγή από Wet σε Dry Martini, παραμένουν σχετικά αμετάβλητες.

Για το Dry Martini, η ελεύθερη ενέργεια αποδέσμευσης του μορίου από το διαλύτη στο κενό, ισούται με την ελεύθερη ενέργεια διαχωρισμού του διαλύτη αυτού (οργανική φάση) και της «έμμεσης» υδατικής φάσης.

5. Περιορισμοί του πεδίου δυνάμεων Martini

Όπως κάθε μοντέλο, έτσι και το Martini έχει αρκετούς περιορισμούς. Αρχικά, το Martini έχει παραμετροποιηθεί για την υγρή φάση. Οι ιδιότητες των στερεών, όπως η κρυσταλλική δομή, δεν προβλέπεται να είναι ακριβής. Αυτή είναι μια γνωστή επίπτωση της χρήσης του δυναμικού LJ 12-6 για τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις. Επομένως, η θερμοδυναμική συμπεριφορά τόσο των στερεών/υγρών όσο και των αερίων/υγρών διεπιφανειών είναι προβληματική. Σε βιομοριακές προσομοιώσεις, ελλοχεύει ο κίνδυνος της πήξης του νερού, καθώς το μοντέλο του νερού που χρησιμοποιείται πήζει σε θερμοκρασίες αρκετά υψηλότερες από την πραγματική. Οι παράμετροι LJ για το νερό ($\epsilon = 5.0 \frac{kJ}{mol}$, $\sigma = 0.47 \text{ nm}$), φέρουν το νερό στην περιοχή στερεοποίησής του στο διάγραμμα φάσεων LJ. Η θερμοκρασία πήξης για το αδροποιημένο νερό έχει υπολογισθεί ίση με $290 \pm 5 \text{ K}$, η οποία είναι αρκετά υψηλότερα από ότι θα έπρεπε. Η πήξη παρόλα αυτά δεν παρατηρείται αν δεν σχηματιστεί θέση πυρήνα (πυρηνοποίηση). Εκτός από τις προσομοιώσεις σε χαμηλές θερμοκρασίες, κίνδυνος για πήξη υπάρχει και σε περιπτώσεις ήδη υπάρχοντα πυρήνα (στερεή επιφάνεια). Σε τέτοιες περιπτώσεις η λύση είναι η χρήση των αντιπαγωγικών σωματιδίων που προαναφέρθηκαν.

Επιπλέον, η παραμετροποίηση βασίζεται στις ελεύθερες ενέργειες. Η εγγενής απώλεια εντροπίας κατά την αδροποίηση αντισταθμίζεται αναγκαστικά με μειωμένη ενθαλπία. Η ισορροπία ενθαλπίας/εντροπίας μπορεί να παρουσιάζει ανακρίβειες όταν μοντελοποιείται στο αδροποιημένο επίπεδο. Η ανισορροπία αυτή επηρεάζει και την εξάρτηση από τη θερμοκρασία (χωρίς αναγκαστικά να την αποδυναμώνει). Προσομοιώσεις εκτός του θερμοκρασιακού εύρους σχεδιασμού του πεδίου δυνάμεων (για το Martini 270-330K) πρέπει να πραγματοποιούνται με προσοχή.

Ένα από τα βασικά προβλήματα του Martini είναι η ερμηνεία της δυναμικής του συστήματος. Τα μεσοσκοπικά μοντέλα χαρακτηρίζονται από ταχύτερη δυναμική σε σχέση με τα ατομιστικά μοντέλα, καθώς είναι πιο ομαλή η υπερεπιφάνεια ενέργειας που καθορίζει την κίνηση. Συγκρίνοντας τους συντελεστές διάχυσης σε μοντέλα CG με τα ατομιστικά, ο χρόνος για τα αδροποιημένα μοντέλα παρατηρήθηκε να κυλάει 2 με 10 φορές ταχύτερα. Έτσι, κατά την ερμηνεία των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων με μοντέλα CG, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι ως πρώτη προσέγγιση θα μπορούσε να κλιμακωθεί ο άξονας του χρόνου. Απροσδόκητα, ένας παρόμοιος παράγοντας κλιμάκωσης φαίνεται να περιγράφει αρκετά καλά τη γενική δυναμική σε μια ποικιλία συστημάτων. Ο Marrinik προτείνει η κλιμάκωση αυτή να γίνει μέσω της σύγκρισης των πραγματικών και των CG συντελεστών αυτοδιάχυσης. Παρατηρήθηκε ότι ένας κατάλληλος παράγοντας κλιμάκωσης είναι ο 4. Οπότε όταν μελετώνται δυναμικές ιδιότητες, η κλίμακα του χρόνου πρέπει να διορθώνεται κατά 4. Τέλος, ένας αρκετά σημαντικός περιορισμός είναι η έκφραση της επιφανειακής τάσης του νερού. Έχει παρατηρηθεί ότι το Martini δεν προβλέπει σωστά την επιφανειακή τάση του καθαρού νερού, αλλά όταν αναμιγνύεται με τασιενεργά δεν υπάρχει αυτός ο περιορισμός. Δυστυχώς ο λόγος για τον οποίο συμβαίνει αυτό δεν είναι ακόμη γνωστός. [\[28\]](#)

6. Αλγόριθμοι Ελέγχου Προσομοιώσεων

6.1 Δυναμική Langevin/Στατιστικό σύνολο NVT

Στη στατιστική μηχανική, το κανονικό σύνολο NVT είναι ένα στατιστικό σύνολο που αντιπροσωπεύει τις πιθανές καταστάσεις ενός συστήματος σε θερμική ισορροπία με λουτρό σταθερής θερμοκρασίας. Καθώς ο δεύτερος νόμος του Νεύτωνα διατηρεί σταθερή την ενέργεια και όχι τη θερμοκρασία, θα πρέπει με κάποιο τρόπο στις προσομοιώσεις σε σταθερή θερμοκρασία να υπάρχει κάποια σύζευξη με ένα θερμολουτρό. Αναγκαστικά, στις προσομοιώσεις με το Dry Martini (implicit solvent), όπου δεν υπάρχει μια περίσσεια νερού, το λουτρό αυτό είναι τεχνητό. Ο θερμοστάτης που χρησιμοποιείται για τις προσομοιώσεις με το Dry Martini είναι ο Langevin, αλλά υπάρχουν αρκετές διαφορετικές μέθοδοι θερμοστάτησης. Ο θερμοστάτης Langevin χρησιμοποιείται για τις προσομοιώσεις σε χαμηλές συγκεντρώσεις απουσία διαλύτη (Dry Martini), ο αριθμός των moles (N) των διαλελυμένων μορίων, ο όγκος (V) και η θερμοκρασία (T) του συστήματος διατηρούνται σταθερά.

Στον θερμοστάτη Langevin η επιθυμητή θερμοκρασία επιτυγχάνεται με χρήση της μεθόδου Langevin dynamics, κατά την οποία κάθε σωματίδιο δέχεται δύο ειδών επιπρόσθετες δυνάμεις (μία στοχαστική και μία δύναμη τριβής) σε κάθε χρονικό βήμα. Η εξίσωση κίνησης σύμφωνα με τον Langevin δίνεται από,

$$\frac{dp_i}{dt} = F_i - \gamma_i p_i + R_i \quad (31)$$

Όπου γ_i , ο συντελεστής τριβής. Έδω το R_i αντιπροσωπεύει την τυχαία δύναμη ή δύναμη Langevin. Αυτή είναι ένας «λευκός θόρυβος» με μέση τιμή μηδέν και συνάρτηση χρονικής αυτοσυσχέτισης ίση με

$$\langle R_i(t)R_i(t+s) \rangle = 6m\gamma_i k_B T \delta(s) \quad (32)$$

όπου $\delta(s)$ η συνάρτηση Dirac. Αυτή η εξίσωση εγγυάται τη δειγματοληψία ενός συνόλου NVT . [\[34\]](#)

Στοχαστική δυναμική ή δυναμική Langevin είναι μια προσέγγιση μαθηματικής μοντελοποίησης του δυναμικού των μοριακών συστημάτων. Η προσέγγιση αυτή χαρακτηρίζεται από τη χρήση απλουστευμένων μοντέλων, λαμβάνοντας ταυτόχρονα υπόψη τους παραλειπόμενους βαθμούς

ελευθερίας με τη χρήση των στοχαστικών διαφορικών εξισώσεων. Έστω ένα μεγάλο σωματίδιο το οποίο περιβάλλεται από ένα υγρό που αποτελείται από πολύ μικρότερα σωματίδια (άτομα). Η κίνηση του μεγάλου σωματιδίου είναι πολύ πιο αργή από εκείνη των ατόμων και είναι το αποτέλεσμα τυχαίων και γρήγορων συγκρούσεων λόγω των διακυμάνσεων στην πυκνότητα του υγρού. Τα περιβάλλοντα μικρά σωματίδια λειτουργούν ως θερμοστάτης και το περιβαλλόμενο μεγάλο σωματίδιο βρίσκεται τελικά σε σταθερή θερμοκρασία. Η κίνηση των μεγάλων σωματιδίων φαίνεται να είναι τυχαία, αλλά μπορεί να περιγραφεί από την ίδια εξίσωση όπως οποιοδήποτε άλλο δυναμικό σύστημα. Στην κλασική μηχανική οι εξισώσεις περιγραφής των κινήσεων είναι αυτές του Newton και του Hamilton. Για απλότητα θα θεωρηθεί μονοδιάστατη κίνηση. Η εξίσωση κίνησης του Newton για ένα σωματίδιο (ακτίνας α , μάζας m , θέσης $x(t)$ και ταχύτητας $u(t)$) σε ένα υγρό μέσο (ιξώδους η) είναι:

$$m \frac{du(t)}{dt} = F(t) \quad (33)$$

Όπου $F(t)$, η ολική στιγμιαία δύναμη που ασκείται στο σωματίδιο την στιγμή t . Αυτή η δύναμη είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης του μεγαλύτερου σωματιδίου με το περιβάλλον μέσο. Στις περισσότερες περιπτώσεις η δύναμη αυτή υποκινείται από την δύναμη της τριβής $-\gamma mu(t)$. Ο συντελεστής γm δίνεται από το νόμο του Stokes,

$$\gamma m = 6\pi\eta\alpha \quad (34)$$

Αναμένεται επίσης και μία τυχαία δύναμη $\xi(t)$ λόγω των τυχαίων διακυμάνσεων στην πυκνότητα του ρευστού. Οι εξισώσεις κίνησης του μεγάλου σωματιδίου δίνονται από τις εξισώσεις (35), (36) και αποτελούν τις εξισώσεις κίνησης Langevin για το μεγάλο σωματίδιο.

$$\frac{dx(t)}{dt} = u(t) \quad (35)$$

$$\frac{du(t)}{dt} = -\gamma u(t) + \frac{1}{m}\xi(t) \quad (36)$$

Η τυχαία δύναμη $\xi(t)$ είναι στοχαστική μεταβλητή και δείχνει ουσιαστικά την επίδραση του θορύβου λόγω του υγρού στο σωματίδιο. Αν παραλειφθεί αυτή η δύναμη, η εξίσωση (36) γίνεται:

$$\frac{du(t)}{dt} = -\gamma u(t) \quad (37)$$

Από την οποία είναι προφανές ότι το γm είναι ένας συντελεστής τριβής.

Η ολοκλήρωση της εξίσωσης Langevin επιτυγχάνεται με έναν αλγόριθμο παραπλήσιο εκείνου του Verlet που θα αναλυθεί στη συνέχεια. [\[35\]](#)

6.2 Ο αλγόριθμος Verlet

Όπως αναφέρθηκε, ο αλγόριθμος Verlet είναι ίσως ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος αλγόριθμος για ολοκλήρωση των δυναμικών εξισώσεων, που προτάθηκε από τον Verlet. [\[36\]](#) Αυτή η μέθοδος βασίζεται στις θέσεις $r(t)$, στις επιταχύνσεις $a(t)$, και στις θέσεις από προηγούμενο βήμα $r(t - \Delta t)$.

Ισχύει η εξίσωση θέσης,

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \Delta t^2 a(t) + O(\Delta t^4) \quad (38)$$

Παρατηρείται ότι έχουν παραληφθεί οι ταχύτητες. Αυτό έχει επιτευχθεί με την πρόσθεση κατά μέλη των εξισώσεων που προκύπτουν από το ανάπτυγμα Taylor για το $r(t)$:

$$\begin{aligned} r(t + \Delta t) &= r(t) + v(t)\Delta t + \left(\frac{1}{2}\right)\Delta t^2 a(t) + \dots \\ r(t - \Delta t) &= r(t) - \Delta t v(t) + \left(\frac{1}{2}\right)\Delta t^2 a(t) - \dots \end{aligned} \quad (39)$$

Οι ταχύτητες δεν χρειάζονται για τον υπολογισμό της τροχιάς, αλλά είναι χρήσιμες για να εκτιμηθεί η κινητική ενέργεια (και, συνεπώς, η συνολική ενέργεια). Μπορούν να υπολογισθούν από την εξίσωση (40) σύμφωνα με τον Störmer,

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (40)$$

Ο αλγόριθμος πολλές φορές δεν αντιμετωπίζει τις ταχύτητες σωστά και παρατηρούνται ορισμένες αριθμητικές αστοχίες. Για το λόγο αυτό, έχουν γίνει κάποιες βελτιώσεις στον αλγόριθμο. Μια από τις πιο γνωστές είναι η λεγόμενη *leap-frog*. Στην παραλλαγή αυτή, οι ταχύτητες και οι θέσεις δεν υπολογίζονται την ίδια χρονική στιγμή, αλλά οι ταχύτητες υπολογίζονται στο μισό βήμα ολοκλήρωσης ως εξής,

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t v\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \quad (41. a)$$

$$v\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = v\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \Delta t a(t) \quad (41. b)$$

Η ταχύτητα στη χρονική στιγμή t υπολογίζεται ως η μέση τιμή των ταχυτήτων τις χρονικές στιγμές $t + \frac{\Delta t}{2}$, $t - \frac{\Delta t}{2}$, ως εξής

$$v(t) = \frac{v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + v\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right)}{2} \quad (42)$$

Μία άλλη παραλλαγή του αλγορίθμου Verlet είναι ο velocity Verlet, ο οποίος είναι παρόμοιος με τον Leap-frog, με τη διαφορά ότι η ταχύτητα, η θέση και η επιτάχυνση του σωματιδίου υπολογίζονται την ίδια χρονική στιγμή.

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 \quad (43)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{1}{2}[a(t) + a(t + \Delta t)]\Delta t \quad (44)$$

και

$$v\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = v(t) + \frac{1}{2}\Delta t a(t) \quad (45)$$

Για την επίλυση της εξίσωσης Langevin χρησιμοποιείται ο αλγόριθμος ταχύτητας Verlet και ο leap-frog ολοκληρωτής. Τελικά,

$$v'\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = v\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \frac{1}{m}F(t)\Delta t \quad (46)$$

$$\Delta v = -av'\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) + \sqrt{\frac{k_B T}{m}(1 - a^2)}r_i^G \quad (47)$$

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \left(v' + \frac{1}{2}\Delta v\right)\Delta t \quad (48)$$

$$v\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = v' + \Delta v \quad (49)$$

Όπου,

$$a = 1 - e^{-\gamma\Delta t}$$

Και r_i^G , ο θόρυβος που ακολουθεί κατανομή Gauss με μέση τιμή 0 και διασπορά 1. [\[37\]](#)

6.3 Στατιστικό σύνολο NPT

Οι προσομοιώσεις με το πεδίο δυνάμεων Wet Martini πραγματοποιήθηκαν στο ισόθερμο ισοβαρές στατιστικό σύνολο (NPT), υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία.

Για την επίτευξη σταθερής θερμοκρασίας χρησιμοποιείται ο θερμοστάτης Velocity Rescale.

Η θερμοκρασία του συστήματος δίνεται από

$$T = \frac{2}{3Nk_B} \langle K \rangle \quad (50)$$

Στην πιο απλή μορφή της, η μέθοδος αυτή πολλαπλασιάζει τις ταχύτητες όλων των σωματιδίων με έναν ίδιο παράγοντα, a , που έχει υπολογιστεί αναγκάζοντας την συνολική κινητική ενέργεια, K , να είναι ίση με τη μέση κινητική ενέργεια στην επιθυμητή θερμοκρασία, \bar{K}

Έτσι, ο παράγοντας a , [\[38\]](#)

$$a = \sqrt{\frac{\bar{K}}{K}} \quad (51)$$

Ο θερμοστάτης αυτός είναι αρκετά παρόμοιος με τον θερμοστάτη Berendsen. [\[37\]](#)

Ο αλγόριθμος αυτός μιμείται ασθενή σύζευξη του συστήματος με κινητική πρώτης τάξης, με ένα εξωτερικό θερμολουτρό με δοσμένη θερμοκρασία T_0 . Το αποτέλεσμα του αλγορίθμου αυτού είναι η διόρθωση της απόκλισης της θερμοκρασίας του συστήματος από T_0 σύμφωνα με την σχέση,

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_0 - T}{\tau} \quad (52)$$

Αυτό σημαίνει ότι μια απόκλιση στη θερμοκρασία μειώνεται εκθετικά με μία σταθερά χρόνου, τ . Το πρόβλημα με τον θερμοστάτη αυτόν είναι ότι δεν διασφαλίζεται μία σωστή κατανομή κινητικής ενέργειας. Η μέθοδος επαναπροσδιορισμού των ταχυτήτων βασίζεται στην σχέση,

$$v^{new} = v^{old} \sqrt{\frac{T_0}{T}} \quad (53)$$

Για τη διασφάλιση σταθερής πίεσης χρησιμοποιήθηκε ο αλγόριθμος του βαροστάτη Parrinello-Rahman. Ο αλγόριθμος αυτός είναι παρόμοιος με τον θερμοστάτη Nosé-Hoover και θεωρητικά δίνει το πραγματικό NPT στατιστικό σύνολο, επιτρέποντας επιπρόσθετα την αλλαγή του «κουτιού» προσομοίωσης, δηλαδή του όγκου του συστήματος. Με τον βαροστάτη αυτό, τα διανύσματα των κελιών του κουτιού προσομοίωσης με τον πίνακα \mathbf{b} , υπακούουν την παρακάτω εξίσωση κίνησης (54),

$$\frac{d\mathbf{b}^2}{dt^2} = V\mathbf{W}^{-1}\mathbf{b}'^{(-1)}(\mathbf{P} - \mathbf{P}_{ref}) \quad (54)$$

Όπου V , ο όγκος του κουτιού και \mathbf{W} ο πίνακας-παράμετρος που ορίζει την δύναμη του βαροστάτη. Ο πίνακας \mathbf{P} , αναπαριστά την πίεση του συστήματος κάθε χρονική στιγμή, ενώ ο \mathbf{P}_{ref} , την πίεση αναφοράς, η οποία ουσιαστικά είναι η επιθυμητή πίεση του συστήματος. [\[39\],\[40\]](#)

6.4 Αρχικές συνθήκες και ισορροπία

Οι αρχικές απεικονίσεις του συστήματος μπορούν να ληφθούν από πειραματικά δεδομένα, από θεωρητικά μοντέλα ή από συνδυασμό των δύο. Είναι σημαντικό αρχικά να επιλεγούν οι αρχικές ταχύτητες των ατόμων. Η αρχική κατανομή των ταχυτήτων ακολουθεί κατανομή Maxwell-Boltzmann, σύμφωνα με την οποία, [\[41\]](#)

$$P(v_{ia}) = \left(\frac{m_i}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{m_i v_{ia}^2}{k_B T} \right] \quad (55)$$

Η εξίσωση αυτή παρέχει την πιθανότητα ένα άτομο i με μάζα m_i , να έχει ταχύτητα v_{ia} στην κατεύθυνση a , με $a = x, y$ ή z , σε συγκεκριμένη θερμοκρασία T . Η κατανομή Maxwell-Boltzmann είναι μία κατανομή Gauss (κανονική κατανομή), η οποία μπορεί να προσομοιωθεί χρησιμοποιώντας μια γεννήτρια τυχαίων αριθμών. Η μέση τιμή της είναι 0.0 και η διασπορά τέτοια, ώστε να αναπαράγεται σωστά η θερμοκρασία.

Αν,

$$\sigma^2 = \frac{k_B T}{m_i} \rightarrow P(x) = \left(\frac{1}{2\pi\sigma^2} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{(x - \langle x \rangle)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (56)$$

Η γεννήτρια τυχαίων αριθμών γεννά αριθμούς οι οποίοι παρουσιάζουν μέση τιμή 0 και διασπορά ίση με τη μονάδα. Ένας αριθμός (x) που προήλθε από την κατανομή μπορεί να συσχετιστεί με έναν αριθμό (x') από μια άλλη κατανομή Gauss με μέση τιμή $\langle x' \rangle$ και διασπορά σ χρησιμοποιώντας την εξίσωση (57),

$$x' = \langle x' \rangle + \sigma x \quad (57)$$

Οι αρχικές ταχύτητες επιλέγονται με τρόπο τέτοιο ώστε να μηδενίζεται η συνολική ορμή του συστήματος. Για επιτευχθεί αυτό, υπολογίζεται το άθροισμα των ορμών των ατόμων σε κάθε κατεύθυνση, x, y και z . Αυτό δίνει την συνολική ορμή του συστήματος σε κάθε κατεύθυνση, η οποία,

όταν διαιρεθεί με την ολική μάζα και αφαιρεθεί από τις ατομικές ταχύτητες, δίνει συνολική ορμή ίση με το μηδέν.^[28]

III. Αποτελέσματα

Τα συστήματα που μελετήθηκαν είναι ανιοντικά τασιενεργά της οικογένειας του SDS. Συγκεκριμένα εξετάστηκαν και προσομοιώθηκαν δύο περιπτώσεις των συστημάτων αυτών. Η πρώτη αναφέρεται σε υδατικά διαλύματα αυτών των τασιενεργών σε χαμηλές συγκεντρώσεις, όπου οι προσομοιώσεις έγιναν απουσία του διαλύτη (νερού) χρησιμοποιώντας ένα μοντέλο “implicit solvent”, και η δεύτερη αναφέρεται σε υδατικά διαλύματα υψηλών συγκεντρώσεων, παρουσία του διαλύτη.

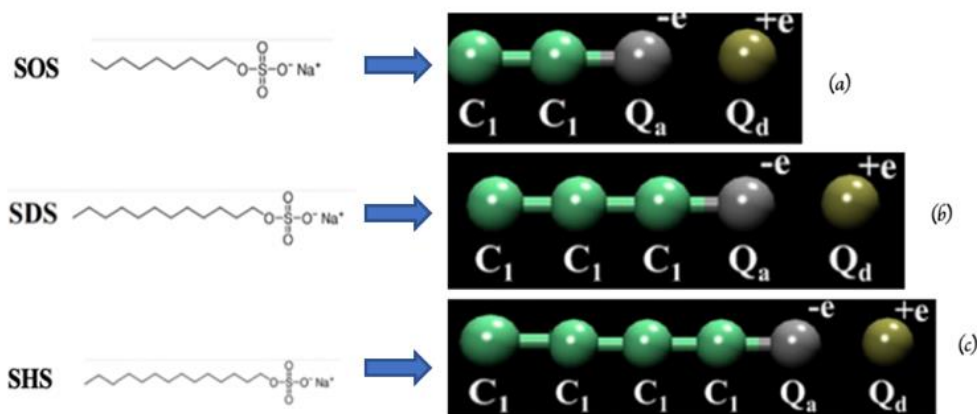
Για τις προσομοιώσεις απουσία διαλύτη, χρησιμοποιήθηκε το πεδίο δυνάμεων Dry Martini και συγκεκριμένα η τροποποιημένη του έκδοση από τους Wang και Larson, στο *NVT* στατιστικό σύνολο, με τη θερμοκρασία να διατηρείται σταθερή και ίση με $T = 25^{\circ}C$, μέσω του θερμοστάτη Langevin. Όλα τα συστήματα αποτελούνται από 1000 μόρια τασιενεργών και 1000 αντισταθμιστικά ιόντα. Ο όγκος παραμένει σταθερός και ίσος με $V = L^3$ όπου L είναι το μήκος του «κουτιού προσομοίωσης» το οποίο κάθε φορά καθορίζεται από την επιθυμητή συγκέντρωση. Η αδροποιημένη αναπαράσταση των συστημάτων που μελετήθηκαν παρουσιάζεται στην *Εικόνα 12*.

Οι αρχικές απεικονίσεις για όλα τα συστήματα κατασκευάστηκαν εντός κυβικών «κουτιών προσομοίωσης» υπό περιοδικές οριακές συνθήκες, χρησιμοποιώντας την πλατφόρμα MAPS (Materials and Process Simulation) και συγκεκριμένα το εργαλείο *Amorphous Builder*. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις με τη βοήθεια του λογισμικού GROMACS (έκδοση 5.1.5). Για κάθε σύστημα πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις Langevin dynamics (LD) μέσω του ολοκληρωτή leap-frog στοχαστικών δυναμικών, και με συντελεστή τριβής $\gamma = 0.25 \text{ ps}^{-1}$. Έχει παρατηρηθεί ότι η αποτελεσματική διάρκεια προσομοίωσης πρέπει να είναι τουλάχιστον 2 μs . Με τον όρο αποτελεσματική εννοείται η χρονική διάρκεια εκείνη με την οποία εξασφαλίζεται εξισορρόπηση των συστημάτων. Έτσι, όλες οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν για τουλάχιστον 2 μs .

Για τις προσομοιώσεις παρουσία διαλύτη, του νερού, χρησιμοποιήθηκε το πεδίο δυνάμεων (wet) Martini. Κατασκευάστηκαν συστήματα υψηλών συγκεντρώσεων, ώστε να μελετηθούν η επιφανειακή τάση και τα διαγράμματα φάσης. Συγκεκριμένα, για την περίπτωση αυτή, προσομοιώθηκαν συνολικά 27 συστήματα, 9 για κάθε ομάδα τασιενεργών, με διαφορετικές συστάσεις, ξεκινώντας από σύσταση 15% κ.β έως και 95 % κ.β. Όλες οι προσομοιώσεις διεξήχθησαν στο NPT στατιστικό σύνολο (ισοθερμοκρασιακό-ισοβαρές), υπό σταθερή θερμοκρασία $T = 26.85^{\circ}C$ και πίεση $p = 1 \text{ atm}$.

Το κάθε σύστημα αποτελείται από 200 μόρια τασιενεργών και 200 μόρια ιόντων, ενώ ο αριθμός των μορίων του νερού διαφέρει ανάλογα με την επιθυμητή σύσταση. Για τις προσομοιώσεις παρουσία νερού, Wet Martini, ακολουθείται η ίδια αντιστοίχιση στον ορισμό της αδροποιημένης αναπαράστασης των τασιενεργων μορίων όπως και στο Dry Martini και επιπλέον αντιστοιχίζονται 4 μόρια νερού σε μία σφαίρα P_4 .

Οι αρχικές απεικονίσεις για όλα τα συστήματα κατασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας το εργαλείο amorphous builder του λογισμικού MAPS. Αυτή τη φορά, για κάθε σύστημα πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις MD (Molecular Dynamics) αντί για LD (Langevin Dynamics). Ο θερμοστάτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο v-rescale (velocity rescale), ενώ ο βαροστάτης ήταν ο Parrinello-Rahman. Η χρονική διάρκεια όλων των προσομοιώσεων ήταν τουλάχιστον 4 μs ώστε να διασφαλιστεί η επιτυχής εξισορρόπηση του εκάστοτε συστήματος.



Εικόνα 14: Ατομική αναπαράσταση των μελετώμενων συστημάτων (αριστερά) και αναπαράσταση στο μεσοσκοπικό επίπεδο μετά από τη διαδικασία αδροποίησης (Δεξιά)

1 Χαμηλές συγκεντρώσεις

Όπως προαναφέρθηκε, αρχικά πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις σε χαμηλές συγκεντρώσεις με χρήση του πεδίου δυνάμεων Dry Martini, για τον υπολογισμό της κρίσιμης συγκέντρωσης μικκυλοποίησης, του μεγέθους των μικκυλίων καθώς και μελέτες για την επιβεβαίωση της εξισορρόπησης των συστημάτων. Τέλος, έγιναν συγκρίσεις των αποτελεσμάτων με αντίστοιχα πειραματικά.

1.1 Κρίσιμη Συγκέντρωση Μικκυλοποίησης

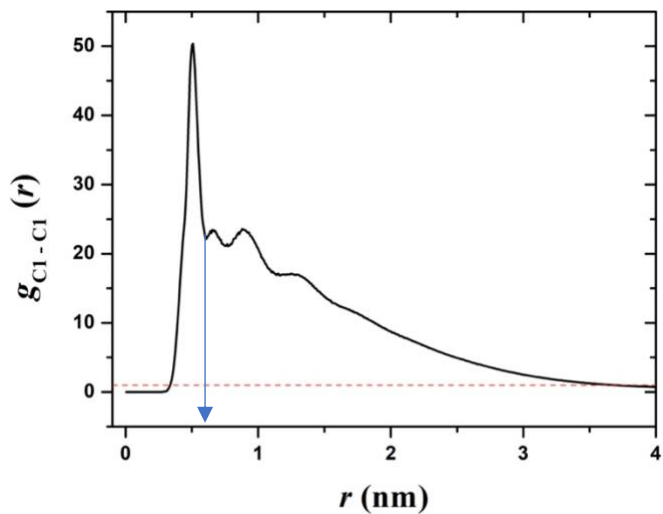
Η κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλοποίησης (Critical Micelle Concentration, CMC), είναι η συγκέντρωση των τασιενεργών πάνω από την οποία σχηματίζονται μικκύλια. Επιπλέον τασιενεργά που θα προστεθούν θα σχηματίσουν μικκύλια. Το CMC είναι ένα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό ενός τασιενεργού. Κάτω από το CMC, η επιφανειακή τάση αλλάζει σημαντικά με την συγκέντρωση του τασιενεργού. Πάνω από το CMC η επιφανειακή τάση παραμένει σχετικά σταθερή ή μεταβάλλεται με αρκετά αργούς ρυθμούς. Συνεπώς, η κρίσιμη αυτή συγκέντρωση μετρείται με τασίμετρα.

Συγκεκριμένα, στα καθαρά τασιενεργά η επιφανειακή τάση παρουσιάζει γραμμική εξάρτηση από το λογάριθμο της συγκέντρωσης σε μεγάλο εύρος. Πάνω από το CMC, η επιφανειακή τάση είναι σχετικά ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση. Το CMC, λοιπόν, προκύπτει από τη διασταύρωση της ευθείας παλινδρόμησης της γραμμικά εξαρτώμενης περιοχής (κάτω από CMC) και της ευθείας γραμμής που διέρχεται από το plateau (πάνω από το CMC). Η *Εικόνα 16* απεικονίζει τη διαδικασία αυτή.

Για να μπορέσουν να διαπιστωθούν και να ταυτοποιηθούν τα μικκύλια που σχηματίζονται κατά τις προσομοιώσεις, χρησιμοποιήθηκε ένας αλγόριθμος ομαδοποίησης (clustering algorithm), ο οποίος έχει αναπτυχθεί από την ομάδα Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών. Κύρια ιδέα του αλγορίθμου αυτού είναι ότι δύο τασιενεργά θεωρείται ότι ανήκουν στο ίδιο μικκύλιο αν η ελάχιστη Ευκλείδεια απόσταση μεταξύ δύο σφαιρών C_1 , που ανήκουν στα δύο τασιενεργά, είναι μικρότερη μιας απόστασης αποκοπής, r . Η απόσταση αυτή είναι η μόνη ελεύθερη παράμετρος του αλγορίθμου και ορίζεται ως η απόσταση όπου εμφανίζεται το πρώτο ελάχιστο της συνάρτησης ακτινικής κατανομής ζεύγους $C_1 - C_1$. Η κατανομή αυτή συμβολίζεται με $g_{C_1 - C_1}$. ^[42]

Ουσιαστικά, η συνάρτηση αυτή που ονομάζεται συνάρτηση ακτινικής κατανομής (Radial Distribution Function, RDF), καθορίζει την πιθανότητα να βρεθεί ένα σωματίδιο σε απόσταση, r , από ένα άλλο συγκεκριμένο σωματίδιο. Γραφικά, η συνάρτηση φαίνεται στην *Εικόνα 15*. Από το διάγραμμα αυτό λαμβάνονται αρκετές πληροφορίες. Για μικρά r , η συνάρτηση RDF είναι ίση με το μηδέν. Αυτό υποδηλώνει το πραγματικό πλάτος των ατόμων καθώς δεν μπορούν να έρθουν πιο κοντά μεταξύ τους. Εμφανίζονται ορισμένες κορυφές, γεγονός που υποδηλώνει πως τα άτομα συσσωρεύονται το ένα γύρω στο άλλο, στη συγκεκριμένη περίπτωση σε μικκύλια. Σε μεγάλες αποστάσεις r , η RDF τείνει στην τιμή 1, το οποίο συμβαίνει διότι η RDF περιγράφει τη μέση απόσταση r .

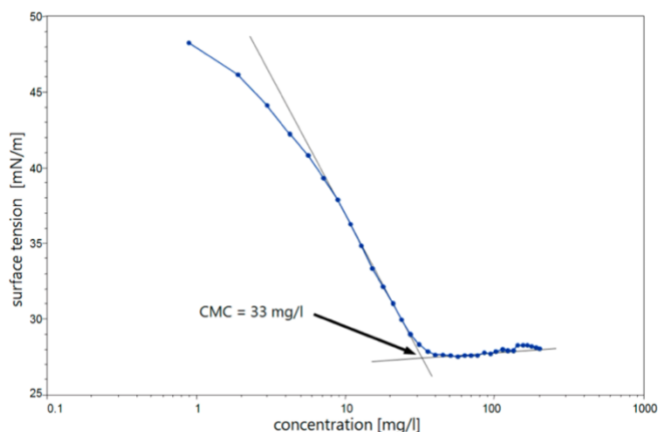
Στην Εικόνα 15 φαίνεται το διάγραμμα ακτινικής κατανομής για το σύστημα SDS σε συγκέντρωση 50 mM απουσία διαλύτη. Παρατηρείται ότι το πρώτο ελάχιστο της συνάρτησης παρουσιάζεται απόσταση $r=0.6$ nm, που αποτελεί την απόσταση αποκοπής.



Εικόνα 15: Γραφική αναπαράσταση της συνάρτησης ακτινικής κατανομής.

Για τις προσομοιώσεις με το Dry MARTINI δεν χρησιμοποιείται η τιμή του $\epsilon_{C_1-C_1}$ όπως δίδεται από την αρχική παραμετροποίηση, λόγω υψηλής υδροφοβικότητας των σφαιρών C_1 , καθώς η παράμετρος αυτή ελέγχει την ισχύ των αλληλεπιδράσεων μεταξύ αυτών των σφαιρών. Παρατηρήθηκε ότι η βέλτιστη τιμή του $\epsilon_{C_1-C_1}$ είναι $3.5 \frac{kJ}{mol}$. Η τιμή αυτή είναι η παράμετρος LJ που αντιστοιχεί στην ισχύ των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των σφαιρών C_1 . [\[42\]](#)

Η μικκυλοποίηση ελέγχεται θερμοδυναμικά και μπορεί να εκφραστεί μέσω της ελεύθερης ενέργειας Gibbs για μικκυλοποίηση (ΔG_{mic}^o). [43]



Εικόνα 16: Καθορισμός του CMC με τασίμετρο [44]

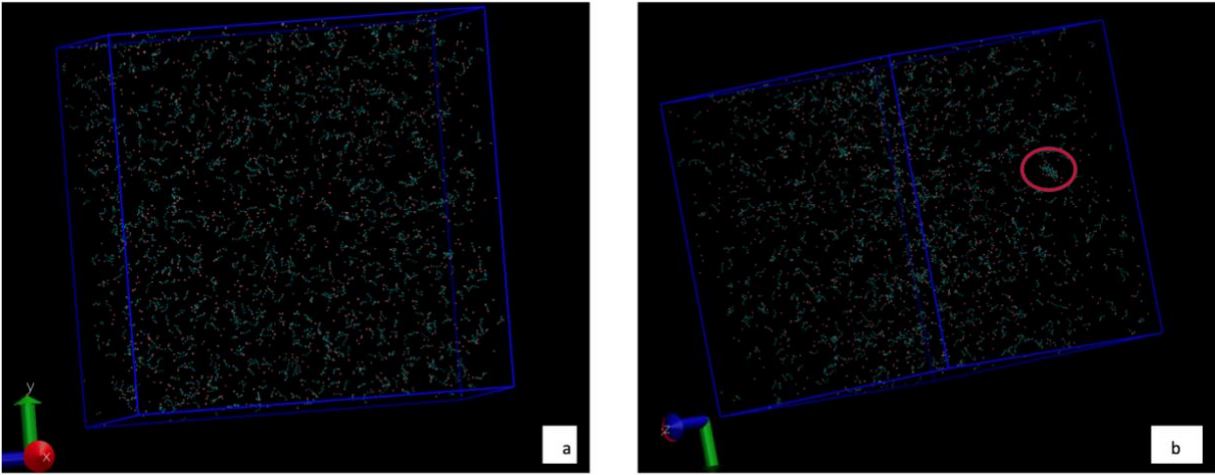
Οι τιμές της ενέργειας αυτής έχει παρατηρηθεί πειραματικά ότι είναι αρνητικές και αυτό υποδεικνύει ότι η μικκυλοποίηση είναι ένα αυθόρμητο φαινόμενο. [44]

Γενικά, όσο μεγαλύτερη η ανθρακική αλυσίδα, τόσο μεγαλύτερη η τάση για σχηματισμό μικκυλίων, οπότε και τόσο μικρότερο το CMC.

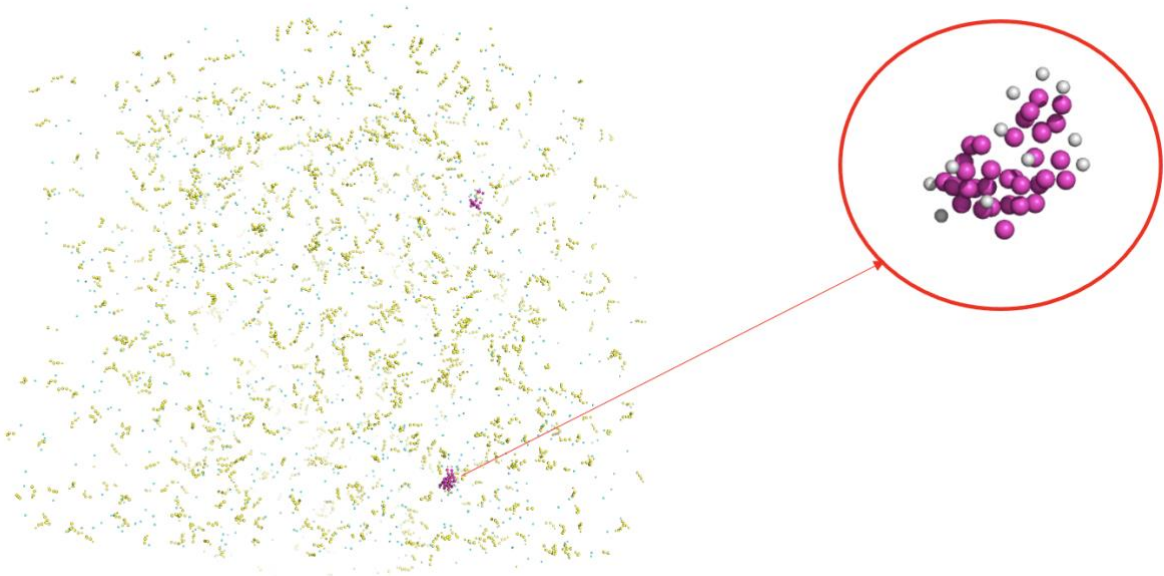
1.1.1 SDS (Sodium Dodecyl Sulfate)

Αρχικά προσομοιώθηκε το τασιενεργό SDS για το οποίο έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες, τόσο σε πειραματικό όσο και σε υπολογιστικό επίπεδο, οπότε και το CMC του είναι γνωστό και εκτιμάται περίπου στα 8 mM [45]

Πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις μεταξύ των συγκεντρώσεων 7 mM και 10 mM και παρατηρήθηκε ότι μικκύλια σχηματίζονται μεταξύ των συγκεντρώσεων 8mM και 9mM. Οπότε μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι $8 < cmc < 9 \text{ mM}$. Στην Εικόνα 17 απεικονίζονται κουτιά προσομοιώσεων για τις δύο αυτές συγκεντρώσεις, με τη βοήθεια του λογισμικού VMD. Στην Εικόνα 18 αναπαρίσταται μία πιο λεπτομερής ανάλυση του SDS σε συγκέντρωση 9 mM, ώστε να ελεγχθεί αν πραγματικά έχει δημιουργηθεί κάποιο μικκύλιο. Η αναπαράσταση αυτή πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό Pymol.



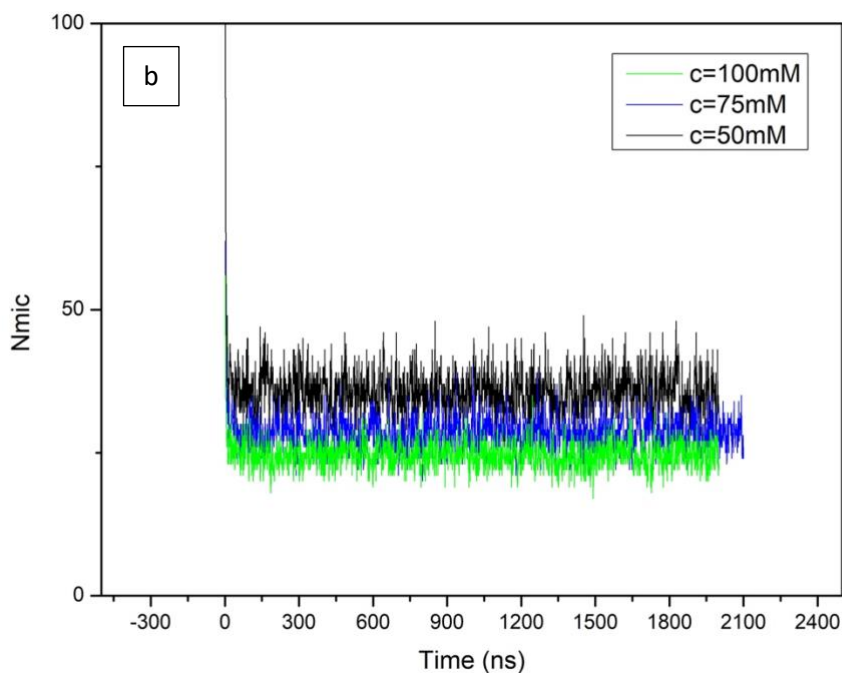
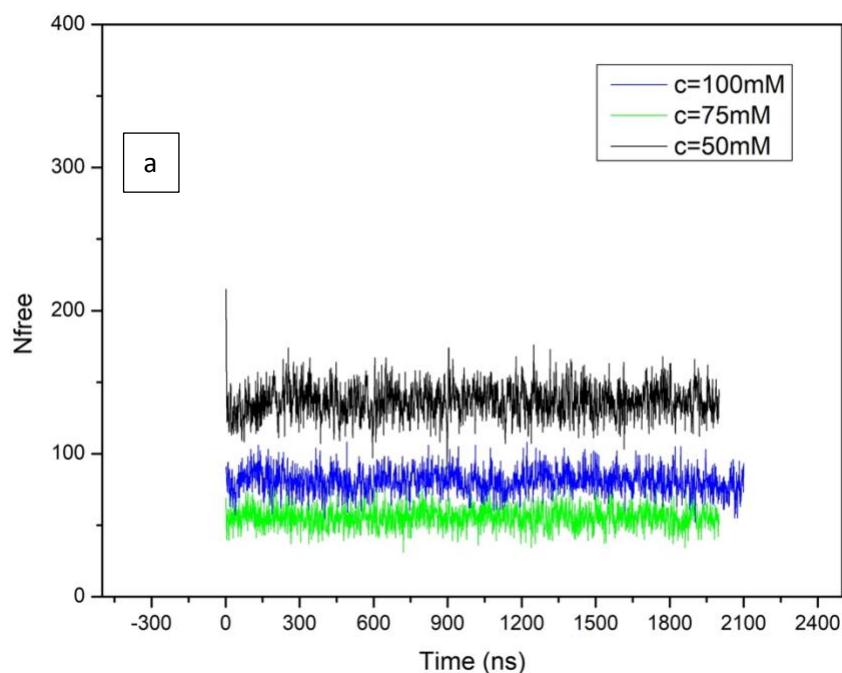
Εικόνα 17: (a) Αναπαράσταση SDS σε συγκέντρωση 8 mM όπου δεν παρατηρούνται μικύλια, (b) αναπαράσταση SDS σε συγκέντρωση 9 mM όπου έχουν ξεκινήσει και σχηματίζονται μικύλια (κόκκινος κύκλος)



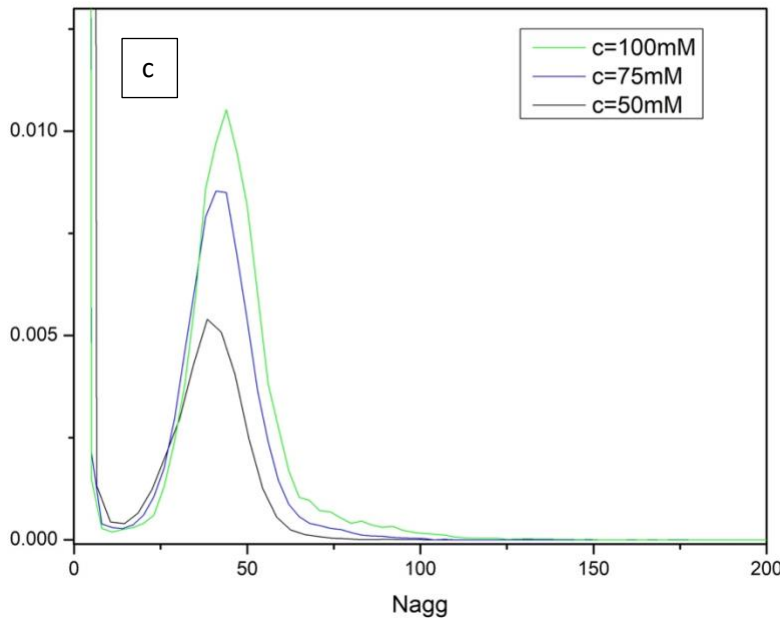
Εικόνα 18: Αναπαράσταση SDS σε συγκέντρωση 9mM και επιβεβαίωση σχηματισμού μικκυλίων. Οι μωβ σφαίρες απεικονίζουν τα υδρόφοβα μέρη του τασιενεργού (C_1) ενώ οι άσπρες απεικονίζουν τις υδρόφιλες κεφαλές. Οι κίτρινες σφαίρες είναι τα ελεύθερα τασιενεργά.

Συνεπώς, το CMC του τασιενεργού SDS υπολογίσθηκε επιτυχώς, καθώς συμβαδίζει με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές.

Για την εκτίμηση του Peak Aggregation Number, μελετήθηκαν συγκεντρώσεις 50, 75 και 100 mM, οι οποίες είναι αρκετά υψηλότερες του CMC, και εξήχθησαν οι αντίστοιχες κατανομές.



Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε μελέτη του Peak Aggregation Number και κατασκευή των διαγραμμάτων N_{free} , N_{mic} ως προς το χρόνο καθώς και η κατανομή του αριθμού των μορίων στα μικκύλια, $P(N_{agg}) - N_{agg}$. Για το σύστημα αυτό, μελετήθηκαν συγκεντρώσεις των 50, 75 και 100 mM, και τα αποτελέσματα φαίνονται στα παρακάτω διαγράμματα.

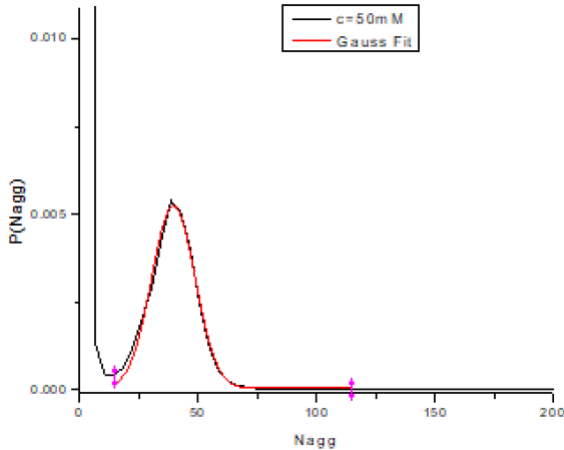


Εικόνα 19: (α) Αριθμός ελευθέρων τασιενεργών συναρτήσει του χρόνου, (β) αριθμός μικκυλίων συναρτήσει χρόνου, (γ) κατανομή του αριθμού των μορίων που συμμετέχουν ανά μικκύλιο

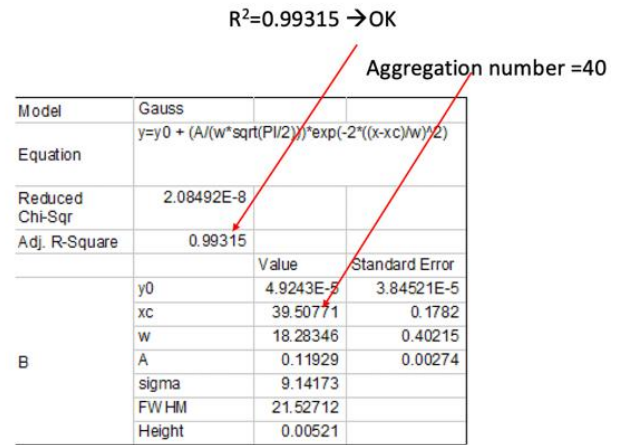
Παρατηρείται ότι, τόσο το N_{free} , όσο και το N_{mic} (Εικόνα 19 α. και Εικόνα 19 β., αντίστοιχα) παρουσιάζουν ένα plateau, το οποίο επιβεβαιώνει ότι τα συστήματα είναι πλήρως εξισορροπημένα και στις τρεις συγκεντρώσεις. Η εξισορρόπηση αυτή φαίνεται να συμβαίνει μετά τα από κάποια χρονική διάρκεια, διαφορετική για κάθε συγκέντρωση. Από τα

εξισορροπημένα μέρη, μπορεί να εξαχθεί ο ζητούμενος μέγιστος αριθμός συσσωμάτωσης (peak aggregation number). Η εξισορρόπηση επιβεβαιώθηκε και με μία μελέτη παραπάνω. Συγκεκριμένα, λήφθηκε το διάγραμμα της κατανομής για το διάστημα στο οποίο φαίνεται το plateau και στη συνέχεια σκιαγραφήθηκε το αντίστοιχο διάγραμμα για ένα προηγούμενο διάστημα και παρατηρήθηκε ότι τα δύο αυτά διαγράμματα είναι σχεδόν πανομοιότυπα και δίνουν τον ίδιο αριθμό των aggregates (Εικόνα 19 γ.).

Τα διαγράμματα κατανομής παρουσιάζουν μία συμπεριφορά Gauss, οπότε μπορεί να γίνει προσαρμογή της συνάρτησης Gauss στο διάγραμμα κάθε συστήματος και να υπολογισθεί ο αριθμός των aggregates. Για παράδειγμα, στην *Εικόνα 20* φαίνεται η κατανομή για την συγκέντρωση 50mM καθώς και η προσαρμογή της συνάρτησης Gauss και στον *Εικόνα 21* τα αποτελέσματα της προσαρμογής. Το Peak Aggregation Number αντιστοιχεί στην τιμή x_c που φαίνεται στον πίνακα.



Εικόνα 21: Κατανομή για τη συγκέντρωση 50mM και προσαρμογή της συνάρτησης Gauss



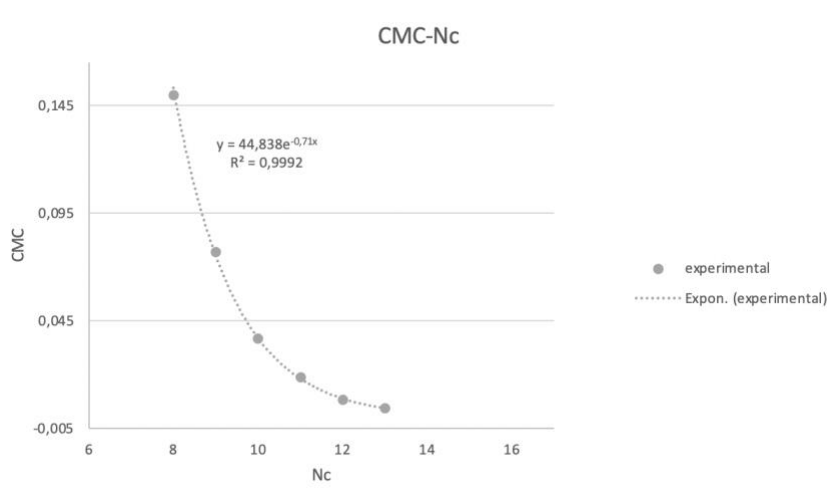
Εικόνα 20: Αποτελέσματα προσαρμογής της συνάρτησης Gauss.

Για την συγκέντρωση των 50 mM ο αριθμός των τασιενεργών που ανήκουν σε μικκύλια υπολογίστηκε ίσος με 40, για την συγκέντρωση 75 mM ίσος με 41 και για τα 100 mM ίσος με 44. Επομένως, ο μέσος αριθμός για το σύστημα SDS υπολογίστηκε ίσος με 42 μόρια τασιενεργών.

1.1.2 SHS (Sodium Hexadecyl Sulfate)

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις για το σύστημα SHS, το οποίο αποτελείται από 16 άτομα άνθρακα (σε σχέση με το SDS που αποτελούνταν από 12), δηλαδή 4 άτομα άνθρακα παραπάνω από το SDS, τα οποία αντιστοιχίζονται σε μία σφαίρα C_1 παραπάνω. Επομένως, αναμένεται το CMC να είναι μικρότερο αυτού του SDS. Πειραματικά δεν υπάρχουν εκτενείς μελέτες πάνω σε αυτό το σύστημα, όμως αναμένεται το CMC του να βρίσκεται αρκετά χαμηλότερα από 4.3 mM, όπου 4.3 mM είναι το CMC του SC_nS όπου $n = 13$.^[46]

Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζεται διάγραμμα ημιλογαριθμική μορφής που προβλέπει τη σχέση μεταξύ του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας και του cmc, το οποίο εξάχθηκε από πειραματικά δεδομένα, και στη συνέχεια με γραμμική προεκβολή εκτιμήθηκε και για $N_c=16$. Τα δεδομένα από τις πειραματικές μετρήσεις παρουσιάζονται λεπτομερώς σε επόμενο κεφάλαιο, παρακάτω όμως διαφαίνεται η σχέση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας με το cmc καθώς και η εκτίμηση για το cmc για $N_c=16$.



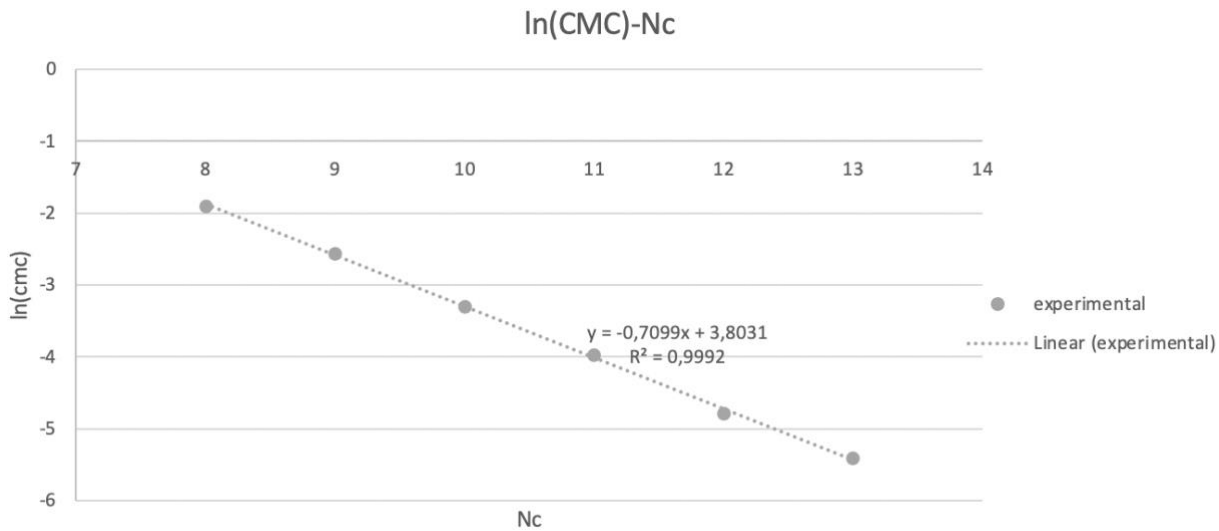
Εικόνα 22: Διάγραμμα CMC συναρτήσει του μήκους ανθρακικής αλυσίδας, N_c .

Παρατηρείται ότι η πειραματική καμπύλη έχει εκθετική μορφή με τύπο,

$$y = 44,838 * e^{-0,71x} \quad (58),$$

Όπου y οι τιμές για το cmc και x οι αντίστοιχες τιμές για το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας.

Μετατρέποντας την (58) σε ημιλογαριθμική μορφή λαμβάνεται το παρακάτω διάγραμμα.



Εικόνα 23: Διάγραμμα CMC-Nc σε ημιλογαριθμική μορφή

Από το παραπάνω διάγραμμα μπορεί να εκτιμηθεί η κρίσιμη συγκέντρωση για $N_c=16$. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στη μεταβλητή y που δεν είναι ίδια με αυτή της εξίσωσης (58) αλλά ισοδυναμεί με το $\ln(y)$. Προκύπτει η ευθεία,

$$y = -0,7099x + 3,8031 \quad (59)$$

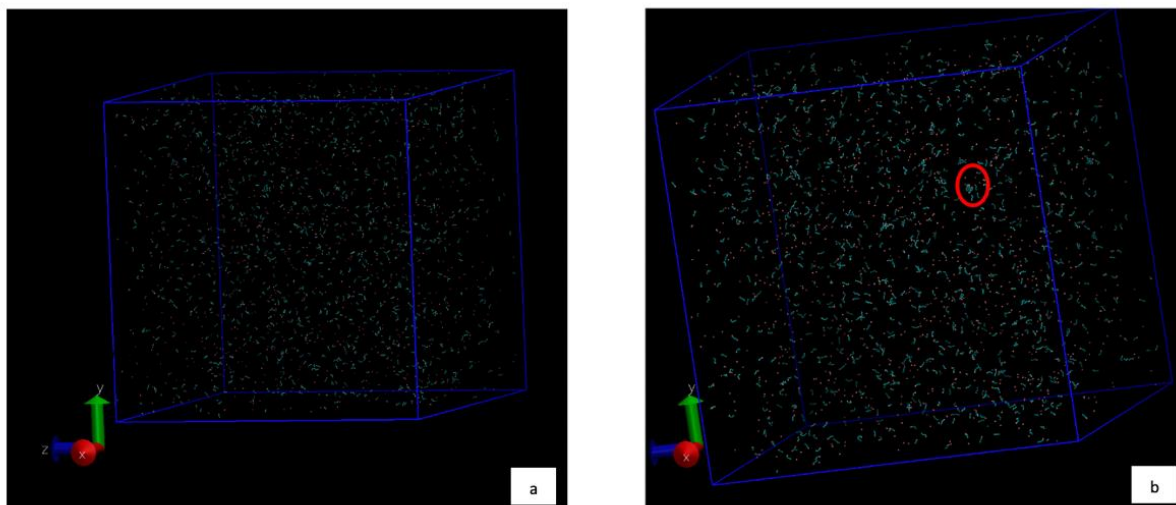
Τελικά για $N_c=16$ ($=x$), προκύπτει ότι η κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλοποίησης είναι ίση με 0.52mM.

Οπότε, τίθεται ένα κάτω όριο, δηλαδή πρέπει να ισχύει, $0.52 < cmc$

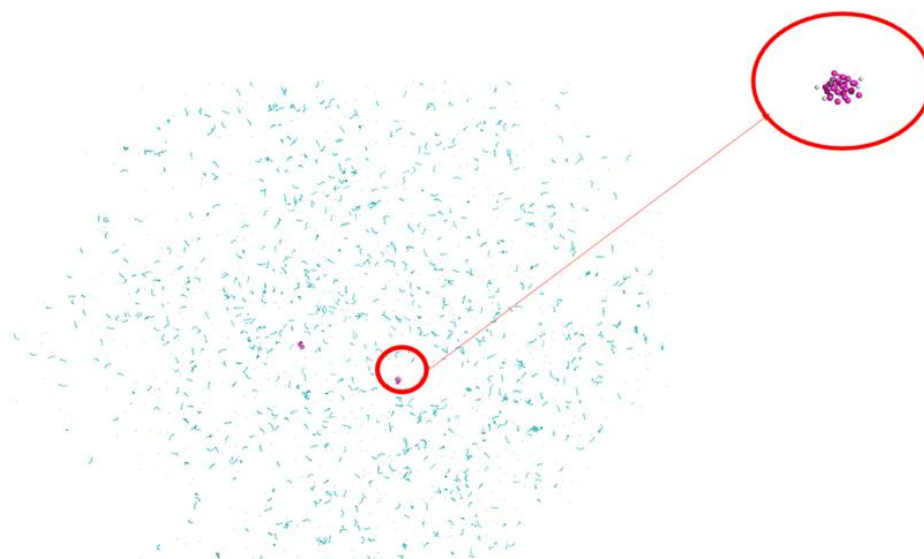
Μετά από αρκετές προσομοιώσεις, παρατηρήθηκε ότι το CMC κυμαίνεται μεταξύ του 0.5mM και του 1 mM, δηλαδή, $0.5 < cmc < 1 \text{ mM}$.

Επομένως, το εύρος αυτό είναι αποδεκτό και αρκετά ρεαλιστικό, εν συγκρίσει με τα πειραματικά δεδομένα.

Στις Εικόνες 24,25 αναπαρίστανται τα κουτιά προσομοίωσης του SHS με τη βοήθεια των λογισμικών VMD και PyMol, αντίστοιχα.



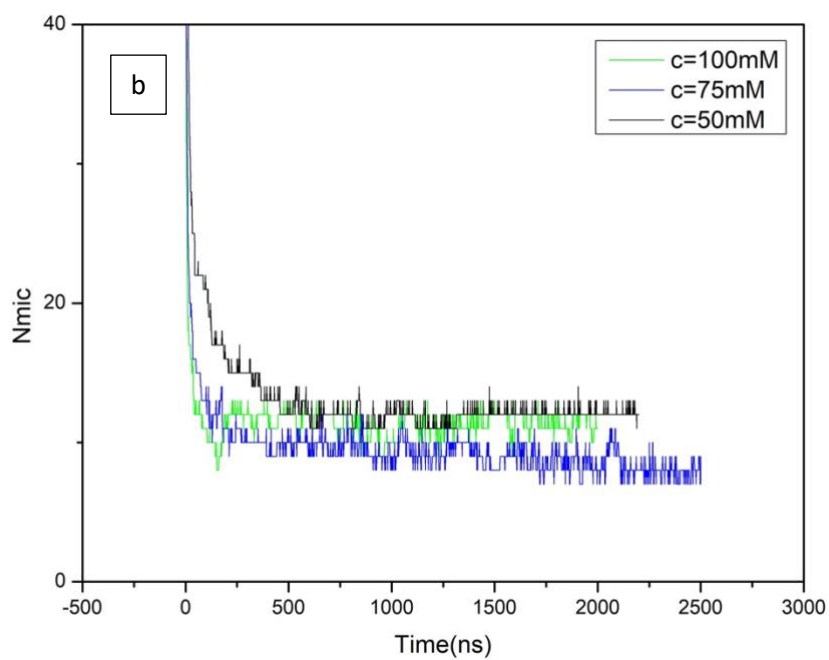
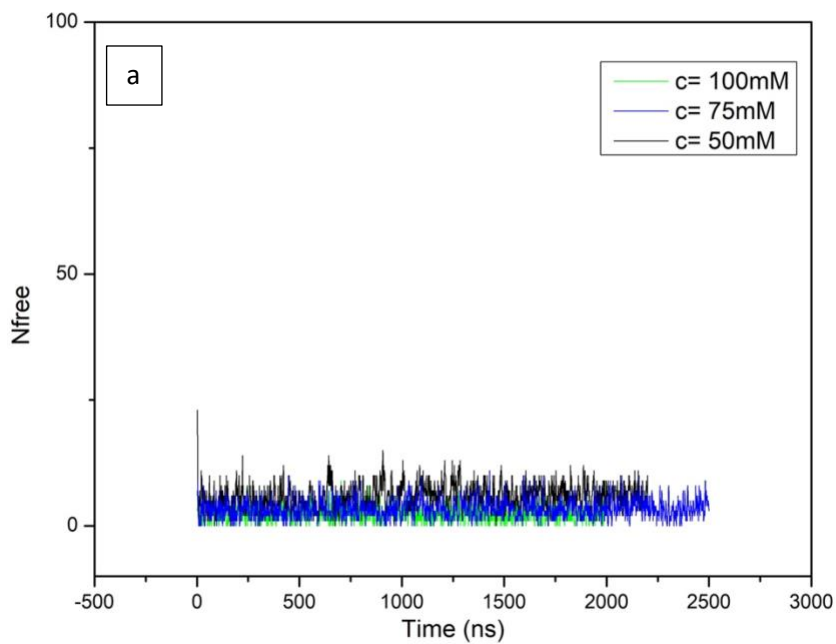
Εικόνα 24: (a) Αναπαράσταση SHS σε συγκέντρωση 0.5mM όπου δεν παρατηρούνται μικκύλια, (b) αναπαράσταση SHS σε συγκέντρωση 1mM όπου έχουν ξεκινήσει και σχηματίζονται μικκύλια.

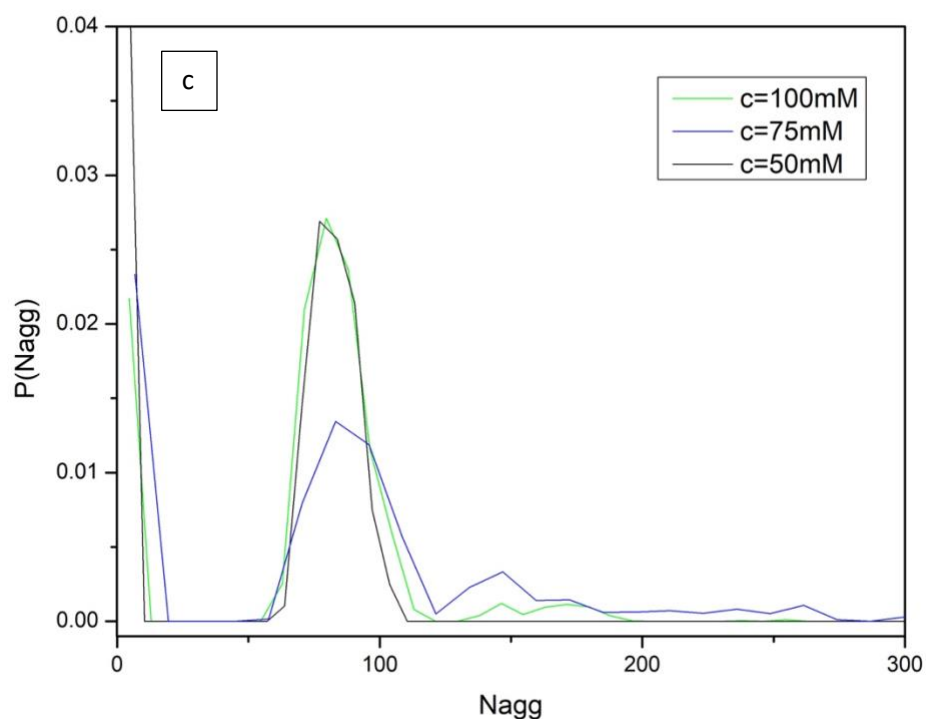


Εικόνα 25: λεπτομερής αναπαράσταση του SHS σε συγκέντρωση 1mM όπου φαίνονται τα πρώτα μικκύλια (με ροζ χρώμα).

Ομοίως με το σύστημα SDS, πραγματοποιήθηκε μελέτη για την εύρεση του Peak Aggregation Number και κατασκευή των διαγραμμάτων N_{free} , N_{mic} ως προς το χρόνο καθώς και η κατανομή του αριθμού

των μορίων στα μικκύλια, $P(N_{agg}) - N_{agg}$. Για το σύστημα αυτό, μελετήθηκαν συγκεντρώσεις των 50,75 και 100 mM, και τα αποτελέσματα φαίνονται στα παρακάτω διαγράμματα.





Εικόνα 26: (a) Αριθμός ελευθέρων τασιενεργών συναρτήσει του χρόνου, (b) αριθμός μικκυλίων συναρτήσει χρόνου, (c) κατανομή του αριθμού των μορίων που συμμετέχουν ανά μικκύλιο.

Επίσης, πραγματοποιήθηκε απόδειξη εξισορρόπησης και για τις τρεις συγκεντρώσεις, η οποία θα παρουσιαστεί στο κεφάλαιο *Απόδειξη Εξισορρόπησης*, ενώ και εδώ η κατανομή παρουσιάζει συμπεριφορά κατανομής Gauss.

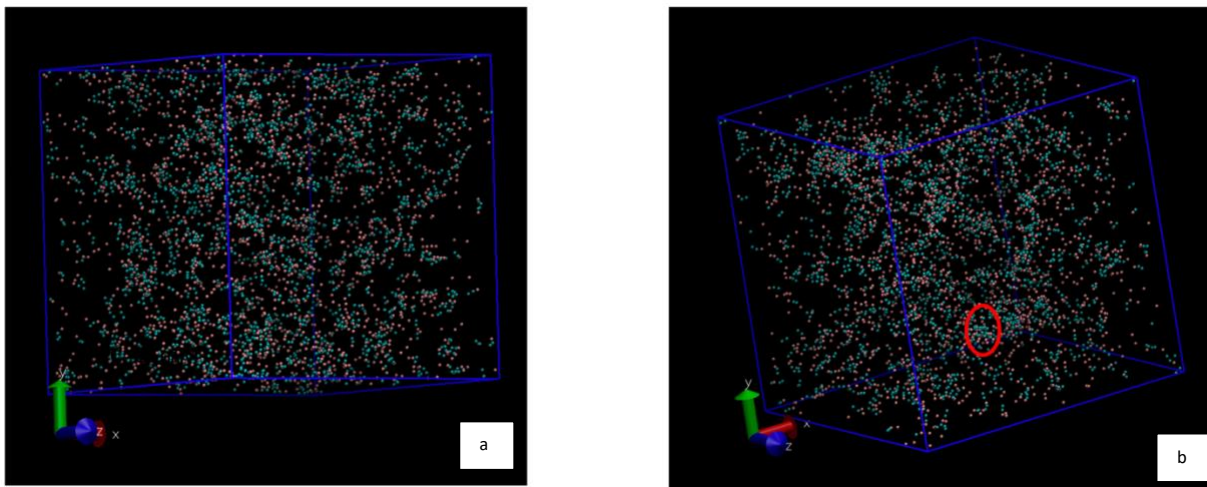
Για την συγκέντρωση των 50 mM ο αριθμός των τασιενεργών που ανήκουν σε μικκύλια υπολογίστηκε ίσος με 82, για την συγκέντρωση 75 mM ίσος με 88 και για τα 100 mM ίσος με 83. Επομένως, ο μέσος αριθμός για το σύστημα SDS υπολογίστηκε ίσος με 84 μόρια τασιενεργών.

1.1.3 SOS (Sodium Octyl Sulfate)

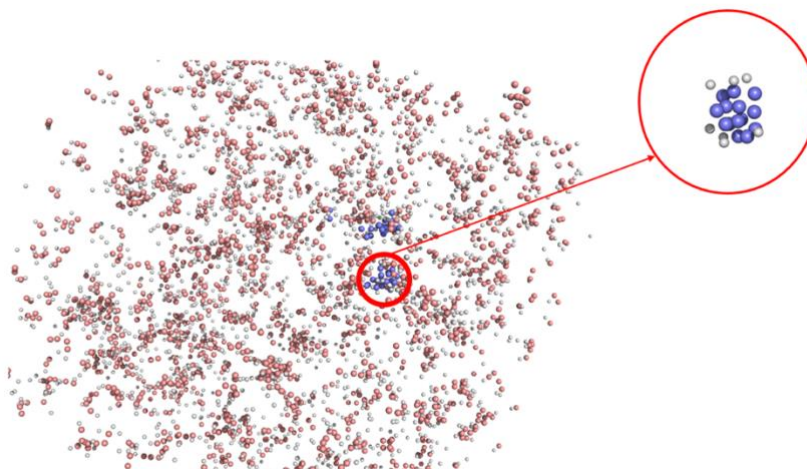
Το τασιενεργό αυτό αποτελείται από 8 άτομα άνθρακα, δηλαδή έχει μοριακό τύπο SC_nS όπου $n = 8$. Έτσι αναμένεται να έχει υψηλότερη τιμή του CMC σε σχέση με το SDS. Πράγματι, πειραματικά δεδομένα υποδεικνύουν πως το CMC του είναι κοντά στα 100mM δηλαδή 0.1 M.

Στις προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν, υπολογίστηκε ότι η κρίσιμη συγκέντρωση κυμαίνεται μεταξύ του 85mM και 90 mM, δηλαδή, $85 < c_{mc} < 90 \text{ mM}$. Το εύρος αυτό είναι αποδεκτό, παρόλη την απόκλιση από το πειραματικό.

Οι αποκλίσεις ενδεχομένως οφείλονται στους περιορισμούς του πεδίου δυνάμεων Martini. Στις εικόνες 10,11 αναπαρίστανται τα «κουτιά προσομοίωσης» για τις συγκεντρώσεις αυτές.



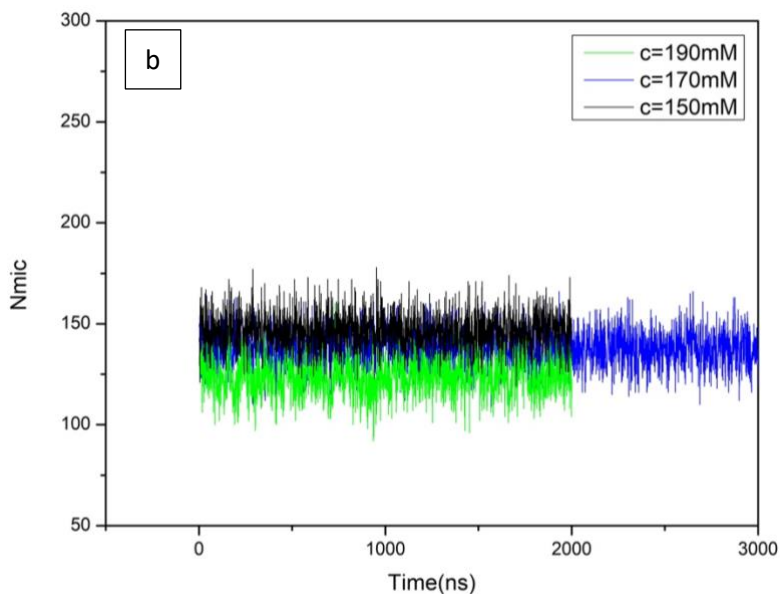
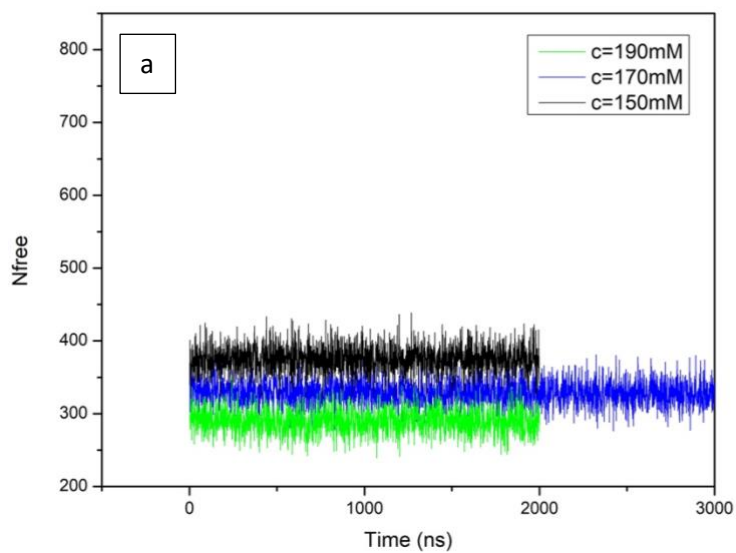
Εικόνα 27: (α) Αναπαράσταση SOS σε συγκέντρωση 85mM όπου δεν παρατηρούνται μικκύλια, (β) αναπαράσταση SOS σε συγκέντρωση 90mM όπου έχουν ξεκινήσει και σχηματίζονται μικκύλια.

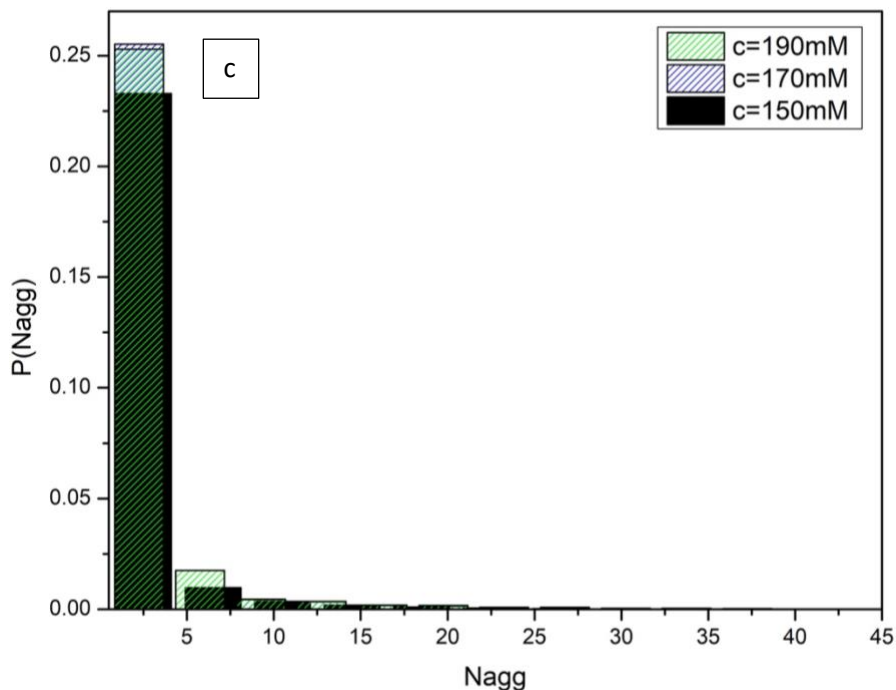


Εικόνα 28: λεπτομερής αναπαράσταση του SOS σε συγκέντρωση 90mM όπου φαίνονται τα πρώτα μικκύλια (με μωβ χρώμα).

Όπως και στα δύο προηγούμενα συστήματα, έτσι και εδώ εκτιμήθηκε το Peak Aggregation number με τον ίδιο τρόπο. Για το σύστημα αυτό, μελετήθηκαν συγκεντρώσεις των 150, 170 και 190 mM, και τα

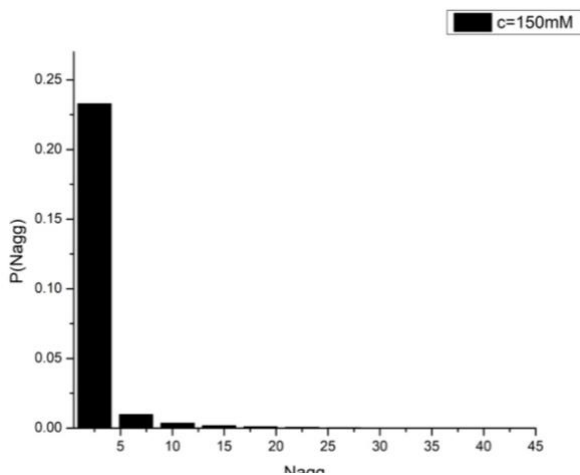
αποτελέσματα διαφαίνονται στα παρακάτω διαγράμματα. Οι συγκεντρώσεις αυτές είναι διαφορετικές από τις αντίστοιχες των προηγούμενων συστημάτων και δεν θα μπορούσαν να είναι ίδιες, καθώς το CMC του συστήματος αυτού είναι 90mM, οπότε και οι προς μελέτη συγκεντρώσεις οφείλουν να είναι αρκετά υψηλότερες του CMC.





Εικόνα 29: (a) Αριθμός ελεύθερων τασιενεργών συναρτήσει του χρόνου, (b) αριθμός μικκυλίων συναρτήσει χρόνου, (c) κατανομή του αριθμού των μορίων που συμμετέχουν ανά μικκύλιο

Αξίζει να σημειωθεί ότι για το σύστημα αυτό το διάγραμμα κατανομής έχει διαφορετική μορφή σε σχέση με τα προηγούμενα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός πως το η κορυφή του Peak Aggregation number του συστήματος αυτού, είναι τόσο κοντά με την κορυφή των ελεύθερων τασιενεργών που υπάρχουν στο σύστημα, οπότε δεν γινόταν διάκριση μεταξύ αυτών των δύο. Ο τρόπος του υπολογισμού του peak aggregation number σε αυτήν την περίπτωση δεν βασίζεται στη μελέτη του διαγράμματος, αλλά σε στατιστική μελέτη. Για παράδειγμα, στην *Εικόνα 30*, παρουσιάζεται η κατανομή που αντιστοιχεί σε συγκέντρωση 150mM. Στον *Πίνακα 1*, παρουσιάζονται οι τιμές βάσει των οποίων καταστρώθηκε η κατανομή.



Εικόνα 30: Κατανομή για 150 mM

N_{agg}	$P(N_{agg})$	$P(N_{agg}) * N_{agg}$
2.5	0.23291	
6.5	0.00971	0.063115
10.5	0.00347	0.036435
14.5	0.0018	0.0261
18.5	9.70E-04	0.01795074

Πίνακας 1: Δεδομένα για κατασκευή κατανομής

Στους υπολογισμούς για το Aggregation Number περιλαμβάνονται μόνο τα τασιενεργά εκείνα που συμμετέχουν στον σχηματισμό μικκυλίων. Από τα δεδομένα του πίνακα, αυτά που συμμετέχουν είναι αυτά με $N_{agg} > 2.5$, καθώς αυτά με $N_{agg} = 2.5$ θεωρούνται ότι είναι ελεύθερα και δεν ανήκουν ακόμα σε κάποιο μικκύλιο. Έτσι οι υπολογισμοί έγιναν για το εύρος $N_{agg} = 6.5 - 18.5$ διότι μετά από το 18.5 η πιθανότητα είναι σχεδόν ίση με το μηδέν. Συγκεκριμένα, ο μέσος N_{agg} υπολογίζεται ως η μέση τιμή της κατανομής, εξαιρώντας ορισμένα αρχικά στοιχεία της κατανομής. Τα αρχικά αυτά στοιχεία αντιστοιχούν στα ελεύθερα τασιενεργά που υπάρχουν στο σύστημα και δεν ανήκουν σε μικκύλια. Αφότου υπολογιστούν τα γινόμενα $P(N_{agg}) * N_{agg}$, υπολογίζεται ο αριθμός των aggregates ίσος με:

$$N_{agg} = \sum N_{agg} * P(N_{agg}) / \sum P(N_{agg}).$$

Έτσι, $N_{agg} \cong 9$.

Με τον ίδιο τρόπο υπολογίστηκαν οι αριθμοί των Aggregates και στις υπόλοιπες συγκεντρώσεις.

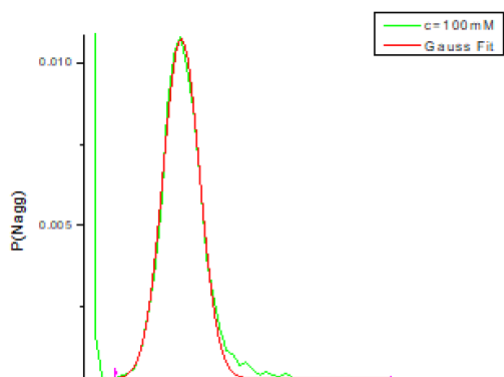
Επομένως, για συγκέντρωση 150mM $N_{agg} \cong 9$, για 170mM $N_{agg} \cong 8$ και για 100mM $N_{agg} \cong 9$. Οπότε ο μέσος αριθμός ήταν 9.

2. Απόδειξη Εξισορρόπησης

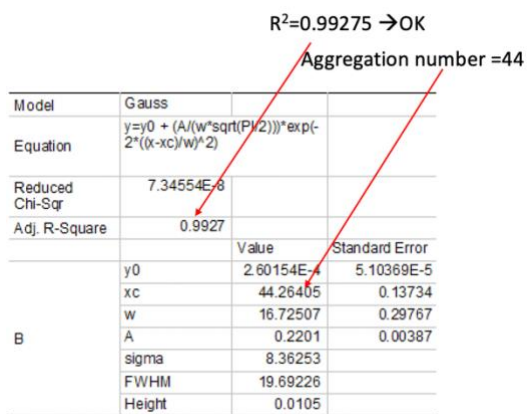
Ένα από τα βασικά προβλήματα με τα οποία συχνά έρχονται αντιμέτωποι οι ερευνητές, τόσο στις ατομιστικές όσο και στις μεσοσκοπικές προσομοιώσεις, είναι η εξισορρόπηση των συστημάτων. Ανεπαρκής εξισορρόπηση μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρά σφάλματα και άστοχα αποτελέσματα. Στην παρούσα μελέτη δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στην επαρκή εξισορρόπηση των συστημάτων. Ο τρόπος της επιβεβαίωσης της εξισορρόπησης ήταν ο εξής. Αρχικά, οι προσομοιώσεις διήρκεσαν τουλάχιστον 2000 ns και, σε συστήματα όπου αυτό δεν επαρκούσε, διήρκεσαν μέχρι και 3500 ns. Στη συνέχεια, από τα διαγράμματα N_{free} , N_{mic} ως προς χρόνο, επιλέχθηκαν τα διαστήματα στα οποία οι συναρτήσεις παρουσίαζαν plateau και κατασκευάστηκαν τα αντίστοιχα διαγράμματα κατανομών $P(N_{agg}) - N_{agg}$, στα οποία έγινε προσαρμογή Gauss (εκτός του συστήματος SOS). Έπειτα, επιλέχθηκε ένα προηγούμενο διάστημα και κατασκευάστηκε εκ νέου η κατανομή, στην οποία έγινε ξανά προσαρμογή Gauss. Τέλος, συγκρίθηκαν οι τιμές των αποτελεσμάτων της προσαρμογής Gauss των δύο διαστημάτων και παρατηρήθηκε ότι δεν υπάρχουν ουσιαστικές αποκλίσεις, οπότε συμπεραίνεται ότι τα συστήματα είναι εξισορροπημένα.

Για το σύστημα SOS, που δεν είναι δυνατή η προσαρμογή Gauss, συγκρίνονται τα δύο διαστήματα σε ίδιο διάγραμμα και παρατηρείται επίσης ότι είναι πανομοιότυπα. Παρακάτω, παρατίθενται κάποια παραδείγματα από τα συστήματα.

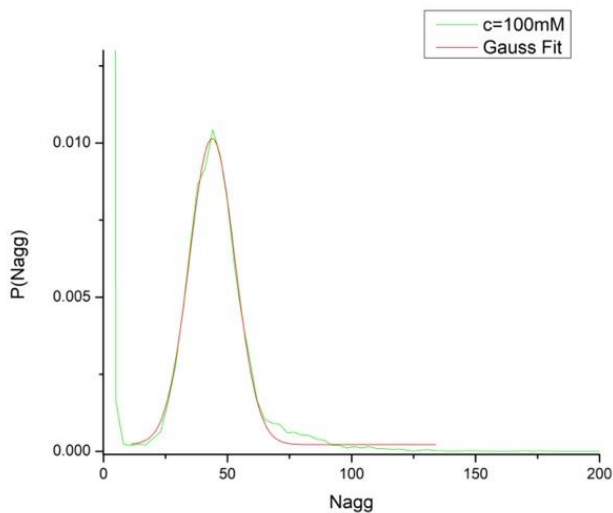
Για το σύστημα SDS



Εικόνα 31: Κατανομή για SDS 100mM για διάστημα 1300-2000ns.



Εικόνα 32: Αποτελέσματα προσαρμογής Gauss για SDS 100mM και διάστημα μελέτης 1300-2000ns



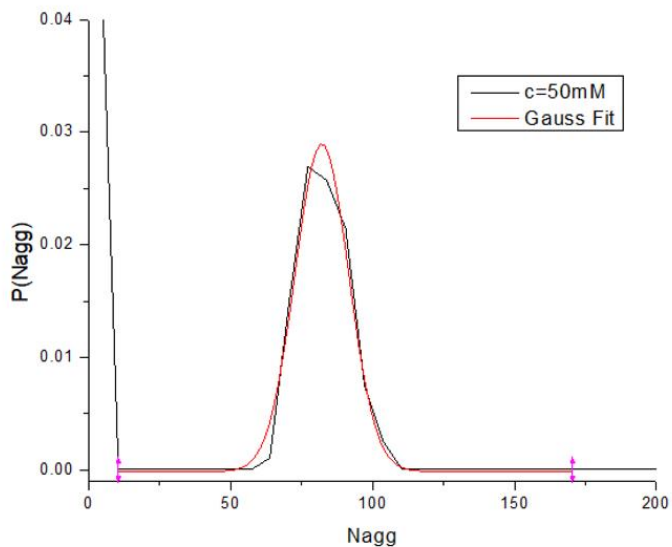
Εικόνα 34: Κατανομή για SDS 100mM για διάστημα 900-1300ns.

$R^2=0.99427 \rightarrow OK$
Aggregation number =44

Model	Gauss		
Equation	$y=y_0 + (A/(w*\sqrt{\pi/2})) * \exp(-2*((x-xc)/w)^2)$		
Reduced Chi-Sqr	5.55898E-8		
Adj. R-Square	0.99427		
		Value	Standard Error
B	y0	2.22497E-4	4.63954E-5
	xc	43.79131	0.13208
	w	18.28459	0.29031
	A	0.22761	0.00363
	sigma	9.1423	
	FWHM	21.52846	
	Height	0.00993	

Εικόνα 33: Αποτελέσματα προσαρμογής Gauss για SDS 100mM και διάστημα μελέτης 900-1300ns

Για το σύστημα SHS:

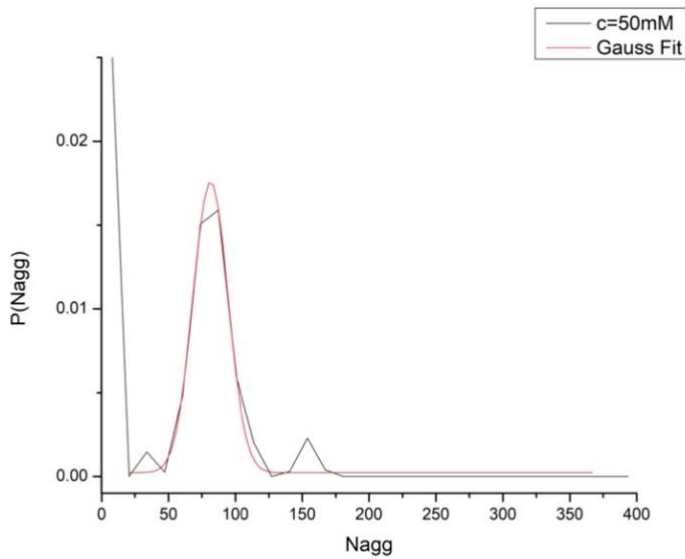


Εικόνα 36: Κατανομή για SHS 50mM για διάστημα μελέτης 1500-2200 ns

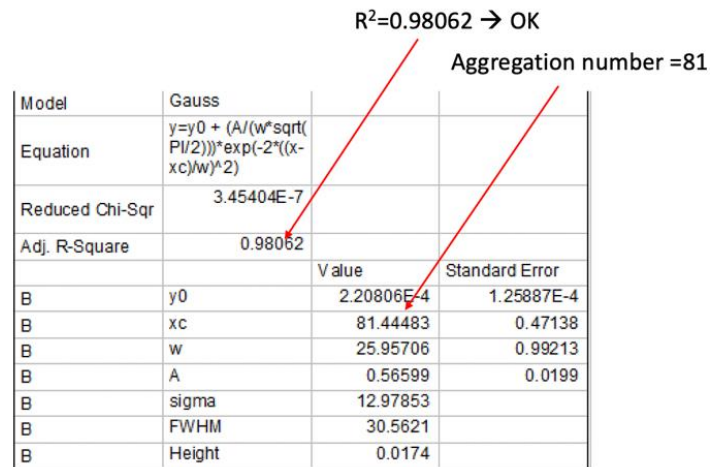
$R^2=0.9816 \rightarrow OK$
Aggregation number =82

Model	Gauss		
Equation	$y=y_0 + (A/(w*\sqrt{\pi/2})) * \exp(-2*((x-xc)/w)^2)$		
Reduced Chi-Sqr	1.32235E-6		
Adj. R-Square	0.9816		
		Value	Standard Error
B	y0	-1.37625E-4	2.75025E-4
	xc	82.14853	0.33269
	w	18.84958	0.71144
	A	0.68756	0.02513
	sigma	9.42479	
	FWHM	22.19368	
	Height	0.0291	

Εικόνα 35: Αποτελέσματα προσαρμογής Gauss για SHS 50mM και διάστημα μελέτης 1500-2200 ns.

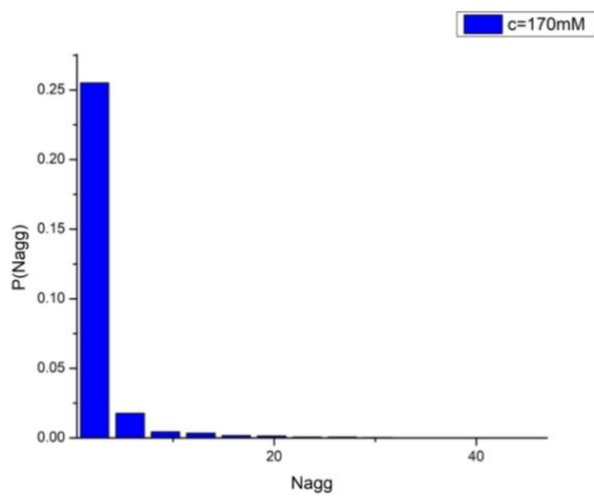


Εικόνα 38: Κατανομή για SHs 50mM και διάστημα μελέτης 900-1500 ns.

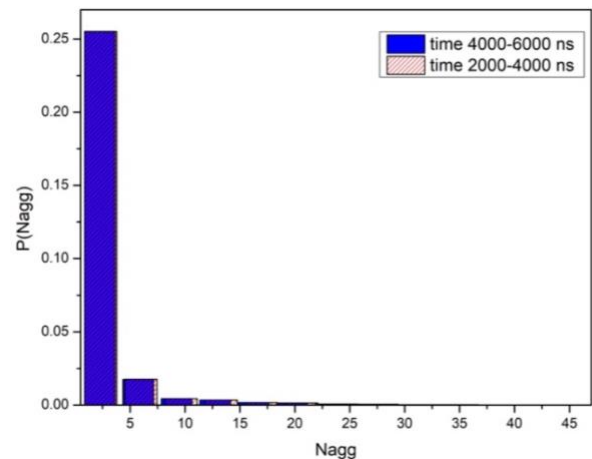


Εικόνα 37: Αποτελέσματα προσαρμογής Gauss για SHS 50mM και διάστημα μελέτης 900-1500ns

Για το σύστημα SOS:



Εικόνα 39: Κατανομή για SOS 170mM και διάστημα μελέτης 4000-6000 ns.

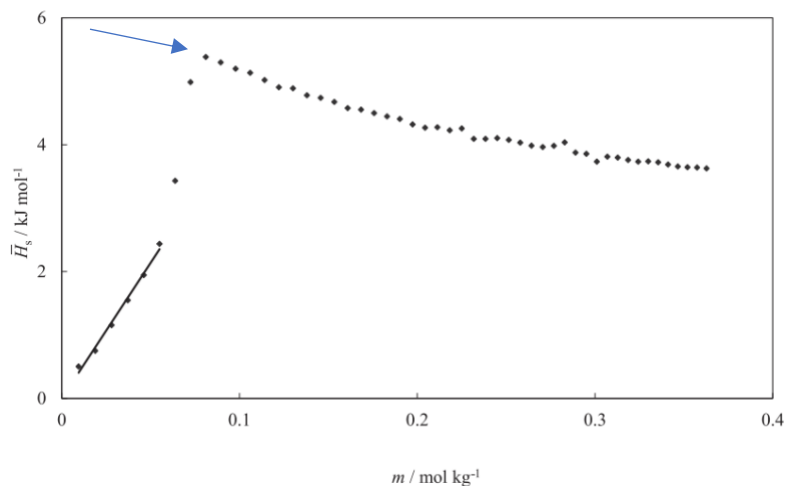


Εικόνα 40: Απόδειξη εξισορρόπησης για SOS 170mM σε ένα διαφορετικό διάστημα 2000-4000 ns.

Ομοίως πραγματοποιήθηκαν αντίστοιχες μελέτες και για τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις κάθε συστήματος και επιβεβαιώθηκε η πλήρης εξισορρόπηση όλων των συστημάτων.

3. Σύγκριση Πειραματικών και Υπολογιστικών αποτελεσμάτων.

Αξίζει να σημειωθεί, πως πραγματοποιήθηκε σύγκριση των πειραματικών και των υπολογιστικών αποτελεσμάτων ώστε να διαπιστωθεί η ορθότητα των υπολογισμών. Ως πειραματικά αποτελέσματα, λήφθηκαν αποτελέσματα που εξήχθησαν από θερμιδομετρική μελέτη σε θερμοκρασία 25°C. Η θερμιδομετρία είναι ιδιαίτερα χρήσιμη μέθοδος, καθώς η μεταβολή στην ενθαλπία ενός συστήματος μετρείται άμεσα, υπό σταθερή πίεση. Για την μελέτη ιδιοτήτων των τασιενεργών χρησιμοποιείται ισοθερμοκρασιακή θερμιδομετρική ογκομέτρηση (Isothermal titration calorimetry, ITC), με υψηλά ποσοστά ευαισθησίας. Από την θερμότητα που παράγεται κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης και κατόπιν η ενθαλπία μικκυλοποίησης, ΔH_m . Στη συνέχεια καταστρώθηκε το διάγραμμα \bar{H}_s , συναρτήσει της συγκέντρωσης, για ένα τυχαίο σύστημα, στο οποίο παρατηρήθηκε μία μεγάλη αύξηση σε χαμηλές συγκεντρώσεις, ακολουθούμενη από σταδιακή πτώση. Το CMC προσδιορίστηκε ως η συγκέντρωση της τομής των δύο νοητών ευθειών. Η τεχνική αυτή είναι παρόμοια με αυτή της μέτρησης της επιφανειακής τάσης, με τη διαφορά ότι εδώ μετρούνται ενθαλπίες, όπως φαίνεται στην *Εικόνα 41*. Είναι εμφανές ότι το διάγραμμα ενθαλπίας παρουσιάζει ασυνέχεια στο σημείο που αντιστοιχεί στο CMC, το οποίο έχει σημειωθεί στην εικόνα.



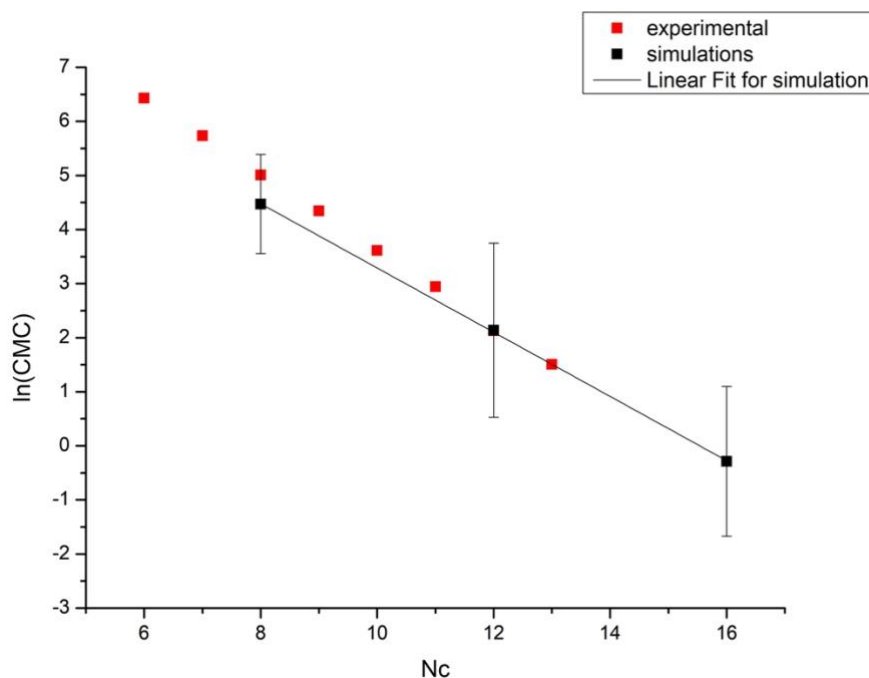
Εικόνα 41: Εξάρτηση της μερικής γραμμομοριακής ενθαλπίας σε σχέση με τη συγκέντρωση του τασιενεργού. [\[46\]](#)

Τέλος, τα αποτελέσματα αυτά, συγκρίθηκαν με αντίστοιχα άλλων πειραματικών τεχνικών, και φαίνεται ότι είναι αποδεκτά.

Συνοπτικά, τα αποτελέσματα για το CMC μέσω της θερμοδομετρίας και των μεσοσκοπικών υπολογισμών που προαναφέρθηκαν, φαίνονται στον Πίνακα 2^[46]. Στην Εικόνα 42 αναπαρίστανται οι πειραματικές και οι υπολογιστικές τιμές του CMC συναρτήσει του μήκους ανθρακικής αλυσίδας σε ημιλογαριθμική μορφή.

Πίνακας 2 : CMC από θερμοδομετρία και προσομοιώσεων

N_c	CMC (calorimetric) (mM)	CMC (simulations) (mM)
6	620	-
7	310	-
8	150	87.5
9	77	-
10	37	-
11	19	-
12	8.4	8.5
13	4.5	-
16	-	0.75



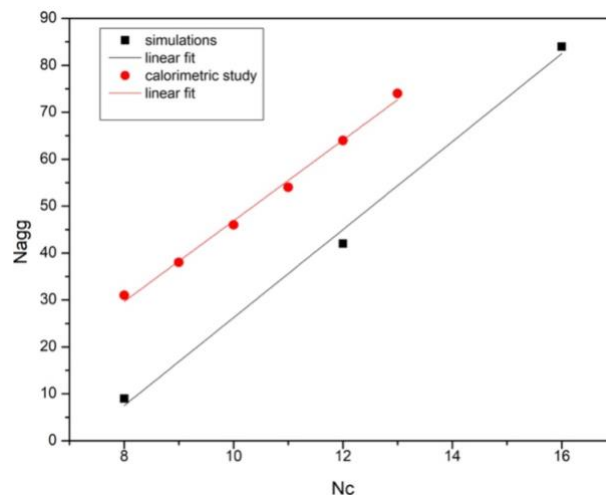
Εικόνα 42: Γραφική απεικόνιση της εξάρτησης του CMC από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας, N_c .

Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων προσεγγίζουν σχεδόν απόλυτα τα αντίστοιχα πειραματικά. Αξίζει να τονισθεί ότι το παραπάνω διάγραμμα αποτελεί μια ημιλογαριθμική μορφή των αποτελεσμάτων και έχει εξαχθεί από το διάγραμμα που είχε εκθετική μορφή.

Ως προς το μέγιστο αριθμό συσσωμάτωσης (Peak Aggregation Number) συγκρίθηκαν επίσης, τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης με αντίστοιχα πειραματικά^[46] σε σχέση με το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας.

N_c	N_{agg} (experimental)	N_{agg} (simulations)
8	31	8
9	38	-
10	46	-
11	54	-
12	64	42
13	74	-
16	-	84

Πίνακας 3: N_{agg} θερμιδομετρίας και προσομοιώσεων ως προς N_c



Εικόνα 43: Απεικόνιση αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων και των πειραματικών για τον μέγιστο αριθμό συσσωμάτωσης συναρτήσει του μήκους ανθρακικής αλυσίδας

Παρατηρείται ότι τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων εμφανίζουν μια συστηματική υποεκτίμηση έναντι των πειραματικών. Παρόλα αυτά, παρατηρείται ότι και στις δύο περιπτώσεις εμφανίζεται μια γραμμική εξάρτηση μεταξύ του αριθμού των aggregates και της ανθρακικής αλυσίδας. Καθώς αυξάνεται η ανθρακική αλυσίδα, αυξάνεται και αριθμός των μορίων που είναι παρόντα στα μικκύλια, δηλαδή το μέγεθος των μικκυλίων, το οποίο είναι αναμενόμενο. Επίσης, οι γραμμικές προσαρμογές είναι σχεδόν παράλληλες, γεγονός που υποδεικνύει ότι, παρόλη την διαφορά στις τιμές, οι προσομοιώσεις είναι επιτυχείς και οι διαφορές αυτές πιθανώς να οφείλονται σε συστηματικά σφάλματα του πεδίου δυνάμεων Martini.

Πειραματικά, παρόλο που το CMC υπολογίστηκε θερμιδομετρικά, ο προσδιορισμός του αριθμού συσσωμάτωσης επιτυγχάνεται μέσω μετρήσεων με φασματομετρία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR). Η προσέγγιση του μαγνητικού συντονισμού αποτελεί μία από τις πιο ευέλικτες τεχνικές για τη μελέτη του μεγέθους του μικκυλίου (επομένως και του αριθμού συσσωμάτωσης) αλλά και για τη μελέτη του σχήματος. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, εφαρμόζεται ένα μαγνητικό πεδίο και χάρη σε αυτό όλοι οι πυρήνες των ατόμων των τασιενεργών, αποκτούν ίδια κατεύθυνση, και ξεκινούν να αυτοπεριστρέφονται. Στη συνέχεια εφαρμόζεται σχεδόν ακαριαία μία συχνότητα (ένας παλμός), η οποία αναγκάζει τους πυρήνες να αλλάξουν κατεύθυνση συνεχίζοντας να περιστρέφονται. Το

περιστρεφόμενο, αυτό, μαγνητικό διάνυσμα προκαλεί μία ένταση που ανιχνεύεται με μία σπείρα. Το σήμα αυτό είναι ουσιαστικά μία ημιτονοειδής ταλάντωση η οποία τείνει στο μηδέν καθώς ο πυρήνας επανέρχεται στην αρχική του θέση μέσα στο μαγνητικό πεδίο. Αυτό το κύμα ονομάζεται ελεύθερη επαγωγική απόσβεση (Free-Induction Decay, FID). Αν κάθε πυρήνας, ή πρωτόνιο, σάρωνε την ίδια FID την ίδια στιγμή, τότε όλοι οι πυρήνες θα ήταν πανομοιότυποι και δεν θα μπορούσε να εξαχθεί κάποιο αποτέλεσμα σχετικά με τη δομή της ένωσης. Όμως, κάθε πυρήνας/πρωτόνιο βρίσκεται σε ένα μοναδικό χημικό περιβάλλον. Θεωρώντας δύο πρωτόνια σε διαφορετικές θέσεις του μορίου, το καθένα εκτίθεται σε διαφορετικό μαγνητικό πεδίο ανάλογα με την κατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Το ηλεκτρόνιο δημιουργεί το δικό του μαγνητικό πεδίο που αντιτίθεται σε αυτό που εφαρμόζεται. Πρωτόνιο με μεγάλη ηλεκτρονιακή πυκνότητα, «λαμβάνει» μικρότερο μαγνητικό πεδίο και αντίστοιχα τα πρωτόνια με χαμηλή ηλεκτρονιακή πυκνότητα δέχονται υψηλότερες συχνότητες. Τα μεν ονομάζονται shielded πρωτόνια και τα δε de-shielded πρωτόνια. [\[47\]](#)

Εφαρμόζοντας, λοιπόν, τη συχνότητα/παλμό, θα ληφθούν δύο σήματα στο FID, το ένα θα ταλαντώνεται σε υψηλότερη συχνότητα και το άλλο σε χαμηλότερη. Το FID είναι ουσιαστικά μια αναπαράσταση ενός κύματος στο πεδίο του χρόνου. Με τη βοήθεια του μετασχηματισμού Fourier μετασχηματίζεται στο πεδίο των συχνοτήτων, γεγονός που επιτρέπει και μία οπτική αναπαράσταση.

Τα πρωτόνια shielded δίνουν κορυφές στην δεξιά πλευρά ενώ τα de-shielded δίνουν κορυφές στην αριστερή πλευρά.

Είναι φυσικό ότι το NMR εφαρμόζεται σε ενώσεις με ανθρακικές αλυσίδες. [\[47\]](#)

4. Υψηλές Συγκεντρώσεις – Διαγράμματα φάσης

Στη συνέχεια, διεξήχθησαν προσομοιώσεις σε υψηλές συγκεντρώσεις με χρήση του πεδίου δυνάμεων Wet Martini, παρουσία του διαλύτη νερού, για τη μελέτη των διαγραμμάτων φάσης, τον υπολογισμό της επιφανειακής τάσης και τη σύγκριση των αποτελεσμάτων με αντίστοιχα πειραματικά. Η χρήση του Wet Martini, στο οποίο οι αλληλεπιδράσεις Lennard-Jones και Coulomb είναι αποκομμένες, οδηγεί σε σχηματισμό μη ρεαλιστικών μεγάλων συσσωμάτων, όπως συμβαίνει και στο Dry Martini. [\[42\]](#)

Παρόλα αυτά, με την προσέγγιση των Wang και Larson [\[48\]](#), όπου οι μεγάλοι εύρους αλληλεπιδράσεις υπολογίζονται με τη μέθοδο Particle Mesh Ewald (PME), η προβλεπόμενη συμπεριφορά φάσεων βελτιώνεται σε ένα μεγάλο βαθμό. Επιπλέον, η ηλεκτρική διαπερατότητα τίθεται ίση με 80, δηλαδή ίση με αυτή του διαλύτη (του νερού). Τα συστήματα που μελετήθηκαν ήταν τα SDS/νερό, SHS/νερό και το SOS/νερό σε εννέα διαφορετικές συστάσεις το καθένα.

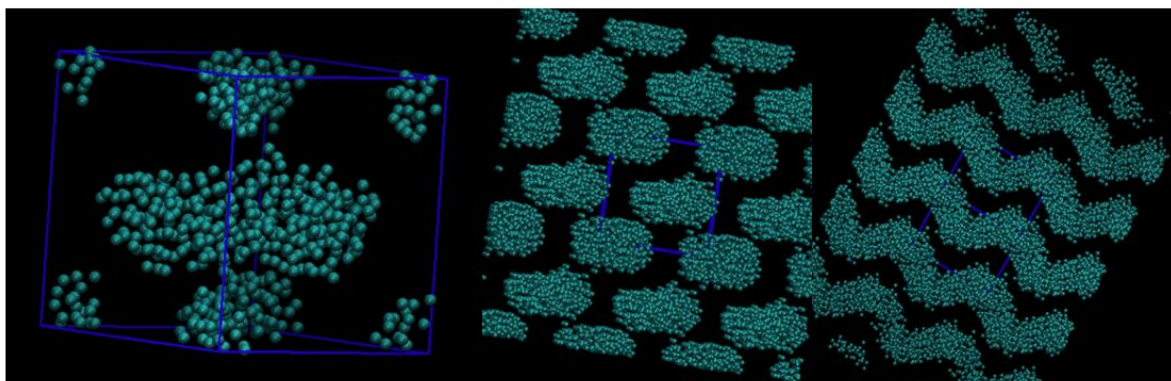
Στη συνέχεια, έγιναν συγκρίσεις με πειραματικά διαγράμματα φάσης.

Καθώς το Martini αρχικά αναπτύχθηκε για θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία δωματίου, οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 25°C και μελετήθηκαν οι φάσεις που εμφανίζονται. Όλες οι απεικονίσεις που παρουσιάζονται παρακάτω πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια του λογισμικού VMD.

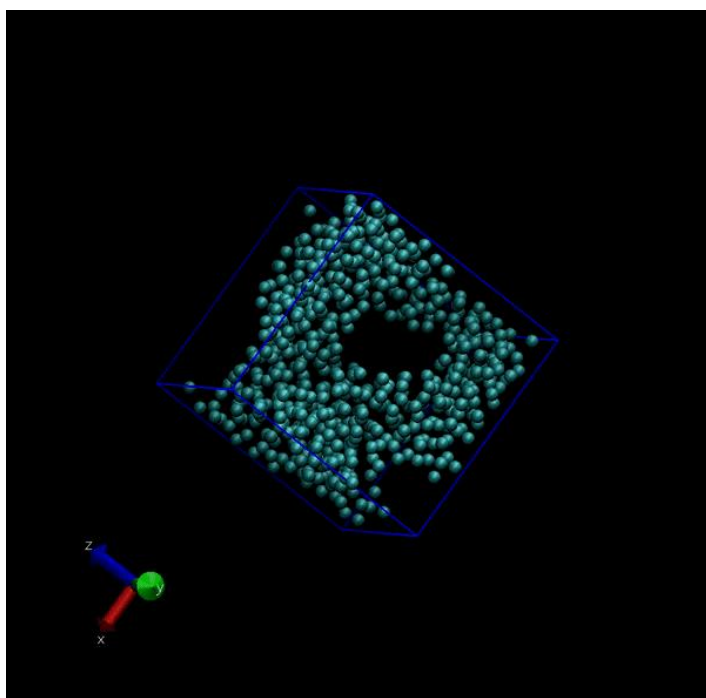
4.1 SDS/νερό

Για το σύστημα αυτό, παρατηρείται ότι σε συστάσεις από 15% κ.β έως και 25% κ.β, σχηματίζεται διάλυμα τασιενεργών, L_1 , ενώ για σύσταση 35% κ.β εμφανίζεται η φάση Rodlike Worms (RW), δηλαδή μια ραβδόμορφη φάση, η οποία απεικονίζεται στην *Εικόνα 44*. Στη συνέχεια, για συστάσεις 45%, 55% και 65% κ.β, σχηματίζεται η εξαγωνική φάση, H_a , κατά την οποία τα μικκύλια αυτοοργανώνονται σε ράβδους οι οποίες με τη σειρά τους είναι διατεταγμένες εξαγωνικά. Η σύσταση 75% κ.β, παρουσίασε μία ενδιαφέρουσα φάση, η οποία ονομάζεται Bi-continuous και διαφαίνεται στην *Εικόνα 45* ως GIF (διαθέσιμο μόνο στην ηλεκτρονική μορφή), ώστε να μπορεί να γίνει πλήρως κατανοητή. Ουσιαστικά, στη φάση αυτή τα μικκύλια είναι «μπλεγμένα» μεταξύ τους με τρόπο περιοδικό.

Οι συστάσεις 85 % κ.β και άνω παρουσιάζουν λαμέλλες, L_a , στις οποίες τα τασιενεργά είναι διατεταγμένα σε «στρώματα» παράλληλα μεταξύ τους.

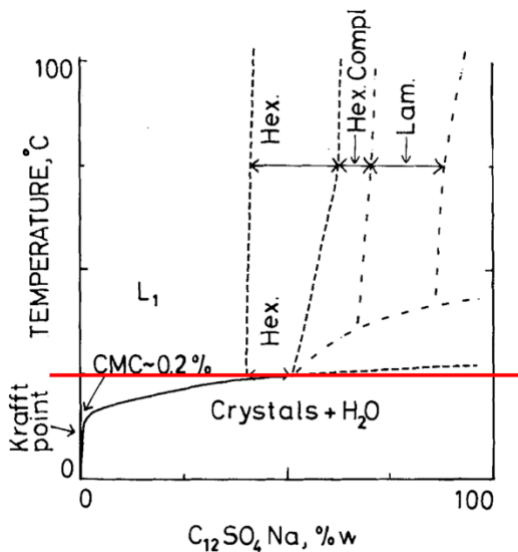


Εικόνα 44: Παρουσίαση της φάσης RW. Στην αριστερή και στη μεσαία εικόνα επιβεβαιώνεται η ραβδόμορφη φάση, ενώ στη δεξιά η μορφή ως worms. Με μπλε απεικονίζονται τα υδρόφοβα μέρη του τασιενεργού. Το νερό και οι κεφαλές απουσιάζουν για ευκολία.



Εικόνα 45: παρουσίαση βίντεο της φάσης Bi-continuous.

Στην *Εικόνα 46*, παρουσιάζεται το διάγραμμα φάσης για το σύστημα SDS/νερό ως προς θερμοκρασία, το οποίο έχει εξαχθεί από πειραματικά δεδομένα, από τον Fontel και την επιστημονική ομάδα του. [\[49\]](#)

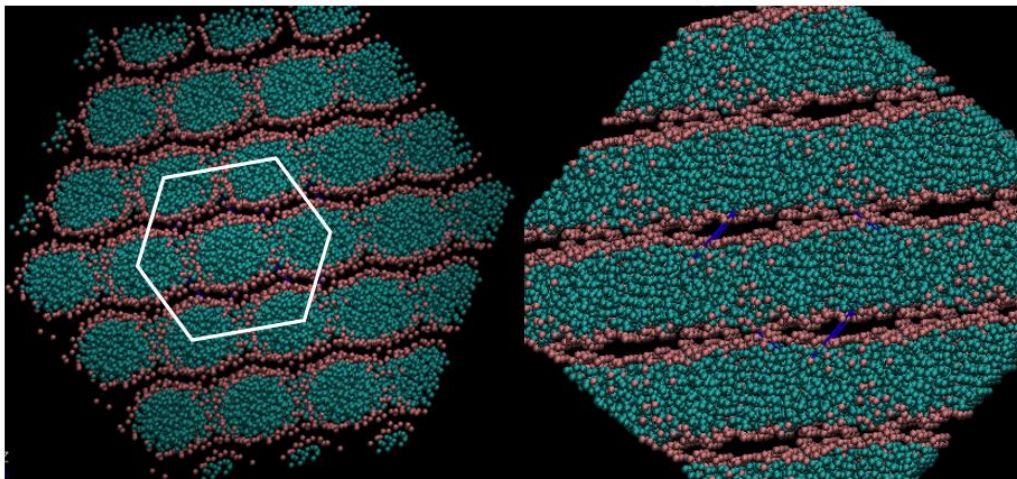


Εικόνα 46: Διάγραμμα φάσης για το σύστημα SDS/νερό σε διάφορες συστάσεις, όπως εξάγεται από πειραματικά δεδομένα [\[49\]](#)

Με κόκκινο απεικονίζεται η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιήθηκαν οι προσομοιώσεις στην παρούσα μελέτη. Παρατηρείται, ότι οι αρχικές συστάσεις έως και την σύσταση 65% κ.β συμπίπτουν σχεδόν απόλυτα με τις πειραματικές. Παρόλα αυτά, οι πειραματικές δεν προβλέπουν σχηματισμό λαμελλών σε θερμοκρασία δωματίου, γεγονός που έρχεται σε αντίθεση με τα ευρήματα των προσομοιώσεων. Αυτό μπορεί να οφείλεται είτε σε μη σωστή εξισορρόπηση του συστήματος στις πειραματικές μετρήσεις, είτε σε περιορισμούς του πεδίου δυνάμεων του Martini. Στην πρώτη περίπτωση, η εμφανιζόμενη φάση των προσομοιώσεων είναι θερμοδυναμικά ευσταθής και θα μπορούσε να παρατηρηθεί εργαστηριακά εάν το σύστημα ήταν πλήρως εξισορροπημένο. [\[42\]](#)

4.2 SHS/νερό

Για το σύστημα αυτό μελετήθηκαν οι ίδιες συστάσεις σε ίδια θερμοκρασία. Σε σύσταση έως και 25% κ.β παρατηρείται διάλυμα τασιενεργών, L_1 , ενώ για συστάσεις 35%, 45% και 55% κ.β εμφανίζεται η φάση RW η οποία αναφέρθηκε παραπάνω. Η εξαγωνική φάση περιορίζεται σε συστάσεις μόνο 65% κ.β, ενώ για σύσταση 75% κ.β, εμφανίζεται μία ισορροπία φάσεων μεταξύ της εξαγωνικής φάσης και των λαμελλών. Η φάση αυτή ονομάζεται Pre-Lamellae, $Pre - L_a$, και παρουσιάζεται στην *Εικόνα 47*. Ουσιαστικά, στη φάση αυτή, επικρατούν δύο φάσεις, η μία εξαγωνική η οποία ακολουθείται από φάση λαμέλλας. Τέλος, για συστάσεις από 85% κ.β και άνω, παρατηρούνται λαμέλλες. Δυστυχώς, δεν υπάρχουν επαρκή πειραματικά δεδομένα για να επιβεβαιώσουν τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων.



Εικόνα 47: Ισορροπία φάσεων H_a , L_a , η οποία ονομάζεται $Pre-L_a$. Με ροζ απεικονίζονται οι υδρόφιλες κεφαλές.

4.3 SOS/νερό

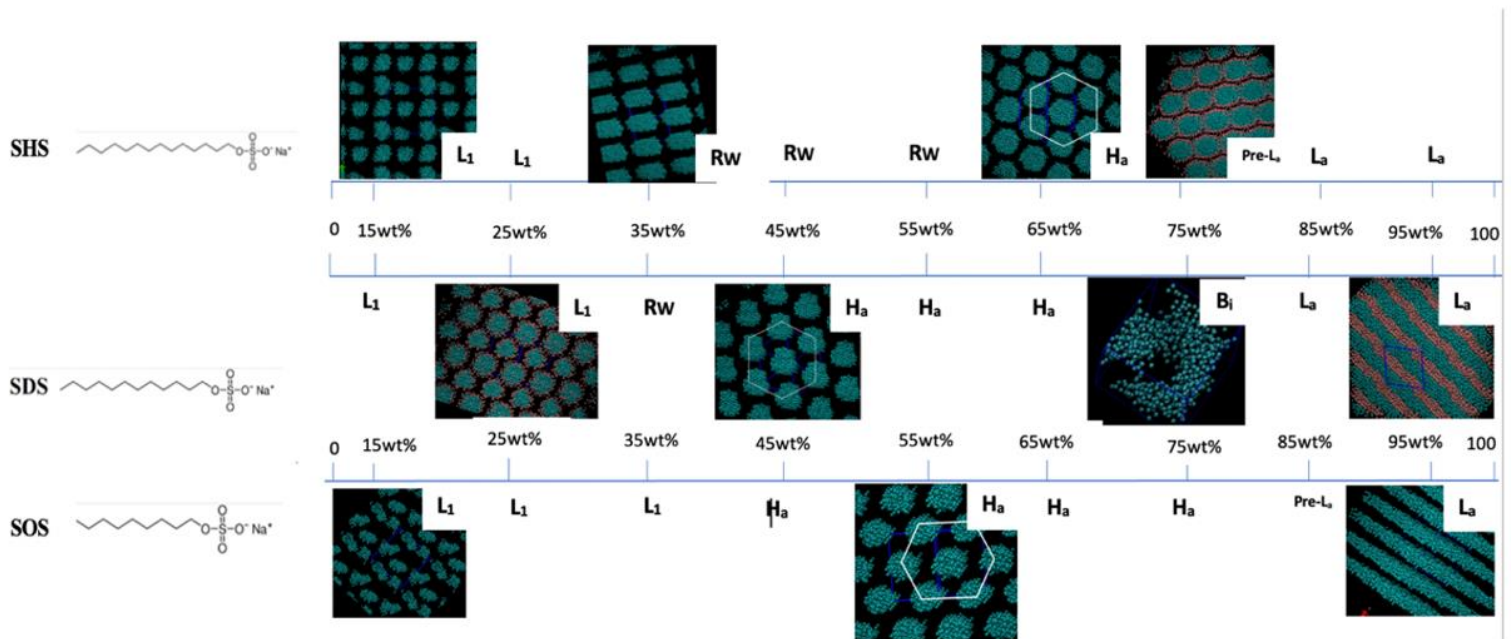
Το τελευταίο σύστημα που μελετήθηκε ήταν το SOS/νερό σε ίδιες συστάσεις και ίδιες συνθήκες με τα προηγούμενα. Για το σύστημα αυτό, παρατηρήθηκε η φάση L_1 , για το εύρος συστάσεων από 15% έως και 35% κ.β, ενώ η εξαγωνική φάση, H_a , παρατηρήθηκε για το εύρος 45% έως και 75% κ.β. Σε σύσταση 85% κ.β παρατηρήθηκε ξανά μία ισορροπία μεταξύ της εξαγωνικής φάσης και των λαμελών, ακριβώς όπως και στο σύστημα SHS/νερό. Τέλος, για σύσταση από 95% κ.β και άνω, παρατηρούνται λαμέλλες.

Δυστυχώς, όπως και στο σύστημα SHS/νερό, δεν υπάρχουν διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα ώστε να γίνει άμεση σύγκριση με τις προσομοιώσεις.

4.4 Συμπεράσματα

Στην παρακάτω εικόνα φαίνονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις σε κοινό άξονα και για τα τρία συστήματα. Παρατηρείται ότι, όσο αυξάνεται το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας (από κάτω προς τα πάνω), μειώνεται το εύρος της φάσης L_1 , H_a , αυξάνεται το εύρος της L_a και παράλληλα εμφανίζονται και ενδιάμεσες φάσεις (bi-continuous και RW). Είναι προφανές ότι σε μικρά μήκη ανθρακικής αλυσίδας οι φάσεις είναι πιο ευδιάκριτες και δεν υπάρχουν έντονα φαινόμενα ισορροπίας μεταξύ δύο φάσεων. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός πως τα μικκύλια είναι πιο μικρά και διατάσσονται ευκολότερα σε πιο ευδιάκριτες δομές. Δεν υπάρχουν δηλαδή ενδιάμεσες φάσεις όπως η RW ή η Bi-continuous.

Με τη βοήθεια του παρακάτω διαγράμματος, και με περαιτέρω μελέτες, θα μπορούσαν να εκτιμηθούν οι φάσεις και άλλων τασιενεργών μορίων της οικογένειας του SDS, με μεγαλύτερες ή μικρότερες ανθρακικές αλυσίδες, στη δεδομένη θερμοκρασία.



Εικόνα 48: Συγκεντρωτικό διάγραμμα φάσεων και για τα τρία συστήματα.

5. Επιφανειακή τάση

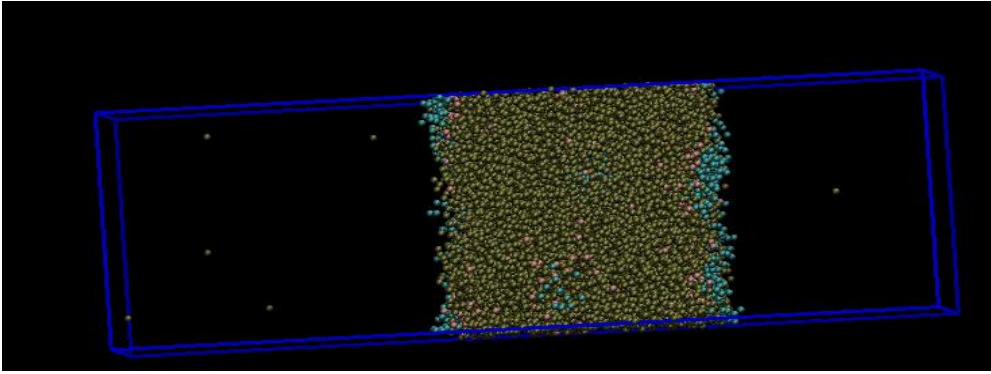
Για τον υπολογισμό της επιφανειακής τάσης, κατασκευάστηκαν υπολογιστικά οι αρχικές απεικονίσεις δύο διαλυμάτων τασιενεργού και νερού με συγκεντρώσεις 0.1M και 0.3M, δηλαδή συγκεντρώσεις αρκετά υψηλότερες του CMC, και για τα τρία συστήματα που μελετάμε. Στην *Εικόνα 50*, απεικονίζονται τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων για συγκέντρωση 0.3 M σε κοινό διάγραμμα για την επιφανειακή τάση ως προς το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας, και στην *Εικόνα 51* τα αντίστοιχα για συγκέντρωση 0.1M. Για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις στο στατιστικό σύνολο *NPT* και με ειδική εντολή του λογισμικού GROMACS εξήχθησαν τα αποτελέσματα με τα αντίστοιχα στατιστικά σφάλματα. Συγκεκριμένα, πλέον δεν κατασκευάζονται κυβικά κουτιά προσομοίωσης, αλλά ζώνες (slabs) τα οποία απεικονίζονται στην *Εικόνα 49*. Οι απεικονίσεις αυτές επιτρέπουν την αλληλεπίδραση του διαλύματος τασιενεργού/νερού με τον αέρα, προσομοιώνοντας έτσι ένα πραγματικό λεπτό στρώμα διαλύματος. Το τασιενεργό αρχικά βρίσκεται σε τυχαίες θέσεις και στη συνέχεια, όπως φαίνεται, διατάσσεται με τέτοιο τρόπο ώστε οι υδρόφιλες κεφαλές (απεικονίζονται με ροζ χρώμα) να αλληλεπιδρούν με το νερό και υδρόφοβες ουρές (απεικονίζονται με μπλε χρώμα) να βρίσκονται στην διεπιφάνεια αέρα/διαλύματος. Η επιφανειακή τάση υπολογίζεται από τη μέση επιφανειακή τάση του συστήματος που δίνεται από τη διαφορά της ορθής πίεσης, P_N , και της πλευρικής πίεσης, P_L , μέσα στο κουτί, καθώς με τον τρόπο αυτό εκφράζεται η ανισοτροπία του συστήματος που οφείλεται στην ύπαρξη διεπιφάνειας. Η επιφανειακή τάση εκφράζει την περίσσεια ελεύθερης ενέργειας ανά μονάδα επιφάνειας λόγω των λιγότερων συνεκτικών δυνάμεων στην περιοχή της διεπιφάνειας. Συγκεκριμένα,

$$\gamma(t) = (P_N - P_L) \frac{L_z}{2} \quad (60)$$

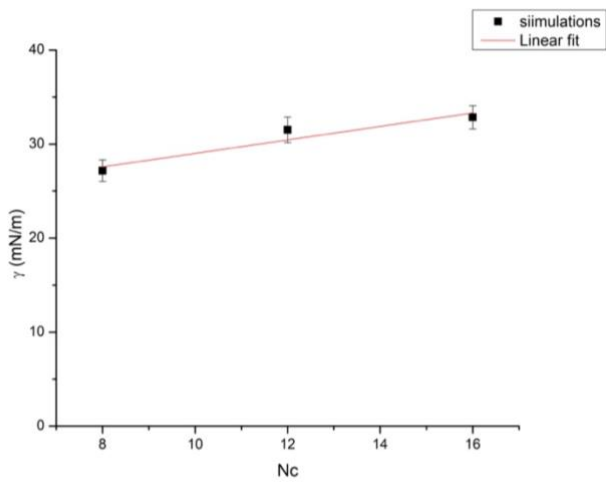
Όπου L_z , το ύψος του κουτιού διαιρεμένο με τον αριθμό των διεπιφανειών που στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι ίσες με δύο.

$$\text{Επίσης, } P_L = (P_{xx} + P_{yy})/2.$$

Η επιφανειακή τάση προκύπτει από τη στατιστική επεξεργασία των δεδομένων της πίεσης που λαμβάνονται κατά τη διάρκεια της τροχιάς.



Εικόνα 49: Αναπαράσταση διαλύματος τασιενεργού ως slab για τον υπολογισμό της επιφανειακής τάσης. Τα καφέ μόνια απεικονίζουν μόνια νερού ενώ τα μπλε και ροζ μόνια τασιενεργού.

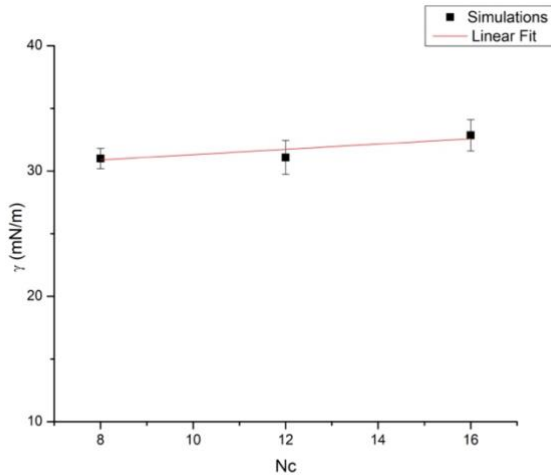


Εικόνα 50: Επιφανειακή τάση ως προς μήκος ανθρακικής αλυσίδας για τα τρία συστήματα σε συγκέντρωση 0.3M.

Πίνακας 4: Αποτελέσματα για συγκέντρωση 0.3M

Nc	γ (mN/m)	Error (mN/m)
8	27.18	0.60
12	31.52	1.60
16	33.08	0.65

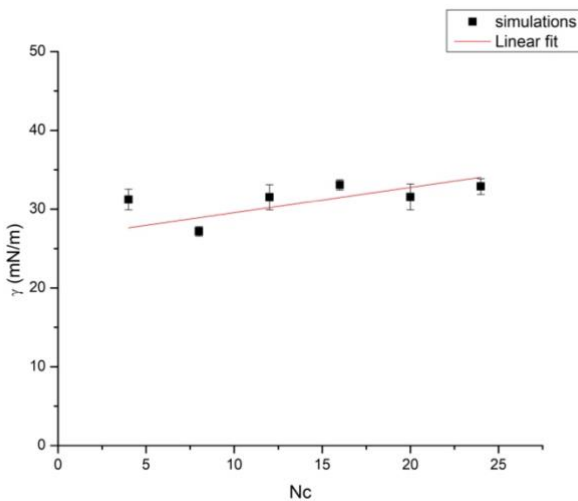
Πίνακας 5: Αποτελέσματα προσομοιώσεων για 0.1M



Nc	γ (mN/m)	Error (mN/m)
8	31	0.80
12	31.09	1.35
16	32.85	1.25

Εικόνα 51: Επιφανειακή τάση ως προς μήκος ανθρακικής αλυσίδας για τα τρία συστήματα σε συγκέντρωση 0.1M.

Για να μπορέσει να εξαχθεί με σιγουριά κάποιο συμπέρασμα σχετικά με τη συμπεριφορά της επιφανειακής τάσης ως προς το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας, προσομοιώθηκαν άλλα τρία επιπλέον συστήματα προς μελέτη σε μία συγκέντρωση (0.3M). Τα συστήματα που επιλέχθηκαν ήταν αυτά με 4, 20 και 24 άνθρακες αντίστοιχα. Για την συγκέντρωση αυτή, τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο *Εικόνα 52* και στον *Πίνακα 6*.

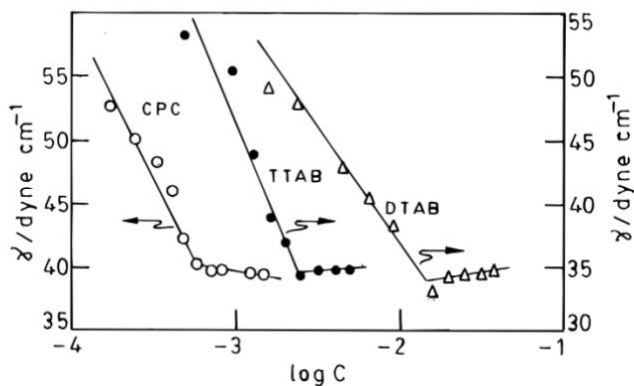


Εικόνα 52: Επιφανειακή τάση ως προς μήκος αλυσίδας για έξι συστήματα σε 0.3M.

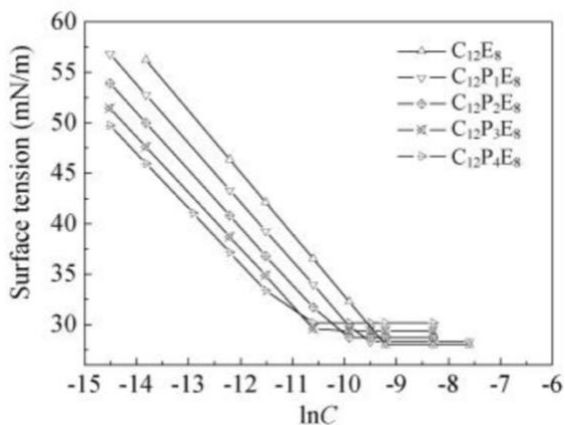
Πίνακας 6: Δεδομένα για επιφανειακή τάση των 6 τασιενεργών σε 0.3M

Nc	γ (mN/m)	Error (mN/m)
4	31.23	1.30
8	27.18	0.60
12	31.52	1.60
16	33.08	0.65
20	31.56	1.65
24	32.89	1.00

Είναι εμφανές, ότι η επιφανειακή τάση παρουσιάζει πολύ ασθενή εξάρτηση από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας, N_c .



Εικόνα 54: Πειραματικά αποτελέσματα επιφανειακής τάσης για τρία κατιοντικά τασιενεργά. [50]



Εικόνα 53: Πειραματικά αποτελέσματα επιφανειακής τάσης για πέντε μη ιοντικά τασιενεργά [51]

Πειραματικά, έχουν εξαχθεί αποτελέσματα για την κατηγορία των κατιοντικών τασιενεργών της οικογένειας του CTAB. Συγκεκριμένα, για τρία τασιενεργά αυτής της οικογένειας με διαφορετικά μήκη ανθρακικής αλυσίδας, παρουσιάζονται στην Εικόνα 53. Είναι εμφανές ότι αρχικά υπάρχει μία έντονη πτώση στην τιμή της επιφανειακής τάσης, η οποία ακολουθείται από μία σταθεροποίηση (plateau). Πριν από το σημείο αλλαγής κλίσης, τα διαλύματα βρίσκονται σε συγκεντρώσεις κάτω από το CMC. Μετά την αλλαγή κλίσης,

παρατηρείται ότι και τα τρία διαλύματα τασιενεργών παρουσιάζουν αρκετά κοντινές επιφανειακές τάσεις. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων μας με αυτά των κατιοντικών τασιενεργών παρέχει μια έμμεση επιβεβαίωση πως η εξάρτηση της επιφανειακής τάσης και του μήκους των υδρόφοβων αλυσίδων είναι αρκετά ασθενής. Επιπλέον, μη ιοντικά τασιενεργά εμφανίζουν αντίστοιχη συμπεριφορά. Στην Εικόνα 54, παρουσιάζεται η επιφανειακή τάση συναρτήσει συγκέντρωσης ορισμένων μη ιοντικών τασιενεργών, τα

οποία έχουν αυξανόμενο μήκος της πολυοξυπροπυλενικής αλυσίδας. Παρατηρείται και εδώ ότι μετά το CMC, η επιφανειακή τάση είναι σχεδόν ίδια για όλα τα τασιενεργά, γεγονός που υποδηλώνει ότι όντως η επιφανειακή τάση δεν εξαρτάται ισχυρά από το μήκος της αλυσίδας.

IV. Συμπεράσματα

Στην εργασία αυτή μελετήθηκαν σημαντικές φυσικοχημικές ιδιότητες ορισμένων ανιοντικών τασιενεργών μορίων στο μεσοσκοπικό επίπεδο με τη βοήθεια του πεδίου δυνάμεων Martini. Οι ιδιότητες που εκτιμήθηκαν ήταν η κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλοποίησης (CMC), ο αριθμός συσσωμάτωσης, διαγράμματα φάσης και η επιφανειακή τάση σε συστήματα τασιενεργού/νερού. Αρχικά κατασκευάστηκαν τα συστήματα με τη βοήθεια του λογισμικού MAPS και έγιναν προσομοιώσεις απουσία νερού (Dry Martini) με τη βοήθεια του υπολογιστικού πακέτου προσομοιώσεων GROMACS. Οι προσομοιώσεις αυτές αποσκοπούν στην εύρεση του CMC αλλά και την εκτίμηση του αριθμού συσσωμάτωσης, αφού πρώτα κατασκευάστηκαν συστήματα με συγκεντρώσεις αρκετά υψηλότερες του CMC. Στις προσομοιώσεις αυτές ελλόχευε ο κίνδυνος της ελλιπούς εξισορρόπησης, η οποία όμως ήταν επιτυχής και έτσι ήταν εφικτή η κατασκευή διαγραμμάτων πυκνότητας πιθανότητας για τα μελετώμενα συστήματα, από τα οποία υπολογίσθηκαν οι αριθμοί συσσωμάτωσης. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι εξαγόμενες τροχιές των προσομοιώσεων υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με τον αλγόριθμο Cluster Analysis οποίος αναπτύχθηκε από την Ομάδα Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών. Τα υπολογιστικά αποτελέσματα για τον αριθμό συσσωμάτωσης συγκρίθηκαν με αντίστοιχα πειραματικά και η συμφωνία τους ήταν αρκετά ικανοποιητική. Τυχόν αποκλίσεις που παρατηρήθηκαν, οφείλονται κυρίως σε περιορισμούς του πεδίου δυνάμεων Martini. Στη συνέχεια, παρασκευάστηκαν υπολογιστικά διαλύματα τασιενεργών μορίων σε υψηλές συγκεντρώσεις. Το wet Martini εφαρμόστηκε αυτή η φορά για τον υπολογισμό των διαγραμμάτων φάσης. Παρατηρήθηκε ότι, καθώς το μήκος της υδρογονανθρακικής αλυσίδας αυξάνεται, το εύρος ορισμένων φάσεων αυξάνεται, συρρικνώνοντας κάποιες άλλες. Αξίζει να σημειωθεί ότι, συγκρίνοντας με πειραματικά διαγράμματα φάσεων, υπήρχε μία συστηματική διαφορά. Τα πειραματικά διαγράμματα φάσης δεν δείχνουν το σχηματισμό λαμελλών στη συγκεκριμένη θερμοκρασία, ενώ τα υπολογιστικά αποτελέσματα υποδεικνύουν το αντίθετο. Αυτό μπορεί να οφείλεται είτε σε περιορισμούς του Martini ή στην ελλιπή εξισορρόπηση του συστήματος σε πειραματικό επίπεδο. Ύστερα, υπολογίστηκε η επιφανειακή τάση των συστημάτων. Παρατηρήθηκε ότι η τάση δεν μεταβαλλόταν σημαντικά με την αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας. Σε πειραματικό επίπεδο, δεν καταφέραμε να βρούμε δεδομένα επιφανειακής τάσης για τα συστήματα που εξετάσαμε. Όμως υπήρχαν διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα για κατιοντικά τασιενεργά, στα οποία η επιφανειακή τάση

δεν εμφανίζει ισχυρή εξάρτηση από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας. Το γεγονός αυτό είναι σε συμφωνία με τις δικές μας παρατηρήσεις. Συνοψίζοντας, παρά την μεγάλη χρησιμότητα του το Martini, είναι ένα αρκετά απλοποιημένο αδροποιημένο πεδίο δυνάμεων. Οι σφαίρες που αναπαριστά δεν έχουν άμεση χημική συγγένεια με τις ομάδες ατόμων. Για παράδειγμα, παραπάνω από δύο μόρια μπορούν να αναπαρασταθούν με την ίδια αλληλουχία σφαιρών. Εντούτοις η συμπεριφορά του στις αδροποιημένες προσομοιώσεις διαλυμάτων ανιοντικών τασιενεργών ουσιών που διεξήγαμε κρίνεται ιδιαίτερα ικανοποιητική.

V. Μελλοντικοί Στόχοι

Μια πρόταση για μελλοντική έρευνα είναι να πραγματοποιηθούν συγκρίσεις του Martini με άλλα πεδία δυνάμεων όπως το SDK (Shinoda-DeVane-Klein [\[52\]](#)) χρησιμοποιώντας την ίδια μεθοδολογία της παρούσας εργασίας και ιδιαίτερα για την εκτίμηση της επιφανειακής τάσης, η οποία με το Martini δεν εκτιμάται σωστά για το καθαρό νερό.

Επιπλέον, θα μπορούσαν να μελετηθούν πιο εκτενώς τα επαμφοτερίζοντα τασιενεργά καθώς και μίγματα τασιενεργών π.χ. μίγματα ιοντικών και μη ιοντικών τασιενεργών καθώς και οι φυσικοχημικές ιδιότητες των μιγμάτων.

Τέλος, θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν προσομοιώσεις φθοριούχων (είτε μη ιοντικών είτε ιοντικών) τασιενεργών μορίων με την παράλληλη ανάπτυξη ενός μεσοσκοπικού πεδίου δυνάμεων στα πλαίσια των MARTINI και SDK, μια μελέτη η οποία απουσιάζει από τη διεθνή βιβλιογραφία.

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Εικόνα 1: Σχηματική απεικόνιση τασιενεργού.....	7
Εικόνα 2: Προσρόφηση των τασιενεργών στη διεπιφάνεια νερού-λαδιού ^[3]	7
Εικόνα 3: Σχηματισμός μικκυλίων σε υδατικό διάλυμα ^[10]	13
Εικόνα 4: Διάγραμμα ιδιοτήτων τασιενεργών συναρτήσει συγκέντρωσης ^[11]	14
Εικόνα 5: Αναπαράσταση επιφανειακής τάσης.....	15
Εικόνα 6: Αναπαράσταση της κατανομής του Aggregation Number και Peak Aggregation Number	22
Εικόνα 7: a. εξαγωνική, b. φυλλώδης (lamellar), c. Bi-continuous φάση ^[4]	24
Εικόνα 8: Διάγραμμα φάσεων για ένα τασιενεργό, όπου H ₁ η εξαγωνική φάση, V ₁ η bi-continuous, L _a οι λαμέλλες, W υδατικό μη μικκυλιακό διάλυμα, L ₁ διάλυμα μικκυλίων, S στερεό τασιενεργό και L ₂ υδατικό τασιενεργό που περιέχει νερό. ^[5]	24
Εικόνα 9: Μικροσκοπικό, Μεσοσκοπικό και μακροσκοπικό επίπεδο μοντελοποίησης των υλικών ^[27] ...27	27
Εικόνα 10: Τα επίπεδα αλληλεπίδρασης υποδηλώνουν το «βάθος του πηγαδιού» στο δυναμικό LJ. Το επίπεδο O έχει $\epsilon = 5.6 \text{ kJ/mol}$, το I έχει $\epsilon = 5.0 \text{ kJ/mol}$, το II έχει $\epsilon = 4.5 \text{ kJ/mol}$, III έχει $\epsilon = 4.0 \text{ kJ/mol}$, το IV έχει $\epsilon = 3.5 \text{ kJ/mol}$, το V $\epsilon = 3.1 \text{ kJ/mol}$, το VI $\epsilon = 2.7 \text{ kJ/mol}$, το VII $\epsilon = 2.3 \text{ kJ/mol}$, το VIII έχει $\epsilon = 2.0 \text{ kJ/mol}$ και το IX έχει $\epsilon = 2.0 \text{ kJ/mol}$. Η παράμετρος σ είναι ίση με 0.47nm για όλα τα επίπεδα εκτός του IX για το οποίο ισχύει $\sigma = 0.62\text{nm}$. ^[31]	32
Εικόνα 11: Γραφική αναπαράσταση δυναμικού Lennard-Jones. ^[9]	33
Εικόνα 12: Αναπαράσταση των αφύσικων κυστιδίων που παρατηρούνται με χρήση των συναρτήσεων μετατόπισης.....	34
Εικόνα 13: Αναπαράσταση δυναμικού για τα κυκλικά σωματίδια (improper potential) ^[32]	36
Εικόνα 14: Ατομική αναπαράσταση των μελετώμενων συστημάτων (αριστερά) και αναπαράσταση στο μεσοσκοπικό επίπεδο μετά από τη διαδικασία αδροποίησης (Δεξιά)	50
Εικόνα 15: Γραφική αναπαράσταση της συνάρτησης ακτινικής κατανομής.....	52
Εικόνα 16: Καθορισμός του CMC με τασίμετρο ^[44]	53
Εικόνα 17: (a) Αναπαράσταση SDS σε συγκέντρωση 8 mM όπου δεν παρατηρούνται μικκύλια, (b) αναπαράσταση SDS σε συγκέντρωση 9 mM όπου έχουν ξεκινήσει και σχηματίζονται μικκύλια (κόκκινος κύκλος).....	54
Εικόνα 18: Αναπαράσταση SDS σε συγκέντρωση 9mM και επιβεβαίωση σχηματισμού μικκυλίων. Οι μωβ σφαίρες απεικονίζουν τα υδρόφοβα μέρη του τασιενεργού (C ₁) ενώ οι άσπρες απεικονίζουν τις υδρόφιλες κεφαλές. Οι κίτρινες σφαίρες είναι τα ελεύθερα τασιενεργά.	54
Εικόνα 19: (a) Αριθμός ελευθέρων τασιενεργών συναρτήσει του χρόνου, (b) αριθμός μικκυλίων συναρτήσει χρόνου, (c) κατανομή του αριθμού των μορίων που συμμετέχουν ανά μικκύλιο	56
Εικόνα 21: Αποτελέσματα προσαρμογής της συνάρτησης Gauss.	57
Εικόνα 20: Κατανομή για τη συγκέντρωση 50mM και προσαρμογή της συνάρτησης Gauss	57
Εικόνα 22: Διάγραμμα CMC συναρτήσει του μήκους ανθρακικής αλυσίδας, N _c	58
Εικόνα 23: Διάγραμμα CMC-N _c σε ημιλογαριθμική μορφή	59

Εικόνα 24: (a) Αναπαράσταση SHS σε συγκέντρωση 0.5mM όπου δεν παρατηρούνται μικκύλια, (b) αναπαράσταση SHS σε συγκέντρωση 1mM όπου έχουν ξεκινήσει και σχηματίζονται μικκύλια.	60
Εικόνα 25: λεπτομερής αναπαράσταση του SHS σε συγκέντρωση 1mM όπου φαίνονται τα πρώτα μικκύλια (με ροζ χρώμα).	60
Εικόνα 26: (a) Αριθμός ελευθέρων τασιενεργών συναρτήσε του χρόνου, (b) αριθμός μικκυλίων συναρτήσε χρόνου, (c) κατανομή του αριθμού των μορίων που συμμετέχουν ανά μικκύλιο.	62
Εικόνα 27: (a) Αναπαράσταση SOS σε συγκέντρωση 85mM όπου δεν παρατηρούνται μικκύλια, (b) αναπαράσταση SOS σε συγκέντρωση 90mM όπου έχουν ξεκινήσει και σχηματίζονται μικκύλια.....	63
Εικόνα 28: λεπτομερής αναπαράσταση του SOS σε συγκέντρωση 90mM όπου φαίνονται τα πρώτα μικκύλια (με μωβ χρώμα).	63
Εικόνα 29: (a) Αριθμός ελευθέρων τασιενεργών συναρτήσε του χρόνου, (b) αριθμός μικκυλίων συναρτήσε χρόνου, (c) κατανομή του αριθμού των μορίων που συμμετέχουν ανά μικκύλιο	65
Εικόνα 30: Κατανομή για 150 mM	66
Εικόνα 31: Κατανομή για SDS 100mM για διάστημα 1300-2000ns.....	67
Εικόνα 32: Αποτελέσματα προσαρμογής Gauss για SDS 100mM και διάστημα μελέτης 1300-2000ns....	67
Εικόνα 33: Αποτελέσματα προσαρμογής Gauss για SDS 100mM και διάστημα μελέτης 900-1300ns.....	68
Εικόνα 34: : Κατανομή για SDS 100mM για διάστημα 900-1300ns.....	68
Εικόνα 35: Αποτελέσματα προσαρμογής Gauss για SHS 50mM και διάστημα μελέτης 1500-2200 ns.....	68
Εικόνα 36: Κατανομή για SHS 50mM για διάστημα μελέτης 1500-2200 ns.....	68
Εικόνα 37: Αποτελέσματα προσαρμογής Gauss για SHS 50mM και διάστημα μελέτης 900-1500ns.....	69
Εικόνα 38: Κατανομή για SHs 50mM και διάστημα μελέτης 900-1500 ns.....	69
Εικόνα 39: Κατανομή για SOS 170mM και διάστημα μελέτης 4000-6000 ns.	69
Εικόνα 40: Απόδειξη εξισορρόπησης για SOS 170mM σε ένα διαφορετικό διάστημα 2000-4000 ns.	69
Εικόνα 41: Εξάρτηση της μερικής γραμμομοριακής ενθαλπίας σε σχέση με τη συγκέντρωση του τασιενεργού. ^[46]	71
Εικόνα 42: Γραφική απεικόνιση της εξάρτησης του CMC από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας, Nc...72	72
Εικόνα 43: Απεικόνιση αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων και των πειραματικών για τον μέγιστο αριθμό συσσωμάτωσης συναρτήσε του μήκους ανθρακικής αλυσίδας	73
Εικόνα 44: Παρουσίαση της φάσης RW. Στην αριστερή και στη μεσαία εικόνα επιβεβαιώνεται η ραβδόμορφη φάση, ενώ στη δεξιά η μορφή ως worms. Με μπλε απεικονίζονται τα υδρόφοβα μέρη του τασιενεργού. Το νερό και οι κεφαλές απουσιάζουν για ευκολία.	76
Εικόνα 45: παρουσίαση βίντεο της φάσης Bi-continuous.	76
Εικόνα 46: Διάγραμμα φάσης για το σύστημα SDS/νερό σε διάφορες συστάσεις, όπως εξάγεται από πειραματικά δεδομένα ^[49]	77
Εικόνα 47: Ισορροπία φάσεων H _a , L _a , η οποία ονομάζεται Pre-L _a . Με ροζ απεικονίζονται οι υδρόφιλες κεφαλές.....	78
Εικόνα 48: Συγκεντρωτικό διάγραμμα φάσεων και για τα τρία συστήματα.....	79
Εικόνα 49: Αναπαράσταση διαλύματος τασιενεργού ως slab για τον υπολογισμό της επιφανειακής τάσης. Τα καφέ μόρια απεικονίζουν μόρια νερού ενώ τα μπλε και ροζ μόρια τασιενεργού.....	81
Εικόνα 50: Επιφανειακή τάση ως προς μήκος ανθρακικής αλυσίδας για τα τρία συστήματα σε συγκέντρωση 0.3M.....	81

Εικόνα 51: Επιφανειακή τάση ως προς μήκος ανθρακικής αλυσίδας για τα τρία συστήματα σε συγκέντρωση 0.1M.....	82
Εικόνα 52: Επιφανειακή τάση ως προς μήκος αλυσίδας για έξι συστήματα σε 0.3M.....	82
Εικόνα 54: Πειραματικά αποτελέσματα επιφανειακής τάσης για πέντε μη ιοντικά τασιενεργά ^[51]	83
Εικόνα 53: Πειραματικά αποτελέσματα επιφανειακής τάσης για τρία κατιοντικά τασιενεργά. ^[50]	83

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Garavito, R. M., Ferguson-Miller, S., "Detergents as Tools in Membrane Biochemistry," *The Journal of Biological Biochemistry*, 276, 32403–32406, 2001.
- [2] Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B., Lindman, B., "Surface Chemistry of Surfactants and Polymers", John Wiley & Sons, Chichester, West Sussex, 2014.
- [3] Aminfar, H., Mohammadpourfard, M., Khajeh, K., "Demulsification in EOR operations: Current and future directions", Third International Conference on Oil, Gas and Petrochemical, Iran, 2015
- [4] Rosen, M. J., "Surfactant Research Institute", John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2004
- [5] Kosswig, K., "Surfactants in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany, 2000
- [6] Steber, J., "The Ecotoxicity of Cleaning Product Ingredients in Handbook for Cleaning/Decontamination of Surfaces", Amsterdam, Boston, Elsevier, 2007
- [7] Rapp, B. E., "Microfluids: Modelling, Mechanics and Mathematics", Kidlington, United Kingdom, 2017
- [8] Myers, D., "Surfactant Science and Technology", John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2005.
- [9] Atkins, P., De Paula, J., "Φυσικοχημεία", Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2018
- [10] Hunter, R. J., "Foundations of Colloid Science", Oxford University Press, Oxford, New York, 2001
- [11] Holmberg, K., Jonsson, B., Kronberg, B. Lindman, B., "Surfactants and Polymers in Aqueous Solution", John Wiley & Sons, West Sussex, England, 2002

- [12] de Gennes, P.G., Brochard-Wyart, F., Quere, D., "Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves", Springer, New York, NY, 2004
- [13] Israelachvili, J.N., "Intermolecular and Surface Forces", 2nd ed. Academic Press, New York, 1992.
- [14] Abe, M., Ogino, K., "Solution Properties of Surfactants." Journal of the Japan Society of Colour Material, 31, 569-573, 1987.
- [15] Nilsson, P.G., Lindman, B., " Water self-diffusion in nonionic surfactant solutions. Hydration and obstruction effects", The Journal of Physical Chemistry, 87, 4756-4761, 1983
- [16] Marković, I., Ottewill, R.H., Cebula, D.J., "Small angle neutron scattering studies on non-aqueous dispersions of calcium carbonate", Colloid & Polymer Sci, 262, 648-656 1984.
- [17] Magid, L.J., Triolo, R., Caponetti, E., Johnson, J.S., "Small-Angle Neutron Scattering from Aqueous Solutions of C₁₂E₆ and C₁₂E₈: Critical Fluctuations and Micellar Growth.", Springer, Boston, MA, 1986
- [18] Corti, M., Degiorgio, V., Hayter, J.B, Zulauf M., "Micelle structure in isotropic C₁₂E₈ amphiphile solutions", Chemical Physics Letters, 109, 579-583, 1984.
- [19] Herrington, T.M, Sahi, S.S, "Temperature dependence of the micellar aggregation number of aqueous solutions of sucrose monolaurate and sucrose monooleate", Colloids and Surfaces, 17, 103-113, 1986.
- [20] Atik, S.S, Nam, M., Singer, L.A, "Transient studies on intramicellar excimer formation. A useful probe of the host micelle" Chemical Physics Letters, 67, 75-80 1979.
- [21] Lianos, P., Zana, R., "Micelles of tetradecyltrialkylammonium bromides with fluorescent probes", Journal of Colloid and Interface Science, 88, 594-598, 1982.
- [22] Israelachvili, J.N., Mitchell, D.J., Ninham, B.W., "Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers", J. Chem. Soc, Faraday Trans. 2, 72, 1525-1568, 1976.

- [23] Mitchell, D.J.,Ninham, B.W, "Micelles, vesicles and microemulsions" J. Chem. Soc, Faraday Trans. 2, 77, 601-629, 1981.
- [24] Tanford, C., "The Hydrophobic Effect, Formation of Micelles and Biological Membranes", 2nd ed., Wiley, New York, 1980.
- [25] Klevens, H.B, "Structure and aggregation in dilute solution of surface active agents.", J Am Oil Chem Soc 30, 30, 74-80, 1953.
- [26] Schmalhorst, P.S, Deluweit, F., Scherrers, R., Heisenberg, CP., Sikora, M. "Overcoming the limitations of the MARTINI force field in simulations of polysaccharides", J. of Chem. Theory and Computation, 13, 5039-5053, 2017.
- [27] Lang, S., Reggelin, T., Wunder, T., "Mesoscopic Simulation Models for Logistics Planning Tasks in the Automotive Industry", Procedia Engineering, 178, 298-307, 2017.
- [28] Leach, A.R - "Molecular Modelling, Principles and Applications", Second Edition, Prentice Hall, Essex, England, 2001.
- [29] Scienomics. MAPS Platform, version 4.1.1, France, 2016.
- [30] Shinoda, W., Devane, R., Klein, M., "Multi-property fitting and parameterization of a coarse grained model for aqueous surfactants.", Molecular Simulation, 33, 27-36, 2007.
- [31] Marrink, S. J.; Risselada, H. J.; Yefimov, S.; Tieleman, D. P.; de Vries, A. H. "The MARTINI Force Field: Coarse Grained Model for Biomolecular Simulations.", J. Phys. Chem. B, 111, 7812–7824,2007
- [32] Computational Biology, Eindhoven University of Technology, 2013
- [33] Arnarez, C., Uusitalo, J. J., Masman, M. F., Ingólfsson, H. I., de Jong ,D. H., Melo, M. N., Periole, X., de Vries, A. H., Marrink, S. J., "Dry Martini, a Coarse-Grained Force Field for Lipid Membrane Simulations with ImplicitSolvent", J. Chem. Theory Comput, 11, 260-275, 2015.

- [34] Moustafa, S.G., Schultz, A.J., Kofke, D.A., "Effects of thermostatting in molecular dynamics on anharmonic properties of crystals: Application to fcc Al at high pressure and temperature", *J Chem Phys.*, 149, 124109, 2018.
- [35] Sjögren, L.- Lecture notes Stochastic processes, University of Gothenburg.
- [36] Schlick, T., "Molecular Modeling and Simulation: An interdisciplinary guide", Springer-Verlag New York, NY, 2010.
- [37] GROMACS Documentation, Release 2020
- [38] Bussi, G., Donadio, D., Parrinello M., "Canonical sampling through velocity rescaling", *J Chem Phys.*, 126, 014101, 2007.
- [39] Parrinello, M., Rahman, A., "Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method", *J. Appl. Phys.*, 52, 7182, 1981.
- [40] Nose, S., Klein, M. L., "Constant pressure molecular dynamics for molecular systems", *Molecular Physics*, 50, 1055-1076, 1983.
- [41] Hoover, W. G., "Computational Statistical Mechanics", Elsevier Science, Netherlands, 1991.
- [42] Anogiannakis, S.D, Petris, P.C., and Theodorou, D.N., "Promising Route for the Development of a Computational Framework for Self-Assembly and Phase Behavior Prediction of Ionic Surfactants Using MARTINI", *The Journal of Physical Chemistry B*, 124, 556-567, 2020.
- [43] Zana, R., "Critical Micellization Concentration of Surfactants in Aqueous Solution and Free Energy of Micellization", *Langmuir*, 12, 1208-1211, 1996
- [44] Brycki, B., Szulc, A., Koenig, H., Kowalczyk, W., Pospieszny, T., Górka, S., "Effect of the alkyl chain length on micelle formation for bis(N-alkyl-N,N-dimethylethylammonium)ether dibromides", *Comptes Rendus Chimie*, 22, 386-392, 2019.
- [45] Reiss-Husson, F., Luzzati, V., "The Structure of the Micellar Solutions of Some Amphiphilic Compounds in Pure Water as Determined by Absolute Small-Angle X-Ray Scattering Techniques", *J. Phys. Chem.*, 68, 3504-3511, 1964,

- [46] Sahara, H., Harada, S., "Calorimetric Study of Micelle Formation of Sodium Alkyl Sulfates in Water", *Journal of oleo science*, 62, 1041-1047, 2013.
- [47] Teng, Q., "Structural Biology- Practical NMR Applications", Springer, New York, NY, 2013.
- [48] Wang, S., Larson, R. G., "Coarse-Grained Molecular Simulation of Self-Assembly and Surface Adsorption of Ionic Surfactants Using an Implicit Water Model", *Langmuir*, 2015, 31, 1262–1271.
- [49] Fontell, K., "Liquid Crystallinity in Lipid-Water Systems", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 63, 59-82, 1981.
- [50] Moulik, S.P., Haque, M. E., Jana, P.K, and Das, A.R, "Micellar Properties of Cationic Surfactants in Pure and Mixed States", *The Journal of Physical Chemistry*, 100, 701-708, 1996
- [51] Zhang, ZG., Yin, H., "Effect of polyoxypropylene chain length on the critical micelle concentration of propylene oxide-ethylene oxide block copolymers", *J Zhejiang Univ Sci B.*, 6, 219-221, 2005.
- [52] Shinoda, W., DeVane, R. and Klein, M.L., *Mol Sim*, 33, 27-36, 2007.