

Μοριακές Προσομοιώσεις Δισκόμορφων Μορίων
στην Κρυσταλλική Φάση
Molecular Simulations of Discotic Molecules in the
Crystalline Phase

Σακελλίων Γεώργιος

Ιούνιος, 2021

Περίληψη

Σε αυτή την διπλωματική εργασία μελετάται η κρυσταλλική μορφή του χημικού είδους Εξαβενζοκορονένιο (HBC). Εξετάζεται στο πλαίσιο αδροποιημένης μοριακής μοντελοποίησης, ως προς την αναπαραγωγή δομικών χαρακτηριστικών του. Έπειτα αξιολογείται το αδροποιημένο πρότυπο ως προς την αναπαραγωγικότητα αποτελεσμάτων που εξάγει σε σχέση με το ατομιστικό-πρότυπο και εντοπίζονται οι λόγοι που είναι υπεύθυνοι για την μικρή απόκλιση μεταξύ των δύο προτύπων. Εν τέλει αναλύονται οι περιορισμοί του μοντέλου, σύγχρονοι τρόποι για την αντιμετώπισή τους και εναλλακτικές μέθοδοι που ασχολούνται με τον κλάδο της αδροποίησης.

Το HBC, ένας πολυαρωματικός υδρογονάνθρακας, είναι ένα πεπερασμένο-δισκόμορφο μόριο γραφενίου. Στην κρυσταλλική μορφή, τα μόρια εμφανίζουν διάταξη 'ψαροκόκαλου' (herringbone), μια ιδιότητα που αποτυπώνεται σαν δύο προσανατολισμοί του κάθετου διανύσματος των μορίων που σχετίζονται μεταξύ τους ως κατοπτρικά είδωλα. Έτσι, σχηματίζονται στήλες μορίων παράλληλα προς το διάνυσμα \mathbf{b}_0 της μοναδιαίας κυψελίδας, όπου μόρια διαδοχικών στηλών παρουσιάζουν αντίθετες γωνίες προσανατολισμού. Το HBC είναι πολλά υποσχόμενο χημικό είδος στον τομέα των οργανικών ηλεκτρονικών, επειδή, στην ενεργοποιημένη του μορφή που κατηγοριοποιείται ως υγρός κρύσταλλος, συμπεριφέρεται ως αγωγός κατά την διεύθυνση που δομούνται στήλες μορίων και ως μονωτής στις κάθετες κατευθύνσεις.

Αφού ομαδοποιηθούν τα υδρογόνα με το αντίστοιχο, χημικά συνδεδεμένο, άτομο άνθρακα, κάθε μόριο αδροποιείται σε βαθμό 10 : 1, με την θέση του κάθε υπερατόμου να υπολογίζεται από το κέντρο μάζας της χημικής ομάδας (φαινυλικού δακτυλίου) που αναπαριστά. Κατά την αδροποίηση συντηρείται η συμμετρία ομάδας D_{6h} του δισκόμορφου μορίου. Το πεδίο δυνάμεων στο μεσοσκοπικό επίπεδο εξάγεται από το λεπτομερές ατομιστικό υπό τη μορφή ενός δυναμικού μέσης δυνάμεως (ελεύθερης ενέργειας) εξαρτώμενης από τις θέσεις των υπερατόμων. Η εξαγωγή αυτή επιτυγχάνεται μέσω μιας τροποποιημένης εκδοχής της Επαναληπτικής Αναστροφής Boltzmann (IBI), που εφαρμόζεται πάνω σε εξισορροπημένες τροχιές ενός πλήρως ατομιστικού μοντέλου που προσομοιώθηκε υπό συνθήκες $P = 1\text{bar}$, $T = 300\text{K}$. Έπειτα πάνω στο αδροποιημένο μοντέλο διεξάχθηκαν 6 προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής, υπό ένα εύρος συνθηκών $P = 1\text{bar}$, $T \in [300, 400]\text{K}$, υπό τους περιορισμούς των NPT και NVT συνόλων. Οι 5 των αδροποιημένων προσομοιώσεων είχαν ίδιο πλήθος μορίων HBC με το ατομιστικό πρότυπο ($N = 2880$) ενώ η έκτη είχε οκταπλάσιο αριθμό ($N = 23040$).

Η ικανότητα αναπαραγωγής των αποτελεσμάτων που λήφθηκαν με το ατομιστικό μοντέλο χρησιμοποιείται ως κριτήριο επιτυχίας του μεσοσκοπικού μοντέλου που αναπτύχθηκε. Συγκρίνονται δομικά χαρακτηριστικά του πλέγματος, η παράμετρος τάξης Saure, συναρτήσεις ακτινικής κατανομής (rdf) και οι ενδομοριακές κατανομές μήκους δεσμού, γωνίας δεσμού και διέδρου.

Λέξεις κλειδιά: Μοριακή Μοντελοποίηση, Μοριακή Δυναμική, Επαναληπτική Αναστροφή Boltzmann, IBI, Αδροποίηση, Στατιστικά Σύνολα, Στατικές Ιδιότητες Ισορροπίας, Υγροί Κρύσταλλοι, Γραφένιο, Εξαβενζοκορονένιο, HBC, Παράμετρος τάξης Saure, GROMACS.

Summary

In this thesis we study the crystal phase of the chemical compound Hexabenzocoronene (HBC). It is examined within the scope of coarse-grained molecular modeling, towards the reproduction of its structural characteristics. The coarse-grained model developed is evaluated in terms of its ability to reproduce predictions of the detailed atomistic model from which it was derived. Small deviations are found and the reasons for them are explored. Finally, we analyze limitations of the coarse-grained model, possible ways to overcome these limitations and alternative methods for coarse-graining.

HBC, a poly-aromatic hydrocarbon, is a finite-discotic graphene molecule. In the crystal phase, molecules pack in a herringbone pattern – their normal vectors adopting two distinct orientations which are mirror images of each other. Molecules stack in columns parallel to the unit cell vector \mathbf{b}_0 , where the molecules in neighbouring columns adopt opposite orientation angles. HBC is a promising material in the field of organic electronics because in its functionalized form, which is categorised in Liquid Crystals, it is an conductor in the direction of the stacks yet a insulator in directions perpendicular to the stacks.

After collapsing each hydrogen onto its corresponding, chemically connected, carbon atom, each HBC molecule is coarse-grained by a factor of 10 : 1, and the position of each super-atom is calculated from the centre of mass of the group of atoms (phenyl ring) it represents. The coarse-grained model conserves the symmetry group D_{6h} of the discotic molecule. An effective force field is derived for use in the coarse-grained simulations in the form of a potential of mean force (free energy) that depends on the superatom positions. It is derived from the detailed atomistic force field through a modified version of the Iterative Boltzmann Inversion (IBI) method, applied on an equilibrated molecular dynamics trajectory of the full-atomistic model, under external conditions of $P = 1\text{bar}$, $T = 300\text{K}$. Six molecular-dynamics simulations were then ran on the coarse-grained model, in the range of external conditions $P = 1\text{bar}$, $T \in [300, 400]\text{K}$, in the NPT and NVT statistical ensembles. 5 of the coarse-grained simulations had an equal number of HBC molecules to the atomistic-standard ($N = 2880$) while the sixth had eight times that ($N = 23040$).

The ability of the coarse-grained model to reproduce results obtained from the fully atomistic model is used as a criterion of success for the former model. Features compared are structural characteristics of the crystal lattice, the Saupe ordering tensor, radial distribution functions (rdf) and the intramolecular distributions of bond length, bond angle and improper-dihedral angle.

Keywords: Molecular Modeling, Molecular Dynamics, Iterative Boltzmann Inversion, IBI, Coarse-graining, Statistical Ensembles, Static Equilibrium Properties,

Liquid Crystals, Graphene, Hexabenzocoronene, HBC, Saupe Ordering Tensor,
GROMACS

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ.Δώρο Ν. Θεοδώρου που, μέσω των μαθημάτων και σημειώσεών του, με παρότρυνε να ασχοληθώ με την μοριακή μοντελοποίηση. Ιδιαίτερη μνεία προς τον Δρ.Γρηγόριο Μεγαριώτη που άνοιξε το θέμα πτυχιακής και υπομονετικά με καθοδηγούσε καθόλη την εμβάθυνση, επιτρέποντάς μου να εξοικειωθώ με τα μαθηματικά και προγραμματιστικά θεμέλια του κλάδου των αδροποιημένων προσομοιώσεων. Έπειτα την Δρ.Νίκη Βέργαδου με την οποία, κατά την διάρκεια της πρακτικής μου άσκησης, είχαμε εποικοδομητικές, καρποφόρες συζητήσεις επί προβληματισμών μου στα πεδίων δυνάμεων και στη Fortran. Τελευταία και μη αμελητέα είναι η οφειλή για ένα μεγάλο ευχαριστώ προς το οικογενειακό και φιλικό περιβάλλον, τετράποδων και δίποδων, για την συνεχή υποστήριξη, κατανόηση και καφέδες που παρείχαν.

Περιεχόμενα

1	Περί Προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής	13
1.1	Εισαγωγικά Στοιχεία για τη Μέθοδο Μοριακής Δυναμικής	13
1.2	Σύντομη Περιγραφή Μοριακής Δυναμικής	14
1.2.1	Φορμαλισμός Μοριακών Προσομοιώσεων	15
1.2.2	Εξεταζόμενα Στατιστικά Σύνολα Ισορροπίας	15
1.2.3	Δυναμική Συνιστώσα της Χαμιλτονιανής στις Προσομοιώσεις .	17
1.2.4	Κινητική Συνιστώσα της Χαμιλτονιανής στις προσομοιώσεις .	18
1.3	Συναρτήσεις Κατανομής Ρευστών	19
1.4	Εισαγωγή στα Αδροποιημένα Πρότυπα	20
1.4.1	Αντιστοίχιση Δυνάμεων - FM	22
1.4.2	MARTINI	23
1.4.3	Συμπλεκτική Άλγεβρα	25
1.4.4	Επαναληπτική Αναστροφή Boltzmann - IBI	26
1.5	Εξεταζόμενο Αδροποιημένο Πεδίο Δυνάμεων	27
1.5.1	Διαμοριακές Αλληλεπιδράσεις	28
1.5.2	Ενδομοριακές Αλληλεπιδράσεις	29
2	Περί Υγρών Κρυστάλλων	32
2.1	Εισαγωγικά υγροκρυσταλλικών φάσεων	32
2.2	Δομικά Στοιχεία	36
2.3	Δομή του HBC, Χαρακτηρισμός Φάσεων και Υπολογιστικά Μέσα . .	38
2.4	Ο τανυστής Q στο σύστημα του HBC	47
3	Περί λεπτομερειών GROMACS	50
3.1	Συνθήκες διεξαγωγής προσομοιώσεων	50
3.2	Αρχικές ταχύτητες και η εξέλιξή τους	51
3.3	Θερμοστάτης και Βαροστάτης	51
3.4	Επιμέρους λεπτομέρειες κάθε προσομοίωσης	52

4	Αποτελέσματα Προσομοιώσεων	55
4.1	Ενέργεια, θερμοκρασία και Πίεση	62
4.2	Συνάρτηση Ακτινικής κατανομής	67
	4.2.1 Ανάλυση Χαρακτηριστικών της πλήρως ατομιστικής rdf	67
	4.2.2 Ομαδοποίηση και ανάλυση των αδροποιημένων rdf	70
4.3	Γωνία Θ και Ιδιοτιμές του τανυστή Q	72
4.4	Ενδομοριακές κατανομές του HBC	75
4.5	Διαστάσεις μοναδιαίας κυψελίδας και Πυκνότητα του HBC	78
4.6	Ανάλυση Μοντέλων της IBI	82
5	Καταληκτικά Σχόλια	84
5.1	IBI και FM	85
5.2	MARTINI FORCE FIELD	85
5.3	Συμπλεκτική Άλγεβρα	86

Πίνακας Μεγεθών

• \mathcal{F}_{ij}	Δύναμη αλληλεπίδρασης 2 σωματιδίων
• $\mathcal{V}(\mathbf{r})$	Δυναμική Ενέργεια πεδίου
• \mathbf{r}	Διάνυσμα θέσης
• r_c	Ακτίνα αποκοπής
• T_{eq}	Χρονική στιγμή Ισορροπίας
• n	Αριθμός βημάτων
• $\overline{\delta E_n}$	Μέσες Διακυμάνσεις Ενέργειας
• N	Αριθμός Σωματιδίων συστήματος
• \mathbf{X}^N	Χώρος φάσεων
• \mathbf{q}^N	Χώρος Απεικονίσεων
• \mathbf{p}^N	Χώρος Ορμών
• p_{ik}	Ορμή του σωματιδίου i στην διεύθυνση k
• q_{ik}	Θέση του σωματιδίου i στη διεύθυνση k
• \mathcal{H}	Χαμιλτονιανός Τελεστής Ενέργειας
• m_i	Μάζα σωματιδίου
• \mathbf{p}_i	Ορμή σωματιδίου
• \mathcal{K}	Κινητική Ενέργεια
• \mathcal{V}	Δυναμική Ενέργεια
• $\mathcal{P}(\mathbf{X}^N, t)$	Συνάρτηση Πυκνότητας Πιθανότητας
• β	Αντίστροφη Θερμοκρασία
• V	Όγκος του συστήματος, μοναδιαίας κυψελίδας
• P	Πίεση του συστήματος
• T	Θερμοκρασία του συστήματος

- \mathcal{P}_{eq} Πιθανότερη μικροκατάσταση του συστήματος
- k_b Σταθερά ελατηρίου μήκους δεσμού, ατομιστικού μοντέλου
- r Γενικευμένη θέση
- r_0 Θέση ισορροπίας, ελατηρίου μήκους δεσμού ατομιστικού μοντέλου
- k_a Σταθερά ελατηρίου, γωνίας δεσμού ατομιστικού μοντέλου
- θ Γενικευμένη γωνία
- θ_0 Θέση ισορροπίας, γωνίας δεσμού
- V_n Σταθερά ελατηρίου, ζεύγους n γωνίας διέδρου ατομιστικού μοντέλου
- ϕ Γωνία διέδρου, ζεύγους n
- ϕ_0 Θέση ισορροπίας, γωνίας διέδρου
- q_i Σημειακό φορτίο σωματιδίου i
- ϵ_0 Διηλεκτρική σταθερά
- ϵ Αδιάστατος συντελεστής Διηλεκτρικής σταθεράς
- ϵ_{ij} Πηγάδι δυναμικού L-J ζεύγους ij
- σ_{ij} Μήκος δεσμού L-J ζεύγους ij
- U_i Ταχύτητα σωματιδίου ij
- k_B Σταθερά Boltzmann
- D Συντελεστής Αυτοδιάχυσης Einstein
- $\mathbf{R}_i(t)$ Γκαουσιανή συνάρτηση με μηδενικό μέσο όρο και διασπορά 1
- γ Συντελεστής τριβής
- V_μ Όγκος φλοιού σφαίρας
- r_μ Ακτίνα φλοιού σφαίρας
- $g_N^{(2)}$ Συνάρτηση ακτινικής κατανομής
- ρ Πυκνότητα σωματιδίων

- Z Ολοκλήρωμα απεικονίσεων συνάρτισης επιμερισμού
- N_{in} Αριθμός σωματιδίων εντός του φλοιού σφαίρας
- f_i Ακολουθία σωματιδίων που συνιστούν το κάθε υπεράτομο
- $\mathcal{U}_{LJ}^{(M)}$ Διαμοριακό δυναμικό αλληλεπίδρασης, μοντέλο Martini
- $\mathcal{U}_{bond}^{(M)}$ Ενδομοριακό δυναμικό μήκους δεσμού, μοντέλο Martini
- $K_{bond}^{(M)}$ Σταθερά μήκους δεσμού, μοντέλο Martini
- $\mathcal{U}_{angle}^{(M)}$ Ενδομοριακό δυναμικό γωνίας δεσμού, μοντέλο Martini
- $K_{angle}^{(M)}$ Σταθερά γωνίας δεσμού, μοντέλο Martini
- $\mathcal{U}_{id}^{(M)}$ Ενδομοριακό δυναμικό γωνίας διέδρου, μοντέλο Martini
- $K_{id}^{(M)}$ Σταθερά γωνίας διέδρου, μοντέλο Martini
- $\mathcal{U}^{(IBI)}$ Διαμοριακό δυναμικό αλληλεπίδρασης, μοντέλο IBI
- $g_{FA}(r)$ Συνάρτηση ακτινικής κατανομής Ατομιστικού προτύπου
- $g_i(r)$ Συνάρτηση ακτινικής κατανομής προσομοίωσης i
- $\mathcal{U}_{bond}^{(IBI)}(r)$ Ενδομοριακό δυναμικό μήκους δεσμού, μοντέλο IBI
- $\mathcal{U}_{angle}^{(IBI)}(\theta)$ Ενδομοριακό δυναμικό γωνίας δεσμού, μοντέλο IBI
- $\mathcal{U}_{dihedral}^{(IBI)}(\phi)$ Ενδομοριακό δυναμικό γωνίας διέδρου, μοντέλο IBI
- $K_{bond}^{(IBI)}$ Σταθερά μήκους δεσμού, μοντέλο IBI
- $K_{angle}^{(IBI)}$ Σταθερά γωνίας δεσμού, μοντέλο IBI
- $K_{dihedral}^{(IBI)}$ Σταθερά γωνίας διέδρου, μοντέλο IBI
- $w(r)$ Συντελεστής βαρύτητας κατανομής, εύρεση λάθους
- $\mathbf{a}_0, \mathbf{b}_0, \mathbf{c}_0$ Διανύσματα μοναδιαίας κυψελίδας
- \mathbf{u}_i Διάνυσμα Προσανατολισμού μορίου i
- \mathbf{n} Διάνυσμα μέσου προσανατολισμού όλων των μορίων

- $\langle \rho(x)\rho(x_0) \rangle$ Συνάρτηση συσχέτισης πυκνότητας–πυκνότητας σωματιδίων
- ξ Χαρακτηριστικό μήκος συσχέτισης ρευστών
- d Πυκνότητα μάζας
- D_6h Συμμετρία ομάδας
- D_3d Συμμετρία ομάδας
- $E, i, C_6, C_2, \sigma_v, \sigma_h$ Πράξεις Συμμετρίας
- d_{plane} Απόσταση διαχοδικών επιπέδων κατα την \mathbf{b}_0
- $\hat{\beta}_0$ Γωνία μοναδιαίας κυψελιάς
- $\hat{\gamma}_0$ Γωνία μοναδιαίας κυψελιάς
- $\hat{\psi}$ Γωνία μεταξύ επιπέδου 010 και διανύσματος \mathbf{b}_0 , μοναδιαίας κυψελίδας
- N_{av} Σταθερά Avogadro
- Mr_{HBC} Μοριακό βάρος HBC
- $f(\phi, \theta)$ Κατανομή γωνιών ϕ, θ
- \mathbf{M} Τανυστής δευτέρας τάξης, ανάλυση πολυπόλων
- \mathbf{M}_{iso} Τανυστής δευτέρας τάξης, ισότροπου μέσου
- \mathbf{Q} Τανυστής δευτέρας τάξης, προσδιορισμού τάξης συστήματος
- \mathbf{Q}_{HBC} Τανυστής δευτέρας τάξης, συστήματος του HBC
- λ_i Ιδιοτιμές του τανυστή \mathbf{Q}
- \mathbf{T} Πίνακας ιδιοδιανυσμάτων $n_{1,2,3}$ του \mathbf{Q}
- $P(\mathbf{u}_i)$ Κατανομή Maxwell-Boltzmann των ορμών \mathbf{u}_i
- L_i Μήκος κουτιού προσομοίωσης στην διάσταση i
- τ_T Περίοδος θερμοστάτη, αλγόριθμου Berendsen
- τ_P Περίοδος βαροστάτη, αλγόριθμου Berendsen
- $P(r)$ Ενδομοριακή κατανομή μήκους δεσμού
- $P(\theta)$ Ενδομοριακή κατανομή γωνίας δεσμού
- $P(\phi)$ Ενδομοριακή κατανομή διεδρης γωνίας

Κεφάλαιο 1

Περί Προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής

1.1 Εισαγωγικά Στοιχεία για τη Μέθοδο Μοριακής Δυναμικής

Οι Προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής ανάγονται σε μια απλοποιημένη αριθμητική επίλυση μίας εκδοχής του ανοικτού μαθηματικού προβλήματος n -σωμάτων (n -body problem). Το πρόβλημα ασχολείται με την πρόβλεψη της τροχιάς οποιουδήποτε στοιχείου από ένα σύνολο σωμάτων που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, π.χ. όπου το καθένα επηρεάζεται από τις βαρυτικές αλληλεπιδράσεις με τα υπόλοιπα $n-1$ στοιχεία. Όταν τα αλληλεπιδρώντα σώματα είναι πάνω από 2, τότε οι δυνάμεις του συστήματος δεν έχουν γραμμική εξάρτηση, συνεπώς, στο διαφορικό σύστημα που αντιστοιχεί στο ζήτημα δημιουργείται η ανάγκη αριθμητικής επίλυσης. Αυτό επιτυγχάνεται βάσει μίας ακολουθίας βημάτων που επιβάλλεται στο κάθε στοιχείο του συνόλου. Πριν από κάθε βήμα χρονικής διάρκειας dt , υπολογίζεται η συνισταμένη των δυνάμεων που ασκείται στο κάθε στοιχείο. Έπειτα το κάθε στοιχείο επιταχύνεται στην κατεύθυνση που ορίζει η συνισταμένη δύναμη πάνω του, για τον δεδομένο χρόνο βήματος. Η επανάληψη αυτής της διαδικασίας προσομοιώνει την εξέλιξη του συστήματος για διάρκεια προκαθορισμένων βημάτων.¹

Στην μοριακή δυναμική, αντί για βαρυτικά δυναμικά, ερχόμαστε αντιμέτωποι κυρίως με διαμοριακά δυναμικά, π.χ. Lennard-Jones (L-J) και ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, καθώς και ενδομοριακές. Η αναπαράσταση των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων αποκλειόμενου όγκου και διασποράς, που συνήθως περιγράφονται μέσω του δυναμικού L-J, απλοποιείται με την εισαγωγή μιας ακτίνας αποκοπής r_c που εφαρμόζουμε σε κάθε σωματίδιο, όπου ζεύγη σωματιδίων με απόσταση μεταξύ τους μεγαλύτερη από την ακτίνα αποκοπής επιβάλλεται να έχουν μηδενικό δυναμικό αλληλεπίδρασης. Αυτή η απλοποίηση είναι αρκετά ρεαλιστική και εξοικονομεί υπολογιστι-

κό κόστος στην αριθμητική επίλυση. Αν η $\mathcal{V}(\mathbf{r})$ περιγράφει το πεδίο δυνάμεων του συστήματος, τότε η δύναμη αλληλεπίδρασης των σωματιδίων βρίσκεται ως:

$$\mathcal{F}_{ij}(\mathbf{r}) = \begin{cases} -\nabla\mathcal{V}(\mathbf{r}), & \text{για } |\mathbf{r}| \leq r_c \\ 0, & \text{για } |\mathbf{r}| > r_c \end{cases} \quad (1.1)$$

1.2 Σύντομη Περιγραφή Μοριακής Δυναμικής

Η τεχνική της Μοριακής Δυναμικής κατηγοριοποιείται στην Μοριακή Δυναμική ισορροπίας και στην Μοριακή Δυναμική εκτός ισορροπίας. Στην παρούσα εργασία θα μελετηθεί η πρώτη περίπτωση, αποσκοπώντας στην εύρεση ενός καλά εξισορροπημένου συνόλου μοριακών απεικονίσεων του συστήματος για την εξαγωγή ιδιοτήτων ως μέσων τιμών.

Η κατάσταση ισορροπίας οδηγεί στην κατά προτίμηση κατάληψη μικροκαταστάσεων χαμηλής δυναμικής ενέργειας, όπως, π.χ., υπαγορεύει η κατανομή Boltzmann στο κανονικό στατιστικό σύνολο. Στη μοριακή απεικόνιση ενός στερεού, το κάθε σωματίδιο βρίσκεται σε πηγάδι δυναμικού, όπου το πηγάδι θα αντιστοιχεί σε τοπικό, αν όχι σε ολικό, ελάχιστο δυναμικής ενέργειας. Αυτές οι συνθήκες επιτρέπουν στο κάθε στοιχείο να κινείται εντός του πηγαδιού, με την κινητική του ενέργεια, όταν μεγιστοποιείται, να μην ξεπερνάει τα όρια δυναμικού του πηγαδιού. Όταν κάθε σωματίδιο του συνόλου χαρακτηρίζεται από την παραπάνω ταλάντωση, από εκείνη την στιγμή T_{eq} και μετά, η ολική ενέργεια θα παρουσιάζει διακυμάνσεις που ανθροιστικά, σε βάθος χρόνου οποιουδήποτε αριθμού βημάτων n , θα μηδενίζονται ($\overline{\delta E_n} = 0$). Αφού διακριθεί η χρονική στιγμή T_{eq} , όλες οι τροχιές που ορίζονται μετά την T_{eq} βρίσκονται σε κατάσταση ισορροπίας, συνεπώς κάθε χρονικό διάστημα μετά της T_{eq} είναι ικανό να δώσει αποτελέσματα.

Από την κατάληξη της διαμόρφωσης της προσομοίωσης, δύναται να υπολογιστούν ιδιότητες στατικής ισορροπίας και εντατικά μεγέθη. Οι ιδιότητες που μελετώνται εδώ είναι η μέση ολική ενέργεια με τις συνιστώσες της, κινητική και δυναμική, πλήθος δομικών χαρακτηριστικών, όπως οι διαστάσεις και η πυκνότητα της μοναδιαίας κρυσταλλικής κυψελίδας, ο μέσος προσανατολισμός και οι άξονες ευθυγράμμισης της κρυσταλλικής δομής, και η συνάρτηση ακτινικής κατανομής(rdf). Η τελευταία θα αναλυθεί σε παρακάτω υποκεφάλαιο.

1.2.1 Φορμαλισμός Μοριακών Προσομοιώσεων

Ένα σύστημα αποτελούμενο από N σωματίδια μπορεί να περιγραφεί από $6N$ βαθμούς ελευθερίας όπου αντιστοιχούν στις γενικευμένες συντεταγμένες και ορμές του κάθε στοιχείου. Κάθε στιγμιότυπο του συνόλου περιγράφεται από ένα σημείο στον $6N$ -διάστατο χώρο.

Ο χώρος αυτός ονομάζεται χώρος φάσεων $\mathbf{X}^N \equiv (q_{1,x}, q_{1,y}, \dots, q_{N,z}; p_{1,x}, p_{1,y}, \dots, p_{N,z})$ και απαρτίζεται από τον χώρο απεικονίσεων $\mathbf{q}^N \equiv (q_{1,x}, q_{1,y}, \dots, q_{N,z})$ και τον χώρο ορμών $\mathbf{p}^N \equiv (p_{1,x}, p_{1,y}, \dots, p_{N,z})$. Η ενέργεια του συστήματος είναι συνάρτηση του χώρου φάσεων, περιγραφόμενη από την χαμιλτονιανή, ή αλλιώς χαμιλτονιανό τελεστή $\mathcal{H}(\mathbf{q}^N, \mathbf{p}^N, t)$. Ο τελεστής αυτός απαρτίζεται από την συνολική κινητική $\mathcal{K}(\mathbf{p}^N)$ και δυναμική $\mathcal{V}(\mathbf{q}^N)$ ενέργεια του συστήματος. Οι \mathbf{q}^N και η \mathbf{p}^N αποτελούν ένα στιγμιότυπο του χώρου απεικονίσεων και του χώρου ορμών αντίστοιχα, περιγράφοντας την τρέχων κατάσταση του συνόλου των σωματιδίων για μια δεδομένη χρονική στιγμή t . Ο χαμιλτονιανός τελεστής έχει την μορφή.

$$\mathcal{H}(\mathbf{q}^N, \mathbf{p}^N, t) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \mathcal{V}(\mathbf{q}^N) \quad (1.2)$$

Οι εξισώσεις Hamilton περιγράφουν τη χρονική εξέλιξη των γενικευμένων θέσεων και ορμών ενός συστήματος αλληλεπιδρώντων σωματιδίων.

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{q}}_i &\equiv \frac{\partial \mathbf{q}_i}{\partial t} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} & i = 1, 2, 3, \dots, N \\ \dot{\mathbf{p}}_i &\equiv \frac{\partial \mathbf{p}_i}{\partial t} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}_i} & i = 1, 2, 3, \dots, N \end{aligned} \quad (1.3)$$

Αν οι μέσες χρονικές ποσότητες των μεγεθών \mathbf{q}^N και \mathbf{p}^N δεν μεταβάλλονται με τον χρόνο, τότε η τιμή της χαμιλτονιανής συντηρείται σταθερή και τότε χαρακτηρίζεται διατηρητικό μέγεθος. Η διατήρηση της ενέργειας σε σταθερό επίπεδο υποχρεώνει τις μεταβολές του τελεστή ως προς τις ορμές να είναι αντισυμπληρωματικές στις μεταβολές αυτού ως προς τις γενικευμένες θέσεις.²

1.2.2 Εξεταζόμενα Στατιστικά Σύνολα Ισορροπίας

Η περιγραφή οποιουδήποτε υλικού συστήματος θεμελιώθηκε από τον πατέρα της θερμοδυναμικής J.W. Gibbs. Εκείνος έθεσε τον μαθηματικό φορμαλισμό για την περιγραφή στατιστικών συνόλων σημείων στο χώρο φάσεων ενός συστήματος που

υπόκεινται σε μακροσκοπικούς περιορισμούς.³ Βασίστηκε στην ιδέα ότι κάθε περιορισμός που εφαρμόζεται σε ένα σύνολο, επιτρέπει σε αυτό να βρίσκεται σε πλήθος παρόμοιων καταστάσεων. Κατά συνέπεια τα στοιχεία του κάθε συνόλου, ύπο τους ίδιους μακροσκοπικούς περιορισμούς, δύναται να περιγραφούν από πολλαπλές μικροκαταστάσεις. Η πιθανότητα να βρίσκεται το σύνολο σε κάποια από τις μικροκαταστάσεις του εκφράζεται μέσω μίας συνάρτησης πυκνότητας πιθανότητας $\mathcal{P}(\mathbf{X}^N, t)$. Το είδος του υπό εξέταση συνόλου είναι καθοριστικό για την κατανομή πιθανοτήτων.

Στην παρούσα εργασία, οι περιορισμοί που εξετάζονται είναι αυτοί του Κανονικού Στατιστικού Συνόλου (NVT) και του Ισόθερμου-Ισοβαρούς Στατιστικού Συνόλου (NPT). Το πρώτο αντιστοιχεί σε ένα σύστημα όπου τα μεγέθη αριθμού σωματιδίων, όγκου και θερμοκρασίας παραμένουν σταθερά. Δηλαδή είναι ένα κλειστό σύστημα που ανταλλάσει θερμότητα με το περιβάλλον. Το δεύτερο αντιστοιχεί σε ένα σύστημα όπου τα μεγέθη αριθμού σωματιδίων, θερμοκρασίας και πίεσης παραμένουν σταθερά, επιτρέποντάς αυτού να μεταβάλλει τον όγκο του και να ανταλλάσει θερμότητα με το περιβάλλον. Για την περιγραφή των παραπάνω είναι αναγκαία και η αναφορά στο απομονωμένο σύστημα, που ονομάζεται μικροκανονικό στατιστικό σύνολο (NVE). Αυτό αποτελεί την τετριμμένη περίπτωση των στατιστικών συνόλων. Η κλασική προσέγγιση για τις συναρτήσεις πυκνότητας πιθανότητας των συνόλων NVE, NVT, NPT δίνει τις αντίστοιχες σχέσεις. Η πιθανότητα να βρεθεί το σύστημα σε μία από τις μικροκαταστάσεις του χώρου φάσεων έχει ως ^{2,3}:

$$\begin{aligned}\mathcal{P}_{NVE} &= \frac{1}{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N} \\ \mathcal{P}_{NVT} &= \frac{1}{h^{3N} \cdot N!} \frac{\exp[-\beta\mathcal{H}(\mathbf{p}^N; \mathbf{q}^N)]}{\int \exp[-\beta\mathcal{H}(\mathbf{p}^N; \mathbf{q}^N)] d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N} \\ \mathcal{P}_{NPT} &= \frac{1}{h^{3N} \cdot N!} \frac{V_0 \exp[-\beta(\mathcal{H}(\mathbf{p}^N; \mathbf{q}^N, V) + PV)]}{\int \exp(-\beta PV) \int \exp[-\beta\mathcal{H}(\mathbf{p}^N; \mathbf{q}^N, V)] d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N dV}\end{aligned}\tag{1.4}$$

Σε όλες τις εξισώσεις, το ολοκλήρωμα στον παρονομαστή κανονικοποιεί την εκάστοτε κατανομή καθώς αποτελεί το άθροισμα ενεργειών όλων των μικροκαταστάσεων. Στην τετριμμένη περίπτωση NVE, κάθε μικροκατάσταση περιγράφεται από σταθερά επίπεδα ενέργειας και κατα συνέπεια είναι ισοπίθανη. Στην περίπτωση του NVT η πιθανότητα να βρεθεί το σύστημα σε μια μικροκατάσταση ελαττώνεται με την αύξηση των επιπέδων ενέργειας της μικροκατάστασης. Στην NPT υποπερίπτωση, η εξίσωση έχει πιο σύνθετη μορφή, καθώς η μεταβολή του όγκου επιρεάζει και την δυναμική συνιστώσα της χαμιλτονιανής, επιδρώντας διπλά στην πιθανότητα της εκάστοτε μικροκατάστασης.

Κατά την διεξαγωγή προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής, το σύστημα ξεκινάει με κάποιες αρχικές συντεταγμένες που εισάγονται στο λογισμικό διεξαγωγής προσομοιώσεων. Στην περίπτωση πλήρως ατομιστικών προσομοιώσεων, οι αρχικές θέσεις των στοιχείων του συνόλου εξάγονται από προσομοιώσεις τύπου Monte-Carlo ή από πειραματικά δεδομένα που ενδεικνύουν την δομή του είδους. Αυτές οι συντεταγμένες αποτελούν ένα σημείο του χώρου απεικονίσεων. Κατά την εξέλιξη της προσομοίωσης, σε κάθε βήμα χρόνου οι συντεταγμένες εξελίσσονται αποσκοπώντας σε διαμόρφωση που ελαχιστοποιεί την ενέργεια του συστήματος. Για την NVT περίπτωση ελαχιστοποιείται η ενέργεια Helmholtz, ενώ στην NPT η ενέργεια Gibbs. Όταν ελαχιστοποιηθεί η στοχευόμενη ενέργεια, έχει επιτευχθεί μια από τις μικροκαταστάσεις ισορροπίας \mathcal{P}_{eq} . Κατά την κλασσική προσέγγιση, η \mathcal{P}_{eq} είναι η πιθανότερη κατάσταση του συστήματος, με την πιθανότητά να βρίσκεται το σύστημα σε αυτή, να υπολογίζεται από την εξίσωση 1.4.

1.2.3 Δυναμική Συνιστώσα της Χαμιλτονιανής στις Προσομοιώσεις

Το πεδίο δυνάμεων του συστήματος $\mathcal{V}(\mathbf{r})$ αποτελεί την παραδοχή του κάθε μοντέλου για την περιγραφή των Δυναμικών αλληλεπιδράσεων, που είναι μια συνάρτηση των γενικευμένων συντεταγμένων του συνόλου. Στην Μοριακή Δυναμική, αντιστοιχεί στο άθροισμα των διαμοριακών και ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων που δρουν στο κάθε σωματίδιο. Παραδειγματικά, σε ένα πλήρως ατομιστικό μοντέλο για την προσομοίωση του υδροχρυσταλλικού μορίου HBC-C12 από την ομάδα του Δρ. Δ. Θεοδώρου, χρησιμοποιήθηκε το παρακάτω πεδίο δυνάμεων.^{4,5} Αντίστοιχο πεδίο δυνάμεων εφηρμόστηκε και για το πλήρως ατομιστικό μοντέλο του HBC, που αποτέλεσε πρότυπο για την παρούσα εργασία.

$$\begin{aligned}
\mathcal{V} = & \sum_{bonds} k_b(r - r_0)^2 \\
& + \sum_{angles} k_a(\theta - \theta_0)^2 \\
& + \sum_{dihedrals} \sum_{n=1}^3 \frac{V_n}{2} [1 + (-1)^n \cos(n\phi)] \\
& + \sum_{dihedrals} \sum_{n=1}^6 V_n \cos^n(\phi) \\
& + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left\{ \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right]^6 \right\}
\end{aligned} \tag{1.5}$$

Οι πρώτοι 4 όροι περιγράφουν τις ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις, ενώ οι τελευταίοι 2 στις μη δεσμικές.

Ο πρώτος και δεύτερος αντιστοιχούν στην περιγραφή μήκους και γωνίας δεσμού, κατά τρόπο που αντιστοιχεί με την κίνηση ενός αρμονικού ταλαντωτή γύρω από τη γενικευμένη θέση r_0 και γωνία θ_0 .

Ο τρίτος και τέταρτος όρος περιγράφουν την ενέργεια κάμψης δίδεδρου. Η γωνία δίδεδρου ορίζεται από τρία διαδοχικά διανύσματα που σχηματίζουν αντίστοιχα 2 διαδοχικές γωνίες. Εκ αυτών, υπολογίζεται το εξωτερικό γινόμενο του πρώτου με το δεύτερο και του δεύτερου με το τρίτο. Η διαφορά γωνίας των προκύπτων διανυσμάτων υποδηλώνει την απόκλιση από την επιπεδότητα. Καθώς περιγράφουμε επίπεδα μόρια, όταν αποκλίνουν από την επίπεδη κατάσταση, οφείλουμε να αντιστοιχούμε το φαινόμενο σε μεταβολές της εσωτερικής ενέργειας. Υπό αυτούς τους όρους, η συντήρηση της γεωμετρίας συνεισφέρει στην ελαχιστοποίηση της ενέργειας του συνόλου.

Από τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις, ο 5ος αφομοιώνει τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και ο τελευταίος την δυναμική αλληλεπίδραση Lennard-Jones.

1.2.4 Κινητική Συνιστώσα της Χαμιλτονιανής στις προσομοιώσεις

Όσον αφορά την Κινητική ενέργεια, κατά την διάρκεια μίας προσομοίωσης οι ορμές εξελίσσονται συναρτήσει της διαμόρφωσης του πλέγματος την εξεταζόμενη χρονική στιγμή. Έναντι της εξίσωσης Hamilton εξισορροπημένης κατάστασης, η ταχύτητα του κάθε σωματιδίου υπολογίζεται από την εξίσωση Brown, η οποία αποτελεί μια απλοστευμένη μορφή των Langevin Dynamics. ⁶

$$\begin{aligned} \mathbf{U}_i(t) &= \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} \\ &= -\frac{D}{k_B T} \nabla \mathcal{V}(\mathbf{r}_i) + \sqrt{2D} \mathbf{R}_i(t) \end{aligned} \quad (1.6)$$

Όπου k_B η σταθερά Boltzmann, D ο συντελεστής αυτοδιάχυσης Einstein, με $D = \frac{k_B T}{\gamma}$, γ ο συντελεστής τριβής και $\mathbf{R}_i(t)$ μια γκαουσιανή συνάρτηση με μηδενικό μέσο όρο και διασπορά 1. Η $\mathbf{R}_i(t)$ εισάγεται για να αφομοιώσει τον τυχαίο περίπατο στην κίνηση του μορίου i .

Η απλοποίηση στην εξίσωση Brown έγκειται στο ότι η κίνηση παρακολουθείται με μεγάλα χρονικά βήματα $\Delta t \gg \frac{mD}{k_B T}$, έτσι ώστε, από την αρχή μέχρι το τέλος ενός τέτοιου βήματος, η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης της απόκλισης της ταχύτητας από τη

μέση τιμή της να έχει σβήσει στο μηδέν. Υπάυτες τις συνθήκες, η αδρανειακή συνεισφορά στην εξίσωση κίνησης κάθε σωματιδίου, που συνδέεται με την επιτάχυνσή του, μπορεί ν' αμεληθεί. Το κάθε σωματίδιο κινείται βάση δύο παραγόντων: ι) προς την κατεύθυνση όπου ελαχιστοποιεί την βαθμίδα δυναμικού του και ιι) την κατεύθυνση που ορίζει ο στοχαστικός όρος $\mathbf{R}_i(t)$. Το βήμα ολοκλήρωσης χρόνου τίθεται αναλόγως του συστήματος και της ακρίβειας που επιδιώκεται. Κατά συνέπεια, η ταχύτητα είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας, του συντελεστή τριβών, της βαθμίδας δυναμικού και του στοχαστικού παράγοντα $\mathbf{R}_i(t)$.

1.3 Συναρτήσεις Κατανομής Ρευστών

Η συνάρτηση ακτινικής κατανομής (rdf), ή αλλιώς συνάρτηση κατανομής ζευγών, είναι μία συνάρτηση συσχέτισης κατανομών και προέκυψε από τον κλάδο της Στατιστικής Μηχανικής^{2,3}. Βρίσκει εφαρμογή στην περιγραφή ρευστών, αφού δύναται να παρατηρηθεί μέσω αυτής η ύπαρξη μοτίβων δομής σε αποστάσεις μικρής εμβέλειας, ή μεγάλης εμβέλειας για την περίπτωση των κρυστάλλων. Η λειτουργία της έχει ως εξής.

Έστω ότι θέτουμε ένα σωματίδιο είδους i του συστήματος ως την αρχή των συντεταγμένων. Εμπράκτως υπολογίζουμε τον αριθμό σωματιδίων είδους j που υπάρχουν σε κάθε φλοιό σφαίρας πάχους dr , ξεκινώντας από το σημείο μηδέν. Έπειτα κανονικοποιούμε, διαιρώντας κάθε μέτρηση σωματιδίων σε πάχος $r_\mu + dr$ με τον όγκο του εκάστοτε φλοιού, $V_\mu = 4\pi r_\mu^2 dr$, και με την μέση πυκνότητα σωματιδίων είδους j του συνόλου. Έτσι αποκτούμε μια εικόνα της χωρικής κατανομής των σωματιδίων j γύρω από ένα σωματίδιο i , συνήθως υπό μορφή ενός ιστογράμματος με διάστημα διακριτοποίησης (bin size) dr . Υπολογίζοντας τον μέσο όρο αυτής της κατανομής για κάθε ζεύγος τύπων σωματιδίων (i, j), αλλά και τον χρονικό μέσο όρο αυτών υπό συνθήκες ισορροπίας, η συνάρτηση αποκτά μια ομαλότερη μορφή. Απεικονίζοντας την σε διάγραμμα με τετμημένη την ακτινική απόσταση r και τεταγμένη την ποσότητα που υπολογίζεται, έχουμε μια εικόνα της πιθανότητας να βρούμε ένα σωματίδιο τύπου j σε κάθε απόσταση r_μ από ένα σωματίδιο τύπου i . Μπορεί να ισχύει και $i = j$. Πέρα από τα χαρακτηριστικά της ανά την κατάσταση της ύλης που μελετάται, το κάθε ζεύγος χημικών ειδών σωματιδίων παρουσιάζει συγκεκριμένο διάγραμμα.

Από τον κλαδο Στατιστικής Μηχανικής, ο μαθηματικός φορμαλισμός για την εύρεση της rdf σε ένα δείγμα αποτελούμενο μόνον από ένα είδος σωματιδίων έχει ως

$$g_N^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\rho^2} \frac{N(N-1)}{Z} \int_V \cdots \int_V \exp[-\beta \mathcal{V}_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 \dots d\mathbf{r}_N \quad (1.7)$$

Η ποσότητα V αντιστοιχεί στον όγκο του κουτιού προσομοίωσης. Η φυσική αντιστοίχιση του ολοκληρώματος έγκειται στο ότι θεωρείται δεδομένη η θέση 2 σωματιδίων, $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ εν προκειμένω, και αναζητείται η μέση θέση των υπόλοιπων $N - 2$ βάσει του πεδίου δυναμικής ενέργειας που ορίζει ο Χαμιλτονιανός τελεστής. Στην παραπάνω σχέση, Z είναι η το ολοκλήρωμα απεικονίσεων (configurational integral) που προκύπτει όταν ολοκληρώνουμε τον εκθετικό παράγοντα $\exp(-\beta V_N)$ πάνω στις θέσεις όλων των N σωματιδίων του συστήματος. Υπολογίζει την μέση θέση των υπολοίπων $N - 2$ σωματιδίων.

Λόγω της υπολογιστικής πολυπλοκότητας της παραπάνω σχέσης, η rdf υπολογίζεται με την ισοδύναμη αριθμητική σχέση που περιγράφηκε στην αρχή της ενότητας από εξισοροπημένες τροχιές.

$$g_N^{(2)}(r) = \frac{1}{\rho^2} \frac{N_{in}(r)}{V 4\pi r^2 dr} = \frac{1}{N\rho} \frac{N_{in}(r)}{4\pi r^2 dr} \quad (1.8)$$

Το ολοκλήρωμα μαζί με το δεύτερο κλάσμα της (1.7) είναι ισοδύναμο με το ολοκλήρωμα του δευτέρου κλάσματος της πρώτης σχέσης της εξίσωσης(1.7). Όπου N_{in} ο αριθμός σωματιδίων που καταμετρούνται σε κάθε φλοιό, N ο συνολικός αριθμός σωματιδίων, λόγω του μέσου όρου από όλα τα σωματίδια, και ρ η μέση πυκνότητα σωματιδίων στο εξεταζόμενο σύνολο.

Οι εξισώσεις (1.7) και(1.8) είναι ισοδύναμες για ένα ισότροπο σύστημα, αποτελούμενο από ίδιου τύπου σωματίδια,

Αντίστοιχα για σύστημα αποτελούμενο από N σωματίδια που κατανέμονται σε k διαφορετικά είδη, με n_i το πλήθος του κάθε είδους, απαιτείται να βρεθεί αυτή η συνάρτηση ακτινικής κατανομής για κάθε ζεύγος. Δεδομένου ότι το κάθε χημικό είδος μπορεί να κάνει ζεύγος με τον εαυτό του, ο αριθμός των διαφορετικού τύπου ζευγών αριθμείται ως $\binom{k+1}{2} = \frac{(k+1)k}{2}$. Η περιγραφή του συστήματος αποτελούμενου από περισσότερα του ενός είδη σωματιδίων απαιτεί την εύρεση όλων των rdf των δυνατών ζευγών από τα είδη που το απαρτίζουν.

1.4 Εισαγωγή στα Αδροποιημένα Πρότυπα

Ένα αδροποιημένο 'από κάτω προς τα πάνω' μοντέλο (bottoms-up coarse-grained) μετασχηματίζει αντικειμενικά τα στοιχεία και τις αλληλεπιδράσεις που περιγράφουν ένα πλήρως ατομιστικό μοντέλο. Κάθε αδροποίηση αποσκοπεί στην ταχύτερη αριθμητική επίλυση των εξισώσεων κίνησης των στοιχείων του αρχικού ατομιστικού συνόλου, συνεπώς ο μετασχηματισμός μειώνει τον αριθμό των βαθμών ελευθερίας

του αρχικού, αντιστοιχίζοντας (mapping) ορισμένες ομάδες ατόμων σε μεγαλύτερα κατασκευάσματα (αδροποιημένα κέντρα αλληλεπίδρασης, υπεράτομα, χάντρες = coarse-grained sites, superatoms, beads) και βρίσκοντας τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ αυτών.

Συνεπώς, η αδροποίηση επιτυγχάνει την ταχύτερη προσομοίωση συστημάτων για δύο λόγους. Πρωτίστως, διότι μειώνεται ο αριθμός στοιχείων του συστήματος, άρα και το πλήθος των εξισώσεων κίνησης που πρέπει να ολοκληρωθούν για την διεξαγωγή του κάθε βήματος. Δευτερευόντως, διότι τα ισοδύναμα δυναμικά μεταξύ των αδροποιημένων κέντρων αλληλεπίδρασης είναι πιο μαλακά από τα λεπτομερή ατομιστικά, κάτι που θα αναλυθεί στα υποκεφάλαια 1.4.(1–4) και 1.5. Επιπλέον, οι μάζες που αντιστοιχούν στα κέντρα αλληλεπίδρασης, είναι μεν σημειακές αλλά μεγαλύτερες από εκείνες της ατομιστικής αναπαράστασης. Συνεπώς ο όγκος που θα αναλογούσε στα αδροποιημένα κέντρα σε μια ρεαλιστική περιγραφή είναι εξίσου μεγαλύτερος από εκείνο των ατόμων. Η ποσοτική διαφορά είναι ανάλογη του βαθμού αδροποίησης και του είδους των στοιχείων. Τα παραπάνω, επιτρέπουν την χρήση μεγαλύτερου χρονικού βήματος στην ολοκλήρωση των εξισώσεων κίνησης.

Η επιτυχία του κάθε μοντέλου κρίνεται από την αναπαραγωγικότητα των αποτελεσμάτων του ως προς εκείνα του αρχικού ατομιστικού μοντέλου ή πειραματικών μετρήσεων.

Η διαδικασία αδροποίησης που ακολουθείται σ αυτήν την εργασία υπάγεται στις Συστηματικές Μεθόδους Αδροποίησης. Συγκεκριμένα αποτελεί μία 'εκ των κάτω προς τα άνω' (bottom-up) προσέγγιση, καθώς αντλεί δεδομένα από τις διεξαχθείσες προσομοιώσεις του εξεταζόμενου συστήματος σε πλήρως ατομιστική αναπαράσταση, σκοπεύοντας να διατηρήσει τις υποκείμενες δομικές ιδιότητες. Από τη λεπτομερή ατομιστική τροχιά υπολογίζονται οι θέσεις των χαντρών ή υπερατόμων και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των χαντρών ανάλογα με την μέθοδο που υιοθετείται.

Ως προς την θέση των υπερατόμων, κάθε ένα αντιστοιχεί σε μία ομάδα f_i ατόμων, που ανήκουν στο ίδιο μόριο και παρουσιάζουν χημική σύνδεση ανά τουλάχιστον 2 μεταξύ τους. Η θέση της κάθε χάντρας βρίσκεται από το κέντρο μάζας (CM) ή τον γεωμετρικό μέσο όρο (GC) των συντεταγμένων των f_i ατόμων. Η εύρεση του κέντρου μάζας CM μιας ομάδας ακολουθεί διαδικασία αντίστοιχη της GC με την διαφορά ότι κάθε άτομο συνεισφέρει με συντελεστή βαρύτητας ανάλογο του βάρους του. Η CM είναι προτιμητέα σε περιπτώσεις που υπάρχει μεγάλο εύρος στα ατομικά βάρη των ατόμων που υπάγονται στην ίδια ομάδα f_i . Η επιλογή του αριθμού ατόμων f_i οφείλει να είναι τέτοια ώστε η τοπολογική αναπαράσταση του αδροποιημένου μορίου να συντηρεί στοιχεία συμμετρίας της πλήρως ατομιστικής δομής.

Στην παρούσα εργασία, το αδροποιημένο πεδίο δυνάμεων υπολογίζεται από την bottom-up μέθοδο Επαναληπτική Αναστροφή Boltzmann (Iterative Boltzmann I-

nversion/IBI). Παρακάτω, περιληπτικά αναλύονται και οι μέθοδοι Αντιστοίχισης Δυνάμεων (Force Matching/FM) και MARTINI που είναι bottom-up και top-down, αντίστοιχα. Άξια αναφοράς, για μελλοντική έρευνα, είναι και η Συμπλεκτική Άλγεβρα, όπου προσεγγίζει την επίλυση του προβλήματος n-σωμάτων μέσω αδροποίησης. Η τελευταία επιβάλλει εμβάθυνση στον τομέα της Εφαρμοσμένης Άλγεβρας καθώς έχει προαπαιτούμενες γνώσεις σε Βασικά Στοιχεία Άλγεβρας, Θεωρία Αριθμών, Πραγματική Ανάλυση, Διαφορική Γεωμετρία και Άλγεβρα Lie. Από τα παραπάνω γνωστικά αντικείμενα της Άλγεβρας, διαθέτω γνώσεις για τα 2 πρώτα, αλλά και εφαρμογές της Άλγεβρας Lie μέσω του μαθήματος Στατιστικής Φυσικής του Γ. Βαρελογιάννη, συνεπώς ο κλάδος της συμπλεκτικής άλγεβρας θα αναλυθεί επιφανειακά, παρόλο το ενδιαφέρον του.

1.4.1 Αντιστοίχιση Δυνάμεων - FM

Η μέθοδος Αντιστοίχισης Δυνάμεων (Force Matching, FM) υπάγεται στις 'από κάτω προς τα άνω' προσεγγίσεις. Ο τρόπος που ακολουθεί η μέθοδος για την εξαγωγή των δυνάμεων πάνω στις αδροποιημένες οντότητες είναι πιο ευθύς. Συγκεκριμένα, βασίζεται στην καταγραφή όλων των τροχιών και των δυνάμεων που επιδρούν σε ένα πλήρως ατομιστικό μοντέλο, καθόλη την διάρκεια της προσομοίωσής του.^{7,8} Έπειτα, αφού αντιστοιχισθεί το ατομιστικό μοντέλο στην αδροποιημένη του μορφή μέσω μιας από τις μεθόδους CM ή GC, ακολουθεί η εύρεση αλληλεπίδρασης των χαντρών.

Κατά την FM, η αλληλεπίδραση ενός ζεύγους υπερατόμων αντιστοιχεί στο άθροισμα των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των επιμέρους ατόμων τους. Λόγω αυτού, υπολογίζεται ο χρονικός μέσος όρος του διανυσματικού αθροίσματος των δυνάμεων που ασκούνται πάνω στα επιμέρους άτομα που αποτελούν ένα υπεράτομο, για ορισμένο αριθμό βημάτων της πλήρως ατομιστικής προσομοίωσης, και θεωρείται ότι ο μέσος όρος αυτός ασκείται στην θέση του κάθε υπερατόμου. Συνεχίζοντας με το ορισμένο βήμα, υπολογίζεται το δυναμικό που παράγει τη μέση δύναμη από όλα τα δεδομένα της προσομοίωσης. Έτσι βρίσκεται αριθμητικά το δυναμικό μεταξύ 2 υπερατόμων. Αυτή η διαδικασία εφαρμόζεται για κάθε διαφορετικό ζεύγος υπερατόμων και για όλες τις αποστάσεις και εξ αυτής ορίζεται το ισοδύναμο δυναμικό αλληλεπίδρασης όλων των ζευγών.^{7,9} Όπως υποδείχθηκε στην παράγραφο 1.3, αν k είναι το πλήθος των διαφορετικών υπερατόμων, τότε $\frac{(k+1)k}{2}$ είναι το πλήθος των αλληλεπιδράσεων που πρέπει να υπολογιστούν.

Ο χρονικός μέσος όρος συνήθως παρουσιάζει έντονο θόρυβο. Για το καθάρισμά του, στις περισσότερες δημοσιεύσεις ακολουθούνται μέθοδοι που μετασχηματίζουν το δυναμικό σε μια αλγεβρική έκφραση. Κυρίως χρησιμοποιείται μέθοδος ελαχίστων τετραγώνων για την προσαρμογή ενός πολυωνύμου πάνω στο δυναμικό μέσης δύναμης.^{9,10,11,12} Η δημιουργία ενός μοντέλου μέσω της FM φαντάζει πιο απλή, αλλά δεν είναι κατάλληλη για την περιγραφή συστημάτων που έχουν έντονες

ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, καθώς αδυνατεί να περιγράψει επαρκώς την κατανομή ηλεκτρονιακού φορτίου στα υπεράτομα.

1.4.2 MARTINI

Το MARTINI είναι ένα εμπειρικό πεδίο δυνάμεων που αναπτύχθηκε από την κύρια ομάδα του GROMACS. Χρησιμοποιεί ένα συνδυασμό'εκ των κάτω προς τα άνω' και, κυρίως, 'εκ των άνω προς τα κάτω' μεθόδων.^{13,14} Εξάχθηκε από μια τεράστια βάση δεδομένων ατομιστικών και αδροποιημένων προσομοιώσεων σε οργανικές ενώσεις και βιομόρια. Μέσω της προκείμενης στρατηγικής ήταν δυνατή η δημιουργία του εμπειρικού αυτού μοντέλλου.

Η εφαρμοσιμότητά του φαίνεται από το πλήθος οργανικών μορίων που δύναται να προσομοιώσει σε συνδυασμό με την ελάχιστη έρευνα που πρέπει να αφιερωθεί σε αυτό για την δημιουργία αδροποιημένων μοντέλων. Αυτό το επιτυγχάνει με την ταξινόμηση των αδροποιημένων ομάδων σε ορισμένες κατηγορίες βάσει της πολικότητάς τους αλλά και της δυνατότητάς τους να είναι αποδέκτες ή δότες H^+ . Συγκεκριμένα, οι τέσσερις βασικές κατηγορίες είναι Πολικές Ομάδες (P), Μη-Πολικές Ομάδες (N), Άπολες Ομάδες (C) και Ιόντα (Q). Οι Πολικές και Άπολες Ενώσεις υποκατηγοριοποιούνται στις Ομάδες αύξουσας σειράς {1,2,3,4,5} βάσει της έντασης του χαρακτηριστικού τους. Οι Μη-Πολικές και τα Ιόντα υποκατηγοριοποιούνται στις ομάδες {da,d,a,0}, όπου αντίστοιχα σημαίνουν Δέκτης-Δότης H^+ , Δότης H^+ , Δέκτης H^+ και ούτε δέκτης ούτε δότης H^+ .¹³

Η ταξινόμηση αυτή χρησιμοποιείται για την εύρεση διαμοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των υπερατόμων καθώς επιτρέπει την αντιστοίχιση ενός ζεύγους υπερομάδων των παραπάνω υποκατηγοριών σε μία από τις 10 τιμές που έχουν προκαθοριστεί για το πηγάδι δυναμικού (L-J) ϵ_0 . Το εύρος του ϵ_0 εμπίπτει στο διάστημα, $2.0 - 5.6 \frac{kJ}{mol}$. Ο συνήθης βαθμός αδροποίησης του MARTINI είναι 4 : 1. Σε περίπτωση που χρειάζεται 3 : 1 αδροποίηση, η οποιαδήποτε αλληλεπίδραση με υπεράτομο που έχει βαθμό αδροποίησης 3 : 1 μειώνει το ϵ_0 αλληλεπίδρασης στο 75% της τιμής που του αντιστοιχεί. Όσον αφορά το σ , η συνήθης τιμή του είναι $0.47nm$. Σε περίπτωση που αλληλεπιδρά ζεύγος υπερατόμων 4 : 1 και 3 : 1, τότε $\sigma = 0.43nm$, ενώ σε αλληλεπίδραση μεταξύ 2 υπερατόμων 3 : 1 αποδίδεται τιμή $\sigma = 0.32nm$. Το μή-δεσμικό δυναμικό, για την περιγραφή αλληλεπιδράσεων αποκλειόμενου όγκου και διασποράς, είναι Lennard-Jones:

$$\mathcal{U}_{LJ}^{(M)}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1.9)$$

Οι ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υπερατόμων υπάγονται σε δυναμικά μήκους δεσμού $\mathcal{U}_{bond}^{(M)}$, γωνίας δεσμού $\mathcal{U}_{angle}^{(M)}$ και γωνίας διέδρου $\mathcal{U}_{id}^{(M)}$. Όλα τα παραπάνω δυναμικά παραλληλίζονται με δυναμικό ελατηρίου που ταλαντώνεται γύρω από

την θέση ισορροπίας του.

$$\mathcal{U}_{bond}^{(M)}(r) = \frac{1}{2}K_{bond}^{(M)}(r - r_{bond})^2 \quad (1.10)$$

Η σύννηθης τιμή του $K_{bond}^{(M)}$ είναι ίση με $1250 \frac{kJ}{mol}$ αλλά μεταβολή της τιμής του προτείνεται για την καλύτερη αποτύπωση υποκείμενων χημικών δομών. Το μήκος r_{bond} είναι ίσο με το σ του ζεύγους.

$$\mathcal{U}_{angle}^{(M)}(\theta) = \frac{1}{2}K_{angle}^{(M)}[\cos(\theta) - \cos(\theta_0)]^2 \quad (1.11)$$

Η σταθερά $K_{angle}^{(M)}$ και η γωνία θ_0 έχουν 3 πιθανές τιμές. Όταν περιγράφουν αλειφατικές αλυσίδες τότε $K_{angle}^{(M)} = 25 \frac{kJ}{mol}$ και $\theta_0 = 180^\circ$. Όταν στην σύνδεση των υπερατόμων σχηματίζεται cis-πολλαπλός δεσμός μεταξύ των επιμέρους ατόμων, τότε $K_{angle}^{(M)} = 45 \frac{kJ}{mol}$ και $\theta_0 = 180^\circ$. Αν στην σύνδεση των υπερατόμων σχηματίζεται trans-πολλαπλός δεσμός μεταξύ των επιμέρους ατόμων, τότε $K_{angle}^{(M)} = 45 \frac{kJ}{mol}$ και $\theta_0 = 120^\circ$.

$$\mathcal{U}_{id}^{(M)}(\theta) = K_{id}^{(M)}(\theta - \theta_{id})^2 \quad (1.12)$$

Ο παραπάνω όρος εισάγεται μόνο στην περιγραφή δισχόμορφων μορίων για την αποτροπή παραμόρφωσης των επιπέδων τους. Στα δισχόμορφα μόρια η συνήθης αδροποίηση είναι 3 : 1 έως και 2 : 1. Οι σταθερές $K_{id}^{(M)}$ και θ_{id} εξαρτώνται από το εκάστοτε πρόβλημα και τον βαθμό αδροποίησης. ^{13,15}

Το μοντέλο MARTINI είναι χρήσιμο εργαλείο για την ταχύτερη δημιουργία μοντέλων, αλλά υστερεί σε ακρίβεια. Οι δημιουργοί του σε μια από τις τελευταίες δημοσιεύσεις τους, αναλύουν τις ανακρίβειες που εμπεριέχονται στο μοντέλο. ¹⁵ Τα κύρια προβλήματα παρατηρήθηκαν σε αλληλεπιδράσεις με μικρότερα υπεράτομα, δηλαδή με χαμηλότερο βαθμό αδροποίησης. Σε αυτές, τόσο το διαμοριακό όσο και το ενδομοριακό δυναμικό παρουσίασαν τεχνητά ενεργειακά φράγματα που υποδείκνυαν εντονότερη αλληλεπίδραση από αυτή που τους αντιστοιχούσε από τις πλήρως ατομιστικές προσομοιώσεις. ^{15,39}

Στη διαμοριακή περίπτωση, αιτία αυτού αποτέλεσε η αναντιστοιχία των τιμών ϵ_0 και σ . Τα μικρότερα υπεράτομα θα έπρεπε να βρίσκονται πλησιέστερα, συνεπώς τα μεγέθη ϵ_0 και σ πρέπει να υποστούν περαιτέρω παραμετρική ανάλυση, προς χαμηλότερες τιμές.

Στις ενδομοριακές περιπτώσεις, το μήκος δεσμού και η σταθερά ταλάντωσης είχαν μεγαλύτερη επίδραση από την αναμενόμενη. Το μήκος δεσμού, που αντιστοιχίζεται στο σ , χρειαζόταν αντίστοιχη μείωση όπως και στην διαμοριακή περίπτωση. Η σταθερά ελατηρίου $K_{bond}^{(M)}$ χρειαζόταν ελάττωση. Σε πλήθος δοκιμών, αν η σταθερά $K_{bond}^{(M)} \leq 500 \frac{kJ}{mol}$, τότε το σύστημα αποσταθεροποιούταν και οι χημικοί δεσμοί έσπαγαν. Συνεπώς η μείωση απαιτούσε επιπλέον παραμετροποίηση.

Οι εφαρμογές του MARTINI περιορίζονται σε βιομόρια, κυρίως λιπίδια και επιφανειοδραστικές ουσίες, σε κανονικές συνθήκες. Τα παραπάνω βιολογικά συστήματα, διαθέτοντας μηχανισμούς ομοιόστασης, είναι ιδανικά για ανάλυση. Το MARTINI δύναται να αποδώσει μια ικανοποιητική εικόνα του πως αλληλεπιδρούν φυσικά συστήματα παρόλη την απλότητά του.

1.4.3 Συμπλεκτική Άλγεβρα

Ως τώρα, η μείωση βαθμών ελευθερίας έχει παρουσιαστεί σαν μαθηματικό κατασκευάσμα που αποσκοπεί σε ταχύτερη αριθμητική επίλυση προβλημάτων μέσω ελάττωσης της πολυπλοκότητάς τους. Ο κλάδος της Συμπλεκτικής Άλγεβρας επιχειρεί να γενικεύσει κάθε μείωση βαθμών ελευθερίας ενός δεδομένου συστήματος.¹⁷

Εκμεταλείται τις ομάδες συμμετρίας που περιγράφουν ένα σύστημα για να το κατατάξει σε αλγεβρικές δομές, συμπλεκτικών μορφωμάτων. Τις σχέσεις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αρχικών δομών τις περιγράφει μέσω Χαμιλτονιανών δράσεων ομάδων Lie, που δρουν στα μορφώματα. Διαιρεί τα μορφώματα με κατάλληλα υποσύνολα του χώρου στιγμιοτύπων των ομάδων Lie, που δεν συνεισφέρουν στις ομάδες συμμετρίας, καταλήγοντας σε νέα συμπλεκτικά μορφώματα. Τα κατάλληλα υποσύνολα, που αποτελούν τους διαιρέτες των μορφωμάτων, αναγνωρίστηκαν πρώτη φορά από τον Steven Smale το 1970¹⁸, όπου συνδύασε τοπολογία και μηχανική για την μελέτη συστημάτων υπό σχετική ισορροπία. Οι εργασίες και τα ευρήματά του ενέπνευσαν την άνθιση του κλάδου.

Η μείωση βαθμών ελευθερίας έχει εφαρμοστεί παλαιότερα, από μαθηματικές αυθεντίες όπως ο Euler, ο Lagrange, ο Hamilton, ο Jacobi, ο Routh, ο Riemann, ο Liouville, ο Lie, ο Poincare' και ο Poisson, μεταξύ άλλων. Στις μελέτες τους όπου παρατηρείται τέτοια δράση, αποσκοπούσαν να εξαλείψουν μεταβλητές που σχετίζονται με συμμετρίες. Βέβαια στις περισσότερες εργασίες αυτών, οι υπολογισμοί τους πραγματοποιούνταν μέσω συντεταγμένων, παρόλαυτα η συσχέτιση μεταξύ Μηχανικής και Γεωμετρίας ήταν εμφανής. Στο έργο του το 1907, ο Whittaker παρουσιάζει την θεωρία της αδροποίησης όπως είχε αναπτυχθεί πριν από το 1910.

Μια αξιοσημείωτη περίπτωση μείωσης παραμέτρων είναι του Jacobi το 1860, όπου επιχειρήσε να αδροποιήσει το βαρυτικό πρόβλημα n-σωμάτων μέσω της ομάδας $SE(3)$. Ο Smale βασίστηκε στις εργασίες του Jacobi για να αδροποιήσει το επίπεδο πρόβλημα n-σωμάτων. Και οι δύο εργασίες δεν έλυσαν το πρόβλημα, αλλά μέσω της τελευταίας, ο Smale έθεσε τα θεμέλια για την Συμπλεκτική αδροποίηση.

Στην σύγχρονη Μηχανική συνδυάζονται σοβαρά καθαρά μαθηματικά προβλήματα με την κλασική μηχανική σωματιδίων, ρευστών, ελαστικών στερεών και άλλων παρόμοιων συστημάτων. Οι συμμετρίες στις παραπάνω θεωρήσεις ποικίλλουν από περιστροφικές, ανακλαστικές μέχρι και πιο κρυφές, υποκείμενες συμμετρίες. Η μετάφραση των παραπάνω στην γλώσσα της Άλγεβρας είναι δύσκολη, και μη ολοκληρωμένη διαδικασία. Πλήθος σύγχρονων δημοσιεύσεων έχουν προσεγγίσει τέτοια

ζητήματα, συντηρώντας μεν τις αλληλεπιδράσεις των μορφωμάτων με χρήση αναλυτικών μεθόδων. ^{19,20} Παρ' όλα αυτά, η νεότητα του κλάδου τον αναδεικνύει πολλά υποσχόμενο.

1.4.4 Επαναληπτική Αναστροφή Boltzmann - IBI

Η IBI εξάγει ένα δυναμικό μέσου πεδίου, αποτελώντας μια αριθμητική μέθοδο που προσεγγίζει την διατήρηση του δυναμικού παράγοντα του χαμιλτονιανού τελεστή μέσω μίας επαναληπτικής διαδικασίας. Την πρότεινε ο Soper το 1996 ²¹, βασιζόμενος στην απόδειξη ότι όταν οι δυνάμεις ενός συνόλου είναι προσθετικές κατά ζεύγη, τότε η σχέση μεταξύ ενός δυναμικού ελευθέρως ενέργειας και της συνάρτησης συσχέτισης ζευγών σημείου-σημείου (rdf), είναι μοναδική. ²² Συνεπώς η διατήρηση των συναρτήσεων κατανομής αποτελεί ικανή συνθήκη για την διατήρηση της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος.

Άρα, γνωρίζοντας τις απαραίτητες συναρτήσεις συσχέτισης ζευγών, είναι δυνατή η αντιστοίχιση αυτών σε μονοδιάστατα δυναμικά. Στη συνέχεια, με την εφαρμογή των παραχθέντων δυναμικών, είναι δυνατή η δημιουργία τριδιάστατων αδροποιημένων απεικονίσεων με το πέρας μίας προσομοίωσης. Από αυτές τις απεικονίσεις υπολογίζονται νέες rdf. Η διαφορά εκείνων από τις πρότυπες rdf που λαμβάνονται από μια πλήρως ατομιστική υποδεικνύει τα σφάλματα του μονοδιάστατου πεδίου ως συνάρτησης της ακτινικής απόστασης. Αναλόγως των σφαλμάτων, εφαρμόζονται διορθωτικές δράσεις επί του μονοδιάστατου δυναμικού, όπως επισημαίνουν οι διαφορές στις rdf. Με την αναπροσαρμογή του πεδίου δυνάμεων ξεκινάει η επόμενη αδροποιημένη προσομοίωση, με όλη την διαδικασία να επαναλαμβάνεται οσότου οι διαφορές στις rdf να θεωρούνται αμελητέες για κάθε ακτίνα. Αυτή η διαδικασία πραγματώνεται παράλληλα για κάθε ζεύγος υπερατόμων, συνεπώς, όπως υποδείχθηκε και την παράγραφο **1.3**, αν k είναι το πλήθος των διαφορετικών υπερατόμων, τότε $\frac{(k+1)k}{2}$ είναι το πλήθος των rdf που οφείλουμε να συντηρήσουμε.

Ο Soper πρότεινε το αρχικό δυναμικό μέσου πεδίου για το πρώτο βήμα προσομοιώσεων να υπολογίζεται με την παρακάτω σχέση.

$$\mathcal{U}_1^{(IBI)}(r) = -k_B T \ln g_{FA}(r) \quad (1.13)$$

Όπου $g_{FA}(r)$ η rdf της πλήρως ατομιστικής προσομοίωσης. Για τα επόμενα βήματα, το νέο δυναμικό υπολογίζεται από την σχέση

$$\mathcal{U}_{i+1}^{(IBI)}(r) = \mathcal{U}_i^{(IBI)} + k_B T \ln \frac{g_{FA}(r)}{g_i(r)} \quad (1.14)$$

Όπου $g_i(r)$ είναι η rdf που προκύπτει από το πέρας της προσομοίωσης υπό αριθμό επανάληψης i . Από τον παραπάνω τύπο είναι εμφανές ότι ο διορθωτικός λογαριθμικός παράγοντας μεταβάλλει το δυναμικό ανά προσομοίωση. Σε ακτίνες όπου υπάρχει εντονότερη παρουσία στοιχείων δομής από την από την στοχευμένη κατανομή $g_{FA}(r)$ το δυναμικό αυξάνεται, ενώ αντίθετη δράση πραγματοποιείται στην άλλη περίπτωση. Το δυναμικό που παράγεται είναι αριθμητικής μορφής, αντιστοιχώντας κάθε ακτίνα σε ένα καθορισμένο επίπεδο ενέργειας.

Η τροποποιημένη μορφή της IBI που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία και αναπτύχθηκε από τον Δρ. Γ. Μεγαριώτη αναλύεται στο παρακάτω υποκεφάλαιο.

1.5 Εξεταζόμενο Αδροποιημένο Πεδίο Δυνάμεων

Στις πλήρως ατομιστικές προσομοιώσεις, το γενικό πρόβλημα στη δημιουργία ενός ρεαλιστικού μοντέλου έγκειται στην διατύπωση μίας χαμιλτονιανής όπου, υπό παραμετρική ανάλυση, δύναται να αναπαραγάγει εμπειρικά ή πειραματικά δεδομένα κατά τον καλύτερο δυνατό τρόπο. Για την εξαγωγή του δυναμικού παράγοντα του χαμιλτονιανού τελεστή από πλήρως ατομιστικό σε αδροποιημένο περιβάλλον, απαιτείται μια μεθοδολογία που συντηρεί την ενέργεια του συστήματος και παράλληλα αποδίδει αποτελέσματα αναπαραγωγίμα συγκριτικά με τα αντίστοιχα ατομιστικά.

Το πλήρως ατομιστικό μοντέλο στο οποίο βασίστηκε η IBI του θέματος, αναπτύχθηκε στην εργασία των Δρ. Γ. Ζιώγου και Δρ. Γ. Μεγαριώτη για την ουσία HBC. ^{4,5,23,24} Το πλήρως ατομιστικό πεδίο δυνάμεων για το σύστημα αυτό αναλύθηκε στο ανωτέρω υποκεφάλαιο **1.2.3**, στην εξίσωση (1.5). Το πλήρως ατομιστικό μοντέλο προσομοιώθηκε στο NPT στατιστικό σύνολο, σε συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης $T = 300\text{K}$ και $P = 1\text{bar}$.

Η γενική μέθοδος της IBI μεταβάλλει παράλληλα όλα τα δυναμικά από τις rdf των ζευγών υπερατόμων του συστήματος. Στην περίπτωση μικρών μορίων, η συνήθης IBI δεν κατέληγε σε σύγκλιση, λόγω πολλαπλών κορυφών σε μικρή εγγύτητα. Οι τροποποιήσεις που εισήγαγε ο Δρ. Γ. Μεγαριώτης οδήγησαν σε σύγκλιση και συνίστανται σε δύο καίριες παρεμβάσεις.

Η πρώτη σημειώνεται κυρίως στην μεταβολή του αδροποιημένου δυναμικού αλληλεπίδρασης μόνο ενός ζεύγους υπερατόμων ανά προσομοίωση. Συγκεκριμένα, του ζεύγους που η rdf του έχει την μεγαλύτερη σχετική απόκλιση από την πρότυπη rdf. Η εύρεση της μεγαλύτερης σχετικής απόκλισης προκύπτει από το εμβαδό που

διαγράφεται μεταξύ των καμπύλων της στοχευόμενης και της εξεταζόμενης rdf.

$$RelativeError = \frac{\int_0^{r_c} w(r) [g_i(r) - g_{FA}(r)]^2 dr}{\int_0^{r_c} w(r) [g_{FA}(r)]^2 dr} \quad (1.15)$$

Στην παραπάνω εξίσωση, $g_i(r)$ είναι η rdf της προσομοίωσης υπό αριθμό i , ενώ $g_{FA}(r)$ της στοχευόμενης κατανομής από πλήρως ατομιστικές προσομοιώσεις. Η συνάρτηση $w(r) = \exp\left(-\frac{r}{r^*}\right)$, $r^* = 1\text{nm}$ εισάγεται για να δώσει μεγαλύτερη βαρύτητα σε ορισμένες τιμές της κατανομής.

Η δεύτερη παρέμβαση συνίσταται στην εισαγωγή αποκλειόμενου όγκου γύρω από κάθε υπεράτομο, μέσω ενός απωστικού δυναμικού $U_{rep} = \frac{\alpha}{r^{12}}$. Η ανάγκη αυτού του όρου προέκυψε για να μην σημειώνεται αλληλεπικάλυψη υπερατόμων που βρίσκονται σε εγγύτητα κατά την εξέλιξη των αδροποιημένων δυναμικών τροχιών. Αποτέλεσμα αυτών των τροποποιήσεων ήταν η ταχύτερη σύγκλιση του δυναμικού σε μια μορφή που αποδίδει αποτελέσματα παρεμφερή της πρότυπης-πλήρως ατομιστικής προσομοίωσης.

Για την ανάπτυξη του αδροποιημένου μοντέλου μέσω της IBI, ο Δρ. Γρηγόριος Μεγαριώτης έτρεξε προσομοιώσεις στο NVT στατιστικό σύνολο, σε συνθήκες θερμοκρασίας $T = 300\text{K}$, πίεσης $P = 1\text{bar}$ και όγκο κουτιού προσομοίωσης ίδιο με τον πλήρως ατομιστικό. Οι προσομοιώσεις είχαν τα επαναληπτικά χαρακτηριστικά της IBI, καθώς όλες οι λεπτομέρειές τους ήταν ίδιες, με μόνη διαφορά την μεταβολή του διαμοριακού δυναμικού παράγοντα, όπως περιγράφηκε στην εξίσωση (1.14). Στην τελική προσομοίωση, είχε επιτευχθεί σύγκλιση μεταξύ των rdf της πρότυπης-ατομιστικής g_{FA} και της αδροποιημένης g_i . Ο ενδομοριακός δυναμικός παράγοντας καθορίστηκε από το πρώτο βήμα προσομοιώσεων και θα αναλυθεί στο υποκεφάλαιο 1.5.2.

1.5.1 Διαμοριακές Αλληλεπιδράσεις

Οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υπερατόμων του συστήματος υπολογίζονται όπως παρουσιάστηκαν στο υποκεφάλαιο 1.4.4. Δεδομένου ότι το εξεταζόμενο μόριο Υγρού Κρυστάλλου HBC αποτελείται από μία ομάδα υπερατόμων, η διαδικασία υπολογισμού του διαμοριακού δυναμικού του δεν τροποποιήθηκε ιδιαίτερα, πλὴν της εισαγωγής του όρου απωστικού δυναμικού.

Το άθροισμα του απωστικού όρου και του δυναμικού αριθμητικής μορφής παρουσίαζαν έντονο θόρυβο. Για την εκκαθάριση του θορύβου, το άθροισμα της αριθμητικής σειράς και του απωστικού όρου προσεγγίστηκε μέσω χρήσης πολυωνύμων Chebyshev για την έκφραση της σειράς σε πολυώνυμο.

1.5.2 Ενδομοριακές Αλληλεπιδράσεις

Οι ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις του συστήματος συντελούν τον κύριο παράγοντα συνεισφοράς στην συνολική ενέργεια του συνόλου καθώς εμπεριέχουν την ενέργεια των χημικών δεσμών. Όπως παρουσιάστηκε στην εξίσωση (1.5), στην οποία αναλύεται το πεδίο δυνάμεων του πλήρως ατομιστικού μοντέλου, οι τέσσερις πρώτοι όροι της εξίσωσης ελέγχουν τις διακυμάνσεις του μήκους δεσμού, της γωνίας δεσμού και της γωνίας διέδρου. Τα αντίστοιχα δυναμικά μέσου πεδίου που υπολογίζονται μέσω της IBI ορίζονται ως $\mathcal{U}_{\text{bond}}^{(IBI)}$, $\mathcal{U}_{\text{angle}}^{(IBI)}$, $\mathcal{U}_{\text{dihedral}}^{(IBI)}$. Για την αντιστοίχιση των ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων σε μονοδιάστατο πεδίο δυνάμεων, ακολουθείται μια διαδικασία παρόμοια με εκείνη που εξάγει το δυναμικό μέσου πεδίου για τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. ^{23,25}

Μετά την αντιστοίχιση των μορίων του HBC στις δομές των υπερατόμων όπου υπάγονται, καταγράφεται η θέση του κάθε υπερατόμου και εκ αυτών των συντεταγμένων υπολογίζεται η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας (probability density function - pdf) για τα μεγέθη: ισοδύναμο μήκος δεσμού l , ισοδύναμη γωνία δεσμού θ και ισοδύναμη διέδρη γωνία ϕ . Στην περίπτωση αυτών των μεγεθών, πραγματοποιήθηκε μόνο μία επανάληψη της επαναληπτικής ανάλυσης Boltzmann (IBI) για την εύρεση μιας ικανοποιητικής προσέγγισης της δυναμικής συνεισφοράς της κάθε μιάς. Αυτό διότι οι συναρτήσεις πυκνότητας πιθανότητας $P(r), P(\theta), P(\phi)$ των μεγεθών l, θ, ϕ συγκλίνουν γρήγορα στις ασυμπτωτικές μορφές τους. Ο μαθηματικός φορμαλισμός που ακολουθήθηκε για κάθε δυναμικό είναι αντίστοιχος της εξίσωσης (1.13), μόνο που η σχέση τροφοδοτείται με τις συναρτήσεις πυκνότητας πιθανότητας, κανονικοποιημένης με έναν αντίστοιχο πολλαπλασιαστή, έναντι των συναρτήσεων ακτινικής κατανομής.

$$\mathcal{U}_{\text{bond}}^{(IBI)}(r) = -k_{\text{B}}T \ln \frac{P(r)}{r^2} \quad (1.16)$$

Ο λόγος που η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας του ισοδύναμου μήκους δεσμού πολλαπλασιάζεται με τον όρο $\frac{1}{r^2}$ έγκειται στο γεγονός ότι η πιθανότητα είναι εκφυλισμένη. Αυτό διότι κατά τον υπολογισμό της, καταμετρείται το πλήθος σημείων που βρίσκονται στον υποκείμενο φλοιό σφαίρας, όγκου $4\pi r^2 \cdot dr$. Για τον εκάστοτε όγκο, σε εύρος ακτίνας $r + dr$, υπολογίζεται το πλήθος σημείων και κανονικοποιείται αντίστοιχα. ^{26,25,27}

$$\mathcal{U}_{\text{angle}}^{(IBI)}(\theta) = -k_{\text{B}}T \ln \frac{P(\theta)}{\sin \theta} \quad (1.17)$$

Η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας της ισοδύναμης γωνίας κάμψης πολλαπλασιάζεται με τον όρο $\frac{1}{\sin\theta}$ για γεωμετρικούς λόγους. Για τον υπολογισμό της κάθε γωνίας μεταξύ δύο διανυσμάτων, τα οποία υπολογίζονται από τις θέσεις τριών διαδοχικών υπερατόμων, υπολογίζεται το αντίστοιχο τόξο που χαράσει η γωνία στην επιφάνεια μιας σφαίρας. Με την σειρά της, η επιφάνεια της σφαίρας περιγράφεται από διαφορικά εμβαδά που υπογίζονται ως $dS = r^2 \sin\theta d\theta d\phi$. Η ακτίνα θεωρείται μοναδιαία και απλοποιείται. Συνεπώς κατά τον μετασχηματισμό τους από σφαιρικές σε καρτεσιανές συντεταγμένες, ο φορμαλισμός υποδεικνύει την παραπάνω κανονικοποίηση. ^{26,25,27}

$$\mathcal{U}_{\text{dihedral}}^{(IBI)}(\phi) = -k_B T \ln P(\phi) \quad (1.18)$$

Η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας ισοδύναμης γωνίας διέδρου δεν απαιτεί κάποιο πολλαπλασιαστή. Το γινόμενο των πολλαπλασιαστών αποτελεί την Ιακωβιανή ορίζουσα του μετασχηματισμού από καρτεσιανές σε σφαιρικές πολικές συντεταγμένες.

Οι παραπάνω κατανομές δύνανται να προσεγγιστούν με πολυώνυμα δευτέρου βαθμού, ώστε το δυναμικό τους να αντιστοιχεί σε εκείνο του αρμονικού ταλαντωτή. Σε περίπτωση που το δευτεροβάθμιο πολυώνυμο δεν προσεγγίζει επαρκώς την εκάστοτε κατανομή, τότε γίνεται πάλι προσέγγιση μέσω υψηλότερου βαθμού πολυωνύμων με την μέθοδο Chebyshev.

Οι παραπάνω εξισώσεις (1.16–18) αφομοιώθηκαν με τα παρακάτω δευτεροβάθμια πολυώνυμα.

$$\begin{aligned} (1.16) \rightarrow \mathcal{U}_{\text{bond}}^{(IBI)}(r) &= \frac{1}{2} K_{\text{bond}}^{(IBI)} (r - r_0)^2 \\ (1.17) \rightarrow \mathcal{U}_{\text{angle}}^{(IBI)}(r) &= \frac{1}{2} K_{\text{angle}}^{(IBI)} (\theta - \theta_0)^2 \\ (1.18) \rightarrow \mathcal{U}_{\text{dihedral}}^{(IBI)}(r) &= \frac{1}{2} K_{\text{dihedral}}^{(IBI)} (\phi - \phi_0)^2 \end{aligned} \quad (1.19)$$

Type	$r_0(nm)$	$K_{\text{bond}}^{(IBI)} [kJ/mol/nm^2]$
AR1–AR1	0.418	$2.197 \cdot 10^5$

Πίνακας 1.1: Μήκος δεσμού και σταθερά ελατηρίου.

Type	$\theta_0(rad)$	$K_{\text{angle}}^{(IBI)} [kJ/mol/rad^2]$
AR1–AR1–AR1	120.0	$1.205 \cdot 10^4$

Πίνακας 1.2: Γωνία δεσμού και σταθερά ελατηρίου.

Type	$\phi_0(rad)$	$K_{\text{dihedral}}^{(IBI)} [kJ/mol/rad^2]$
AR1–AR1–AR1–AR1	180.0	330.9

Πίνακας 1.3: Γωνία διέδρου και σταθερά ελατηρίου.

Ως *AR1* ορίζουμε τα υπεράτομα από αρωματικούς δακτυλίους που περιγράφουν το εξεταζόμενο χημικό είδος.

Κεφάλαιο 2

Περί Υγρών Κρυστάλλων

2.1 Εισαγωγικά υγροκρυσταλλικών φάσεων

Οι υγροί κρύσταλλοι αποτελούν μια οικογένεια οργανικών χημικών ειδών, οι οποίοι κατά τη μετάβαση από την στερεά προς την υγρή κατάσταση, δεν εμφανίζουν μία ενιαία αλλαγή φάσης, αλλά μία αλληλουχία μεταβολών. Συγκριτικά με τα χαρακτηριστικά της στερεάς και της υγρής κατάστασης του εκάστοτε υπό εξέταση υλικού, οι καταστάσεις της ύλης που προκύπτουν από τις εν σειρά μεταβάσεις, παρουσιάζουν ενδιάμεσες μηχανικές ιδιότητες και τάξη συμμετρίας μεταξύ στερεών και υγρών. Γενικεύοντας, η στερεά και η υγρή κατάσταση υλικών, που παρουσιάζουν υγρό-κρυσταλλικές φάσεις, αποτελούν τις οριακές συνθήκες του εύρους ιδιοτήτων των ενδιάμεσων καταστάσεων μετάπτωσης. Η ανασκόπηση των δομικών χαρακτηριστικών της στερεάς και υγρής κατάστασης, βοηθάει στην ανάλυση των χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των μεσοφάσεων.²⁸

Οι κρύσταλλοι περιγράφονται ως ουσίες που παρουσιάζουν περιοδικότητα στο πλέγμα τους. Συγκεκριμένα, είναι υλικά όπου τα συστατικά τους βρίσκονται σε υψηλά διατεταγμένη μικροσκοπική δομή, από την οποία μπορεί να οριστεί μία μοναδιαία κυψελίδα. Όταν αυτή επαναλαμβάνεται σαν μοτίβο, ορίζει το μακροσκοπικό πλέγμα. Στα μονοκρυσταλλικά στερεά, η μοναδιαία κυψελίδα έχει καθορισμένες διαστάσεις και στερεομετρική δομή, αποτελούμενη από επίπεδες επιφάνειες με συγκεκριμένο προσανατολισμό. Αυτές οι διαστάσεις μεταβάλλονται ανά τις εξωτερικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Κατά τον μαθηματικό φορμαλισμό, αν x_0 ένα αρχικό σημείο από το οποίο παρατηρούνται τα διανύσματα \mathbf{a}_0 , \mathbf{b}_0 , \mathbf{c}_0 που ορίζουν ένα μοτίβο της διάταξης των συστατικών του κρυστάλλου στον χώρο, τότε η πιθανότητα να βρούμε το ίδιο μοτίβο σε ένα σημείο $x = x_0 + n_1\mathbf{a}_0 + n_2\mathbf{b}_0 + n_3\mathbf{c}_0$, $n_i \in N$, $i = 1, 2, 3$ παραμένει σταθερή όταν $|x - x_0| \rightarrow \infty$. Εναλλακτικά,

$$\lim_{x-x_0 \rightarrow \infty} \langle \rho(x)\rho(x_0) \rangle = F(x-x_0) \quad (2.1)$$

όπου $\langle \rho(x)\rho(x_0) \rangle$ η συνάρτηση συσχέτισης πυκνότητας-πυκνότητας σωματιδίων και $F(x-x_0)$ μία περιοδική συνάρτηση των διανυσμάτων $\mathbf{a}_0, \mathbf{b}_0, \mathbf{c}_0$ της μοναδιαίας κυψελίδας. Ως συνέπεια της διατήρησης πιθανότητας, εντός της δομής των στερεών παρουσιάζεται τάξη σε μεγάλες αποστάσεις.²⁸

Αντιθέτως, τα υγρά χαρακτηρίζονται ως ουσίες που διατηρούν την τάξη τους σε μικρές αποστάσεις, άρα αν παρατηρηθεί ένα μοτίβο σε ένα σημείο x_0 , η πιθανότητα να παρατηρηθεί ένα παρόμοιο μοτίβο σε ένα σημείο είναι x απροσδιόριστη. Η μόνη συνάρτηση που διατηρείται στη μάζα ενός ρευστού μεταξύ απομακρυσμένων σημείων είναι εκείνη της μέσης πυκνότητας, δηλαδή:

$$\lim_{x-x_0 \rightarrow \infty} \langle \rho(x)\rho(x_0) \rangle \simeq \bar{\rho}^2 \quad (2.2)$$

Για ένα δεδομένο μόριο υγρού, ορίζοντας από αυτό ακτίνες με σχετικά μικρές εμβέλειες μπορούν να συσχετιστούν οι θέσεις των υπολοίπων ατόμων. Λόγω αυτού, ορίζεται ένα χαρακτηριστικό μήκος συσχέτισης ξ , όπου σε μεγαλύτερες αποστάσεις από αυτό $|x-x_0| \geq \xi$ δεν παρατηρείται μοτίβο θέσεων. Από τις απεικονίσεις αυτών, ξεκινώντας από ένα υλικό σημείο, παρατηρούνται συγκεκριμένες αποστάσεις και πλήθος γειτονικών σημείων. Η επόμενη στοιβάδα γειτόνων επίσης ενδεικνύει αντίστοιχα χαρακτηριστικά.²⁸

Συνοψίζοντας, τα κρυσταλλικά στερεά εμφανίζουν τάξη ως προς τις 3 χωρικές διαστάσεις ενώ τα υγρά δεν παρουσιάζουν τάξη ως προς οποιαδήποτε διάσταση. Αυτή η τυχαιότητα σε συνδυασμό με την συντήρηση πυκνότητας τα χαρακτηρίζει πλήρως ισότροπα.²⁸

Οι υγροί κρύσταλλοι ανάγονται σε συστήματα όπου διατηρείται η χωρική τάξη υγρού ως προς τουλάχιστον μία διάσταση, εμφανίζοντας παράλληλα και ανισοτροπία. Εναλλακτικά, η συνάρτηση συσχέτισης πυκνότητας-πυκνότητας δεν εξαρτάται μόνο από το μέτρο $|x-x_0|$ αλλά και από τον προσανατολισμό του διανύσματος

Ο τύπος του υγρού κρυστάλλου εξαρτάται από την δομή των μοριακών ομάδων που τον αποτελούν. Η κατηγοριοποίηση τους προκύπτει από τις χαρακτηριστικά των φάσεων που σχηματίζουν. Έχουν ταξινομηθεί στις παρακάτω ομάδες: ^{28,29}

- Ανάλογα με την μεταβολή των επιπέδων θερμοκρασίας ή συγκέντρωσης του χημικού είδους, να είναι δυνατή η μετατροπή στην υγροκρυσταλλική φάση. Αυτές οι ιδιότητες τους χαρακτηρίζει ως θερμοτροπικούς ή λυοτροπικούς, αντίστοιχα.

- Ανάλογα με τη μοριακή τάξη που τους χαρακτηρίζει, διακρίνονται σε νηματικούς, χολεστερικούς, σμηγματικούς (A, B, C, F, I) και κιονικούς (εξαγωνικοί, ορθογωνικοί, με ή χωρίς τάξη στις στήλες, εμφανίζονται και επικλινείς).
- Ανάλογα με την ενδομοριακή συμμετρία των μορίων που τους απαρτίζουν, οι υγροί κρύσταλλοι διακρίνονται σε καλαμιτικούς, δισκοτικούς, τύπου μπανάνας, πυραμιδικούς, σανιδικούς κλπ.
- Ανάλογα με το είδος χημικής σύνδεσης και την διαφορετικότητα μεταξύ των μοριακών τμημάτων που δημιουργούν την υγροκρυσταλλική φάση. Μεταξύ άλλων, γίνεται διάκριση σε μονομερικούς, ολιγομερικούς, πολυμερικούς και δενδριτικούς υγρούς κρυστάλλους.

Για την ποιοτική ταξινόμηση των υγρών κρυστάλλων, ορίζεται το μοναδιαίο διάνυσμα προσανατολισμού \mathbf{u}_i του καθενός μορίου του συνόλου που εξετάζουμε. Η κατανομή γωνιών των μοναδιαίων αυτών διανυσμάτων \mathbf{u}_i σε σχέση με το μέσο διάνυσμα προσανατολισμού \mathbf{n} , που θα αναληθίει αργότερα, είναι καθοριστική για την ταξινόμηση των ειδών.

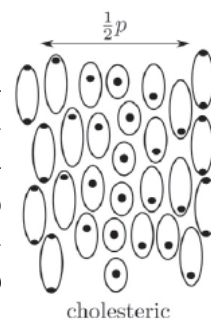
Αναλύοντας εκτενέστερα τις υποομάδες που ορίζει η μοριακή τάξη του πλέγματος: [28,29,30](#)

- Οι Νηματικοί (Nematic) παρουσιάζουν τάξη στον προσανατολισμό των μορίων τους, μέχρι μεγάλες αποστάσεις εντός του πλέγματος, με την τάξη αυτή να απουσιάζει στην τοποθέτηση των κέντρων μάζας τους. Η τάξη του προσανατολισμού, μακροσκοπικά, παρουσιάζει περιστροφική συμμετρία γύρω από το διάνυσμα \mathbf{n} .



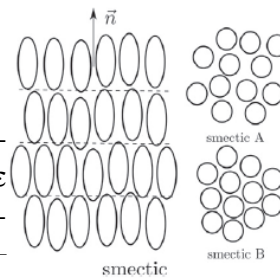
Σχήμα 2.1:³⁰

- Οι Χολεστερικοί (Cholesteric) ενδεικνύουν ιδιότητες αντίστοιχες με εκείνες των νηματικών, με την καίρια διαφορά ότι το μέσο διάνυσμα \mathbf{n} χαρακτηρίζει τοπικά μόνο λεπτά στρώματα του συνολικού όγκου. Εντός συγκεκριμένου πάχους ρ , που έχει τάξη μεγέθους νανομέτρων και τοποθετείται κάθετα στο \mathbf{n} , το τοπικό διάνυσμα προσανατολισμού \mathbf{n} διαγράφει 2 πλήρεις περιστροφές.

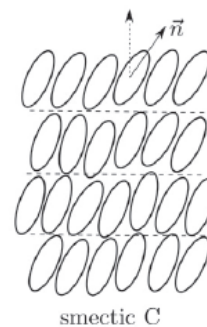


Σχήμα 2.2:³⁰

- Οι Σμηγματικοί (Smectic) αντιστοιχούν σε διαδοχικά στρώματα δισδιάστατων υγρών, με το κάθε στρώμα να έχει σταθερό πάχος. Το πάχος αυτό διατηρείται για μεγάλες αποστάσεις. Οι κυριότερες 3 κατηγορίες είναι οι: A, όπου το \mathbf{n} του κάθε στρώματος είναι κάθετο στο επίπεδο του αντίστοιχου στρώματος. Οι B, όπου εντός του κάθε στρώματος τα μόρια τείνουν να στοιχίζονται σε εξαγωνική δομή. Οι C, όπου το \mathbf{n} του κάθε στρώματος δεν είναι κάθετο στο επίπεδο του κάθε στρώματος και κάθε μόριο, έχει περιστροφική συμμετρία C_{2h} . Με την πτώση των επιπέδων θερμοκρασίας, ένα υλικό με σμηγματική μεσοφάση ακολουθεί την σειρά $A \rightarrow C \rightarrow B$ στις μεταβάσεις του.

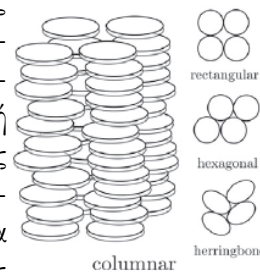


Σχήμα 2.3:³⁰



Σχήμα 2.4:³⁰

- Οι Κιωνικές (Columnar) μεσοφάσεις περιγράφουν σύνολα όπου τα μόρια στοιχίζονται σε κυλινδρικές δομές. Ταξινομούνται σε 3 υποκατηγορίες, ανάλογα με το μοτίβο τοποθέτησης μεταξύ των κυλίνδρων. Αυτές είναι η τετραγωνική, η εξαγωνική και η τύπου φαροκοκκαλιάς (herringbone). Στις 2 πρώτες, οι κύλινδροι τοποθετούνται με τρόπο αντίστοιχο της ονομασίας τους. Επίσης το διάνυσμα προσανατολισμού του κάθε μορίου κατα μήκος της αλυσίδας ενός κυλίνδρου, σχεδόν ταυτίζεται με το διάνυσμα προσανατολισμού του κυλίνδρου. Στους Herring-Bone, οι κύλινδροι συμπεριφέρονται σαν ρακεμικό μίγμα όπου τα στοιχεία του κατανέμονται σε 2 υποομάδες. Για τις υποομάδες, αν θέσουμε το διάνυσμα προσανατολισμού του κάθε κυλίνδρου ως τον άξονα Z , το μέσο διάνυσμα κατεύθυνσης των μορίων της μίας υποομάδας σχηματίζει γωνία αντίθετη από εκείνη της άλλης ομάδας.



Σχήμα 2.5:³⁰

Για τάξη σε 0 διαστάσεις, συντηρείται ένας σχετικός προσανατολισμός των δομι-

κών ομάδων, προκαλώντας μια ανισοτροπία. Οι νηματικοί και οι χολεστερικοί συντελούν αυτή την ομάδα.

Για τάξη σε 1 διάσταση, η δομή του πλέγματος αντιστοιχεί σε διδιάστατο υγρό, συντηρώντας μία συγκεκριμένη απόσταση μεταξύ των διαδοχικών στρωμάτων του. Η πλειοψηφία των σμηγματικών ανήκουν σε αυτή την κατηγορία.

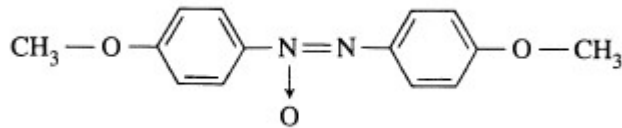
Για τάξη σε 2 διαστάσεις, το πλέγμα αντιστοιχεί σε σωλήνες υγρού με χαρακτηριστικό διάνυσμα κατεύθυνσης. Σε αυτούς ανήκουν οι κιονικοί.

2.2 Δομικά Στοιχεία

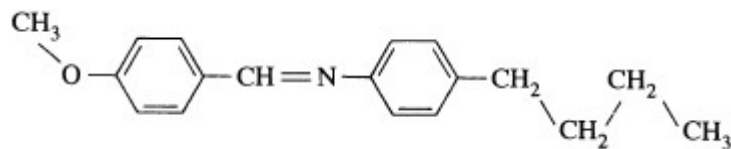
Τα δομικά στοιχεία των υγρών κρυστάλλων είναι μοριακές ομάδες που μακροσκοπικά παρουσιάζουν ανισοτροπία, συντελούμενα από επιμηκυμένα είτε δισκόμορφα μόρια. Η επίτευξη δόμησης τέτοιων μορίων πραγματοποιείται με: μικρά μόρια, επιμηκυμένα ελικοειδή μόρια που βρίσκονται στην φύση ή είναι τεχνητά, πολυμερή ή και με πιο σύνθετες μονάδες μορίων και ιόντων. Επιγραμματικά, αυτές οι δομικές μονάδες είναι:

28

- Μικρά επιμηκυμένα οργανικά μόρια: είναι πάντα θερμοπικά. Ιστορικά παραδείγματα αυτών είναι η παρά-αζοξυανισόλη και η 4-μεθοξυ-4'-n-βουτυλοβενζυλιδενοανιλίνη (PAA, MMBA αντίστοιχα)

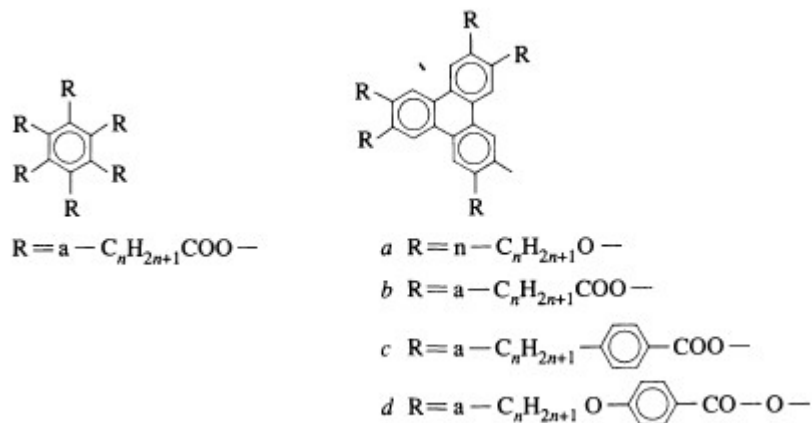


Σχήμα 2.6:²⁸PAA



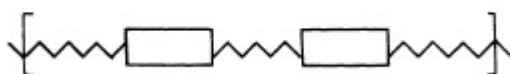
Σχήμα 2.7:²⁸MMBA

- Μικρά δισκόμορφα οργανικά μόρια: συνήθως είναι θερμοτροπικά

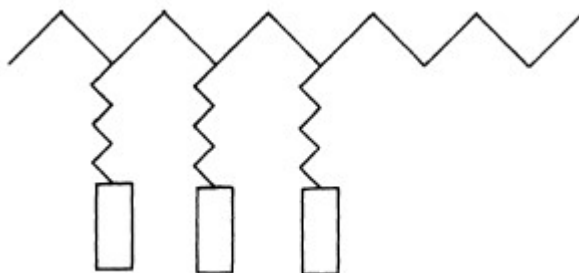


Σχήμα 2.8:²⁸ Γενικευμένα Δισκόμορφα Μόρια

- Επιμηχυμένα ελικοειδή ραβδόμορφα: συνήθως είναι λυοτροπικά
- Πολυμερή: συνήθως είναι θερμοτροπικά

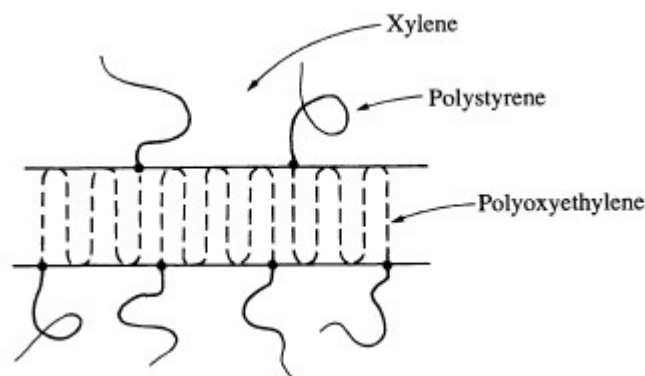


Σχήμα 2.9:²⁸ Κύριας Αλυσίδας



Σχήμα 2.10:²⁸ Πλευρικής Ομάδας

- Συσχετισμένες μορφές: Γενικεύουν τις πιο περίπλοκες δομές που παρουσιάζουν πλήθος χαρακτηριστικών. Είναι συνήθως αμφίφιλου χαρακτήρα, όπου προκαλεί ιδιαίτερη διαμόρφωση. Κατά το μήκος της αλυσίδας τους περιέχουν πολικές και μη πολικές μονάδες.

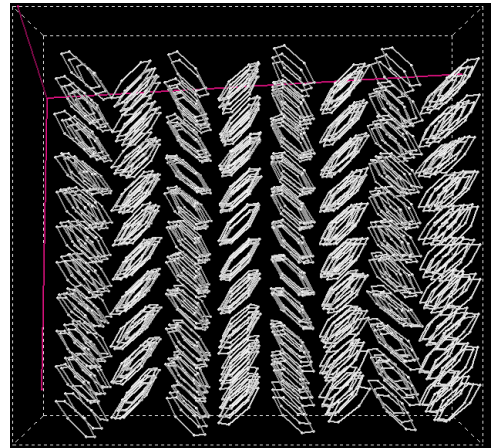


Σχήμα 2.11.²⁸ Αμφίφιλη Συσχετισμένη Μορφή

2.3 Δομή του HBC, Χαρακτηρισμός Φάσεων και Υπολογιστικά Μέσα

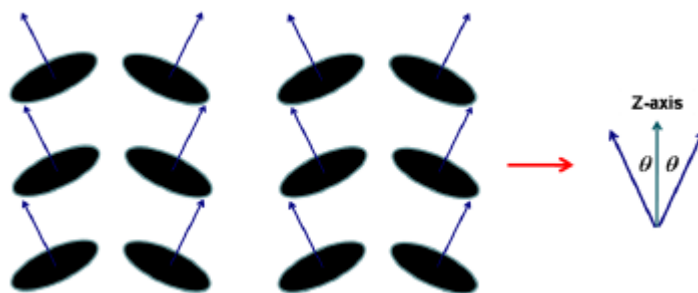
Το σύστημα κρυστάλλων που μελετάται, αποτελείται από μικρά δισκοτικά οργανικά μόρια, πιο συγκεκριμένα, πεπερασμένες δισκόμορφες δομές γραφενίου.³¹ Απαρτίζεται από ένα χημικό είδος μορίων που ονομάζονται εξαβενζοκορονένια (HBC). Το καθένα αποτελείται από 13 αρωματικούς δακτυλίους άνθρακα, υβριδισμού sp^2 και έχει μόνο υδρογόνα ως υποκαταστάτες.²⁴ Έχει έναν άκαμπτο κορμό από άνθρακες, όπου όλοι τους βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο. Αυτή η γεωμετρία, από πλευράς συμμετρίας ομάδων, τους χαρακτηρίζει με πράξεις συμμετρίας $E, i, C_6, 6C_2, 6\sigma_v, \sigma_h$, όπου με το διάγραμμα ροής εύρεσης ομάδας μοριακής συμμετρίας, αντιστοιχεί σε D_{6h} ³¹ συμμετρία ομάδας.³² Κατα την χαρτογράφηση του μοντέλου από πλήρως ατομιστική σε αδροποιημένη μορφή, το κάθε δισκόμορφο μόριο διατηρεί την επιπεδότητά του.

Το HBC απέκτησε ενδιαφέρον από τον τομέα των οργανικών ηλεκτρικών. Το ίδιο παρουσιάζει ανισοτροπία στις ηλεκτρικές του ιδιότητες. Συγκεκριμένα έχει εξαιρετική ηλεκτρική αγωγιμότητα κατά μήκος των στηλών που διαμορφώνονται κατά την διεύθυνση του άξονα \mathbf{b}_0 της μοναδιαίας κυψελίδας ενώ μονωτή προς τις $\mathbf{a}_0, \mathbf{c}_0$. Σε αυτήν τη διεύθυνση η ηλεκτρική του αγωγιμότητα είναι ελαφρώς υποδεέστερη από εκείνη έχει ο γραφίτης στην κάθετη κατεύθυνση σχετικά με τα επίπεδά του. Παρ' όλα αυτά, έχει ελάχιστη διαλυτότητα, χρίζοντας το υλικό χαμηλής επεξεργασιμότητας.⁵ Λόγω αυτού, μελετώνται παράγωγά του.



Σχήμα 2.12: Στιγμαίωτο από την πρώτη (I) προσομοίωση. Ο άξονας Z αντιστοιχεί στην διάσταση \mathbf{b}_0

Τα παράγωγά, συνήθως, αντί υδρογόνων έχουν ανθρακικές αλυσίδες ως υποκαταστάτες, που αυξάνουν την διαλυτότητα του μορίου (π.χ. HBC-C12). Αυτά επίσης παρουσιάζουν ιδιότητες αγωγού κατά τον άξονα που οργανώνονται οι στήλες του μορίου ενώ μονωτή στις υπόλοιπες διευθύνσεις.³¹ Η ανισοτροπία ηλεκτρικών ιδιοτήτων αυτής της ομάδας μορίων προκύπτει από την στοίβαξη των αρωματικών κορμών H-BC κατά τον άξονα \mathbf{b}_0 . Η στοίβαξη με την σειρά της επηρεάζει την αλληλεπίδραση των π-τροχιακών εντός της δομής των στηλών του μορίου, προκαλώντας μείωση της διαφοράς δυναμικού μεταξύ HOMO και LUMO τροχιακών. Συνεπώς κατά μήκος των μοριακών στηλών, αναπηδούν ηλεκτρόνια μεταξύ γειτονικών μορίων ευκολότερα. Οι υποκαταστάτες από ανθρακικές αλυσίδες μειώνουν την γωνία θ στα μόρια της ίδιας στήλης αλλά αυξάνουν την απόσταση μεταξύ διαδοχικών μορίων της ίδιας στήλης.⁵ Η απόσταση επιπέδων διαδοχικών μορίων d_{plane} είναι συνάρτηση την απόστασης διαδοχικών μορίων και της γωνίας θ . Στους $T = 300K, P = 1bar$, για τον γραφίτη $d_{plane} = 0.335nm$ ³⁷, για το HBC $d_{plane} = 0.342nm$ ³⁷ ενώ για το HBC-C12 $d_{plane} = 0.363nm$ ⁵. Συνεπώς αυξάνοντας την αλληλεπίδραση των π-τροχιακών σε διαδοχικά μόρια της κάθε στήλης, αυξάνεται και η ηλεκτρική αγωγιμότητα του είδους.

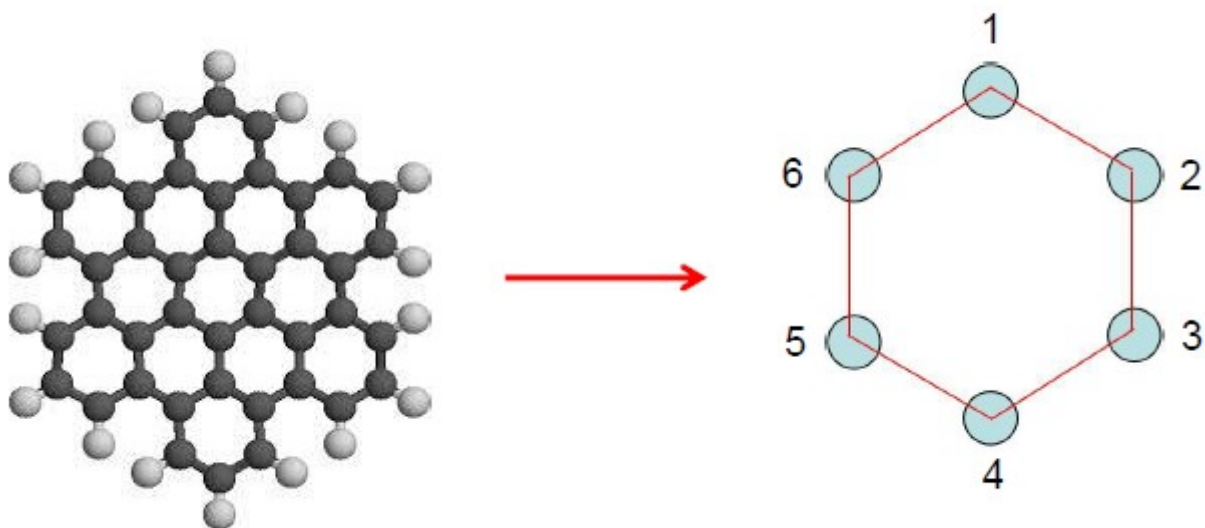


Σχήμα 2.13:⁴ Η γωνία θ της υποκατηγορίας herringbone.

Το έξα-π-δοδέκυλο-έξα-πέρι-εξαβενζοκορονένιο (HBC-C12), όπου αντί υδρογόνων έχει αλκυλικές αλυσίδες με 12 άνθρακες ως υποκαταστάτες κατηγοριοποιείται στους Υγρούς Κρυστάλλους και η μετάπτωση του στην υγροκρυσταλλική φάση πραγματοποιείται στους 407K³³. Αυτή η μετάπτωση επηρεάζει σημαντικά τις ηλεκτρικές του ιδιότητες για δύο λόγους. Πρώτον, λόγω της στοίβαξης κατά τον άξονα b_0 με μικρότερη εγγύτητα και δεύτερον, λόγω της δομής Herring-bone όπου μόρια της ίδια στήλης περιγράφονται από διανύσματα κατεύθυνσης με αντίθετες γωνίες, ως προς τον μέσο διάνυσμα κατεύθυνσης του συνόλου. Αυτές οι μεταβολές στην διαμοριακή του δομή αναιρούν μερικώς την δράση της στοίβαξης επί των π-τροχιακών του κάθε δισκόμορφου μορίου, ανεβάζοντας το ενεργειακό φράγμα μεταξύ HOMO και LUMO. Λόγω της αστάθειάς του είδους σε θερμοκρασιακό εύρος, ο Δρ. Ο. Γ. Ζιώγος μελέτησε δομές μεγαλύτερων πολυαρωματικών δακτυλίων που είναι θερμικά σταθερότερες.³¹

Το HBC και τα παράγωγά του βρίσκουν εφαρμογές σε οργανικά φωτοβολταϊκά, σε τρανζίστορς και σε LEDs.^{5,31}

Αντιστοίχιση (mapping) από πλήρως ατομιστική σε αδροποιημένη αναπαράσταση

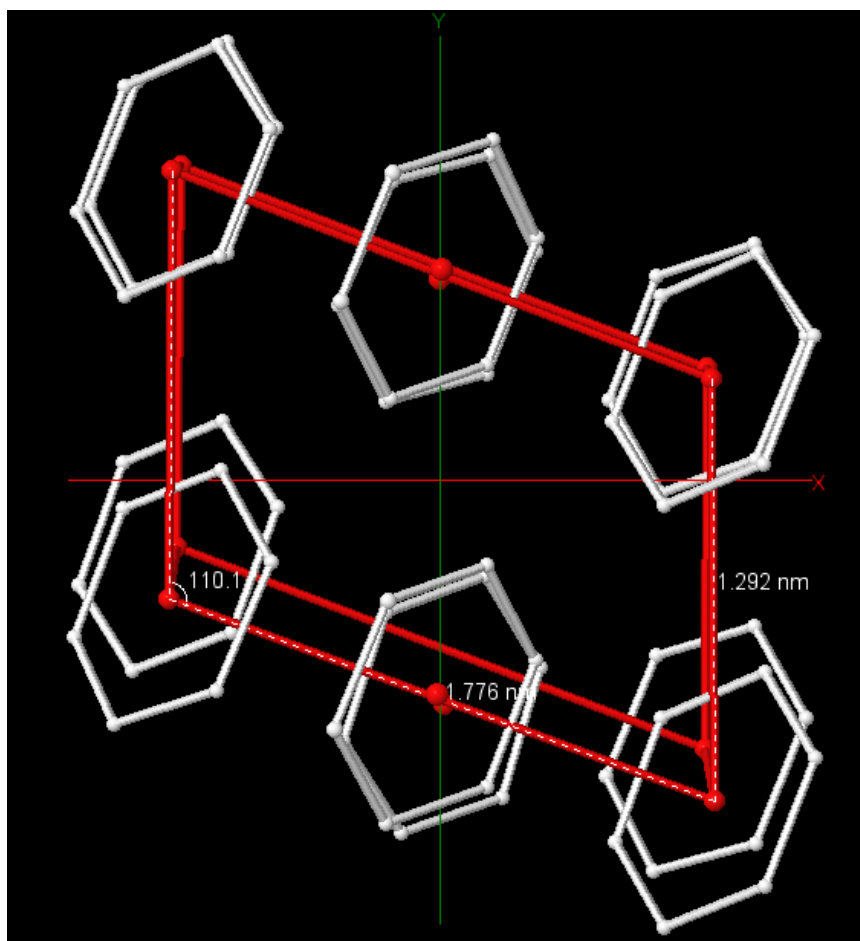


Σχήμα 2.14:⁴ Αδροποίηση του μορίου HBC

Το καθαρό HBC έχει βρεθεί πειραματικά ότι συντηρεί την κρυσταλλική φάση μέχρι και σε θερμοκρασίες ανώτερες των 973 K, ενώ υποθέτουν ότι η υγρή φάση έχει ανώτατο όριο στους 1227K.³⁴ Το ίδιο δεν παρουσιάζει μετάπτωση στην υγροκρυσταλλική φάση.

Το σύνολο μορίων κρυστάλλων μελετώνται σε συνθήκες θερμοκρασίας $T = 300\text{K}$ και πίεσης $P = 1\text{bar}$. Πέρα από την περιοδικότητα που παρουσιάζει το πλέγμα στην διάταξη των στοιχείων του ως προς τις 3 χωρικές διαστάσεις, που ορίζουν την μοναδιαία κυψελίδα $\mathbf{a}_0, \mathbf{b}_0, \mathbf{c}_0$, μας ενδιαφέρει και ο προσανατολισμός του διανύσματος κατεύθυνσης $\mathbf{u} = (u_x, u_y, u_z)$ του κάθε μορίου. Ο δεύτερος συχνά εκφράζεται και με σφαιρικές συντεταγμένες $\mathbf{u} = (\sin \phi \cos \theta, \sin \phi \sin \theta, \cos \theta)$. Η ανάλυση σε σφαιρικές συντεταγμένες πραγματοποιείται σε σχέση με το διάνυσμα \mathbf{b}_0 και ο λόγος θα εξηγηθεί παρακάτω.

Από την μελέτη της μικροσκοπικής διάταξης, μπορούμε να υπολογίσουμε την πυκνότητα του συστήματος εξαβενζοχορονένιων. Στην κρυσταλλική κατάσταση εκείνη σχηματίζει μονοκλινή μονόπλευρα κεντρωμένη κυψελίδα. Συνεπώς σε κάθε μοναδιαίο κρύσταλλο HBC καταμετρούνται 2 μόρια της ένωσης, κατά μέσο όρο. Άρα για την εύρεση πυκνότητας αρκεί να βρούμε τις διαστάσεις και γωνίες μεταξύ των διανυσμάτων $\mathbf{a}_0, \mathbf{b}_0, \mathbf{c}_0$ όπως και το μοριακό βάρος του κάθε εξαβενζοχορονενίου. Μεσω των επόμενων τύπων βρίσκουμε την πυκνότητα του χημικού είδους.

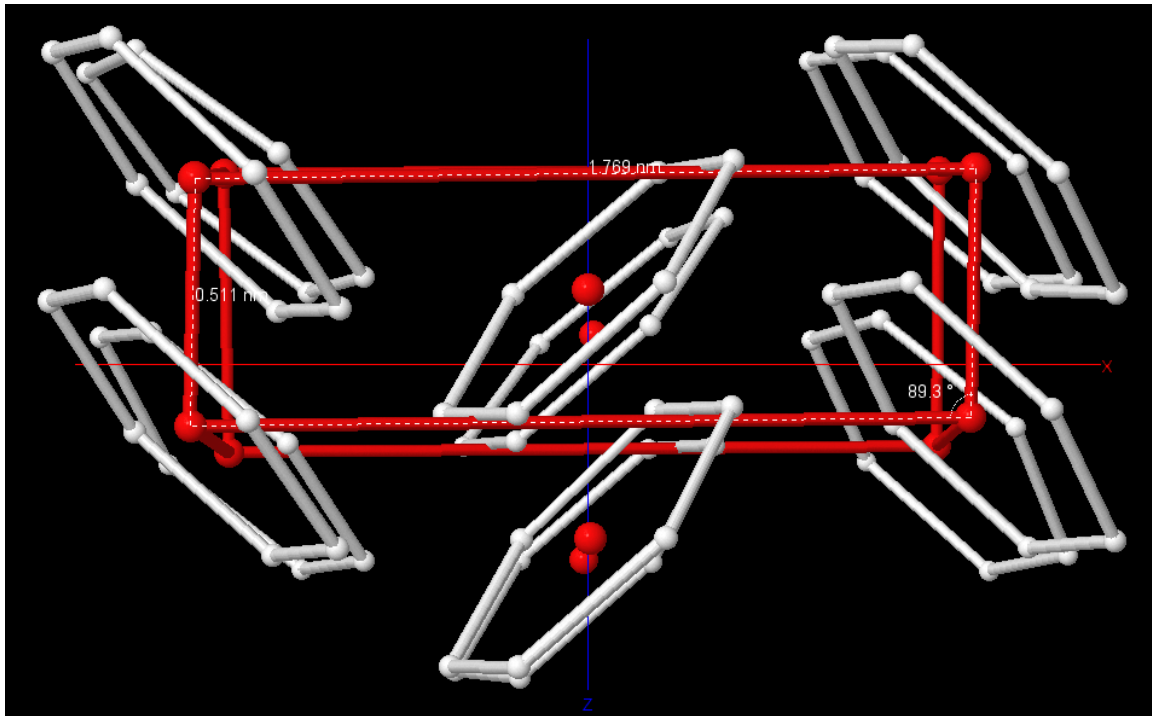


Σχήμα 2.15: Μπροστά όψη της μοναδιαίας κυψελίδας σε αδροποιημένη αναπαράσταση.

Τα σχήματα (2.15) και (2.15) εξάχθηκαν από το τελευταίο στιγμιότυπο της πρώτης προσομοίωσης **I**. Οι κόκκινες τελείες αναπαριστούν τον γεωμετρικό μέσο όρο του κάθε αδροποιημένου μορίου. Το κουτί που σχηματίζουν αντιστοιχεί στην μονοκлинή, μονόπλευρα κεντρωμένη κρυσταλλική κυψελίδα του HBC.

Στο σχήμα (2.15), η ακμή με μήκος 1.292nm που είναι παράλληλη στον άξονα Y αντιστοιχεί στην διάσταση του c_0 , ενώ η άλλη με μήκος 1.776nm στην διάσταση του a_0 . Η γωνία με μήκος τόξου 110.1° , αντιστοιχεί στην $\hat{\beta}_0$.

Στο σχήμα (2.16), ακμή με μήκος 0.511nm που είναι παράλληλη στον άξονα Z αντιστοιχεί στην διάσταση b_0 ενώ η γωνία με μήκος τόξου 89.3° αντιστοιχεί στην $\hat{\gamma}_0$. Στην ίδια εικόνα, το μήκος της a_0 από άλλη ακμή υπολογίζεται 1.769nm.



Σχήμα 2.16: Πλάγια όψη της μοναδιαίας κυψελίδας σε αδροποιημένη αναπαράσταση.

$$\begin{aligned}
 V &= (a_0 \times c_0) \cdot b_0 \\
 &= |a_0||b_0||c_0|\sin(\hat{\beta})\cos(\hat{\psi}) \quad (\text{nm}^3)
 \end{aligned} \tag{2.3}$$

$$\begin{aligned}
 d &= 2 \frac{Mr_{\text{HBC}}}{N_{av}} \frac{1}{V} \quad (\text{g/nm}^3) \\
 &= 2 \frac{10 \cdot 522.5922}{6.02214 \cdot (V/\text{nm}^3)} \quad (\text{kg/m}^3)
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

Στον τύπο (3), $\hat{\psi}$ είναι η γωνία που σχηματίζει το εξωτερικό γινόμενο των $\mathbf{a}_0, \mathbf{c}_0$ με το διάνυσμα \mathbf{b}_0 . Αφού υπολογιστεί ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας, σε αυτόν υπάρχουν κατά μέσο όρο 2 μόρια της ένωσης.

Όσον αφορά τον προσανατολισμό του διανύσματος κατεύθυνσης των μορίων, επιθυμείται η εύρεση αυτού για κάθε μόριο. Εκείνος ορίζεται με βάση ένα διάνυσμα

κάθετο στην επιφάνεια που ορίζει το κάθε HBC μόριο. Ταυτίζεται με τον κύριο άξονα περιστροφής C_6 .

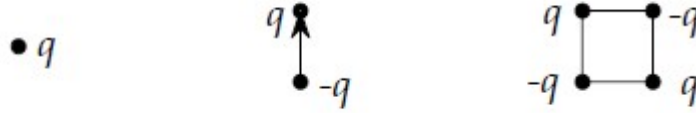
Το HBC έχει δομή Herring-bone στην κρυσταλλική του δομή, φαινόμενο που αποτυπώνεται και στο σχήμα (2.15). Μακροσκοπικά το σύνολο μπορεί να παρατηρηθεί σαν στοίβαξη επιπέδων 100, ή αλλιώς διαδοχικών επιπέδων που ορίζουν τα $\mathbf{b}_0, \mathbf{c}_0$. Μεταξύ διαδοχικών στρωμάτων παρουσιάζεται 'εναντιομέρεια' του διανύσματος κατεύθυνσης. Κατά συνέπεια, αν το διάνυσμα κατεύθυνσης των μορίων του υποσυνόλου που απαρτίζει το ίδιο στρώμα, ορίζεται ως $\mathbf{u} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$, το διάνυσμα κατεύθυνσης μορίων ενός διαδοχικού στρώματος ορίζεται ως $\mathbf{u} = (\sin -\theta \cos \phi, \sin -\theta \sin \phi, \cos -\theta)$.

Συνεχίζοντας, μελετάται την κατανομή $f(\phi, \theta)$, που είναι η κανονικοποιημένη συνάρτηση πιθανότητας των (ϕ, θ) για τα διανύσματα κατεύθυνσης. Η γωνία ϕ ορίζει την στρέψη του διανύσματος διεύθυνσης. Λόγω της δομής του συστήματος, εμπράκτως ο προσανατολισμός εξαρτάται από την θ , όπως θα δειχθεί παρακάτω, επομένως, για το παρών σύστημα μπορούμε να θέτουμε την $f(\phi, \theta)$ ως $f(\theta)$. Στην κρυσταλλική φάση, η διεύθυνση των διανυσμάτων κατεύθυνσης των 2 "εναντιομερών" χαρακτηρίζεται από συγκεκριμένες γωνίες (θ) και $(-\theta)$ αντίστοιχα. Άρα και η $f(\theta)$ κατανέμεται σε ένα μικρό εύρος γύρω από αυτές τις 2 τιμές ισόποσα, συνεπώς χαρακτηρίζεται σαν άρτια συνάρτηση αφού $f(\theta) = f(-\theta)$.

Για την γενική μορφή της $f(\phi, \theta)$, με την έκφραση του διανύσματος κατεύθυνσης σε σφαιρικές συντεταγμένες (ϕ, θ) , ακολουθεί η εύρεση της τάξης του συστήματος. Αυτό εκπληρώνεται εύρεση της μέσης κατεύθυνσης μέσω συνεισφοράς πολυπόλων. Το ανάπτυγμα πολυπόλων ορίζεται ως μια ακολουθία πολυωνύμων, που αναπαριστά μια συνάρτηση που εκφράζεται σε σφαιρικές συντεταγμένες. Τα διανύσματα κατεύθυνσης είναι μοναδιαία, άρα το πεδίο ορισμού των συνιστώσων τους είναι το $[-1, 1]$. Επίσης, η μελέτη της κατεύθυνσης των στοιχείων πραγματοποιείται από ένα σημείο τέτοιο ώστε να θεωρείται σε απειρη απόσταση από το εξεταζόμενο σύστημα. Οι παραπάνω δύο συνθήκες είναι ικανές ώστε η αρχική συνάρτηση, που περιγράφει την μέση κατεύθυνση, να φράσσεται από ένα ανώτατο όριο. Αντίστοιχα και η αναπαράσταση της συνάρτησης αυτής από το ανάπτυγμα της δυναμοσειράς.

Όσον αφορά την ακολουθία πολυπόλων, κάθε διαδοχικός της όρος έχει μικρότερη συνεισφορά στην σειρά. Όπως πράττουμε με τις σειρές Taylor, η σειρά μελετάται μέχρι τον όρο που περιγράφει τα χαρακτηριστικά του συστήματος, συνεπώς η αρχική συνάρτηση θα προσεγγίζεται επαρκώς. Επιλύοντας, όπως θα δειχθεί παρακάτω, καταλήγουμε στην σειρά Legendre με τριγωνομετρικούς όρους στην τροφοδοσία της.

Μονόπολο Δίπολο Τετράπολο



Σχήμα 2.17: Οι αναπαραστάσεις των τριών πρώτων όρων του αναπτύγματος

Γεωμετρικά, οι 3 πρώτοι της σειράς πολυπόλων αντιστοιχούν στα παραπάνω σχήματα.

- Ο πρώτος όρος της σειράς είναι το μονόπολο, που ορίζεται από την θέση του κάθε στοιχείου, συνεπώς δεν δίνει σημαντικά αποτελέσματα.
- Ο δεύτερος όρος είναι το δίπολο, όπου υπολογίζει τον μέσο προσανατολισμό. Σύμφωνα με τον De Gennes ²⁸ μπορεί να βρεθεί μέσω του ολοκληρώματος

$$\mathbf{n} = \overline{\langle \mathbf{u} \rangle} = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi f(\phi, \theta) \cdot \sin \theta \cdot \mathbf{u}(\phi, \theta) d\theta \quad (2.5)$$

Στην (2.5) ο όρος $\sin \theta$ προκύπτει από την ιαχοβιανή του μετασχηματισμού του διανύσματος κατεύθυνσης \mathbf{u} σε σφαιρικές συντεταγμένες, με σταθερά μοναδιαία ακτίνα. Για την γενική μορφή της $f(\phi, \theta)$, όπου είναι σταθερή, το μέσο διάνυσμα μηδενίζεται. Στην περίπτωση του HBC, η $f(\theta)$ είναι άρτια. Οι κατευθύνσεις των 'εναντιομερών' είναι αντίθετες ως προς την θ , άρα όταν αθροίζονται ταυτίζονται με τον άξονα Z, ή αλλιώς το διάνυσμα \mathbf{b}_0 . Παρόλο που η ύπαρξη γενικού προσανατολισμού είναι σημαντική, δεν αφομοιώνει την συμμετρία της εναντιομέριας, συνεπώς εξετάζεται και ο επόμενος όρος.

- Ο τρίτος όρος αντιστοιχεί στο τετράπολο. Η φυσική αντιστοίχιση του τρίτου όρου της δυναμοσειράς στο σύστημά έγκειται στο κατά πόσο ευθυγραμμίζονται επιπέδα όπου προκύπτουν από γραμμικούς μετασχηματισμούς του εκάστοτε διανύσματος κατεύθυνσης. Οι τιμές συνεισφοράς αυτού εξαρτώνται από τον ταχυστή Q. Για την εύρεση αυτού, αρχικά ορίζουμε τον ταχυστή δευτέρας τάξης M ³⁰.

$$\mathbf{M} = \mathbf{u}\mathbf{u} \quad (2.6)$$

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \sin^2 \theta \cos^2 \phi & \sin^2 \theta \sin \phi \cos \phi & \sin \theta \cos \phi \cos \theta \\ \sin^2 \theta \sin \phi \cos \phi & \sin^2 \theta \sin^2 \phi & \sin \theta \sin \phi \cos \theta \\ \sin \theta \cos \phi \cos \theta & \sin \theta \sin \phi \cos \theta & \cos^2 \theta \end{pmatrix}$$

Ο παραπάνω πίνακας υπολογίζεται από το τανυστικό γινόμενο του διανύσματος κατεύθυνσης με τον εαυτό του. Συνεχίζοντας, βρίσκουμε τις τιμές του τανυστή όταν περιγράψουμε ένα ισότροπο μέσο. Η γενική μορφή της εξίσωσης για τον υπολογισμό κάποιου στοιχείου του \mathbf{M} επί ενός συνόλου μορίων με διανύσματα κατεύθυνσης, είναι αντίστοιχη της εξίσωσης (2.5). Για ένα πλήρως ισότροπο μέσο, η κατανομή $f(\phi, \theta) = \frac{1}{4\pi}$, καθώς η πιθανότητα να στοχεύει το διάνυσμα ενός μορίου σε κάποιο σημείο στην επιφάνεια μιας σφαίρας με μοναδιαία ακτίνα είναι ίδια.

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{M}_{ij} \rangle &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi f(\phi, \theta) \cdot \sin(\theta) \cdot \mathbf{M}_{ij} d\theta \\ \langle \mathbf{M}_{ij} \rangle_{\text{iso}} &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \frac{1}{4\pi} \cdot \sin(\theta) \cdot \mathbf{M}_{ij} d\theta \end{aligned} \quad (2.7)$$

από όπου καταλήγουμε σε έναν πίνακα, τέτοιος ώστε να περιγράφει πλήρως ένα ισότροπο μέσο. $\mathbf{M}_{\text{iso}} = \begin{pmatrix} \frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{3} \end{pmatrix}$ Αν στην ανάλυση διπόλων-διανυσμάτων, η

ταύτιση του μέσου διανύσματος με το μηδενικό διάνυσμα αποτελεί την απουσία προσανατολισμού, αντίστοιχα στα τετράπολα, αυτός ο πίνακας αποτελεί την απουσία ευθυγράμμισης των στοιχείων του συνόλου ως προς οποιοδήποτε άξονα. Τα ιδανικά ρευστά, όντας πλήρως ισότροπα, περιγράφονται από αυτόν τον τανυστή.

Όταν αφαιρεθεί ο M_{iso} από τον M , και πολλαπλασιαστεί ο προκύπτων τανυστής με $\frac{3}{2}$, προκύπτει ο πίνακας \mathbf{Q} του οποίου οι ιδιοτιμές κυμαίνονται από $[-\frac{1}{2}, 1]$. Για κάθε σύστημα, αν βρούμε την συνεισφορά του κάθε στοιχείου του για τον υπολογισμό του $\langle \mathbf{Q} \rangle$, τότε μακροσκοπικά παρατηρείται άμεση συσχέτιση μεταξύ των ιδιοτιμών του \mathbf{Q} και της συμμετρίας του ως προς τους ορθοκανονικούς άξονες που αντιστοιχούν στα ιδιοδιανύσματά του.

Ο τανυστής \mathbf{Q} που προκύπτει έχει την γενική μορφή:

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} \frac{3 \sin^2 \theta \cos^2 \phi - 1}{2} & \frac{3 \sin^2 \theta \sin \phi \cos \phi}{2} & \frac{\sin \theta \cos \phi \cos \theta}{2} \\ \frac{3 \sin^2 \theta \sin \phi \cos \phi}{2} & \frac{3 \sin^2 \theta \sin^2 \phi - 1}{2} & \frac{3 \sin \theta \sin \phi \cos \theta}{2} \\ \frac{3 \sin \phi \cos \theta}{2} & \frac{3 \sin \theta \sin \phi \cos \theta}{2} & \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

Οι βασικές παρατηρήσεις για τον πίνακα \mathbf{Q} είναι οι εξής:

- (i) Όταν μία ιδιοτιμή ισούται με την μονάδα, τότε υπάρχει πλήρη ευθυγράμμιση με το αντίστοιχο ιδιοδιάνυσμα.³⁰
- (ii) Όταν όλες οι ιδιοτιμές ταυτίζονται, τότε περιγράφουμε ισότροπο μέσο.
- (iii) Όταν 2 ιδιοτιμές ταυτίζονται, τότε το σύστημα έχει κυλινδρική συμμετρία, με άξονα προσανατολισμού το ιδιοδιάνυσμα της μεγαλύτερης ιδιοτιμής.³⁰
- (iv) Όταν δύο ιδιοτιμές είναι θετικές, τότε το σύστημα έχει δύο άξονες προσανατολισμού, τα ιδιοδιανύσματα των θετικών ιδιοτιμών.
- (v) Εξ ορισμού, ισχύει πάντα ότι $Tr\mathbf{Q} = 0$ ³⁰
- (vi) Όταν μια ιδιοτιμή είναι αρνητική, τότε το σύστημα έχει μικρότερο προσανατολισμό προς την αντίστοιχη ιδιοβάση, σε σχέση με τον προσανατολισμό ενός ισότροπου μέσου. Ο προσανατολισμός του συνόλου εκφράζεται κυρίως στο επίπεδο που είναι κάθετο προς αυτό το ιδιοδιάνυσμα. Η ταύτιση μιας ιδιοτιμής με $-\frac{1}{2}$ σημαίνει ότι κανένα μόριο δεν έχει τον οποιοδήποτε προσανατολισμό προς το αντίστοιχο ιδιοδιάνυσμα και όλα τα μόρια προσανατολίζονται στο επίπεδο κάθετο του ιδιοδιανύσματος.

Για παράδειγμα, τα ιδανικά ρευστά έχουν μηδενικό προσανατολισμό προς οποιοδήποτε άξονα, άρα περιγράφονται από μηδενικό τανυστή \mathbf{Q} .

Πέρα από τον ορισμό του $\langle \mathbf{Q} \rangle$ σε ολοκληρωτική μορφή, όπου βασίζεται στην κατανομή $f(\phi, \theta)$, είναι ισοδύναμος ο ορισμός του ως άθροισμα μέσου τετραπόλου για ένα δεδομένο σύστημα.

2.4 Ο τανυστής \mathbf{Q} στο σύστημα του HBC

Για το σύνολο του HBC στην κρυσταλλική φάση, όπως προαναφέρθηκε, η κατανομή της $f(\phi, \theta)$ πραγματοποιείται ισόποσα σε ένα μικρό εύρος γύρω από τις 2 τιμές (ϕ, θ) και $(\phi, -\theta)$. Αν προχωρήσουμε στον υπολογισμό του \mathbf{Q} ως μέσου όρου αθροίσματος των συνεισφορών του κάθε στοιχείου, καταλήγουμε στον τανυστή: ³⁵

$$\begin{aligned}
\langle \mathbf{Q}_{\text{HBC}} \rangle &= \frac{1}{2} \cdot \begin{pmatrix} \frac{3 \sin^2 \theta \cos^2 \phi - 1}{2} & \frac{3 \sin^2 \theta \sin \phi \cos \phi}{2} & \frac{\sin \theta \cos \phi \cos \theta}{2} \\ \frac{3 \sin^2 \theta \sin \phi \cos \phi}{2} & \frac{3 \sin^2 \theta \sin^2 \phi - 1}{2} & \frac{3 \sin \theta \sin \phi \cos \theta}{2} \\ \frac{3 \sin \theta \cos \phi \cos \theta}{2} & \frac{3 \sin \theta \sin \phi \cos \theta}{2} & \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \end{pmatrix} \\
&+ \frac{1}{2} \cdot \begin{pmatrix} \frac{3 \sin^2 - \theta \cos^2 \phi - 1}{2} & \frac{3 \sin^2 - \theta \sin \phi \cos \phi}{2} & \frac{\sin - \theta \cos \phi \cos - \theta}{2} \\ \frac{\sin^2 - \theta \sin \phi \cos \phi}{2} & \frac{3 \sin^2 - \theta \sin^2 \phi - 1}{2} & \frac{3 \sin - \theta \sin \phi \cos - \theta}{2} \\ \frac{3 \sin - \theta \cos \phi \cos - \theta}{2} & \frac{3 \sin - \theta \sin \phi \cos - \theta}{2} & \frac{3 \cos^2 - \theta - 1}{2} \end{pmatrix} \quad (2.9) \\
&= \begin{pmatrix} \frac{3 \sin^2 \theta \cos^2 \phi - 1}{2} & \frac{3 \sin^2 \theta \sin \phi \cos \phi}{2} & 0 \\ \frac{3 \sin^2 \theta \sin \phi \cos \phi}{2} & \frac{3 \sin^2 \theta \sin^2 \phi - 1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

Επιλύοντας την $\det[\mathbf{Q} - \lambda \mathbf{I}] = 0$, βρίσκουμε τις ιδιοτιμές του παραπάνω τανυστή \mathbf{Q} , οι οποίες έχουν ως:

$$\begin{aligned}
\lambda_1 &= \frac{3 \cdot \cos^2 \theta - 1}{2} \\
\text{Ιδιοτιμές του } \mathbf{Q} : \lambda_2 &= \frac{3 \cdot \sin^2 \theta - 1}{2} \\
\lambda_3 &= -\frac{1}{2}
\end{aligned} \quad (2.10)$$

Οι παραπάνω ιδιοτιμές αποτελούν μέτρο της τάξης του συστήματος και αναλύθηκαν από τον Δρ. Γ. Μεγαριώτη στην μελέτη του πάνω στα μόρια του HBC και HBC-C12.⁴ Αυτές οι ιδιοτιμές, από την επίλυση της $(\mathbf{Q} - \lambda_i \mathbf{I}) \mathbf{n}_{\text{eig}_i} = 0$, για $i = 1, 2, 3$ αντιστοιχούν στα παρακάτω ορθοκανονικά ιδιοδιανύσματα $\mathbf{n}_{\text{eig}_i}$ ^{23,31} όπου διαμορφώνουν τις στήλες του πίνακα \mathbf{T} :

$$\begin{aligned}
&\text{για } \lambda_1 \quad \lambda_2 \quad \lambda_3 \\
\mathbf{T} &= \begin{pmatrix} 0 & \cot \phi & -\tan \phi \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.11)
\end{aligned}$$

Από τον τανυστή T , παρατηρούμε ότι οι βάσεις του συστήματος εξαρτώνται μόνο από την ϕ , δηλαδή την στρέψη του συστήματος γυρω από τον άξονα του ιδιοδιανύσματος του λ_1 , εναλλακτικά το διάνυσμα \mathbf{b}_0 ή τον άξονα Z . Αντιθέτως, η ευθυγράμμιση του συνόλου σε αυτούς του άξονες εξαρτάται μόνο από τη γωνία θ , δηλαδή την γωνία που σχηματίζει το διάνυσμα κατεύθυνσης του κάθε μορίου με τον άξονα Z .

Από τις ιδιοτιμές λ_1, λ_2 , είναι πλέον εμφανής η φυσική αντιστοίχιση του δεύτερου όρου της ακολουθίας Legendre στην περιγραφή του συστήματος. Από τα πειραματικά αποτελέσματα, που θα παρουσιαστούν σε επόμενο κεφάλαιο, θα επιτευχθεί η αντιστοίχιση του συστήματός σε μονοαξονικό ή διαξονικό, αναλόγως των ιδιοτιμών του τανυστή \mathbf{Q} .

Κεφάλαιο 3

Περί λεπτομερειών GROMACS

3.1 Συνθήκες διεξαγωγής προσομοιώσεων

Το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των προσομοιώσεων είναι το GROMACS 5.1.1. Το πακέτο του έχει δομηθεί για προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής, καθώς επιλύει αριθμητικά τις εξισώσεις κίνησης του Νευτωνα.⁶ Επιπλέον είναι συμβατό με αδροποιημένα σύνολα. Έχει ενσωματωμένο μεγάλο πλήθος αλγορίθμων, με αρκετές επιλογές για τη διατήρηση των εντατικών μεγεθών T και P , άρα είναι ικανό να προσομοιώσει όλα τα στατιστικά σύνολα ισορροπίας. Όσον αφορά την επίλυση των διαφορικών εξισώσεων που προκύπτουν από τις Λαπλασιανές, οι τρόποι επίλυσης των εξισώσεων τροχιών ποικίλλουν, επιτρέποντας την δυνατότητα προσέγγισης των περισσότερων φυσικών ερωτημάτων που ζητείται να αναλυθούν.

Εν προκειμένω ζητείται ανάλυση συστημάτων που υπάγονται στο στατιστικό σύνολο NVT και δευτερευόντως στο NPT. Το δεύτερο επικαλεστήκαμε για την σύγκριση ορισμένων αποτελεσμάτων, θέμα που θα επεκταθεί σε επόμενες παραγράφους κατά την ανάλυση των αποτελεσμάτων. Από τα εξαγόμενα δεδομένα, θα προκύψουν αποτελέσματα για ποσότητες και έννοιες που παρουσιάστηκαν στο πρώτο και δεύτερο κεφάλαιο. Ανακεφαλαιώνοντας θα υπολογιστούν:

- η εσωτερική ενέργεια και οι μεταβολές της.
- τα εντατικά μεγέθη πίεσης και θερμοκρασίας.
- η συνάρτηση ακτινικής κατανομής (rdf).
- διάφοροι δομικοί παράγοντες, όπως οι διαστάσεις και γωνίες της μοναδιαίας κυψελίδας, η μέση πυκνότητα και ο προσανατολισμός των μορίων ως προς ορθοκανονικούς άξονες.

Τα παραπάνω αποτελέσματα υπολογίζονται ως μέσες ποσότητες της αδροποιημένης απεικόνισης και θα συγκριθούν με αντίστοιχα, που προέκυψαν όμως από πλήρως ατομιστικές προσομοιώσεις.

3.2 Αρχικές ταχύτητες και η εξέλιξή τους

Ως προς την επίλυση των εξισώσεων τροχιών, ακολουθήθηκε η αρχή του Langevin Dynamics υιοθετώντας την απλοποίηση του Brownian Dynamics. Όπως παρουσιάστηκε στο υποκεφάλαιο 1.2.4, η εξέλιξη της ταχύτητας του κάθε σωματιδίου εξαρτάται από την βαθμίδα του δυναμικού προς την κατεύθυνση που την ελαχιστοποιεί και από έναν στοχαστικό όρο $R_i(t)$. Ο συντελεστής τριβών της (1.6) υπολογίστηκε ως $\gamma = \frac{Mass_{AR-1}}{\tau_T} = 1.446 \cdot 10^{-9} \text{kg/s}$, όπως υποδείκνυαν οι οδηγίες του GROMACS για την περίπτωση του Brownian Dynamics. Ως τ_T ορίζεται η σταθερά χρόνου του θερμοστάτη, που θα οριστεί στο επόμενο υποκεφάλαιο 3.3.

Οι αρχικές ταχύτητες των σωματιδίων του συστήματος, αν δεν δοθούν κατά την εισαγωγή συντεταγμένων, υπολογίζονται βάση ενός τεχνάσματος του GROMACS. Κατά αυτό, οι ταχύτητες των σωματιδίων ακολουθούν μια κατανομή Maxwell-Boltzmann(3.1), με την ιδιαιτερότητα ότι οι ταχύτητες υπολογίζονται για μια απόλυτη θερμοκρασία μεγαλύτερη εκείνης που διατηρεί η προσομοίωση στα επόμενα βήματά της. Λόγω αυτού, στις περισσότερες προσομοιώσεις η αρχική θερμοκρασία αποκλείει από την αναμενόμενη.⁶

$$P(\mathbf{u}_i) = \sqrt{\frac{m_i}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{m_i \mathbf{u}_i^2}{2kT}\right) \quad (3.1)$$

3.3 Θερμοστάτης και Βαροστάτης

Για την διατήρηση των εντατικών μεγεθών T και P εφαρμόστηκε ο αλγόριθμος Berendsen. Αυτός αποτελεί έναν απλό τρόπο διατήρησης ενός μεγέθους μέσω μιας διαφορικής γραμμικής εξίσωσης πρώτης τάξης. Αυτή η διαφορική, επιβάλλει στις μεταβολές του εκάστοτε μεγέθους να φθίνουν εκθετικά με μια σταθερά χρόνου τ που ορίζεται στις συνθήκες των προσομοιώσεων. Η εξίσωση του αλγορίθμου έχει ως:

$$\begin{aligned} M'(t) &= \frac{M_0 - M(t)}{\tau} \\ M(t) &= \frac{M_0}{\tau^2} + a \exp(-\tau t) \end{aligned} \quad (3.2)$$

Όπου M είναι ένα εντατικό μέγεθος P ή T , M_0 η διατηρητέα τιμή του, τ η σταθερά χρόνου και α μια σταθερά. Από την παραπάνω εξίσωση είναι εμφανής η διατήρηση των μεγεθών αφού μετά από έναν αριθμό βημάτων, όταν το σύστημα προσεγγίζει ένα ακέραιο πολλαπλάσιο της σταθεράς τ , τείνει να έχει εξομαλυνθεί η κάθε μεταβολή. Συνέπεια της διατήρησης των εντατικών μεγεθών αποτελεί και η διακύμανση της ενέργειας σε μικρά εύρη. Για την διατήρηση της θερμοκρασίας $\tau_T = 0.1ps$ ενώ για την πίεση $\tau_P = 4.0ps$.

Ο θερμοστάτης Berendsen έχει το μειονέκτημα ότι καταστέλλει έντονες διακυμάνσεις της κινητικής ενέργειας, συνεπώς δεν προσομοιώνει επακριβώς ένα στατιστικό σύνολο. Η δειγματοληψία ταχυτήτων μεμονωμένων σωματιδίων θα παρουσιάζει μη-ρεαλιστική κατανομή ταχυτήτων. Παρ' όλα αυτά, οι μέσες ποσότητες ταχύτητας και κινητικής ενέργειας δεν θα επηρεάζονται σημαντικά, παρουσιάζοντας σφάλματα που είναι ανάλογα του παράγοντα $\frac{1}{N}$. Συνεπώς για μικρά συστήματα, οι κατανομές αυτών σε μικροκαταστάσεις θα έχουν έντονα σφάλματα.⁶ Τα συστήματα του HBC που εξετάζουμε έχουν μεγάλο αριθμό σωματιδίων και οι συνθήκες προσομοίωσης είναι μακριά από κρίσιμα σημεία, άρα, δεν αποτελεί ιδιαίτερο πρόβλημα η μη-ρεαλιστική προσέγγιση της κατανομής ταχυτήτων. Η μετάπτωση φάσης ενός είδους συνδυάζεται με συγκεκριμένης τάξης μεταβολή της εσωτερικής του ενέργειας. Η γνώση για την απουσία μετάπτωσης φάσης του HBC στο εξεταζόμενο εύρος εξωτερικών συνθηκών κρίζει αποδεκτή την χρήση του Berendsen. Εναλλακτικά, θα χρειαζόταν άλλος αλγόριθμος.

3.4 Επιμέρους λεπτομέρειες κάθε προσομοίωσης

Πραγματοποιήθηκαν 6 προσομοιώσεις, τρεις από τις οποίες αντιστοιχούν σε NVT στατιστικά σύνολα ενώ οι υπόλοιπες σε NPT.

Οι αρχικές συντεταγμένες των στοιχείων της πρώτης προσομοίωσης **I** είχαν εξαχθεί από πλήρως ατομιστικές προσομοιώσεις, από μια προηγούμενη εργασία του Δρ. Γρηγόριου Μεγαριώτη⁴ επί της ουσίας του HBC.

Οι συντεταγμένες των στοιχείων της τελευταίας προσομοίωσης **VI**, με διπλάσιο μήκος κουτιού σε κάθε διάσταση, υπολογίστηκαν μέσω κώδικα Fortran. Θεωρήθηκαν πανομοιότυπα κουτιά κατά μήκος των διαστάσεων x, y, z δίπλα στο αρχικό κουτί της **I**, όπου οι συντεταγμένες των στοιχείων των επτά νέων κουτιών ήταν αντίστοιχες του αρχικού, προσθέτωντας όμως το μήκος της κάθε διάστασης L_x, L_y, L_z του κουτιού προσομοίωσης σε κάθε αρχικό στοιχείο, ανάλογα με την θέση του εκάστοτε νέου κουτιού.

Σε κάθε περίπτωση, ο αλγόριθμος διατήρησης των εντατικών μεγεθών είναι ο Berendsen.

- Για την αρχική προσομοίωση **I** τύπου NVT, αριθμού υπερατόμων $N_1 = 2880$ και αρχικών διαστάσεων ($L_x = 6.64527\text{nm}$, $L_y = 7.54179\text{nm}$, $L_z = 5.44044\text{nm}$), πραγματοποιήθηκαν 8,000,000 βήματα με βήμα χρόνου $\delta t = 0.01\text{ps}$. Η θερμοκρασία αναφοράς ήταν 300K και διατηρήθηκε μέσω του αλγορίθμου Berendsen. Η πίεση είχε τιμή εκκίνησης 1bar. Η ακτίνα αποκοπής r_c για τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις ήταν $r_c = 2.1\text{nm}$. Η συχνότητα αποθήκευσης στιγμιοτύπων στο αρχείο συμπυκνομένων τροχιών ήταν ανά 5,000 βήματα προσομοίωσης.
- Για τη δεύτερη προσομοίωση τύπου NPT, αριθμού υπερατόμων $N_2 = 2880$ και αρχικών διαστάσεων ($L_x = 6.64527\text{nm}$, $L_y = 7.54179\text{nm}$, $L_z = 5.44044\text{nm}$), πραγματοποιήθηκαν 625,000,000 βήματα με βήμα χρόνου $\delta t = 0.012\text{ps}$. Η θερμοκρασία και πίεση αναφοράς ήταν 300K και 1bar αντίστοιχα, ενώ διατηρήθηκαν μέσω του αλγορίθμου Berendsen. Η ακτίνα αποκοπής r_c για τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις ήταν $r_c = 2.1\text{nm}$. Η συχνότητα αποθήκευσης στιγμιοτύπων στο αρχείο συμπυκνομένων τροχιών ήταν ανά 50,000 βήματα προσομοίωσης, για μείωση του όγκου του αρχείου λόγω του μεγαλύτερου αριθμού βημάτων.
- Για την τρίτη προσομοίωση **III** τύπου NVT, αριθμού υπερατόμων $N_3 = 2880$ και αρχικών διαστάσεων ($L_x = 6.64527\text{nm}$, $L_y = 7.54179\text{nm}$, $L_z = 5.44044\text{nm}$), πραγματοποιήθηκαν 30,000,000 βήματα με βήμα χρόνου $\delta t = 0.01\text{ps}$. Προκλήθηκε γραμμική θερμοκρασιακή ανόπτωση του συνόλου, στο εύρος 300–330K με βήμα θερμοκρασίας και χρόνου 5K και 25ns αντίστοιχα. Μετά από κάθε 25ns θερμοκρασιακής ανόπτωσης, το σύστημα διατηρούσε την θερμοκρασία του στο ίδιο επίπεδο για ακόμα 25ns. Η θερμοκρασία αναφοράς μεταβαλλόταν σύμφωνα με κάθε βήμα και διατηρήθηκε σε κάθε της επίπεδο μέσω του αλγορίθμου Berendsen. Η πίεση είχε τιμή εκκίνησης 1bar. Η ακτίνα αποκοπής r_c για τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις ήταν $r_c = 2.1\text{nm}$. Η συχνότητα αποθήκευσης στιγμιοτύπων στο αρχείο συμπυκνομένων τροχιών ήταν ανά 5,000 βήματα προσομοίωσης.
- Για την τέταρτη προσομοίωση **IV** τύπου NVT, αριθμού υπερατόμων $N_4 = 2880$ και αρχικών διαστάσεων ($L_x = 6.64527\text{nm}$, $L_y = 7.54179\text{nm}$, $L_z = 5.44044\text{nm}$), πραγματοποιήθηκαν 90,000,000 βήματα με βήμα χρόνου $\delta t = 0.01\text{ps}$. Τα δεδομένα εισαγωγής συντεταγμένων ήταν αποτέλεσμα της προσομοίωσης **III**. Προκλήθηκε γραμμική θερμοκρασιακή ανόπτωση του συνόλου, στο εύρος 330–400K, που για τα πρώτα 700ns η θερμοκρασία αναπτυσσόταν γραμμικά στους 400K ενώ για τα υπόλοιπα 200ns συντηρήθηκε στους 400K. Κάθε θερμοκρασιακό επίπεδο διατηρήθηκε μέσω του αλγορίθμου Berendsen. Η πίεση είχε τιμή εκκίνησης 1bar. Η ακτίνα αποκοπής r_c για τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις ήταν $r_c = 2.1\text{nm}$. Η συχνότητα αποθήκευσης στιγμιοτύπων στο αρχείο συμπυκνομένων τροχιών ήταν ανά 5,000 βήματα προσομοίωσης.

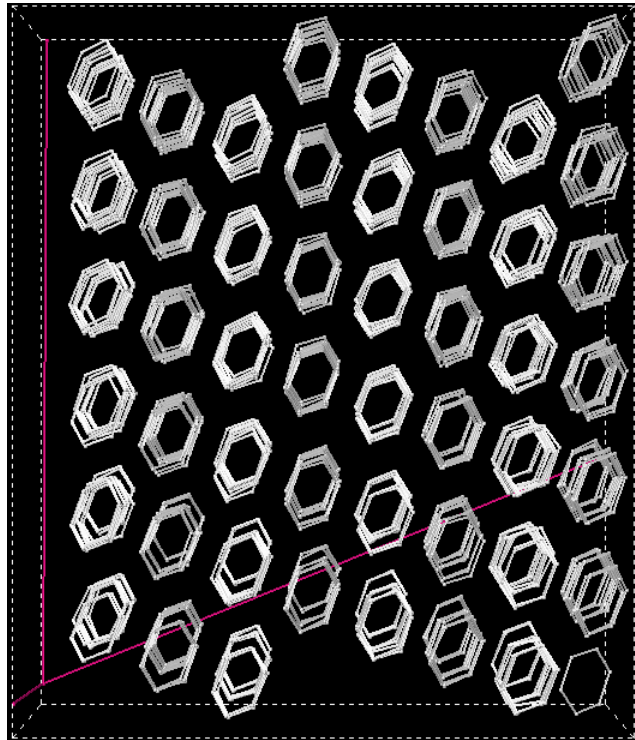
- Για την πέμπτη προσομοίωση **V** τύπου NPT, αριθμού υπερατόμων $N_5 = 2880$ και αρχικών διαστάσεων ($L_x = 6.64527\text{nm}$, $L_y = 7.54179\text{nm}$, $L_z = 5.44044\text{nm}$), πραγματοποιήθηκαν 40,000,000 βήματα με βήμα χρόνου $\delta t = 0.01\text{ps}$. Προκλήθηκε γραμμική θερμοκρασιακή ανόπτωση του συνόλου, στο εύρος 300–330K. Για τα πρώτα 100ns η θερμοκρασία ανέβαινε γραμμικά μέχρι τους 315K όπου σταθεροποιήθηκε για άλλα 100ns. Ίδια διαδικασία εφαρμόστηκε στο εύρος 315–330K. Η θερμοκρασία και πίεση αναφοράς, $P = 1\text{bar}$, διατηρήθηκαν μέσω του αλγορίθμου Berendsen. Η ακτίνα αποκοπής r_c για τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις ήταν $r_c = 2.1\text{nm}$. Η συχνότητα αποθήκευσης στιγμιοτύπων στο αρχείο συμπυκνομένων τροχιών ήταν ανά 5,000 βήματα προσομοίωσης.
- Για την έκτη προσομοίωση **VI** τύπου NPT, αριθμού υπερατόμων $N_6 = 23040$ και αρχικών διαστάσεων ($2L_x = 13.29054\text{nm}$, $2L_y = 15.08358\text{nm}$, $2L_z = 10.88088\text{nm}$), πραγματοποιήθηκαν 30,000,000 βήματα με βήμα χρόνου $\delta t = 0.012\text{ps}$. Η θερμοκρασία και πίεση αναφοράς ήταν 300K και 1bar αντίστοιχα, ενώ διατηρήθηκαν μέσω του αλγορίθμου Berendsen. Η ακτίνα αποκοπής r_c για τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις ήταν $r_c = 2.7\text{nm}$. Επιλέχτηκε αυτή η ακτίνα αποκοπής επειδή ήταν το μέγιστο μήκος για το οποίο ο Δρ. Μεγαριώτης εφαρμόσε την IBI για την εξαγωγή του πεδίου δυνάμεων από τις rdf πλήρως ατομιστικών προσομοιώσεων. Η συχνότητα αποθήκευσης στιγμιοτύπων στο αρχείο συμπυκνομένων τροχιών ήταν ανά 50,000 βήματα προσομοίωσης, για μείωση του όγκου του αρχείου λόγω του οκταπλάσιου αριθμού σωματιδίων.

Κεφάλαιο 4

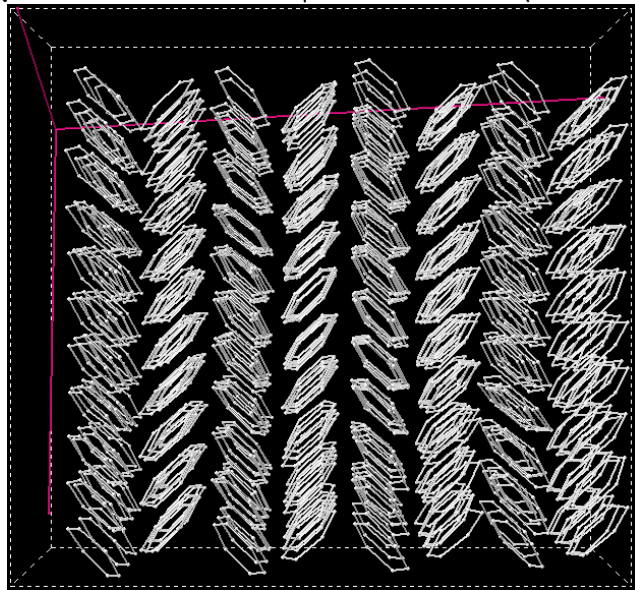
Αποτελέσματα Προσομοιώσεων

Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων υπολογίστηκαν από στιγμιότυπα στο χώρο φάσεων που καταγράφηκαν με την προδιαγεγραμμένη συχνότητα που αναφέρθηκε στο υποκεφάλαιο 3.4. Με σταθερό βήμα εξάγονται συντεταγμένες τροχιών και διανύσματα ταχυτήτων, εκ των οποίων είναι δυνατό να υπολογιστούν τα ζητούμενα φυσικά μεγέθη, εντατικά και εκτατικά.

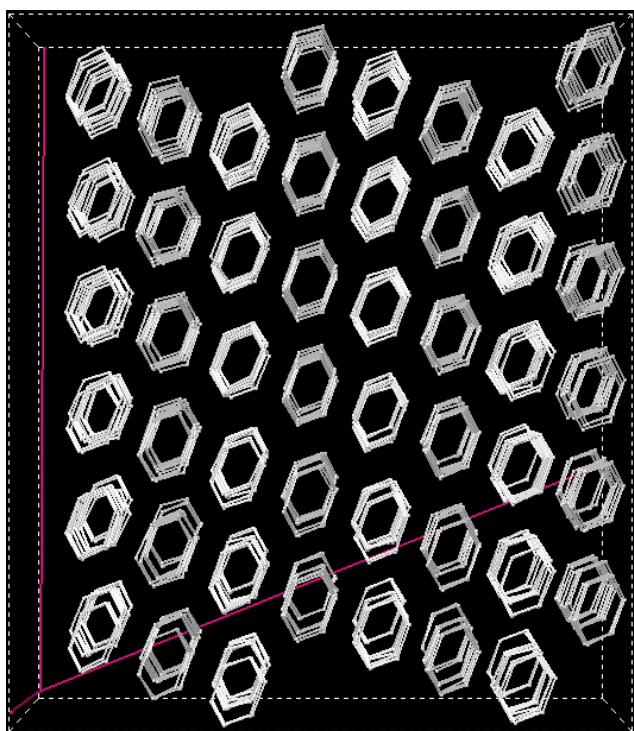
Παρακάτω, ακολουθούν δύο απεικονίσεις από το τελευταίο στιγμιότυπο της κάθε προσομοίωσης εκ των οποίων διακρίνεται ότι το σύστημα βρίσκεται στην κρυσταλλική κατάσταση. Οι μωβ άξονες αντιστοιχούν στην επέκταση των διανυσμάτων μοναδιαίας κυψελίδας στον χώρο του κουτιού προσομοίωσης.



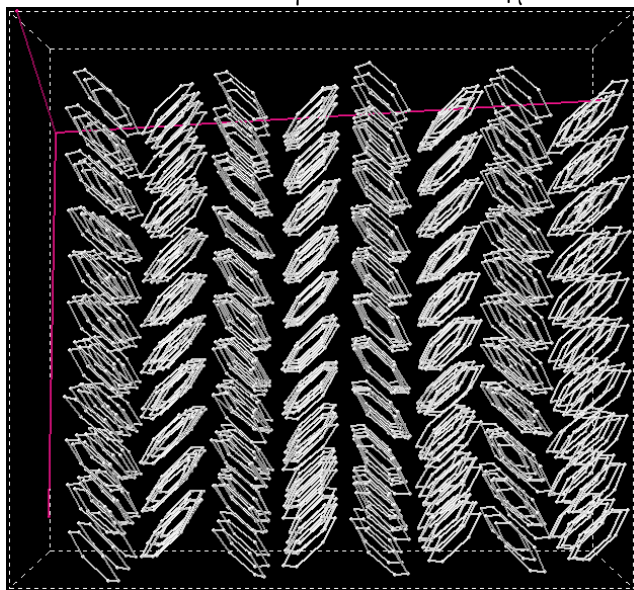
Σχήμα 4.0.1: Απεικόνιση τελευταίου στιγμιότυπου της I



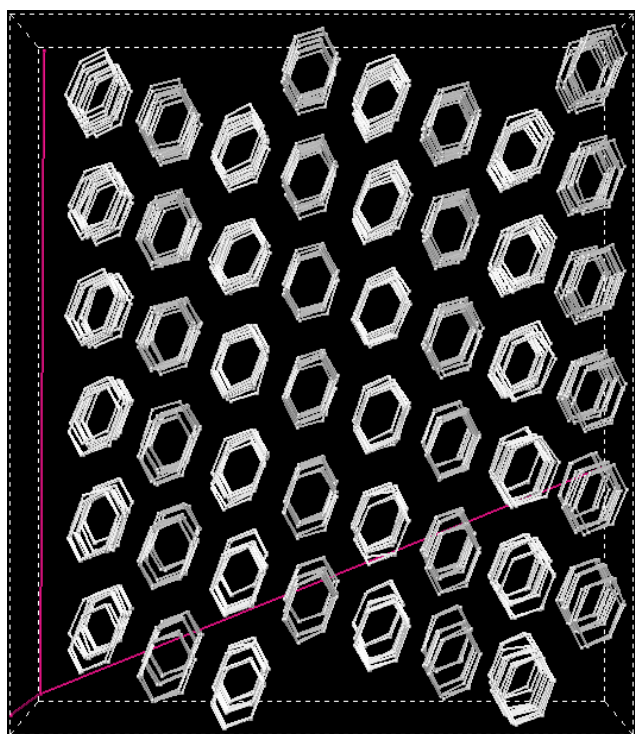
Σχήμα 4.0.2: Πλάγια απεικόνιση τελευταίου στιγμιότυπου της I



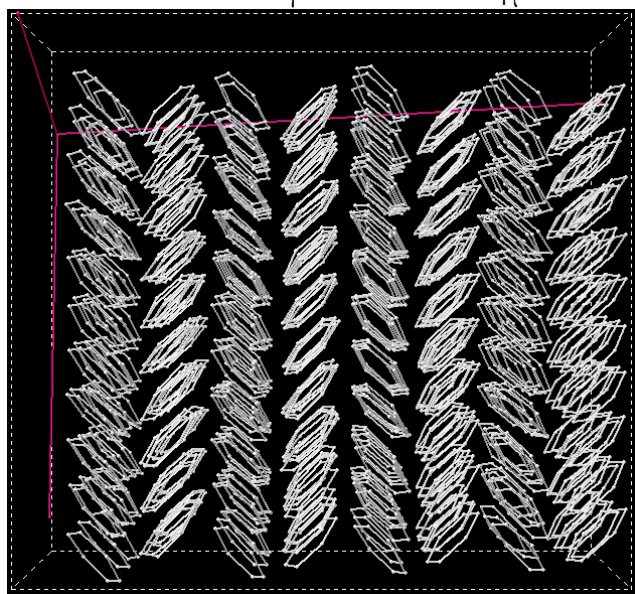
Σχήμα 4.0.3: Απεικόνιση τελευταίου στιγμιότυπου της II



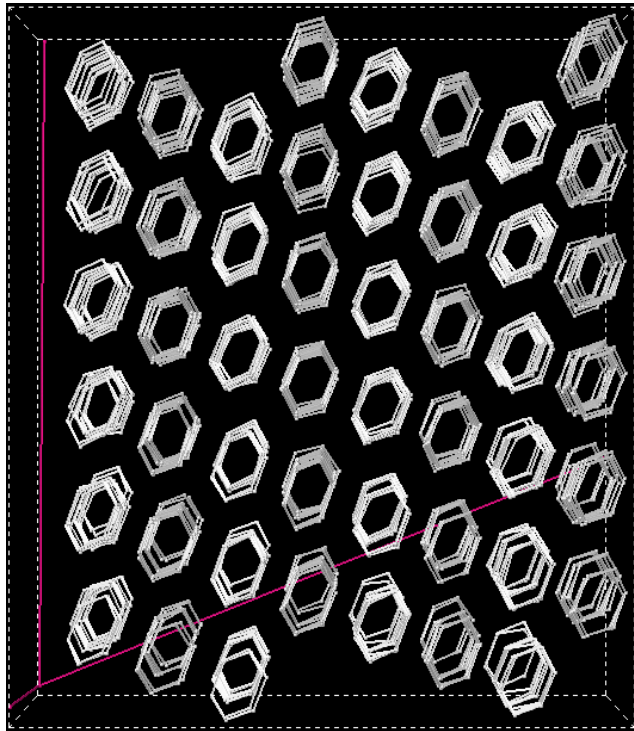
Σχήμα 4.0.4: Πλάγια απεικόνιση τελευταίου στιγμιότυπου της II



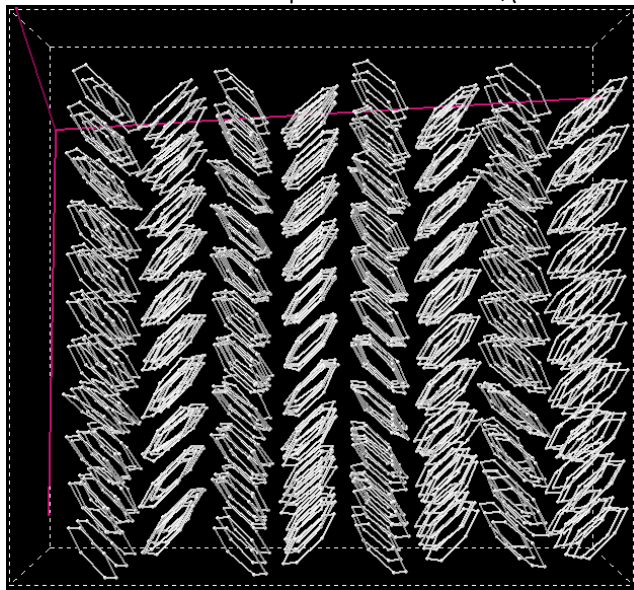
Σχήμα 4.0.5: Απεικόνιση τελευταίου στιγμιότυπου της III



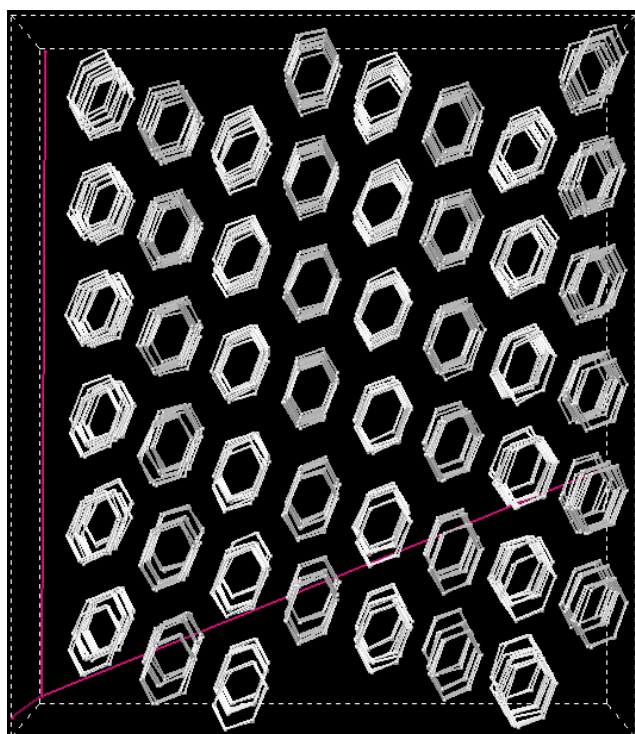
Σχήμα 4.0.6: Πλάγια απεικόνιση τελευταίου στιγμιότυπου της III



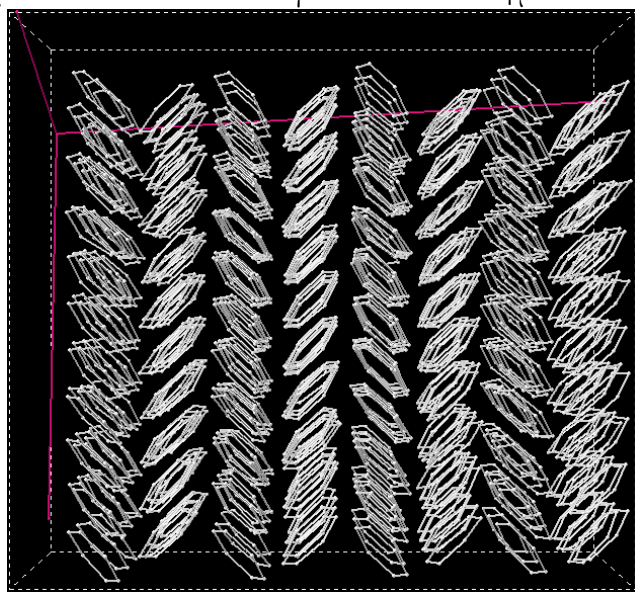
Σχήμα 4.0.7: Απεικόνιση τελευταίου στιγμιότυπου της IV



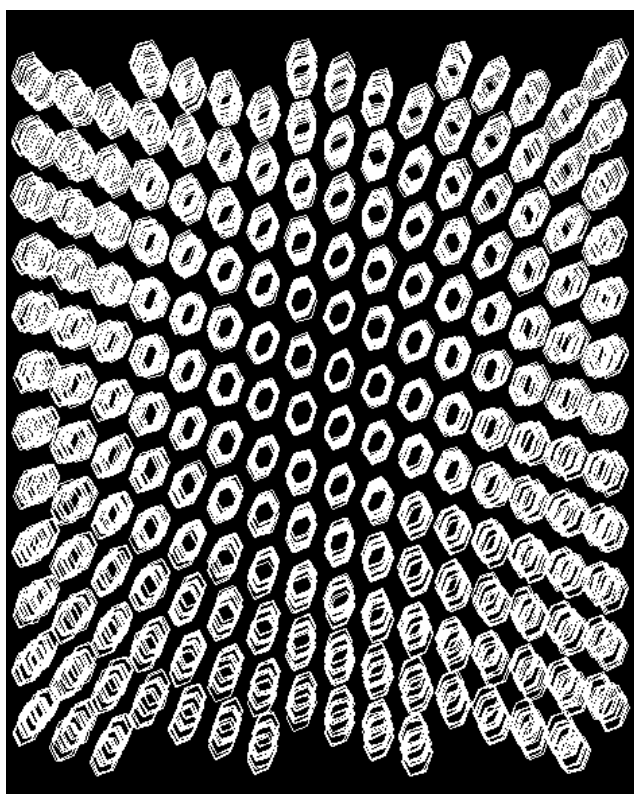
Σχήμα 4.0.8: Πλάγια απεικόνιση τελευταίου στιγμιότυπου της IV



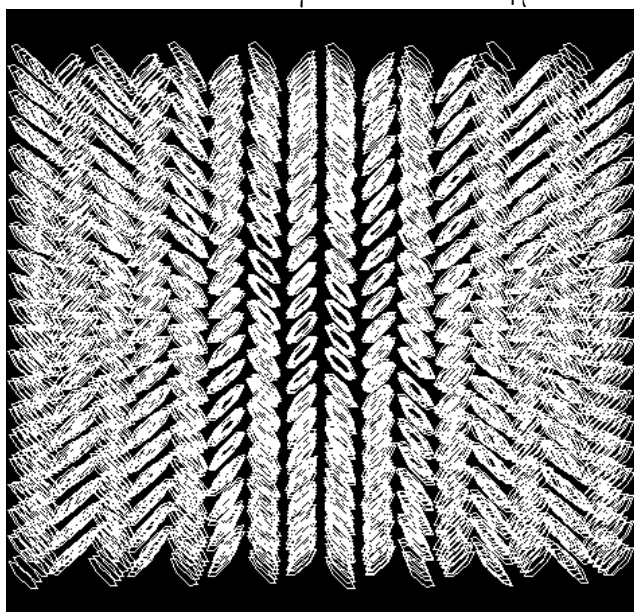
Σχήμα 4.0.9: Απεικόνιση τελευταίου στιγμιότυπου της V



Σχήμα 4.0.10: Πλάγια απεικόνιση τελευταίου στιγμιότυπου της V



Σχήμα 4.0.11: Απεικόνιση τελευταίου στιγμιότυπου της VI



Σχήμα 4.0.12: Πλάγια απεικόνιση τελευταίου στιγμιότυπου της VI

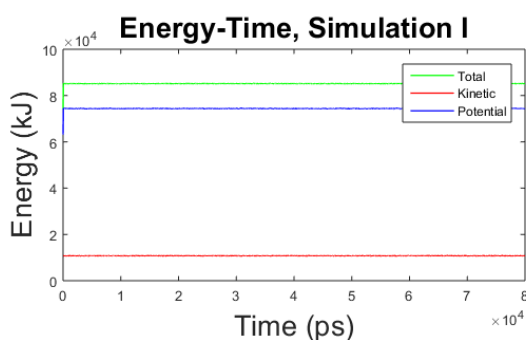
Η μεγαλύτερη καθαρότητα στο κέντρο της εικόνας του κάθε στιγμιότυπου, σε σχέση με τα περιμετρικά σημεία, οφείλεται στο πρόγραμμα απεικόνισης των στιγμιότυπων.

Η δυνατότητα του προγράμματος J-mol να απεικονίζει τρισδιάστατα χωρία σε δυσδιάστατες οθόνες του επιτρέπει να εστιάζει καθαρά σε ένα σημείο, λόγω του βάλθους που επιχειρεί να προσδώσει.

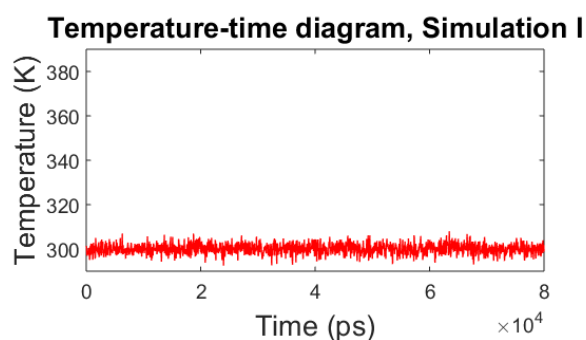
4.1 Ενέργεια, θερμοκρασία και Πίεση

Η πρώτη ομάδα διαγραμμάτων 4.(1-6).1 απεικονίζει την εσωτερική ενέργεια, η δεύτερη ομάδα 4.(1-6).2 την θερμοκρασία και η τρίτη ομάδα 4.(1-6).3 τις διακυμάνσεις της πίεσης. Τα παραπάνω μεγέθη παρουσιάζονται καθόλη την διάρκεια των προσομοιώσεων. Στα διαγράμματα πίεσης, υπολογίζονται οι μεταβολές ΔP σε mbar σε σχέση με την πίεση αναφοράς $P_0 = 1\text{bar}$.

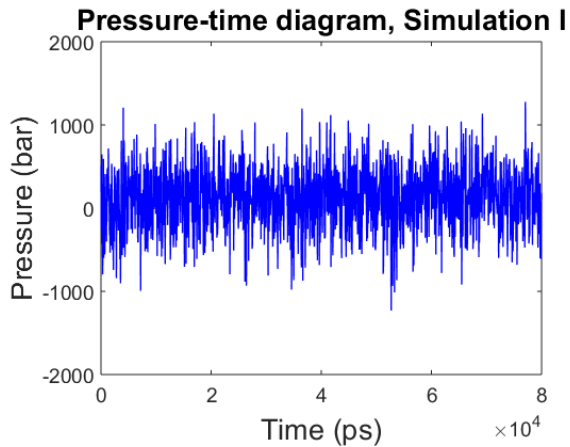
Η αρχική θερμοκρασία της κάθε προσομοίωσης είναι μεγαλύτερη από την επιβαλλόμενη λόγω του τεχνάσματος του GROMACS που παρουσιάστηκε στο υποκεφάλαιο 3.2. Η προσομοίωση I δεν παρουσιάζει αυτό το φαινόμενο καθώς οι αρχικές ταχύτητες των υπερατόμων είχαν εισαχθεί στο πρόγραμμα, ως συνέχεια των πλήρως ατομιστικών.



Σχήμα 4.1.1: Ενέργεια της I

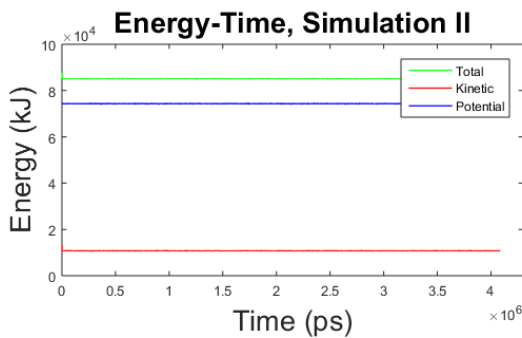


Σχήμα 4.1.2: Θερμοκρασία της I

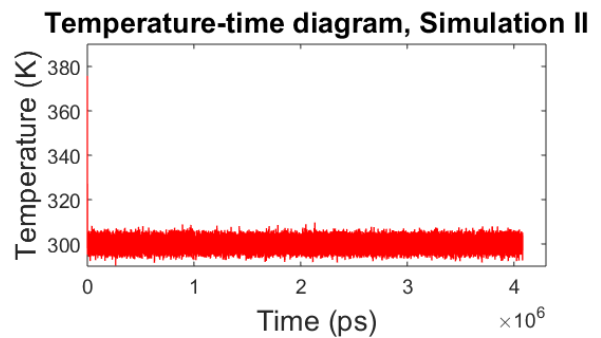


Σχήμα 4.1.3: Πίεση της I

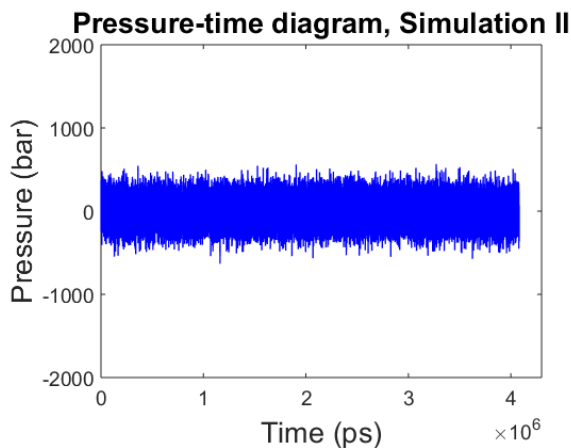
Οι σχετικές συντεταγμένες που προέκυψαν από την αντιστοίχιση από πλήρως ατομιστικό σε αδροποιημένο μοντέλο, διατηρήθηκαν, αντίστοιχα και τα μεγέθη ενέργειας, θερμοκρασίας και πίεσης. $\overline{P}_1 = 132\text{bar}$.



Σχήμα 4.2.1: Ενέργεια της II

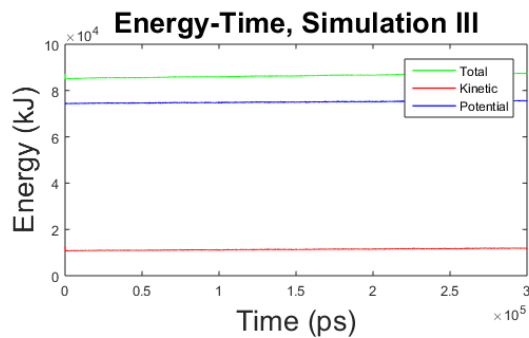


Σχήμα 4.2.2: Θερμοκρασία της II

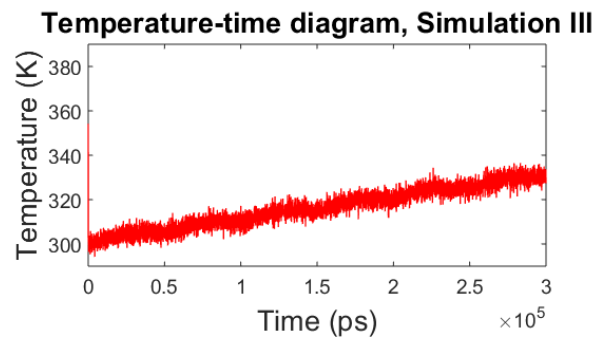


Σχήμα 4.2.3: Πίεση της II

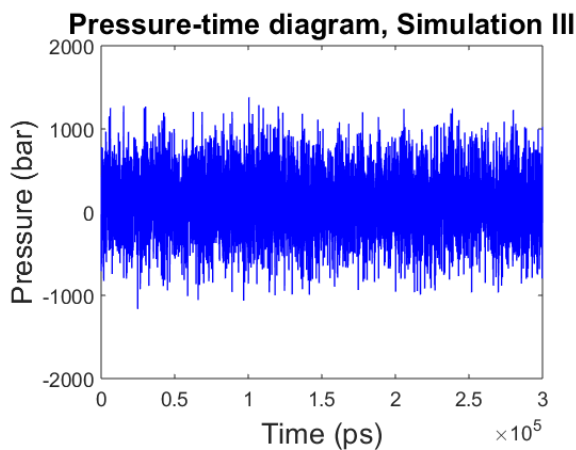
Λόγω της επιβολής σταθερής πίεσης, εξομαλύνθηκαν οι μεταβολές της. Οι διακυμάνσεις στον όγκο του κουτιού υπολογίστηκαν από τα τελευταία 201 στιγμιότυπα και ήταν μικρές. $\Delta L_x = +0.01515\%$, $\Delta L_y = +0.01511\%$, $\Delta L_z = +0.01511\%$. $\overline{P}_2 = 0.39\text{bar}$.



Σχήμα 4.3.1: Ενέργεια της III

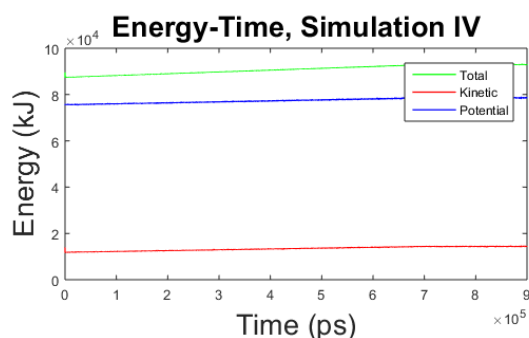


Σχήμα 4.3.2: Θερμοκρασία της III

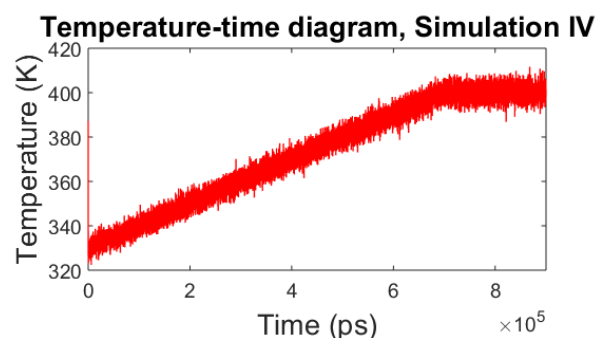


Σχήμα 4.3.3: Πίεση της III

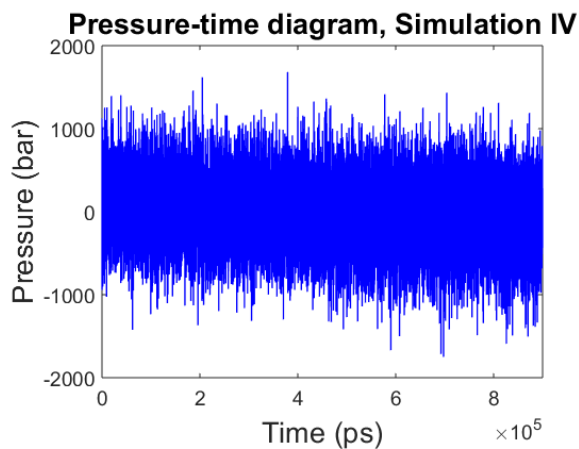
Σε κάθε βήμα 25ns, η θερμοκρασία του συστήματος μεταβάλλεται κατά 5K γραμμικά και στην συνέχεια διατηρείται σε αυτό το επίπεδο για ακόμα 25ns. Η ολική ενέργεια μεταβάλλεται αντίστοιχα, τόσο η δυναμική όσο και η κινητική συνιστώσα. Οι διακυμάνσεις πίεσης είναι πολύ έντονες λόγω της θερμοκρασιακής ανάπτυξης υπό σταθερό όγκο. $P_3 = 108\text{bar}$.



Σχήμα 4.4.1: Ενέργεια της IV

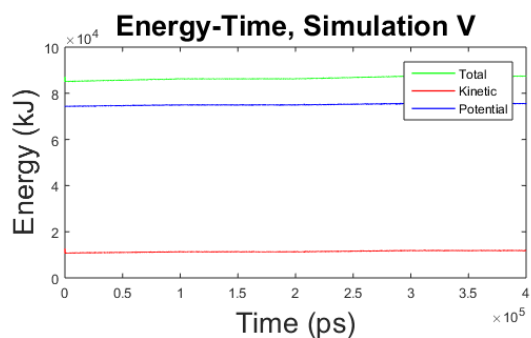


Σχήμα 4.4.2: Θερμοκρασία της IV

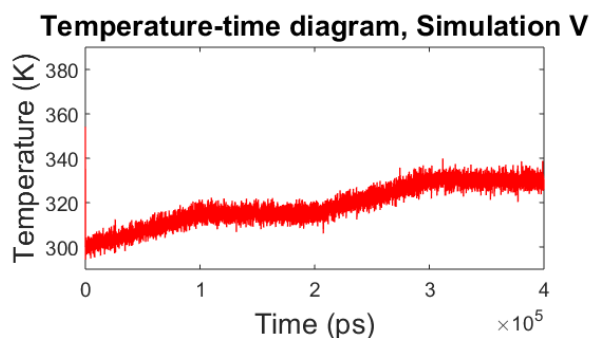


Σχήμα 4.4.3: Πίεση της IV

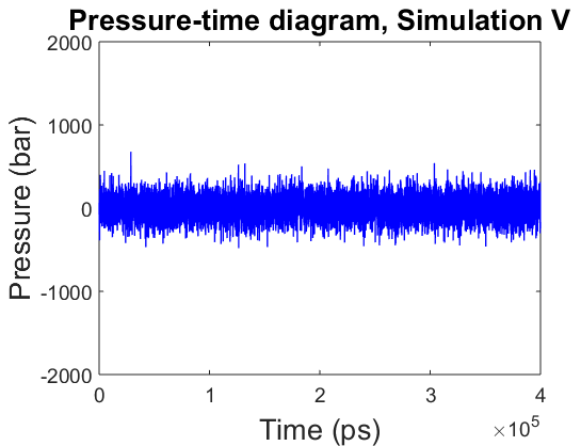
Η θερμοκρασία του συνόλου μεταβάλλεται γραμμικά, μέχρι που φτάνει στους 400K και σταθεροποιείται. Η ολική ενέργεια μεταβάλλεται αντίστοιχα, με τη δυναμική συνιστώσα να αυξάνεται ελαφρώς περισσότερο από την κινητική. Οι διακυμάνσεις Πίεσης είναι ακόμη πιο έντονες από εκείνες της προσομοίωσης **III** για λόγω της ακόμα μεγαλύτερης αύξησης θερμοκρασίας υπο σταθερό όγκο. $\overline{P}_4 = -12.31\text{bar}$.



Σχήμα 4.5.1: Ενέργεια της V

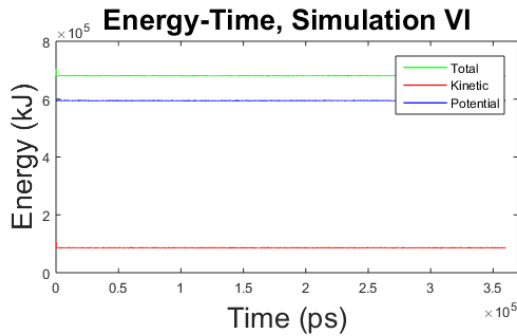


Σχήμα 4.5.2: Θερμοκρασία της V

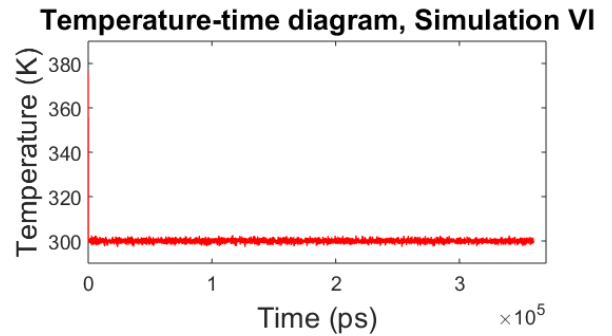


Σχήμα 4.5.3: Πίεση της V

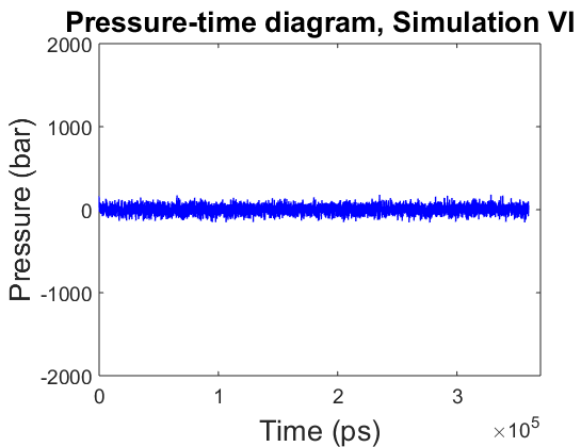
Η πίεση και η θερμοκρασία έχουν αισθητά μικρότερες διακυμάνσεις γύρω από τις επιβαλλόμενες τιμές. Η ολική ενέργεια του συστήματος μεταβάλλεται παράλληλα με την θερμοκρασία, με την δυναμική συνιστώσα να μεταβάλλεται διπλάσια από την κινητική. Οι διακυμάνσεις στον όγκο του κουτιού υπολογίστηκαν από τα τελευταία 201 στιγμιότυπα και είναι οι μικρότερες από τις NPT περιπτώσεις. $\Delta L_x = +0.00918\%$, $\Delta L_y = +0.00917\%$, $\Delta L_z = +0.00917\%$. $\bar{P}_5 = 2.33\text{bar}$.



Σχήμα 4.6.1: Ενέργεια της VI

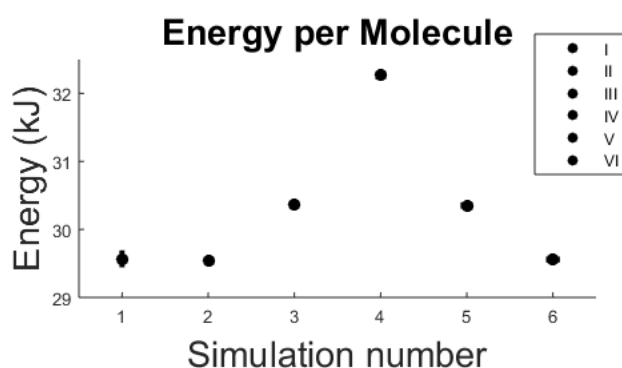


Σχήμα 4.6.2: Θερμοκρασία της VI



Σχήμα 4.6.3: Πίεση της VI

Όλα τα μεγέθη διατηρούνται γύρω από τις αρχικές τιμές. Οι διακυμάνσεις πίεσης και θερμοκρασίας είναι ελάχιστες. Οι διακυμάνσεις στον όγκο του κουτιού υπολογίστηκαν από τα τελευταία 101 στιγμιότυπα είναι μεγαλύτερες από τις υπόλοιπες NPT προσομοιώσεις. $\Delta L_x = +0.04877\%$, $\Delta L_y = +0.04879\%$, $\Delta L_z = +0.04873\%$. $\bar{P}_6 = 1.99\text{bar}$.



Σχήμα 4.7.0: ενέργεια ανά μόριο HBC ανά προσομοίωση

Στις προσομοιώσεις που επιβάλλεται θερμοκρασιακή ανόπτηση, η αύξηση της ολικής ενέργειας του συστήματος είναι αλληλένδετη με την ΔT και αυξάνεται γραμμικά με την θερμοκρασία. Δεν είναι πλήρως διακριτό στο αριστερό διάγραμμα διότι η τετμημένη δεν είναι η θερμοκρασία, αλλά ο αριθμός προσομοίωσης. Η επιμέρους αύξηση των επιπέδων κινητικής και δυναμικής ενέργειας υπολογίζονται πάνω στο μοντέλο που αναπτύχθηκε γύρω από την θερμοκρασία των 300K. Οι αποκλίσεις που θα είχε ένα μοντέλο αναπροσαρμοσμένο στην κάθε θερμοκρασία εικάζονται ότι θα ήταν μικρότερες αλλά και οι παρούσες είναι εντός επιτρεπτού σφάλματος. Σε περίπτω-

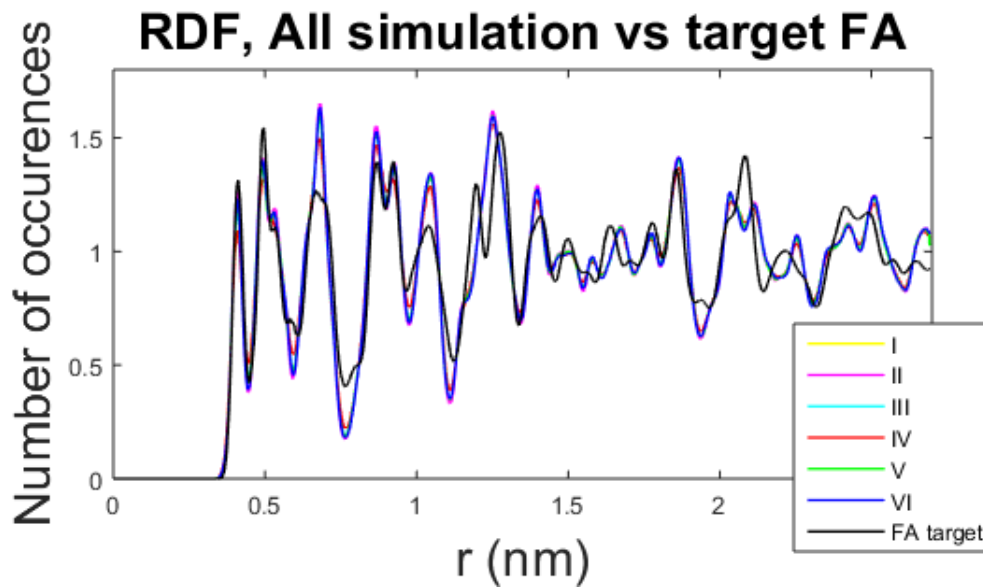
ση που το σύστημα ήταν κοντά σε κρίσιμο σημείο, τότε θα χρειαζόταν αναπροσαρμογή του μοντέλου για την καλύτερη περιγραφή της μετάπτωσης φάσης, και της μεταβολής της εσωτερικής ενέργειας που θα προκαλούσε η μετάπτωση αυτή.

4.2 Συνάρτηση Ακτινικής κατανομής

Η συνάρτηση ακτινικής κατανομής, rdf, τροφοδοτήθηκε από στιγμιότυπα που αντιστοιχούν στα τελευταία μέρη της τροχιάς της κάθε προσομοίωσης. Το πλήθος στιγμιότυπων F_i για κάθε προσομοίωση είχε ως $F_I = 400$, $F_{II} = 469$, $F_{III} = 200$, $F_{IV} = 201$, $F_V = 201$ και $F_{VI} = 100$. Υπολογίστηκαν σύμφωνα με την εξίσωση 1.8 του κεφαλαίου 1.3, με την καίρια διαφορά ότι οι υπολογισμοί γίνονται για υπεράτομα, έναντι ατομικών στοιχείων.

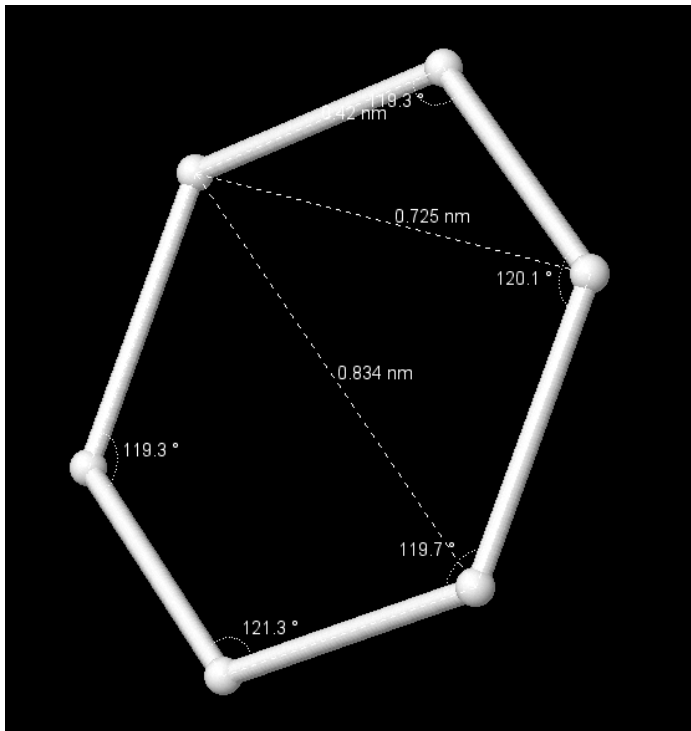
4.2.1 Ανάλυση Χαρακτηριστικών της πλήρως ατομιστικής rdf

Οι κορυφές της rdf αντιστοιχούν στη συχνότητα διαφόρων μοτίβο που εμφανίζονται στο κρυσταλλικό πλέγμα της ουσίας του HBC. Στα σχήματα 4.0.(1–12) που παρουσιάστηκαν στην αρχή του κεφαλαίου, ήταν διακριτό ένα μεγάλο πλήθος από επαναλαμβανόμενα δομοστοιχεία. Η πλήρως ατομιστική rdf (FA target) υπολογίστηκε από τον Δρ. Μεγαριώτη στην εργασία του επί των HBC, HBC-C12.⁴



Σχήμα 4.7.1: Συνάρτηση ακτινικής κατανομής, όλων των προσομοιώσεων και της πλήρως ατομιστικής

Για την παρακάτω ανάλυση της ατομιστικής και των αδροποιημένων rdf, είναι προτιμότεμη η ανασκόπηση των διαγραμμάτων ενδομοριακών κατανομών 4.(9–14).(1–3) στο υποκεφάλαιο 4.4, όπως και του πίνακα διαστάσεων μοναδιαίας κυψελίδας 4.1 στο υποκεφάλαιο 4.5. Οι καμπύλες των αδροποιημένων προσομοιώσεων, έχουν μεν παρεμφερή μορφή, αλλά σε τουλάχιστον μια περίπτωση, δεν αντιστοιχούν στα ίδια ζεύγη υπερατόμων, συγκεκριμένα για διάσταση a_0 της μοναδιαίας κυψελίδας.



Η εικόνα εξάχθηκε από ένα μόριο HBC της προσομοίωσης **I**. Σε αυτό το στιγμιότυπο του ενός μορίου, υπολογίζονται τα παρακάτω μεγέθη. Το μήκος δεσμού υπερatóμων υπολογίζεται ως $L = 0.42\text{nm}$. Η απόσταση κάθε δεύτερου ενδομοριακού γείτονα υπολογίζεται ως $L_2 = 0.725\text{nm}$ ενώ κάθε τρίτου ως $L_3 = 0.834\text{nm}$. Η γωνία δεσμού είναι γύρω από την τιμή 120° .

Σχήμα 4.7.2: Απεικόνιση μορίου HBC αποτελούμενο από υπεράτομα

- Η πρώτη κορυφή, σε ακτίνα $r \simeq 0.408\text{nm}$, αντιστοιχεί στο μήκος δεσμού μεταξύ των υπερatóμων (ενδομοριακό).
- Η δεύτερη κορυφή, για ακτίνα $r \simeq 0.494\text{nm}$, αντιστοιχεί στην απόσταση μεταξύ των πλησιέστερων υπερatóμων σε διαδοχικές 'εναντιομερείς' στοιβάδες HBC. Ενώ το ελαφρώς διακριτό επίπεδο, ακριβώς δεξιά της δεύτερης κορυφής για ακτίνα $r \simeq 0.529\text{nm}$, αντιστοιχεί στην διάσταση \mathbf{b}_0 του κρυσταλλικού πλέγματος.
- Η τρίτη κορυφή, για ακτίνα $r \simeq 0.677\text{nm}$, αντιστοιχεί στην απόσταση μεταξύ κάθε δεύτερου υπερatóμου, του ίδου δακτυλίου. Λόγω της γωνίας δεσμού γύρω στις 120° , η απόσταση υπολογίζεται περίπου $\sqrt{3}L_{bond} = 0.706\text{nm}$ (ενδομοριακή συνεισφορά). Έχει μεγαλύτερο ύψος στις αδροποιημένες καμπύλες λόγω ύπαρξης περισσότερων υπερatóμων διαφορετικών μορίων σε αντίστοιχες αποστάσεις.

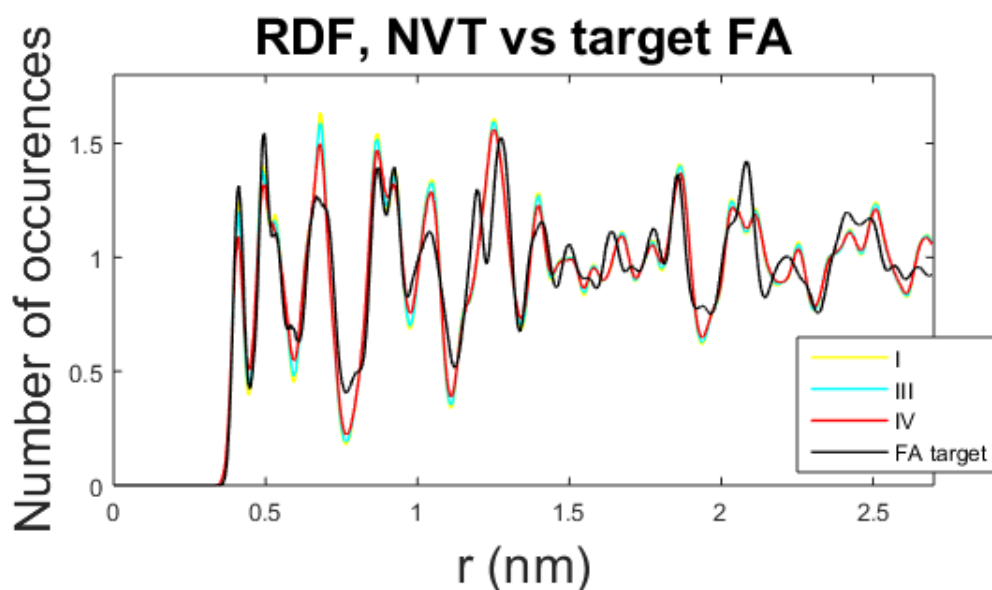
- Η τέταρτη και η πέμπτη κορυφή αντιστοιχούν σε αποστάσεις αντίστοιχες της δεύτερης κορυφής, αλλά όχι μεταξύ των πλησιέστερων υπερατόμων, μορίων H-BC διαδοχικών, 'εναντιομερών' στοιβάδων, αλλά των ενδιάμεσων υπερατόμων. Στην αρχή της τέταρτης κορυφής, συνυπολογίζεται και το ζεύγος μεταξύ αντιδιαμετρικών υπερατόμων, του ίδιου δακτυλίου, με την απόστασή του να είναι διπλάσια του μήκους δεσμού, $r \simeq 0.816nm$ (ενδομοριακή συνεισφορά).
- Η έκτη κορυφή, για ακτίνα $r \simeq 1.04nm$, αντιστοιχεί στην διπλάσια απόσταση του \mathbf{b}_0 . Επίσης αντιστοιχεί και σε αποστάσεις υπερατόμων μεταξύ διαδοχικών 'εναντιομερών' στοιβάδων. Η συνεισφορά των τελευταίων είναι μεγαλύτερη στην αδροποιημένη περίπτωση.
- Η όγδοη κορυφή, για ακτίνα $r \simeq 1.20nm$, αντιστοιχεί σε ένα φαινόμενο αντίστοιχο της δεύτερης, της τέταρτης και της πέμπτης, αλλά για τα πιο απομακρυσμένα υπεράτομα των δακτυλίων.
- Η όγδοη κορυφή, για ακτίνα $r \simeq 1.27nm$, αντιστοιχεί στην διάσταση \mathbf{c}_0 της μοναδιαίας κυψελίδας.
- Η δέκατη τρίτη κορυφή, για ακτίνα $r \simeq 1.84nm$, αντιστοιχεί στην διάσταση \mathbf{a}_0 της μοναδιαίας κυψελίδας. Στην περίπτωση της αδροποιημένης rdf, η διάσταση \mathbf{a}_0 αντιστοιχεί στην αμέσως προηγούμενη κορυφή.

Όλες οι ενδιάμεσες κορυφές αντιστοιχούν σε διάφορα γεωμετρικά μοτίβο που σχηματίζονται μεταξύ των υπερατόμων, με δυνατότητα υπολογισμού αυτών από διάφορες τριγωνομετρικές σειρές. Παρόλαυτα, η πολυπλοκότητα και δυσκολία αυξάνονται στην διάκριση μέσω πειραματικών δεδομένων, λόγω του εύρους τιμών που παρουσιάζονται στις αποστάσεις μεταξύ των υπερατόμων.

4.2.2 Ομαδοποίηση και ανάλυση των αδροποιημένων rdf

Ομαδοποιώντας όλες τις rdf των αδροποιημένων συνόλων και διαχωρίζοντάς αυτές από την πλήρως ατομιστική, παρατηρούνται τα παρακάτω. Όλες οι συναρτήσεις είχαν την ίδια μορφή, με τις αποστάσεις που αντιστοιχούν σε ύπαρξη ζεύγους να είναι παρόμοιες. Διαφορές παρατηρούνται μόνο στο ύψος της κάθε κορυφής. Οι αποκλίσεις της πλήρως ατομιστικής από τις αδροποιημένες, ποιοτικά παραμένουν ίδιες.

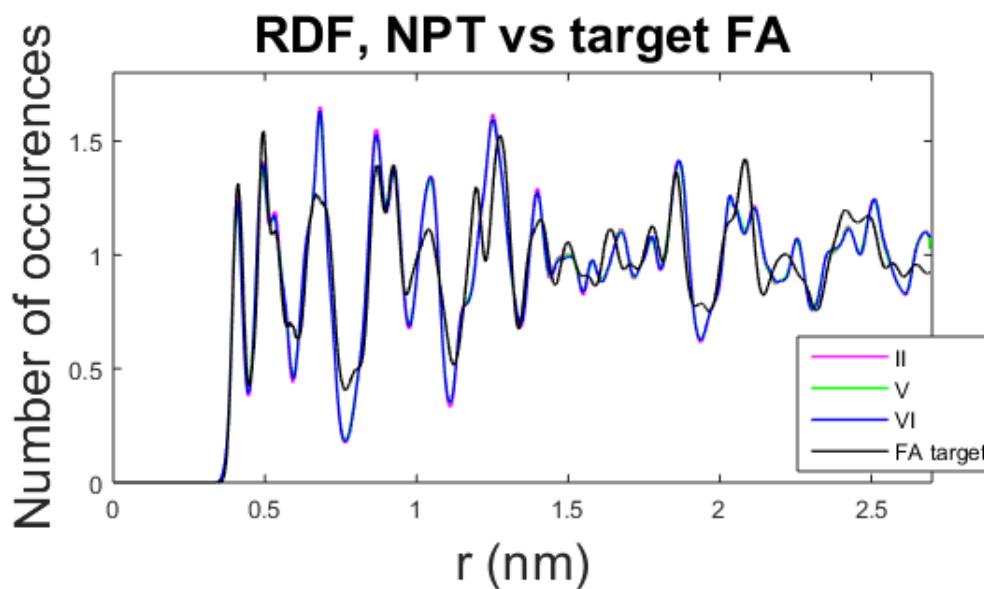
Στη περίπτωση της θερμοκρασιακής ανόπτωσης, ήταν αναμενόμενο να μεταβάλεται και η ακτίνα της κάθε κορυφής, πέρα από το ύψος της ³⁶, αλλά λόγω του κλειδώματος που προκαλεί η IBI στο πεδίο δυνάμεων και του μικρού θερμοκρασιακού εύρους της ανόπτωσης, αυτή μεταβολή δεν μπορεί να παρατηρηθεί. Για την παρατήρηση αυτού του φαινομένου, θα χρειαζόταν αναπροσαρμογή της IBI σε νέο ατομιστικό μοντέλο που είχε πραγματοποιηθεί σε νέα, αρκετά μεγαλύτερη θερμοκρασία. Παρακάτω απεικονίζονται οι συναρτήσεις των NVT και NPT ξεχωριστά, σε σχέση με την πλήρως ατομιστική.



Σχήμα 4.7.3: Συνάρτηση ακτινικής κατανομής, NVT προσομοιώσεων και της πλήρως ατομιστικής

Στις rdf των NVT παρατηρείται ότι όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία, τόσο χαμηλότερο είναι το ύψος της κάθε κορυφής, ενώ σε κάθε πηγάδι, τόσο μικρότερο το βάθος του.

Είναι επίσης εμφανές ότι κατά την θερμοκρασιακή ανόπτωση δεν μεταβάλεται η ακτίνα που αντιστοιχεί σε κάθε κορυφή.

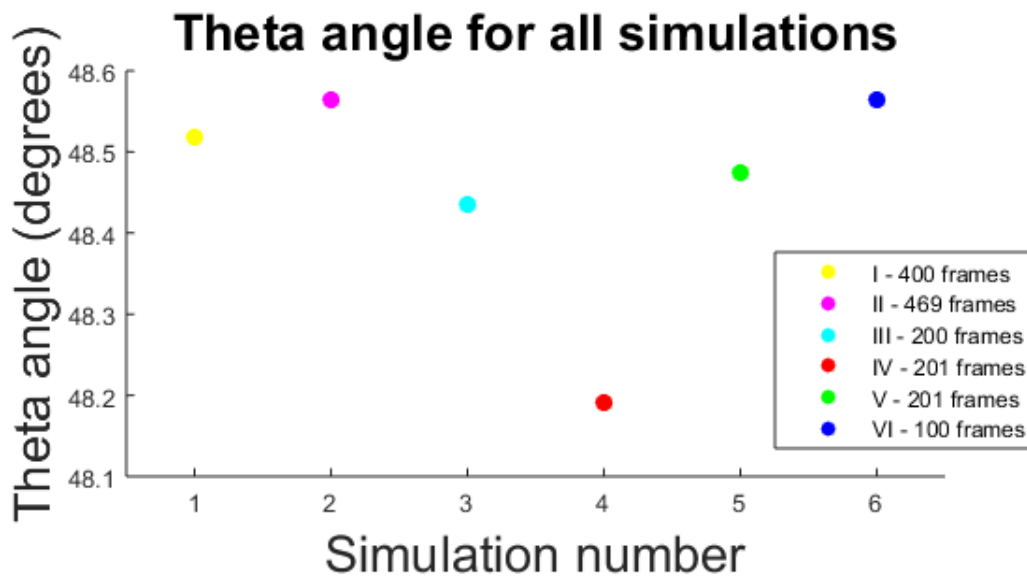


Σχήμα 4.7.4: Συνάρτηση ακτινικής κατανομής, NPT προσομοιώσεων και της πλήρως ατομιστικής

Στις rdf των NPT παρατηρείται ότι όλες τους συντηρούν την ίδια μορφή, ακόμα και στην V που έχει επιβληθεί θερμοκρασιακή ανόπτηση.

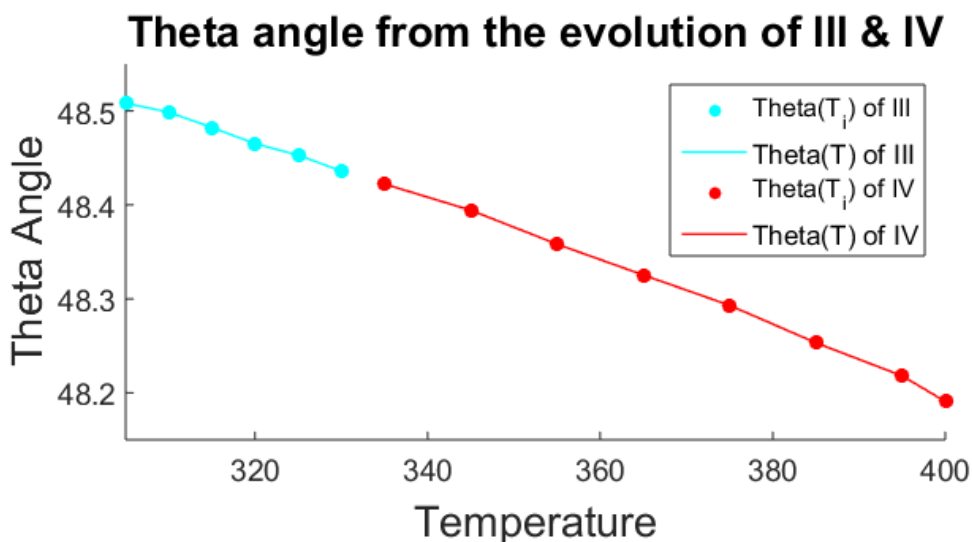
4.3 Γωνία Θ και Ιδιοτιμές του τανυστή Q

Όπως αναλύθηκε στο δεύτερο κεφάλαιο, η γωνία θ είναι το τόξο που διαγράφεται μεταξύ της διάστασης \mathbf{b}_0 της μοναδιαίας κυψελίδας του κύριου άξονα περιστροφής C_6 του κάθε HBC μορίου. Το πλήθος στιγμιστύπων από το οποίο υπολογίζεται η μέση γωνία θ είναι το ίδιο που τροφοδότησε τον υπολογισμό της rdf.



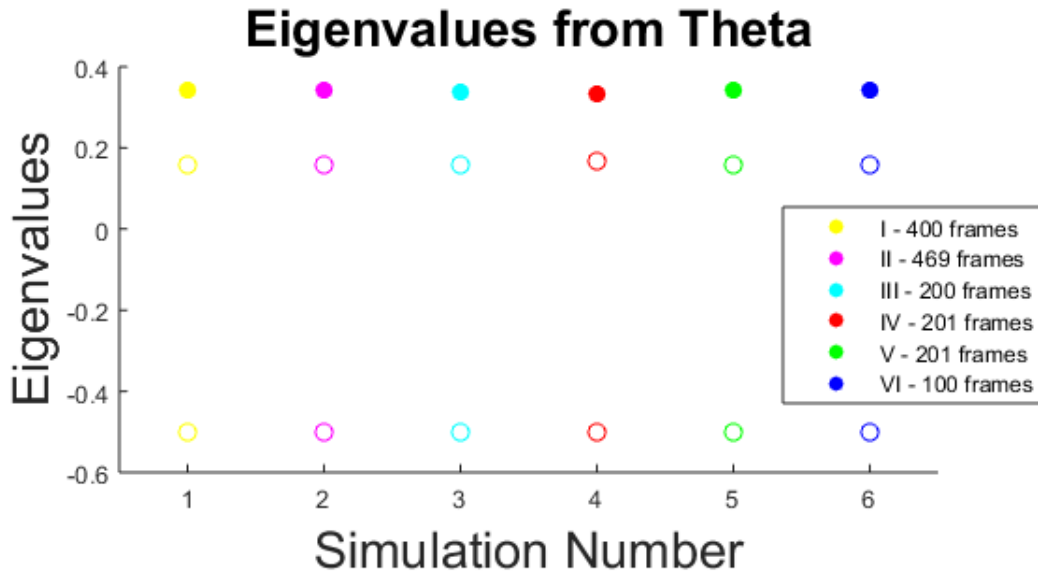
Σχήμα 4.8.1: Η γωνία θ για κάθε μία από τις προσομοιώσεις

Η γωνία θ φαίνεται να μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, τόσο στο NVT όσο, και λίγο λιγότερο, στις NPT. Από την σύγκριση της θ_{II} και της θ_{VI} , παρατηρείται ότι το μέγεθος του κουτιού δεν επηρεάζει την γωνία, παρόλη την μεταβολή της r_c . Είναι επίσης εμφανές ότι η μετατροπή από NVT σε NPT συνθήκες, προκαλεί αύξηση της θ .



Σχήμα 4.8.2: Εξέλιξη της γωνίας θ στις III, IV

Η μεταβολή της θ κατά την θερμοκρασιακή ανόπτηση σε NVT συνθήκες δείχνει ότι μειώνεται γραμμικά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτή η αύξηση δεν είναι πλήρως ρεαλιστική δεδομένου ότι παραμένει σταθερός ο όγκος του κουτιού.



Σχήμα 4.8.3: Ιδιοτιμές του τανυστή δευτέρας τάξης Q-tensor

Στο παραπάνω διάγραμμα, η γεμισμένη τελεία κάθε χρώματος αντιστοιχεί στην ιδιοτιμή $\lambda_2 = \frac{3 \cdot \sin^2(\theta) - 1}{2}$. Η ακριβώς από κάτω της άδεια τελεία αντιστοιχεί στην $\lambda_1 = \frac{3 \cdot \cos^2(\theta) - 1}{2}$ ενώ η αρνητικής τιμής άδεια τελεία αντιστοιχεί στην $\lambda_3 = -\frac{1}{2}$. Η κάθε ιδιοτιμή αντιστοιχεί στην ευθυγράμμιση με καθέναν από τους ορθούς άξονες.

- $\lambda_1 \rightarrow \overline{(0, 0, 1)}$ (διεύθυνση της διάστασης b_0)
- $\lambda_2 \rightarrow \overline{(\cot \phi, 1, 0)}$ (διεύθυνση του τανυστή Saure)
- $\lambda_3 \rightarrow \overline{(-\tan \phi, 1, 0)}$ (διεύθυνση μηδενικού προσανατολισμού)

Η γωνία ϕ δεν υπολογίζεται στην παρούσα εργασία, αλλά εμφανίζεται για λόγους αντίληψης των διανυσμάτων.

Η Herring-bone δόμηση του HBC έχει ως κύριο άξονα ευθυγράμμισης τον άξονα Z (ιδιοδιάνυσμα της ιδιοτιμής λ_1) για τιμές του $\theta \in [0, 45^\circ)$, με το ποσό ευθυγράμμιση να υπολογίζεται από την ιδιοτιμή λ_1 .

Για $\theta \in (45^\circ, 90^\circ]$ η ευθυγράμμιση είναι γύρω από τον άξονα $(\cot \phi, 1, 0)$, με το ποσό

ευθυγράμμισης να υπολογίζεται από την ιδιοτιμή λ_2 .

Από το διάγραμμα 4.8.3 φαίνεται ότι η ιδιοτιμή με το μεγαλύτερο μέτρο αντιστοιχεί στην λ_2 συνεπώς το HBC παρουσιάζει καλύτερη ευθυγράμμιση με τον άξονα της ιδιοτιμής $(\cos \phi, 1, 0)$ και ο παράγοντας τάξης Saure ταυτίζεται με την λ_2 . Το σύστημα του HBC έχει διαφορετικό μέτρο για όλες τις ιδιοτιμές σου, συνεπώς προσανατολίζεται γύρω από δύο άξονες συμμετρίας. Τα ιδιοδιανύσματα των λ_1, λ_2 .

Στην δημοσίευση των Δρ. Γρηγόριου Μεγαριώτη και Δρ. Ο. Γ. Ζιώγου επί του μορίου HBC,²⁴ η γωνία θ και οι ιδιοτιμές του ταυιστή \mathbf{Q} ήταν παρεμφερής με αυτές τις εργασίας. Μελέτησαν το σύστημα σε συνθήκες $T = 300\text{K}$ και $P = 1\text{bar}$ στο NPT στατιστικό σύνολο. Οι θεωρητικοί υπολογισμοί που παρουσιάζονται πραγματοποιήθηκαν βάση της εξίσωσης (2.10). Οι πειραματικοί υπολογισμοί της γωνίας θ υπολογίστηκαν από τον Goddard.

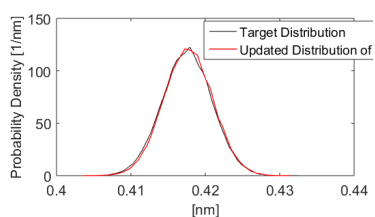
	$\theta(^{\circ})$	λ_1	λ_2	λ_3
Exp	48.0	0.172	0.328	-0.5
FA	49.65	0.130	0.370	-0.5
CG	48.52	0.158	0.342	-0.5

Πίνακας 4.1:^{24,37} Τιμές της γωνίας θ και των ιδιοτιμών λ_i από πειράματα, πλήρως ατομιστικές και αδροποιημένες προσομοιώσεις.

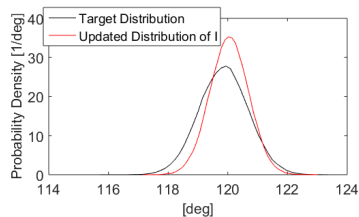
4.4 Ενδομοριακές κατανομές του HBC

Παρακάτω, παρατίθενται τα διαγράμματα ενδομοριακών κατανομών του μορίου HBC μεταξύ των υπερatóμων AR-1. Αυτά υπολογίζονται από τη συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας για να μεγέθη μήκους δεσμού $L_i : AR1 - AR1$, γωνίας δεσμού $Angle_i : AR1 - AR1$ και γωνίας διέδρου $Adihedral_i : AR1 - AR1$.

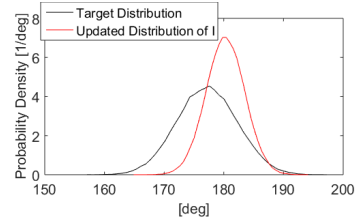
Όλες οι κατανομές συγκρίνονται με τις προκύπτων από τις πλήρως ατομιστικές προσομοιώσεις, που διεξάχθηκαν στους 300K και πίεση 1 bar.



Σχήμα 4.9.1: Μήκος δεσμού

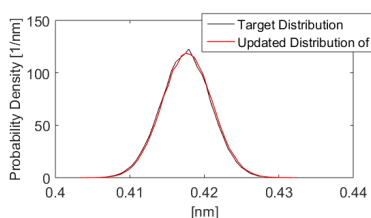


Σχήμα 4.9.2: Γωνία δεσμού

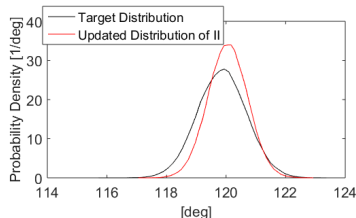


Σχήμα 4.9.3: Γωνία διέδρου

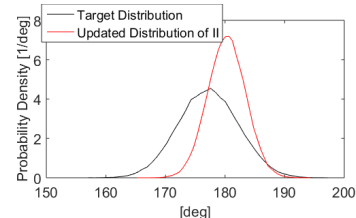
Στην πρώτη ομάδα διαγραμμάτων, το μήκος δεσμού ταυτίζεται και στις δύο κατανομές, ενώ η επικρατούσα τιμή και κατανομή των τιμών γωνίας δεσμού και γωνίας διέδρου είναι μετατοπισμένες προς μεγαλύτερες τιμές γωνίας.



Σχήμα 4.10.1: Μήκος δεσμού

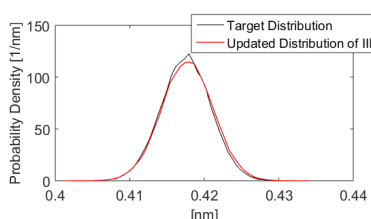


Σχήμα 4.10.2: Γωνία δεσμού

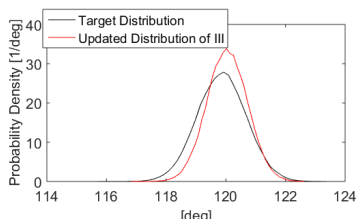


Σχήμα 4.10.3: Γωνία διέδρου

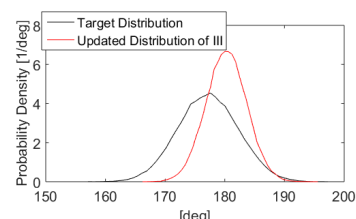
Στην δεύτερη ομάδα, το μήκος δεσμού ταυτίζεται και στις δύο κατανομές. Η γωνία δεσμού συμπίπτει καλύτερα από την NVT περίπτωση, παρ' όλα αυτά η επικρατούσα τιμή και κατανομή των τιμών γωνίας δεσμού και γωνίας διέδρου είναι πάλι μετατοπισμένες προς μεγαλύτερες τιμές γωνίας. Η κορυφή της γωνίας διέδρου έχει ελαφρά μικρότερο πάχος και αντίστοιχα ελάχιστα μεγαλύτερο ύψος.



Σχήμα 4.11.1: Μήκος δεσμού

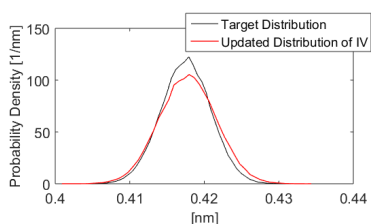


Σχήμα 4.11.2: Γωνία δεσμού

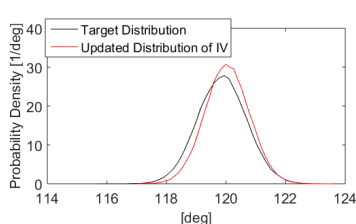


Σχήμα 4.11.3: Γωνία διέδρου

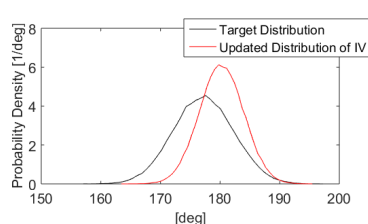
Στην τρίτη ομάδα, κατά την πρώτη θερμοκρασιακή ανόπτηση στους 330K, φαίνεται ότι πλαταίνουν όλες οι κατανομές, με το μήκος δεσμού να αποκλίνει, ενώ οι κατανομές γωνίας προσεγγίζουν καλύτερα την στοχευόμενη, αν και δεν αντιστοιχούν στις ίδιες συνθήκες ώστε να θεωρηθεί κατάλληλο μέτρο σύγκρισης.



Σχήμα 4.12.1: Μήκος δεσμού

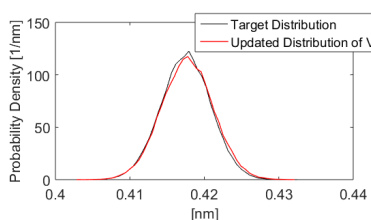


Σχήμα 4.12.2: Γωνία δεσμού

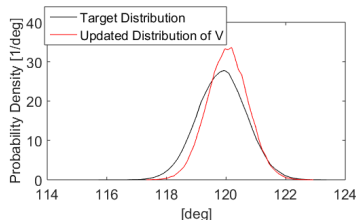


Σχήμα 4.12.3: Γωνία διέδρου

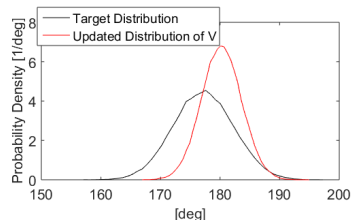
Στην τέταρτη ομάδα, η μεγαλύτερη θερμοκρασιακή ανόπτηση έχει ποιοτικά παρόμοια επίδραση με την πρώτη ανόπτηση της **III**, αλλά είναι εντονότερη σε κλίμακα. Η κατανομή γωνίας διέδρου έχει οξυνθεί έντονα γύρω από τις 180°. Επίσης συγκρίνεται με κατανομή που διεξάγη σε διαφορετικές συνθήκες.



Σχήμα 4.13.1: Μήκος δεσμού

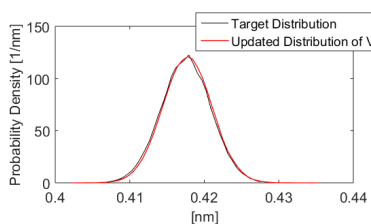


Σχήμα 4.13.2: Γωνία δεσμού

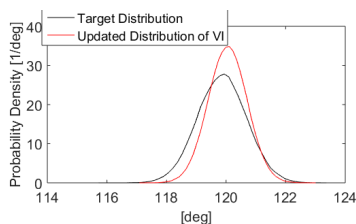


Σχήμα 4.13.3: Γωνία διέδρου

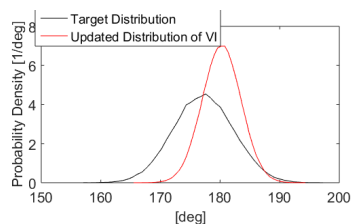
Στην πέμπτη ομάδα, η θερμοκρασιακή ανόπτηση στους 330K υπό NPT συνθήκες δείχνει να έχει επίδραση αντίστοιχη της **III** στις ενδομοριακές κατανομές. Οι NPT συνθήκες δείχνουν να οξύνουν την κορυφή των κατανομών γωνίας γύρω από τις τιμές 120° και 180°.



Σχήμα 4.14.1: Μήκος δεσμού



Σχήμα 4.14.2: Γωνία δεσμού



Σχήμα 4.14.3: Γωνία διέδρου

Στην έκτη ομάδα, η αύξηση των διαστάσεων του κουτιού και την ακτίνας αποκοπής r_c , υπό NPT συνθήκες, φαίνεται ότι δίνει ενδομοριακές κατανομές παρεμφερείς των **I** και **II**, με ελαφρώς πιο αιχμηρές κορυφές στο διάγραμμα γωνίας δεσμού.

Οι ενδομοριακές κατανομές των προσομοιώσεων σε εξωτερικές συνθήκες διαφορετικές των πρότυπων ατομιστικών δείχνουν να τείνουν να ελαχιστοποιήσουν την εσωτερική ενέργεια που προέρχεται από ενδομοριακές συνεισφορές. Κατά την μετατροπή από NVT σε NPT συνθήκες, παρατηρείται όξυνση των κορυφών. Αυτή υποδηλώνει ότι το πλήθος υπερατόμων που απέκλινε από τις 120° , 180° για τις γωνίες δεσμού και γωνίες διέδρου αντίστοιχα μίκραινε. Στο αδροποιημένο μοντέλο, η δομή των υπερατόμων σε κάθε μόριο του HBC έχει πλήρως επίπεδη μορφή, εξού και οι επικρατούσες τιμές στις γωνίες 180° και 120°

Από τις στοχευόμενες, πλήρως ατομιστικές, ενδομοριακές κατανομές, συμπεραίνουμε ότι τα μόρια HBC δεν είναι πλήρως επίπεδα, καθώς η γωνία διέδρου και η γωνία δεσμού είναι ελάχιστα μικρότερες από τις 180° και τις 120° αντίστοιχα. Στην ατομιστική αναπαράσταση διακρίνεται ότι η πραγματική μορφή του HBC αποκλίνει ελάχιστα από την επιπεδότητα. Λόγω αυτού χαρακτηρίζεται από πράξεις συμμετρίας $E, i, C_3, 3C_2, 3\sigma_n$, δηλαδή χάνει επίπεδο αντανάκλασης σ_h που είναι κάθετο στον κύριο άξονα περιστροφής C_3 . Συνεπώς η πραγματική συμμετρία ομάδας του είναι η D_{3d} . Παρ' όλα αυτά, είναι τόσο μικρή η απόκλιση από την επιπεδότητα όπου η D_{6h} αποτελεί αποδεκτή προσέγγιση.

Για την καλύτερη προσέγγιση των αποτελεσμάτων πλήρως ατομιστικών προσομοιώσεων χρειάζεται παραμετρική ανάλυση επί των τιμών του πινάκων (1.1–3) που αντιστοιχούν στην εξίσωση (1.19). Συγκεκριμένα, μείωση των γωνιών ισορροπίας θ_0 και ϕ_0 και μερική μείωση των σταθερών ταλάντωσης $K_{\text{angle}}^{(IBI)}$ και $K_{\text{dihedral}}^{(IBI)}$. Έτσι θα μετατοπιστούν προς τα αριστερά οι επικρατούσες τιμές αυτών των γωνιών και θα πλατύνει το πηγάδι δυναμικού των ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων γωνίας δεσμού και διέδρου από την κάθε δράση, αντίστοιχα.

4.5 Διαστάσεις μοναδιαίας κυψελίδας και Πυκνότητα του HBC

Για την εύρεση της μέσης πυκνότητας της κάθε προσομοίωσης, αναπτύχθηκε κώδικας Fortran που βρίσκει τις μέσες διαστάσεις μοναδιαίας κυψελίδας \mathbf{a}_0 , \mathbf{b}_0 και \mathbf{c}_0 , καθώς και τις διαμεταξύ τους γωνίες για ένα δεδομένο εύρος χρονικών στιγμιστύπων. Αυτές

οι αρχικές τιμές διαστάσεων χρησιμοποιούνται σαν γνώμονας για την εύρεση κάθε επόμενου κεντρου μάζας μορίου του συνόλου, διορθώνοντας το βήμα αναζήτησης με την προσθήκη νέων δεδομένων. Οι μέσες ποσότητες υπολογίστηκαν από όλο τον όγκο του κουτιού προσομοίωσης, με τον κώδικα να είναι αρκετά ευέλικτος ώστε να εμπεριέχει σχεδόν όλα τα σημεία κέντρου μάζας της κάθε δομής HBC. Στην συνέχεια, μέσω Matlab, υπολογίστηκαν οι μέσες τιμές και τυπικές αποκλίσεις αυτών για όλα τα στιγμιότυπα, που λήφθηκαν από τελευταία μέρη των τροχιών της κάθε προσομοίωσης. Το αρχικό βήμα για την εύρεση των διαστάσεων λήφθηκε από την δημοσίευση των Δρ. Μεγαριώτη και Δρ. Ζιώγου^{24,35}, πάνω σε πλήρως ατομιστική προσομοίωση μορίων HBC. Η εργασία τους βασίστηκε σε πειραματικά δεδομένα του Goddard για την ουσία HBC^{24,35,37}, όπου, μέσω περίθλασης ακτίνων X, υπολογίστηκαν οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας του HBC σε κρυσταλλική φάση.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα διαστάσεων μοναδιαίας κυψελίδας της εργασίας τους, όπως και αυτά του Goddard. Η πυκνότητα του χημικού είδους υπολογίστηκε από τον τύπο **2.4**.

	$a_0(nm)$	$b_0(nm)$	$c_0(nm)$	$\widehat{\beta}_0(^{\circ})$	$\theta(^{\circ})$	$V_0(nm^3)$	Density (kg/m ³)
FA	1.8431	0.5119	1.2929	112.60	47.4	1.1261	1,541.1
Exp	1.8431	0.5119	1.2929	112.57	48.0	1.1264	1,540.8

Πίνακας 4.2:^{4,37} Τιμές μεγεθών μοναδιαίας κυψελίδας του HBC. Πλήρως ατομιστικών Προσομοιώσεων και Πειραματικών Μετρήσεων.

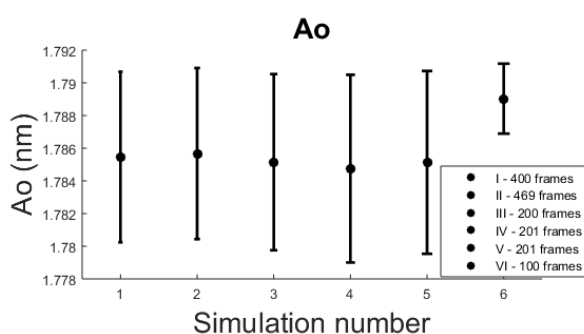
Να σημειωθεί ότι καθόλη την μελέτη, η πυκνότητα του χημικού είδους δεν αντιστοιχεί σε ρεαλιστική πυκνότητα, αλλά στην πυκνότητα ενός ιδανικού κρυστάλλου. Ο υπολογισμός της πυκνότητας ενός κρυσταλλικού χημικού είδους μέσω των διαστάσεων της μοναδιαίας κυψελίδας του δεν συνυπολογίζει τυχόν ατέλειες που πάντα υπάρχουν σε μια πραγματική μακροσκοπική διάταξη ατόμων.

Στην έρευνά των Δρ. Γρηγόριου Μεγαριώτη και Δρ. Ο. Γ. Ζιώγου θεωρήθηκε ότι η μοναδιαία κυψελίδα του HBC είναι μονοκλινής. Στα αποτελέσματα των αδροποιημένων προσομοιώσεων υπολογίστηκε ότι η μοναδιαία κυψελίδα του HBC αποκλίνει ελαφρώς από την μονοκλινή, καθώς το επίπεδο που χαράζουν οι (c_0, a_0) δεν είναι κάθετο στο διάνυσμα b_0 αλλά αποκλίνει κατά περίπου 2° , όπως φαίνεται στο σχήμα **4.16.2**.

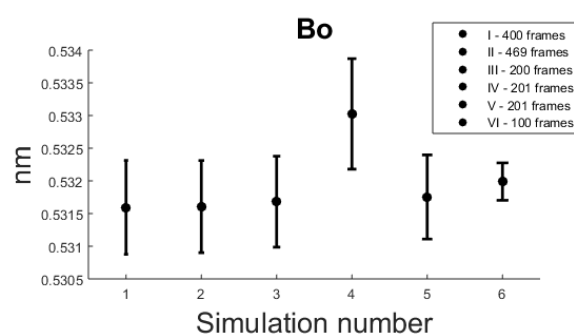
Οι υπόλοιπες μέσες διαστάσεις αποκλίνουν επίσης κατά λίγο, με τα μεγέθη a_{0i} , b_{0i} , c_{0i} , $\widehat{\beta}_{0i}$, $(a_{0i} \times c_{0i})$, b_{0i} και $Density_i$ των διεξαχθέν προσομοιώσεων να παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα, μαζί με τις αντίστοιχες μέσες τυπικές αποκλίσεις.

	$a_0(nm)$	$b_0(nm)$	$c_0(nm)$	$\hat{\beta}_0(^{\circ})$	$(\widehat{a_0 \times c_0}), b_0(^{\circ})$	Density (kg/m^3)
I	1.7855	0.5316	1.3008	111.6629	1.6583	1513.2
σ_I	0.0052	$7.1758 \cdot 10^{-4}$	0.0014	0.4177	0.2542	3.1894
II	1.7857	0.5316	1.3015	111.6687	1.6201	1513.7
σ_{II}	0.0052	$7.0550 \cdot 10^{-4}$	0.0015	0.4182	0.2427	2.9125
III	1.7851	0.5317	1.3001	111.6276	1.7051	1512.8
σ_{III}	0.0054	$6.9572 \cdot 10^{-4}$	0.0014	0.4330	0.2377	3.0213
IV	1.7847	0.5330	1.2983	111.5515	1.7956	1510.6
σ_{IV}	0.0057	$8.4490 \cdot 10^{-4}$	0.0016	0.4564	0.2815	1.1266
V	1.7851	0.5318	1.3006	111.6060	1.6778	1512.3
σ_V	0.0056	$6.4327 \cdot 10^{-4}$	0.0014	0.4480	0.2568	3.1568
VI	1.7890	0.5320	1.3011	111.8625	1.4931	1511.6
σ_{VI}	0.0021	$2.8671 \cdot 10^{-4}$	$4.35 \cdot 10^{-4}$	0.1706	0.2009	2.9452

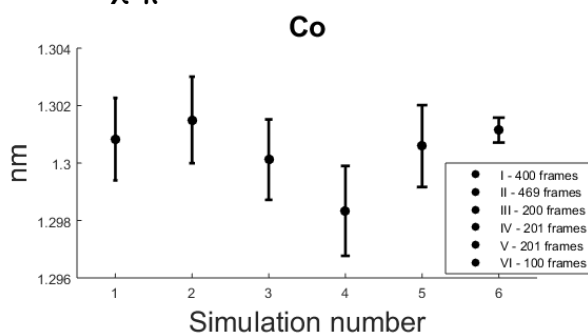
Πίνακας 4.3: Τιμές μεγεθών μοναδιαίας κυψελίδας του HBC. Αποτελέσματα Αδροποιημένων Προσομοιώσεων.



Σχήμα 4.15.1: Διαστάσεις A_0

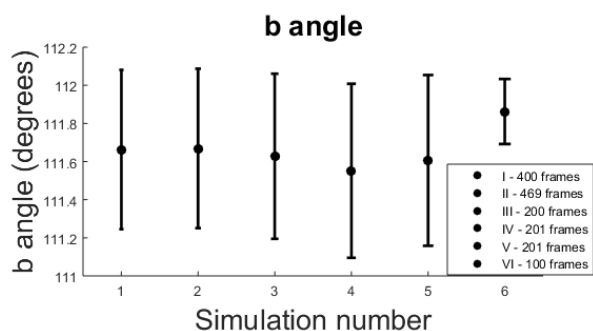


Σχήμα 4.15.2: Διαστάσεις B_0

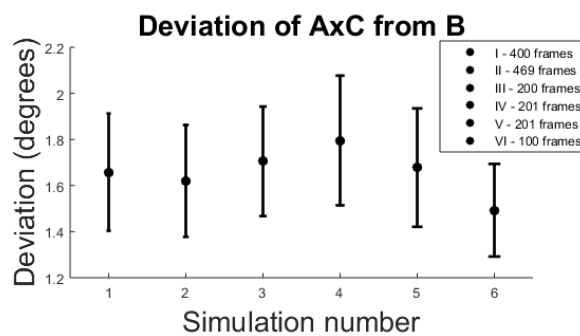


Σχήμα 4.15.3: Διαστάσεις C_0

Τα μέσα μεγέθη b_{0i} είναι έως και $0.025nm$ μεγαλύτερο, c_{0i} έως και $0.008nm$ μεγαλύτερο, ενώ το a_{0i} έως και $0.07nm$ μικρότερο.

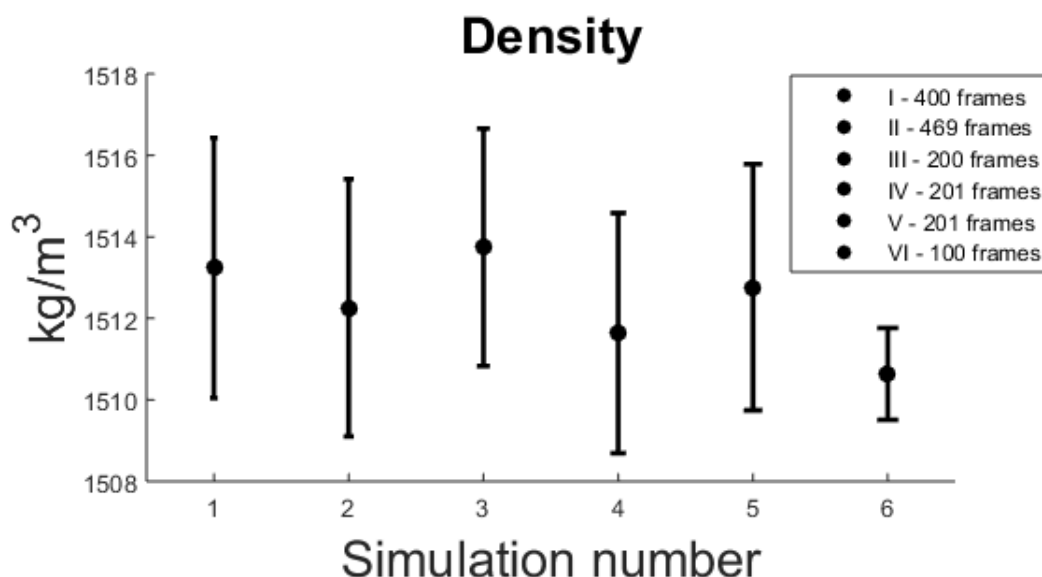


Σχήμα 4.16.1: Γωνία β



Σχήμα 4.16.2: Απόκλιση του $\bar{A} \times \bar{\Gamma}$ με το B

Η γωνία $\widehat{\beta}_{0i}$ είναι έως και 1^0 μικρότερη της πλήρως ατομιστικής, ενώ, όπως προαναφέρθηκε, η απόκλιση του διανύσματος του επιπέδου των (c_0, a_0) από το διάνυσμα b_0 είναι περίπου 1.65^0



Σχήμα 4.17: Πυκνότητα του HBC.

Η μέση πυκνότητα του HBC υπολογίζεται ελαφρώς μικρότερη (περίπου -1.85%) από την ατομιστική, η οποία σχεδόν ταυτίζεται της πειραματικής, κυρίως λόγω της διαφοράς γωνιών, παρόλο που η διάσταση a_{0i} υπολογίστηκε ελαφρώς μικρότερη.

Ως προς την ανάλυση πυκνοτήτων μεταξύ των προσομοιώσεων, συγκρίνοντας τα μεγέθη από τις I και II, οι προσομοιώσεις στο NPT στατιστικό σύνολο της II μειώνουν την πυκνότητα του χημικού είδους λόγω αύξησης του όγκου. Οι έντονες

διακυμάνσεις πίεσης της **I** (διάγραμμα 4.1.3) αντιστοιχούν σε τάση του συνόλου να αυξήσει τον όγκο του, φαινόμενο που περιορίζεται από το NPT σύνολο.

Αντίστοιχα οι **III** και **IV** που παρουσιάζουν έντονες διακυμάνσεις στις πιέσεις τους. Πιθανότατα να παρουσίαζαν χαμηλότερες πυκνότητες αν από τα τελευταία στιγμιότυπα τους ξεκινούσε νέα σειρά προσομοιώσεων σε NPT συνθήκες. Για την **III** αυτή η υπόθεση επιβεβαιώνεται καθώς η πυκνότητα της **V**, που τρέχει στις ίδιες ίδιες συνθήκες υπό τους περιορισμούς του NPT συνόλου, είναι ελαφρώς μικρότερη.

Συγκρίνοντας τις πυκνότητες των **II** και **VI**, μπορούμε να αποφανθούμε και από άλλη σκοπιά πλην της rdf για την αναπαραγωγικότητα αποτελεσμάτων του μοντέλου. Οι εξωτερικές συνθήκες Πίεσης–Θερμοκρασίας όπως και το στατιστικό σύνολο (NPT) είναι όμοια. Οι διαφορές των δύο προσομοιώσεων έγκεινται στο οκταπλάσιο μέγεθος συστήματος, όπως και στην αύξηση της ακτίνας αποκοπής του πεδίου δυνάμεων της **V**. Όπως είναι αναμενόμενο, η αύξηση της ακτίνας αποκοπής αυξάνει τις ελκτικές αλληλεπιδράσεις του συνόλου. Κατα συνέπεια τα υπεράτομα ισορροπούν σε καταστάσεις ελαφρώς μεγαλύτερης εγγύτητας, προκαλώντας αύξηση της πυκνότητας. Παρόλαυτα, οι διαφορές τους στις μέσες τιμές πυκνότητας είναι ελάχιστες.

4.6 Ανάλυση Μοντέλων της IBI

Το προκύπτον μοντέλο της IBI δίνει αποτελέσματα παρεμφερή με τα αντίστοιχα πλήρως ατομιστικά. Η αύξηση του κουτιού προσομοίωσης και της ακτίνας αποκοπής στην **VI** έδωσε ίδια αποτελέσματα με εκείνα της **II** και της **I**. Συνεπώς το μοντέλο θεωρήθηκε εσωτερικά συνεπές για κάθε μέγεθος συστήματος λόγω της αναπαραγωγικότητας των αποτελεσμάτων.

Όπως ήταν αναμενόμενο, η μεταβολή της θερμοκρασίας δεν επέφερε ιδιαίτερα αισθητές μεταβολές σε οποιοδήποτε μέγεθος σχετιζόμενο με τη δομή. Από την μελέτη της rdf σε τήγματα³⁶ και κρυστάλλους³⁸ παρατηρείται ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας, το ύψος της κάθε κορυφής μειώνεται, ενώ το πλάτος της αυξάνεται. Αυτή η μεταβολή έγκειται στο γεγονός ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας, τα άτομα ανακατανέμονται σε μεγαλύτερο εύρος αποστάσεων λόγω της αυξημένης κινητικότητας τους. Επίσης, αναλόγως το σύστημα, η απόσταση της κάθε κορυφής, μετατοπίζεται με την θερμοκρασία, θετικά ή αρνητικά.

Στο σύνολο που μελετήθηκε, παρατηρήθηκε μόνο η πρώτη μεταβολή στις περίπτωση των προσομοιώσεων NPT. Αυτό μπορεί να αιτιολογηθεί από 2 παράγοντες.

- Ένα απόλυτο αδροποιημένο μοντέλο, στην καλύτερη των περιπτώσεων, είναι ικανό να αναπαράγει τα αποτελέσματα του πλήρως ατομιστικού μοντέλου στο οποίο βασίστηκε. Το πλήρως ατομιστικό μοντέλο περιγράφει του σύστημα του HBC αναλύθηκε σε συνθήκες $T = 300\text{K}$ και $P = 1\text{bar}$, ώστε να αναπαράγει τα

κρυσταλλικά δεδομένα του Goddard. Κατά την αδροποίηση, το κλείδωμα της δυναμικής ενέργειας μέσου πεδίου αντιστοιχεί στις προαναφερθέν συνθήκες. Στος εύρος +100K που μελετάμε κατά την ανόπτηση, δεν πραγματοποιείται κάποια αλλαγή φάσης που να επηρεάζει έντονα τις ενδομοριακές και διαμοριακές αλληλεπιδράσεις των μορίων.

Παρόλα αυτά, από πλευρά κβαντομηχανικής, η μεταβολή θερμοκρασίας ενός συστήματος πραγματοποιείται με την απόδοση θερμότητας, η οποία με την σειρά της επηρεάζει την κατανομή πιθανοτήτων στις μικροκαταστάσεις του. Επίσης, η απόδοση έργου, υπο την μορφή μεταβολής όγκου, επηρεάζει την ενέργεια των μικροκαταστάσεων του συστήματος. Στο προκείμενο μοντέλο, η πρώτη θα μπορούσε να παρατηρηθεί στο σύστημα, ενώ η δεύτερη, ιδανικά απαιτεί σίγουρα την αναπροσαρμογή και του ατομιστικού μοντέλου. Είχα διεξάγει και προσομοιώσεις στο NPT στατιστικό σύνολο, αλλά δεν είμαι σίγουρος για την αξιοπιστία τους. Οι μεταβολές εκτατικών μεγεθών στο συγκεκριμένο σύστημα είναι ελάχιστες, άρα τα παραπάνω σχόλια, εν προκειμένω, περιτά. Παρόλα αυτά, σε περίπτωση που γινόταν μελέτη συστήματος σε σχετικά τεράστιο εύρος συνθηκών, η ανάπτυξη πολλών μοντέλων θα ήταν απαραίτητη.

- Ακόμα και αν είχαν αναπροσαρμοστεί τα μοντέλα ενέργειας μέσου πεδίου από νέες IBI, οι μεταβολές των αποτελεσμάτων στο εύρος 100K είναι τόσο μικρές που θα μπορούσαν να συμπεριληφθούν στο πλαίσιο του σφάλματος μετρήσεων, για την περίπτωση των διαστάσεων της μοναδιαίας κυψελίδας και πυκνότητας και των rdf.

Για μια πιο τεκμηριωμένη άποψη για την ρεαλιστικότητα του μοντέλου, απαιτείται αναπροσαρμογή της IBI σε νέες συνθήκες (400) και τρέξιμο προσομοιώσεων σε αυτές.

Για τις αδροποιημένες προσομοιώσεις που τρέχθηκαν στις συνθήκες της πλήρως ατομιστικής, υπάρχει ένας ακόμα λόγος που δεν ταυτίζονται τα αποτελέσματα. Έγγεται στην απόδειξη του Soper. Κάθε rdf αντιστοιχεί σε μόνο ένα πεδίο δυνάμεων. Η προσέγγιση της κατανομής γίνεται με ένα αποδεκτό σφάλμα, μεταφέροντας το σφάλμα στο αντίστοιχο πεδίο δυνάμεων. Στην περίπτωσή μας, η προσέγγιση ήταν τέτοια ώστε η μορφή της rdf να ήταν μεν αποδεκτή, χωρίς να αντιστοιχούν όλες κορυφές αυτής στην πλήρως ατομιστική κατανομή. Η διάσταση a_0 της μοναδιαίας κυψελίδας τοποθετείται στα $1.78nm$ στην αδροποιημένη μορφή, ενώ στην πλήρως ατομιστική στα $1.84nm$. Στις rdf και για τις δύο αυτές τετμημένες, υπάρχουν οι αντίστοιχες κορυφές στα διαγράμματα αποτελεσμάτων των αδροποιημένων μοντέλων, αλλά η αντιστοίχιση αυτών έρχεται από διαφορετικά ζεύγη υπερατόμων. Μικροί παράγοντες, όπως η απόκλιση από την μονοκλινή κρυσταλλική κυψελίδα και η μικρή μεταβολή της γωνίας Θ , επιτρέπουν διαμόρφωση υπερατόμων που αποδίδει αποτελέσματα με παρεμφερείς rdf.

Κεφάλαιο 5

Καταληκτικά Σχόλια

Τα αδροποιημένα μοντέλα δημιουργήθηκαν για την απόδοση δομικών χαρακτηριστικών ουσιών σε μικρότερους χρόνους από τα πλήρως ατομιστικά. Δεν είναι ικανά να αποδώσουν άλλες ιδιότητες πέρα από δομικές και μηχανικές. Οι μέθοδοι αδροποίησης αποτελούν ένα αναπτυσσόμενο κλάδο που προσελκύει ερευνητικό ενδιαφέρον. Η ανάπτυξη ενός συντηρητικού, ως προς την ενέργεια του συστήματος, πεδίου δυνάμεων αποτελεί την κύρια δυσκολία και στόχο.

Όπως προαναλύθηκε, τα σύγχρονα μοντέλα αδροποιημένου πεδίου δυνάμεων εξάγονται κυρίως από αριθμητικές μεθόδους. Οι IBI και FM αποτελούν από κάτω προς τα άνω προσεγγίσεις, αντλώντας δεδομένα από πλήρως ατομιστικές προσομοιώσεις και επιδιώκοντας την αναπαραγωγή των αντίστοιχων μεγεθών στα αδροποιημένα μοντέλα.

Από την άλλη, το MARTINI αποτελεί 'από άνω προς τα κάτω' μεθόδων. Κατά συνέπεια, είναι πιο απτό για παραμετρική ανάλυση των σταθερών που καθορίζουν τις ενδομοριακές και διαμοριακές αλληλεπιδράσεις των υπερατόμων. Η ένταξη της άλγεβρας στον κλάδο έχει επιτεύξει την αδροποιημένη χαρτογράφηση ουσιών, με την αδροποίηση του πεδίου δυνάμεων να είναι υπό ανάπτυξη. Παρ' όλα αυτά, ο τομέας της συμπλεκτικής άλγεβρας έχει αποδώσει ορόσημα για αδροποιημένα πεδία δυνάμεων. Στη βιβλιογραφία που μελετήθηκε, οι προσεγγίσεις του δυναμικού παράγοντα δεν είναι καθαρά αλγεβρικές, εντάσσοντας αναλυτικές μεθόδους σε πιο τελικά στάδια.

Όλα τα αδροποιημένα μοντέλα, δεν έχουν την δυνατότητα παραμετρικής ανάλυσης ως προς εξωτερικές συνθήκες, πίεσης και θερμοκρασίας, κυρίως λόγω της εξάρτησής τους από τις συνθήκες των πλήρως ατομιστικών προτύπων (από κάτω προς τα άνω προσέγγιση) ή πειραματικών μετρήσεων (από άνω προς τα κάτω προσέγγιση).

5.1 IBI και FM

Οι δύο αυτές μέθοδοι απαιτούν σχολαστική μελέτη και κατανόηση των παραγόντων που συνεισφέρουν στην εσωτερική ενέργεια των πλήρως ατομιστικών προτύπων.

Η IBI δύναται να αναπαράγει σε ακριβέστερο βαθμό συστήματα, με μειονέκτημα την δυσκολία εφαρμογής αυτής σε ουσίες που παρουσιάζουν έντονη πυκνότητα σωματιδίων, και εξ αυτού, πολύπλοκες rdf. Παρόλο που αποτελεί συστηματική μέθοδο, όπως φάνηκε και από το μοντέλο του Δρ. Μεγαριώτη, απαιτούνται φυσική διαίσθηση και μη-συστηματικές δράσεις επί των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων για την διατήρηση των εξαχθέντων rdf.

Η μέθοδος αντιστοίχισης δυνάμεων FM, είναι πιο ευθεία στην κατανόηση μεν, αλλά έχει παρεμφερή πολυπλοκότητα με την IBI, αφού σαν ιδέα, είναι αντίστροφη της. Δηλαδή, προσπαθώντας να ταιριάζει τις συνολικές δυνάμεις που αισθάνονται οι επί μέρους αδροποιημένες μονάδες με τα τις δυνάμεις που αισθάνονται τα αντίστοιχα σωματίδια των πλήρως ατομιστικών προσομοιώσεων, στοχεύει σε σύγκλιση των δομών, άρα των rdf, μεταξύ των πειραμάτων και προτύπων. Και οι δύο μέθοδοι δεν έχουν αποδώσει ηλεκτρικές ιδιότητες διότι αδυνατούν να περιγράψουν με συνέπεια την κατανομή φορτίου επί του κάθε υπερατόμου.

Οι δύο μέθοδοι είναι παρεμφερούς φύσης, εκ του ορισμού τους, και μερικώς συμπληρωματικές ως προς τα σύνολα ουσιών που δύναται να μελετήσουν.

5.2 MARTINI FORCE FIELD

Η μελέτη συστημάτων υγρών κρυστάλλων έχει πραγματοποιηθεί με το MARTINI, χρησιμοποιώντας δεδομένα του για την αλληλεπίδραση ατόμων ανθράκων του κεντρικού κορμού³⁹. Οι ερευνητές αναπροσάρμοσαν το MARTINI από πειραματικά δεδομένα της υπο μελέτης ουσίας 3,6,7,10,11-hexa-(1,4,7-trioxa-octyl)-triphenylene. Συγκεκριμένα, χρησιμοποίησαν δυναμικά Mie έναντι Lennard-Jones, αντλώντας τις παραμέτρους από πειραματικά δεδομένα ισορροπίας υγρών-ατμών της ουσίας, σε μικρό εύρος θερμοκρασιών.

Η ευκολία αναπροσαρμογής του μοντέλου το χρίζει πιο προσιτό. Η μερική από άνω προς τα κάτω φύση του, επιτρέπει την σύνδεση με πειραματικά δεδομένα για την εξαγωγή παραμέτρων, όπως υπέδειξαν και οι Potter και Tasche.

5.3 Συμπλεκτική Άλγεβρα

Η ένταξη της άλγεβρας σε τομείς, συνήθως αποτελεί βήμα για την ελέλιξή τους. Έχουν παρουσιαστεί εργασίες που υιοθετούν και αριθμητικές μεθόδους ως προς την επίτευξη του στόχου. Στα περισσότερα μοντέλα τονίζεται ότι κύριος γνώμονας ήταν η διατήρηση ενέργειας που επιβάλλουν οι αρχές της χαμιλτονιανής μηχανικής, άρα δύναται να αποδώσουν ιδιότητες που εξάγονται από δυναμική ισορροπία.

Στο πρώτο μοντέλο, αντικείμενο έρευνας ήταν η συντήρηση ελαστικότητας φυσικού συστήματος υπό σταθερή τάση, με απαίτηση η ελαστικότητα να περιγράφεται από τελεστή που έχει τη γραμμική ιδιότητα ¹⁹.

Η δεύτερη εργασία έχει πιο θεωρητική μορφή. Παρουσιάζονται πλήθος μεθόδων, κυρίως αλγεβρικής και δευτερευόντως μίξης αλγεβρικής και αναλυτικής φύσης, που μπορούν να συντηρήσουν τον χαμιλτονιανό τελεστή, όταν αυτός έχει τη γραμμική ιδιότητα, αλλά και όταν δεν την έχει ²⁰.

Παρόλη την δυσκολία για την κατανόηση του μαθηματικού φορμαλισμού, οι δυνατότητες του κλάδου φαντάζουν κατάλληλες για εφαρμογή στον τομέα των αδροποιημένων προσομοιώσεων. Η κεντρική του ιδέα είναι η γενίκευση της κάθε αδροποίησης, σε αλγεβρική γλώσσα, βασιζόμενη στην διατήρηση υποκείμενων συμμετριών.

Βιβλιογραφία

- [1] Aarseth, S. **2003**. *Gravitational N-Body Simulations: Tools and Algorithms*. (Cambridge Monographs on Mathematical Physics). Cambridge: Cambridge University Press. doi:10.1017/CBO9780511535246
- [2] Chandler, D. **1987**. *Introduction to modern statistical mechanics*. New York: Oxford University Press.
- [3] Δ.Ν. Θεοδώρου. *Σημειώσεις του μαθήματος 'Υπολογιστική Επιστήμη και Τεχνική των Υλικών'*. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο: Εκδόσεις Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.
- [4] Megariotis, G.; Ziogos, O. G.; Theodorou, D. N. *Multiscale simulations of hexa-peri-hexabenzocoronene and hexa-n-dodecyl-hexa-peri-hexabenzocoronene*. AIP Conference Proceedings. **2015**, 1702, 190010
- [5] Ziogos, O. G.; Theodorou, D. N. *Molecular dynamics simulations of alkyl substituted nanographene crystals*. Molecular Physics. **2015**, 113:17–18, 2776-2790
- [6] Abraham, M.J.; van der Spoel, D.; Lindahl, E.; Hess, B.; and the GROMACS development team. *GROMACS User Manual version 5.1.1*. www.gromacs.org (**2015**)
- [7] Ercolessi, F.; Adams, J. B. *Interatomic Potentials from First-Principles Calculations: The Force-Matching Method*. EPL. **1994**, 26, 583-588
- [8] Izvekov, S.; Violi, A.; Voth, G. A. *Systematic Coarse-Graining of Nanoparticle Interactions in Molecular Dynamics Simulation*. J. Phys. Chem. B, **2005**, 109: 36, 17019–17024
- [9] Izvekov, S.; Voth, G. A. *A Multiscale Coarse-Graining Method for Biomolecular Systems*. J. Phys. Chem. B. **2005**, 107: 7, 2469–2473.
- [10] Izvekov S.; Parrinello M.; Burnham C.J.; Voth G.A. *Effective force fields for condensed phase systems from ab initio molecular dynamics simulation: a new method for force-matching*. J. Chem Phys. **2004**, 120, 10896–10913

- [11] Izvekov, S.; Voth, G. A. *Multiscale coarse graining of liquid-state systems*. The Journal of Chemical Physics, **2005**,123, 134105
- [12] Wang, Y.; Izvekov, S.; Yan, T.; Voth, G. A. *Multiscale Coarse-Graining of Ionic Liquids*. J. Phys. Chem. B. **2006**, 110: 8, 3564–3575
- [13] 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. **2007**, 111: 27, 7812–7824
- [14] Marrink, S. J.; de Vries, A. H.; Mark, A. E. *Coarse Grained Model for Semi-quantitative Lipid Simulations*. J. Phys. Chem. B. **2004**, 108: 2, 750–760
- [15] Alessandri, R.; Souza, P. C. T.; Thallmair, S.; Melo, M. N.; de Vries, A. H.; Marrink, S. J. *Pitfalls of the Martini Model*. J. Chem. Theory Comput. **2019**, 15: 10, 5448–5460
- [16] Thomas, D. P.; Jos, T.; Elin, L. B.; , Martin, W.; Mark, R. W. *Development of new coarse-grained models for chromonic liquid crystals: insights from topdown approaches*. Liquid Crystals. **2017**, 44:12-13, 1979-1989
- [17] Marsden, J.E.; Weinstein, A. *Some Comments, on the History, Theory and Applications of Symplectic Reduction*, Book preface, **2001**
- [18] Smale, S.; *Topology and mechanics*. I. Invent Math. 1970, 10, 305–331
- [19] Buchfink, P. *Structure-preserving Model Reduction of Hamiltonian Systems for Linear Elasticity*. Vienna Conf. Math. Mod. **2018**
- [20] Peng, L.; Mohseni, K. *Symplectic Model Reduction of Hamiltonian Systems*. SIAM Journal on Scientific Computing. **2016**, 38:1, A1-A27
- [21] Soper, A. K. *Empirical potential Monte Carlo simulation of fluid structure*. Chemical Physics. **1996**, 202:2–3, 295–306
- [22] Henderson, R. L. *A uniqueness theorem for fluid pair correlation functions*. Physics Letters A. **1974**, 49:3, 197–198
- [23] Megariotis, G.; Vyrkou, A.; Leygue, A.; Theodorou, D. N. *Systematic Coarse-Graining of 4-Cyano-4'-pentylbiphenyl*. Ind. Eng. Chem. Res. **2011**, 50: 2, 546–556
- [24] Ziogos, O. G.; Megariotis, G.; Theodorou, D. N. *Atomistic and Coarse-grained Simulations of Hexabenzocoronene Crystals*. J. of Phys. **2016**, 738, 012019

- [25] Reith, D.; Pütz, M.; Müller-Plathe, F. *Deriving effective mesoscale potentials from atomistic simulations*. J Comput Chem. **2003**, 24:13, 1624–1636
- [26] Khungurn, P. *Probability Density Under Transformation*. Online notes. **2015**
- [27] Harmandaris, V. A.; Adhikari, N. P.; van der Vegt, N. F. A.; Kremer, K. *Hierarchical Modeling of Polystyrene: From Atomistic to Coarse-Grained Simulations*. Macromolecules. **2006**, 39: 19, 6708–6719
- [28] de Gennes, P.G.; Prost, J. **1993**. *The Physics of Liquid Crystals*. Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris: Oxford University Press
- [29] Φωτεινός, Δ. Ι. *Σημειώσεις του μαθήματος “Επιστήμη και τεχνολογία των υγροκρυσταλλικών υλικών*. Πανεπιστήμιο Πατρών: Εκδόσεις πανεπιστημίου Πατρών
- [30] Andrienko, D. *Introduction to liquid crystals*. J. Mol. Liq. **2018**, 267:1, 520–541
- [31] Ziogos, O. G.; Konstantinopoulos, S.; Theodorou, D. N. *Computational Studies of Nanographene Systems: Extended Discotics, Covalently Linked “Super-Molecules,” and Functionalized Supramolecular Assemblies*. J. Phys. Chem. C. **2018**, 122
- [32] Cotton, F. A. **1990**. *Chemical Applications of Group Theory*. University of Texas
- [33] Fischbach, I.; Pakula, T.; Minkin, P.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K.; Spiess, H. W.; Saalwächter, K. *Structure and Dynamics in Columnar Discotic Materials: A Combined X-ray and Solid-State NMR Study of Hexabenzocoronene Derivatives*. J. Phys. Chem. B **2002**, 106, 6408–6418.
- [34] Chen, D.; Akroyd, J.; Mosbach, S.; Opalka, D.; Kraft, M. *Solid–liquid transitions in homogenous ovalene, hexabenzocoronene and circumcoronene clusters: A molecular dynamics study*. Combustion and Flame. **2015**, 162: 2, 486–495
- [35] Megariotis, G.; Theodorou, D. N.; Ziogos, O. G. *Coarse-graining of the mesogen Hexa-*n*-dodecyl-hexa-*peri*-hexabenzocoronene (C12-HBC) and Hexabenzocoronene (HBC)*. Conf. Proc. **2018**
- [36] Ding, J.; Xu, M.; Guan, P. F.; Deng, S. W.; Cheng, Y. Q.; Ma, E. *Temperature effects on atomic pair distribution functions of melts*. J. Chem. Phys. **2014**, 140: 064501

- [37] Goddard, R.; Haenel, M. W.; Herndon, W. C.; Krueger, C.; Zander, M. *Crystallization of Large Planar Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: The Molecular and Crystal Structures of Hexabenzob[bc,ef,hi,kl,no,qr]coronene and Benzo[1,2,3-bc:4,5,6-b'c']dicoronene*. J. Am. Chem. Soc. **1995**, 117: 1, 30–41
- [38] Kumar, M.; Rajkamal, A.; Thapa, R. Screening based approach and dehydrogenation kinetics for MgH₂: Guide to find suitable dopant using first-principles approach OPEN. Sci Rep. **2017**, 7, 15550
- [39] Potter, T. D.; Tasche, J.; Barrett, E. L.; Walker, M.; Wilson, M. R. *Development of new coarse-grained models for chromonic liquid crystals: insights from top-down approaches*. Liquid Crystals. **2017**, 44: 12–13, 1979–1989