



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΠΜΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ

Πρόβλεψη θερμοδυναμικών ιδιοτήτων υγρών
μιγμάτων με μοριακή προσομοίωση

Όνομα υποψηφίου:

Στυλιανός Ν. ΚΑΡΟΖΗΣ

Επιβλέπων Καθηγητής:

Δ.Ν. ΘΕΟΔΩΡΟΥ

Αθήνα, Φεβρουάριος 2013

Υπεύθυνος Καθηγητής:

Δ.Ν. ΘΕΟΔΩΡΟΥ, Καθηγητής ΕΜΠ

Τριμελή Επιτροπή:

Δ.Ν. ΘΕΟΔΩΡΟΥ, Καθηγητής ΕΜΠ

Μ.Ε. ΚΑΙΝΟΥΡΓΙΑΚΗΣ, Ερευνητής Β ΕΚΕΦΕ «Δ»

Ε.Κ. ΒΟΥΤΣΑΣ, Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Ερευνών του Ι.Π.Ρ.Ε.Τ.Ε.Α στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. “Δημόκριτος”, από τον Ιούλιο του 2012 έως τον Φεβρουάριο του 2013. Υπεύθυνος καθηγητής της παρούσας εργασίας είναι ο Καθηγητής της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., Δ.Ν. Θεοδώρου, τον οποίο ευχαριστώ θερμά για την ανάθεση και την συνολική επίβλεψη της εργασίας. Επίσης, αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω τους Δρα Μ. Ε. Καινουργιάκη, Ερευνητή Β΄ του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. “Δημόκριτος” για την πολύτιμη συνεισφορά τους στην υλοποίηση της παρούσας εργασίας.

Περίληψη

Στόχος της παρούσας εργασίας, είναι η μελέτη θερμοδυναμικών ιδιοτήτων του δυαδικού συστήματος επτανίου - βενζολίου, σε συνθήκες πίεσης 1atm και θερμοκρασίας 25°C. Το σύστημα επτανίου - βενζόλιο αποτελεί την βάση της διπλωματικής εργασίας. Το μέγεθος του επτανίου και η ευθύγραμμη αλυσίδα του αναπαριστούν ικανοποιητικά τα γενικά χαρακτηριστικά των αλκανίων, ενώ το βενζόλιο αποτελεί τον πιο χαρακτηριστικό αρωματικό υδρογονάνθρακα (H/C). Επομένως, υπάρχει όσο το δυνατόν πιο αντιπροσωπευτική εκπροσώπηση ενός συστήματος αλκανίου - αρωματικού H/C. Επιπλέον, υπάρχουν διαθέσιμες πειραματικές μετρήσεις, με σκοπό την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης.

Στη μοριακή δυναμική γίνεται προσομοίωση των αλληλεπιδράσεων και των κινήσεων των μορίων, από τα οποία δύναται να εξαχθούν θερμοδυναμικά μεγέθη και δυναμικές ιδιότητες. Το επιστημονικό πεδίο που επιτρέπει τη σύνδεση μικρόκοσμου και μακροσκοπικών ιδιοτήτων, είναι η στατιστική μηχανική. Η στατιστική μηχανική επιτυγχάνει την πρόβλεψη μακροσκοπικών ιδιοτήτων ξεκινώντας από την ατομική θεωρία. Στη παρούσα εργασία τα μόρια διέπονται από τους νόμους κίνησης του Νεύτωνα, και αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με δυναμικό Lennard-Jones. Οι παράμετροι της εξίσωσης δυναμικής ενέργειας Lennard-Jones, σ και ϵ , εξαρτώνται από το πεδίο δυνάμεων που θα επιλεγεί. Στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκαν τρία πεδία δυνάμεων, το OPLS-UA, το TraPPE-UA και μια τροποποίηση του δεύτερου TraPPE-C.

Κατά τη διάρκεια εκτέλεσης των προσομοιώσεων, χρειάστηκε η ενσωμάτωση του δυναμικού αλληλεπίδρασης TraPPE-UA στο πρόγραμμα μοριακής προσομοίωσης GROMACS. Το δυναμικό TraPPE-UA επιτάσσει πλήρη ακαμψία του αρωματικού δακτυλίου. Το τελευταίο, καθιστούσε την ενσωμάτωση του δυναμικού δυσχερή, με τις συνήθεις μεθόδους ακινητοποίησης δεσμών και γωνιών. Αρχικά, το πρόβλημα ξεπεράστηκε με την πρόσδοση ευκαμψίας στον αρωματικό δακτύλιο κατά τα πρότυπα του δυναμικού OPLS-UA, με αποτέλεσμα τη δημιουργία της παραλλαγής TraPPE-C. Στη συνέχεια, το δυναμικό TraPPE-UA ενσωμάτωθηκε πλήρως με την μέθοδο «εικονικών ατόμων», στο πρόγραμμα προσομοίωσης.

Το σύστημα επτανίου - βενζολίου, προσομοιώθηκε για συστάσεις 0, 0.1, 0.3, 0.5,

0.7, 0.9, 1, ως προς το βενζόλιο για καθένα από τα παραπάνω δυναμικά. Τα μεγέθη που υπολογίσθηκαν ήταν η πυκνότητα, ρ , ο όγκος περίσσειας, V^E , η ενθαλπία περίσσειας, H^E , η ενέργεια Gibbs περίσσειας, G^E , η εντροπία περίσσειας, S^E , η θερμοχωρητικότητα, C_p και ο συντελεστής διάχυσης, D . Τα παραπάνω μεγέθη, συγκρίθηκαν με αντίστοιχες πειραματικές μετρήσεις και προέκυψαν ενδιαφέροντα συμπεράσματα. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης γενικά έχουν αρκετά καλή συμφωνία με τα πειραματικά. Προβλέπουν μια αυθόρμητη πρακτικά θερμοουδέτερη ανάμιξη των δύο συστατικών. Προβλέπουν πολύ καλά την πυκνότητα, ρ , την θερμοχωρητικότητα, C_p , και τον συντελεστή διάχυσης, D , ικανοποιητικά καλά την ενθαλπία περίσσειας, H^E , και την ελεύθερη ενέργεια Gibbs περίσσειας, G^E , ενώ έχουν μικρή επιτυχία στα μεγέθη του όγκου περίσσειας, V^E , και εντροπίας περίσσειας, S^E . Ως γενικό συμπέρασμα, δύναται να ειπωθεί πως η πρόβλεψη των θερμοδυναμικών μεγεθών ήταν ικανοποιητική, χωρίς κάποιο από τα δυναμικά αλληλεπίδρασης να υπερέχει. Επίσης, τα αποτελέσματα μοριακών προσομοιώσεων θα μπορούσαν να αποτελέσουν μια πρώτη ένδειξη των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων, σε μίγματα προς μελέτη, πριν την εκτέλεση ακριβών πειραματικών μετρήσεων.

Abstract

The goal of this thesis is to study the thermodynamic properties of the binary system n-heptane - benzene, under environmental conditions, pressure 1 atm and temperature 25°C . The system n-heptane - benzene is the basis of this thesis. The size of heptane's linear chain, adequately represents the general characteristics of alkanes, while benzene is the most characteristic aromatic H/C. Therefore, the system is as representative as possible of alkane - aromatic hydrocarbon (H/C) mixtures. In addition, experimental data are available in order to validate the results of the simulation.

In molecular dynamics, interactions and movement of the molecules are simulated. From the results of the simulation, thermodynamic properties are calculated as well as dynamic properties. The mathematical tool that allows establishing connections between the microscopic world and macroscopic properties is statistical mechanics. Statistical mechanics predicts macroscopic properties, starting from atomic theory. The molecules obey Newton's laws of motion and interact via Lennard-Jones potential. The parameters of the potential energy equation of Lennard-Jones, σ and ϵ , depend on the chosen forcefield. In this work, three forcefields were used, the OPLS-UA, the TraPPE-UA and a modification of the latter, called TraPPE-C.

During the production runs of the simulation, it was required to integrate the TraPPE-UA forcefield, into the GROMACS molecular simulation program. The TraPPE-UA forcefield requires that aromatic rings be totally rigid. The latter made the integration of the equation of motion problematic with the usual constraining methods of bonds and angles. Initially, the problem was overcome by imparting flexibility to the aromatic ring, based on the OPLS-UA forcefield, thus creating the variant TraPPE-C. Then, the TraPPE-UA was fully integrated with the "virtual atoms" method, provided by the simulation program.

The system n-heptane - benzene, was simulated for mixture mole fractions 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1, with respect to benzene, with each of the above forcefields. The calculated properties were density, ρ , the excess volume, V^E , the excess enthalpy, H^E , the excess Gibbs energy, G^E , the excess entropy, S^E , the heat capacity, C_p , and

the diffusion coefficient, D . The results were compared with experimental data and some interesting findings emerged. Simulations generally give good agreement with experimental data. The simulations predict spontaneous exothermic mixing of the two components. Also, the calculated properties of density, ρ , heat capacity, C_p and diffusion coefficient, D , agreed remarkably well. The performance of the forcefields in predicting the excess enthalpy, H^E , and excess Gibbs energy, G^E , was rather good, while the simulation had limited success in computing the excess volume, V^E , and the excess entropy, S^E . As a general conclusion, it can be said that predictions of thermodynamic properties were satisfactory, without any of the forcefield excelling. Also, the results of molecular simulations, could serve as a first indication of thermodynamic properties, in mixtures to be studied, before performing expensive experimental measurements.

Περιεχόμενα

1	Θεωρητικό μέρος	2
1.1	Βασικές αρχές θερμοδυναμικής	2
1.1.1	Ιδιότητες Συστήματος	3
1.1.2	1ος Θερμοδυναμικός Νόμος	4
1.1.3	2ος Θερμοδυναμικός Νόμος	6
1.1.4	Θερμοδυναμικά Δυναμικά	7
1.1.5	3ος Θερμοδυναμικός Νόμος	9
1.2	Στατιστική μηχανική	10
1.2.1	Εξίσωση Hamilton	10
1.2.2	Στατιστικά Σύνολα	11
1.2.3	Συνάρτηση Πυκνότητας Πιθανότητας	12
1.2.4	Θεώρημα Liouville	12
1.2.5	Εργοδική Ροή με ανάμιξη	13
1.2.6	Μικροκανονικό Στατιστικό Σύνολο, NVE	13
1.2.7	Κανονικό Στατιστικό Σύνολο, NVT	14
1.2.8	Μέγα-κανονικό Στατιστικό Σύνολο, μVT	15
1.2.9	Ισόθερμο-ισοβαρές Στατιστικό Σύνολο, NPT	15
1.3	Μοριακή Προσομοίωση	17
1.3.1	Προσομοίωση Monte Carlo	19

1.3.2	Μοριακή Δυναμική	20
1.3.3	Υπολογισμός Μεγεθών	22
1.3.4	Δυναμικά Αλληλεπίδρασης	24
1.3.5	Θερμοστάτης	25
1.3.6	Βαροστάτης	26
2	Υπολογιστικό Μέρος	27
2.1	Προσομοίωση	27
2.1.1	Δυαδικό Σύστημα	28
2.1.2	Δυναμικό Αλληλεπίδρασης	29
2.2	Αποτελέσματα	36
2.2.1	Πυκνότητα, ρ	37
2.2.2	Όγκος, V	40
2.2.3	Ενθαλπία - H	43
2.2.4	Ενέργεια Gibbs - G	45
2.2.5	Εντροπία - S	47
2.2.6	Θερμοχωρητικότητα - C_p	49
2.2.7	Συντελεστής διάχυση, D	51
2.3	Συμπεράσματα	54

Εισαγωγή

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η **θερμοδυναμική** μελέτη, με προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής, ενός δυαδικού συστήματος δύο μη πολικών μορίων. Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες περιγράφουν την κατάσταση του συστήματος, απαραίτητη για την εξαγωγή ιδιοτήτων και τελικά τον σχεδιασμό προϊόντων με συγκεκριμένα επιθυμητά χαρακτηριστικά. Το επιστημονικό πεδίο που επιτρέπει τη σύνδεση μικρόκοσμου και μακροσκοπικών ιδιοτήτων, είναι η **στατιστική μηχανική**.

Στη **μοριακή δυναμική**, γίνεται μελέτη των αλληλεπιδράσεων των μορίων, σε μικροσκοπικό επίπεδο, με κατάλληλα δυναμικά, με σκοπό την πρόρρηση μακροσκοπικών ιδιοτήτων. Τα δυναμικά αυτά, εν τη γενέσει τους, αφορούν καθαρές ουσίες και η χρήση τους στην πρόρρηση θερμοδυναμικών ιδιοτήτων μιγμάτων είναι ένας τομέας με μεγάλη ανάπτυξη, που σκοπό έχει την βελτίωση των υπάρχοντων και την ανάπτυξη νέων δυναμικών. Για την παρούσα μεταπτυχιακή επιλέχθηκαν δύο δυναμικά, OPLS και TraPPE, με σκοπό τη σύγκρισή τους στο σύστημα κανονικού επτανίου - βενζολίου.

Στη συνέχεια θα παρουσιαστεί, περιληπτικά, το θεωρητικό υπόβαθρο που απαιτείται για την επεξεργασία και τον σχολιασμό ενός δυαδικού συστήματος και των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων του, οι οποίες εκτιμώνται μέσω μοριακής προσομοίωσης. Τέλος, θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα και θα εκτιμηθούν ως προς αντίστοιχα πειραματικά, με σκοπό την εκτίμηση αξιοπιστίας των δυναμικών αλληλεπίδρασης σε μίγματα.

1 Θεωρητικό μέρος

1.1 Βασικές αρχές θερμοδυναμικής

Γενικά, η κλασσική θερμοδυναμική ενδιαφέρεται για τις μακροσκοπικές ιδιότητες της ύλης. Οι ιδιότητες που μελετά οφείλονται στα μικροσκοπικά σωματίδια (μόρια, άτομα, ιόντα) που αποτελούν την ύλη. Παρ' όλα αυτά, στη θερμοδυναμική, ισχύει η αρχή του «συνεχούς μέσου», πράγμα που δηλώνει ότι η ύλη αντιμετωπίζεται ως ενιαίο μέσο, χωρίς να λαμβάνεται υπόψιν η διακριτοποίησή της σε σωματίδια. Προκειμένου να γίνει θερμοδυναμική μελέτη, είναι απαραίτητος ο ορισμός του συστήματος [7].

Θερμοδυναμικό σύστημα είναι κάθε περιοχή του φυσικού χώρου των τριών διαστάσεων στον οποίο επιλέγουμε να εργαστούμε. Οτιδήποτε έξω από το **σύστημα**, αποτελεί το **περιβάλλον**. Το **σύστημα** και το **περιβάλλον** μαζί αποτελούν το **σύμπαν**. Σύνορα του συστήματος, ορίζονται η κλειστή επιφάνεια τριών διαστάσεων που περικλείει το σύστημα και το διαχωρίζει από το περιβάλλον. Τα σύνορα καθορίζουν το μέγεθος και το σχήμα του συστήματος. Είναι σύνηθες, τα σύνορα να έχουν φυσική υπόσταση: η διεπιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων, τα τοιχώματα ενός δοχείου [7].

Το θερμοδυναμικό σύστημα, ανάλογα με τις αλλαγές που υφίσταται στο χρόνο, χαρακτηρίζεται ως ανοιχτό, κλειστό, απομονωμένο. Εάν υπάρχει ανταλλαγή ύλης και ενέργειας με το περιβάλλον, το σύστημα χαρακτηρίζεται ως **ανοιχτό**, ενώ αν το σύστημα ανταλλάσσει ενέργεια κι όχι ύλη με το περιβάλλον καλείται **κλειστό**. Στην περίπτωση που δεν υπάρχει ανταλλαγή ούτε μάζας ούτε ενέργειας, το σύστημα είναι **απομονωμένο**. Στην παρούσα εργασία τόσο για το θεωρητικό, όσο και το υπολογιστικό μέρος, το σύστημα θα αναφέρεται σε κλειστό σύστημα [24].

1.1.1 Ιδιότητες Συστήματος

Βασικές ιδιότητες ενός συστήματος καλούνται μεγέθη που χαρακτηρίζουν το σύστημα και μπορούν να μετρηθούν. Απαρτίζονται από τη μάζα m , τον όγκο V , την πυκνότητα ρ , την πίεση p , και την θερμοκρασία T .

Η **μάζα** (αδρανειακή) είναι μέτρο της αδράνειας ενός συστήματος και δύναται να μετρηθεί πειραματικά με χρήση ζυγού διαφόρων τύπων (μοχλού, ελατηρίου, ίνας χαλαζίου). Η μονάδα μέτρησης της μάζας, στο SI, είναι το κιλό ή kilogram, kg. Από την μέτρηση μάζας μια καθαρής ουσίας, είναι δυνατόν να υπολογιστεί η ποσότητα της ουσίας σε mol ($n = \frac{m}{M_r}$). Αυτό εξάγεται από το ορισμό του mol, 1 mol είναι η ποσότητα των σωματιδίων, N , που εμπεριέχονται σε ακριβώς 12 g C^{12} . Ο αριθμός αυτός είναι ίσος με $6.02214179(30) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, και είναι γνωστός ως αριθμός Avogadro, N_A . Με άλλα λόγια $n = N/N_A$ [7, 24].

Ο **όγκος** ως ιδιότητα χαρακτηρίζει το μέγεθος του χώρου που καταλαμβάνει μια ουσία ή τα μόρια μιας ουσίας, με μονάδες μέτρησης στο SI το κυβικό μέτρο, μ^3 [7, 24].

Η **πυκνότητα** ορίζεται ως το πηλίκο της μάζας με τον όγκο κι έχει μονάδες στο SI, κιλό στο κυβικό μέτρο, $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Ο λόγος m/V εκφράζει την πραγματική πυκνότητα του ρευστού σε ομοιόμορφη κατανομή μάζας. Σε περίπτωση ανομοιόμορφης κατανομής, εκφράζει την μέση πυκνότητα [7, 24].

Πίεση καλείται η δύναμη ανά μονάδα επιφάνειας, με μονάδες στο SI το Pascal, Pa [7, 24].

Η **θερμοκρασία** είναι η ιδιότητα που μετράει τη μέση κινητική ενέργεια των μορίων που αποτελούν μια ουσία. Ανάλογα την κλίμακα που θα εκφραστεί, η θερμοκρασία έχει διαφορετικές μονάδες. Στο *SI*, η θερμοκρασία έχει ως βάση το απόλυτο μηδέν, όπου τα μόρια κάθε ουσίας είναι ακίνητα, και μονάδα το Kelvin, K [7, 24].

Όλες οι παραπάνω ιδιότητες συνδέονται με μια **καταστατική εξίσωση** της μορφής, $f(p, V, T) = 0$.

Επίσης, θερμοδυναμικές ιδιότητες απαρτίζουν και τα μεγέθη της εσωτερικής ενέργειας U , της ενθαλπίας H , της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz, A , και Gibbs, G , με μονάδα μέτρησης στο SI το Joule, J , και της εντροπίας, S , που έχει μονάδες ενέργειας ανά θερμοκρασία, J/K .

Η εσωτερική ενέργεια, U , ορίζεται ως το άθροισμα της μέσης κινητικής ενέργειας K των μορίων, λόγω θερμικής κίνησης, και της μέσης δυναμικής ενέργειας \mathcal{V} , λόγω αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων [7, 24].

$$U = \langle K \rangle + \langle \mathcal{V} \rangle \quad (1)$$

$$\langle K \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \vec{v}^2 \right\rangle = \frac{f}{2} N k_B T \quad (2)$$

όπου f ο αριθμός των βαθμών λευθερίας ανά μόριο και k_B η σταθερά Boltzmann [7, 24].

Τέλος, η **εντροπία** S , η ελεύθερη ενέργεια **Helmholtz** A και **Gibbs** G και η **ενθαλπία** H , είναι μαθηματικώς κατασκευασμένες θερμοδυναμικές συναρτήσεις που θα αναλυθούν παρακάτω (βλέπε παρ. [1.1.3], [1.1.4]).

1.1.2 1ος Θερμοδυναμικός Νόμος

Στη φυσική, η θεμελιώδης αρχή της διατήρησης της ενέργειας ισχύει τόσο μακροσκοπικά όσο και σε μικροσκοπικό επίπεδο [14]. Επομένως, η συνολική ενέργεια του συστήματος δεν χάνεται αλλά μετατρέπεται. Ο 1^{ος} θερμοδυναμικός νόμος εκφράζει το παραπάνω, για ένα κλειστό σύστημα (βλέπε παρ. [1.1]) [14]:

«Η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας, είναι ίση με το

άθροισμα του έργου που παράχθηκε και της ενέργειας που ανταλλάχθηκε με το περιβάλλον.»

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (3)$$

Το έργο και η θερμότητα σε μικρές μεταβολές εξαρτώνται από τον τρόπο με τον οποίο λαμβάνει χώρα η διεργασία, κι επομένως δεν είναι τέλεια διαφορικά (σύμβολο δ). Αντιθέτως, η μεταβολή της ολικής ενέργειας είναι ανεξάρτητη της διεργασίας και εξαρτάται μόνο από την αρχική και τελική τιμή της, είναι τέλειο διαφορικό (σύμβολο d) [14].

Στη θερμοδυναμική, το έργο είναι το μέσο μετατροπής της ενέργειας σε άλλες μορφές. Μαθηματικώς οριζόμενο το έργο, σε ένα δοχείο όπου το ένα του σύνορο είναι κινητό, αναφέρεται στην μεταφορά ενέργειας καταμήκος του κινητού συνόρου του συστήματος, μετατρέποντας το σύνορο σε σημείο εφαρμογής δύναμης \vec{F} , προκαλώντας, έτσι, μετακίνηση του συνόρου του συστήματος (έμβολο). Με άλλα λόγια:

$$W = \int_{r_1}^{r_2} \vec{F} d\vec{r} \quad (4)$$

όπου \vec{r} το διάνυσμα θέσης $\vec{r}(x, y, z)$. Στην περίπτωση των αντιστρεπτών μεταβολών, το διαφορικό του έργου έχει τη μορφή [14, 24]:

$$\delta W = -pdV \quad (5)$$

Όμοίως, το διαφορικό της θερμότητας για αντιστρεπτές μεταβολές είναι ίσο με $\delta Q = C_v \delta T$, ενώ για οποιαδήποτε άλλη διεργασία δεν μπορεί να προσδιοριστεί παρά μόνο κατά περίπτωση [14].

Σημειώνεται ότι ο όρος C_v , στην εξίσωση της θερμότητας για κλειστό σύστημα, αντιπροσωπεύει την **θερμοχωρητικότητα** υπό σταθερό όγκο. Γενικά, θερμοχωρητικότητα ορίζεται η ποσότητα της θερμότητας που παράγεται ή απορροφάται από κάποιο σώμα όταν η θερμοκρασία του μεταβληθεί κατά ένα βαθμό Κελσίου. Μαθηματικώς, η θερμοχωρητικότητα ορίζεται ως ο λόγος της θερμότητας που προσφέρεται σε ένα σώμα σε σχέση με την ανύψωση της θερμοκρασίας του κατά ένα βαθμό, δηλαδή:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (6)$$

Στην περίπτωση σταθερού όγκου η θερμοχωρητικότητα καλείται **θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο** C_v , και ορίζεται ως η μερική παράγωγος της εσωτερικής ενέργειας ως προς τη θερμοκρασία:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{n,V} \quad (7)$$

Στην περίπτωση σταθερής πίεσης η θερμοχωρητικότητα καλείται **θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση** C_p , και ορίζεται ως η μερική παράγωγος της ενθαλπίας $H = U + pV$ ως προς τη θερμοκρασία [7].

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{n,p} \quad (8)$$

1.1.3 2ος Θερμοδυναμικός Νόμος

Το θερμοδυναμικό μέγεθος της εντροπίας εισήχθη από τον R. Clausius το 1850 ως η θερμοδυναμική συνάρτηση που ορίζεται από το πηλίκο του διαφορικού της θερμότητας αντιστρεπτής διεργασίας προς την θερμοκρασία:

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (9)$$

Με άλλα λόγια η μεταβολή της **εντροπίας του συστήματος** ορίζει το ποσό θερμότητας που ανταλλάσσεται με το περιβάλλον, σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, αν η διεργασία είναι αντιστρεπτή, δηλαδή $\delta Q_{rev} = TdS$. Στα πλαίσια της αντιστρεπτής θερμοδυναμικής προκύπτει ότι η εντροπία εκφράζει την αταξία του συστήματος. Σε απομονωμένα συστήματα ισχύει $\delta Q_{rev} = 0$, δηλαδή η εντροπία απομονωμένου συστήματος, είναι σταθερή. Η τιμή αυτή, σε σχέση μ'ένα απομονωμένο σύστημα που δεν βρίσκεται σε ισορροπία, είναι η μέγιστη δυνατή. Στην περίπτωση του απομονωμένου συστήματος μη αντιστρεπτής διεργασίας, το σύστημα περνά από καταστάσεις μη ισορροπίας και αυθόρμητα τείνει προς την κατάσταση ισορροπίας. Κατά την διάρκεια αυτής της διεργασίας η εντροπία συνεχώς αυξάνει. Τέλος, στη περίπτωση κλειστού συστήματος, όπου υπάρχει ανταλλαγή ενέργειας με το περιβάλλον, η εντροπία μπορεί και να μειώνεται. Τα παραπάνω είναι μια διατύπωση του 2^{ου} θερμοδυναμικού νόμου [7, 14].

Ο 2^{ος} θερμοδυναμικός νόμος διατυπώνεται ως εξής:

«Για απομονωμένα θερμοδυναμικά συστήματα όταν ισχύει $dS = 0$ και άρα $S = S_{max}$, τότε το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία ή εκτελεί αντιστρεπτή διεργασία, ενώ για μη αντιστρεπτές διεργασίες ισχύει $dS > 0$.»

1.1.4 Θερμοδυναμικά Δυναμικά

Στην παράγραφο [1.1.1], αναφέρθηκαν τα μεγέθη της ενθαλπίας, ελεύθερης ενέργειας Helmholtz και Gibbs, τα οποία είναι θερμοδυναμικές συναρτήσεις με μονάδες ενέργειας, που όλα μαζί καλούνται θερμοδυναμικά δυναμικά και θα αναλυθούν παρακάτω.

Οι θερμοδυναμικές μεταβλητές χαρακτηρίζονται ως εξαρτημένες ή ανεξάρτητες. Αν εξάγονται συναρτήσει άλλων, η εκπεφρασμένη καλείται **εξαρτημένη**, ενώ οι μεταβλητές που την εκφράζουν **ανεξάρτητες** ή **φυσικές**. Έτσι, το ολικό διαφορικό της εσωτερικής ενέργειας για κλειστό σύστημα, με αρχή τον 1^ο θερμοδυναμικό νόμο, μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$dU = \delta Q + \delta W = TdS - pdV \quad (10)$$

όπου ισχύει:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \text{ και } -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (11)$$

Η εντροπία και ο όγκος είναι οι ανεξάρτητες μεταβλητές που ορίζουν το τέλειο διαφορικό της εσωτερικής ενέργειας [7, 24].

Δυστυχώς, δεν μπορούν όλα τα θερμοδυναμικά μεγέθη να μετρηθούν πειραματικά, κι αν είναι και ανεξάρτητες μεταβλητές, δεν μπορούν να υπολογιστούν συναρτήσει άλλων. Γι' αυτό το λόγο, έγινε προσπάθεια να υπολογίζονται έμμεσα. Αυτό επετεύχθη εφαρμόζοντας μετασχηματισμούς Legendre. Ο μετασχηματισμός Legendre μάς επιτρέπει να αντικαταστήσουμε μια ανεξάρτητη μεταβλητή με τη συζυγή της στη θερμοδυναμική περιγραφή του συστήματος. Στην αναπαράσταση της εσωτερικής ενέργειας οι ανεξάρτητες μεταβλητές είναι η εντροπία, S , και ο όγκος, V . Συζυγής της εντροπίας είναι η θερμοκρασία, T , και συζυγής του όγκου είναι η πίεση,

p . Επομένως, μπορεί να εφαρμοστεί ο μετασχηματισμός Legendre ως προς την S , ως προς τον V , ή και ως προς τα δύο μαζί. Ο μετασχηματισμός τλΛεγενδρε της εσωτερικής ενέργειας ως προς τον όγκο είναι η ενθαλπία, H , ενώ ο μετασχηματισμός Legendre της εσωτερικής ενέργειας ως προς την εντροπία είναι η ενέργεια Helmholtz, A . Ο δεύτερος μετασχηματισμός Legendre της εσωτερικής ενέργειας ως προς όγκο και εντροπία είναι η ενέργεια Gibbs, G [7, 24]:

$$H \equiv U + pV \quad (12)$$

$$A \equiv U - TS \quad (13)$$

$$G \equiv U - TS + pV = H - TS \quad (14)$$

The equation characteristic of the expansion through a throttle is that internal energy + pV = constant, or $\bar{E} + pV$ = constant. The quantity $\bar{E} + pV$ is what is usually known in England as Total Heat or Heat Contents. I submit that these names are not satisfactory, because the quantity is not heat in general; and the presence here of a member of the Leyden Laboratory encourages me to press the claims of the name proposed by Kamerlingh Onnes, $\bar{e}H$, Enthalpy—a name which I have used for some years. We can denote it by H_1 which can stand either for capital h (Heat Contents) or for Greek \bar{E} (Enthalpy) at the option of the reader.

Körpers, d. h. von den Parametern p , abhängigen Function ist, welche Hr. CLAUSIUS für einen Parameter «Entropie» genannt und mit S bezeichnet hat.
Also
$$\frac{1}{S} dQ = dS = \frac{\partial S}{\partial S} dS + \sum_i \left\{ \frac{\partial S}{\partial p_i} dp_i \right\} \dots \dots \dots 1,$$

Aus 1 und 1, folgt:
$$\bar{S} \cdot \frac{\partial S}{\partial S} = \frac{1}{S} \cdot \frac{\partial U}{\partial S}$$

$$\bar{S} \cdot \frac{\partial S}{\partial p_i} = \frac{1}{S} \left[\frac{\partial U}{\partial p_i} + P_i \right]$$

Daraus folgt:
$$P_i = \frac{\partial}{\partial p_i} [\bar{S} \cdot S - U] \dots \dots \dots 1,$$

Ferner
$$\bar{S} \cdot \frac{\partial^2 S}{\partial p_i \partial p_j} = \frac{1}{S} \cdot \frac{\partial^2 U}{\partial S \cdot \partial p_i} = \frac{1}{S} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial S \cdot \partial p_i} + \frac{\partial P_i}{\partial S} \right] - \frac{1}{S^2} \left[\frac{\partial U}{\partial p_i} + P_i \right] \dots \dots \dots 1,$$

Aus der letzten Gleichung folgt wiederum:
$$\bar{S} \cdot \frac{\partial P_i}{\partial S} = \frac{\partial U}{\partial p_i} + P_i \dots \dots \dots 1,$$

Wenn wir setzen
$$\bar{H} = U - \bar{S} \cdot S \dots \dots \dots 1,$$

so ist \bar{H} , wie U und S es sind, eine eindeutige Function der Größen p_i und S . Die Functionen U und S , welche nur durch die Größen ihrer Differentialquotienten definiert sind, enthalten jede eine willkürliche additive Constante. Wenn wir diese mit α und β bezeichnen,

We have to consider the following quantities:—
 v , the volume,
 p , the pressure,
 t , the (absolute) temperature,
 \bar{e} , the energy,
 \bar{e}_1 , the entropy,
also W , the work done, } of a given body in any state,
and H_1 , the heat received,* } state to another.
These are subject to the relations expressed by the following differential equations:—
 $dW = \alpha p dv$, (a)
 $dt = \beta dH - dW$, (b)
 $d\bar{e}_1 = \frac{dH}{T}$, (c)
where α and β are constants depending upon the units by which v , p , W and H are measured. We may suppose our units so chosen that $\alpha=1$ and $\beta=1$, and write our equations in the simpler form,
 $dt = dH - dW$, (1)
 $dW = p dv$, (2)
 $dH = t d\bar{e}_1$, (3)
Eliminating dW and dH , we have $dt = t d\bar{e}_1 - p dv$. (4)

(α') Ενθαλπία H (Porter 1922) (β') Ελεύθερη Helmholtz A (γ') Ελεύθερη Gibbs G
(Helmholtz 1882) (Gibbs 1873)

Εικόνα 1: Πρώτη έντυπη αναφορά θερμοδυναμικών δυναμικών [24]

Προκειμένου να βρούμε τα διαφορικά των θερμοδυναμικών δυναμικών, παίρνουμε το ολικό διαφορικό των (12),(13),(14), και αντικαθιστούμε το δU από την (10) [7]:

$$dH = TdS + pdV \quad (15)$$

$$dA = -SdT - pdV \quad (16)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (17)$$

Οι παραπάνω εξισώσεις, ονομάζονται και **εξισώσεις Gibbs**, όπου ομοίως ισχύουν αντίστοιχα:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \text{ και } V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S \quad (18)$$

$$-p = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V \text{ και } -p = \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T \quad (19)$$

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \text{ και } V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad (20)$$

Επειδή να διαφορικά που προκύπτουν είναι τέλεια διαφορικά, ανά ζεύγη, οι δεύτερες παράγωγοί τους ως προς τη συζυγή ποσότητα, είναι ίσες. Έτσι προκύπτουν οι επονομαζόμενες **σχέσεις Maxwell**, για κλειστά συστήματα [7]:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad (21)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = - \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad (22)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (23)$$

$$- \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (24)$$

1.1.5 3ος Θερμοδυναμικός Νόμος

Ο 3^{ος} θερμοδυναμικός νόμος διατυπώνεται ως εξής [7, 9]:

«Κάθε ουσία έχει μια πεπερασμένη θετική εντροπία, αλλά στην θερμοκρασία του απόλυτου μηδενός, η εντροπία προσεγγίζει το μηδέν, και στην περίπτωση καθαρής, τέλεια οργανωμένης, κρυσταλλικής ουσίας, γίνεται μηδέν.»

Δηλαδή:

$$\lim_{T \rightarrow 0K} S = 0 \quad (25)$$

1.2 Στατιστική μηχανική

Στη επιστήμη της φυσικής, υπάρχουν ξεχωριστές θεωρίες για την εξήγηση διαφορεικών φαινομένων, ανά πεδίο μελέτης. Το γεγονός αυτό, δημιουργεί την ανάγκη ενοποίησης όλων των θεωριών σε μία, που να εξηγεί, αν όχι όλα, τα περισσότερα φαινόμενα που πραγματοποιούνται στο σύμπαν. Η στατιστική μηχανική, δημιουργήθηκε με απαρχή σκέψης, την ενοποίηση της ατομικής θεωρίας με την κλασική μηχανική.

Τα θεμέλια της **στατιστικής μηχανικής** μπήκαν από τον J.W.Gibbs τα τέλη του 19^{ου} αιώνα, αν και, ιστορικά, οι απαρχές της βρίσκονται στη κινητική θεωρία των αερίων. Γενικά, η στατιστική μηχανική θέτει το πρόβλημα πρόβλεψης μακροσκοπικών ιδιοτήτων ξεκινώντας από την **ατομική θεωρία**. Κατά την ατομική θεωρία, η ύλη αποτελείται από άτομα ή μόρια, η κίνηση των οποίων υπόκειται στους νόμους της κλασικής μηχανικής ή της κβαντικής μηχανικής. Επομένως, η ύλη αποτελείται από ένα μεγάλο αριθμό N σωματιδίων, στην πράξη σημειακών μαζών, που αλληλεπιδρούν μεταξύ με διατηρητικό τρόπο και η κίνηση τους υπακούει στο νόμο της κίνησης [29, 11].

1.2.1 Εξίσωση Hamilton

Ένα σύνολο σωματιδίων μπορεί να προσδιοριστεί με $3N$ συντεταγμένες θέσης, $\vec{q}_1, \vec{q}_2 \dots \vec{q}_N$ και $3N$ συντεταγμένες ορμής, $\vec{p}_1, \vec{p}_2 \dots \vec{p}_N$. Ο $6N$ -διάστατος χώρος που σχηματίζεται ονομάζεται **χώρος φάσεων Γ** του συστήματος. Σημείο στο χώρο φάσεων, αποτελεί μια πιθανή μικροκατάσταση του συστήματος για τα N σωματίδια, κάθε σημείο δηλαδή είναι ένα σύστημα. Τονίζεται ότι, κάθε τέτοιο σύστημα δεν αλληλεπιδρά με άλλο [18].

Οι ιδιότητες του συστήματος θα περιγράφονται από μια έκφραση ενέργειας που θα είναι συνάρτηση των (\vec{q}, \vec{p}) . Η συνάρτηση αυτή καλείται Χαμιλτονιανή (**Hamiltonian**) και γράφεται

ως εξής:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(\vec{q}, \vec{p}) \quad (26)$$

Η γνώση της εξίσωσης (26) είναι αρκετή για εξαχθούν οι εξισώσεις κίνησης:

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{q}} \quad (27)$$

$$\frac{d\vec{q}}{dt} = +\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{p}} \quad (28)$$

Ουσιαστικά, εφόσον η Χαμιλτονιανή είναι το σύνολο της ενέργειας του συστήματος μπορεί να γραφεί ως άθροισμα κινητικής και δυναμικής ενέργειας, δηλαδή [29]:

$$\mathcal{H} = K + \mathcal{V}_r = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \mathcal{V}_{\vec{q}} \quad (29)$$

Τέλος, θεωρούμε ότι η Χαμιλτονιανή δεν εξαρτάται άμεσα από το χρόνο, παρά μόνο μέσω της εξάρτησής της από τα \vec{p} και \vec{q} . Επομένως, η τιμή της Χαμιλτονιανής διατηρείται σταθερή και το σύστημα καλείται διατηρητικό ή συντηρητικό. Επιπλέον, τα σημεία πάνω στην υπερεπιφάνεια της Χαμιλτονιανής είναι αντιστρεπτά ως προς το χρόνο, δηλαδή γνωρίζοντας τις τιμές τους σε χρόνο t_0 , με ολοκλήρωση συλλέγεται η πληροφορία για τις τιμές σε χρόνο t . Επίσης, οι τροχιές δύο τέτοιων σημείων (διαφορετικών, σε χρόνο t), δεν διασταυρώνονται ποτέ και δεν τέμνουν ούτε τον εαυτό τους. Το τελευταίο ονομάζεται **τοπολογία κλειστού βρόχου** [8, 29].

1.2.2 Στατιστικά Σύνολα

Ο Gibbs εισήγαγε την ιδέα του στατιστικού συνόλου για να περιγράψει ένα μακροσκοπικό σύστημα. Το σύνολο μεγάλου αριθμού παρόμοιων συστημάτων, που υπόκεινται στους ίδιους περιορισμούς, αλλά που μπορεί να βρίσκονται σε διαφορετικές μικροκαταστάσεις, ονομάζεται **στατιστικό σύνολο**. Το στατιστικό σύνολο περιγράφεται γεωμετρικά από μια κατανομή σημείων του χώρου φάσεων Γ . Η κατανομή αυτή δίνεται από την συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας $\rho(\vec{q}, \vec{p}, t)$, όπου (\vec{q}, \vec{p}) είναι το $3N$ -διάστατο σύνολο όλων των ενδεχόμενων θέσεων και ορμών των σωματιδίων του συστήματος, δηλαδή ο χώρος φάσεων. Ανάλογα με τους

περιορισμούς που θα τεθούν σε ένα υλικό σύστημα, σχηματίζονται τα εξής στατιστικά σύνολα, το **μικροκανονικό NVE**, το **κανονικό NVT**, το **μέγα-κανονικό μ VΤ** και το **ισόθερμο-ισοβαρές NPT** [8, 13, 18].

1.2.3 Συνάρτηση Πυκνότητας Πιθανότητας

Η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας υπακούει στη συνθήκη κανονικοποίησης, δηλαδή το ολοκλήρωμα σε όλο το χώρο φάσεων Γ είναι ίσο με ένα.

$$\int_{\Gamma} \rho(\vec{q}, \vec{p}, t) d^{3N}q d^{3N}p = 1 \quad (30)$$

Αντίστοιχα, η πιθανότητα να βρεθεί το σύστημα σε μια μικροκατάσταση, η οποία περιλαμβάνεται σε μια πεπερασμένη περιοχή D του χώρου φάσεων σε χρόνο t , δίνεται από την ολοκλήρωση της συνάρτησης πυκνότητας πιθανότητας σε αυτήν την περιοχή [13, 18].

$$\int_D \rho(\vec{q}, \vec{p}, t) d^{3N}q d^{3N}p \quad (31)$$

1.2.4 Θεώρημα Liouville

Για την συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας ενός στατιστικού συνόλου, ισχύει το θεώρημα Liouville, το οποίο ορίζει ότι:

$$\frac{D\rho}{Dt} = 0 \quad (32)$$

Πρακτικά, αυτό που εκφράζει το θεώρημα Liouville είναι ότι καμία μικροκατάσταση στο χώρο φάσεων Γ , δεν καταστρέφεται μέσα στο χρόνο. Είναι δηλαδή ένα θεώρημα διατήρησης [1].

Το παραπάνω μπορεί γραφεί αναλυτικότερα ως εξής:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{p}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{q}_i} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{q}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} \right) \rho = 0 \quad (33)$$

Η παραπάνω μορφή είναι ισοδύναμη με την εξίσωση (32) και εκφράζει το θεώρημα Liouville με τις κλίσεις ως προς θέσεις και ορμές και τη Χαμιλτονιανή [8].

1.2.5 Εργοδική Ροή με ανάμιξη

Η ροή (κίνηση) των σημείων που αποτελούν ένα στατιστικό σύνολο μέσα στο χώρο φάσεων, ονομάζεται **εργοδική**, αν σχεδόν όλα τα σημεία κινούνται κατά τέτοιο τρόπο ώστε να επισκέπτονται ολόκληρη την υπερεπιφάνεια σταθερής ενέργειας. Από μόνη της η συνθήκη εργοδικότητας, δεν είναι ικανή και αναγκαία για να τείνει η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας προς την ισορροπία. Γι' αυτό και γίνεται χρήση μιας πιο ισχυρής έννοιας, της **εργοδικής ροής με ανάμιξη**. Η ανάμιξη είναι χαοτικό φαινόμενο και επιτρέπει την εξερεύνηση όλου του χώρου φάσεων [8, 17].

Η συνθήκη αυτή δεν αντιτίθεται στην αντιστρεπτότητα ως προς το χρόνο της συνάρτησης Χάμιλτον και Liouville. Λόγω της ισχύος της συνθήκης εργοδικότητας με ανάμιξη, συμπεραίνεται ότι οι μέσες τιμές στατιστικού συνόλου μιας ποσότητας σε ικανό χρόνο τείνουν προς τη μέση τιμή φάσεων [8, 17].

1.2.6 Μικροκανονικό Στατιστικό Σύνολο, NVE

Η κεντρική ιδέα στη στατιστική μηχανική είναι ότι κάθε κατάσταση, σε μικροσκοπικό επίπεδο, που είναι πιθανή, πραγματοποιείται και οι μακροσκοπικές ιδιότητες που παρατηρούνται, είναι ο μέσος όρος πάνω σε όλες τις μικροκαταστάσεις. Προκειμένου να επιβεβαιωθεί αυτή η υπόθεση, ήταν απαραίτητη η γνώση της κατανομής πιθανοτήτων των μικροκαταστάσεων του στατιστικού συνόλου. Στο **μικροκανονικό στατιστικό σύνολο** η κατανομή των μικροκαταστάσεων είναι ομοιόμορφη. Συγκεκριμένα, για ένα απομονωμένο σύστημα με σταθερή την συνολική ενέργεια E και σταθερό μέγεθος (μέσω επιβολής του όγκου V και του αριθμού των σωματιδίων N), όλες οι μικροκαταστάσεις είναι το ίδιο πιθανές στο σημείο θερμοδυναμικής ισορροπίας [5].

Η πυκνότητα πιθανότητας για το μικροκανονικό σύστημα, είναι ανάλογη με $\delta(\mathcal{H}(\Gamma) - E)$, όπου δ είναι το δέλτα του Kronecker για διακριτές καταστάσεις, και για συνεχείς καταστάσεις

είναι το δέλτα του Dirac. Η συνάρτηση μερισμού μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$Q_{NVE} = \sum_{\Gamma} \delta(\mathcal{H}(\Gamma) - E) \quad (34)$$

$$Q_{NVE} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int \delta(\mathcal{H}(\vec{q}, \vec{p}) - E) d^{3N}q d^{3N}p \quad (35)$$

Τέλος, το μικροκανονικό στατιστικό σύνολο συνδέεται με τις μακροσκοπικές θερμοδυναμικές ιδιότητες, μέσω της εντροπίας:

$$-\frac{S}{k_B} = -\ln Q_{NVE} \quad (36)$$

όπου k_B η σταθερά Boltzmann. Η θερμοκρασία του συστήματος λαμβάνεται από τη σχέση [1]:

$$\beta = (k_B T)^{-1} = \left(\frac{\partial \ln(Q_{NVE})}{\partial E} \right)_{N,V} \quad (37)$$

Για κλασσικά συστήματα, οι εξισώσεις κίνησης του *Newton*, διατηρούν την ενέργεια κι έτσι είναι ιδανικές για την παραγωγή μικροκαταστάσεων, στο μικροκανονικό στατιστικό σύνολο.

1.2.7 Κανονικό Στατιστικό Σύνολο, NVT

Στο κανονικό στατιστικό σύνολο, επιβάλλεται το μέγεθος (μέσω επιβολής του όγκου V και του αριθμού των σωματιδίων N), ενώ η ενέργεια επιβάλλεται έμμεσα με την απαίτηση για συγκεκριμένη θερμοκρασία T [1, 5].

Η πυκνότητα πιθανότητας για το κανονικό στατιστικό σύνολο, είναι ανάλογη με $\exp(-\mathcal{H}(\Gamma)/k_B T)$.

Η συνάρτηση μερισμού μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$Q_{NVT} = \sum_{\Gamma} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\Gamma)}{k_B T}\right) \quad (38)$$

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\Gamma)}{k_B T}\right) d^{3N}q d^{3N}p \quad (39)$$

Τέλος, το κανονικό στατιστικό σύνολο συνδέεται με τις μακροσκοπικές θερμοδυναμικές ιδιότητες, μέσω της ελεύθερης ενέργειας *Helmholtz*:

$$\frac{A}{k_B T} = -\ln Q_{NVT} \quad (40)$$

Στο κανονικό στατιστικό σύνολο, όλες οι τιμές της ενέργειας είναι επιτρεπτές κι επομένως οι διακυμάνσεις της ενέργειας είναι μη-μηδενικές. Αν και η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας $\rho_{NVT}(\Gamma)$ είναι λύση της εξίσωσης Liouville (βλέπε παρ. [1.2.4]), οι εξισώσεις κίνησης δεν μπορούν να εξερευνηθούν όλη την υπερεπιφάνεια ενέργειας. Η εξερεύνηση πραγματοποιείται σε επιφάνειες σταθερής ενέργειας ανεξάρτητες μεταξύ τους, οπότε και επιβάλλεται να υπολογιστεί σταθμισμένος μέσος όρος, με παράγοντα $\exp(-\mathcal{H}(\Gamma)/k_B T)$ [1].

1.2.8 Μέγα-κανονικό Στατιστικό Σύνολο, μVT

Στο μέγα-κανονικό στατιστικό σύνολο, τα μεγέθη που επιβάλλονται στο σύστημα είναι το μέγεθος (μέσω επιβολής του όγκου V και χημικού δυναμικού μ), ενώ η ενέργεια επιβάλλεται έμμεσα με την απαίτηση για συγκεκριμένη θερμοκρασία T [1, 8].

Η πυκνότητα πιθανότητας για το μέγα-κανονικό σύστημα, είναι ανάλογη με $\exp(-\mathcal{H}(\Gamma) - \mu N/k_B T)$. Η συνάρτηση μερισμού μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$Q_{\mu VT} = \sum_{\Gamma} \sum_N \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\Gamma) - \mu N}{k_B T}\right) = \sum_N \exp\left(\frac{\mu N}{k_B T}\right) Q_{NVT} \quad (41)$$

$$Q_{\mu VT} = \sum_N \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\Gamma)}{k_B T}\right) d^{3N} q d^{3N} p \quad (42)$$

Τέλος, το κανονικό στατιστικό σύνολο συνδέεται με τις μακροσκοπικές θερμοδυναμικές ιδιότητες, μέσω του πηλίκου $-PV/k_B T$:

$$-\frac{PV}{k_B T} = -\ln Q_{\mu VT} \quad (43)$$

Στο μέγα-κανονικό στατιστικό σύνολο, ο αριθμός των μορίων δεν είναι σταθερός, και μόρια επιτρέπεται να καταστραφούν και να δημιουργηθούν [1].

1.2.9 Ισόθερμο-ισοβαρές Στατιστικό Σύνολο, NPT

Στο ισόθερμο-ισοβαρές στατιστικό σύνολο, τα μεγέθη που επιβάλλονται στο σύστημα είναι ο αριθμός μορίων N , η πίεση P και η θερμοκρασία T . Ο όγκος διακυμαίνεται και η μέση τιμή του

καθορίζεται από τις τιμές των N , P και T που διατηρούνται σταθερές [8].

Η πυκνότητα πιθανότητας για το μικροκανονικό σύστημα, είναι ανάλογη με $\exp(-(\mathcal{H}(\Gamma) + PV)/k_B T)$. Η συνάρτηση μερισμού μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$Q_{NPT} = \sum_{\Gamma} \sum_V \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\Gamma) + PV}{k_B T}\right) = \sum_V \exp\left(\frac{-PV}{k_B T}\right) Q_{NVT} \quad (44)$$

$$Q_{NPT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \frac{1}{V_0} \int \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\Gamma) + PV}{k_B T}\right) d^{3N} q d^{3N} p dV \quad (45)$$

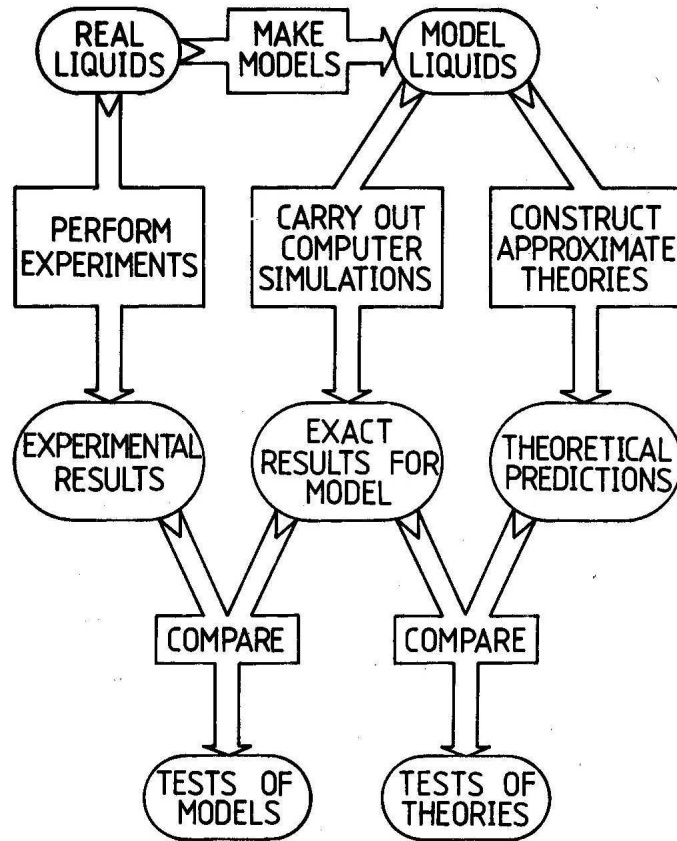
Τέλος, το κανονικό στατιστικό σύνολο συνδέεται με τις μακροσκοπικές θερμοδυναμικές ιδιότητες, μέσω της ελεύθερης ενέργειας *Gibbs*:

$$\frac{G}{k_B T} = -\ln Q_{NPT} \quad (46)$$

Στο ισόθερμο-ισοβαρές στατιστικό σύνολο, διακυμάνσεις πραγματοποιούνται τόσο στην ενέργεια, όσο και στον όγκο [1].

1.3 Μοριακή Προσομοίωση

Η είσοδος των υπολογιστών στην επιστήμη και η ραγδαία αύξηση της διαθέσιμης υπολογιστικής ισχύος, τις τελευταίες δεκαετίες, έδωσε μεγάλη ώθηση στην ανάπτυξη υπολογιστικών μεθόδων προσομοίωσης για πρόρρηση φαινομένων, συμβάντων και ιδιοτήτων υλικών. Η αναλυτική επίλυση της κατάστρωσης της στατιστικής μηχανικής για μακροσκοπικά συστήματα με πολλούς βαθμούς ελευθερίας και πολύπλοκες αλληλεπιδράσεις είναι συνήθως αδύνατη. Στην πράξη οι διαθέσιμες εξισώσεις, μπορούν να εφαρμοστούν σε έναν περιορισμένο αριθμό συστημάτων. Ακόμη όμως και σ' αυτά, οι διαθέσιμες πληροφορίες για το υπό εξέταση σύστημα, δεν είναι αρκετές για να επιλεγούν και να επιλυθούν, οι κατάλληλες εξισώσεις. Από την άλλη μεριά, είναι επιτακτική ανάγκη για εξήγηση των μηχανισμών, σε μικροσκοπικό επίπεδο, που δημιουργούν τις ιδιότητες που ενδιαφέρουν. Έτσι, θεωρείται μονόδρομος η χρήση στατιστικών μεθόδων. Για τον λόγο αυτό, έχουν γίνει επιτυχείς προσπάθειες εύρεσης στατιστικών εργαλείων για πρόρρηση των μακροσκοπικών ιδιοτήτων μιας ουσίας, ξεκινώντας από την ατομική θεωρία. Όπως αναφέραμε, ο κλάδος της φυσικής που συνδέει τον μικρόκοσμο με τις μακροσκοπικές ιδιότητες είναι η **στατιστική μηχανική** (βλέπε παρ. [1.2]). Η χρήση της στατιστικής μηχανικής σε συνδυασμό με την υπολογιστική προσομοίωση, κατάφερε να συνδέσει με μια άμεση οδό, τις μικροσκοπικές ιδιότητες ενός συστήματος, με αυτές που παρατηρούνται μακροσκοπικά με πειράματα [1, 3, 29].



Εικόνα 2: Σύνδεση μεταξύ θεωρίας, πειράματος, υπολογιστικής προσομοίωσης (Allen&Tildesley, 1989)[1]

Οι μακροσκοπικές φυσικές ιδιότητες, μπορούν να διαχωριστούν σε ιδιότητες ισορροπίας (στατικές), όπως η μέση δυναμική ενέργεια, η συνάρτηση ακτινικής κατανομής, και μη-ισορροπίας (δυναμικές), όπως το ιξώδες των υγρών, η διαχυτότητα. Όλες, όμως, ανεξαρτήτου κατηγορίας, εξάγονται ως μέσες τιμές από δεδομένα υπολογιστικής προσομοίωσης σε αντιπροσωπευτικά στατιστικά σύνολα (βλέπε παρ. [1.2.2]) μοριακών συστημάτων. Όμως, η γνώση μιας μόνο δομής, έστω κι αν είναι η δομή ελάχιστης ενέργειας, δεν είναι αρκετή για την εξαγωγή συμπερασμάτων. Είναι απαραίτητη η γνώση αντιπροσωπευτικών συνόλων δομών, σε συγκεκριμένη θερμοκρασία για την εξαγωγή μακροσκοπικών ιδιοτήτων. Αλλά ακόμη κι αυτό, δεν παρέχει τις απαραίτητες πληροφορίες για τον υπολογισμό ιδιοτήτων θερμοδυναμικής ισορροπίας, ο οποίος στηρίζεται σε υπολογισμό με ελεύθερες ενέργειες. Επιπλέον, η λεπτομερειακή περιγραφή της

δομής ενός μορίου και των κινήσεων των ατόμων που το αποτελούν, αλλά και ολόκληρου το μορίου, δεν συνδέονται, πάντα με τις μακροσκοπικές ιδιότητες τις ουσίας. Το γεγονός αυτό, επιτρέπει μια απλοποίηση, μέσω παραδοχών, των αλληλεπιδράσεων των μορίων και του τρόπου υπολογισμού των ιδιοτήτων που ενδιαφέρουν [1, 5]. Για το υπολογισμό, με υπολογιστική προσομοίωση, μακροσκοπικών ιδιοτήτων σε ισορροπία, υπάρχουν δύο μέθοδοι, η προσομοίωση **Monte Carlo** και η **Μοριακή Δυναμική**.

1.3.1 Προσομοίωση Monte Carlo

Η μέθοδος Monte Carlo αναπτύχθηκε από τους von Neumann, Ulam και Metropolis, στο τέλος του 2^{ου} Παγκοσμίου πολέμου, προκειμένου να εξετάσουν το φαινόμενο σκέδασης και απορρόφησης νετρονίων σε σχάσιμα υλικά. Το όνομα προέρχεται από την ομώνυμη πόλη, καθώς η μέθοδος στηρίζεται στη χρήση **τυχαίων αριθμών**. Οι δημιουργοί της μεθόδου, διαπίστωσαν ότι αιτιοκρατικά μαθηματικά προβλήματα, μπορούν να αντιμετωπιστούν με την χρήση στοχαστικής δειγματοληψίας από ανάλογο σύνολο πιθανοτήτων [1].

Η διαδικασία υπολογισμού της μέσης τιμής μιας κατανομής μπορεί να επιτευχθεί με την παραγωγή τυχαίων αριθμών, με τους οποίους δειγματοληπτείται τελείως τυχαία το ανάλογο σύνολο (**hit&miss**). Αν η συνάρτηση κατανομής έχει στενές περιοχές, στις οποίες λαμβάνει μεγάλες τιμές και άλλες ευρείες, στις οποίες η τιμή της είναι μικρή, τότε η απλή δειγματοληψία, παράγει φτωχά αποτελέσματα. Σε αυτή την περίπτωση, χρησιμοποιείται ο αλγόριθμος Metropolis Monte Carlo, σύμφωνα με τον οποίο η δειγματοληψία πραγματοποιείται περισσότερο στην περιοχή στην οποία η συνάρτηση κατανομής, έχει μεγάλη τιμή (**importance sampling**). Η δημιουργία του δείγματος γίνεται υπό την μορφή αλυσίδας Markov, σύμφωνα με την οποία, κάθε μοριακή απεικόνιση δημιουργείται από την προηγούμενη με ορισμένους στοχαστικούς κανόνες. Ως μέθοδος ολοκλήρωσης, η Monte Carlo δεν συγκλίνει με την ταχύτητα των «παραδοσιακών» μεθόδων αριθμητικής ολοκλήρωσης (Simpson, Τραπεζίου κτλ), για συνάρτηση λίγων μεταβλητών. Όμως, είναι η μοναδική εναλλακτική, για συνάρτηση πάρα πολλών μεταβλητών, όπως ο

χώρος απεικονίσεων [1, 8, 10].

1.3.2 Μοριακή Δυναμική

Σε αντίθεση με την μέθοδο MC, η μέθοδος προσομοίωσης με **μοριακή δυναμική** έχει πολλά κοινά στοιχεία με ένα πείραμα. Κατά την πραγματοποίηση ενός πειράματος ακολουθείται, συνήθως, η εξής διαδικασία. Προετοιμάζεται το δείγμα προς εξέταση, εισάγεται στη πειραματική διάταξη, η οποία περιλαμβάνει όργανα ελέγχου της διαδικασίας (θερμόμετρο, μανόμετρο κ.α.). Στη συνέχεια, πραγματοποιείται η μέτρηση που ενδιαφέρει. Αν το πείραμα υπόκειται σε στατιστικό θόρυβο, όσο πιο πολλές μετρήσεις πραγματοποιούνται, τόσο πιο ακριβής είναι η τιμή (μέσος όρος των μετρήσεων). Στη μοριακή δυναμική ακολουθούνται ακριβώς τα ίδια βήματα. Γίνεται προετοιμασία του δείγματος, επιλέγεται σύστημα που αποτελείται από N σωματίδια, υπό δεδομένους εξωτερικούς περιορισμούς, και επιλύονται οι εξισώσεις κίνησης του Νεύτωνα μέχρι του σημείου που όλες οι ιδιότητες του συστήματος δεν μεταβάλλονται με το χρόνο. Μετά την εκτέλεση προσομοίωσης για να φτάσει το σύστημα στο σημείο ισορροπίας, εκτελείται προσομοίωση για να μετρηθούν τα μεγέθη ενδιαφέροντος [10].

Όπως προαναφέρθηκε στη προσομοίωση μοριακής δυναμικής, επιλύονται οι εξισώσεις κίνησης του Νεύτωνα για ένα σύστημα N σωματιδίων που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Οι εξισώσεις που διέπουν το σύστημα είναι οι εξής:

$$m_i \frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2} = \vec{F}_i, i = 1..N \quad (47)$$

Η δύναμη εκφράζεται ως η αντίθετη της κλίσης του δυναμικού $\mathcal{V}(\vec{r})$:

$$\vec{F}_i = -\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \vec{r}_i} = -\nabla_{\vec{r}_i} \mathcal{V} \quad (48)$$

Οι εξισώσεις λύνονται ταυτόχρονα για μικρά βήματα χρόνου με προσαρμογή πίεσης και θερμοκρασίας. Μ' αυτό τον τρόπο υπολογίζονται οι θέσεις των ατόμων του συστήματος, σε κάθε χρονικό βήμα, ή, συνολικά, οι τροχιές των σωματιδίων. Με την παρακολούθηση του συστήματος, μετά την επίτευξη ισορροπίας, για ικανό χρονικό διάστημα, εξάγονται μακροσκοπικά μεγέθη

από την μέση τιμή τους, σε όλα τα χρονικά βήματα [1, 10].

Ο υπολογισμός του δυναμικού \mathcal{V} γίνεται από διάφορες εξισώσεις. Η πιο συνηθισμένη, κι αυτή που χρησιμοποιείται σε αυτή την εργασία, είναι οι αλληλεπιδράσεις Lennard-Jones:

$$\mathcal{V}_{LJ} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (49)$$

Οι παράμετροι σ και ϵ εξαρτώνται από σύστημα και καθορίζονται από το πεδίο δυνάμεων που θα χρησιμοποιηθεί (βλέπε παρ. [1.3.4]).

Από υπολογιστικής πλευράς, ο πιο απλός τρόπος να επιλυθούν οι εξισώσεις αυτές στον υπολογιστή, είναι με ρητό σχήμα ως προς το χρόνο t . Συγκεκριμένα, υπολογίζεται το ανάπτυγμα σειράς Taylor για χρόνο $t + \delta t$:

$$\vec{r}^{new}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\delta t^2 \quad (50)$$

$$\vec{v}^{new}(t + \delta t) = \vec{v}(t) + \vec{a}(t)\delta t \quad (51)$$

$$\vec{a}^{new}(t + \delta t) = \vec{a}(t) \quad (52)$$

Οι παραπάνω εξισώσεις, μετά από κάποια χρονικά βήματα, δεν θα υπολογίζουν σωστά τις τροχιές, διότι δεν είναι πλήρως συνεπείς με τις εξισώσεις κίνησης. Το παραπάνω διορθώνεται, με τον υπολογισμό της δύναμης \vec{F} από τις θέσεις \vec{r}^{new} στο χρόνο $t + \delta t$, κι έπειτα τον υπολογισμό της επιτάχυνσης διορθωμένης, \vec{a}^{cor} (εξισώσεις κίνησης). Η τιμή αυτή συγκρίνεται με τη υπολογιζόμενη από την εξίσωση [52].

$$\Delta\vec{a}(t + \delta t) = \vec{a}^{cor}(t + \delta t) - \vec{a}^{new}(t + \delta t) \quad (53)$$

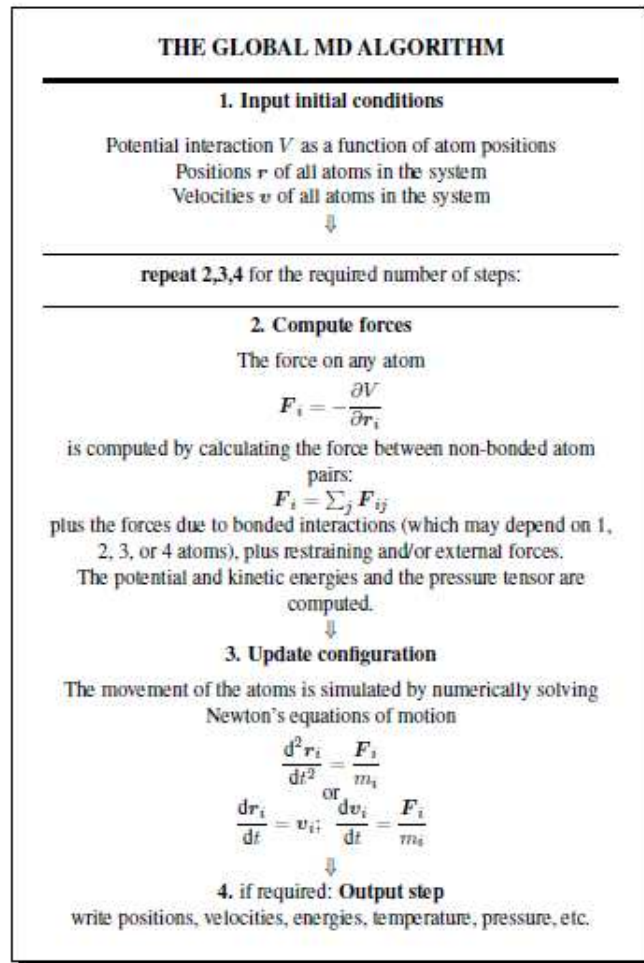
Η παραπάνω τιμή υπολογισμού του λάθους, χρησιμοποιείται για την διόρθωση θέσεων, ταχυτήτων και επιταχύνσεων.

$$\vec{r}^{cor}(t + \delta t) = \vec{r}^{new}(t + \delta t) + c_0\Delta\vec{a}(t + \delta t) \quad (54)$$

$$\vec{v}^{cor}(t + \delta t) = \vec{v}^{new}(t + \delta t) + c_1\Delta\vec{a}(t + \delta t) \quad (55)$$

$$\vec{a}^{cor}(t + \delta t) = \vec{a}^{new}(t + \delta t) + c_2 \Delta \vec{a}(t + \delta t) \quad (56)$$

Ο τρόπος επιλογή των τιμών c_0 , c_1 , c_2 , δίνεται από τον Gear [1966, 1971].



Εικόνα 3: Γενικό αλγοριθμικό σχήμα μοριακής προσομοίωσης [3]

Με γνώση των θέσεων, ταχυτήτων και επιταχύνσεων για κάθε χρονικό βήμα, μπορούν να υπολογιστούν βασικά μεγέθη του συστήματος, δυναμική ενέργεια, κινητική ενέργεια και πίεση.

1.3.3 Υπολογισμός Μεγεθών

Όπως προαναφέρθηκε, η γνώση θέσεων, ταχυτήτων και επιταχύνσεων σε κάθε χρονικό βήμα, επιτρέπει τον υπολογισμό της **δυναμικής ενέργειας**, της **κινητικής ενέργεια** και της **πίεσης**. Με την γνώση των μεγεθών αυτών, παίρνουμε και πληροφορία για την συνολική

ενέργεια του συστήματος, την θερμοκρασία, τον όγκο και όλα τα υπόλοιπα θερμοδυναμικά μεγέθη. Η μέση τιμή των τιμών σε κάθε χρονικό βήμα, αντιστοιχεί στον υπολογισμό της τιμής της αντίστοιχης μακροσκοπικής ιδιότητας [1, 2, 3].

Η **δυναμική ενέργεια** υπολογίζεται άμεσα από την συνολική δύναμη (βλέπε εξ. [48], και προστίθεται και το δυναμικό των αλληλεπιδράσεων Lennard-Jones [1, 2, 3].

Η **κινητική ενέργεια** μπορεί να υπολογιστεί από τις ταχύτητες των σωματιδίων ως εξής:

$$K = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i u_i^2 \quad (57)$$

Με την γνώση της κινητικής ενέργειας μπορεί να υπολογιστεί άμεσα η **θερμοκρασία** συστήματος:

$$K = \frac{f}{2} k_B T \quad (58)$$

όπου k_B η σταθερά Boltzmann και f ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας του συστήματος [1, 2, 3].

Η **πίεση** υπολογίζεται ως το ένα τρίτο του ίχνους του τανυστή της πίεσης. Ο τανυστής της πίεσης ορίζεται ως διαφορά της κινητικής ενέργεια K και της ποσότητας Virial, Ξ , δηλαδή:

$$P = \frac{tr(\mathbf{P})}{3} \quad (59)$$

$$\mathbf{P} = \frac{2}{V} (K - \Xi) \quad (60)$$

όπου V είναι ο όγκος του κουτιού προσομοίωσης. Ο συντελεστής Virial δίνεται από την εξίσωση:

$$\Xi = -\frac{1}{2} \sum_{i < j} \vec{r}_{ij} \cdot \vec{F}_{ij} \quad (61)$$

όπου \vec{r}_{ij} είναι η απόσταση του σωματιδίου i από το σωματίδιο j και αντιστοίχως και η δύναμη \vec{F}_{ij} [1, 2, 3].

1.3.4 Δυναμικά Αλληλεπίδρασης

Η δυναμική ενέργεια αλληλεπίδρασης των μορίων (**δυναμικό αλληλεπίδρασης**) περιγράφεται από από συναρτήσεις και παραμέτρους, που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή της δυναμικής ενέργειας της αλληλεπίδρασης των μορίων. Το δυναμικό αλληλεπίδρασης είναι το βασικότερο στοιχείο κάθε μοριακής προσομοίωσης, κι εκείνο που καθορίζει την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων. Οφείλει να είναι ικανό να περιγράφει την φυσική της αλληλεπίδρασης των ατόμων μεταξύ τους, ώστε να μπορεί να έχει γενικευμένη ισχύ, πέραν του συστήματος από το οποίο παραμετροποιήθηκε [1, 3].

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων, χωρίζονται σε **δεσμικές** και **μη-δεσμικές**. Μη-δεσμικές αλληλεπιδράσεις αναπτύσσονται μεταξύ ατόμων διαφορετικών μορίων ή ατόμων του ίδιου μορίου που απέχουν μεταξύ τους τέσσερις δεσμούς και πάνω. Τα άτομα στο ίδιο μόριο, που απέχουν το πολύ τρεις δεσμούς, αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με δεσμικές αλληλεπιδράσεις. Οι δεσμικές αλληλεπιδράσεις έχουν σχέση με τους χημικούς δεσμούς του εκάστοτε μορίου και είναι το **δυναμικό έκτασης του δεσμού**, το **δυναμικό κάμψης των δεσμών** και το **δυναμικό στρέψης (συστροφής)** γύρω από δεσμούς [1, 3].

Κατά την εξέλιξή τους, τα δυναμικά αλληλεπίδρασης, χωρίστηκαν σε δύο κατηγορίες ως προς τον τρόπο περιγραφής των ατόμων. Τα επονομαζόμενα **εκπεφρασμένα ή όλων των ατόμων (explicit ή all-atom)**, περιγράφουν ρητά και λεπτομερειακά τα άτομα. Η άλλη κατηγορία, τα δυναμικά **ενοποιημένων ατόμων (united-atom)**, ενσωματώνει σε ένα άτομο, τα μη-πολικά άτομα υδρογόνου και τα άτομα άνθρακα με τα οποία συνδέονται άμεσα. Ο λόγος είναι η μείωση του υπολογιστικού κόστους σε υπολογισμούς και μνήμη [1, 3].

Τα περισσότερα δυναμικά αλληλεπίδρασης, αναπτύχθηκαν την δεκαετία του 1980, όπου η ανάπτυξη των υπολογιστικών συστημάτων επέτρεψε την εφαρμογή μοριακών προσομοιώσεων σε σύνθετα συστήματα. Από τότε, τα δυναμικά βελτιώνονται συνεχώς και διευρύνονται ώστε να

είναι αξιόπιστα σε όλο και περισσότερες ουσίες [1, 3].

Στην παρούσα εργασία έγινε χρήση δυναμικών αλληλεπίδρασης United-atom και συγκεκριμένα, του OPLS-UA και TraPPE-UA. Το πρώτο είναι από τα πιο παλιά και αξιόπιστα δυναμικά, ενώ το δεύτερο είναι νεότερο, πολλά υποσχόμενο για πρόρρηση ιδιοτήτων μιγμάτων.

1.3.5 Θερμοστάτης

Στη Μοριακή Δυναμική γίνεται επιλογή του στατιστικού συνόλου που θα χρησιμοποιηθεί. Η επιλογή αφορά στους περιορισμούς που θα επιβληθούν στο σύστημα. Ο λόγος είναι η χρήση στατιστικής μηχανικής (βλέπε παρ. [1.2]), προκειμένου τα αποτελέσματα της προσομοίωσης να αναχθούν σε μακροσκοπικές ιδιότητες των προς προσομοίωση ουσιών. Εκτός του μικροκανονικού στατιστικού συνόλου (βλέπε παρ. [1.2.6]), όλα τα υπόλοιπα έχουν ως περιορισμό την θερμοκρασία. Η ρύθμιση της θερμοκρασίας στην επιθυμητή τιμή, γίνεται με την διαδικασία της **θερμοστάτησης**. Στην ουσία, το σύστημα αφήνεται να εξελιχτεί για λίγο, χωρίς περιορισμό θερμοκρασίας, και σε τακτά χρονικά διαστήματα, η θερμοκρασία επιβάλλεται να γίνει ίση με την επιθυμητή.

Στη διάρκεια εξέλιξης της μοριακής δυναμικής, εξελίχθηκαν διάφοροι αλγόριθμοι θερμοστάτισης, Berensen, Velocity rescaling, Nose'-Hoover. Οι διαφορές στους αλγορίθμους θερμοστάτισης, έγκειται στον τρόπο με τον οποίο προσαρμόζουν την θερμοκρασία στην επιθυμητή. Στην παρούσα εργασία έγινε χρήση του αλγόριθμου θερμοστάτησης Nose'-Hoover.

Σύμφωνα με την μέθοδο θερμοστάτησης **Nose'-Hoover**, στο σύστημα εισάγεται ένα «υπερμόριο». Το μόριο αυτό αλληλεπιδρά με τα υπόλοιπα του συστήματος επηρεάζοντας την κινητική τους ενέργεια. Ο τρόπος με τον οποίο την επηρεάζει, οδηγεί σε κινητική ενέργεια που αντιστοιχεί στην επιθυμητή θερμοκρασία. Το παραπάνω, είναι ανάλογο με την βύθιση του συστήματος σε λουτρό, με σκοπό τη διατήρηση της θερμοκρασίας σταθερής. Να σημειωθεί ότι το μόριο αυτό

δεν προστίθεται στα συνολικά μόρια του συστήματος, κι έτσι δεν αναιρεί τον πρώτο περιορισμό που θέτουν το κανονικό, ισοβαρές-ισόθερμο, στατιστικά σύνολα [23, 3].

1.3.6 Βαροστάτης

Στην προηγούμενη παράγραφο, έγινε περιγραφή του τρόπου με τον οποίο γίνεται η επιβολή της επιθυμητής θερμοκρασία στο σύστημα. Στη περίπτωση που έχει επιλεγεί να προσομοιωθεί, σύστημα που έχει τους περιορισμούς του ισοβαρούς-ισόθερμου στατιστικού συνόλου (βλέπε παρ. [1.2.9]), είναι αναγκαία μια ανάλογη επιβολή της επιθυμητής πίεσης. Η διαδικασία με την οποία επιβάλλεται η επιθυμητή πίεση, καλείται **βαροστάτηση**. Ανάμεσα στους αλγορίθμους βαροστάτησης που χρησιμοποιούνται είναι ο βαροστάτης Berensen, Parrinello-Rahman, Surface tension.

Στην παρούσα εργασία έχει χρήση του βαροστάτη **Parrinello-Rahman**. Ο βαροστάτης αυτός, θεωρείται το ανάλογο του Nose'-Hoover για την θερμοκρασία, και είναι αποδεκτό ότι παράγει το πραγματικό ισοβαρές-ισόθερμο *NPT* στατιστικό σύνολο [3].

2 Υπολογιστικό Μέρος

Στην προηγούμενη ενότητα έγινε αναφορά στις βασικές αρχές και εργαλεία που χρησιμοποιούνται στην μοριακή προσομοίωση, καθώς και στη μέθοδο με την οποία εξάγονται μακροσκοπικές ιδιότητες από την προσομοίωση κινήσεων των μορίων. Στην ενότητα που ακολουθεί, θα παρουσιαστούν το δυαδικό σύστημα που επιλέχθηκε για τη διεξαγωγή της προσομοίωσης, οι λόγοι επιλογής, οι παράμετροι της προσομοίωσης, τα αποτελέσματα αυτής, καθώς και η σύγκρισή τους με αντίστοιχα πειραματικά.

2.1 Προσομοίωση

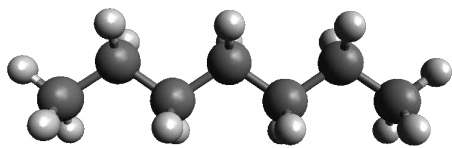
Η μοριακή προσομοίωση, όπως έχει αναφερθεί (βλέπε παρ. [1.3.2]), παρουσιάζει πολλά κοινά στοιχεία με την προετοιμασία κι εκτέλεση ενός πειράματος. Η δημιουργία της πρώτης «εικόνας» του συστήματος, η επιλογή του δυναμικού, οι βαθμοί ελευθερίας του συστήματος, ο τρόπος επιβολής πίεσης και θερμοκρασίας, το στατιστικό σύνολο που θα επιλεγεί, ο χρόνος προσομοίωσης, είναι οι παράμετροι που πρέπει να επιλεγούν από την αρχή ή να προσαρμοστούν κατά τις πρώτες δοκιμαστικές προσομοιώσεις.

Το πρόγραμμα με το οποίο παρήχθησαν τα αποτελέσματα είναι το GROMACS, ένα δωρεάν, ανοιχτού κώδικα, παραλληλοποιημένο πρόγραμμα, μοριακής προσομοίωσης για συστήματα Linux. Ο κώδικας είναι αποτέλεσμα του προγράμματος Scalalife, που χρηματοδοτείται από τους εξής οργανισμούς: European Research Council, the Swedish Research Council, the Swedish Foundation for Strategic Research, the Swedish National Infrastructure for Computing, and the Swedish Foundation for International Cooperation in Research and Higher Education.

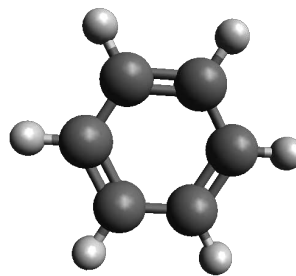
2.1.1 Δυαδικό Σύστημα

Η μοριακή προσομοίωση αναπτύχθηκε με σκοπό την σύνδεση του μικρόκοσμου με μακροσκοπικές ιδιότητες. Από υπολογιστής σκοπιάς, η προσομοίωση αποτελείται από το φυσικό κομμάτι, που καθορίζεται από το πεδίο δυνάμεων (βλέπε παρ.[1.3.4]), και το μαθηματικό ή τεχνικό κομμάτι, της επιλογής βαροστάτη και θερμοστάτη, του χρόνου προσομοίωσης κτλ. Με την αύξηση της υπολογιστικής ισχύος, η περιπλοκότητα των συστημάτων, ο αριθμός των ατόμων, καθώς και ο χρόνος προσομοίωσης αυξάνονται. Αντίθετα, τα δυναμικά που χρησιμοποιούνται, αναπτύχθηκαν και βελτιστοποιήθηκαν για καθαρές ουσίες, για μικρούς χρόνους (της τάξης του 10^{-12} sec) και για μικρό αριθμό ατόμων (100 άτομα). Επομένως, γεννάται το ερώτημα, αν τα δυναμικά που χρησιμοποιούνται, μπορούν να προλέξουν αποτελεσματικά, μακροσκοπικές ιδιότητες για πιο περίπλοκα συστήματα. Σήμερα, τα συστήματα που προσομοιώνονται σε συνήθεις συστάδες παράλληλων υπολογιστών που διαθέτουν πανεπιστημιακά εργαστήρια και ερευνητικά κέντρα, αποτελούνται από 100-πλάσια άτομα (10000 άτομα), είναι δυαδικά ή τριαδικά, και ο χρόνος προσομοίωσης αγγίζει τα 10^{-3} sec (υπολογιστής Anton της εταιρείας του D.E. Shaw, που ειδικεύεται σε προσομοιώσεις βιομοριακών συστημάτων).

Για τους παραπάνω λόγους, επιλέχθηκε να προσομοιωθεί ένα δυαδικό σύστημα ενός αλκανίου κι ενός αρωματικού δακτυλίου, για το οποίο έχει παρατηρηθεί κακή πρόρρηση θερμοδυναμικών ιδιοτήτων ανάμιξης. Έτσι, το σύστημα επτάνιο – βενζόλιο αποτελεί τη βάση της μεταπτυχιακής εργασίας. Το μέγεθος του επτανίου και η ευθύγραμμη αλυσίδα του αναπαριστούν ικανοποιητικά τα γενικά χαρακτηριστικά των αλκανίων, ενώ βενζόλιο αποτελεί τον πιο χαρακτηριστικό αρωματικό H/C. Επομένως, υπάρχει όσο το δυνατόν πιο αντιπροσωπευτική εκπροσώπηση του συστήματος αλκανίου – αρωματικού H/C.



(α') n-heptane



(β') benzene

Όπως έχει αναφερθεί (βλέπε παρ. [1.2.6], [1.2.7], [1.2.8], [1.2.9]), στη προσομοίωση μοριακής δυναμικής, επιλέγεται το στατιστικό σύνολο, αναλόγως την εφαρμογή. Στην παρούσα εργασία, λόγω της ανάγκης σύγκρισης των αποτελεσμάτων με πειραματικά συγκεκριμένης πίεσης και θερμοκρασίας, επιλέχθηκε προσομοίωση NPT. Το μείγμα μελετήθηκε σε υγρή κατάσταση σε κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος (SATP), δηλαδή 25°C και πίεση 1atm.

2.1.2 Δυναμικό Αλληλεπίδρασης

Τα δυναμικά αλληλεπίδρασης, χωρίζονται σε δύο ομάδες, ανάλογα του βαθμού λεπτομέρειας της δομής ενός μορίου. Στην περίπτωση πλήρους περιγραφής όλων των ατόμων με τα φορτία τους, καλούνται εκπεφρασμένα δυναμικά αλληλεπίδρασης (**All-atom**), ενώ στην περίπτωση όπου η μάζα των υδρογόνων ενσωματώνεται στους αντίστοιχους άνθρακες, καλούνται δυναμικά ενοποιημένων ατόμων (**United-atom**). Η δεύτερη κατηγορία, παρέχει μια πιο απλοποιημένη περιγραφή του συστήματος, που απαιτεί λιγότερους υπολογισμούς και μνήμη, ενώ ταυτόχρονα έχει αποδειχτεί ότι παράγει αποτελέσματα σε καλή συμφωνία με τα πειραματικά.

Στην παρούσα εργασία σκοπός ήταν η πρόρρηση θερμοδυναμικών ιδιοτήτων μίγματος αλκαλίου - αρωματικής ένωσης, ένα δυαδικό σύστημα όπου τα δυναμικά τείνουν να αποτυγχάνουν να προβλέψουν σωστά όλες τις θερμοδυναμικές ιδιότητες. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκε να γίνει

χρήση των δυναμικών αλληλεπίδρασης OPLS-UA και TraPPE-UA. Να σημειωθεί ότι και τα δύο δυναμικά ανήκουν στη κατηγορία United-atom. Το OPLS-UA είναι από τα πιο γνωστά και αξιόπιστα δυναμικά, με ειδίκευση σε βιολογικές ενώσεις. Τα αποτελέσματα που παράγει είναι σε καλή συμφωνία με αντίστοιχα πειραματικά καθαρών ενώσεων, αλλά και πολλών μιγμάτων μη πολικών ενώσεων. Το TraPPE-UA έχει ως βάση το OPLS-UA, αλλά παρέχει διαφορετικές παραμέτρους για παραπλήσιες χημικές ομάδες που απαρτίζουν μια ένωση. Συγκεκριμένα, ενώ το OPLS-UA αντιμετωπίζει όλες τις ομάδες άνθρακα των αλκανίων όμοια, το TraPPE-UA τις διαχωρίζει, δίνοντας διαφορετικές παραμέτρους για τις ακριανές ομάδες (CH_3-) σε σχέση με τις εσωτερικές ($-CH_2-$). Οι ομάδες αυτές είναι που, κατά την ανάμιξη, επηρεάζουν τις ιδιότητες του μίγματος, και η διαφοροποίηση των παραμέτρων τους είναι που θεωρητικά μπορεί να δώσει καλύτερη πρόρρηση ιδιοτήτων στα δυαδικά συστήματα. Με άλλα λόγια, επιλέχθηκε να πραγματοποιηθεί σύγκριση ενός από τα πιο πολυχρησιμοποιημένα δυναμικά κι ενός που ενδείκνυται για πρόρρηση ιδιοτήτων μιγμάτων. Τα δυναμικά αυτά, εκτός των παραπάνω, διαφέρουν κι ως προς κάποιες εξισώσεις κίνησης που χρησιμοποιούν. Οι εξισώσεις αυτές, αφορούν ταλάντωση δεσμών μεταξύ δύο ατόμων, κίνηση γωνιών μεταξύ τριών ατόμων, κίνηση δίδρων γωνιών μεταξύ τεσσάρων ατόμων (γωνία μεταξύ δύο επιπέδων που ορίζουν τέσσερα άτομα), και εξισώσεις δέσμευσης σε κάποια διαμόρφωση.

	OPLS-UA	TraPPE-UA
Van der Waals interactions	Lennard-Jones 6-12: $V_{LJ} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right]$	
Electrostatic interactions	Coulombic term: $V_{el} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_i \cdot q_j}{r}$	
Mixing rules	Geometric mean: $\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii} \cdot \epsilon_{jj}}$ $\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_{ii} \cdot \sigma_{jj}}$	Lorentz-Berthelot: $\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii} \cdot \epsilon_{jj}}$ $\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2}$
Bond-stretching	Harmonic: $V_b = \frac{1}{2} k_b \cdot (b - b_0)^2$	Harmonic: $V_b = \frac{1}{2} k_b \cdot (b - b_0)^2$
Angle-bending	Harmonic: $V_\theta = \frac{1}{2} k_\theta \cdot (\theta - \theta_0)^2$	Harmonic: $V_\theta = \frac{1}{2} k_\theta \cdot (\theta - \theta_0)^2$
Proper dihedrals	Periodic function: $V_d = k_\phi [1 + \cos(n \cdot \phi - \delta)]$	Fourier series: $V_d = V_0 + \sum_{n=1}^4 \frac{V_n}{2} [1 + (-1)^{n+1} \cos(n \cdot \phi)]$
Improper dihedrals	Periodic function: $V_{im} = k_\phi [1 + \cos(n \cdot \phi - \delta)]$	Harmonic: $V_{im} = \frac{1}{2} k_{im} \cdot (\phi - \phi_0)^2$
1-4 Interactions	Scaled: LJ $\times 0.125$ Coulombic $\times 0.5$	Scaled: LJ $\times 0$ Coulombic $\times 0.5$

Εικόνα 4: Σύγκριση πεδίων δυνάμεων, OPLS-UA και TraPPE-UA [19, 20, 21, 22, 26, 30, 31]

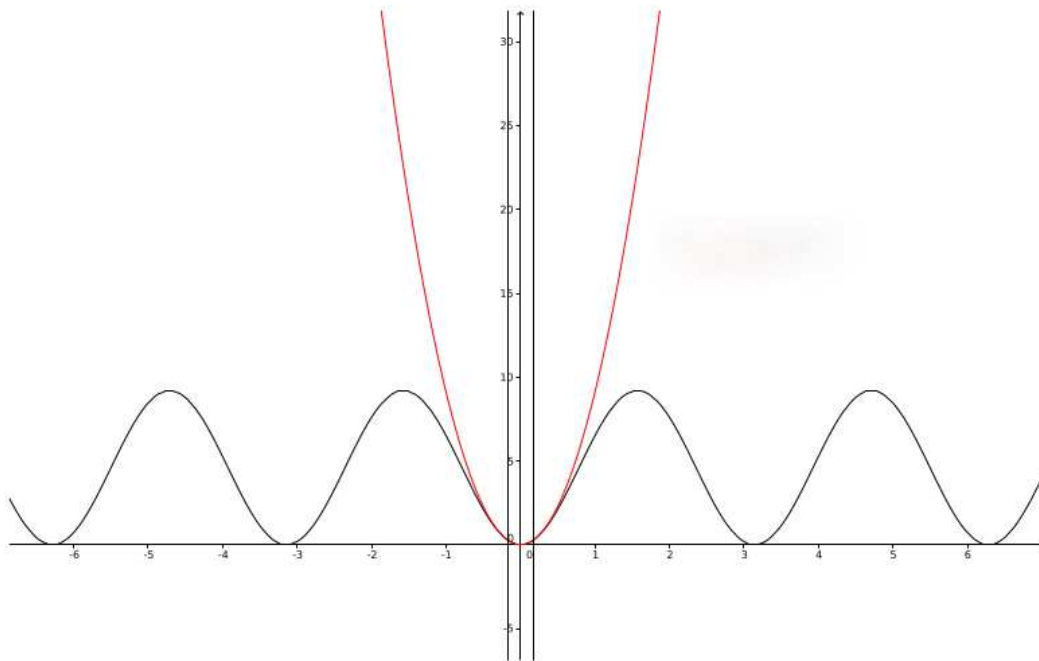
	OPLS-UA		TraPPE-UA	
	σ	ϵ	σ	ϵ
CH₃-	0.39600	0.570000	0.37500	0.814817
-CH₂-	0.39600	0.380000	0.39500	0.382465
C_{aromatic}	0.37500	0.460240	0.36950	0.419880

Εικόνα 5: Παράμετροι δυναμικού Lennard-Jones μή δεσμικών αλληλεπιδράσεων, OPLS-UA και TraPPE-UA [19, 20, 21, 22, 26, 30, 31]

Το εργαλείο μοριακή προσομοίωσης που χρησιμοποιήθηκε, είχε ενσωματωμένο στη βάση δεδομένων του το δυναμικό αλληλεπίδρασης OPLS-UA, η χρήση του οποίου έγινε σχετικά γρήγορα και εύκολα. Αντίθετα, το δυναμικό αλληλεπίδρασης TraPPE-UA, δεν υπήρχε στη βάση δεδο-

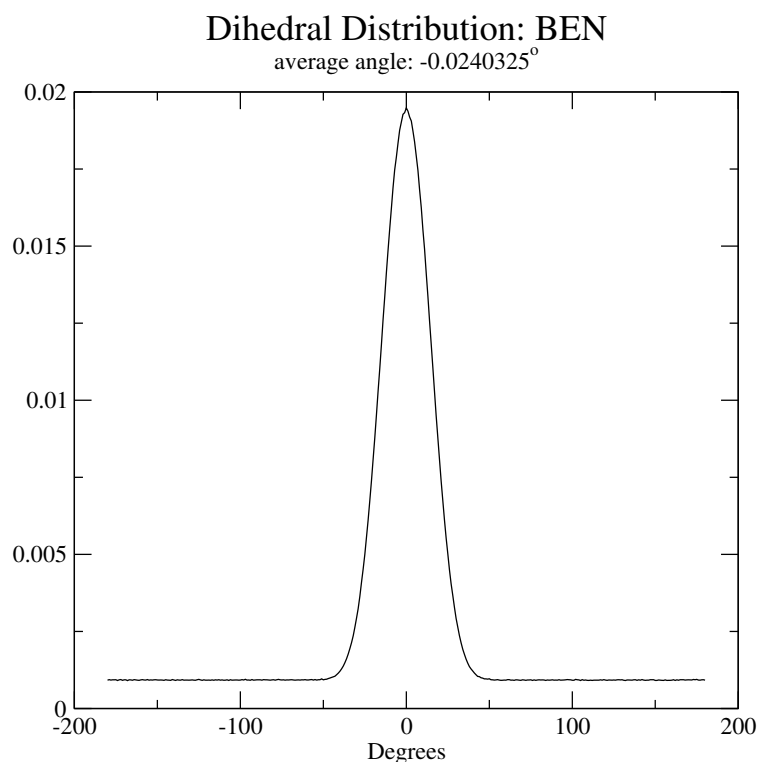
μένων του GROMACS και ήταν απαραίτητη η ενσωμάτωσή του. Κατά την ενσωμάτωση του δυναμικού TraPPE-UA, αντιμετωπίστηκε πρόβλημα εύρεσης παραμέτρων για τον αρωματικό δακτύλιο του βενζολίου. Συγκεκριμένα, οι αρωματικοί δακτύλιοι είναι σχεδόν επίπεδα μόρια, αλλά όχι τελείως άκαμπτα ως προς το επίπεδο του δακτυλίου. Ενώ το OPLS-UA δίνει μια μικρή ευκαμψία στον αρωματικό δακτύλιο, κρατώντας τον πρακτικά επίπεδο, το TraPPE-UA τον θεωρεί τελείως άκαμπτο. Το να καταστεί ένα μόριο τελείως άκαμπτο, ενώ μαθηματικά είναι εφικτό, πολλές φορές, αντιτίθεται στη φυσική του προβλήματος, αφού αφαιρούνται βαθμοί ελευθερίας από το μόριο. Έτσι σε πολλές περιπτώσεις, το μόριο χαρακτηρίζεται ως «over-constrained», αλληλεπιδρά και συμπεριφέρεται σαν άλλο μόριο, και τα αποτελέσματα που προκύπτουν δεν είναι αποδεκτά.

Στην περίπτωση της αρωματικής ένωσης του βενζολίου, η αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού, έγινε σε στάδια. Πρώτα, αφού επιχειρήθηκε, με αποτυχία, η χρήση «περιορισμών» (constraints) στην κίνηση δεσμών, γωνιών και διέδρων γωνιών, με σκοπό την ακαμψία του αρωματικού δακτυλίου, αποφασίστηκε να δοθεί μικρή ευκαμψία στο μόριο στα πρότυπα του δυναμικού αλληλεπίδρασης OPLS-UA. Αναλυτικότερα, για την κίνηση δεσμών και γωνιών έχει γίνει χρήση των παραμέτρων του OPLS-UA, καθώς οι εξισώσεις των δύο δυναμικών δεν διαφέρουν. Όσον αφορά τη δίδεδη γωνία που σχηματίζεται ανά τέσσερα άτομα άνθρακα του βενζολίου, οι εξισώσεις των δύο δυναμικών διαφέρουν. Επομένως, απαιτήθηκε να γίνει προσαρμογή της μία συνάρτησης στην άλλη, προκειμένου να εξαχθούν οι παράμετροι για το δυναμικό του TraPPE-UA.



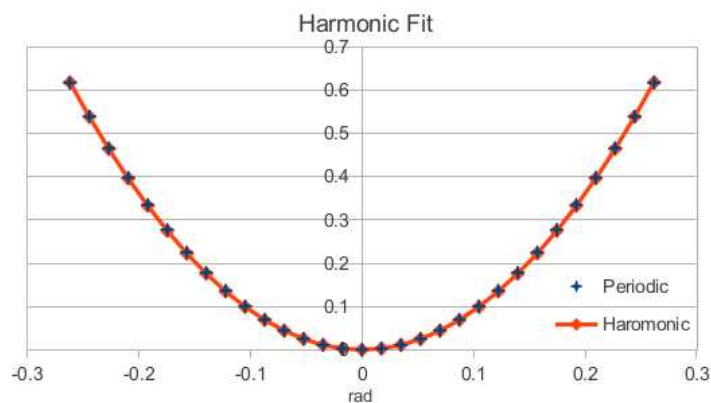
Εικόνα 6: Περιοδική (μαύρο) και Αρμονική (κόκκινο), συνάρτηση

Το δυναμικό OPLS-UA χρησιμοποιεί περιοδική συνάρτηση με υψηλό ενεργειακό φράγμα, ώστε να περιορίζει την ταλάντωση την δίδερης γωνίας μεταξύ $\pm\pi/2\text{rad}$, διατηρώντας τον αρωματικό δακτύλιο επίπεδο. Από την κατανομή της δίδερης γωνίας του δυναμικού OPLS-UA, παρατηρείται ότι η γωνία ταλαντεύεται μεταξύ $\pm 15^\circ$ μοίρες, δηλαδή $\pm 0.083\pi\text{rad}$.



Εικόνα 7: Κατανομή διέδρης γωνία βενζολίου, με δυναμικό αλληλεπίδρασης OPLS-UA

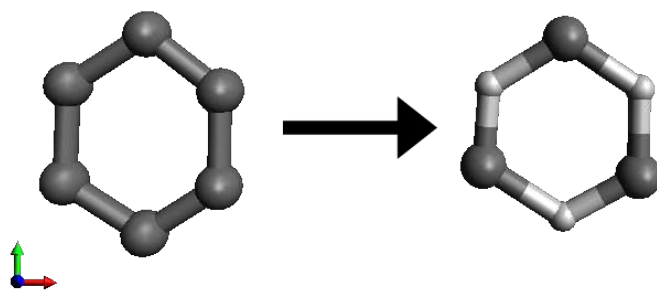
Το δυναμικό TraPPE-UA χρησιμοποιεί αρμονική συνάρτηση για τον περιορισμό διέδρων γωνιών. Η προσαρμογή της περιοδικής με την αρμονική συνάρτηση θα γίνει για τη γωνία 0rad , στο εύρος $\pm 0.083\pi\text{rad}$. Με ανάλυση παλινδρόμησης, η παράμετρος k της αρμονικής συνάρτησης, είναι ίση με 18.02615.



Εικόνα 8: Προσαρμογή αρμονικής και περιοδικής συνάρτησης για $\pm 0.083\pi\text{rad}$

Το δυναμικό αλληλεπίδρασης που δημιουργήθηκε και χρησιμοποιήθηκε για την παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, θα περιγράφεται παρακάτω ως **TraPPE-C**, από το TraPPE-Customized.

Σε δεύτερο επίπεδο επιχειρήθηκε, με επιτυχία, η ενσωμάτωση του δυναμικού αλληλεπίδρασης TraPPE-UA, με δεδομένο την ακαμψία του αρωματικού δακτυλίου. Αυτό επιτεύχθηκε με το εργαλείο που παρέχει το λογισμικό GROMACS, «virtual atoms». Πιο αναλυτικά, προσομοιώνεται ένα μόριο βενζολίου, όπου τρία από τα έξι άτομα χαρακτηρίζονται ως «υπεράτομα», τα οποία εξ' ορισμού βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο. Τα άτομα αυτά, έχουν ενσωματώσει, ισόποσα, στη μάζα τους, τη μάζα των τριών άλλων ατόμων, ενώ τα υπόλοιπα τρία, είναι «εικονικά», με μηδενική μάζα και την θέση τους να ορίζεται ως γραμμικός συνδυασμός δύο «υπερατόμων». Τα «εικονικά» άτομα είναι κι αυτά εξ' ορισμού στο ίδιο επίπεδο με τα «υπεράτομα», από τα οποία ορίζεται η θέση του. Η μηδενική τους μάζα, μηδενίζει την κινητική ενέργεια και όχι την δυναμική, επομένως αλληλεπιδρούν κανονικά όπως ορίζει το δυναμικό αλληλεπίδρασης που επιλέγεται κάθε φορά. Η απόσταση μεταξύ των «υπερατόμων» είναι σταθερή, κι άρα και η απόσταση των «εικονικών» ως προς τα «υπεράτομα». Το τελικό αποτέλεσμα είναι ένα επίπεδο και άκαμπτο μόριο αρωματικού δακτυλίου [6].

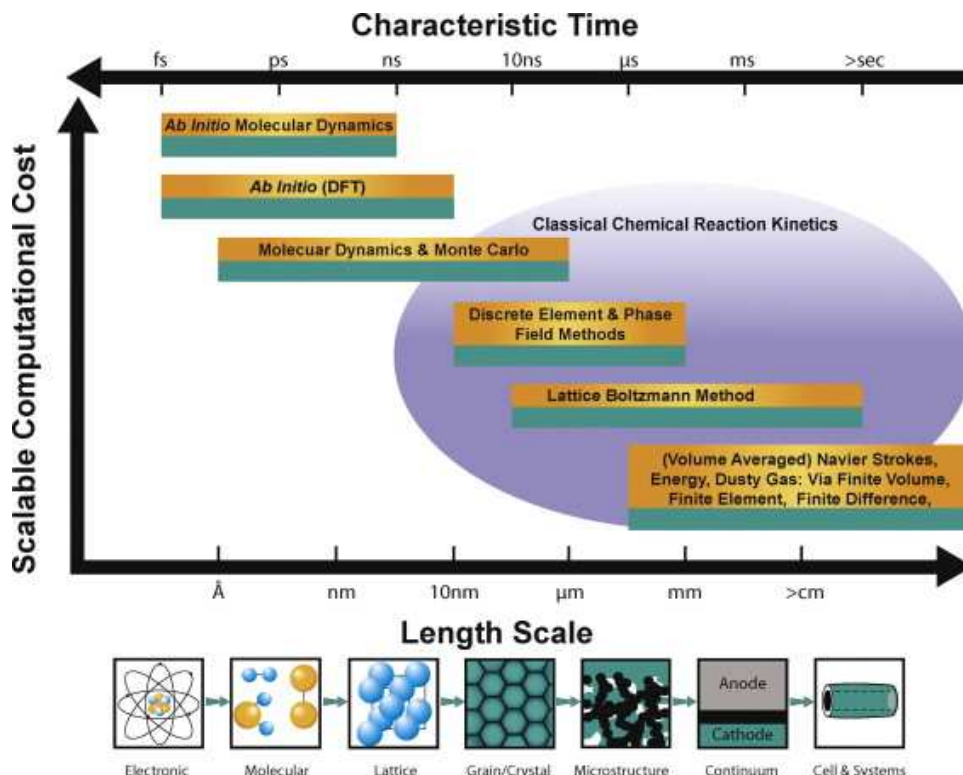


Εικόνα 9: Περιγραφή αρωματικού δακτυλίου με virtual atoms

Το δυναμικό αυτό είναι πιστό στο δυναμικό αλληλεπίδρασης TraPPE-UA, το οποίο απαιτεί ο αρωματικός δακτύλιος να είναι επίπεδος και άκαμπτος. Παρακάτω θα αναφέρεται απλά ως **TraPPE-UA**.

2.2 Αποτελέσματα

Στην ενότητα αυτή, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μοριακών προσομοιώσεων, που πραγματοποιήθηκαν για το δυαδικό σύστημα επτανίου-βενζολίου. Πρώτα, όμως, κρίνεται αναγκαία η αναφορά και επεξήγηση κάποιων βασικών όρων προσομοίωσης, που αναφέρονται παρακάτω. Στην υπολογιστική μηχανική, ο όρος «χρόνος» ή «διάρκεια», αναφέρεται σε δύο πράγματα, τον φυσικό χρόνο της προσομοίωσης και τον υπολογιστικό χρόνο της προσομοίωσης. Το πρώτο αφορά το χρόνο αναμονής για την πραγματοποίηση όλων των απαιτούμενων υπολογισμών από το πρόγραμμα, το δεύτερο είναι το γινόμενο του χρονικού βήματος, dt , επί τον αριθμό των επαναλήψεων, n . Ανάλογα την εφαρμογή, ο υπολογιστικός χρόνος προσομοίωσης κυμαίνεται από μερικά ps έως years. Για τις ατομιστικές προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής δεν υπερβαίνει τα ms.



Εικόνα 10: Κλίμακα χρόνου σε σχέση με τις εφαρμογες προσομοιώσεων [15]

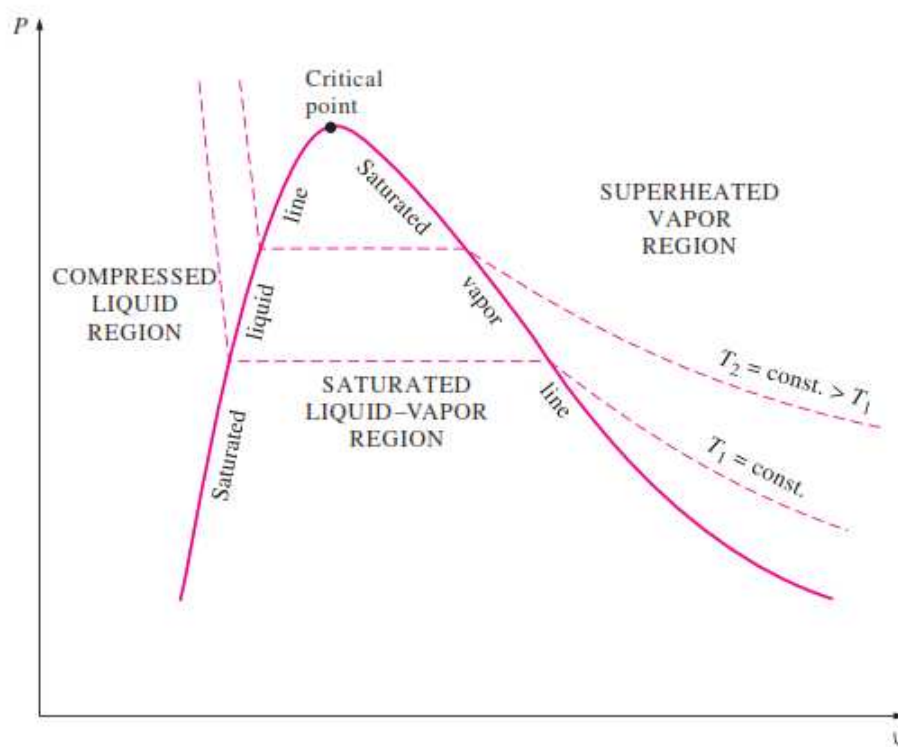
Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν το GROMACS, ένα δωρεάν εργαλείο μοριακής προσομοίωσης. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν σε συστοιχία υ-

πολογιστών (cluster), σε 16 πυρήνες. Ο φυσικός χρόνος πραγματοποίησης των απαιτούμενων υπολογισμών ήταν 12 με 18 ώρες, ανάλογα με το δυναμικό και τη σύσταση.

Όλες οι συστάσεις, αλλά και τα οι καθαρές ουσίες, ξεκίνησαν από τυχαία δομή μορίων, αρκετά μακριά από το σημείο θερμοδυναμικής ισορροπίας. Αρχικά, εφαρμόστηκαν πολλαπλές προσομοιώσεις, όπου η τελική απεικόνιση της μιας ήταν η αρχική απεικόνιση της επομένης. Οι προσομοιώσεις ήταν μικρής διάρκειας, με ισχυρή σύζευξη πίεσης και θερμοκρασίας (βλέπε παρ. [1.3.5] και [1.3.6]), μειούμενη από προσομοίωση σε προσομοίωση, μέχρι του σημείου όπου τα θερμοδυναμικά μεγέθη δεν μεταβάλλονταν με το χρόνο και ήταν ανεξάρτητα της σύζευξης. Σε εκείνο το σημείο θεωρείται ότι το σύστημα έχει φτάσει σε θερμοδυναμική ισορροπία. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε η προσομοίωση για των υπολογισμό των επιθυμητών μεγεθών. Η κεντρική προσομοίωση ήταν 10-πλάσιας διάρκειας και σε υπολογιστικό και σε φυσικό χρόνο προσομοίωσης. Το σύστημα προσομοιώθηκε για χρόνο 10ns και με χρονικό βήμα $dt = 0.001\text{ps}$.

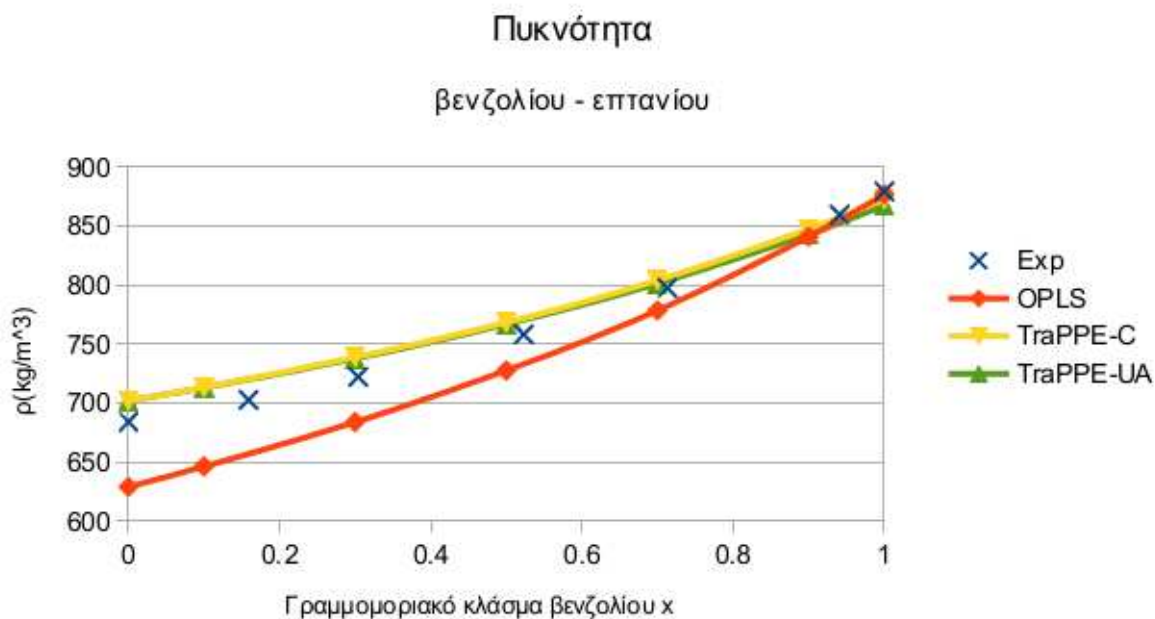
2.2.1 Πυκνότητα, ρ

Η φυσική κατάσταση των ενώσεων που μελετώνται, σε κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος ($T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1\text{atm}$), είναι η υγρή κατάσταση. Στη προσομοίωση μοριακής δυναμικής, είναι δυσχερής η επίτευξη της ακριβούς πίεσης σε κατάσταση υγρού, επειδή το σύστημα βρίσκεται πάνω στη καμπύλη κορεσμένου υγρού, σε διάγραμμα φάσεων P-V, οπότε μικρή μεταβολή όγκου έχει ως αποτέλεσμα μεγάλη μεταβολή πίεσης. Στο στατιστικό σύνολο που χρησιμοποιείται (NPT), ο όγκος έχει διακυμάνσεις, και η πίεση στην οποία καταλήγει το σύστημα είναι σχεδόν 1atm .



Εικόνα 11: Θερμοδυναμικό διάγραμμα φάσεων (P-V) [4]

Τα παραπάνω, έχουν άμεση επίπτωση στο μέγεθος της **πυκνότητας**. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των τριών δυναμικών αλληλεπίδρασης OPLS-UA, TraPPE-C, TraPPE-UA, για το δυαδικό σύστημα επτανίου - βενζολίου και η σύγκρισή τους με αντίστοιχα πειραματικά. Σημειώνεται ότι, στα παρακάτω διαγράμματα, η σύσταση αφορά το γραμμομοριακό κλάσμα του βενζολίου, σε συνθήκες πίεσης 1atm και θερμοκρασίας 25°C.



Εικόνα 12: Διάγραμμα ρ - x , για το σύστημα επτάνιο-βενζόλιο

Αρχικά, παρατηρείται ότι όλα τα δυναμικά έχουν καλή προσέγγιση της τιμής της πυκνότητας σε σχέση με τα αντίστοιχα πειραματικά. Αναλυτικότερα, από το διάγραμμα, παρατηρείται ότι όσο η σύσταση του βενζολίου αυξάνεται, τόσο η προσέγγιση της τιμής της πυκνότητας είναι όλο και πιο ακριβής. Μάλιστα, όλα τα δυναμικά πετυχαίνουν να προλέξουν ακριβώς την τιμή της πυκνότητας του καθαρού βενζολίου. Επομένως, δύναται να ειπωθεί ότι, όσον αφορά το μέγεθος της πυκνότητας, ο παράγοντας αστοχίας είναι το κανονικό επτάνιο. Τα δυναμικά αποτυγχάνουν να προβλέψουν την πυκνότητα του καθαρού επτανίου, με την ίδια ακρίβεια που προβλέπουν την πυκνότητα του βενζολίου, γι' αυτό στο μίγμα, όσο η σύσταση του βενζολίου αυξάνει, η πρόρρηση βελτιώνεται. Τα δυναμικά αλληλεπίδρασης εν τη γενέσει τους, κατασκευάστηκαν με σκοπό την κάλυψη όσο το δυνατόν περισσότερων ουσιών. Στην περίπτωση των αλκανίων, οι παράμετροι των δυναμικών, αφορούν τις δύο ομάδες από άνθρακα από τις οποίες απαρτίζονται όλα τα αλκάνια, το μεθύλιο (CH_3-) και το μεθυλένιο ($-CH_2-$). Με άλλα λόγια, τα δυναμικά οφείλουν να προβλέπουν ικανοποιητικά τις ιδιότητες των αλκανίων, από το μεθάνιο ως το ν-άνιο, με τις ίδιες παραμέτρους για το μεθύλιο και το μεθυλένιο. Οι αλληλεπιδράσεις, όμως,

των ομάδων αυτών μεταξύ τους, στην ίδια την ένωση, είναι ελαφρώς διαφορετικές, ανάλογα με το μόριο. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα δυναμικά να αστοχούν να προρρήσουν επακριβώς τις τιμές ιδιοτήτων, όπως η πυκνότητα, σε όλα τα μέλη οικογένειας ενώσεων, όπως τα αλκάνια. Το φαινόμενο αυτό, είναι εντονότερο για το δυναμικό OPLS-UA, που έχει την μεγαλύτερη απόκλιση σε σχέση με τα δυναμικά TraPPE-C και TraPPE-UA. Όπως έχει ήδη αναφερθεί (βλέπε παρ. [2.1.2]), η ειδοποιός διαφορά του OPLS-UA και του TraPPE, είναι η διαφοροποίηση που κάνει το δυναμικό TraPPE στις παραμέτρους του μεθυλίου (CH_3-). Το δυναμικό OPLS-UA, θεωρεί παραπλήσιες τις αλληλεπιδράσεις του μεθυλίου (CH_3-) και του μεθυλενίου ($-CH_2-$) και προτείνει τις ίδιες παραμέτρους και για τις δύο ομάδες. Αυτό, έχει επίπτωση και στις καθαρές ουσίες και ακόμη περισσότερο στην περίπτωση μίγματος. Γι' αυτό το λόγο τα δυναμικά αλληλεπίδρασης TraPPE-C και TraPPE-UA προλέγουν με μεγαλύτερη ακρίβεια την τιμή της πυκνότητας του καθαρού επτανίου και των μιγμάτων του με το βενζόλιο.

2.2.2 Όγκος, V

Ο γραμμοριακός όγκος μίγματος, V_{mix} , είναι μία από τις χαρακτηριστικές ιδιότητες μιγμάτων, και ένδειξη της μη ιδανικότητας του μίγματος, η οποία προκαλείται λόγω των δυνάμεων μεταξύ όμοιων και ανόμοιων μορίων και του μεγέθους και σχήματος των μορίων των συστατικών του συστήματος. Στην ανάμιξη προς σχηματισμό ιδανικού διαλύματος, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ ομοίων και ανόμοιων μορίων είναι ίδιες και ο τελικός όγκος είναι το άθροισμα των όγκων των ουσιών που αναμίχθηκαν, δηλαδή:

$$V_m^{id} = \sum x_i \bar{V}_i^* \quad (62)$$

όπου x_i η σύσταση του συστατικού i και \bar{V}_i^* ο γραμμοριακός όγκος του καθαρού συστατικού i .

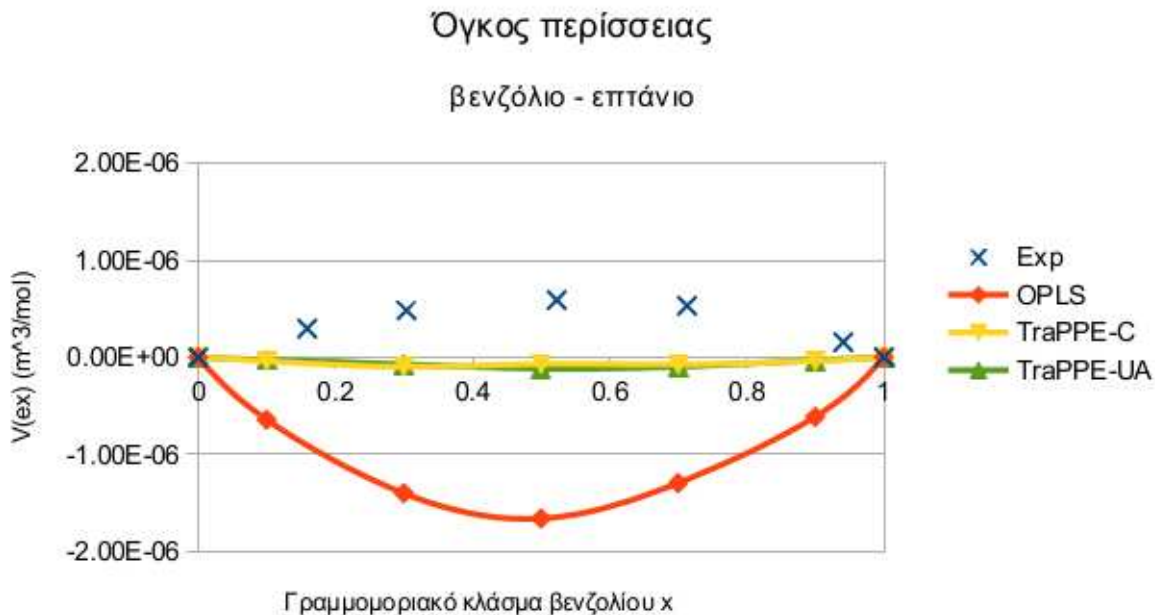
Στην περίπτωση του μη ιδανικού μίγματος, ο γραμμοριακός όγκος μίγματος αποκλίνει είτε θετικά, είτε αρνητικά, από τον αντίστοιχο ιδανικό. Επομένως, στην περίπτωση των μιγμάτων, είναι προτιμότερο να υπολογίζεται ο όγκος «περίσσειας» (excess volume), V^E . Ο όγκος περίσσειας

ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ του όγκου που μετρήθηκε από τον αντίστοιχο ιδανικό.

$$V^E = V_m - V_m^{id} = V_m - \sum x_i \bar{V}_i^* \quad (63)$$

όπου x_i η σύσταση του συστατικού i , \bar{V}_i^* ο όγκος του καθαρού συστατικού i , V_m ο όγκος γραμμομοριακός όγκος του μίγματος και V^E ο όγκος περίσσειας.

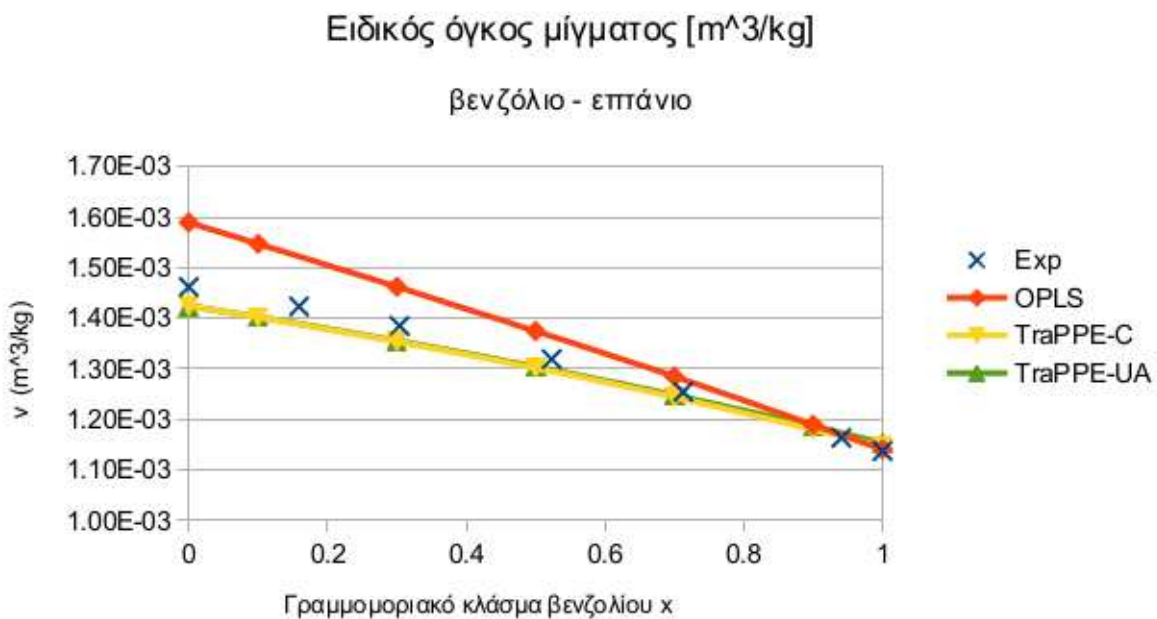
Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τον όγκο περίσσειας, της προσομοίωσης για τα δυναμικά αλληλεπίδρασης OPLS-UA, TraPPE-C, TraPPE-UA, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα πειραματικά [25]. Σημειώνεται ότι στο παρακάτω διάγραμμα, η σύσταση αφορά το γραμμομοριακό κλάσμα του βενζολίου, σε συνθήκες πίεσης 1atm και θερμοκρασίας 25°C.



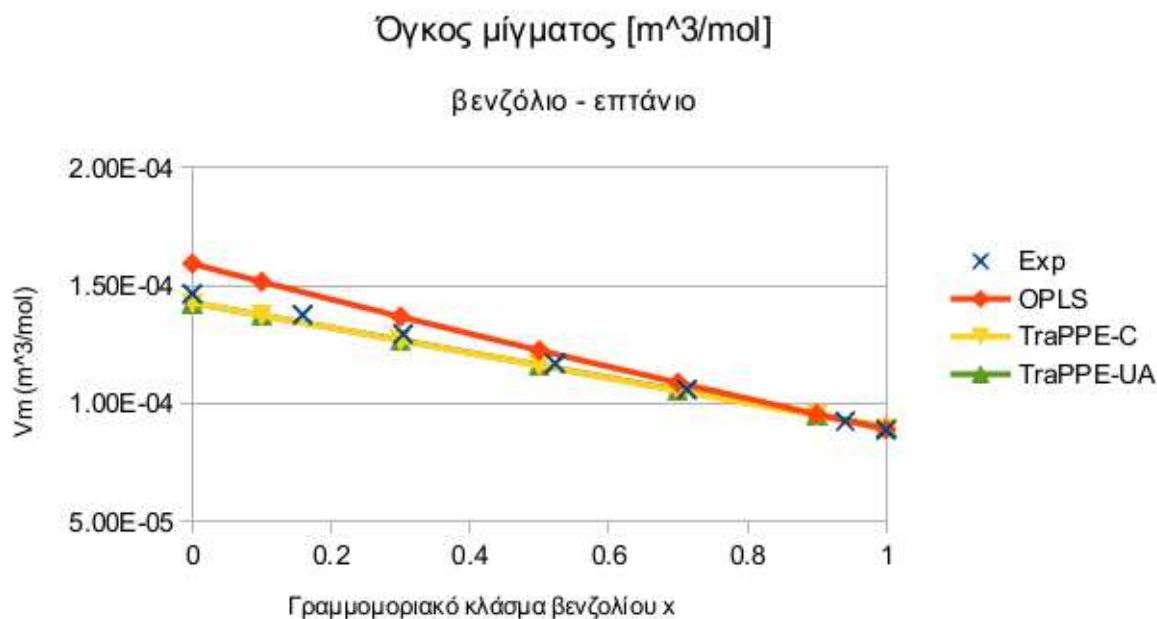
Εικόνα 13: Διάγραμμα V^E -x, για το σύστημα επτάνιο-βενζόλιο

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα, οι πειραματικές τιμές αποκλίνουν θετικά από το αντίστοιχο ιδανικό. Αντίθετα, όλα τα δυναμικά αποτυγχάνουν έστω και ποιοτικά να δώσουν την τάση του όγκου περίσσειας. Ελαφρώς βελτιωμένα εμφανίζονται τα αποτελέσματα των δυναμικών αλληλεπίδρασης TraPPE-C και TraPPE-UA, χωρίς όμως να είναι ποιοτικά σωστά. Παρατηρείται, ότι η τάξη μεγέθους του όγκου περίσσειας ανάμιξης, είναι $10^{-6} \text{m}^3/\text{mol}$, πράγμα που σημαίνει

ο όγκος πρακτικά διατηρείται κατά την ανάμιξη. Παρ' όλα αυτά, τα αποτελέσματα της προσομοίωσης, προβλέπουν, ότι τα μόρια του βενζολίου και του επτανίου, σαν αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων μεταξύ τους και του μοριακού σχήματός τους, 'πακετάρονται' στο χώρο έτσι ώστε ο συνολικός όγκος του μίγματος να είναι ελαφρώς μικρότερος από το άθροισμα των όγκων των αναμιγνυομένων, ενώ στην πραγματικότητα συμβαίνει το αντίθετο φαινόμενο. Επομένως, τα δυναμικά αν και δεν υπολογίζουν ορθά την τάση απόκλισης του μίγματος από την ιδανικότητα, όσον αφορά τον γραμμομοριακό όγκο, είναι σωστά ως προς την τάξη μεγέθους, λάθος ως προς το πρόσημο της μεταβολής του όγκου. Τα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζουν τον ειδικό όγκο του μίγματος και τον γραμμομοριακό όγκο μίγματος των τριών δυναμικών και η σύγκρισή τους με τα αντίστοιχα πειραματικά. Σημειώνεται ότι στα παρακάτω διαγράμματα, η σύσταση αφορά το γραμμομοριακό κλάσμα βενζολίου, σε συνθήκες πίεσης 1atm και θερμοκρασίας 25°C.



Εικόνα 14: Διάγραμμα (A) v_{mix} -x, για το σύστημα επτάνιο-βενζόλιο [m³/kg]



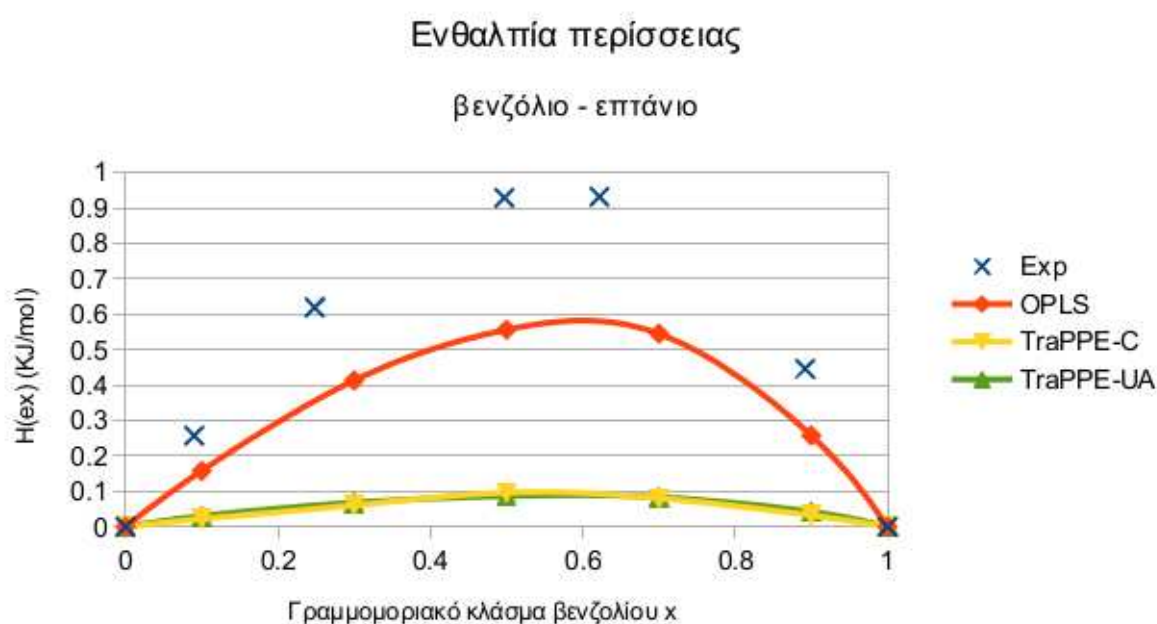
Εικόνα 15: Διάγραμμα (B) V_m -x, για το σύστημα επτάνιο-βενζόλιο [m³/mol]

Είναι φανερό ότι τα αποτελέσματα για το ειδικό όγκο, έχουν καλή συμφωνία με τις πειραματικές τιμές (διάγραμμα A), ανάλογη με εκείνη της πυκνότητας ($v = 1/\rho$). Ομοίως και στο διάγραμμα B, ο γραμμομοριακός όγκος, που προλέγουν τα δυναμικά αλληλεπίδρασης, έχει ανάλογη συμπεριφορά με αυτή της πυκνότητας. Με άλλα λόγια, στα διαγράμματα (A) και (B) παρατηρείται ότι όσο η σύσταση του βενζολίου αυξάνεται, τόσο η προσέγγιση της τιμής του ειδικού και του γραμμομοριακού όγκου του μίγματος είναι όλο και πιο ακριβής. Μάλιστα, όλα τα δυναμικά πετυχαίνουν να προλέξουν ακριβώς την τιμή των ιδιοτήτων του καθαρού βενζολίου.

2.2.3 Ενθαλπία - H

Η ενθαλπία (βλέπε παρ. [1.1.4]), είναι μια βασική θερμοδυναμική ιδιότητα τόσο των καθαρών ουσιών, όσο και των μιγμάτων. Η διαφορά δύο θερμοδυναμικών καταστάσεων φανερώνει το ποσό θερμότητας που απορροφάται ή εκλύεται κατά τη μετάβαση από την πρώτη κατάσταση στη δεύτερη υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση. Η μεταβολή ενθαλπίας κατά την ανάμιξη υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση προς δημιουργία ιδανικού διαλύματος είναι μηδενική. Το

μέγεθος της ενθαλπίας περίσσειας, H_m^E , φανερώνει την ενέργεια που δεσμεύει ή απελευθερώνει η ισοβαρής και ισόθερμη ανάμιξη δύο συστατικών. Στην περίπτωση που το $H_m^E > 0$, τότε η ανάμιξη είναι ενδόθερμο φαινόμενο, σε αντίθετη περίπτωση είναι εξώθερμο φαινόμενο. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται το διάγραμμα ενθαλπίας περίσσειας των τριών δυναμικών και η σύγκρισή τους με τα αντίστοιχα πειραματικά [16]. Σημειώνεται ότι στο παρακάτω διάγραμμα, η σύσταση αφορά το γραμμομοριακό κλάσμα βενζολίου, σε συνθήκες πίεσης 1atm και θερμοκρασίας 25°C.



Εικόνα 16: Διάγραμμα H_m^E -x, για το σύστημα επτάνιο-βενζόλιο

Αρχικά, παρατηρείται από τα πειραματικά δεδομένα, ότι η ανάμιξη του συστήματος επτανίου-βενζολίου είναι ελαφρώς ενδόθερμο φαινόμενο συγκριτικά με τη χαρακτηριστική θερμική ενέργεια RT , η οποία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, είναι περίπου 2.5kJ/mol. Πρακτικά όμως, η ανάμιξη του επτανίου με το βενζόλιο είναι θερμοουδέτερη, καθώς η ενθαλπία περίσσειας είναι της τάξης των μερικών Joule. Τα δυναμικά αλληλεπίδρασης, εν γένει συμφωνούν με το γεγονός αυτό. Τα δυναμικά TraPPE-C, TraPPE-UA, υποδεικνύουν ενδόθερμη συμπεριφορά, πρόβλεψη ποιοτικά σωστή, αλλά χωρίς καλή ποσοτική συμφωνία με τα πειραματικά. Η ενθαλπία περίσσειας που προλέγουν τα δυναμικά αυτά, είναι πιο κοντά στην ιδανική ανάμιξη ($H_m^E = 0$) παρά στην

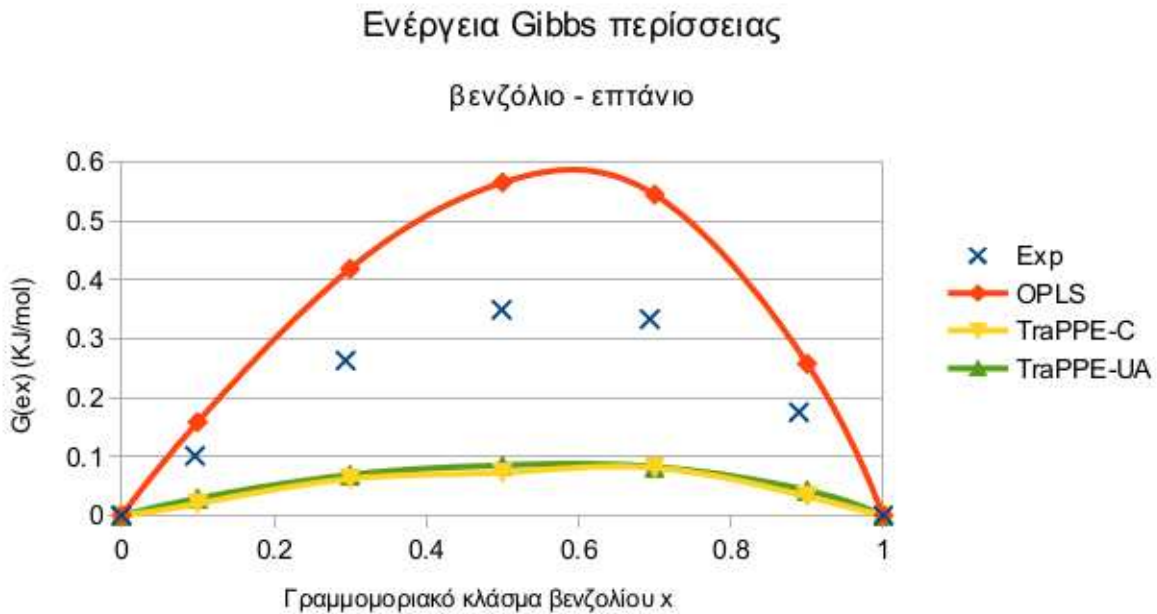
πραγματική. Αντίθετα, το δυναμικό αλληλεπίδρασης OPLS-UA, έχει πολύ καλή συμφωνία με τα πειραματικά, και προβλέπει καλύτερα την ενθαλπία περίσσειας σε σχέση με τα δύο άλλα δυναμικά. Υπολογιστικά η ενθαλπία υπολογίζεται ως $H = \langle K + \mathcal{V} + PV \rangle$, δηλαδή είναι εξαρτάται κυρίως από τη δυναμική ενέργεια των αλληλεπιδράσεων, αλλά επίσης από την κινητική ενέργεια, την πίεση και τον όγκο. Η συνεισφορά της κινητικής ενέργειας αναιρείται κατά τη λήψη της διαφοράς για τον υπολογισμό του H_m^E , ενώ η συνεισφορά του γινομένου πίεσης - όγκου είναι πολύ μικρή, δεδομένου ότι η πίεση είναι χαμηλή και η μεταβολή του όγκου κατά την ανάμιξη αμελητέα. Επομένως, η διαφορά στην συμπεριφορά των δυναμικών OPLS-UA, TraPPE-C, TraPPE-UA, οφείλεται στις διαφορετικές παραμέτρους του δυναμικού που χρησιμοποιούν για τον υπολογισμό της δυναμικής ενέργειας των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων.

2.2.4 Ενέργεια Gibbs - G

Η ενέργεια Gibbs (βλέπε παρ. [1.1.4]), είναι μια βασική θερμοδυναμική ιδιότητα, η οποία ελαχιστοποιείται όταν το σύστημα είναι σε σημείο θερμοδυναμικής ισορροπίας, υπό τους εξωτερικούς περιορισμούς σταθερής θερμοκρασίας και πίεσης. Επομένως, αν η διαφορά της ελεύθερης ενέργειας Gibbs δύο διαδοχικών καταστάσεων, είναι μικρότερη του μηδενός, $\Delta G < 0$, τότε μεταξύ δύο καταστάσεων που χαρακτηρίζονται από τα ίδια T και P , χαρακτηρίζεται ως αυθόρμητο φαινόμενο. Σε αντίθετη περίπτωση, όπου $\Delta G > 0$, το φαινόμενο που περιγράφεται δεν ευνοείται και δεν πραγματοποιείται αυθόρμητα. Επομένως, αν δύο συστατικά είναι αναμίξιμα, αναμένεται η διαφορά της ενέργειας Gibbs του μίγματος μείον την ενέργεια Gibbs των καθαρών συστατικών, να είναι μικρότερη του μηδενός.

Επιπλέον, η διαφορά της ενέργειας Gibbs από αυτήν ενός ιδανικού διαλύματος της ίδιας σύστασης, καλείται ενέργεια Gibbs περίσσειας. Εν γένει, η ενέργεια Gibbs περίσσειας, προτιμάται να παρουσιάζεται στα αποτελέσματα δυαδικών μιγμάτων, διότι φαίνεται άμεσα η απόκλιση, είτε θετική είτε αρνητική, από την ιδανική πραγματοποίηση του φαινομένου της ανάμιξης. Στη συνέχεια παρουσιάζεται το διάγραμμα ενέργειας Gibbs περίσσειας των τριών δυναμικών και η

σύγκρισή τους με τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα [16]. Σημειώνεται ότι στο παρακάτω διάγραμμα, η σύσταση αφορά το γραμμομοριακό κλάσμα βενζολίου, σε συνθήκες πίεσης 1atm και θερμοκρασίας 25°C.



Εικόνα 17: Διάγραμμα G_m^E-x , για το σύστημα επτάνιο-βενζόλιο

Ως γενική παρατήρηση μπορεί να ειπωθεί, ότι τα αποτελέσματα της προσομοίωσης έχουν καλή συμφωνία με τις πειραματικές μετρήσεις. Ποιοτικά προβλέπουν ορθά την ελεύθερη ενέργεια Gibbs περίσσειας, η οποία έχει θετικές αποκλίσεις από την ιδανική ανάμιξη. Η θετική απόκλιση από τη συμπεριφορά ιδανικού διαλύματος, σημαίνει ότι η ανάμιξη του πραγματικού συστήματος είναι λιγότερο ευνοϊκή σε σχέση με το αντίστοιχο ιδανικό. Το δυναμικό αλληλεπίδρασης OPLS-UA, έχει καλύτερη συμφωνία με τις πειραματικές μετρήσεις, σε αντίθεση με τα δυναμικά TraPPE-C, TraPPE-UA, τα οποία προβλέπουν σχεδόν ιδανική συμπεριφορά. Η διαφορά μεταξύ των δυναμικών TraPPE και OPLS-UA, έγκειται στον υπολογισμό της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, ο οποίος γίνεται με την μέθοδο διαταραχών (Free Energy Perturbation Method). Στη μέθοδο αυτή, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs, είναι άμεση συνάρτηση της δυναμικής ενέργειας, κι άρα εξαρτάται από τις παραμέτρους του εκάστοτε δυναμικού αλληλεπίδρασης. Συγκεκριμένα, η

ενέργεια Gibbs δίνεται από την σχέση:

$$G_{1 \rightarrow 2} = -k_B T \ln(\langle \exp(-\frac{\mathcal{V}_2 - \mathcal{V}_1}{k_B T}) \rangle) \quad (64)$$

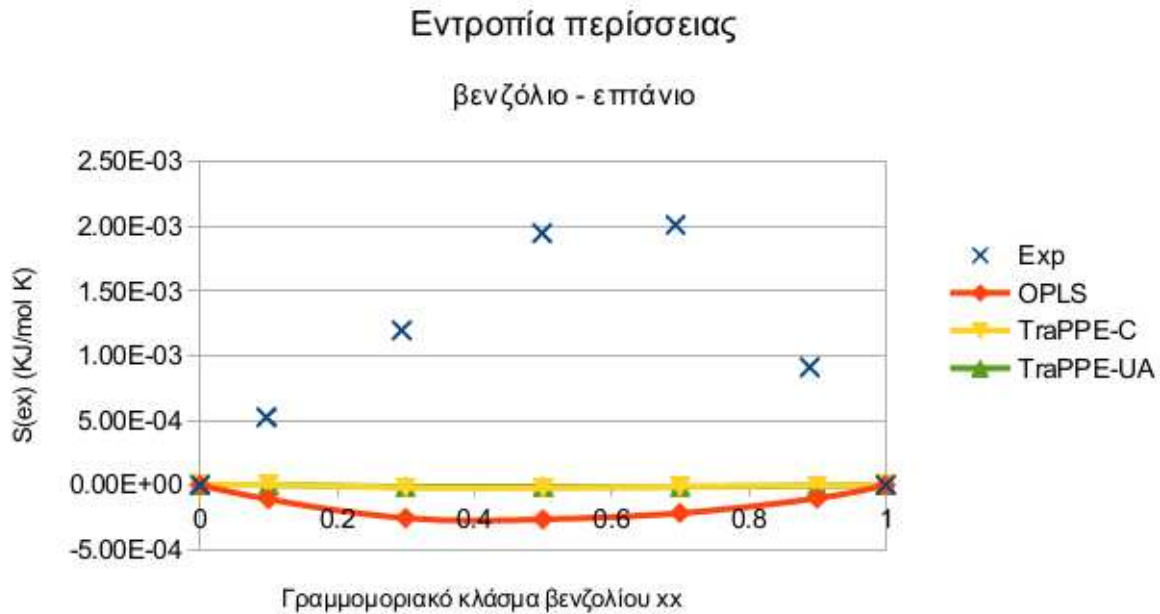
όπου k_B η σταθερά Boltzmann, T η θερμοκρασία του συστήματος και \mathcal{V}_i η δυναμική ενέργεια της i κατάστασης. Στην παρούσα εργασία, για $i = 2$ είναι το σύστημα που προσομοιώθηκε, ενώ για $i = 1$ είναι η ιδανική κατάσταση. Δηλαδή:

$$G = -k_B T \ln(\langle \exp(-\frac{\mathcal{V}}{k_B T}) \rangle) \quad (65)$$

2.2.5 Εντροπία - S

Σαν φυσικό μέγεθος η μεταβολή εντροπίας, ΔS , είναι μέτρο της τάσης ενός απομονωμένου συστήματος να πραγματοποιήσει μια διεργασία. Κατά την πραγματοποίηση μιας διεργασίας σε ένα απομονωμένο σύστημα, η εντροπία του συστήματος ή παραμένει σταθερή, αν η διεργασία είναι αντιστρεπτή, ή αυξάνεται μέχρι του σημείου επίτευξης της ισορροπίας, όπου η εντροπία του συστήματος έχει μέγιστη τιμή. Δηλαδή, αν $\Delta S > 0$ η διεργασία πραγματοποιείται και οδεύει προς την ισορροπία.

Στην περίπτωση δυαδικών μιγμάτων προτιμάται, η εντροπία να περιγράφεται στη μορφή της εντροπίας περίσσειας, S^E , η οποία, όπως έχει αναφερθεί, περιγράφει την διαφορά της τιμής της εντροπίας από το αντίστοιχο ιδανικό διάλυμα ίδιας σύστασης. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται το διάγραμμα εντροπίας περίσσειας των τριών δυναμικών, OPLS-UA, TraPPE-C, TraPPE-UA, και η σύγκρισή τους με τα αντίστοιχα πειραματικά. Σημειώνεται ότι στο παρακάτω διάγραμμα, οι «πειραματικές» τιμές της εντροπίας, έχουν υπολογιστεί από τις αντίστοιχες, και πειραματικά μετρήσιμες, τιμές της ενθαλπίας και ελεύθερης ενέργειας Gibbs. Προκειμένου να γίνει το παραπάνω, έγινε χρήση της εξίσωσης (14) (βλέπε παρ. [1.1.4]). Επίσης, η σύσταση αφορά το γραμμομοριακό κλάσμα βενζολίου, σε συνθήκες πίεσης 1atm και θερμοκρασίας 25°C.



Εικόνα 18: Διάγραμμα S_m^E-x , για το σύστημα επτάνιο-βενζόλιο

Όσον αφορά τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την προσομοίωση του συστήματος επτάνιου - βενζολίου, όλα τα δυναμικά αλληλεπίδρασης προλέγουν αρνητική εντροπία περίσσειας. Επιπλέον, μπορεί να θεωρηθεί ότι η θετική απόκλιση από το μηδέν, που παρουσιάζουν οι προβλεπόμενες τιμές της εντροπίας περίσσειας, είναι σχεδόν μηδενική, και τελικά το μίγμα μπορεί, σύμφωνα με τις προσομοιώσεις, να χαρακτηριστεί ως κανονικό (regular). Αντιθέτως, οι τιμές της εντροπίας περίσσειας που έχουν υπολογιστεί από πειραματικά δεδομένα G και H , είναι θετικές.

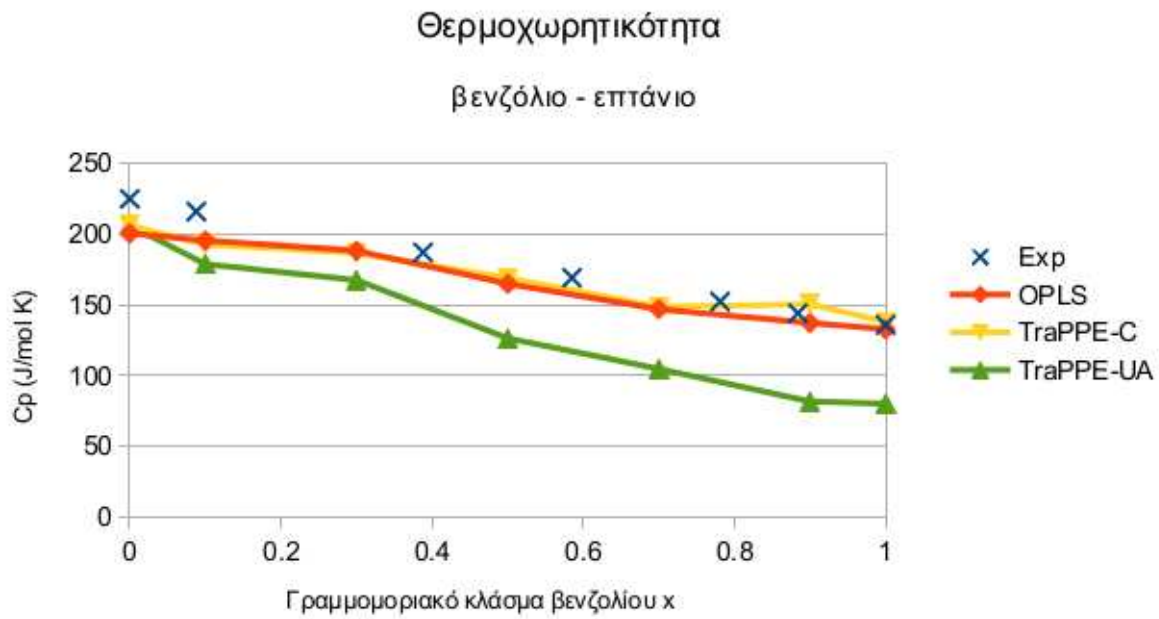
Συμπερασματικά, όλα τα δυναμικά αλληλεπίδρασης δεν προβλέπουν ποιοτικά σωστά την εντροπία περίσσειας, για το σύστημα επτάνιο - βενζόλιο. Όμως, είναι δόκιμο να ειπωθεί ότι τα δυναμικά TraPPE-C, TraPPE-UA, είναι βελτιωμένα ως προς το OPLS-UA, καθώς δίνουν εντροπία περίσσειας πολύ κοντά στο μηδέν.

2.2.6 Θερμοχωρητικότητα - C_p

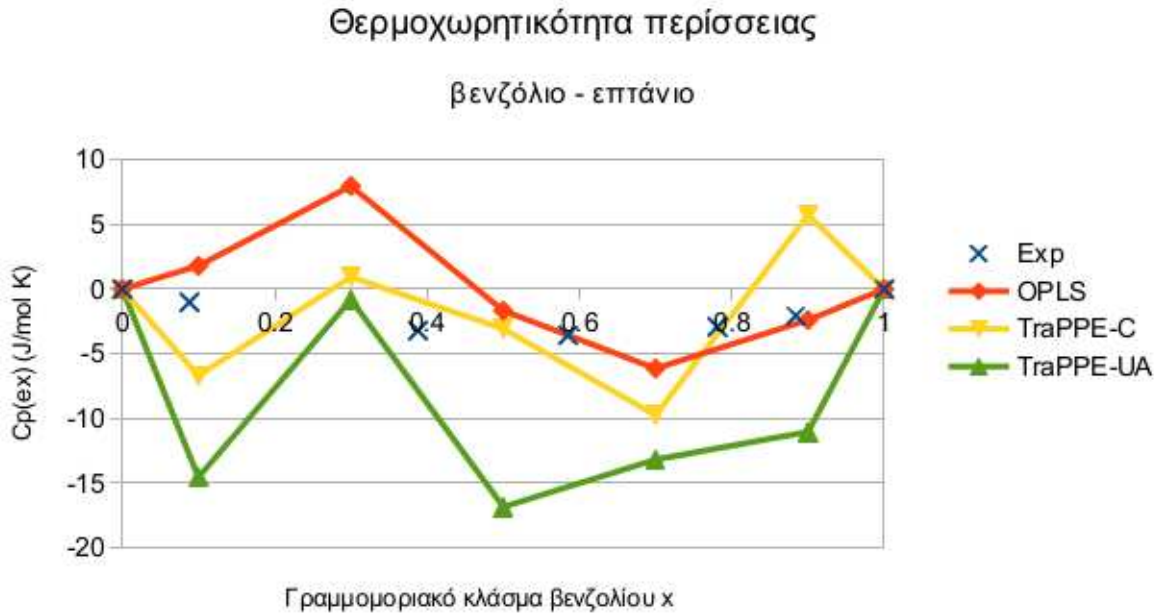
Θερμοχωρητικότητα χαρακτηρίζεται το φυσικό μέγεθος που αντιπροσωπεύει το ποσό θερμότητας που απαιτείται για την μεταβολή της θερμοκρασίας μιας ουσίας, δηλαδή:

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \quad (66)$$

Ανάλογα ποιο χαρακτηριστικό μέγεθος διατηρείται σταθερό, όγκος V ή πίεση P , η θερμοχωρητικότητα καλείται θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο, C_v , και θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση, C_p , αντιστοίχως. Η προσομοίωση που πραγματοποιήθηκε για το σύστημα επτανίου - βενζολίου, γίνεται υπό σταθερό αριθμό μορίων, N , σταθερή θερμοκρασία, T , και πίεση, P , δηλαδή γίνεται χρήση του στατιστικού συνόλου NPT (βλέπε παρ. [1.2.9]). Επομένως, στο σύστημα που εξετάζεται ενδιαφέρει η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση, C_p . Όπως, έχει ειπωθεί και παραπάνω, είναι χρήσιμο στα μίγματα, τα θερμοδυναμικά μεγέθη να παρουσιάζονται σε μορφή «περίσσειας». Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση και για την θερμοχωρητικότητα περίσσειας υπό σταθερή πίεση. Τα αποτελέσματα αφορούν τα δυναμικά αλληλεπίδρασης OPLS-UA, TraPPE-C, TraPPE-UA, και η σύγκρισή τους με αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα [28]. Σημειώνεται ότι στα παρακάτω διαγράμματα, η σύσταση αφορά το γραμμομοριακό κλάσμα βενζολίου, σε συνθήκες πίεσης 1atm και θερμοκρασίας 25°C.



Εικόνα 19: Διάγραμμα $C_{p,m}-x$, για το σύστημα επτάνιο-βενζόλιο



Εικόνα 20: Διάγραμμα $C_{p,m}^E-x$, για το σύστημα επτάνιο-βενζόλιο

Όσον αφορά το διάγραμμα $C_{p,m}-x$, όλα τα δυναμικά αλληλεπίδρασης δίνουν πολύ καλή συμ-

φωνία με τις πειραματικές τιμές. Σημειώνεται ότι στο δυναμικό αλληλεπίδρασης TraPPE-UA, με την αύξηση της σύστασης του βενζολίου, η τιμή της θερμοχωρητικότητας αποκλίνει. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην αφαίρεση των δονητικών βαθμών ελευθερίας, λόγω ακαμψίας του αρωματικού δακτυλίου. Αντίθετα, στο διάγραμμα $C_{p,m}^E$ -x, τα αποτελέσματα της προσομοίωσης, παρουσιάζουν μια τυχαία συμπεριφορά, χωρίς να δύναται να παρατηρηθεί κάποια τάση. Η σχέση της θερμοχωρητικότητας και της θερμοχωρητικότητας περίσσειας δίνεται από την εξίσωση:

$$C_{p,m}^E = C_{p,m} - \sum x_i C_{p,i}^* \quad (67)$$

με x_i τις σύσταση κάθε συστατικού και $C_{p,i}^o$ την τιμή της θερμοχωρητικότητας των καθαρών συστατικών.

2.2.7 Συντελεστής διάχυση, D

Με τον όρο διάχυση, χαρακτηρίζεται η τάση των μορίων μιας ουσίας να διασπείρονται από περιοχές υψηλότερης συγκέντρωσης προς τις περιοχές μικρότερης συγκέντρωσης. Η τάση αυτή εκδηλώνεται με αντίστοιχη μετακίνηση των μορίων. Τούτο σημαίνει πως η μετακίνηση των μορίων γίνεται και προς τις δύο κατευθύνσεις, με μεγαλύτερο ρυθμό από τη περιοχή της υψηλότερης συγκέντρωσης. Κάποια στιγμή οι συγκεντρώσεις εξισώνονται, το οποίο σημαίνει εξίσωση των ταχυτήτων μετακίνησης κι όχι την διακοπή της μετακίνησης των μορίων.

Επίσης με τον ίδιο όρο διάχυση, ονομάζεται το φαινόμενο της αυθόρμητης ανάμιξης δύο ή περισσότερων χημικών ουσιών, που βρίσκονται σε επαφή και που σχηματίζουν (με τη πάροδο του χρόνου) μείγμα ή διάλυμα. Οι νόμοι που διέπουν την διάχυση, είναι γνωστοί ως νόμοι του Fick.

Στην μοριακή δυναμική, δύναται να υπολογιστεί, εύκολα, ο συντελεστής αυτοδιάχυσης για κάθε συστατικό, οποίος χαρακτηρίζει την ευκολία με την οποία πραγματοποιείται το φαινόμενο της διάχυσης. Ο τρόπος υπολογισμού του συντελεστή διάχυσης, καλείται μέθοδος Einstein.

Ο Einstein, συνέδεσε τον συντελεστή διάχυσης με την μέση τετραγωνική μετατόπιση ως συνάρτηση του χρόνου, δηλαδή:

$$D = \frac{1}{2d} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [\vec{r}(t_0 + t) - \vec{r}(t)]^2 \rangle}{t} \quad (68)$$

όπου d η διάσταση του χώρου και $\vec{r}(t)$ η θέση του κέντρου μάζας σε χρόνο t .

Στην συνέχεια, υπολογίστηκε ο συντελεστής αμοιβαίας διάχυσης για δυαδικό μίγμα, D_{12} , με την παραδοχή ότι ισχύει ο νόμος του Blanc [12]. Η σχέση που χρησιμοποιήθηκε ήταν:

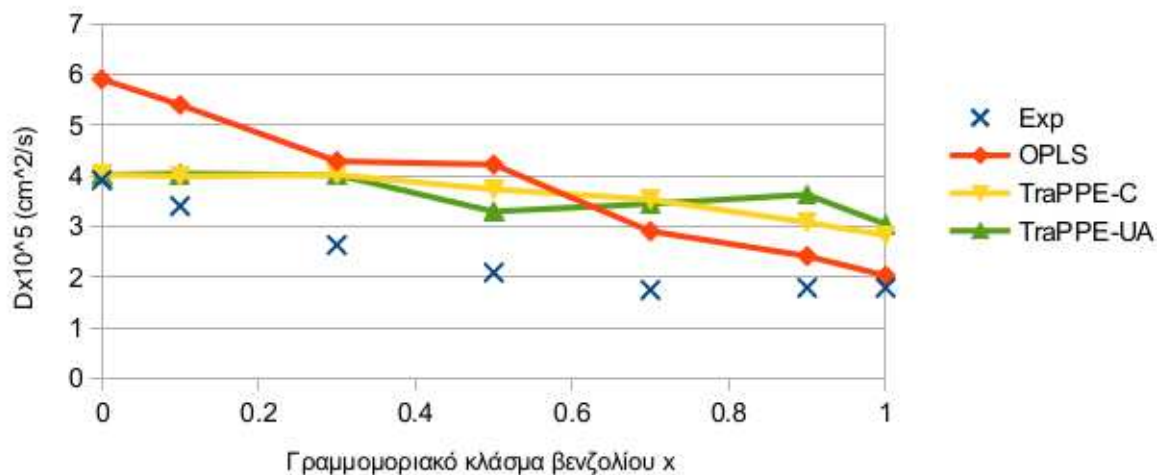
$$D_{12} = x_1 D_2 + x_2 D_1 \quad (69)$$

όπου x_1 το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού 1, x_2 το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού 2, D_1 ο συντελεστής αυτοδιάχυσης του συστατικού 1 και D_2 ο συντελεστής αυτοδιάχυσης του συστατικού 2.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την αμοιβαία μοριακή διάχυση. Τα αποτελέσματα αφορούν τα δυναμικά αλληλεπίδρασης OPLS-UA, TraPPE-C, TraPPE-UA, και η σύγκρισή τους με αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα [27]. Σημειώνεται ότι στα παρακάτω διαγράμματα, η σύσταση αφορά το γραμμομοριακό κλάσμα βενζολίου, σε συνθήκες πίεσης 1atm και θερμοκρασίας 25°C.

Συντελεστής Αμοιβαίας Διάχυσης

βενζόλιο - επτάνιο



Εικόνα 21: Διάγραμμα D_{12-x} , για το σύστημα επτάνιο-βενζόλιο

Αρχικά, μπορεί να ειπωθεί, πως όλα τα δυναμικά προβλέπουν ικανοποιητικά το συντελεστή αμοιβαίας διάχυσης, σε σύγκριση με τα πειραματικά. Οι τιμές που προβλέπουν είναι ελαφρώς αυξημένες σε σχέση με τις πειραματικές μετρήσεις, ειδικά για το δυναμικό αλληλεπίδρασης OPLS-UA, πράγμα που σημαίνει πως η προσομοίωση υποδεικνύει ευκολότερη ανάμιξη των δύο συστατικών. Συγκεκριμένα, για το δυναμικό αλληλεπίδρασης OPLS-UA, ο παράγοντας που επηρεάζει αρνητικά τα αποτελέσματα είναι το επτάνιο. Όσο η σύσταση του επτανίου μειώνεται, τόσο τα αποτελέσματα του δυναμικού βελτιώνονται. Αντιθέτως, τα δυναμικά αλληλεπίδρασης TraPPE-C, TraPPE-UA, δίνουν παραπλήσια αποτελέσματα, χωρίς η σύσταση του επτανίου να επηρεάζει τις τιμές του συντελεστή αμοιβαίας διάχυσης. Τέλος, η παραδοχή της ισχύος του νόμου του Blanc, είναι σωστή, λόγω της καλής συμφωνίας των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης με τις πειραματικές τιμές.

2.3 Συμπεράσματα

Όπως έχει προαναφερθεί, στη παρούσα εργασία έγινε θερμοδυναμική μελέτη με μοριακή δυναμική, του δυαδικού συστήματος επτανίου - βενζολίου. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης αφορούν τα μεγέθη της πυκνότητας, ρ , του όγκου, V , της ενθαλπίας, H , της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, G , της εντροπίας, S , της θερμοχωρητικότητας, C_p , και του συντελεστή διάχυσης, D , τα οποία συγκρίθηκαν με πειραματικές τιμές στις ίδιες συνθήκες. Από τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τα τρία δυναμικά αλληλεπίδρασης, που χρησιμοποιήθηκαν (βλέπε παρ. [2.1.2]), εξάγονται ενδιαφέροντα συμπεράσματα.

Ως πρώτο συμπέρασμα, μπορεί να ειπωθεί ότι τα δυναμικά προβλέπουν την αυθόρμητη ανάμιξη του επτανίου με το βενζόλιο και τον χαρακτηρισμό του φαινομένου της ανάμιξης πρακτικά θερμοουδέτερο. Τα αποτελέσματα αυτά συνάδουν με τα πειραματικά δεδομένα και σε ορισμένα θερμοδυναμικά μεγέθη (ρ , C_p , D), είναι πολύ καλή η σύμπτωση των πειραματικών και υπολογιστικών αποτελεσμάτων.

Πρέπει να τονιστεί ότι στο μίγμα βενζολίου - κανονικού επτανίου η μεταβολή όγκου και ενθαλπίας είναι αμελητέες. Υπο αυτό το πρίσμα η προσομοίωση συμφωνεί πρακτικά με το πείραμα αφού και αυτή προβλέπει πολύ μικρές αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά.

Όσον αφορά τα μεγέθη πυκνότητας, και συντελεστή διάχυσης, το δυναμικό αλληλεπίδρασης OPLS-UA, αποκλίνει από τις πειραματικές τιμές όσο η σύσταση του επτανίου είναι μεγαλύτερη. Ακόμη και στην πρόρρηση των παραπάνω μεγεθών, του καθαρού επτανίου, το δυναμικό OPLS-UA, αποκλίνει αισθητά. Αντίθετα, τα δυναμικά αλληλεπίδρασης TraPPE-C, TraPPE-UA, παρουσιάζουν πολύ καλύτερη συμπεριφορά.

Τα δυναμικά αλληλεπίδρασης έχουν δυσκολία πρόβλεψης του όγκου περίσσειας, καθώς και της εντροπίας περίσσειας. Ποιοτικά δίνουν αντίθετα αποτέλεσμα σε σχέση με τις πειραματικές

τιμές. Αν και όλα παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά, τα δυναμικά TraPPE-C, TraPPE-UA, εμφανίζουν βελτιωμένη συμπεριφορά σε σχέση με το δυναμικό OPLS-UA.

Οι τιμές που προβλέπουν τα δυναμικά αλληλεπίδρασης για την ενθαλπία περίσσειας, καθώς και την ελεύθερη ενέργεια Gibbs περίσσειας, του μίγματος, έχουν καλή ποιοτική συμφωνία. Ξεχωρίζει το δυναμικό αλληλεπίδρασης OPLS-UA, που παρουσιάζει καλύτερη συμπεριφορά από τα δυναμικά TraPPE-C, TraPPE-UA, τα οποία παρουσιάζουν το μίγμα επτανίου - βενζολίου σχεδόν ιδανικό.

Η θερμοχωρητικότητα, προβλέπεται εντυπωσιακά καλά, και από τα τρία δυναμικά αλληλεπίδρασης. Η δυσκολία που παρουσιάζει, είναι η απαίτηση εκτέλεσης μεγάλου χρόνου προσομοίωσης, κάτι που στη σημερινή εποχή έχει αρχίσει να ξεπερνιέται.

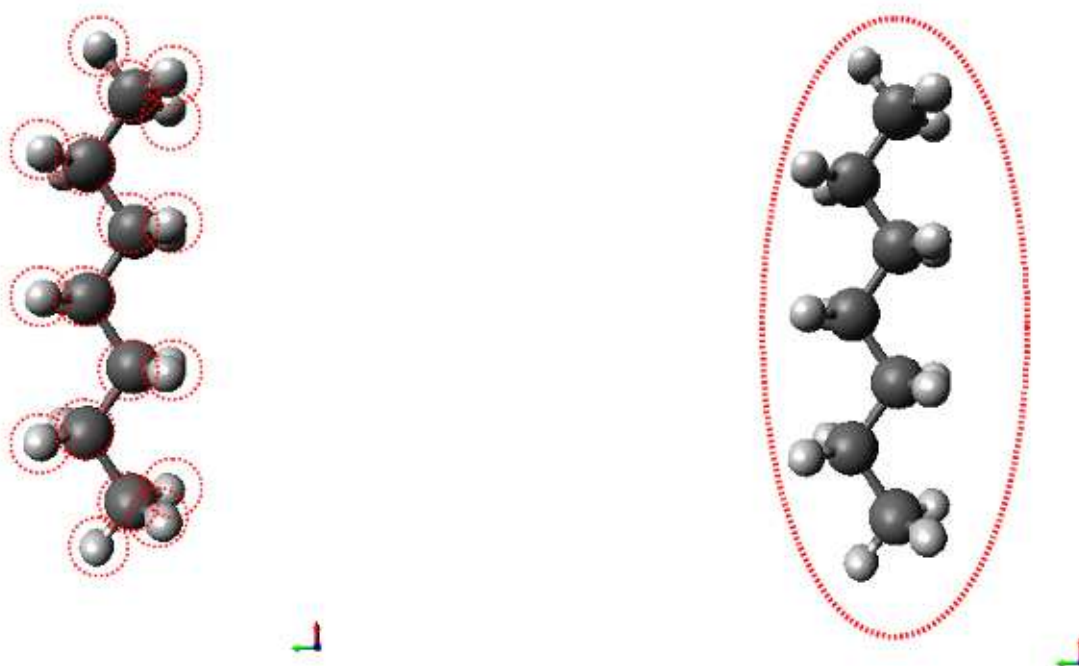
Συγκρίνοντας τα δυναμικά μεταξύ τους, δύναται να ειπωθεί ότι σε μεγέθη που το δυναμικό αλληλεπίδρασης OPLS-UA, ελαφρώς αποκλίνει να προβλέψει την συμπεριφορά του συστήματος, τα δυναμικά της οικογένειας TraPPE, παρουσιάζουν βελτιωμένη συμπεριφορά. Επιπλέον, ισχύει και το αντίθετο, σε μεγέθη που τα δυναμικά της οικογένειας TraPPE έχουν κακή πρόβλεψη της συμπεριφοράς του συστήματος, το δυναμικό αλληλεπίδρασης OPLS-UA εμφανίζεται βελτιωμένο.

Επίσης, η τροποποίηση του δυναμικού αλληλεπίδρασης TraPPE-UA σε TraPPE-C, όπου ο αρωματικός δακτύλιος, αντιμετωπίστηκε ως εύκαμπτο μόριο, μπορεί να χαρακτηριστεί πως έγινε με επιτυχία. Τα αποτελέσματα των δύο δυναμικών, διαφέρουν ελάχιστα έως καθόλου. Το τροποποιημένο δυναμικό αλληλεπίδρασης, είναι συνεπές με την φυσική του προβλήματος, ο αρωματικός δακτύλιος είναι εύκαμπτος στην πραγματικότητα, και ταυτόχρονα το δημιουργηθέν TraPPE-C, συμπεριφέρεται το ίδιο με το TraPPE-UA.

Τέλος, ως γενικό συμπέρασμα, δύναται να ειπωθεί πως η πρόβλεψη των θερμοδυναμικών μεγε-

θών ήταν ικανοποιητική, χωρίς κάποιο από τα δυναμικά αλληλεπίδρασης να υπερέχει. Πιθανώς, η χρήση ενός δυναμικού αλληλεπίδρασης είτε all-atom, όπου αναπαριστώνται τα υδρογόνα των ατόμων του άνθρακα μαζί με τα μερικά φορτία τους κι άρα αναπαράγεται η τετραπολική ροπή του βενζολίου, είτε coarse grain, όπου όλο το μόριο είναι ένα κέντρο αλληλεπίδρασης και δύναται να προσομοιώνονται μεγαλύτερα συστήματα και για περισσότερο χρόνο, να έδινε ακόμη καλύτερα αποτελέσματα, όσον αφορά τις ιδιότητες μίγματος.

Συμπληρωματικά, δύναται να ειπωθεί ότι τα αποτελέσματα μοριακών προσομοιώσεων, θα μπορούσαν να αποτελέσουν μια πρώτη ένδειξη, σε μίγματα προς μελέτη, πριν την εκτέλεση ακριβών πειραματικών μετρήσεων.



Εικόνα 22: Κέντρα αλληλεπίδρασης all-atom, coarse grain δυναμικών αλληλεπίδρασης

Βιβλιογραφία

- [1] M. P. Allen, D. J. Tildesley, and J. R. Banavar. Computer Simulation of Liquids. *Physics Today*, 42(3):105, 1989.
- [2] M. P. Allen, N. Attig, K. Binder, H. Grubmuller, and K. Kremer. Introduction to Molecular Dynamics Simulation Introduction to Molecular Dynamics Simulation. Published by Institute for Computing, Vol. 23, United Kingdom, 2004.
- [3] D. Spöel B. Hess and E. Lindahl. *GROMACS user manual*. 2010.
- [4] Y.A. Cengel. Introduction to thermodynamics and heat transfer. Published by McGraw-Hill Science/Engineering/Math, United States of America, 2008.
- [5] D. Chandler. *Introduction to modern statistical mechanics*. Published by Oxford University Press, United States of America, 1987.
- [6] G. Ciccotti, M. Ferrario, and J. Ryckaert. Molecular dynamics of rigid systems in cartesian coordinates A general formulation. *Molecular Physics*, 47(6):1253–1264, 1982.
- [7] H. Devoe. *Thermodynamics and Chemistry*. Published by Pearson Education Inc, United States of America, 2011.
- [8] D. N. Theodorou. *Applied Molecular Theory for Engineers*. Published by National Technical University Athens, Greece, 2004.
- [9] R. Fitzpatrick. *Thermodynamics & Statistical Mechanics : An intermediate level course*. Published by University of Texas at Austin, United States of America, 2007.
- [10] D. Frenkel, B. Smit, and M. A. Ratner. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*, volume 50. Published by Academic Press, United States of America, 1997.
- [11] G. Gallavotti. *Statistical mechanics*. Published by University of Rome, Italy, 1999.

- [12] P. J. Gardner, D. M. Heyes, S. R. Preston. *Molecular Physics : An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics* Molecular dynamics computer simulations of binary Lennard-Jones fluid mixtures : Thermodynamics of mixing and transport coefficients. Published by Royal Holloway and Bedford New, United States of America, 2013.
- [13] J. W. Gibbs. *Elementary principles of statistical mechanics*. Published by Scribner's Sons, United States of America, 1902.
- [14] G. Walter, N. Ludwig, and S. Horst. *Thermodynamics and statistical mechanics*. Published by Springer, United States of America, 1997.
- [15] K. N. Grew and W. K.S. Chiu. A review of modeling and simulation techniques across the length scales for the solid oxide fuel cell. *Journal of Power Sources*, 199:1–13, February 2012.
- [16] K. R. Harris and P. J. Dunlop. Vapour pressures and excess Gibbs energies of mixtures of benzene with chlorobenzene , at 25 ° C. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2:805–811, 1970.
- [17] J. Hoffman, C. Johnson, and M. Nazarov. *Computational Thermodynamics*. Published by Uppsala University, Sweden, 2008.
- [18] K. Huang. *Statistical Mechanics 2nd Ed*. Published by John Wiley and Sons, United States of America, 1987.
- [19] S. J. Keasler, S. M. Charan, C. D. Wick, I. G. Economou, and J. I. Siepmann. Transferable potentials for phase equilibria-united atom description of five- and six-membered cyclic alkanes and ethers. *The journal of physical chemistry. B*, 116(36):11234–46, September 2012.

- [20] K. A. Maerzke and J. I. Siepmann. Transferable potentials for phase equilibria-coarse-grain description for linear alkanes. *The journal of physical chemistry. B*, 115(13):3452–65, April 2011.
- [21] M. G. Martin and J. I. Siepmann. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of n-Alkanes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 5647(97):2569–2577, 1998.
- [22] M. G. Martin and J. I. Siepmann. Novel Configurational-Bias Monte Carlo Method for Branched Molecules. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 2. United-Atom Description of Branched Alkanes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(21):4508–4517, May 1999.
- [23] S. Nose'. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular Physics*, 52(2):255–268, 1984.
- [24] J. M. Powers. *Lecture notes on thermodynamics*. Published by University of Notre Dame, France, 2010.
- [25] A. Qin, D. E. Hoffman, and P. Munk. Excess Volume of Mixtures of Alkanes with Aromatic Hydrocarbons. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 37(1):61–65, 1992.
- [26] N. Rai and J I. Siepmann. Transferable potentials for phase equilibria. 9. Explicit hydrogen description of benzene and five-membered and six-membered heterocyclic aromatic compounds. *The journal of physical chemistry. B*, 111(36):10790–9, September 2007.
- [27] S. A. Sanni, Christopher J. D. Fell, and H. P. Hutchisqn. Diffusion Coefficients and Densities for Binary Organic Liquid Mixtures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 16(4):424–427, 1971.
- [28] R. Tanaka. Excess Heat Capacities for Mixture of Benzene with n-Heptane at 293.15, 298.15, 303.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 32:176–177, 1987.

- [29] J. D. Walecka. *Fundamentals Of Statistical Mechanics*. Co-Published With Imperial College Press, November 2000.
- [30] C. D. Wick, M. G. Martin, and J. I. Siepmann. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 4. United-Atom Description of Linear and Branched Alkenes and Alkylbenzenes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(33):8008–8016, August 2000.
- [31] C. D. Wick, J. M. Stubbs, N. Rai, and J. I. Siepmann. Transferable potentials for phase equilibria. 7. Primary, secondary, and tertiary amines, nitroalkanes and nitrobenzene, nitriles, amides, pyridine, and pyrimidine. *The journal of physical chemistry. B*, 109(40):18974–82, October 2005.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΣΤΥΛΙΑΝΟΣ Ν. ΚΑΡΟΖΗΣ

Διεύθυνση : Φραγκούλη 8, 174 56 Άλιμος,

Ημερομηνία/Τόπος Γέννησης : 27 Απριλίου 1987, Αθήνα

Επικοινωνία: Τηλ. 210 9952825, 6973 536188, e-mail skarozis@gmail.com

Σπουδές - Ειδίκευση

Τίτλοι Σπουδών

2005-2010, Απόφοιτος της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Βαθμός Διπλώματος 7.60

2005, Απόφοιτος Λεοντείου Λυκείου Νέας Σμύρνης,

Βαθμός Απολυτηρίου 18 και 8/10.

Γνώσεις Η/Υ

Γνώση λειτουργικών συστημάτων:

DOS, Windows, Linux/GNU

Γνώση γλώσσας προγραμματισμού:

Fortran 90/95, MPI, Html, php, latex, python

Γνώση και εμπειρία προγραμμάτων γραφείου :

Επεξεργασίας Κειμένου (MS Word, LibreOffice Writer), Λογιστικών Φύλλων (MS Excel, LibreOffice Calc), Παρουσίασης Εργασιών (MS Power Point, LibreOffice Impress)

Γνώση και εμπειρία προγραμμάτων επεξεργασία εικόνας/βίντεο/ήχου :

Audacity, Windows Movie Maker, Pinnacle Studio, OpenShot video editor, gimp

Γνώση και εμπειρία σε High Performance Computing (HPC) :

Επιλογή υπολογιστικού υλικού για την δημιουργία Beowulf Cluster, κατασκευή και παραμετροποίηση Cluster, εγκατάσταση λειτουργικού συστήματος (Rocks), διαχείριση Cluster με χρήση εργαλείων και εντολών διαχείρισης (ganglia, condor, terminal)

Γνώση και εμπειρία επιστημονικών προγραμμάτων :

MM5 (πρόγνωση καιρικών φαινομένων), WRF (πρόγνωση καιρικών φαινομένων), LAPS (προεπεξεργασία δεδομένων των μοντέλων MM5, WRF), WPS (προεπεξεργασία δεδομένων των μοντέλων MM5, WRF), CMAQ (φωτοχημικές αντιδράσεις) Hysplit (τροχιές σωματιδίων), GROMACS (μοριακή δυναμική) Sirocco (μοντέλο θαλάσσης), Ansys CFX (πρόγραμμα προσομοίωσης ρευστομηχανικής)

Ξένες Γλώσσες

Αγγλικά (Πτυχίο Certificate of Proficiency in English, University of Michigan)

Γαλλικά (Πτυχίο Diplome d' etudes en langue Francaise (DELFI) 2nd Degree)

Επαγγελματική Δραστηριότητα

2011 – Σήμερα Εξωτερικός επιστημονικός συνεργάτης στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Ερευνών (ΕΠΕΡ) που ανήκει στο Ινστιτούτο Πυρηνικών & Ραδιοβιολογικών Επιστημών, Ενέργειας, Τεχνολογίας και Ασφάλειας (ΙΠΡΕΤΕΑ), του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, στο προγράμματος “ Μελέτη κλιματικών μεταβολών και ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην Ελλάδα: εκτίμηση μελλοντικών περιβαλλοντικών και κοινωνικο-οικονομικών επιπτώσεων σε τοπικό επίπεδο“ Ε.Ε 1645

Διαχειριστής της επιχειρησιακής συστάδας υπολογιστών (cluster) του εργαστηρίου ΕΠΕΡ

Δημιουργία ιστοσελίδας του προγράμματος Ε.Ε 1645

(<http://www2.ipta.demokritos.gr/climaltergr/>)

Συντήρηση κι αναβάθμιση ιστοσελίδας πρόγνωσης καιρού

(<http://www2.ipta.demokritos.gr/forecast>)

Εγκατάσταση και παραμετροποίηση λογισμικού σε περιβάλλον

Unix των λογισμικών:

- MM5
- WRF
- WPS
- CMAQ
- GROMACS
- Hysplit
- Smoke

Αξιολόγηση της ικανότητας του μοντέλου πρόγνωσης καιρού WRF για τον γεωγραφικό χώρο της Ελλάδας

Πραγματοποίηση διαδικασίας “μείωσης κλίμακας” (downscaling) από παγκόσμιο κλιματολογικό μοντέλο (gcm), σε πεδίο εφαρμογής με υψηλή διακριτική ικανότητα και χρήση μοντέλου WRF, με σκοπό εύρεσης μετεωρολογικών χαρακτηριστικών αυξημένης αξιοπιστίας

Εγκατάσταση, παραμετροποίηση και αξιολόγηση του προγράμματος Μοριακής Δυναμικής GROMACS

2010 – 2011 Συνεργάτης με εφάπαξ αμοιβές, στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Ερευνών (ΕΠΕΡ) που ανήκει στο Ινστιτούτο Πυρηνικών & Ραδιοβιολογικών Επιστημών, Ενέργειας, Τεχνολογίας και Ασφάλειας (ΙΠΡΕΤΕΑ), του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος

Δημιουργία ιστοσελίδας του προγράμματος ATLAS-H2

(<http://www2.ipta.demokritos.gr/atlas>)

Δημιουργία ιστοσελίδας και γραμματεία συντονισμού της ημερίδας Ελληνικής Βιομηχανικής Πλατφόρμας Ασφαλείας

(<http://www.ipta.demokritos.gr/gtpis>)

Δημιουργία ιστοσελίδας πρόγνωσης καιρού

(<http://www2.ipta.demokritos.gr/forecast>)

Δημιουργία περιβάλλοντος διεπαφής με το χρήστη (User Interface) στο πρόγραμμα ρευστομηχανικής Lattice-Boltzmann

Παραλληλοποίηση προγράμματος Simulated Annealing

2009 – 2010 Συμμετοχή σε ερευνητικό πρόγραμμα του Εργαστηρίου Καυσίμων και Λιπαντικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ.

Πρακτική Άσκηση

Η πρακτική άσκηση πραγματοποιήθηκε στο ερευνητικό κέντρο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Ερευνών (ΕΠΕΡ) που ανήκει στο Ινστιτούτο Πυρηνικών & Ραδιοβιολογικών Επιστημών, Ενέργειας, Τεχνολογίας και Ασφάλειας (ΙΠΡΕΤΕΑ), υπό τον Δρ. Μιχαήλ Ε. Καινουργιάκης (ερευνητής Β', ΕΠΕΡ-ΙΠΤΑ, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος).

Εργασίες – Μελέτες

Η προπτυχιακή διπλωματική εργασία εκπονήθηκε σε συνεργασία με το ερευνητικό κέντρο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, με επιβλέποντες τους κ. Δ.Θεοδώρου (καθηγητής ΕΜΠ) και Μ.Ε.Καινουργιάκη (ερευνητής Β', ΕΠΕΡ-ΙΠΡΕΤΕΑ, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος), με τίτλο “Κατανομή ρευστών φάσεων σε πορώδη μέσα”. (2010)

- Στόχος της εργασίας ήταν η ανάπτυξη παράλληλου λογισμικού προσομοίωσης ανόπτησης για τον προσδιορισμό της χωρικής κατανομής ρευστών φάσεων (διαβρέχουσας και μη διαβρέχουσας) σε πορώδη μέσα και η σύγκριση της κατανομής που προκύπτει από την προσομοίωση ανόπτησης με την παραγόμενη από αλγόριθμο διασπαστικής ροής Lattice-Boltzmann. Η πορώδης δομή που μελετήθηκε ήταν προϊόν ψηφιακής ανακατασκευής.

Δημοσιεύσεις

Athanasios Sfetsos, Diamando Vlachogiannis, Constantina Mita, Stylianos N. Karozis and Nikolaos Gounaris, Mesoscale Simulation of hot weather events during August 2012 in Greece 15th Int. Conf. on Harmonisation within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes, Madrid Spain, 6-9 May 2013

Styliani Pateraki, Dimosthenis N. Asimakopoulos, Jean Sciare, Thomas Maggos, Diamando Vlachogiannis, Nikolaos Gounaris, Stelios Karozis, Athanasios Sfetsos, Christos Vasilakos, Particles number and concentration patterns in the coastal area of Aegina, Athens, Fresenius Environmental Bulletin, Issue 01.11.2012

A. Sfetsos, Z. Adelman, D. Vlachogiannis, N. Gounaris, E. Tagaris, S. Karozis, A. Yiotis, S. Andronopoulos, Development of the NCSR Demokritos real time airquality operational modeling platform, 14th Int. Conf. on Harmonisation within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes, Kos Greece, Oct. 2-6, 2011

N.I. Papadimitriou, M.E. Kainourgiakis, G.C. Charalambopoulou, S. Karozis, A.K. Stubos, A Molecular Dynamics study of the stratum corneum lipid phase, Thermodynamics 2011 Conference, Athens Greece, 31 August–3 September, 2011

Στυλιανός Ν Καρόζης, Μιχαήλ Ε Καινουργιάκης, Ιωάννης Γ Ψυχογιός, Αθανάσιος Κ Στούμπος, Σύγκριση της Προσομοίωσης Ανόπτησης και της Μεθόδου Lattice-Boltzmann στην εύρεση Χωρικής κατανομής ρευστών φάσεων, 8ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Θεσσαλονίκη Ελλάδα, 26 – 28 Μαΐου 2011

Τεχνικές Εκθέσεις

1η Ετήσια Έκθεση του προγράμματος “ΣΥΝΕΡΓΑΣΙΑ” με τίτλο “ Μελέτη κλιματικών μεταβολών και ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην Ελλάδα: εκτίμηση μελλοντικών περιβαλλοντικών και κοινωνικο-οικονομικών επιπτώσεων σε τοπικό επίπεδο”

Συνέδρια – Σεμινάρια

19– 21 Μαρτίου 2012 (Συμμετοχή)	SIROCCO Training Course & Users Meeting
26 – 28 Μαΐου 2011 (Παρουσίαση)	8ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής
23 – 27 Νοεμβρίου 2009 (Συμμετοχή)	High Performance Computing, “Cluster School 2009”

20 – 24 Ιουλίου 2009
(Συμμετοχή)

Summer School in Computational Fluid Dynamics

3 – 5 Ιουνίου 2009
(Συμμετοχή)

7ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής
Μηχανικής

Άλλες Δραστηριότητες - Ενδιαφέροντα

- Συμμετοχή στην κοινότητα open-source, linux/GNU
- Μέλος της σχολικής ομάδας μπάσκετ Λεοντείου Λυκείου Ν.Σμύρνης 2005
- Πρώτη θέση στους μαθητικούς αγώνες 2003 στην κατηγορία ομαδικών γυμναστικών επιδείξεων με την ομάδα Λεοντείου Λυκείου Ν.Σμύρνης