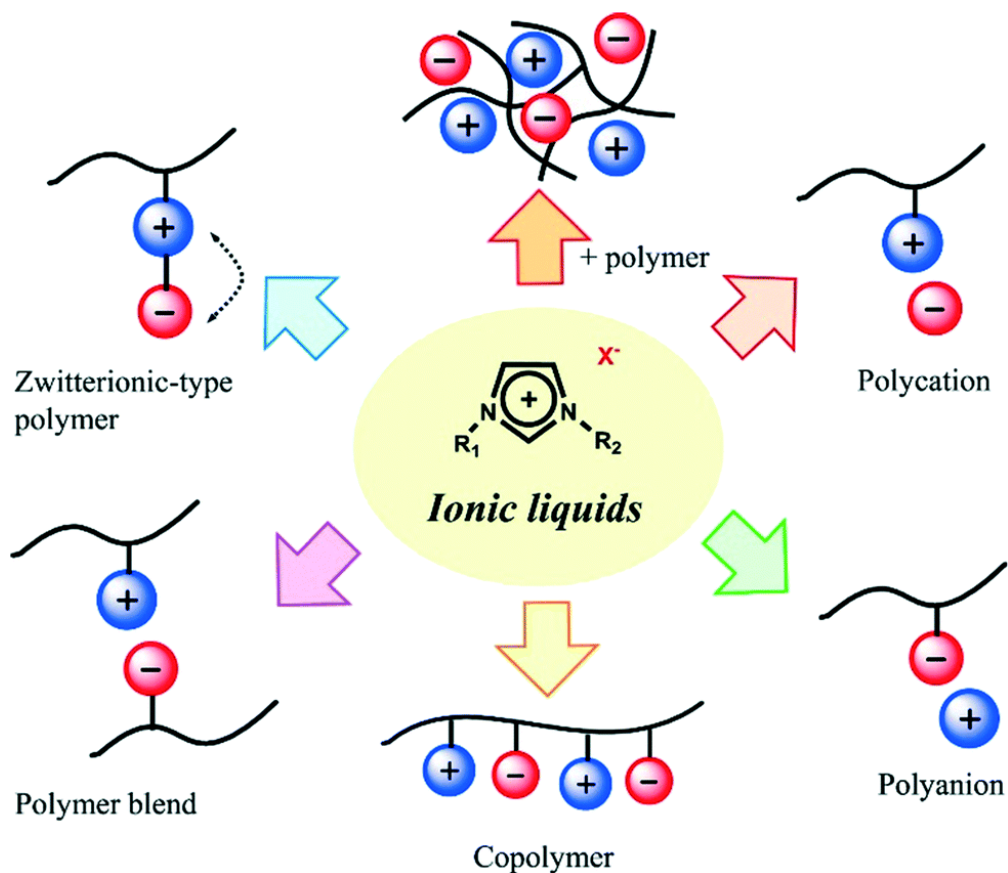


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΜΕ
ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ



Εικόνα 1 : Ιοντικά υγρά[1]

ΦΟΙΤΗΤΕΣ: ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΜΠΟΖΙΚΗΣ (Α.Μ. 6878)
ΙΩΑΝΝΗΣ ΜΠΑΝΙΑΣ (Α.Μ. 6985)

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: Δρ. ΤΣΩΛΟΥ ΓΕΩΡΓΙΑ

ΠΑΤΡΑ 2020

Υπεύθυνη Δήλωση Σπουδαστή: Οι κάτωθι υπογεγραμμένοι σπουδαστές έχουμε επίγνωση των συνεπειών του Νόμου περί λογοκλοπής και δηλώνουμε υπεύθυνα ότι είμαστε συγγραφείς αυτής της Πτυχιακής Εργασίας, αναλαμβάνοντας την ευθύνη επί ολοκλήρου του κειμένου εξ ίσου, έχουμε δε αναφέρει στην Βιβλιογραφία μας όλες τις πηγές τις οποίες χρησιμοποιήσαμε και λάβαμε ιδέες ή δεδομένα. Δηλώνουμε επίσης ότι, οποιοδήποτε στοιχείο ή κείμενο το οποίο έχουμε ενσωματώσει στην εργασία μας προερχόμενο από Βιβλία ή άλλες εργασίες ή το διαδίκτυο, γραμμένο ακριβώς ή παραφρασμένο, το έχουμε πλήρως αναγνωρίσει ως πνευματικό έργο άλλου συγγραφέα και έχουμε αναφέρει ανελλιπώς το όνομά του και την πηγή προέλευσης.

Ο σπουδαστής

Ο σπουδαστής

.....

.....

(Υπογραφή)

(Υπογραφή)

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	v
Κεφάλαιο 1°	1
Εισαγωγή στα ιοντικά υγρά.....	1
1. Ορισμός Ιοντικών Υγρών	1
1.1. Γενική επισκόπηση.....	1
1.2. Ιστορική αναδρομή των ιοντικών υγρών.....	3
1.3. Επιστημονική έρευνα στον τομέα των ιοντικών υγρών	3
1.4. Ιδιότητες ιοντικών υγρών	4
1.5 Εφαρμογές ιοντικών υγρών	6
1.5.1 Τα ιοντικά υγρά ως αντιστάτες (Antistatic agents)	6
1.5.2 Τα ιοντικά υγρά ως ηλεκτρολύτες.....	7
1.5.3 Τα ιοντικά υγρά ως διαλύτες	8
1.5.4 Τα ιοντικά υγρά ως μέσα δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα(CO ₂).	8
1.5.5 Τα ιοντικά υγρά ως λιπαντικά και ως προσθετικά καυσίμου.	8
1.5.6 Τα ιοντικά υγρά στη βιολογία	9
Κεφάλαιο 2°	10
Προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής.....	10
2.1 Τι είναι η προσομοίωση της σύγχρονης εποχής [16]	10
2.2 Τεχνικές προσομοίωσης	11
2.3 Μοριακή δυναμική (MD)[17]	12
2.3.1 Διαδικασία εκτέλεσης πειράματος μέσω μοριακής δυναμικής (MD)	14
2.4 Παράλληλοι αλγόριθμοι προσομοίωσης μοριακής δυναμικής (MD).....	21
2.5 Δυναμικό Πεδίο (Force Field).....	22
Κεφάλαιο 3°	24
Δυναμικά αλληλεπίδρασης και αλγόριθμοι μοριακής δυναμικής	24
3.1 Materials Studio (MS)[16]	24
3.2 Τα αμετάβλητα δυναμικά πεδία του material studio	26
3.3 Τα ομοπολυμερή της βιβλιοθήκης του material studio[16]	29
3.4 Θερμοστάτες (thermostats) του material studio[22].....	29
3.4.1 Θερμοστάτης Andersen (Andersen thermostat)[22].....	29
3.4.2 Θερμοστάτης Nosé (Nosé thermostat)[22].....	29
3.4.3 Θερμοστάτης Berendsen (Berendsen thermostat)[22]	30
3.5 Γενικές πληροφορίες για το material studio[22]	30
3.6 Διαγράμματα που εξάγει το Material studio[16].....	31
3.7 Συνθήκες διεξαγωγής προσομοιώσεων	31

Κεφάλαιο 4°	34
Αποτελέσματα	34
4.1 Εξισσορόπηση του συστήματος	34
4.2 Θερμοδυναμικές ιδιότητες	41
4.3 Ιδιότητες δομής	45
4.3.1 Ακτινική συνάρτηση κατανομής Radial distribution function (RDF).....	45
4.3.2 Γυροσκοπική ακτίνα (Radius of Gyration).....	49
4.4 Δυναμικές ιδιότητες και μέση τετραγωνική μετατόπιση (MSD)	53
Κεφάλαιο 5°	57
Σύνοψη αποτελεσμάτων, συμπεράσματα και μελλοντικά σχέδια.....	57
5.1 Σύγκριση μέσω πυκνότητας	57
5.2 Σύγκριση μέσω διαγραμμάτων ακτινικής κατανομής	57
5.3 Σύγκριση μέσω διαγράμματος μετατόπισης.....	58
5.4 Συμπεράσματα και μελλοντικά σχέδια.....	59
5.4.1 Συμπεράσματα προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής	59
5.4.2 Μελλοντικά σχέδια.....	60
Παραπομπές	61

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία εστιάζει στη μελέτη των ιδιοτήτων των ιοντικών υγρών με προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής με τη χρήση ενός διαδεδομένου μοντέλου διακριτών ατόμων. Οι προσομοιώσεις έγιναν σε υπολογιστικό περιβάλλον με λογισμικό Windows και για την εκτέλεση των προσομοιώσεων χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα material studio το οποίο επιτρέπει στο χρήστη να μελετήσει με ακρίβεια ιοντικά υγρά μέσα από μια πληθώρα ενσωματωμένων εργαλείων και βιβλιοθηκών.

Οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν σε συστήματα ιοντικών υγρών με βάση το ιμιδαζόλιο σε πέντε (5) διαφορετικές θερμοκρασίες (298K, 323K, 343K, 383K, 400K) και συλλέχθηκαν αποτελέσματα που αφορούν τις δομικές, τις θερμοδυναμικές και τις δυναμικές ιδιότητες των υπό μελέτη συστημάτων.

Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων της παρούσας εργασίας συγκρίθηκαν με διαθέσιμα βιβλιογραφικά δεδομένα που αφορούν τις θερμοδυναμικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών που βασίζονται σε δομές του ιμιδαζολίου με στόχο να αναδειχτεί η πιστότητα του ατομιστικού μοντέλου στο πλαίσιο της πτυχιακής εργασίας. Τέλος, πραγματοποιήθηκαν και επιπλέον υπολογισμοί επάνω στις δομικές ιδιότητες (Radial Distribution Function), ιδιότητες διαμόρφωσης (radius of gyration) και θερμοδυναμικές ιδιότητες (density).

Κεφάλαιο 1^ο

Εισαγωγή στα ιοντικά υγρά

1. Ορισμός Ιοντικών Υγρών

Τα ιοντικά υγρά είναι υγρά τα οποία αποτελούνται από ιόντα και έχουν σημείο τήξης χαμηλότερο των 100⁰C. Είναι άλατα που αποτελούνται από οργανικά κατιόντα και οργανικά/ανόργανα ανιόντα. Αποτελούν μια ειδικότερη κατηγορία των τηγμάτων των αλάτων τα οποία παρουσιάζουν υψηλά σημεία τήξης.

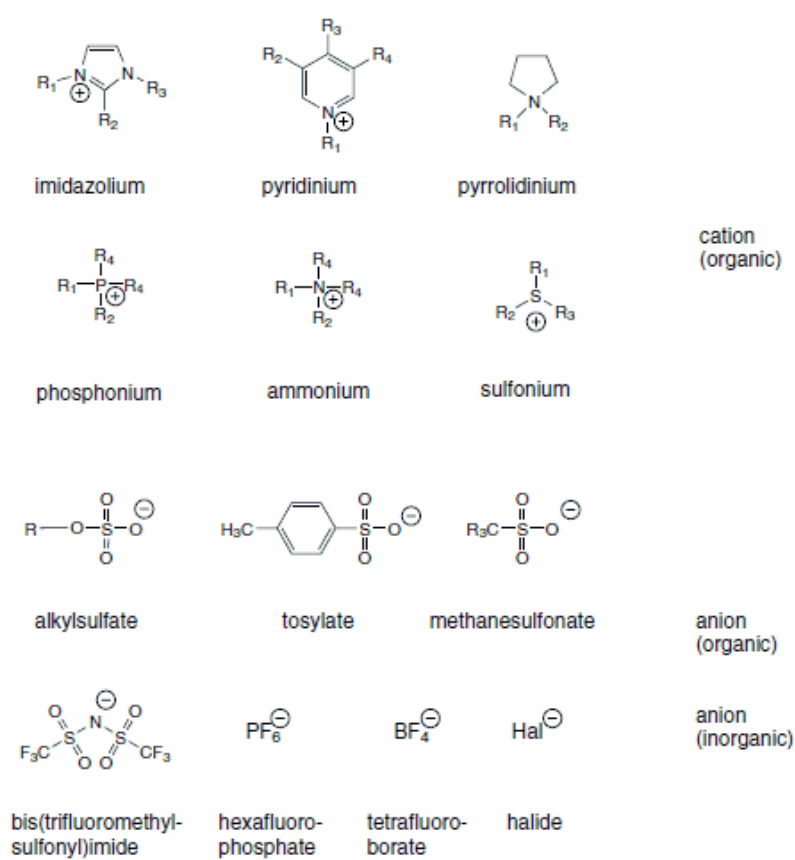
Οι εφαρμογές των ιοντικών υγρών ποικίλουν. . Ενδεικτικά η βασική τους χρήση είναι ως διαλύτες με σκοπό την αντικατάσταση κοινών διαλυτών (π.χ. αλκοόλη) γιατί παρουσιάζουν πολύ χαμηλές τιμές τάσης ατμών. Επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρολύτες σε συστήματα αποθήκευσης ενέργεια (π.χ. μπαταρίες, υπερπυκνωτές).

1.1. Γενική επισκόπηση

Τα ιοντικά υγρά σήμερα αποτελούν ένα κομμάτι σχεδόν κάθε επιστημονικής εφαρμογής. Αρχικά, έχουν χαρακτηριστεί ως «πράσινοι» διαλύτες [7], μπορούν να αντικαταστήσουν τους οργανικούς πτητικούς διαλύτες σε πολλές αντιδράσεις μιας και έχουν την ιδιότητα να έχουν αμελητέα τάση ατμών άρα δε χάνονται στο περιβάλλον και στο τέλος της αντίδρασης αποσπώνται και επαναχρησιμοποιούνται. Επιπλέον τα ιοντικά υγρά είναι θερμικές και χημικές σταθερές ενώσεις καθώς και μη αναφλέξιμες πράγμα που σημαίνει ότι είναι εφικτή η χρήση τους σε υψηλές θερμοκρασίες . Τα ιοντικά υγρά από την ανακάλυψή τους βρέθηκαν με πολλές ονομασίες όπως :

- Ιοντικά υγρά ionic liquids (IL)
- Ιοντικά υγρά θερμοκρασίας δωματίου room temperature ionic liquids (RTIL)
- Ιοντικά υγρά θερμοκρασίας περιβάλλοντος ambient temperature ionic liquids (ATIL)
- Μη υδατικά ιοντικά υγρά non-aqueous ionic liquids (NAIL)
- Τετηγμένα οργανικά άλατα Molten organic salts
- Συντηγμένα οργανικά άλατα fused organic salts

- Άλατα χαμηλής τήξης Low melting salts
- Νεωτερικοί διαλύτες neoteric solvents
- Σχεδιαστικοί διαλύτες designer solvents



Εικόνα 1.1 Τυπικές δομές οργανικών κατιόντων με ανόργανα ή οργανικά ανιόντα που απαρτίζουν ιοντικά υγρά. [18]

1.2. Ιστορική αναδρομή των ιοντικών υγρών

Η έναρξη της μελέτης των ιοντικών υγρών, η οποία είναι χημεία αλάτων με χαμηλά σημεία τήξης, μπορεί να τοποθετηθεί χρονικά στο δεύτερο μισό του 19^{ου} αιώνα όταν χημικοί ανακάλυψαν ότι ένα υγρό γνωστό ως «κόκκινο λάδι (red oil)» συχνά εμφανίζονταν σαν ξεχωριστή φάση στη διάρκεια των Friedel-Crafts αντιδράσεων.[6]

Οι Friedel και Crafts αρχικά περιέγραψαν τις αντιδράσεις αλκυλίωσης και ακυλίωσης σε ένα γαλλικό περιοδικό το 1877. Σημείωσαν ότι όταν μικρές ποσότητες άνυδρου χλωριούχου αργιλίου προστέθηκαν σε αμυλοχλωρίδιο, προέκυψε αντίδραση με αποτέλεσμα ένα υγρό χωρισμένο σε δύο στρώματα. Μετά από έναν αιώνα χημικοί στην Ιαπωνία βρήκαν ότι το κόκκινο λάδι (Red Oil) αποτελούνταν από ένα αλκυλιόμενο κατιόν αρωματικού δακτυλίου και ένα ανιόν χλωροαργυλικού άλατος. Συνεπώς, αυτό το έλαιο ήταν ένα ιοντικό υγρό.[6]

Το 1888 ο Gabriel ανέφερε την ανακάλυψη του πρωτονικού ιοντικού υγρού νιτρικού αιθανολαμμωνίου. Το υγρό αυτό έχει σημείο τήξης μεταξύ 52-55 °C και πιθανός ήταν το πρώτο οργανικό άλας με σημείο τήξης χαμηλότερο των 100°C που αναφέρθηκε[8]

Είναι γενικά αποδεκτό ότι η γένεση των ιοντικών υγρών θερμοκρασίας δωματίου έγινε το 1914 με τη σύνθεση του νιτρικού αιθυλαμμωνίου από τον Walden. Η πρόοδος αργότερα ήταν αργή, με την επόμενη σημαντική εξέλιξη να αναφέρεται το 1951. Στη δεκαετία του 1970 και του 1980, ιοντικά υγρά βασισμένα σε αλκυλ-υποκατεστημένα κατιόντα ιμιδαζολίου και πυριδίνης, με ανιόντα αλογονιδίου ή τετρααλογονοαργιλίου αναπτύχθηκαν ως δυνητικοί ηλεκτρολύτες για χρήση σε μπαταρίες[9][10]. Το επιστημονικό ενδιαφέρον αυξήθηκε σημαντικά μετά το 1998 όταν χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά ως διαλύτες της κυτταρίνης.

1.3. Επιστημονική έρευνα στον τομέα των ιοντικών υγρών

Από τα τέλη της δεκαετίας του '90 τα ιοντικά υγρά κέντρισαν το ερευνητικό ενδιαφέρον και αποτέλεσαν αντικείμενο μελέτης παγκοσμίως για τους εξής λόγους:

- Οι πιθανοί συνδυασμοί των γνωστών ανιόντων και κατιόντων μπορούν να δημιουργήσουν μια πληθώρα διαλυτών (~1000000). Αυτό τα καθιστά ως προσχεδιασμένους διαλύτες για κάποια συγκεκριμένη αντίδραση μεγιστοποιώντας με αυτό τον τρόπο τις αποδόσεις.
- Οι προοπτικές έρευνας στα ιοντικά υγρά είναι εικονικά απεριόριστες. Μέχρι σήμερα υπάρχουν περισσότερα από 1500 ιοντικά υγρά που έχουν ερευνηθεί στην επιστημονική κοινότητα και θεωρητικά περισσότερα από ένα εκατομμύριο. Είναι σχεδόν άπειρος ο αριθμός των συστημάτων ιοντικών υγρών με τη μίξη δύο ή περισσότερων ιοντικών υγρών.
- Σε αντίθεση με τους οργανικούς μοριακούς διαλύτες, τα ιοντικά υγρά έχουν αμελητέες πιέσεις ατμών και κατά συνέπεια δεν εξατμίζονται υπό κανονικές συνθήκες. Έτσι μπορούν δυνητικά να χρησιμοποιηθούν αρκετές φορές μετά από ανακύκλωση σε διάφορες αντιδράσεις.
- Τα ιοντικά υγρά είναι μη εύφλεκτα και παραμένουν θερμικά σταθερά σε μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος σε σχέση με τους συμβατικούς οργανικούς μοριακούς διαλύτες.
- Μπορεί να ελεγχθεί η υδροφιλικότητα και η υδροφοβικότητα με την κατάλληλη επιλογή κατιόντος ή ανιόντος.

1.4.Ιδιότητες ιοντικών υγρών

Η επιστήμη των ιοντικών υγρών εξελίσσεται με ταχύτατους ρυθμούς οδηγώντας σε συχνή δημοσίευση καινούργιων μελετών σε επιστημονικά περιοδικά. Ωστόσο, αν και η γνώση σχετικά με τις φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες πολλών ιοντικών υγρών μεγαλώνει, παραμένει ακόμα περιορισμένη σε σύγκριση με τους συμβατικούς οργανικούς διαλύτες. Όπως προαναφέραμε σημαντικό ρόλο διαδραματίζει η επιλογή των ιόντων κατά το σχεδιασμό καθώς επίσης και η συμμετοχή στις αλληλεπιδράσεις των δεσμών υδρογόνου και των δυνάμεων vdW πλέον των ηλεκτροστατικών. Αυτό επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες των υγρών αυτών. Οι μετρήσεις των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του ακόμη και σήμερα είναι αρκετά δύσκολες και δεν συμπίπτουν τα αποτελέσματα μεταξύ διαφορετικών ερευνητικών ομάδων. Παρ'όλα ταύτα παρουσιάζονται κάποιες βασικές ιδιότητες τους στις επόμενες παραγράφους.

1. Θερμική σταθερότητα (Wide liquid range and thermal stability)

Τα ιοντικά υγρά παρουσιάζουν ένα μεγάλο εύρος θερμικής σταθερότητας σε σχέση με τους κοινούς μοριακούς διαλύτες. Το θερμοκρασιακό εύρος περικλείεται μεταξύ των θερμοκρασιών υαλώδους μετάβασης και αυτής της θερμικής διάσπασης. Πολλά ιοντικά υγρά σχηματίζουν γυαλιά σε χαμηλές θερμοκρασίες. Επειδή έχουν αμελητέες πιέσεις ατμών γενικά δεν εξατμίζονται ή δε βράζουν σε υψηλές θερμοκρασίες. Το ανώτατο όριο υγρής μορφής τους καθορίζεται λοιπόν από τη θερμοκρασία θερμικής αποσύνθεσής τους.

2. Σημείο τήξης

Το σημείο τήξης των ιοντικών υγρών μειώνεται όσο αυξάνει η ασυμμετρία των ιόντων που το απαρτίζουν. Συνήθως η προσθήκη πλευρικών αλυσίδων μικρών αλκαλίων (αριθμός ανθράκων μικρότερος από 5) ταπεινώνει το σημείο τήξης ενώ η προσθήκη μεγαλύτερων αλκαλικών αλυσίδων ($C > 8$) σταδιακά το αυξάνει. Στις ενδιάμεσες αλυσίδες τα ιοντικά υγρά δεν παρουσιάζουν σημεία τήξης αλλά μόνο υαλώδους μετάβασης. Αυτή είναι αρκετά χαρακτηριστικά σε ιοντικά υγρά του ιμιδαζολίου ενώ παρατηρείται και σε άλλα ιοντικά υγρά.

3. Τάση ατμών

Το 2005 οι Rebelo et al[6] σημείωσαν ότι δεν υπήρχαν αξιόπιστα πειραματικά δεδομένα σχετικά με τις τάσεις ατμών και την εξάρτησή τους από τη θερμοκρασία για τα ιοντικά υγρά. Η έλλειψη μετρήσιμης πίεσης ατμών σε θερμοκρασίες θερμικής αποσύνθεσης (thermal decomposition) προκύπτει από ισχυρές αλληλεπιδράσεις Coulomb μεταξύ ιόντων στα υγρά. Η αμελητέα τάση ατμών είναι μία από τις καλύτερες ιδιότητες των ιοντικών υγρών. Αυτό τα καθιστά ως την καλύτερη εναλλακτική λύση των κλασσικών διαλυτών που χρησιμοποιεί η βιομηχανία. Επίσης μπορούν χρησιμοποιηθούν ως υγρά λιπαντικά σε εφαρμογές διαστήματος.

4. Ιξώδες

Γενικά, τα ιοντικά υγρά εμφανίζουν μεγαλύτερο ιξώδες από τους κλασσικούς μοριακούς διαλύτες. Τα ιξώδη των ιοντικών υγρών σε θερμοκρασία δωματίου κυμαίνονται από 10 έως 500 cP. Το ιξώδες των ιοντικών υγρών αυξάνεται με την αύξηση της πλευρικής αλυσίδας των κατιόντων.

5. Αγωγιμότητα

Τα ιοντικά υγρά, εξ ορισμού, εμφανίζουν ιοντική αγωγιμότητα και είναι καλοί ηλεκτρολύτες. Γενικά προτιμώνται ανιόντα με μεγάλο αριθμό φθορίων για χρήση σε μπαταρίες.

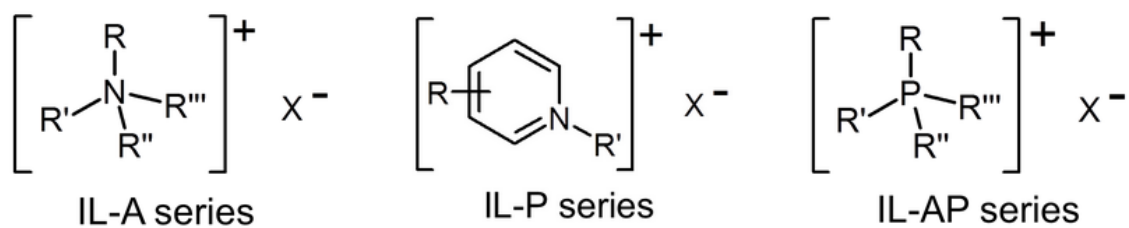
1.5 Εφαρμογές ιοντικών υγρών

Τα ιοντικά υγρά σε θερμοκρασία δωματίου έχουν αρκετές ιδιότητες που έχουν προσελκύσει το βιομηχανικό ενδιαφέρον σε όλο τον κόσμο. Αυτές οι ιδιότητες περιλαμβάνουν θερμική και ηλεκτροχημική σταθερότητα, αγωγιμότητα, χαμηλή τάση ατμών, αναφλεξιμότητα, ευελιξία, ευρύ φάσμα αναμίξεων και ευρεία κλίμακα θερμοκρασίας υγρού. Η δυνατότητα χρήσης ιοντικών υγρών σε θερμοκρασία δωματίου για την αντικατάσταση πτητικών οργανικών διαλυτών ίσως η σημαντικότερη εφαρμογή τους. Η δυνατότητα εκμετάλλευσης των ιοντικών υγρών ως ηλεκτρολύτες για μπαταρίες και άλλες εφαρμογές χρονολογείται από τις αρχές της δεκαετίας του 1960. Στην οργανική σύνθεση τα ιοντικά υγρά είναι ιδιαίτερα χρήσιμα στη διφασική κατάλυση για ακινητοποίηση, ενεργοποίηση και ανακύκλωση καταλυτών. Μπορούν επίσης να έχουν έντονη επίδραση στην απόδοση και την επιλεκτικότητα ενός επιθυμητού προϊόντος. Πολλοί βιομετασχηματισμοί μπορούν επίσης να πραγματοποιηθούν σε ιοντικά υγρά. Τέλος, τα ιοντικά υγρά έχουν αποδειχθεί χρήσιμα ως στάσιμες φάσεις για αέρια (Stationary phases for gas), για υγρή χρωματογραφία (liquid chromatography), για τριχοειδή ηλεκτροφόρηση (capillary electrophoresis) και αισθητήρες αερίου (gas sensors).

1.5.1 Τα ιοντικά υγρά ως αντιστάτες (Antistatic agents)

Τα ιοντικά υγρά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αντιστάτες προσθέτοντάς τα σε ρητίνες.[19] Καθώς είναι αδιάβροχα και εξαιρετικά ανθεκτικά στη θερμότητα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διαδικασίες που υπόκεινται σε υψηλές θερμοκρασίες. Χαρακτηρίζονται επίσης από υψηλή διαφάνεια και ανεπηρέαστα από περιβαλλοντικές συνθήκες όπως η υγρασία. Τα χαρακτηριστικά τους είναι :

- Η διαφάνεια της ρητίνης διατηρείται βελτιστοποιώντας τη δομή ενός ιοντικού υγρού και προσαρμόζοντας τη συμβατότητά του με τη συγκεκριμένη ρητίνη. Η εξαιρετική αντιστατική απόδοση επιδεικνύεται με την προσθήκη μιας μικρής ποσότητας ιοντικού υγρού.
- Δεδομένου ότι η αντιστατική απόδοση αποδεικνύεται από την ιδιότητα ιοντικής αγωγιμότητας του ίδιου του ιοντικού υγρού, είναι ανεπηρέαστη σε περιβαλλοντικές συνθήκες όπως η υγρασία.
- Τα ιόντα υγρά παρουσιάζουν εξαιρετική μη αναφλεξιμότητα και μπορούν να ζυμωθούν σε ρητίνες όπως η πολυανθρακική ρητίνη.

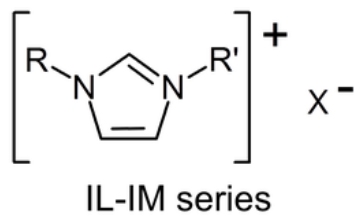


Εικόνα 1.1 Δομές ιοντικών υγρών ως αντιστάτες. [19]

1.5.2 Τα ιοντικά υγρά ως ηλεκτρολύτες

Η εφαρμογή των ιοντικών υγρών σε ηλεκτροχημικές συσκευές παρουσιάζεται κυρίως σε ηλεκτρικούς πυκνωτές διπλού στρώματος (EDLC), μπαταρίες ιόντων λιθίου (LIB) και ηλιακά κελιά ευαισθητοποιημένα με βαφή (DSSC).[19] Τα ιοντικά υγρά έχουν τεράστια δυνατότητα επίλυσης διαφόρων προβλημάτων που σχετίζονται με υπάρχοντες ηλεκτρολύτες. Αυτό περιλαμβάνει βελτιώσεις ασφαλείας, εκμεταλλευόμενοι τη μη μεταβλητότητά τους, την μη αναφλεξιμότητα τους και τη βελτιωμένη απόδοση σε μπαταρίες χρησιμοποιώντας την υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα τους. Πιο συγκεκριμένα τα χαρακτηριστικά τους ως ηλεκτρολύτες:

- Τα ιοντικά υγρά παρουσιάζουν εξαιρετική διαλυτότητα σε διαλύτες όπως το ανθρακικό προπυλένιο (PC).
- Τα ιοντικά υγρά παρουσιάζουν εξαιρετική απόδοση τόσο σε χαμηλές όσο και σε υψηλές θερμοκρασίες.



Εικόνα 1.2. Δομή ιοντικού υγρού ως ηλεκτρολύτης. [19]

1.5.3 Τα ιοντικά υγρά ως διαλύτες

Τα τελευταία χρόνια, η ανάπτυξη φιλικών προς το περιβάλλον «καθαρών διεργασιών» έχει καταστεί κύριο θέμα στη χημική βιομηχανία και τα ιοντικά υγρά προσελκύουν παγκόσμια προσοχή στο πεδίο της «πράσινης χημείας». Τα ιοντικά υγρά δεν διασκορπίζονται στο περιβάλλον, καθώς μπορούν εύκολα να απομονωθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν με θέρμανση και διαχωρισμό.

1.5.4 Τα ιοντικά υγρά ως μέσα δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα(CO₂).

Το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) είναι ένα από τα σημαντικότερα αέρια του θερμοκηπίου και είναι γνωστό ότι έχει συντελέσει σημαντικά στο φαινόμενο της κλιματικής αλλαγής. Η χρήση τους ως προσροφητές CO₂ είναι κατάλληλη λόγω της μεγάλης διαλυτότητας του συγκεκριμένου αερίου σε αυτά. Εκτενής μελέτες και σχεδιασμός νέων ιοντικών υγρών με αυξημένη ικανότητα διάλυσης διοξειδίου του άνθρακα έχει πραγματοποιηθεί μέχρι σήμερα. Αποτελούν μαζί με τα μεταλλο-οργανικά δίκτυα ίσως την επόμενη τεχνολογία δέσμευσης αερίων του θερμοκηπίου. Το κόστος παραγωγής τους όμως είναι υψηλό και τα καθιστά μη εμπορικά ακόμη.[19]

1.5.5 Τα ιοντικά υγρά ως λιπαντικά και ως προσθετικά καυσίμου.

Τα λιπαντικά χρησιμοποιούνται σε μια ποικιλία μηχανικών συστημάτων και χρησιμεύουν για τη μείωση της τριβής μεταξύ των σωμάτων και τη βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης. Καθώς τα ιοντικά υγρά έχουν αμελητέες πιέσεις ατμών, διερευνάται η χρήση τους ως λιπαντικό υπό κενό. Επιπλέον διεξάγονται έρευνες στις

οποίες προστίθενται ιοντικά υγρά σε ορυκτά καύσιμα για τη μείωση εκπομπών CO₂.
[19]

1.5.6 Τα ιοντικά υγρά στη βιολογία

Εκτός από τη χρήση συμβατικών οργανικών διαλυτών στην τεχνολογία δημιουργίας νέων φαρμάκων, η χρήση ιοντικών υγρών ως εναλλακτικό μέσο αντίδρασης προσελκύει ιδιαίτερη προσοχή και έγινε πιο δημοφιλή τα τελευταία χρόνια. Αυτό συνέβη λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους, οι οποίες μπορούν να τροποποιηθούν προσαρμόζοντας κατάλληλα τα κατιόντα και τα ανιόντα. Αυτό επηρεάζει τη βιολογική τους δράση κάνοντας τα κατάλληλα για χρήση σε διάφορες βιολογικού ενδιαφέροντος αντιδράσεις καθώς επίσης και στη σύνθεση φαρμάκων. [21]

Κεφάλαιο 2^ο

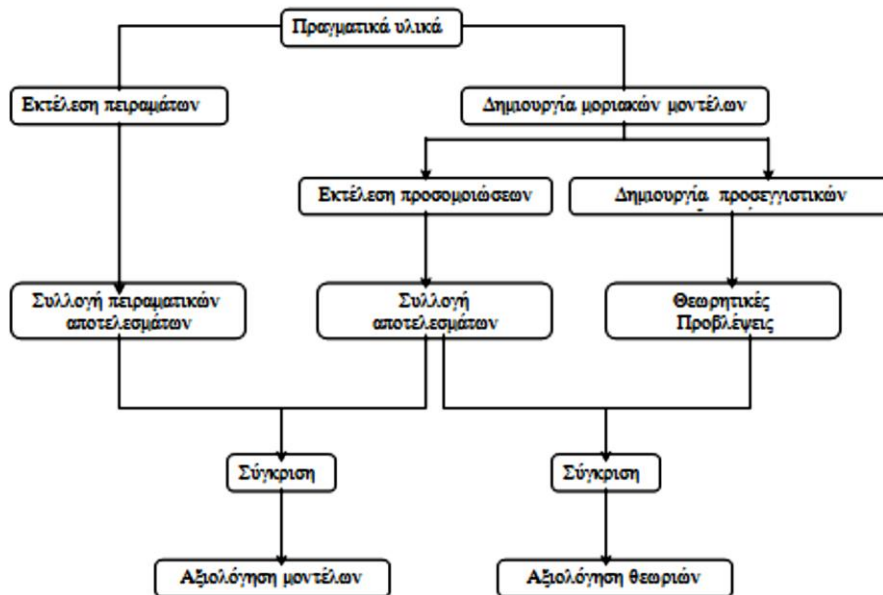
Προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής

2.1 Τι είναι η προσομοίωση της σύγχρονης εποχής [16]

Η προσομοίωση είναι ένα πείραμα που πραγματοποιείται σε μια ή πολλές ταυτόχρονα υπολογιστικές μηχανές. Σε αυτό το πείραμα χρησιμοποιείται το θεωρητικό μοντέλο το οποίο η υπολογιστική μηχανή το επιλύει μέσω αλγορίθμων. Οι μοριακές προσομοιώσεις παίζουν κυρίαρχο ρόλο στην έρευνα και σύνδεση των τελικών ιδιοτήτων των υλικών με τη μικροδομή τους καθώς αποτελούν τη γέφυρα που ενώνει και συμπληρώνει τις πειραματικές παρατηρήσεις και τα θεωρητικά μοντέλα.

Πιο αναλυτικά, η μελέτη της δομής και των ιδιοτήτων των υλικών μπορεί να μελετηθεί είτε πειραματικά μέσω της εφαρμογής μίας κατάλληλης πειραματικής τεχνικής είτε θεωρητικά με την υιοθέτηση ενός μοντέλου μαθηματικών εξισώσεων που περιγράφει ικανοποιητικά τις ιδιότητες του υπό μελέτη συστήματος. Ωστόσο, λόγω πολυπλοκότητας, τα θεωρητικά μοντέλα δεν μπορούν να περιγράψουν με μεγάλη ακρίβεια το σύνολο των ιδιοτήτων ενός συστήματος και να προσφέρουν μία εις βάθος κατανόηση των αποτελεσμάτων των πειραματικών παρατηρήσεων. Ο ρόλος των μοριακών προσομοιώσεων είναι η σύνδεση των αποτελεσμάτων των θεωρητικών μοντέλων με τις πειραματικές παρατηρήσεις. Ουσιαστικά θα μπορούσε κανείς να πεί ότι η μοριακή προσομοίωση αποτελεί τη γέφυρα μεταξύ θεωρητικών μοντέλων και πειραματικών αποτελεσμάτων. Έτσι, από τη μία πλευρά τα αποτελέσματα των μοριακών προσομοιώσεων μπορούν να χρησιμοποιηθούν προκειμένου να αξιολογηθούν προτεινόμενα μοριακά μοντέλα και θεωρητικές προβλέψεις και από την άλλη πλευρά τα αποτελέσματα είναι άμεσα συγκρίσιμα με τις πειραματικές μετρήσεις. Επιπλέον, οι μοριακές προσομοιώσεις είναι δυνατό να διερευνήσουν το ‘γιατί’ και το ‘πώς’ που κρύβονται στη μικροσκοπική συμπεριφορά των συστημάτων και καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό τη μακροσκοπική συμπεριφορά τους. Συμπερασματικά, οι προσομοιώσεις μπορούν να αποτελέσουν ένα χρήσιμο εργαλείο εξήγησης και αιτιολόγησης των πειραματικών παρατηρήσεων.

Οι μοριακές προσομοιώσεις χρησιμοποιούν τις αρχές της στατιστικής μηχανικής και πληροφορίες που σχετίζονται με τη γεωμετρία και το είδος των αλληλεπιδράσεων στο σύστημα. Στη συνέχεια διερευνούν τη συμπεριφορά των συστημάτων τόσο σε μικροσκοπικό όσο και μακροσκοπικό επίπεδο.



Εικόνα 2.1: Συσχέτιση θεωρίας, πειράματος και προσομοίωσης[20]

Η αρχή λειτουργίας των μοριακών προσομοιώσεων βασίζεται στη στατιστική μηχανική, σε πληροφορίες γεωμετρίας και σε πληροφορίες που αφορούν το είδος των αλληλεπιδράσεων στο σύστημα. Μέσω αυτής της αρχής λειτουργίας η μοριακή προσομοίωση μελετά τη συμπεριφορά των συστημάτων τόσο στο μικροσκοπικό όσο και στο μακροσκοπικό επίπεδο.

2.2 Τεχνικές προσομοίωσης

Στη μοντέρνα εποχή της νανοτεχνολογίας οι μέθοδοι μικροσκοπικής ανάλυσης είναι αναγκαίες για τη δημιουργία νέων λειτουργικών υλικών καθώς και για τη σύνδεση των μακροσκοπικών ιδιοτήτων με τη δομή τους σε μοριακό επίπεδο. Με αυτές τις μεθόδους λαμβάνονται υπόψη τα συστατικά είδη ενός συστήματος όπως μόρια (molecules). Υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον στην ανάλυση της συμπεριφοράς αυτών των υλικών μακροσκοπικά και μικροσκοπικά. Αυτές οι προσεγγίσεις ονομάζονται «μέθοδοι μοριακής προσομοίωσης», και αντιπροσωπεύονται από τις μεθόδους Monte

Carlo (MC) και της μοριακής δυναμικής (molecular dynamics MD). Οι μέθοδοι Monte Carlo (MC) παρουσιάζουν την ισχυρή ικανότητα ανάλυσης της θερμοδυναμικής ισορροπίας αλλά είναι ακατάλληλες για την έρευνα δυναμικών φαινομένων. Οι μέθοδοι μοριακής δυναμικής (molecular dynamics MD) χρησιμοποιούνται κυρίως για την έρευνα των δυναμικών ιδιοτήτων ενός συστήματος σε ισορροπία ή εκτός ισορροπίας. Εκτός από τις προαναφερθέντες μεθόδους μοριακής δυναμικής υπάρχουν και άλλες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την έρευνα φυσικών φαινομένων σε μοριακό επίπεδο όπως :

- Μέθοδοι BD (Brownian Dynamics) οι οποίες μπορούν να προσομοιάσουν την κίνηση των διασκορπισμένων σωματιδίων των φυσαλίδων.
- Οι μέθοδοι DPD (Dissipative Particle Dynamics) και Lattice Boltzmann, στις οποίες ένα σύστημα ρευστών θεωρείται ότι αποτελείται από εικονικά σωματίδια υγρού (virtual fluid particles). [16]

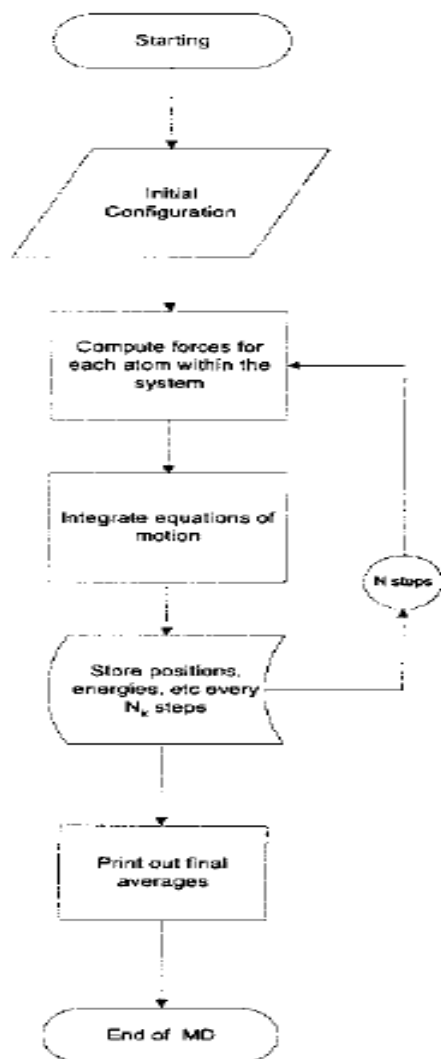
2.3 Μοριακή δυναμική (MD)[17]

Η μοριακή δυναμική (MD) είναι μια ισχυρή τεχνική για τον υπολογισμό των στατικών και των δυναμικών ιδιοτήτων, των κλασικών συστημάτων πολλαπλών σωμάτων. Τα τελευταία τριάντα χρόνια, λόγω της ταχείας ανάπτυξης υπολογιστών τα πολυμερικά συστήματα έχουν αποτελέσει κύριο αντικείμενο μελέτης με προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής (MD).

Η αρχή αυτών των προσομοιώσεων είναι η επίλυση των εξισώσεων κίνησης οι οποίες παρέχουν όλες τις πληροφορίες για τις θέσεις και τις ταχύτητες των σωματιδίων. Τα βήματα που εκτελούνται στη μοριακή δυναμική παρουσιάζονται παρακάτω.

1. Δημιουργείται ή επιλέγεται μια αρχική απεικόνιση που αντιπροσωπεύει το σύστημα προς μελέτη.
2. Υπολογίζεται η ολική δύναμη που ασκείται σε ένα σωματίδιο του συστήματος.
3. Ολοκλήρωση των εξισώσεων κίνησης.

4. Τα δεδομένα θέσης, ταχύτητας, ενέργειας κτλ. Αποθηκεύονται ανά τακτά διαστήματα αφού το σύστημα ισορροπήσει.
5. Τα παραπάνω βήματα επαναλαμβάνονται για μεγάλο αριθμό επαναλήψεων.
6. Με το τέλος των επαναλήψεων υπολογίζονται οι μέσες τιμές των ιδιοτήτων του συστήματος.



Εικόνα 2.1 Απλή απεικόνιση του τυπικού αλγορίθμου μοριακής δυναμικής (MD) [17]

2.3.1 Διαδικασία εκτέλεσης πειράματος μέσω μοριακής δυναμικής (MD)

i. Η αρχική απεικόνιση – Το μοριακό μοντέλο

Αρχικά πρέπει να είναι γνωστές οι θέσεις και οι ταχύτητες όλων των σωματιδίων του συστήματος μας. Για να πραγματοποιηθεί αυτό χρησιμοποιούμε ένα μοντέλο το οποίο είναι ταιριάζει με τη γεωμετρία των ατόμων, τα είδη και τις μορφές των αλληλεπιδράσεων μεταξύ τους.

Το μοντέλο που θα επιλεγεί εξαρτάται από το πρόβλημα που έχουμε να επιλύσουμε αλλά και από το είδος των ιδιοτήτων που θα πρέπει να υπολογιστούν μέσα από τις προσομοιώσεις. Σε περίπτωση που το πρόβλημα αφορά πολυμερικό σύστημα τότε η αναπαράσταση των μακρομορίων γίνεται είτε μέσω λεπτομερών ατομιστικών μοντέλων είτε μέσω μεσοσκοπικών. Τα ατομιστικά μοντέλα εμπεριέχουν πληροφορίες και για τη γεωμετρία καθώς και τη δομή των μονομερών. Αντίθετα τα μεσοσκοπικά παραλείπουν πληροφορίες σχετικά με τη χημική δομή του πολυμερούς και χρησιμοποιούν απλούστερες εκφράσεις περιγραφής αλληλεπιδράσεων.[23]

Υπάρχουν δυο είδη ατομιστικών μοντέλων για τον υπολογισμό του συνολικού δυναμικού:

- Το μοντέλο ενοποιημένων ατόμων (united atom model, UA) στο οποίο μια ομάδα ατόμων θεωρείται ως ένα μοναδικό αλληλοεπιδρών κέντρο με αποτέλεσμα η αλυσίδα να αποτελείται μόνο από μια αλληλουχία όμοιων ομάδων. Σε αυτό το μοντέλο υπάρχει μόνο ένα είδος διαμοριακής μη δεσμικής αλληλεπίδρασης. Το κύριο πλεονέκτημα του μοντέλου ενοποιημένων τιμών (UA) είναι η σημαντική μείωση των βαθμών ελευθερίας που απαιτούνται για την περιγραφή του συστήματος χωρίς να υπάρχει παράληψη πληροφοριών της δομής του πολυμερούς.
- Το μοντέλο διακριτών τιμών (explicit atom model, EA) στο οποίο κάθε άτομο θεωρείται ως ανεξάρτητο, σφαιρικό κέντρο αλληλεπίδρασης και συνεπώς όλα τα κέντρα λαμβάνονται υπόψη στον υπολογισμό του συνολικού δυναμικού.

Η επιλογή του μοντέλου που θα χρησιμοποιηθεί γίνεται βάση του συστήματος που εξετάζεται αλλά και από τη μέθοδο προσομοίωσης. Η Χρήση του μοντέλου

ενοποιημένων ατόμων (UA) είναι απλούστερη στην εφαρμογή της και πιο γρήγορη αφού μειώνεται ο αριθμός των αλληλοεπιδρώντων κέντρων. Η χρήση του μοντέλου Διακριτών τιμών (EA) αν και είναι αρκετά πιο αργή λόγω μεγάλων υπολογιστικών απαιτήσεων ειδικά στα πολυμερή, παρέχει ιδιαίτερα ακριβείς προβλέψεις σε όλο το εύρος των στατικών και δυναμικών ιδιοτήτων του συστήματος. Στη συγκεκριμένη πτυχιακή εργασία θα χρησιμοποιηθεί το μοντέλο διακριτών τιμών αφού χρειαζόμαστε τη μεγάλη ακρίβεια στην πρόβλεψη των ιδιοτήτων.

Αφού έχει επιλεγεί το μοντέλο αναπαράστασης ατόμων πρέπει να οριστούν οι αλληλεπιδράσεις των μοριακών προσομοιώσεων. Στα μοριακά συστήματα υπάρχουν οι δεσμικές και οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις. Οι δεσμικές περιγράφουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ ατόμων που συνδέονται με χημικούς δεσμούς και οι μη δεσμικές που περιλαμβάνουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ ατόμων που δεν συνδέονται με χημικούς δεσμούς.

Οι δεσμικές αλληλεπιδράσεις είναι το άθροισμα των συνεισφορών από τρία είδη αλληλεπιδράσεων. Την έκταση δεσμών, την κάμψη δεσμών και τη στρέψη δεσμών. Η

σχέση της έκτασης δεσμών είναι η εξής $V_{bond}(l) = \frac{1}{2}k_b(l-l_0)^2$ όπου l_0 το μήκος

ισορροπίας του δεσμού. Η κάμψη δεσμών περιγράφει την ταλάντωση της γωνίας μεταξύ δυο διαδοχικών δεσμών γύρω από τη θέση ισορροπίας θ_0 και υπολογίζεται από

τη σχέση $V_{bond}(\theta) = \frac{1}{2}k_\theta(\theta - \theta_0)^2$.

Η στρέψη δεσμών περιγράφει τη μεταβολή ενέργειας λόγω περιστροφής σε ένα δεσμό.

Εκφράζεται μέσω μιας σειράς Fourier και έχει τη μορφή $V_{tor}(\varphi) = \sum_n A_n \cos(n\varphi)$

Οι μη δεσμικές αντιδράσεις εξαρτώνται από την απόσταση μεταξύ αλληλοεπιδρώντων σωματιδίων. Η σχέση που εκφράζει τις μη δεσμικές αντιδράσεις αναπαρίστανται ως άθροισμα των δυναμικών Coulomb και Lennard-Jones και έχει τη μορφή :

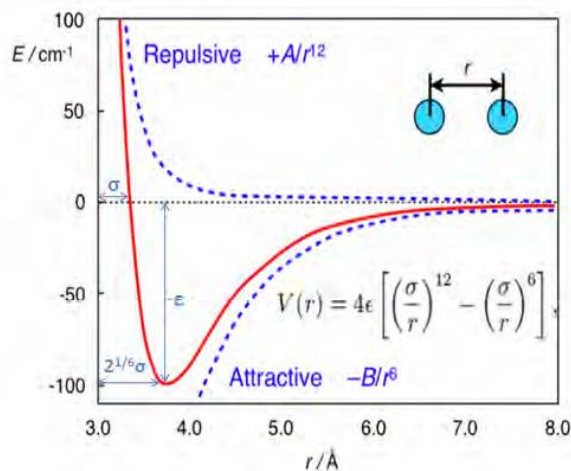
$$V_{NB} = \sum_{\bar{i}} V_{LJ}(r_{\bar{i}}) + \sum_{\bar{i}} V_q(r_{\bar{i}})$$

Δυναμικό Coulomb

$$V_L(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad \text{Δυναμικό Lennard-Jones}$$

$$V_q(r_{ij}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad \text{Άθροισμα δυναμικών}$$

Οι παράμετροι ϵ και σ εξαρτώνται από το είδος των ατόμων. Με ϵ συμβολίζεται το βάθος του πηγαδιού του δυναμικού Lennard-Jones σε απόσταση $r_{ij} = r_0 = \sqrt[6]{2}\sigma$, ενώ η παράμετρος ϵ_0 στο δυναμικό Coulomb συμβολίζει τη διηλεκτρική σταθερά του κενού, ίση με $8.854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/(\text{m V})$.



Εικόνα 2.3.1 Τυπικό διάγραμμα Lennard-Jones [23]

Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί νέα πιο πολύπλοκα δυναμικά για την περιγραφή των δεσμικών αλληλεπιδράσεων. Αυτά είναι τα δυναμικά COMPASS (Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies) και PCFF (Polymer Consistent Force Field). Τα δυναμικά αυτά έχουν δείξει ότι παρέχουν ικανοποιητικά αποτελέσματα για τη συμπεριφορά PVT και στις οργανικές ενώσεις καθώς και στα πολυμερή σε μεγάλο εύρος θερμοκρασίας και πίεσης. Η επιλογή του δυναμικού είναι το σημαντικότερο κομμάτι μιας προσομοίωσης. Φυσικά η ακρίβεια του δυναμικού αποτελεί αναγκαία συνθήκη για την ορθή πρόβλεψη όλων των ιδιοτήτων του υλικού συστήματος.

ii. Οι εξισώσεις κίνησης

Η βασική λειτουργία ενός αλγορίθμου μοριακής δυναμικής είναι η επίλυση εξισώσεων κίνησης. Οι κλασικές εξισώσεις κίνησης υπακούουν στις αρχές διατήρησης ενέργειας και αντιστρεπτότητας στο χρόνο. Η αρχή διατήρησης ενέργειας ορίζει ότι :

Αν η κινητική και η δυναμική ενέργεια του συστήματος δεν εξαρτώνται από το χρόνο τότε η Hamiltonian του συστήματος είναι σταθερή. Στους υπολογισμούς ο νόμος διατήρησης υπακούεται όταν οι δυνάμεις που ασκούνται στο σύστημα είναι ανεξάρτητες του χρόνου και των ταχυτήτων. Η αρχή αντιστρεπτότητας στο χρόνο ορίζει: Αν αλλαχθούν τα πρόσημα των ταχυτήτων, τα σωματίδια θα καλύψουν τις ίδιες τροχιές γυρνώντας προς τα πίσω. Η αρχή αυτή πρέπει να ικανοποιείται και από τις τροχιές που παράγονται από τις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής MD.

iii. Ολοκλήρωση εξισώσεων κίνησης

Οι τρόποι επίλυσης διαφορικών εξισώσεων μέσω αλγορίθμων ποικίλουν. Ο κατάλληλος αλγόριθμος όμως θα πρέπει να ικανοποιεί τα παρακάτω κριτήρια:

1. Να αποθηκεύει λίγες μεταβλητές ώστε να είναι χαμηλές οι απαιτήσεις σε υπολογιστική μνήμη,
2. Να εκτελεί όσο λιγότερους υπολογισμούς είναι δυνατόν ώστε να παράγει γρήγορα αποτελέσματα,
3. Να υπακούει στην αρχή διατήρησης ενέργειας και να είναι αντιστρεπτός στο χρόνο,
4. Να μπορούν να επεκταθούν οι προσομοιώσεις σε μεγάλες κλίμακες χρόνου χρησιμοποιώντας μεγάλο βήμα ολοκλήρωσης,
5. Να μην απαιτεί τον υπολογισμό πολλών δυνάμεων ανα βήμα ολοκλήρωσης.

Ένα επιπλέον χαρακτηριστικό που θα ήταν επιθυμητό στους αλγόριθμους ολοκλήρωσης είναι η αναπαραγωγή τροχιάς όσο πιο πιστά γίνεται στο χώρο και στο χρόνο. Δυστυχώς δεν υπάρχει ακόμη κάποιος αλγόριθμος που να μπορεί να παρακολουθήσει επακριβώς την τροχιά σωματιδίων για μεγάλη κλίμακα χρόνου. Αυτό φυσικά δεν αποτελεί σοβαρό πρόβλημα αφού ο σκοπός των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής είναι η εξαγωγή θερμοδυναμικών ιδιοτήτων ως μέσες τιμές στο χρόνο και ο υπολογισμός των συναρτήσεων χρονικής συσχέτισης οι οποίες περιγράφουν τη δυναμική του συστήματος. Οι πιο γνωστοί και ευρέως χρησιμοποιούμενοι αλγόριθμοι στις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής (MD) είναι οι αριθμητικές μέθοδοι υψηλής τάξης (GEAR) και οι αλγόριθμοι Verlet.

Αριθμητικές μέθοδοι υψηλής τάξης (GEAR)

Οι μέθοδοι ολοκλήρωσης υψηλής τάξης βασίζονται στο ότι η γνώση των θέσεων, ταχυτήτων και άλλων δυναμικών χαρακτηριστικών σε χρόνο t μπορεί να οδηγήσει στον υπολογισμό των θέσεων, των ταχυτήτων κτλ. σε μία επόμενη χρονική στιγμή $t+\delta t$ με ικανοποιητική ακρίβεια ακολουθώντας μια βήμα-προς-βήμα επίλυση των εξισώσεων κίνησης. Το ανάπτυγμα Taylor των διανυσμάτων θέσης ενός σωματιδίου στο χρόνο $t+\delta t$ είναι:

$$\begin{aligned}\mathbf{r}^p(t + dt) &= \mathbf{r}(t) + dt \mathbf{v}(t) + \frac{dt^2}{2} \ddot{\mathbf{r}}(t) + \frac{dt^3}{6} \dddot{\mathbf{r}}(t) + \frac{dt^4}{24} \mathbf{r}^{(4)}(t) + \dots \\ \mathbf{v}^p(t + dt) &= \mathbf{v}(t) + dt \ddot{\mathbf{r}}(t) + \frac{dt^2}{2} \dddot{\mathbf{r}}(t) + \frac{dt^3}{6} \mathbf{v}^{(3)}(t) + \dots \\ \ddot{\mathbf{r}}^p(t + dt) &= \ddot{\mathbf{r}}(t) + dt \mathbf{v}^{(3)}(t) + \frac{dt^2}{2} \mathbf{r}^{(4)}(t) + \dots \\ \mathbf{v}^{(3)p}(t + dt) &= \mathbf{v}^{(3)}(t) + dt \mathbf{r}^{(4)}(t) + \dots\end{aligned}$$

Εικόνα 2.3.2 Ανάπτυγμα Taylor διανυσμάτων θέσης ενός σωματιδίου για χρόνο $t+\delta t$

Το γενικό θέμα του αλγορίθμου βασίζεται στην μέθοδο πρόβλεψης-διόρθωσης. Ο δείκτης p υποδηλώνει την πρόβλεψη (prediction). Οι τιμές αυτές που προβλέπονται από τις παραπάνω εξισώσεις στο επόμενο βήμα, στο βήμα διόρθωσης (corrector) χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των δυνάμεων ή/και των επιταχύνσεων. Στο βήμα διόρθωσης (Corrector) γίνεται υπολογισμός των δυνάμεων ή των επιταχύνσεων από τις προβλεπόμενες θέσεις και συγκρίνονται με τις προβλεπόμενες δυνάμεις ή επιταχύνσεις αντίστοιχα από τη σχέση: $\Delta \mathbf{x} = \ddot{\mathbf{r}}(\mathbf{r}^p(t+dt)) - \ddot{\mathbf{r}}^p(t+dt)$. Το σφάλμα αυτό αλλά και τα αποτελέσματα του βήματος πρόβλεψης διοχετεύονται στο βήμα διόρθωσης το οποίο έχει τη μορφή:

$$\mathbf{r}^c(t+dt) = \mathbf{r}^p(t+dt) + c_0 \Delta \mathbf{x}$$

$$\mathbf{v}^c(t+dt) = \mathbf{v}^p(t+dt) + c_1 \Delta \mathbf{x}$$

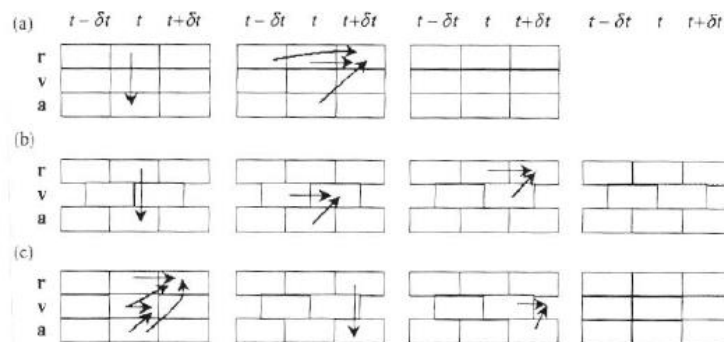
$$\ddot{\mathbf{r}}^c(t+dt) = \ddot{\mathbf{r}}^p(t+dt) + c_2 \Delta \mathbf{x}$$

$$\dddot{\mathbf{r}}^c(t+dt) = \dddot{\mathbf{r}}^p(t+dt) + c_3 \Delta \mathbf{x}$$

όπου $c_i, i=1,2,\dots,n$, είναι σταθερές τέτοιες ώστε να επιτυγχάνεται επιθυμητή ακρίβεια και σταθερότητα του αλγορίθμου.

Συνοπτικά ο αλγόριθμος πρόβλεψης-διόρθωσης (predictor-corrector) ακολουθεί τρία βήματα. Αρχικά προβλέπει τη θέση των πρώτων, δεύτερων, τρίτων, κ.τ.λ. παραγωγών για τη χρονική στιγμή $t+\delta t$ χρησιμοποιώντας τις τιμές τους για χρόνο t . Στη συνέχεια υπολογίζονται οι δυνάμεις από τις προβλεπόμενες θέσεις και του σφάλματος Δx το οποίο ισούται με τη διαφορά των επιταχύνσεων όπως υπολογίζονται από τις νέες δυνάμεις και από το βήμα πρόβλεψης. Τέλος, γίνεται διόρθωση των προβλεπόμενων θέσεων και ταχυτήτων με βάση το Δx .

Αλγόριθμοι Verlet



Εικόνα 2.3.3 Ο αλγόριθμος Verlet σε τρεις παραλλαγές: α) ο αρχικός αλγόριθμος Verlet Β) η leap-frog μορφή του γ) Η μορφή velocity-verlet [23]

Οι αλγόριθμοι Verlet είναι οι πιο διαδεδομένοι μέθοδοι ολοκλήρωσης εξισώσεων κίνησης. Αυτό συμβαίνει διότι είναι απλοί στη χρήση τους, έχουν μεγάλη ακρίβεια και είναι χρονικά αντιστρεπτοί. Οι αλγόριθμοι αυτοί έχουν τρεις παραλλαγές οι οποίες είναι

η αρχική η οποία χρησιμοποιεί διανύσματα θέσεις σε χρονικές στιγμές t και $t-dt$ για τον υπολογισμό των διανυσμάτων θέσης σε μια επόμενη χρονική στιγμή $t+dt$. Η μορφή της

αποτελείται από δυο εξισώσεις : 1)
$$\mathbf{r}(t+dt) = \mathbf{r}(t) + dt\mathbf{v}(t) + \frac{dt^2}{2}\ddot{\mathbf{r}}(t) + \frac{dt^3}{6}\dddot{\mathbf{r}}(t) + O(dt^4)$$
,

2)
$$\mathbf{r}(t-dt) = \mathbf{r}(t) - dt\mathbf{v}(t) + \frac{dt^2}{2}\ddot{\mathbf{r}}(t) - \frac{dt^3}{6}\dddot{\mathbf{r}}(t) + O(dt^4)$$

Προσθέτοντας τις δυο αυτές εξισώσεις δίνεται η τελική μορφή :

$$\mathbf{r}(t+dt) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t-dt) + dt^2\ddot{\mathbf{r}}(t) + O(dt^4)$$

όπου το $\mathbf{r}''(t)$ υπολογίζεται από τις δυνάμεις στις τωρινές θέσεις.

Οι δεύτερη παραλλαγή πρόκειται για τον αλγόριθμο Leap-frog. Στον αλγόριθμο Leap-frog οι θέσεις και οι ταχύτητες δεν υπολογίζονται την ίδια χρονική στιγμή και αυτή είναι και η διαφορά του με την πρώτη παραλλαγή. Στον αλγόριθμο Leap-frog οι ταχύτητες υπολογίζονται στο μισό βήμα ολοκλήρωσης με τις σχέσεις :

$$\mathbf{r}(t+dt) = \mathbf{r}(t) + dt\mathbf{v}\left(t - \frac{dt}{2}\right)$$

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{dt}{2}\right) = dt\ddot{\mathbf{r}}(t) + \mathbf{v}\left(t - \frac{dt}{2}\right)$$

Η ταχύτητα σε χρόνο t υπολογίζεται ως η μέση τιμή των ταχυτήτων στις χρονικές

στιγμές $t+dt/2$ και $t-dt/2$:

$$\mathbf{v}(t) = \frac{1}{2}\left(\mathbf{v}\left(t + \frac{dt}{2}\right) + \mathbf{v}\left(t - \frac{dt}{2}\right)\right)$$

Ο υπολογισμός αυτός είναι απαραίτητος προκειμένου να είναι δυνατός ο υπολογισμός της ενέργειας αλλά και άλλων ιδιοτήτων του συστήματος τη χρονική στιγμή t .

Η Τρίτη μορφή είναι το Velocity-Verlet μέσω της οποίας υπολογίζονται οι θέσεις και οι ταχύτητες για την ίδια χρονική στιγμή μέσω του αναπτύγματος Taylor. Οι σχέσεις

είναι οι εξής: α) για τον υπολογισμό θέσης
$$\mathbf{r}(t+dt) = \mathbf{r}(t) + dt\mathbf{v}(t) + \frac{dt^2}{2}\ddot{\mathbf{r}}(t)$$

β) για τον υπολογισμό ταχύτητας
$$\mathbf{v}(t+dt) = \mathbf{v}(t) + \frac{dt}{2}[\ddot{\mathbf{r}}(t) + \ddot{\mathbf{r}}(t+dt)]$$

όπου οι επιταχύνσεις υπολογίζονται από τις δυνάμεις στη δεδομένη χρονική στιγμή.

Συμπερασματικά, αφού ολοκληρώθηκε η περιγραφή των βασικών μεθόδων ολοκλήρωσης πρέπει να τονιστεί ότι οι αριθμητικοί μέθοδοι υψηλής τάξης (GEAR) έχουν μεγαλύτερη ακρίβεια σε σχέση με τους αλγόριθμους Verlet και ιδιαίτερα σε μικρούς χρόνους. Ωστόσο το βασικό μειονέκτημά τους είναι ότι δεν είναι χρονικά αντιστρεπτοί και έτσι δεν εξασφαλίζεται η διατήρηση ενέργειας και κυρίως στις μεγάλες κλίμακες χρόνου. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο χρησιμοποιούνται οι αλγόριθμοι Verlet σε εκτέλεση προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής (MD) για μεγάλες κλίμακες χρόνου.

2.4 Παράλληλοι αλγόριθμοι προσομοίωσης μοριακής δυναμικής (MD)

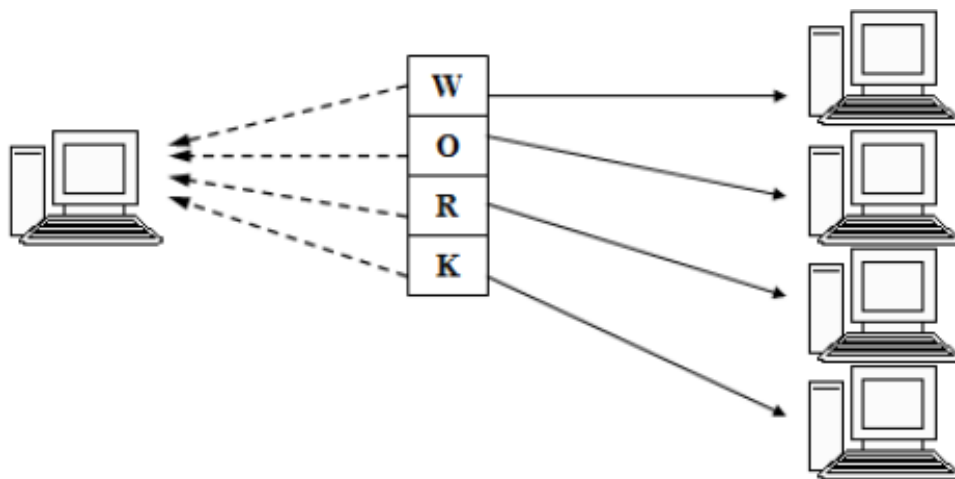
Τα τελευταία χρόνια λόγω της ραγδαίας ανάπτυξης των υπολογιστικών συστημάτων έχουν δημιουργηθεί παράλληλοι υπολογιστικοί κώδικες οι οποίοι στοχεύουν στην επίλυση πολύπλοκων προβλημάτων σε μικρότερο χρόνο. Η αρχή λειτουργίας αυτών των κωδίκων είναι η διαίρεση του αρχικού πολύπλοκου προβλήματος σε άλλα μικρότερα. Ο στόχος αυτών των ενεργειών είναι η μείωση του χρόνου επίλυσης και η επίλυση ρεαλιστικών προβλημάτων πολλών μεταβλητών τα οποία είναι αδύνατο να επιλυθούν σε ένα μόνο υπολογιστή. Για παράδειγμα τέτοια προβλήματα αφορούν προσομοιώσεις βιομορίων, αποκωδικοποίηση του ανθρώπινου γονιδιώματος κ.α.

Οι βασικοί αλγόριθμοι που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των δυνάμεων στις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής είναι:

- Ο Αλγόριθμος Διαχωρισμού Ατόμων (Atom Decomposition)
- Ο Αλγόριθμος Διαχωρισμού Δυνάμεων (Force Decomposition)
- Ο Αλγόριθμος Διαχωρισμού Χώρου (Domain Decomposition)

Η χρήση παράλληλων αλγορίθμων κάνει εφικτό τον ταυτόχρονο υπολογισμό δυνάμεων σε ένα υπολογιστικό σύστημα το οποίο αποτελείται από περισσότερο από έναν υπολογιστή. Φυσικά σε πολλά στάδια υπολογισμών η επικοινωνία μεταξύ υπολογιστών είναι αναγκαία. Ένα κριτήριο αποδοτικότητας είναι το μέγεθος της επικοινωνίας μεταξύ επεξεργαστών. Ένα δεύτερο κριτήριο αφορά τον τρόπο με τον οποίο κατανέμεται η υπολογιστική εργασία μεταξύ επεξεργαστών. Σε ιδανικές συνθήκες η μέγιστη αποδοτικότητα θα πραγματοποιούνταν εάν ο παράλληλος

αλγόριθμος μπορούσε να ισοκατανέμει τους υπολογισμούς στους διαθέσιμους επεξεργαστές οι οποίοι θα εργάζονται ανεξάρτητα και θα επικοινωνούν ελάχιστα.



Εικόνα 2.4.1 Ο διαχωρισμός του προβλήματος σε διάφορους επεξεργαστές κατά την παράλληλη εκτέλεση προγραμμάτων.[16]

2.5 Δυναμικό Πεδίο (Force Field)

Στο πλαίσιο της μοριακής μοντελοποίησης, το δυναμικό πεδίο αναφέρεται στη μορφή και τις παραμέτρους των μαθηματικών συναρτήσεων που χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν την πιθανή ενέργεια ενός συστήματος σωματιδίων συνήθως μορίων και ατόμων. Οι συναρτήσεις δυναμικού πεδίου και τα σύνολα παραμέτρων προέρχονται τόσο από πειραματικές εργασίες όσο και από κβαντικούς μηχανικούς υπολογισμούς υψηλού επιπέδου. Τα αποκλειστικά-ατομικά (all-atom) δυναμικά πεδία παρέχουν παραμέτρους για κάθε τύπο ατόμου σε ένα σύστημα, συμπεριλαμβανομένου του υδρογόνου, ενώ τα δυναμικά πεδία ενοποιημένου ατόμου (united-atom) αντιμετωπίζουν τα άτομα υδρογόνου και άνθρακα σε ομάδες μεθυλίου και μεθυλενίου ως ένα κέντρο αλληλεπίδρασης. Τα “coarse-grained” δυναμικά πεδία, τα οποία χρησιμοποιούνται συχνά σε μακροχρόνιες προσομοιώσεις πρωτεϊνών, παρέχουν ακόμη περισσότερες ακατέργαστες αναπαραστάσεις για αυξημένη υπολογιστική απόδοση. Η χρήση του όρου “Δυναμικό πεδίο” στη χημεία και την υπολογιστική βιολογία διαφέρει από την τυπική χρήση στη φυσική. Στη χημεία, είναι ένα σύστημα

δυναμικών ενεργειακών λειτουργιών σε αντίθεση με την κλίση ενός κλιματικού δυναμικού, όπως ορίζεται στη φυσική. Η βασική λειτουργική μορφή ενός δυναμικού πεδίου ενσωματώνει και τους δύο συνδεδεμένους όρους που σχετίζονται με άτομα που συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς και τους μη δεσμευμένους (επίσης αποκαλούμενους μη ομοιοπολικούς) όρους που περιγράφουν τις μακράς εμβέλειας ηλεκτροστατικές και Van der waals δυνάμεις. [15]

Κεφάλαιο 3^ο

Δυναμικά αλληλεπίδρασης και αλγόριθμοι μοριακής δυναμικής

Στη συγκεκριμένη πτυχιακή εργασία οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση του μοντέλου Διακριτών ατόμων μέσω του προγράμματος Material studio. Μέσω αυτού του μοντέλου διακριτών ατόμων έγινε προσομοίωση ιοντικού υγρού παρέχοντας μας αποτελέσματα που αφορούν στη δομή και στη δυναμική του συστήματος του ιοντικού υγρού. Τα αποτελέσματα αυτά έχουν μεγάλη ακρίβεια με το τίμημα όμως του μεγάλου υπολογιστικού χρόνου λόγω χρήσης δυναμικού COMPASS.

Στη συνέχεια ακολουθεί η περιγραφή κάποιων χαρακτηριστικών του υπολογιστικού πακέτου που χρησιμοποιήθηκε καθώς και το μοντέλο με τις παραμέτρους των προσομοιώσεων μας.

3.1 Materials Studio (MS)[16]

Το Materials Studio είναι λογισμικό για προσομοίωση και μοντελοποίηση υλικών. Αναπτύσσεται και διανέμεται από την BIOVIA (πρώην Accelrys), μια εταιρεία που ειδικεύεται στο ερευνητικό λογισμικό για υπολογιστική χημεία, βιοπληροφορική, χημειο-πληροφορική, προσομοίωση μοριακής δυναμικής και κβαντομηχανική. Το συγκεκριμένο λογισμικό χρησιμοποιείται ευρέως για ερευνητικούς σκοπούς με αντικείμενο μελέτης διάφορα υλικά, όπως πολυμερή, νανοσωλήνες άνθρακα, καταλύτες, μέταλλα, κεραμικά και ούτω καθεξής, από πανεπιστήμια, ερευνητικά κέντρα και εταιρείες υψηλής τεχνολογίας.[15]

Το Materials Studio προσφέρει μια προσέγγιση μέσω προσομοίωσης υπολογιστή «in silico first», επιτρέποντας στους ερευνητές να βελτιστοποιήσουν την απόδοση των υλικών τους σε ένα περιβάλλον σχετικά χαμηλού κόστους πριν από τη φυσική δοκιμή.[16] Επιπλέον προσφέρει φιλικό περιβάλλον προς το χρήστη αλλά και πρόσβαση σε μια μεγάλη γκάμα υπολογιστικών μεθόδων της επιστήμης των υλικών όσο αφορά τη μοντελοποίηση τους. Έχει σχεδιαστεί για έρευνες μέσω των οποίων διεξάγονται μοντελοποιήσεις και προσομοιώσεις υψηλού επιπέδου. Τέλος, παρέχει

εργαλεία για ανάπτυξη σχέσεων δομής – κίνησης, για μοντελοποίηση κρυσταλλικών δομών και διαδικασιών κρυστάλλωσης.

Ένα από τα βασικά εργαλεία του υπολογιστικού προγράμματος είναι το Materials Visualizer. Στο Material Visualizer παρέχονται τα εργαλεία μοντελοποίησης, ανάλυσης και οπτικοποίησης ενώ ταυτόχρονα δίνει τη δυνατότητα στο χρήστη να προσθέσει επεκτάσεις.

Οι δυνατότητες του Material Visualizer είναι οι εξής:

- Σχεδιασμός και διαμόρφωση μοριακών μοντέλων
- Κατασκευή κρυστάλλων
- Κατασκευή πολυμερών
- Τρισδιάστατη απεικόνιση μοντέλων με μεγάλη ποικιλία εργαλείων μέτρησης και απεικονίσεων
- Κατασκευή νανοδομών
- Κατασκευή επιπέδων και επιφανειών
- Κατασκευή αναλογικών βιβλιοθηκών
- Απεικόνιση αριθμητικών δεδομένων με γραφήματα και πίνακες
- Υψηλής ποιότητας αποτελέσματα
- Εργαλεία για παρακολούθηση και διαχείριση υπολογισμών που εκτελούνται σε διακομιστές
- Ευρεση συμμετρίας και διαμόρφωση εργαλείων για μοριακά και περιοδικά συστήματα

Επιπλέον το Material studio διαθέτει μια εργαλειοθήκη στην οποία περιέχονται εργαλεία κβαντικής μηχανικής για μόρια και περιοδικές δομές. Όλα αυτά τα εργαλεία παρέχουν ακριβή αποτελέσματα για τις ιδιότητες των υλικών. Παρακάτω θα αναφερθούν κάποια από αυτά τα εργαλεία τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία.

- Compass: Είναι ένα πολύ αναλυτικό δυναμικό πεδίο που υποστηρίζει προσομοιώσεις σε υλικά συμπυκνωμένων φάσεων. Το συγκεκριμένο δυναμικό

πεδίο παρέχει πολύ αναλυτικά αποτελέσματα όμως, λόγω υπολογιστικής ισχύος χρειάζεται πολύ χρόνο.

- Forcite: Είναι μια συλλογή εργαλείων μοριακής μηχανικής μέσω της οποίας πραγματοποιείται η διερεύνηση μεγάλου εύρους συστημάτων στα οποία το βασικό στοιχείο στην προσέγγισή τους είναι ότι η επιφάνεια δυναμικής ενέργειας όπου κινούνται οι πυρήνες των ατόμων εκπροσωπείται από ένα τυπικό πεδίο δυνάμεων.
- Discover: Διαθέτει μεθόδους μοριακής μηχανικής και δυναμικής για πρόβλεψη δομών και ιδιοτήτων. Το εργαλείο προσομοιώσεων Discover λόγω των μεθόδων που διαθέτει επιλέχθηκε και για τη δυνατότητα εφαρμογών στο μοριακό σχεδιασμό. Ταυτόχρονα υποστηρίζει ποικίλες μορφές προσομοίωσης, μπορούν να επιλεγούν οι περιοδικές οριακές συνθήκες επιτρέποντας έτσι την προσομοίωση συστημάτων στερεάς κατάστασης και κρυσταλλικών είτε άμορφων συστημάτων.
- Amorphous cell: Κατασκευή κελιού και πρόβλεψη ιδιοτήτων για μη κρυσταλλικά υλικά, όπως τα πολυμερή, τα οργανικά διαλύματα και μίγματα αυτών

3.2 Τα αμετάβλητα δυναμικά πεδία του material studio

Ένα από τα χρήσιμα εργαλεία του material studio είναι τα δυναμικά του πεδία :

- Compass (Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomic Simulation Studies).
- PCFF (Polymer Consistent Force Field)
- CVFF (Consistent Valence Force Field)

3.2.1 **Compass (Condensed-phase optimized molecular potentials for atomistic simulation studies)**. Είναι το πρώτο δυναμικό πεδίο που έχει παραμετροποιηθεί και έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά τις ιδιότητες πληθώρας υλικών. Πιο συγκεκριμένα, αυτό το δυναμικό πεδίο επιτρέπει την ακριβή πρόβλεψη δομικών, δονητικών και θερμοδυναμικών ιδιοτήτων για ένα ευρύ φάσμα μορίων. Αυτό το δυναμικό πεδίο αποτελείται από όρους δεσμών-bonds (b), γωνίες-angles (θ), δίδια-dihedrals (φ), εκτός γωνίας γωνίες-out-of plane angles (χ), διασταυρούμενους όρους-cross terms και

δύο μη δεσμευμένες συναρτήσεις, μια συνάρτηση coulomb για ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και ένα δυναμικό 9-6 Lennard-Jones για αλληλεπιδράσεις van der waals.[15]

Η γενική έκφραση της συνολικής δυναμικής ενέργειας του συστήματος συνοψίζεται στη σχέση:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{pot}} &= \sum_b [K_2(b-b_0)^2 + K_3(b-b_0)^3 + K_4(b-b_0)^4] \\
 &\quad (1) \\
 &+ \sum_{\theta} [H_2(\theta-\theta_0)^2 + H_3(\theta-\theta_0)^3 + H_4(\theta-\theta_0)^4] \\
 &\quad (2) \\
 &+ \sum_{\varphi} [V_1[1-\cos(\varphi-\varphi_1^0)] + V_2[1-\cos(2\varphi-\varphi_2^0)] + V_3[1-\cos(3\varphi-\varphi_3^0)]] \\
 &\quad (3) \\
 &+ \sum_{\chi} K_{\chi} \chi^2 + \sum_b \sum_{b'} F_{bb'}(b-b_0)(b'-b_0') + \sum_{\theta} \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'}(\theta-\theta_0)(\theta'-\theta_0') \\
 &\quad (4) \qquad (5) \qquad (6) \\
 &+ \sum_b \sum_{\theta} F_{b\theta}(b-b_0)(\theta-\theta_0) + \sum_b \sum_{\varphi} (b-b_0)[V_1 \cos \varphi + V_2 \cos 2\varphi + V_3 \cos 3\varphi] \\
 &\quad (7) \qquad (8) \\
 &+ \sum_{b'} \sum_{\varphi} (b'-b_0')[V_1 \cos \varphi + V_2 \cos 2\varphi + V_3 \cos 3\varphi] \\
 &\quad (9) \\
 &+ \sum_{\theta} \sum_{\varphi} (\theta-\theta_0)[V_1 \cos \varphi + V_2 \cos 2\varphi + V_3 \cos 3\varphi] \\
 &\quad (10) \\
 &\sum_{\varphi} \sum_{\theta} \sum_{\theta'} K_{\varphi\theta\theta'} \cos \varphi (\theta-\theta_0)(\theta'-\theta_0') + \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} + \sum_{i>j} \left[\frac{A_{ij}}{r_{ij}^9} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right] \quad (3.1) \\
 &\quad (11) \qquad (12) \qquad (13)
 \end{aligned}$$

Όρος	Ορισμός
1	Δυναμικό ταλάντωσης δεσμών (Ubond)
2	Δυναμικό κάμψης δεσμών (U bend)
3	Δυναμικό στρέψης δεσμών αναπτύγματος Fourier

4	δυναμική ενέργεια παραμόρφωσης εκτός επιπέδου(out of plane) με γωνία X εκτός επιπέδου κατά Wilson
(5-11)	είναι συνδυαστικοί και έχει βρεθεί ότι είναι σημαντικοί για την ακριβή πρόβλεψη ιδιοτήτων που εξαρτώνται ισχυρά από τους δονητικούς βαθμούς ελευθερίας (όπως τα δονητικά φάσματα ή τις θερμοχωρητικότητες)
12	Ηλεκτροστατικές αντιδράσεις Coulomb
13	Δυνάμεις Van der waals υπο μορφή Lennard-Jones

Πίνακας 3.1: Ανάλυση μεγεθών σχέσης 3.1

Το μέγεθος της σχέσης 3.1 αποδικνύει την ακρίβεια από την οποία αποτελείται το δυναμικό αυτό. Το μεγαλύτερο υπολογιστικό κόστος «δαπανάται» στον υπολογισμό των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων (καθότι αυτοί οι όροι περιέχουν συνεισφορές από κάθε ζεύγος των ατόμων που υπάρχουν στο σύστημα).

- 3.2.2 PCFF : Το δυναμικό πεδίο PCFF είναι ένα εξειδικευμένο δυναμικό πεδίο που βασίζεται στο CFF91. Φυσικά έχει επεκταθεί ώστε να είναι ικανό να καλύψει ένα ευρύ φάσμα οργανικών πολυμερών και οργανικών ή ανόργανων μετάλλων καθώς και ζεόλιθους. Το Compass είναι μια καινούργια έκδοση του PCFF.
- 3.2.3 CVFF (Consistent valence force field-Σταθερό δυναμικό πεδίο σθένους) : Το αρχικό δυναμικό πεδίο που παρέχεται με το πρόγραμμα, είναι ένα γενικευμένο δυναμικό πεδίο. Παρέχονται όλες οι παραμέτροι για αμινοξέα, νερό καθώς και μια μεγάλη ποικιλία λειτουργικών ομάδων. Επιπλέον το σταθερό δυναμικό πεδίο σθένους έχει την ιδιότητα να χρησιμοποιεί αυτομάτως τις παραμέτρους του (αυτόματος ορισμός παραμέτρων όπου δεν έχουν οριστεί από τον χρήστη). Το σταθερό δυναμικό πεδίο σθένους είναι χρήσιμο για μικρούς οργανικούς κρυστάλλους και σε δομές οι οποίες βρίσκονται σε αέρια φάση. Μπορεί να διαχειριστεί πεπτίδια, προτείνες και ένα μεγάλο φάσμα οργανικών συστημάτων. Είναι η πρώτη επιλογή δυναμικού πεδίου στην καρτέλα Discover και χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό για πολλά χρόνια. Κυρίως χρησιμοποιείται για μελέτες δομών (Structures) και δεσμευτικών ενεργειών

(Binding energies) αλλά μπορεί να υπολογίσει και συχνότητες δόνησης και ενέργειες διαμόρφωσης αρκετά καλά.

3.3 Τα ομοπολυμερή της βιβλιοθήκης του material studio[16]

Η βιβλιοθήκη του material studio έχει μεγάλο εύρος και περιλαμβάνει ακρυλικά (acrylates) , αμίδια (amides), υδατάνθρακες (carbohydrates), ανθρακικά άλατα (carbonates), αλογονίδια (halides), ιμιδαζόλια (imidazoles), ιμίδες (imides), κετόνες (ketones), ολεφίνες (olefins), οξεία (oxides), σιλοξάνες (siloxanes), σουλφόνες (Sulfones), ουρίες (urea), ουρεθάνες (urethanes) και βινύλια (vinyls). Έχοντας τόσο μεγάλο εύρος ατόμων μπορούν να καλυφθούν οι περισσότερες απαιτήσεις του χρήστη.

3.4 Θερμοστάτες (thermostats) του material studio[22]

Το material studio δίνει την επιλογή θερμοστάτη στο μοριακό δυναμικό. Οι επιλογές που έχει είναι ο θερμοστάτης Andersen, ο θερμοστάτης Nose και ο θερμοστάτης Berendsen.

3.4.1 Θερμοστάτης Andersen (Andersen thermostat)[22]

Σύμφωνα με τον Andersen οι θερμοκρασίες που υπολογίζονται από τις μεταφραστικές και γωνιακές ταχύτητες των σωματιδίων γενικά δεν είναι ίσες με την επιθυμητή θερμοκρασία T. Η διαδικασία εξισορρόπησης ρυθμίζει τις θερμοκρασίες που υπολογίζονται από τις μεταφορικές και γωνιακές ταχύτητες των σωματιδίων στη θερμοκρασία T κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης χρησιμοποιώντας τη μέθοδο κλιμάκωσης των μεταφραστικών και γωνιακών ταχυτήτων κάθε σωματιδίου. Αυτή η επεξεργασία αποδίδει την επιθυμητή θερμοκρασία συστήματος T. Στην πράξη πρέπει να υιοθετηθεί ένα κατάλληλο χρονικό διάστημα για κάθε περίπτωση προσομοίωσης. Η παραπάνω διαδικασία εξισορρόπησης επαναλαμβάνεται για να δημιουργήσει την επιθυμητή θερμοκρασία του συστήματος με επαρκή ακρίβεια.

3.4.2 Θερμοστάτης Nosé (Nosé thermostat)[22]

Η ιδέα της μεθόδου που προτείνει ο Nosé ήταν να μειωθεί η επίδραση ενός εξωτερικού συστήματος, που ενεργεί ως δεξαμενή θερμότητας, με έναν επιπλέον βαθμό ελευθερίας. Αυτή η δεξαμενή θερμότητας ελέγχει τη θερμοκρασία του υπό

μελέτη συστήματος, δηλαδή η θερμοκρασία κυμαίνεται γύρω από την τιμή-στόχο. Οι εξισώσεις κίνησης του Nosé είναι ομαλές, ντετερμινιστικές και χρονικά αναστρέψιμες.

3.4.3 Θερμοστάτης Berendsen (Berendsen thermostat)[22]

Ο θερμοστάτης Berendsen είναι ένας αλγόριθμος για την αναδιαμόρφωση των ταχυτήτων των σωματιδίων σε προσομοιώσεις MD για τον έλεγχο της θερμοκρασίας προσομοίωσης. Ο θερμοστάτης καταστέλλει τις διακυμάνσεις της κινητικής ενέργειας του συστήματος και ως εκ τούτου δεν μπορεί να παράγει τροχιά σύμφωνα με το κανονικό σύνολο. Η θερμοκρασία του συστήματος διορθώνεται έτσι ώστε η απόκλιση να μειώνεται εκθετικά με κάποια σταθερά χρόνου (τ).

3.5 Γενικές πληροφορίες για το material studio[22]

Το material studio μπορεί να παρέχει στο χρήστη πολλές επιλογές για την έρευνα που επιθυμεί να εξάγει. Είναι εφικτό ο χρήστης να επιλέξει μεταξύ ποιων δυνάμεων θα ήθελε να ασκηθούν στο δυναμικό πεδίο που έχει ορίσει όπως δυνάμεις coulomb και δυνάμεις van der Waals ή και τα δυο. Επιπλέον η ποιότητα των αποτελεσμάτων είναι ορίσιμη σε περίπτωση που δεν είναι απαραίτητα τα πιο αναλυτικά αποτελέσματα.

Ένα άλλο χαρακτηριστικό του προγράμματος είναι η επιλογή φόρτου του υπολογιστικού συστήματος καθώς μπορεί να επιλεγεί μικρό ή μεγάλο φορτίο για το σύστημα σε περίπτωση που ο χρήστης θέλει να κάνει και άλλες διεργασίες εκτός από την εκτέλεση της έρευνας.

3.6 Διαγράμματα που εξάγει το Material studio[16]

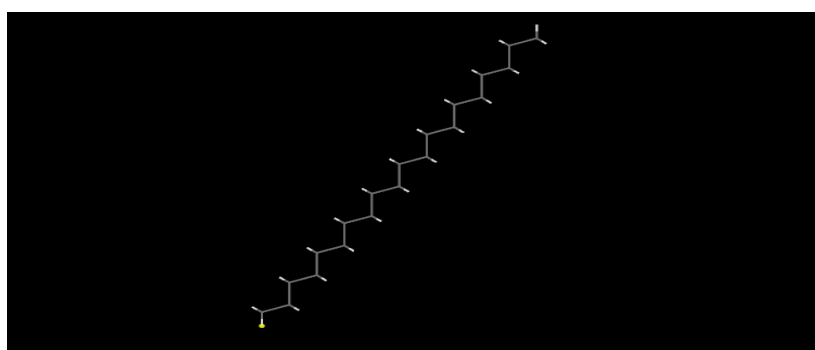
Το Material studio εκτός από το ερευνητικό κομμάτι που τρέχει, έχει τη δυνατότητα έκδοσης διαγραμμάτων. Μέσω αυτών γίνονται πιο κατανοητά τα αποτελέσματα των πειραμάτων.

Το material studio στα πολυμερή έχει τη δυνατότητα έκδοσης των συγκεκριμένων διαγραμμάτων : Angle distribution, angle evolution, cell parameters, concentration profile, density, density field, dipole autocorrelation function, fluctuation properties, Hamiltonian, length distribution, length evolution, mean square displacement (MSD), pressure, radius of gyration, radius of gyration evolution, rotational time correlation function, scattering, space time correlation function, spatial orientation correlation function, stress autocorrelation function, temperature, temperature profile, torsion distribution, torsion evolution, total kinetic energy, velocity autocorrelation function, velocity profile, view in study table.

3.7 Συνθήκες διεξαγωγής προσομοιώσεων

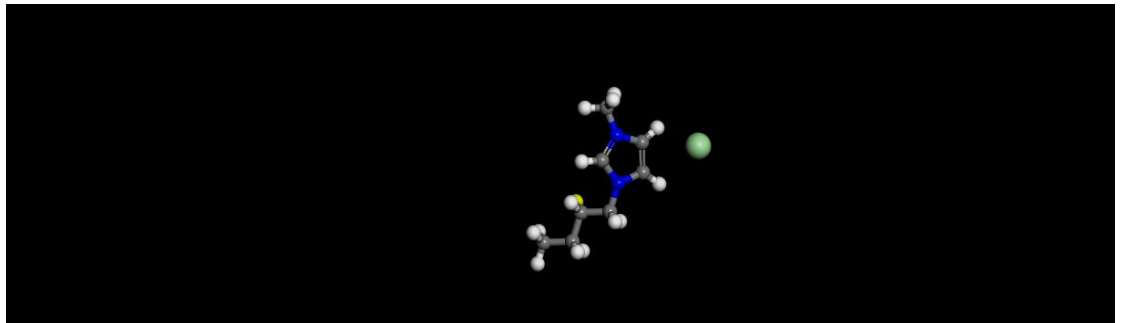
1. Μοντέλο διακριτών ατόμων – Explicit atom model

Αρχικά με το πρόγραμμα κατασκευάζουμε μια απλή αλυσίδα πολυαιθυλενίου σύμφωνα με το μοντέλο διακριτών τιμών (Explicit Atom Model, EA)



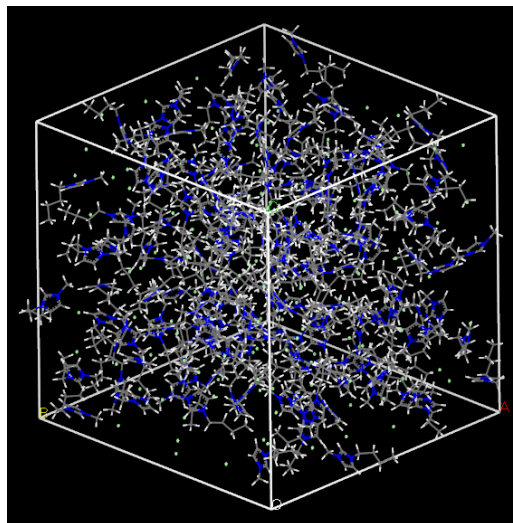
Εικόνα 3.1: Αλυσίδα πολυαιθυλενίου κατασκευασμένη στο MS

2. Στη συνέχεια μορφοποιείται η αρχική αλυσίδα πολυαιθυλενίου στο ιοντικό υγρό που θα μελετηθεί (ένωση ενός κατιόντος αλκυλίου και τριών κατιόντων μεθυλίου και ενός ανιόν βρωμίου)



Εικόνα 3.2: Ένωση ενός κατιόντος αλκυλίου και τριών κατιόντων μεθυλίου και ενός ανιόν βρωμίου κατασκευασμένη στο MS

3. Τέλος η αλυσίδα μας εντάσσεται στο κουτί προσομοίωσης (Periodic cell) με διαστάσεις 150 angstrom και Θερμοκρασία (K) και πυκνότητα ίση με 1 gr/cm³



Εικόνα 3.3: Κουτί προσομοίωσης (Periodic cell) κατασκευασμένο στο MS

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ελαχιστοποίηση ενέργειας (Minimizer) ώστε το σύστημά μας να αποκτήσει την ελάχιστη δυνατή ενέργεια και να ισορροπήσει με αποτέλεσμα την βέλτιστη δυνατή απεικόνιση για να μπορέσουμε να ξεκινήσουμε τις προσομοιώσεις μας. Για το επιθυμητό αποτέλεσμα ορίστηκε το επίπεδο σύγκλισης

(Convergence level) στο Ultra fine καθώς και οι μέγιστες επαναλήψεις (Maximum iterations) στο 20000.

Η τελική προσομοίωση του εξεταζόμενου συστήματος πραγματοποιείται σε στατιστικό σύνολο NPT. Πιο συγκεκριμένα η κάθε μια θερμοκρασία του συστήματος παραμένει σταθερή μέσω χρήσης θερμοστάτη NOSE (Nose thermostat) καθώς επίσης και η πίεση του συστήματος μας διατηρείται σταθερή και ίση με 0,0001GPa (1atm) μέσω του ρυθμιστή πίεσεως Berendsen (Berendsen barostat)

Το χρονικό βήμα ολοκλήρωσης των εξισώσεων κίνησης (Time step) ορίζεται σε 1fs, η μέθοδος μοριακής δυναμικής θα εφαρμοστεί για 4000000 βήματα (Number of steps) και έτσι ο συνολικός χρόνος προσομοίωσης (Dynamics time) μας είναι τα 4000ps.

Temperature	298K	323K	343K	383K	400K
Cell type	Periodic cell	Periodic cell	Periodic cell	Periodic cell	Periodic cell
Amorphus cell a-b	150-150	150-150	150-150	150-150	150-150
Number of configuration	10	10	10	10	10
Minimize convergence level	ultra fine	ultra fine	ultra fine	ultra fine	ultra fine
Minimize maximum iterations	20000	20000	20000	20000	20000
Forcefield	Compass	Compass	Compass	Compass	Compass
Non Bond	vdW & Coulomb	vdW & Coulomb	vdW & Coulomb	vdW & Coulomb	vdW & Coulomb
Ensemble Dynamics	NPT	NPT	NPT	NPT	NPT
Preasuse	0,0001 Gpa	0,0001 Gpa	0,0001 Gpa	0,0001 Gpa	0,0001 Gpa
Dynamics time	4000ps	4000ps	4000ps	4000ps	4000ps
Trajectory frame output every	1000 steps	1000 steps	1000 steps	1000 steps	1000 steps
Thermostat	Nosé	Nosé	Nosé	Nosé	Nosé
Barostat	Berendsen	Berendsen	Berendsen	Berendsen	Berendsen

Πίνακας 3.1: Ομαδοποιημένα δεδομένα που εισήχθησαν στο πρόγραμμα προσομοίωσης MS

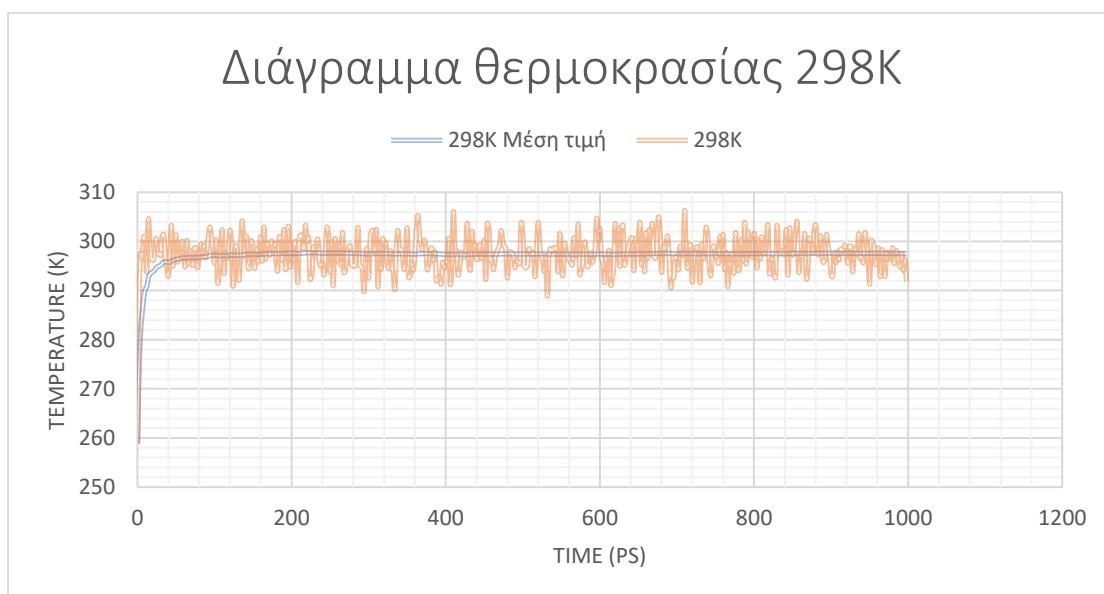
Κεφάλαιο 4^ο

Αποτελέσματα

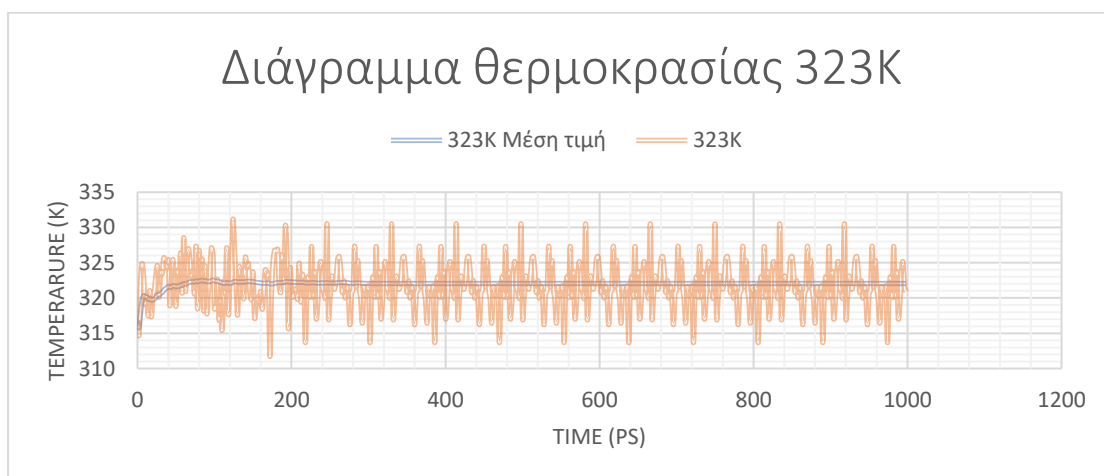
4.1 Εξισσορόπηση του συστήματος

Οι προσομοιώσεις μας πραγματοποιήθηκαν σε στατιστικό σύνολο NPT ενώ για τον έλεγχο της θερμοκρασίας χρησιμοποιήθηκε θερμοστάτης Nosé – Hoover.

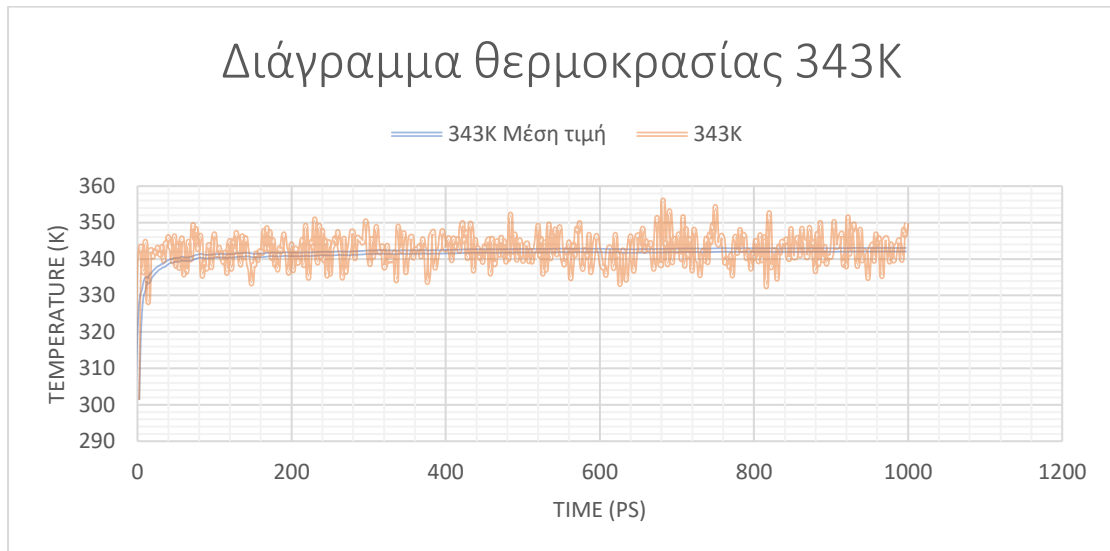
1. Διαγράμματα Θερμοκρασίας



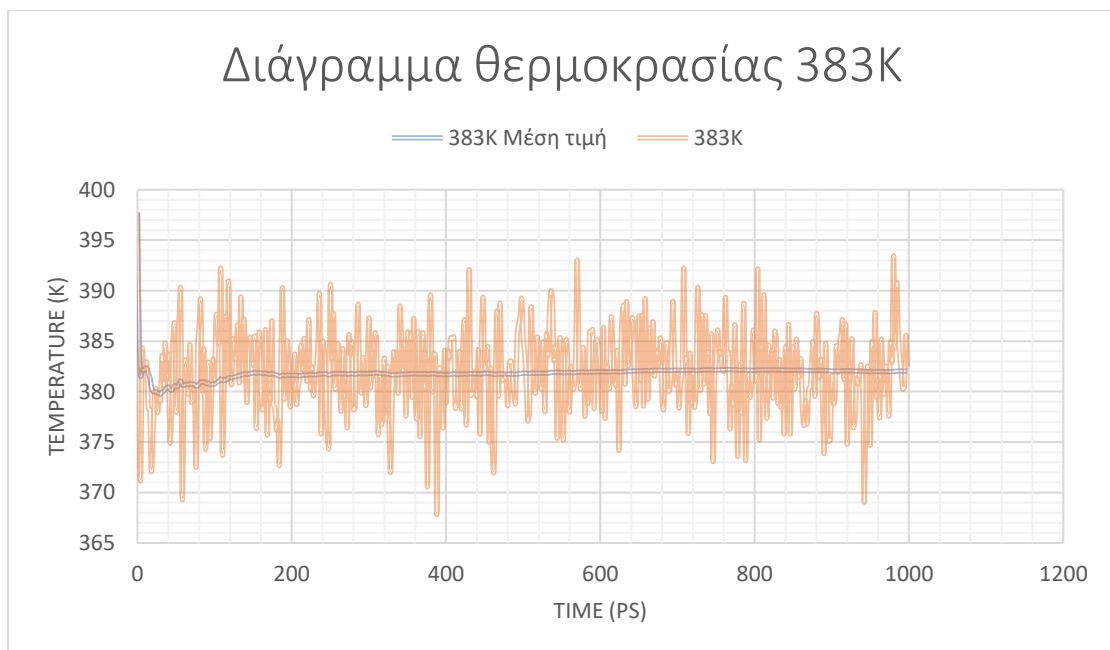
Διάγραμμα 4.1 A: Διάγραμμα θερμοκρασίας σε συνάρτηση με το χρόνο για $T=298\text{K}$.



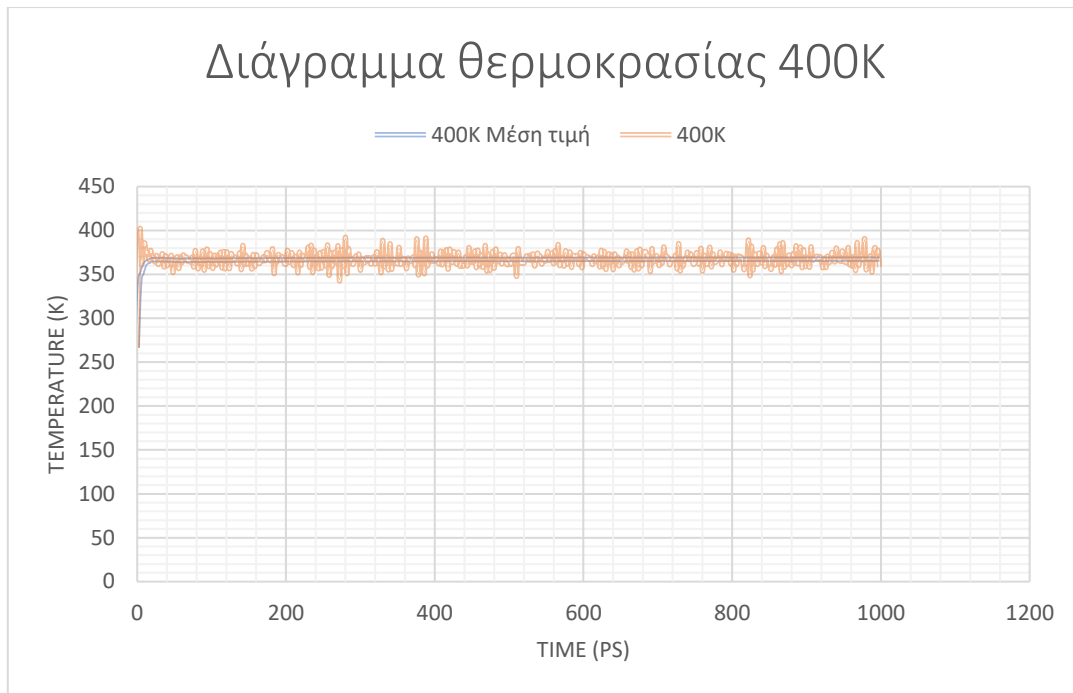
Διάγραμμα 4.1 B: Διάγραμμα θερμοκρασίας σε συνάρτηση με το χρόνο για $T=323\text{K}$.



Διάγραμμα 4.1 Γ: Διάγραμμα θερμοκρασίας σε συνάρτηση με το χρόνο για $T=343K$.



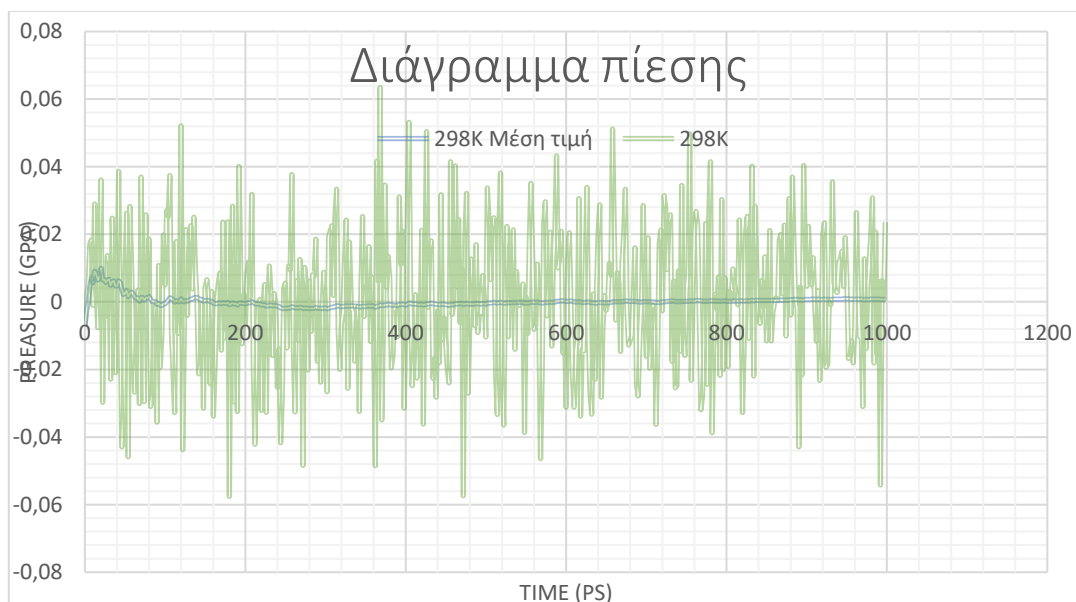
Διάγραμμα 4.1 Δ: Διάγραμμα θερμοκρασίας σε συνάρτηση με το χρόνο για $T=383K$.



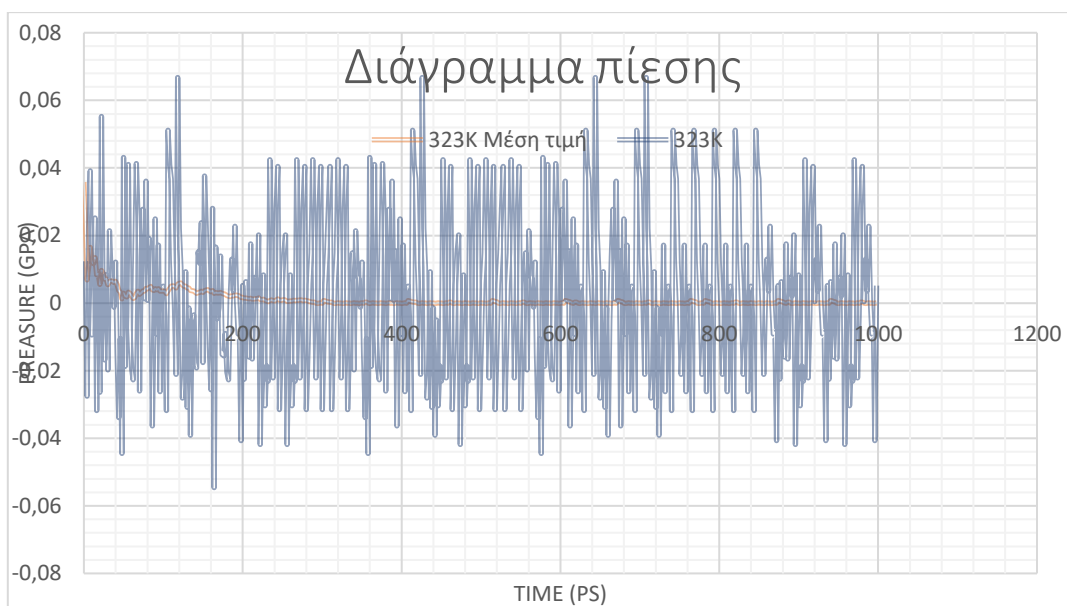
Διάγραμμα 4.1 Ε: Διάγραμμα θερμοκρασίας σε συνάρτηση με το χρόνο για $T=400K$.

Η επιτυχής θερμοστάτηση του συστήματος μας φαίνεται στα διαγράμματα 4.1

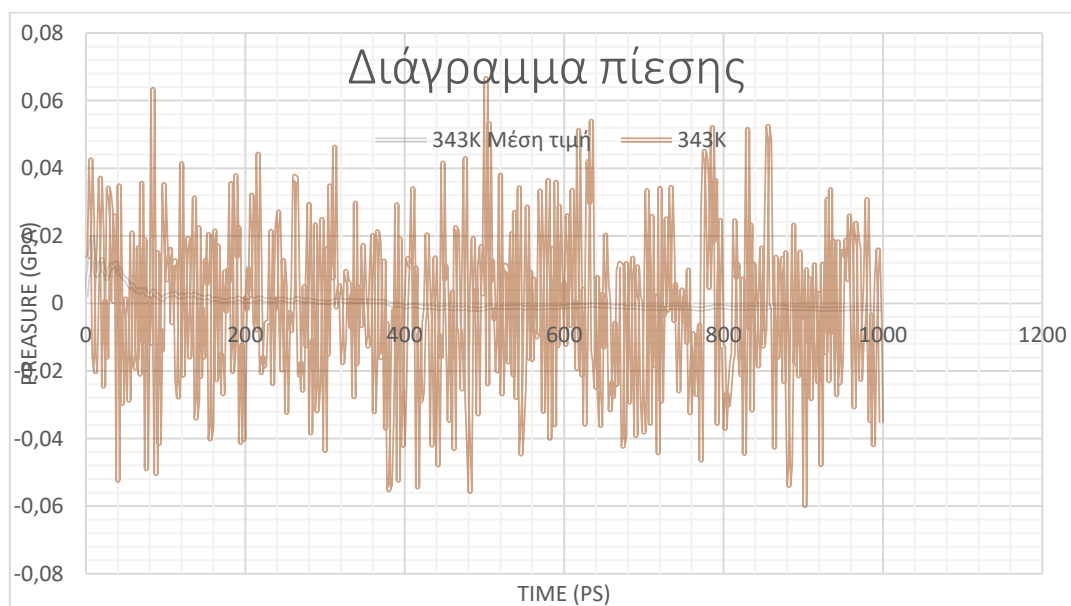
2. Διαγράμματα Πίεσης



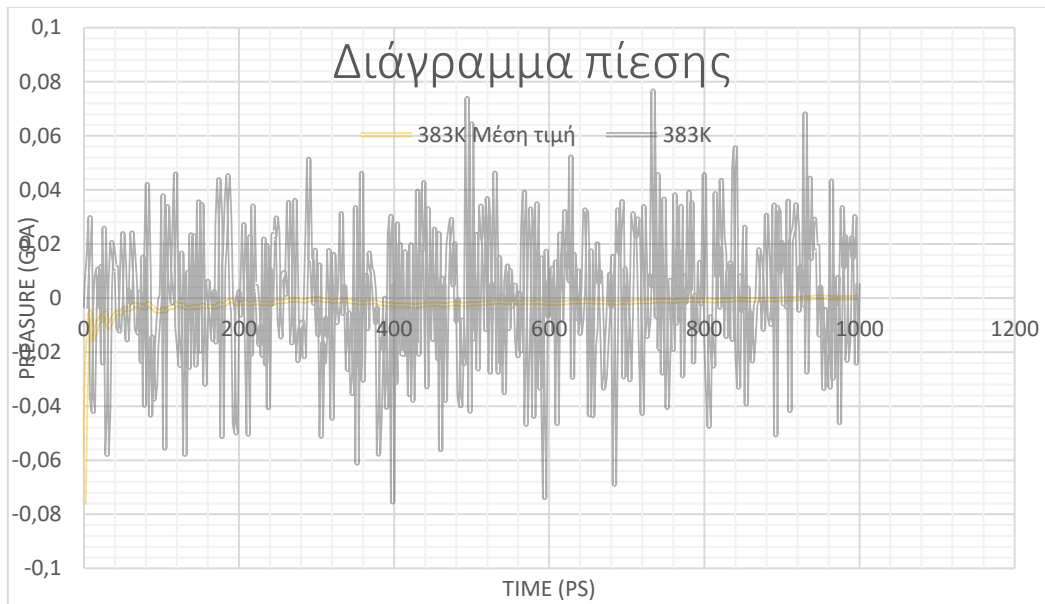
Διάγραμμα 4.2 Α: Διάγραμμα πίεσης σε συνάρτηση με το χρόνο για θερμοκρασία 298K.



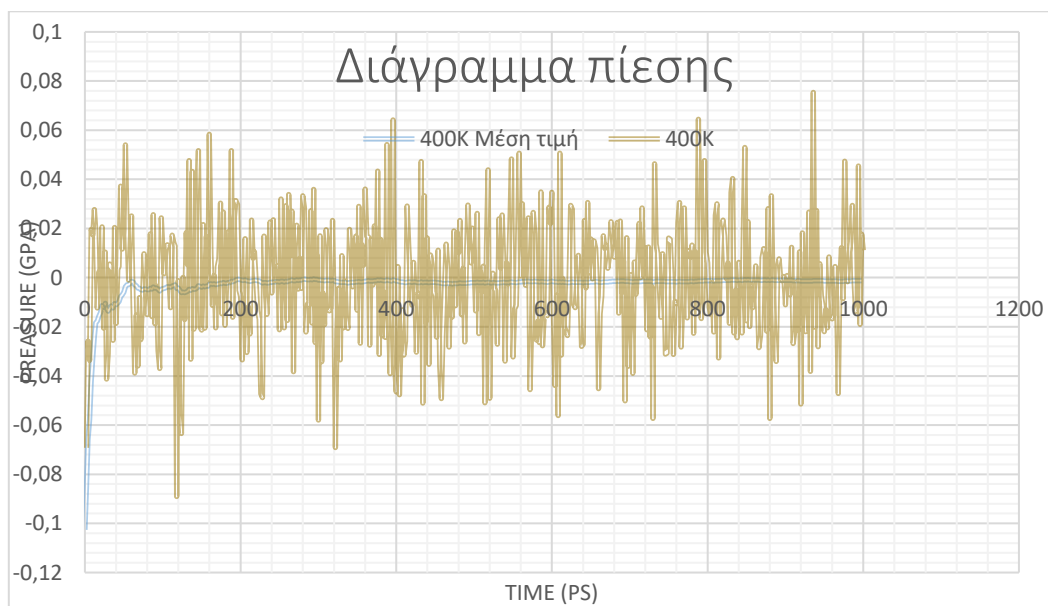
Διάγραμμα 4.2 Β: Διάγραμμα πίεσης σε συνάρτηση με το χρόνο για θερμοκρασία 323K.



Διάγραμμα 4.2 Γ: Διάγραμμα πίεσης σε συνάρτηση με το χρόνο για θερμοκρασία 343K.



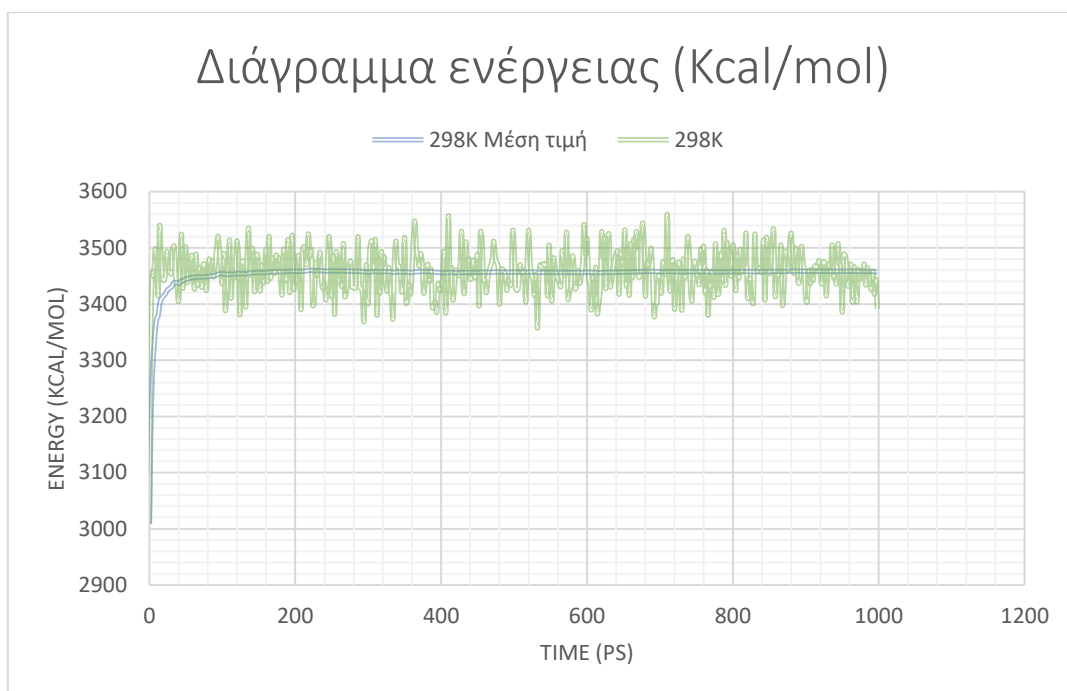
Διάγραμμα 4.2 Δ: Διάγραμμα πίεσης σε συνάρτηση με το χρόνο για θερμοκρασία 383K.



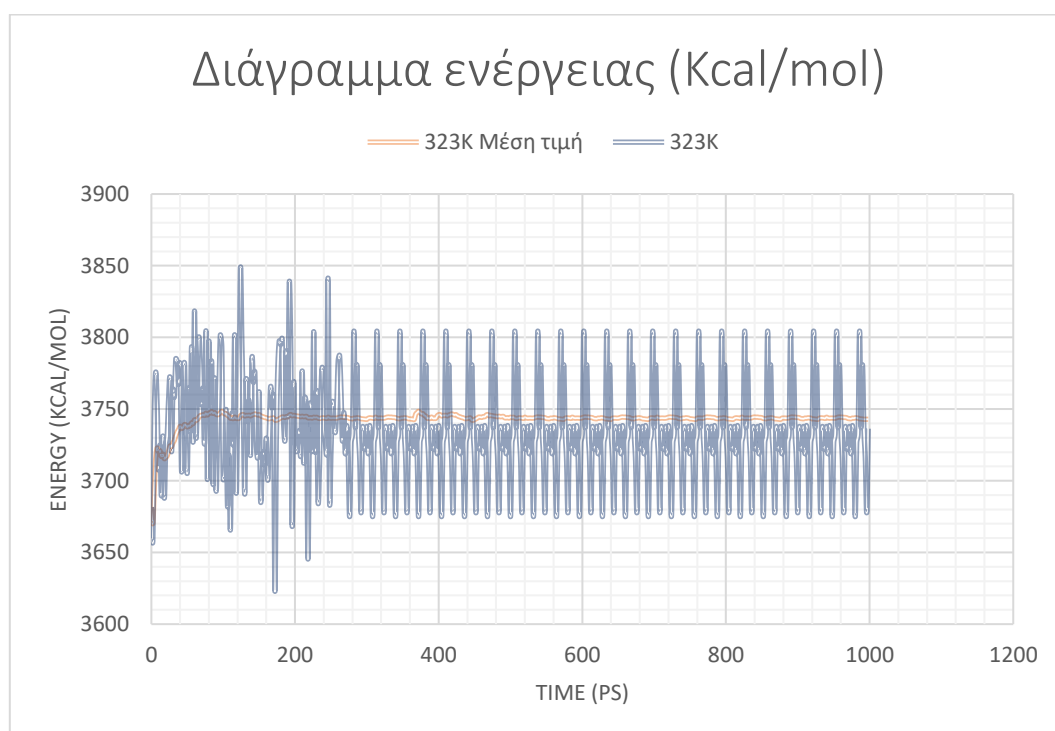
Διάγραμμα 4.2 Ε: Διάγραμμα πίεσης σε συνάρτηση με το χρόνο για θερμοκρασία 400K.

Για τον έλεγχο της πίεσης χρησιμοποιήθηκε βαροστάτης Berendsen. Η επιτυχής βαροστάτηση του συστήματος μας φαίνεται στα διαγράμματα 4.2

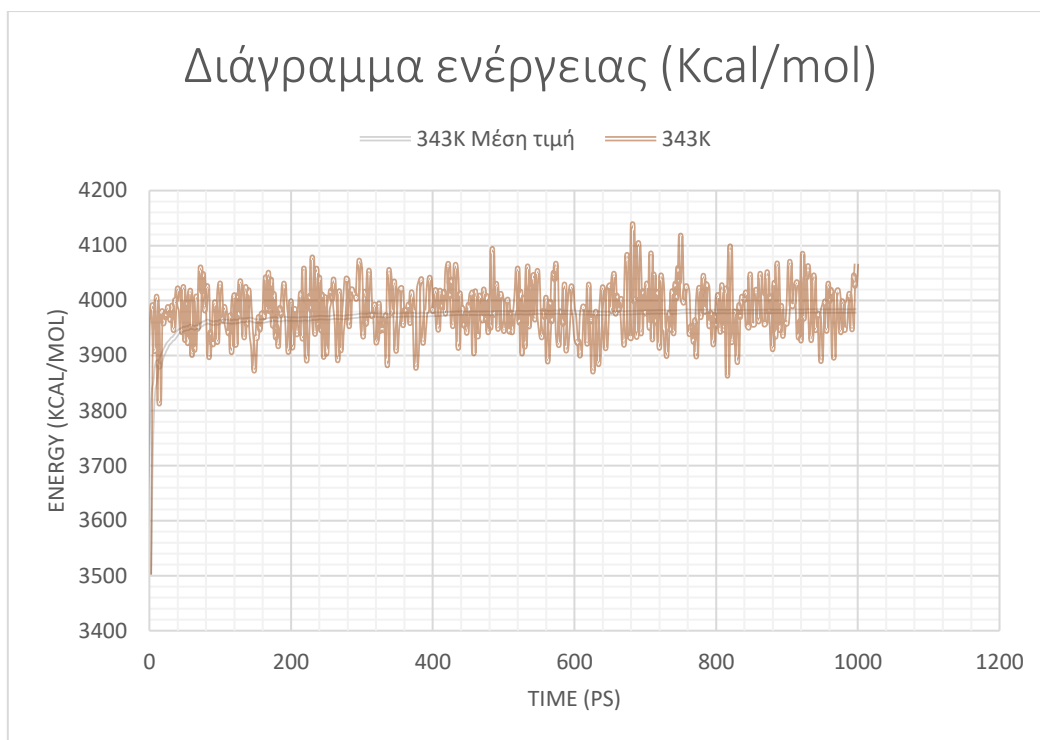
3. Διαγράμματα ενέργειας



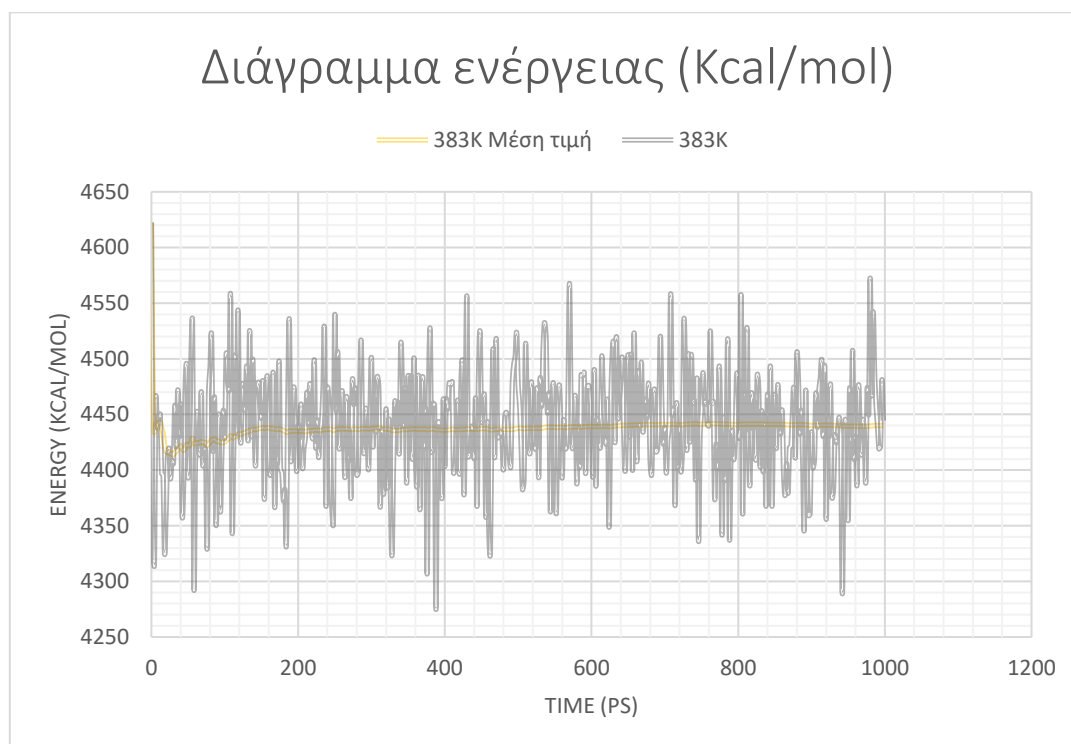
Διάγραμμα 4.3 Α: Διάγραμμα ενέργειας σε συνάρτηση με το χρόνο για θερμοκρασία 298K.



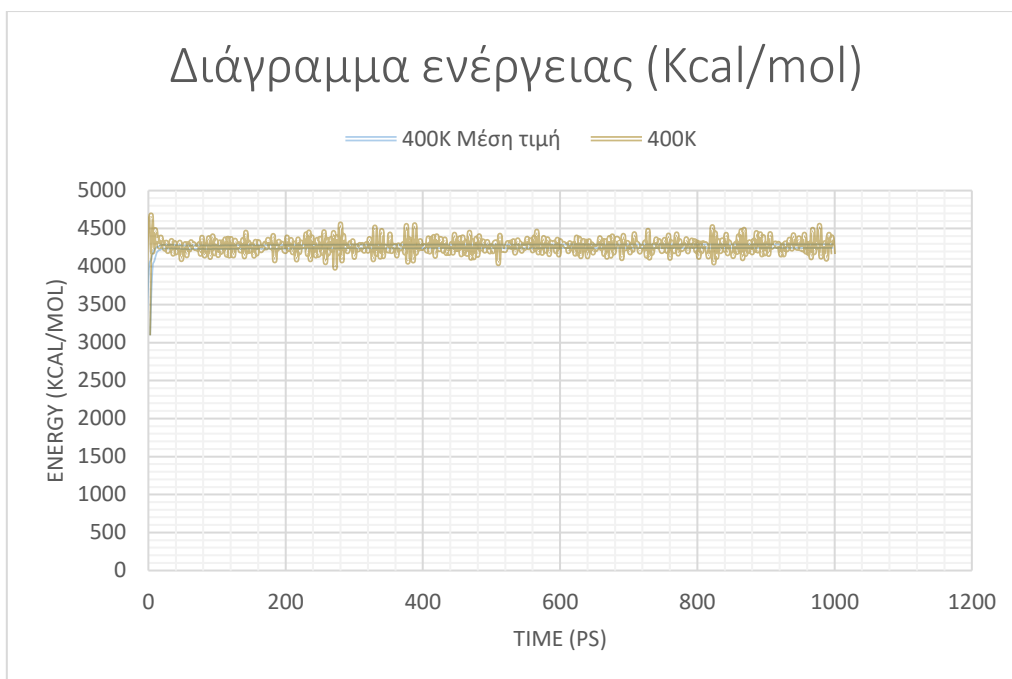
Διάγραμμα 4.3 Β: Διάγραμμα ενέργειας σε συνάρτηση με το χρόνο για θερμοκρασία 323K.



Διάγραμμα 4.3 Γ: Διάγραμμα ενέργειας σε συνάρτηση με το χρόνο για θερμοκρασία 343K.



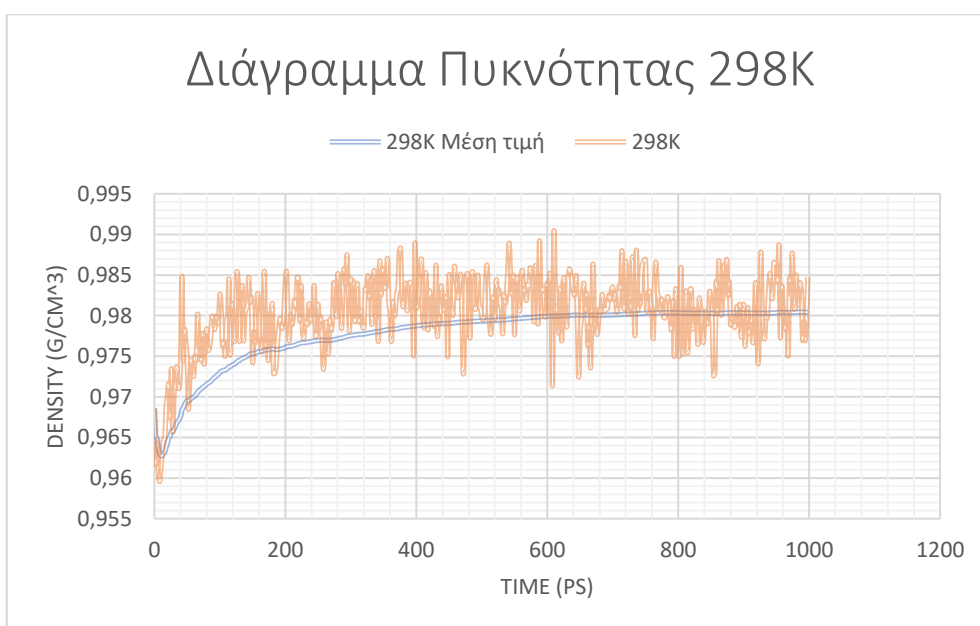
Διάγραμμα 4.3 Δ: Διάγραμμα ενέργειας σε συνάρτηση με το χρόνο για θερμοκρασία 383K.



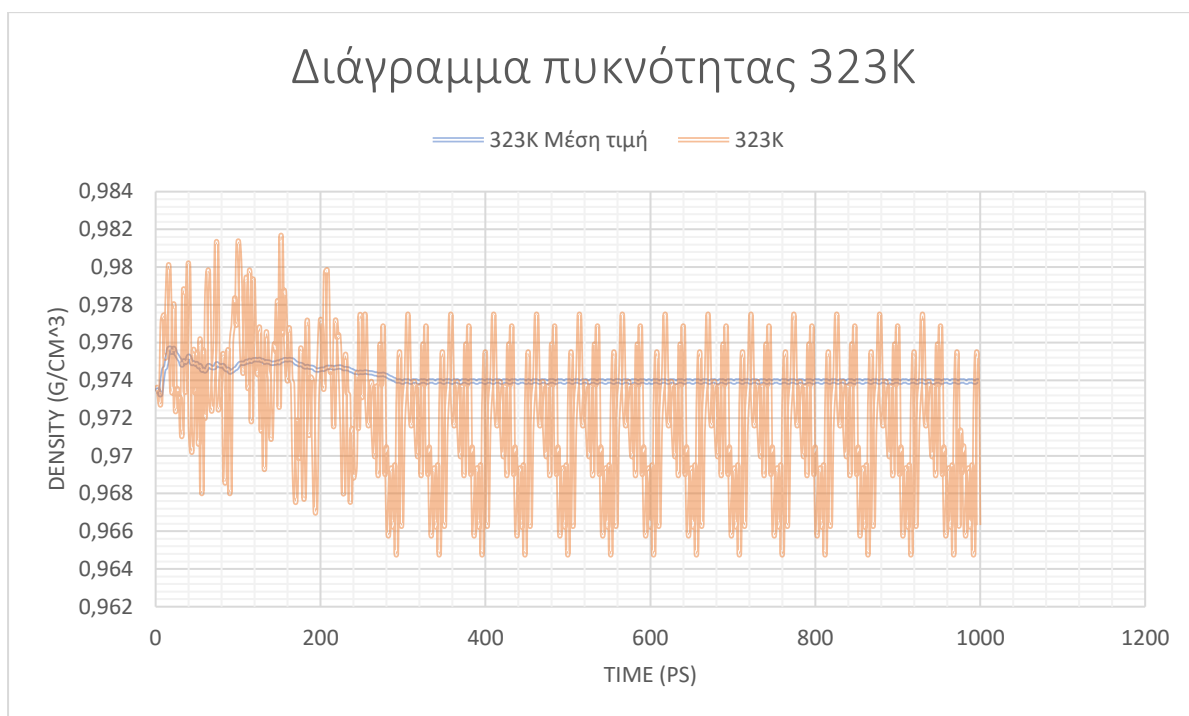
Διάγραμμα 4.3 Ε: Διάγραμμα ενέργειας σε συνάρτηση με το χρόνο για θερμοκρασία 400K.

Σημαντικό κριτήριο της ορθότητας των προσομοιώσεων αποτελεί η ολική ενέργεια του συστήματος (total kinetic energy). Τα διαγράμματα 4.3 αποδεικνύουν ότι η ενέργεια παραμένει σταθερή σε όλο το εύρος των προσομοιώσεων.

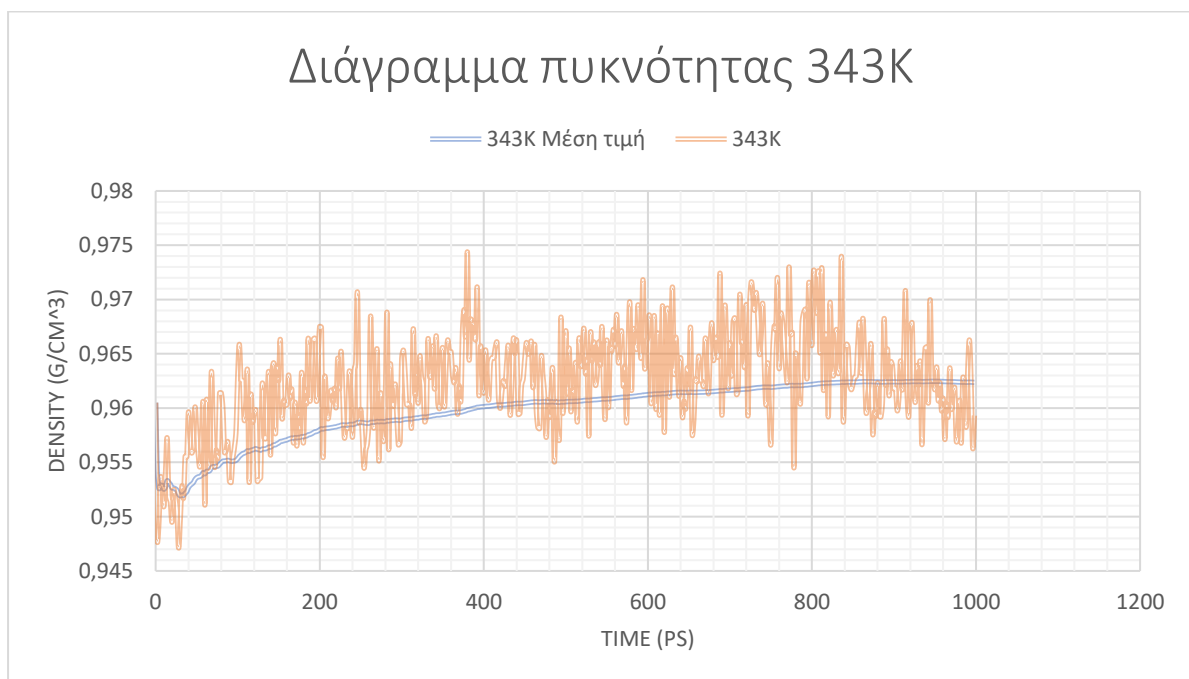
4.2 Θερμοδυναμικές ιδιότητες



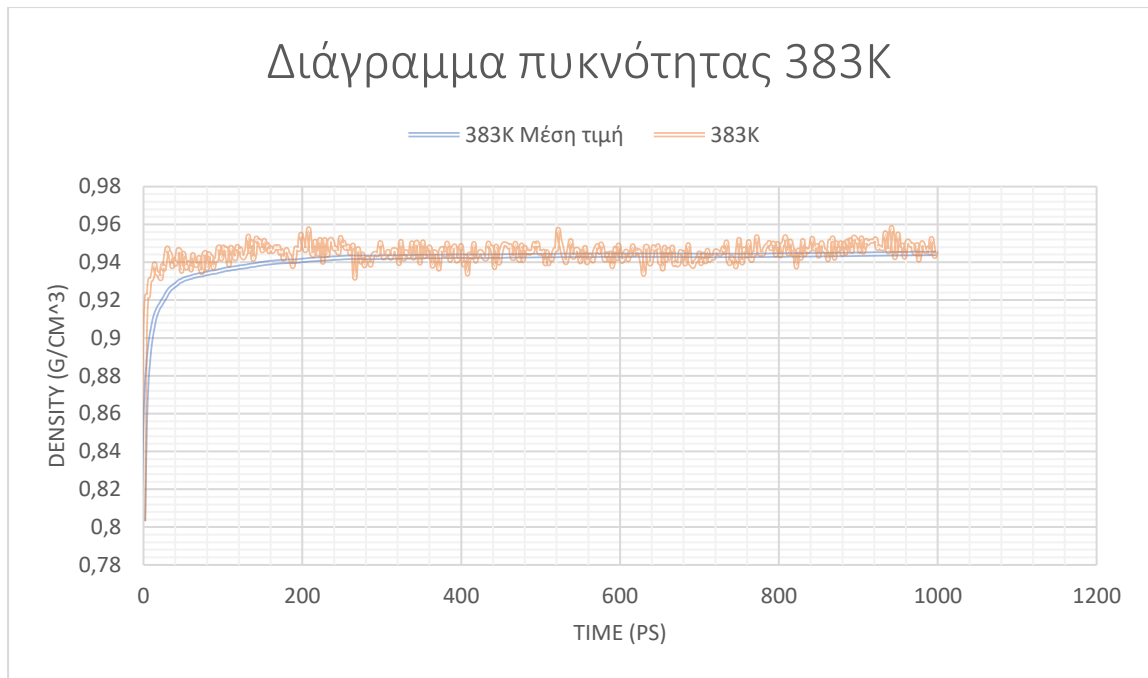
Διάγραμμα 4.4 Α: Διάγραμμα πυκνότητας σε συνάρτηση με το χρόνο για θερμοκρασία 298K.



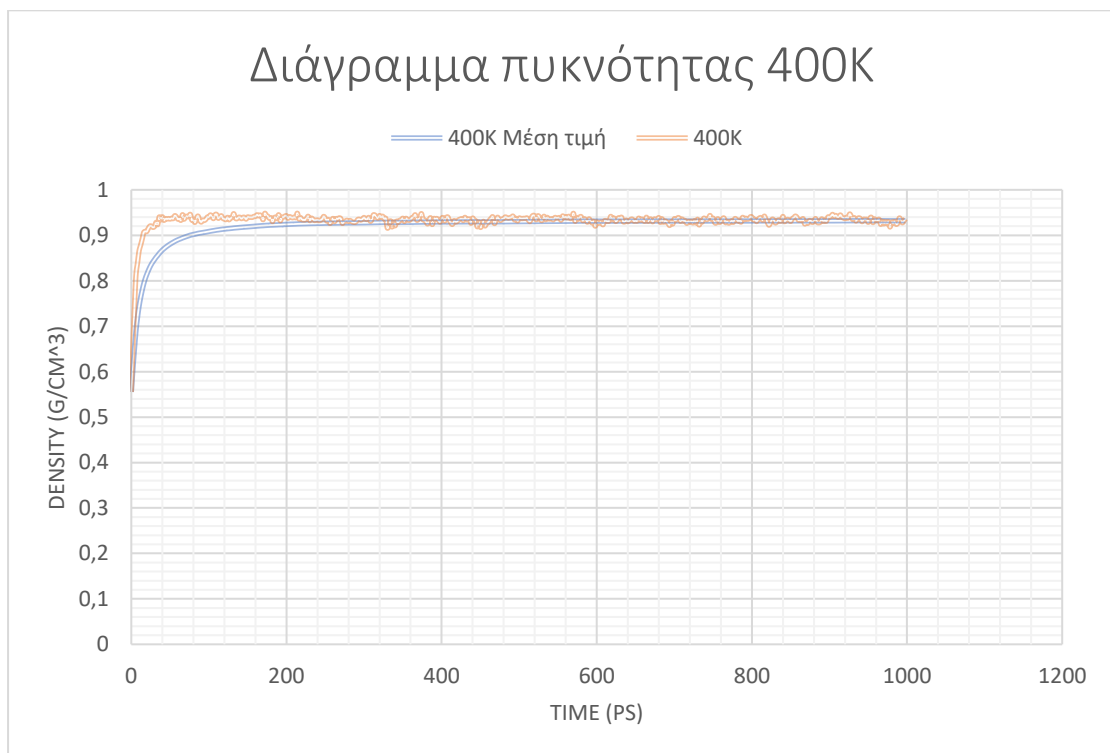
Διάγραμμα 4.4 Β: Διάγραμμα πυκνότητας σε συνάρτηση με το χρόνο για θερμοκρασία 323K.



Διάγραμμα 4.4 Γ: Διάγραμμα πυκνότητας σε συνάρτηση με το χρόνο για θερμοκρασία 343K.



Διάγραμμα 4.4 Δ: Διάγραμμα πυκνότητας σε συνάρτηση με το χρόνο για θερμοκρασία 383K.



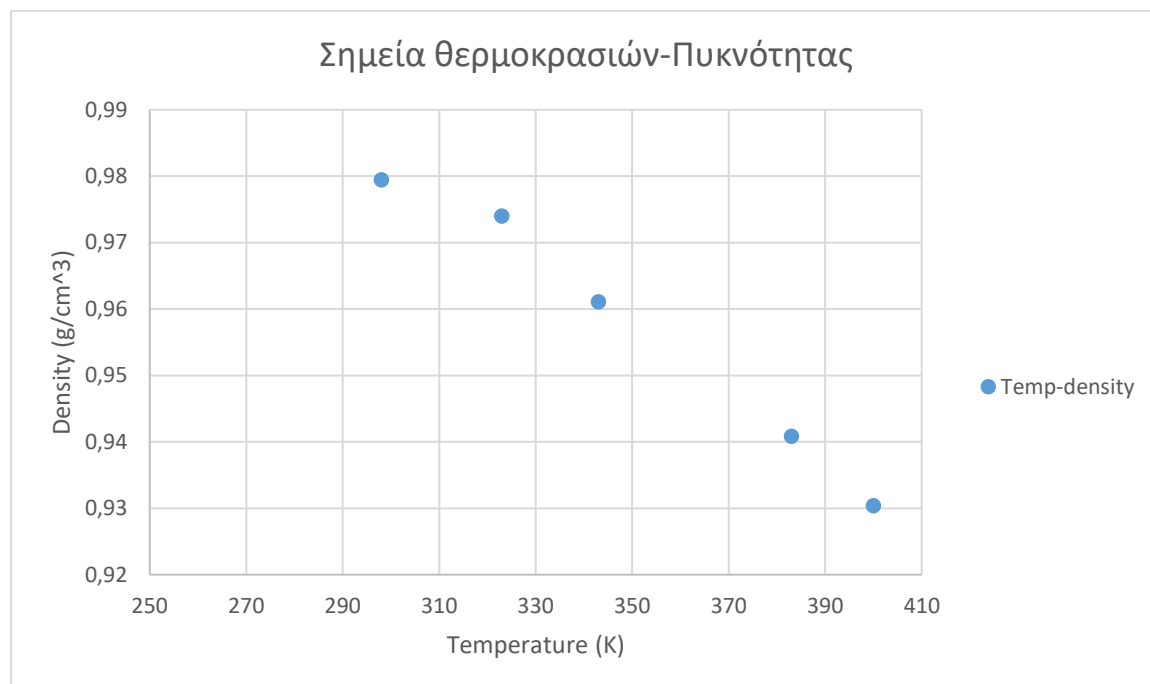
Διάγραμμα 4.4 Ε: Διάγραμμα πυκνότητας σε συνάρτηση με το χρόνο για θερμοκρασία 400K.

Θερμοκρασία (K)	298	323	343	383	400
Πυκνότητα(g/cm ³)	0,97945	0,973974	0,96105	0,94082	0,93036

Πίνακας 4.1 Πίνακας μέσης τιμής πυκνοτήτων για κάθε θερμοκρασία.

Στα διαγράμματα 4.4 παρουσιάζεται η πυκνότητα πέντε διαφορετικών θερμοκρασιών σε συνάρτηση με το χρόνο. Στον πίνακα 4.1 παρουσιάζεται η μέση τιμή πυκνότητας κάθε θερμοκρασίας και παρατηρείται αύξηση της πυκνότητας του συστήματος με μείωση της θερμοκρασίας.

4. Διάγραμμα πυκνότητας-Θερμοκρασίας

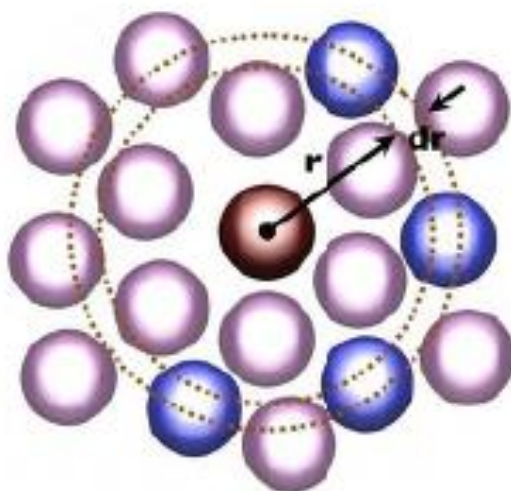


Διάγραμμα 4.5: Διάγραμμα πυκνότητας-θερμοκρασίας στην άνοδο της θερμοκρασίας.

4.3 Ιδιότητες δομής

Τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στις δυο προηγούμενες παραγράφους (4.1 και 4.2) αφορούσαν στην εξισορρόπηση των συστημάτων και την πυκνότητά τους. Αποδεικνύουν ότι το σύστημα μας ισορροπεί για όλες τις θερμοκρασίες. Η προσοχή μας τώρα στρέφεται στις ιδιότητες δομής του εξεταζόμενου συστήματος μέσω των διαγραμμάτων ακτινικής συνάρτησης κατανομής καθώς και στις ιδιότητες διαμόρφωσης μέσω των διαγραμμάτων γυροσκοπικής ακτίνας αλλά και τη δυναμική των προσομοιούμενων συστημάτων μέσω των διαγραμμάτων εξέλιξης γυροσκοπικής ακτίνας.

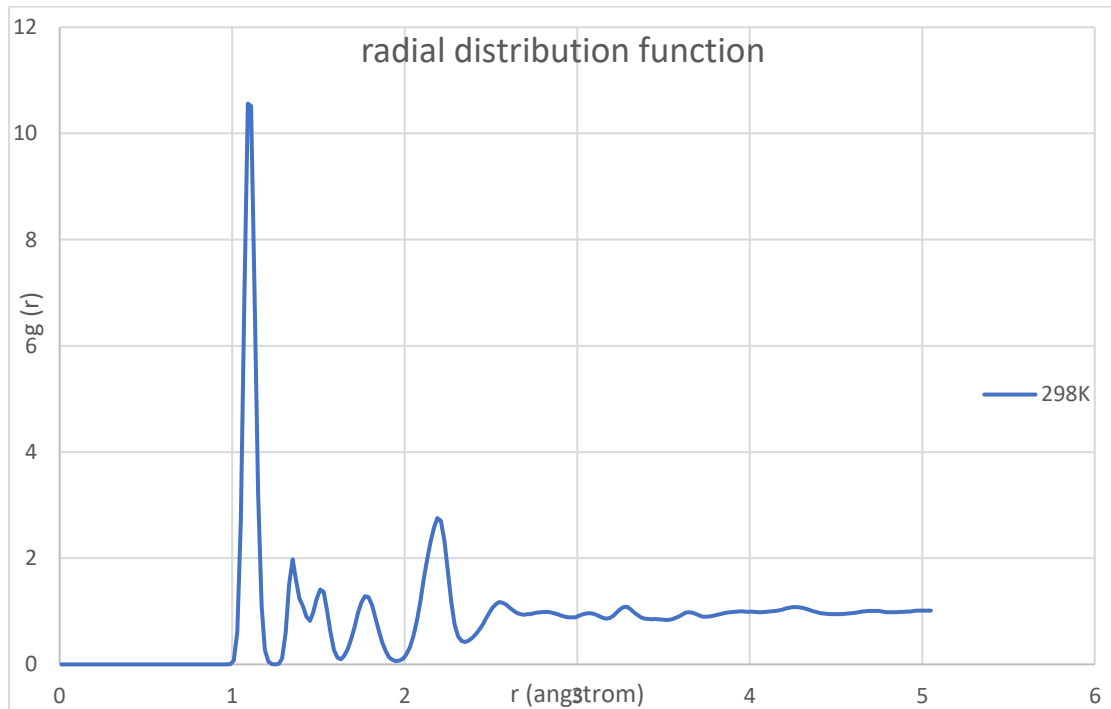
4.3.1 Ακτινική συνάρτηση κατανομής Radial distribution function (RDF)



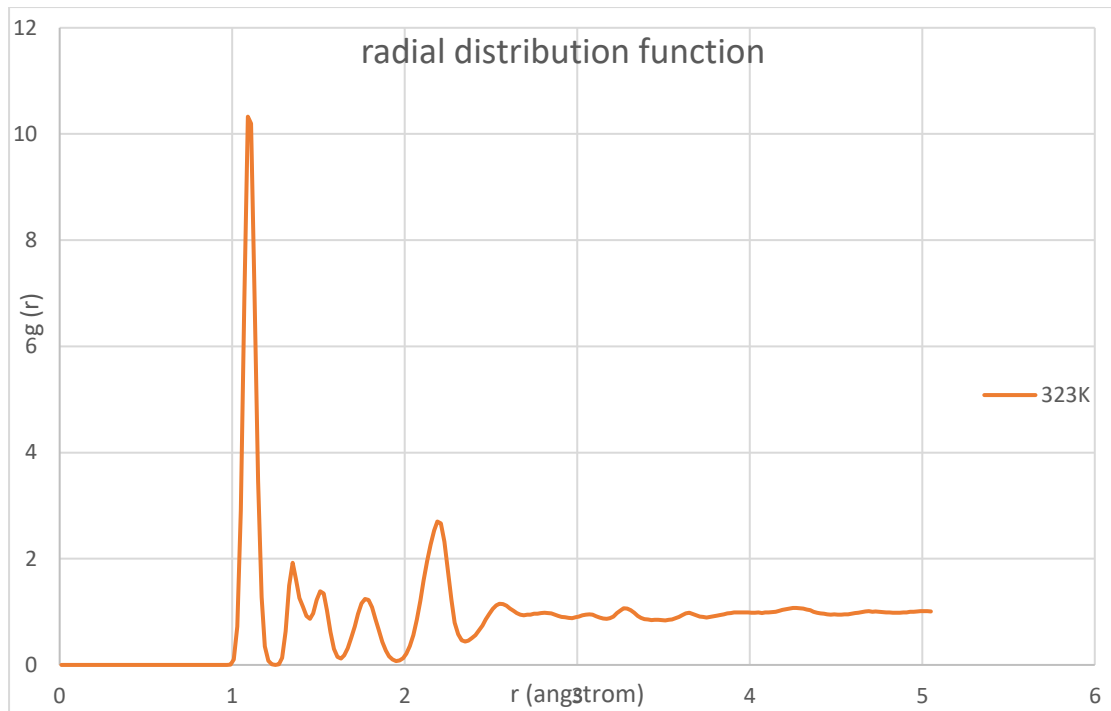
Η συνάρτηση ακτινικής κατανομής μεταξύ δύο ατόμων ορίζεται ως εξής:

$$g_{AB}(r) = \frac{\langle \rho_B(r) \rangle}{\langle \rho_B \rangle_{local}} = \frac{1}{\langle \rho_B \rangle_{local}} \frac{1}{N_A} \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \frac{\delta(r_{ij} - r)}{4\pi r^2}$$

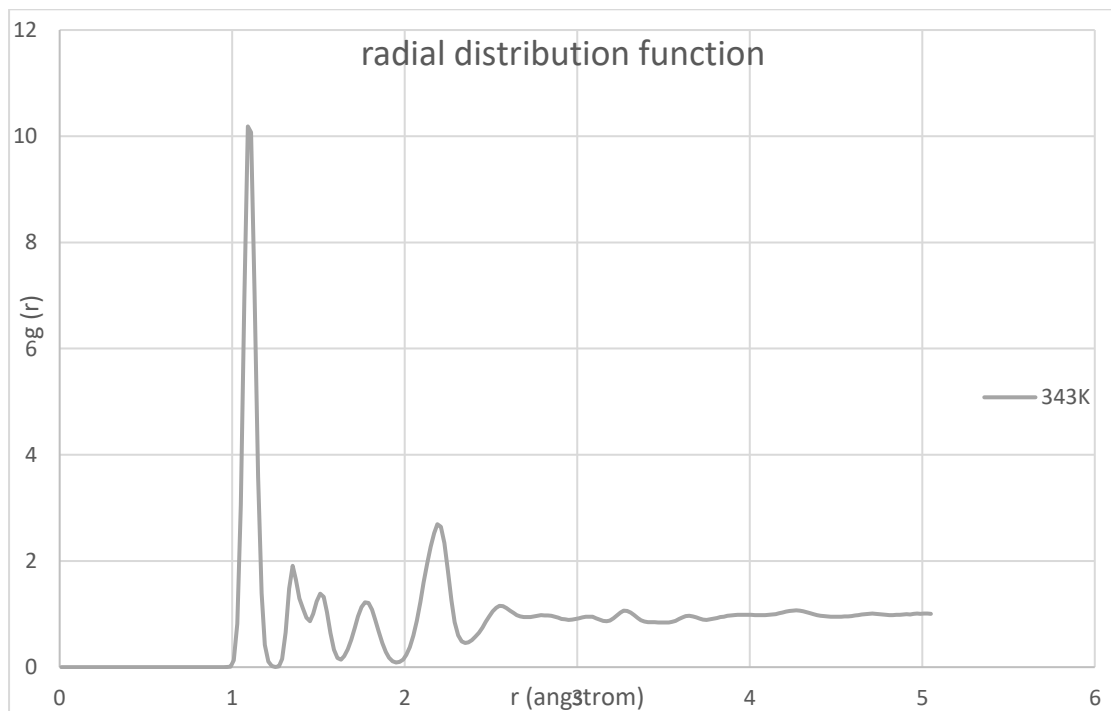
με $\langle \rho_B(r) \rangle$ συμβολίζεται η πυκνότητα των ατόμων B σε απόσταση r γύρω από το άτομο A, και με $\langle \rho_B \rangle_{local}$ η κατά μέσο όρο πυκνότητα των ατόμων B γύρω από όλα τα άτομα A σε ακτίνα r_{max} .



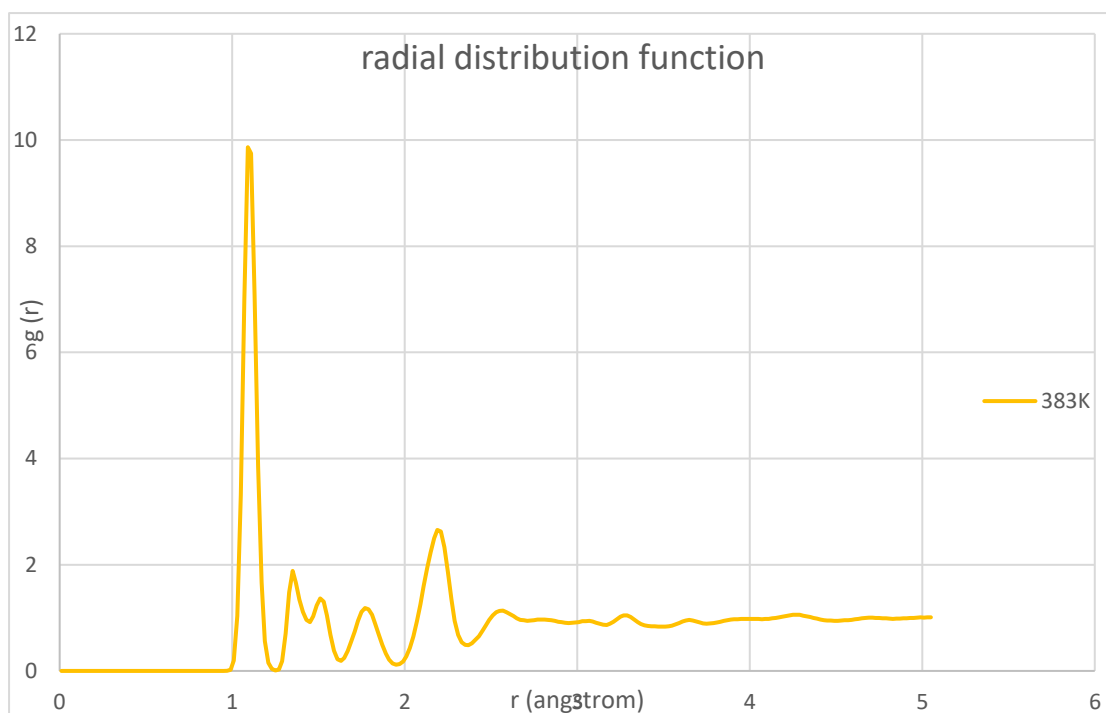
Διάγραμμα 4.6 A: Διάγραμμα ακτινικής συνάρτησης κατανομής (Radial distribution function + structure function) για θερμοκρασία 298K.



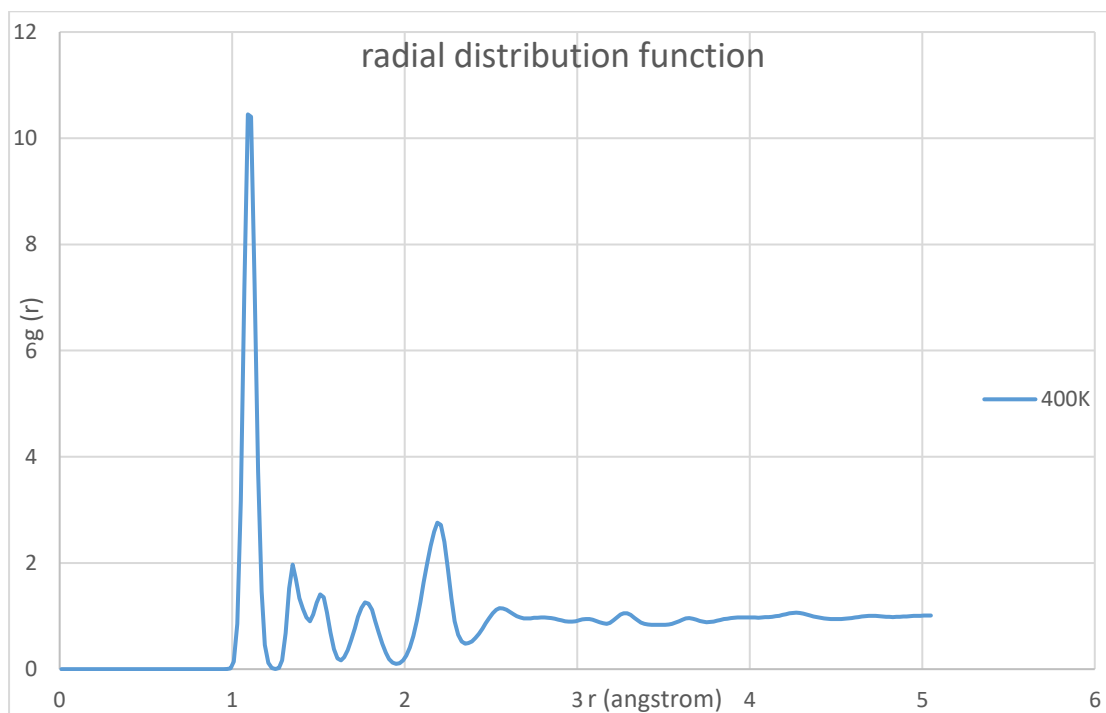
Διάγραμμα 4.6 Β: Διάγραμμα ακτινικής συνάρτησης κατανομής (Radial distribution function + structure function) για θερμοκρασία 323K.



Διάγραμμα 4.6 Γ: Διάγραμμα ακτινικής συνάρτησης κατανομής (Radial distribution function + structure function) για θερμοκρασία 343K.



Διάγραμμα 4.6 Δ: Διάγραμμα ακτινικής συνάρτησης κατανομής (Radial distribution function + structure function) για θερμοκρασία 383K.



Διάγραμμα 4.6 Ε: Διάγραμμα ακτινικής συνάρτησης κατανομής (Radial distribution function + structure function) για θερμοκρασία 400K.

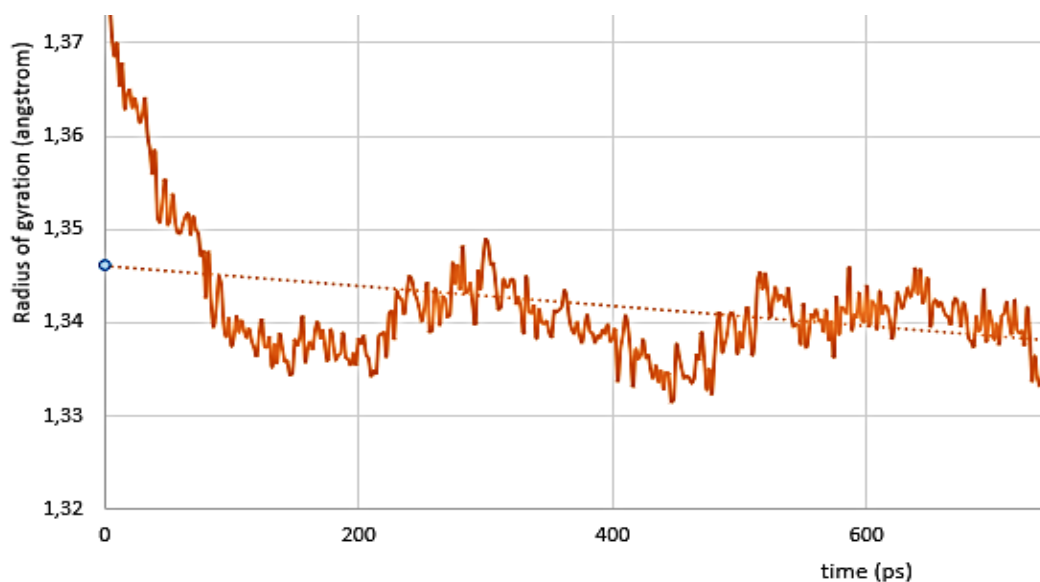
Στα διαγράμματα 4.6 εμφανίζεται ένα πρώτο μέγιστο (peak) στα 1.1 Å που αντιστοιχεί στους πρώτους ενδομοριακούς γείτονες και είναι ανεξάρτητο της θερμοκρασίας. Τα επόμενα μέγιστα αφορούν τους δεύτερου και τρίτους ενδομοριακούς γείτονες και επίσης δεν φαίνεται να επιδρά η θερμοκρασία.

4.3.2 Γυροσκοπική ακτίνα (Radius of Gyration)

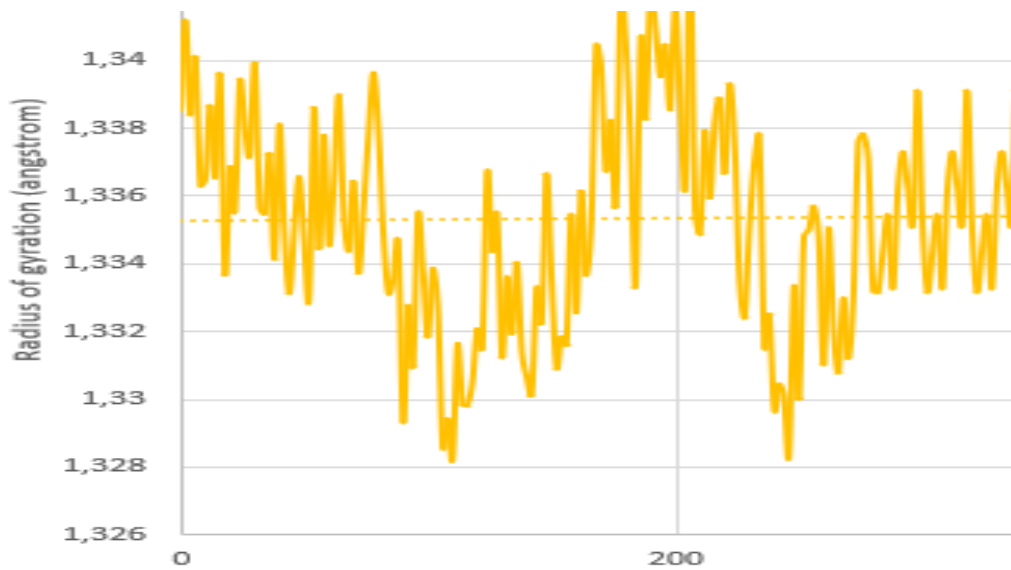
Η γυροσκοπική ακτίνα είναι ένα μέτρο χωρικής έκτασης μιας αλυσίδας και προκύπτει από τον τύπο :

$$R_g = \left(\frac{\sum_i \|r_i\|^2 m_i}{\sum_i m_i} \right)^{\frac{1}{2}}$$

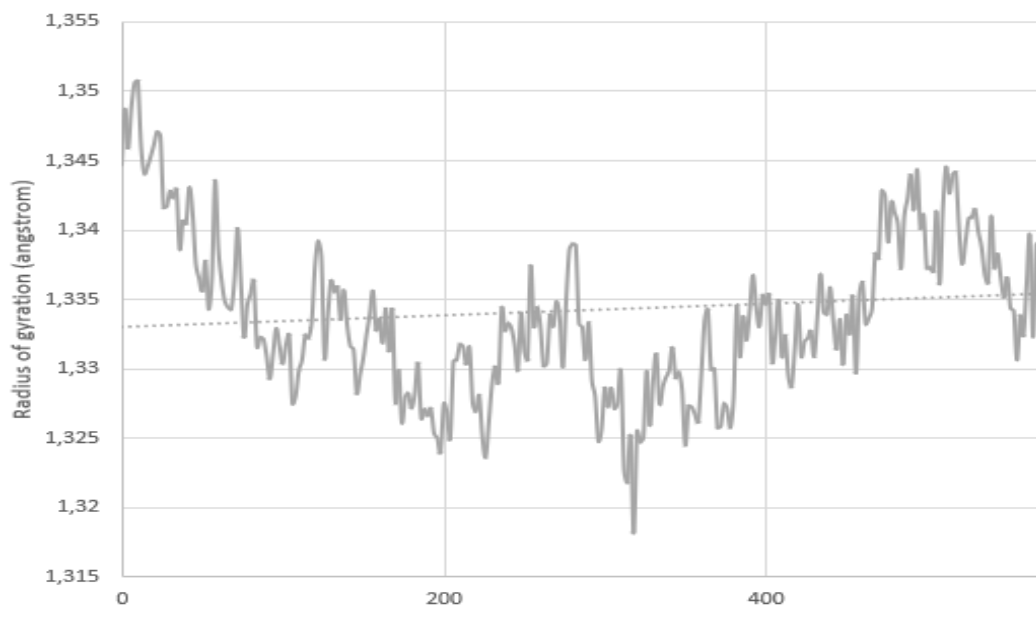
Όπου m_i η μάζα του ατόμου i και r_i η θέση του ατόμου i αναφορικά με το κέντρο μάζας του μορίου. Είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τον χαρακτηρισμό διαλυμάτων πολυμερών και πρωτεϊνών.



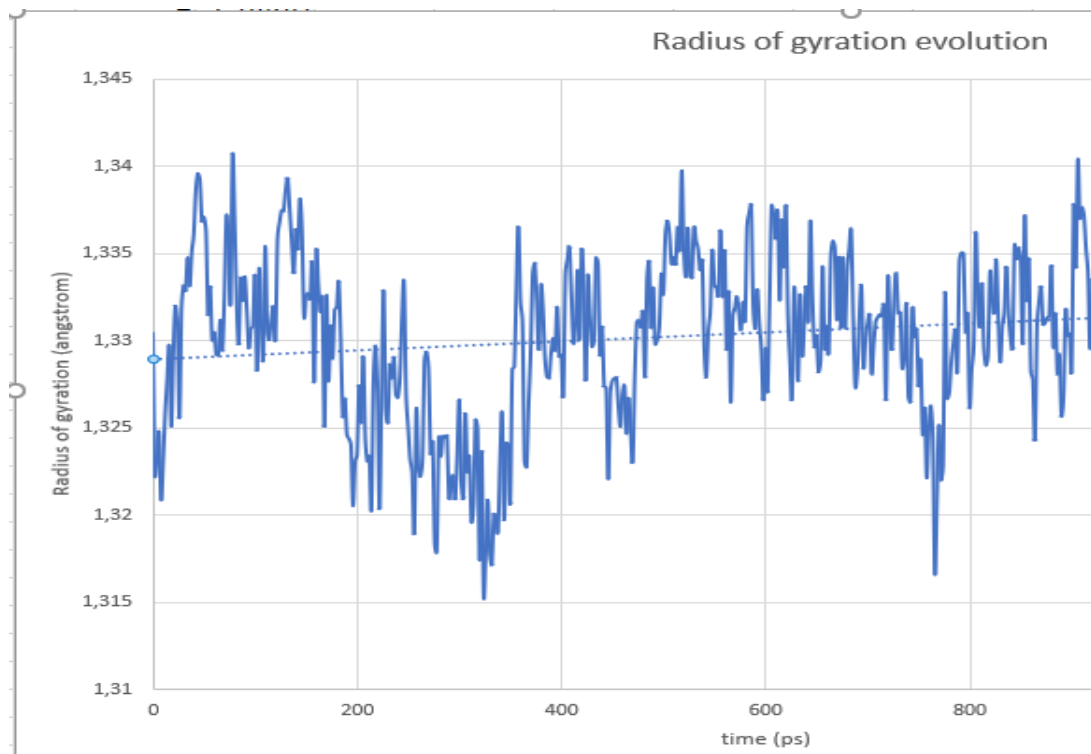
Διάγραμμα 4.7 Α: Διάγραμμα εξέλιξης γυροσκοπικής ακτίνας σε συνάρτηση με το χρόνο για θερμοκρασία 298K.



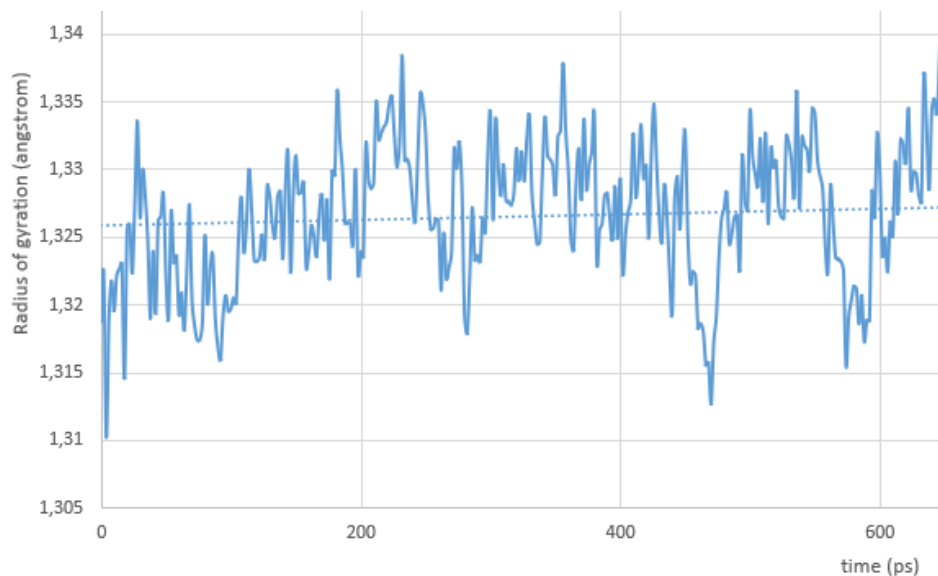
Διάγραμμα 4.7 Β: Διάγραμμα εξέλιξης γυροσκοπικής ακτίνας σε συνάρτηση με το χρόνο για θερμοκρασία 323K.



Διάγραμμα 4.7 Γ: Διάγραμμα εξέλιξης γυροσκοπικής ακτίνας σε συνάρτηση με το χρόνο για θερμοκρασία 343K.



Διάγραμμα 4.7 Δ: Διάγραμμα εξέλιξης γυροσκοπικής ακτίνας σε συνάρτηση με το χρόνο για θερμοκρασία 383K.

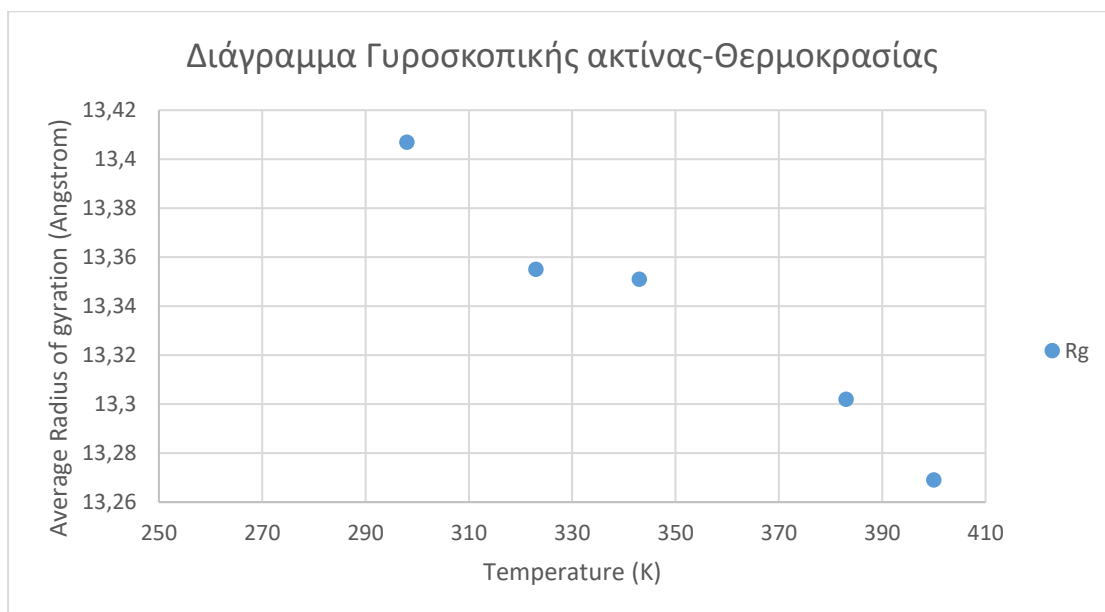


Διάγραμμα 4.7 Ε: Διάγραμμα εξέλιξης γυροσκοπικής ακτίνας σε συνάρτηση με το χρόνο για θερμοκρασία 400K.

Στα διαγράμματα 4.7 παρουσιάζεται η εξέλιξη της γυροσκοπικής ακτίνας του συστήματος μας για κάθε θερμοκρασία. Παρατηρείται ότι η R_g κυμαίνεται γύρω από μια σταθερή τιμή για κάθε θερμοκρασία πράγμα που αποδεικνύει την εξισορρόπηση του συστήματος μας.

Θερμοκρασία	298K	323K	343K	383K	400K
R_g	1.3407 Å	1.3355 Å	1.3351 Å	1.3302 Å	1.3269 Å

Πίνακας 4.2: Πίνακας θερμοκρασιών και μέσης τιμής R_g .



Διάγραμμα 4.8: Διάγραμμα θερμοκρασίας συναρτήσει R_g .

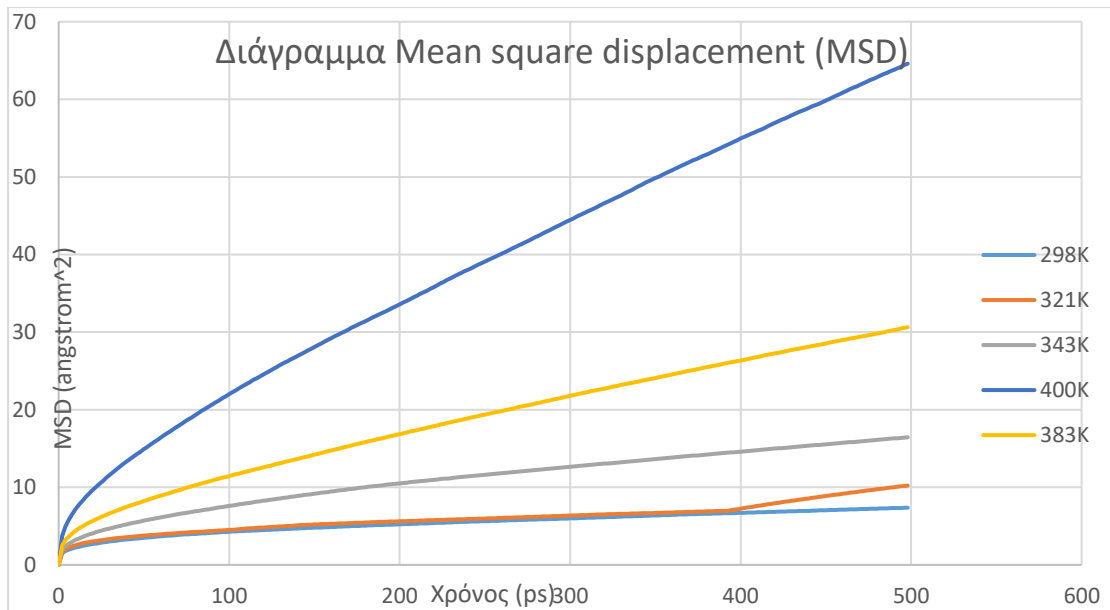
4.4 Δυναμικές ιδιότητες και μέση τετραγωνική μετατόπιση (MSD)

Μέσω των δυναμικών ιδιοτήτων ενός μορίου μπορούμε να αντλήσουμε πληροφορίες για την κινητικότητα των τμημάτων κάθε αλυσίδας μας. Αυτό είναι ένα από τα βασικά πλεονεκτήματα των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής. Για να υπολογιστεί ο συντελεστής αυτοδιάχυσης των συστημάτων θα χρησιμοποιηθεί η εξίσωση του Einstein για τις κινήσεις Brown:

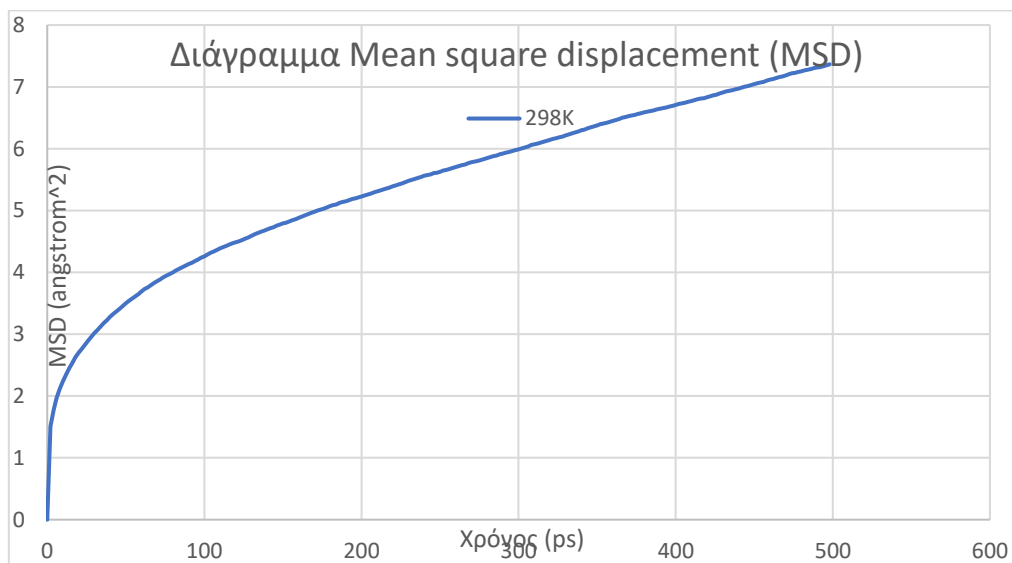
$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \|r_i(t) - r_i(0)\|^2 \rangle_{i \in A} = 6D_A t$$

Με $\langle \|r_i(t) - r_i(0)\|^2 \rangle$ συμβολίζουμε τη μέση τετραγωνική μετατόπιση (MSD) του κέντρου μάζας των τμημάτων των αλυσιδών.

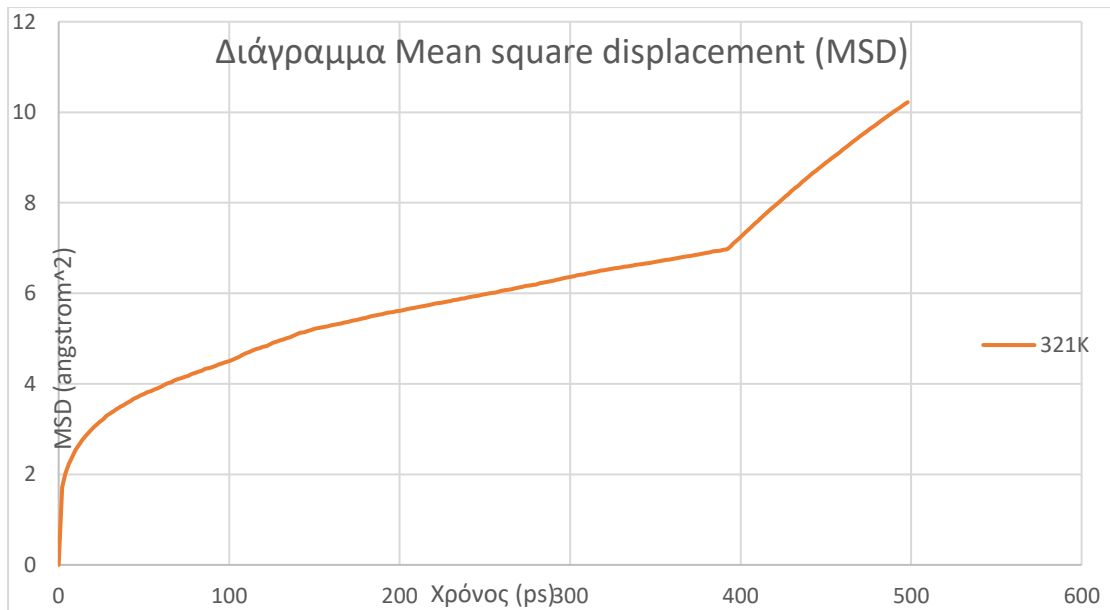
Στα παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται η χρονική εξέλιξη της μέσης τετραγωνικής μετατόπισης των τμημάτων των αλυσίδων σε διάφορες θερμοκρασίες. Από το διάγραμμα 4.9 είναι εμφανής η δραστική επίδραση της θερμοκρασίας στη δυναμική του συστήματος: Καθώς η θερμοκρασία μειώνεται το σύστημα κινείται όλο και πιο αργά δηλ. ο συντελεστής διάχυσης ελαττώνεται. Δυστυχώς, η μικρή χρονική διάρκεια των προσομοιώσεων δε μας επιτρέπει να εξάγουμε με ασφάλεια αριθμητική τιμή για το συντελεστή αυτοδιάχυσης των συστημάτων ιδιαίτερα στις δύο χαμηλότερες θερμοκρασίες.



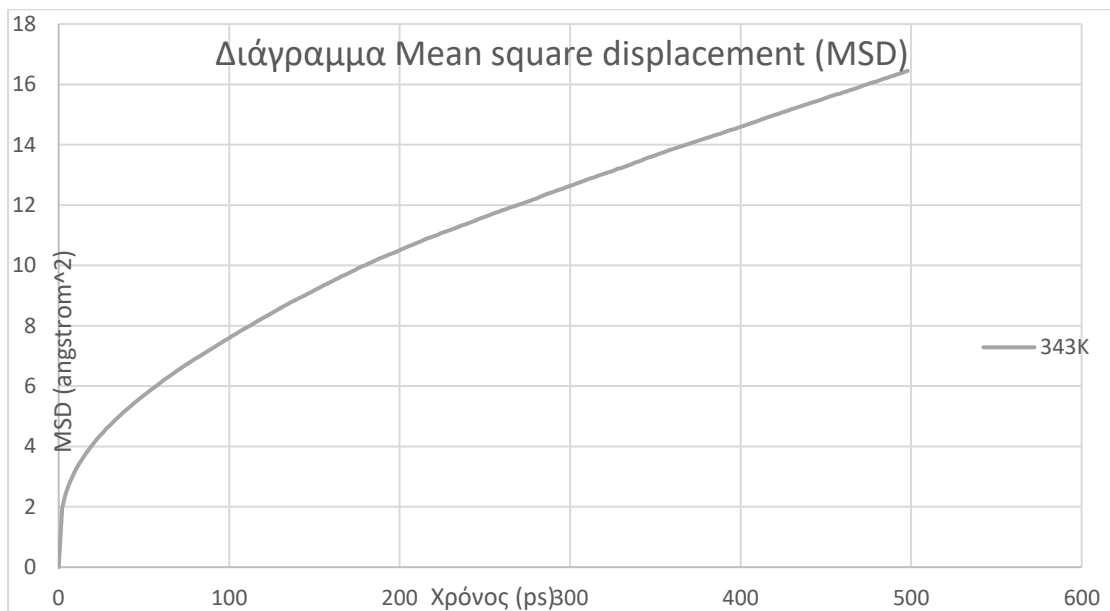
Διάγραμμα 4.9: Συγκεντρωτικό διάγραμμα μέσης τετραγωνικής μετατόπισης Mean square displacement (MSD) των ατόμων της αλυσίδας για κάθε θερμοκρασία.



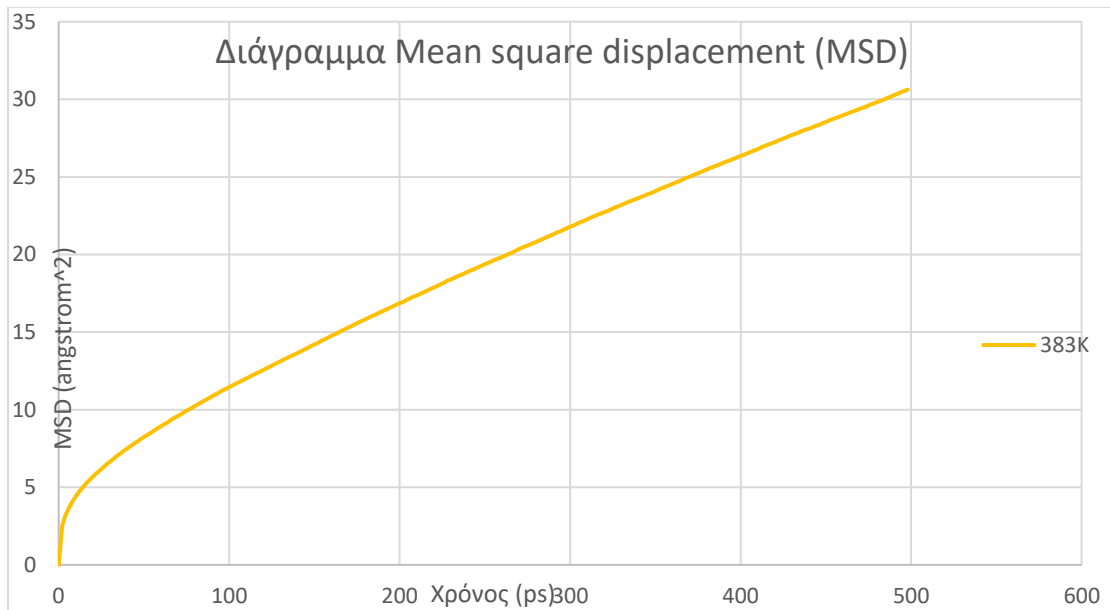
Διάγραμμα 4.9 Α: Χρονική εξέλιξη μέσης τετραγωνικής μετατόπισης Mean square displacement (MSD) των ατόμων της αλυσίδας για θερμοκρασία 298K.



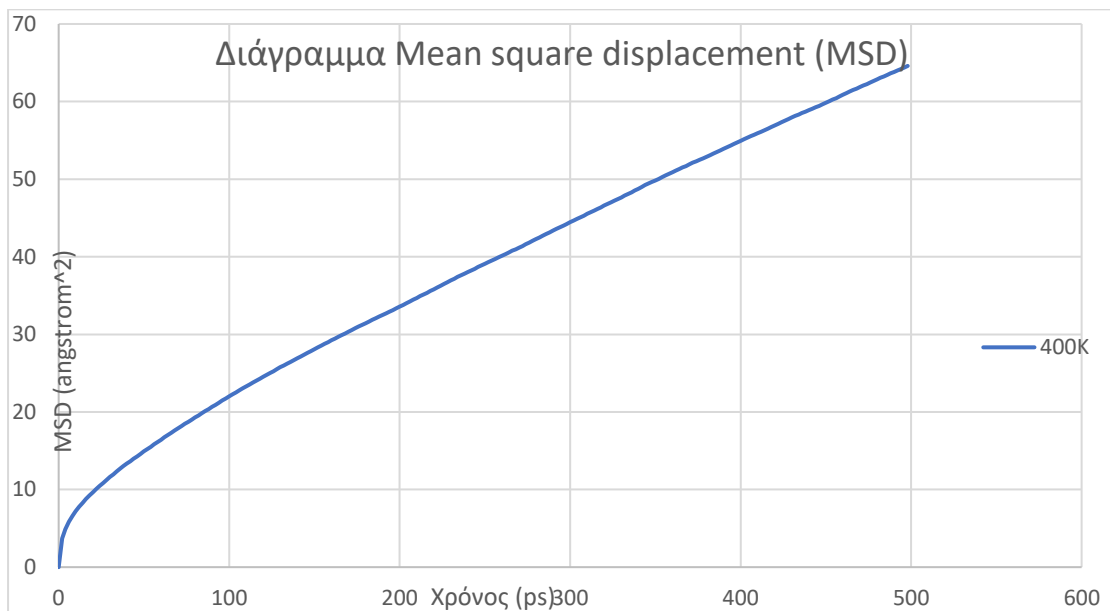
Διάγραμμα 4.9 Β: Χρονική εξέλιξη μέσης τετραγωνικής μετατόπισης Mean square displacement (MSD) των ατόμων της αλυσίδας για θερμοκρασία 323K.



Διάγραμμα 4.9 Γ: Χρονική εξέλιξη μέσης τετραγωνικής μετατόπισης Mean square displacement (MSD) των ατόμων της αλυσίδας για θερμοκρασία 343K.



Διάγραμμα 4.9 Δ: Χρονική εξέλιξη μέσης τετραγωνικής μετατόπισης Mean square displacement (MSD) των ατόμων της αλυσίδας για θερμοκρασία 383K.



Διάγραμμα 4.9 Ε: Χρονική εξέλιξη μέσης τετραγωνικής μετατόπισης Mean square displacement (MSD) των ατόμων της αλυσίδας για θερμοκρασία 400K.

Κεφάλαιο 5°

Σύνοψη αποτελεσμάτων, συμπεράσματα και μελλοντικά σχέδια

5.1 Σύγκριση μέσω πυκνότητας

Παρά το γεγονός ότι η βάση δεδομένων των ιοντικών υγρών θερμοκρασίας δωματίου διευρύνεται ταχύτατα, είναι ελάχιστα τα δεδομένα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για επικύρωση αποτελεσμάτων. Ένα από αυτά είναι η πυκνότητα (Density). Στη συγκεκριμένη πτυχιακή εργασία το μέγεθος της πυκνότητας αποκτήθηκε από παραγωγή 1000ps σε διεργασία NPT όπως περιεγράφηκε στη διαδικασία του κεφαλαίου 4.2 και εμφανίζεται στον πίνακα 4.1

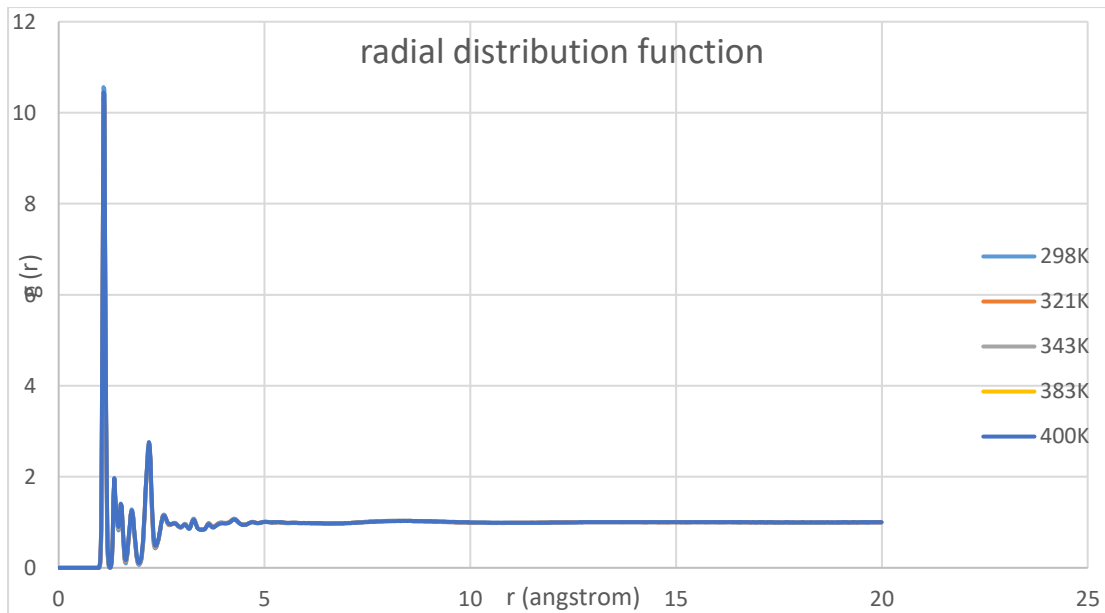
Θερμοκρασία (K)	Προσομοιωμένη πυκνότητα (g/cm ³)
298	0,9795
323	0,9740
343	0,9611
383	0,9408
400	0,9304

Πίνακας 5.1: Προσομοιωμένη πυκνότητα (g/cm³) ανά θερμοκρασία.

Οι τιμές που συνοψίζονται στον παραπάνω πίνακα δείχνουν μια αύξηση της πυκνότητας του συστήματος με μείωση της θερμοκρασίας.

5.2 Σύγκριση μέσω διαγραμμάτων ακτινικής κατανομής

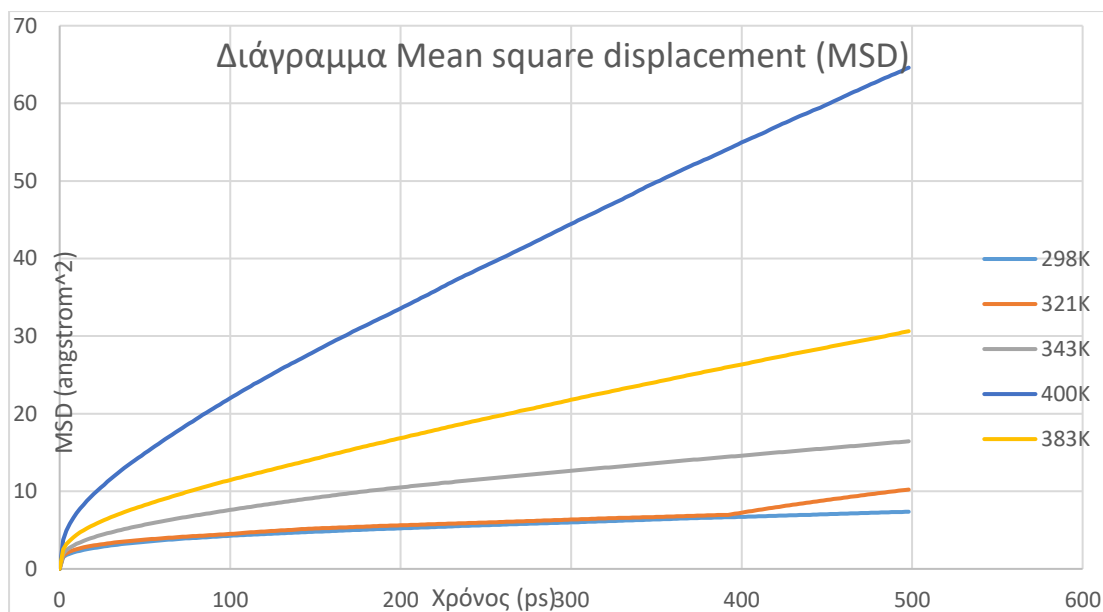
Διαγράμματα της συνάρτησης ακτινικής κατανομής (radial distribution function) είναι χρήσιμα για το χαρακτηρισμό της μικροσκοπικής δομής του ιοντικού υγρού. Αντιπροσωπεύει την από απόσταση εξαρτώμενη, σχετική πιθανότητα παρατήρησης μιας δεδομένης θέσης ή ατόμου σε σχέση με ορισμένες κεντρικές θέσεις ή άτομα.



Διάγραμμα 5.1: Διάγραμμα ακτινικής διανομής ιοντικού υγρού σε 5 θερμοκρασίες.

5.3 Σύγκριση μέσω διαγράμματος μετατόπισης.

Η δυναμική των ιόντων στα ιοντικά υγρά μπορεί επίσης να χαρακτηριστεί μέσω της μέσης τετραγωνικής μετατόπισης (MSD) των διαγραμμάτων της και της διάχυσής της. Η αυτοδιάχυση είναι μια ιδιότητα μορίου και είναι η ευκολότερη μακροσκοπική δυναμική ιδιότητα για υπολογισμό από μια προσομοίωση. Προσδιορίζεται με τον υπολογισμό της κλίσης του διαγράμματος μετατόπισης έναντι του χρόνου για ένα αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα. Σε αντίθεση με τις θερμοδυναμικές ιδιότητες, η αυτοδιάχυση μπορεί να υπολογιστεί μόνο από μια δυναμική προσομοίωση όπως τη μοριακή δυναμική.



Διάγραμμα 5.2: Διάγραμμα μέσης τετραγωνικής μετατόπισης πειράματος μας.

5.4 Συμπεράσματα και μελλοντικά σχέδια.

5.4.1 Συμπεράσματα προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής

Οι προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής αποτελούν ένα από τα χρησιμότερα εργαλεία για τη μελέτη της δομής και των ιδιοτήτων των υλικών. Μέσω αυτών των προσομοιώσεων γεφυρώθηκε το μεγάλο χάσμα μεταξύ θεωρητικών προβλέψεων και πειραματικών μετρήσεων. Έτσι τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων μπορούν χρησιμοποιηθούν για την κατανόηση και επεξήγηση πειραματικών παρατηρήσεων αλλά και για τον έλεγχο των προβλέψεων θεωρητικών μοντέλων.

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία μελετήθηκαν ιοντικά υγρά με βάση το ιμιδαζόλιο μέσω μοριακών προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής χρησιμοποιώντας το υπολογιστικό πρόγραμμα material studio. Το μοντέλο που δημιουργήσαμε συγκρίθηκε με θεωρητικές τιμές. Υπολογίστηκαν πυκνότητες σε διαφορετικές θερμοκρασίες με τις οποίες η διαφορά τους ήταν της τάξης του 2% μεταξύ πειραματικών και προσομοιωμένων τιμών. Επίσης υπολογίστηκαν διαγράμματα συνάρτησης ακτινικής κατανομής για την περιγραφή της δομής των υγρών.

5.4.2 Μελλοντικά σχέδια

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία έγινε μία πρώτη προσπάθεια μελέτης των ιδιοτήτων ιοντικών υγρών με λεπτομερείς προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής. Τα αποτελέσματα μας αποδεικνύουν ότι το λεπτομερές ατομιστικό μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά τις ιδιότητες δομής και διαμόρφωσης των υπό μελέτη συστημάτων και δώσει χρήσιμες πληροφορίες για τη δυναμική και θερμοδυναμική του συμπεριφορά. Ωστόσο, η εξαγωγή έγκυρων συμπερασμάτων απαιτεί την πραγματοποίηση προσομοιώσεων πολύ μεγαλύτερης χρονικής διάρκειας, της τάξης 1μs αλλά και την προσομοίωση συστημάτων ιοντικών υγρών με μεγαλύτερο πλήθος μορίων. Για να είναι αυτό εφικτό απαιτείται η χρήση ισχυρών υπολογιστών και η εκτέλεση παράλληλων προσομοιώσεων. Η επέκταση των προσομοιώσεων για περισσότερα συστήματα με διαφορετικό μήκος αλυσίδων αλλά και σε διαφορετικές θερμοκρασίες μπορεί να οδηγήσει στην εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με την επίδραση του μοριακού βάρους των ιοντικών υγρών αλλά και της θερμοκρασίας στις μακροσκοπικές τους ιδιότητες.

Παραπομπές

- [1]. Naomi Nishimura, Hiroyuki Ohno, "15th anniversary of polymerised ionic liquids", *Polymer*, Volume 55, Issue 16, pp. 3289-3297, (2014)
- [2]. Saeid Yeganegi, Vahid Sokhanvaran & Azim Soltanabadi, "Study of thermodynamic properties of imidazolium-based ionic liquids and investigation of the alkyl chain length effect by molecular dynamics simulation", *Molecular Simulation*, Volume 39, Issue 13, pp. 1070-1078, (2013)
- [3]. T. Welton "Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis". *Chemical Reviews* Volume 99, Issue 8, pp. 2071–2084, (1999).
- [4]. Jason P. Hallett, T. Welton "Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis 2". *Chemical Reviews* Volume 111, Issue 5, pp. 3508–3576, (2011).
- [5]. F. Endres; S. Zein El Abedin "Air and water stable ionic liquids in physical chemistry". *Physical Chemistry Chemical Physics*, Volume 8, Issue 18, pp. 2101–2116, (2006).
- [6]. Freemantle, Michael *An Introduction to Ionic Liquids*. Royal Society of Chemistry, (2009).
- [7]. Zhen Yang, Wubin Pan, "Ionic liquids: Green solvents for nonaqueous biocatalysis", *Enzyme and Microbial Technology*, Volume 37, Issue 1, pp. 19-28, (2005)
- [8]. S. Gabriel, J. Weiner, "Ueber einige Abkömmlinge des Propylamins", *Chemische Berichte*. Volume 21, Issue 2, pp. 2669–2679, (1888).
- [9]. H. L. Chum, V. R. Koch, L. L. Miller, R. A. Osteryoung "Electrochemical scrutiny of organometallic iron complexes and hexamethylbenzene in a room temperature molten salt" *Journal of the American Chemical Society*, Volume 97, Issue 11, pp. 3264–3265, (1975).
- [10]. J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey "Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis", *Inorganic Chemistry*, Volume 21, Issue 3, pp. 1263–1264, (1982).

- [11]. Zhang, Suojiang & Sun, Ning & He, Xuezhong & Lu, Xingmei & Zhang, X.P., "Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation", Journal of Physical and Chemical Reference Data, Volume 35, (2006).
- [12]. Ru-sen, Feng, "Revisiting Characteristics of Ionic Liquids: A Review for Further Application Development", Journal of Environmental Protection, Volume1, pp.95-104. (2010).
- [13]. Walker, Adam J. and Bruce, Neil C., "Cofactor-dependent enzyme catalysis in functionalized ionic solvents", Chemical Communications, Issue 22, pp. 2570-2571, (2004).
- [14]. Freemantle, Michael, "An Introduction to Ionic Liquids", The Royal Society of Chemistry, (2009)
- [15]. S. Sumit, "Molecular Dynamics Simulation of nanocomposites using Biovia Material Studio", Edited by Sumit Sharma, (2019).
- [16]. Ιστοσελίδα της 3DS: <https://www.3ds.com/products-services/biovia/products/molecular-modeling-simulation/biovia-materials-studio>
- [17]. Kotelyanskii, M.; Theodorou, D.N. Simulation Methods for Polymers; Marcel Dekker, Inc.: New York, 2004.
- [18]. Ιστοσελίδα της Merck: <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/chemfiles/ionic-liquids0.html>
- [19]. Ιστοσελίδα της KOEI: https://www.koei-chem.com/en/en_product/ion/antistatic.html
- [20]. Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*; Oxford University Press: Oxford, 1987.
- [21]. Sandip K. Singh, Anthony W. Savoy, Ionic liquids synthesis and applications: An overview, Journal of Molecular Liquids, Volume 297,2020,112038
- [22]. W.G. Hoover, Phys. Rev. A 3, 1985, 1695-1697
- [23]. http://homepage.mac.com/swain/CMC/DDResources/mol_interactions/molecular_interactions.html