ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ N^o 6

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΤΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ ΑΠΟ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

ΣΚΟΠΟΣ

Στην άσκηση αυτή θα υπολογιστούν κάποιες στατικές και δυναμικές/θερμοδυναμικές ποσότητες μοντέλων νερού, αιθανόλης καθώς και διαφόρων διαλυμάτων αιθανόλης-νερού αναλύοντας δεδομένα που έχουν προκύψει από προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής. Συγκεκριμένα θα υπολογιστεί η πυκνότητα, και ο ισόθερμος συντελεστής συμπιεστότητας των δύο καθαρών συστατικών και των διαλυμάτων τους, καθώς και οι συντελεστές διάχυσης των υγρών αυτών τόσο στην καθαρή τους μορφή, όσο και στα διαλύματά τους.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Γενικά για τη μέθοδο της Μοριακής Δυναμικής

Λέγοντας *Μοριακή Δυναμική (ΜΔ)* εννοούμε μια τεχνική προσομοίωσης με υπολογιστή, στην οποία ακολουθείται η χρονική εξέλιξη ενός συστήματος αλληλεπιδρόντων ατόμων, με την αριθμητική επίλυση (υπάρχουν διάφοροι μέθοδοι για να γίνει αυτό[1]) των εξισώσεων κίνησής τους. Στο πλαίσιο της κλασσικής μηχανικής ισχύει

$$\mathbf{F}_i = m_i \ddot{\mathbf{r}}_i \tag{1}$$

για κάθε άτομο i , σε ένα σύστημα N ατόμων. Με m_i συμβολίζεται η μάζα του, ενώ $\mathbf{r}_i$ είναι το διάνυσμα θέσης του i ατόμου και $\mathbf{F}_i$ η δύναμη που ασκείται πάνω του λόγω της αλληλεπίδρασης με τα άλλα άτομα (η διπλή τελεία πάνω από το διάνυσμα θέσης του, συμβολίζει την δεύτερη παράγωγο ως προς το χρόνο, δηλαδή την επιτάχυνση). Όπως συνάγεται από τα παραπάνω, η ΜΔ είναι μια *ντετερμινιστική* τεχνική : δεδομένου ενός συνόλου συντεταγμένων και ταχυτήτων των ατόμων καθώς και του τύπου των αλληλεπιδράσεων μεταξύ τους, η μετέπειτα χρονική εξέλιξη του συστήματος είναι ουσιαστικά προδιαγεγραμμένη. Το μόνο σημείο όπου κάποιος παράγοντας τυχαιότητας υπεισέρχεται σε αυτή τη μέθοδο, είναι στην εκλογή της αρχικής κατανομής ταχυτήτων και θέσεων των ατόμων.

Για τον υπολογισμό οποιασδήποτε ιδιότητας του μελετούμενου συστήματος, αναλύεται μια *τροχιά* που έχει παραχθεί με την παραπάνω μέθοδο. Η τροχιά είναι ένα σύνολο από χρονικά *στιγμιότυπα* του συστήματος, στο καθένα από τα οποία αποθηκεύονται οι συντεταγμένες (ή ακόμα και οι ταχύτητες ή και οι δυνάμεις) για κάθε άτομο. Οποιοσδήποτε υπολογισμός που βασίζεται στην τροχιά, είναι ουσιαστικά στατιστικής φύσης, μιας και λαμβάνονται *χρονικές* μέσες τιμές από τα στιγμιότυπα που περιέχει η τροχιά. Κάθε τέτοια τιμή μπορεί να έχει προέλθει από την *μέση συμπεριφορά* των σωματίων (πχ άτομα, ή μόρια) που απαρτίζουν το σύστημά μας. Για παράδειγμα αν το σύστημα αποτελείται από μόρια ενός αερίου, και θέλουμε να υπολογίσουμε την μέση ταχύτητά τους, μπορούμε να υπολογίσουμε πρώτα την μέση ταχύτητα των μορίων που ανήκουν στο ίδιο στιγμιότυπο (ίδια χρονική στιγμή), και ακολούθως να υπολογίσουμε την μέση τιμή όλων των στιγμιοτύπων της τροχιάς. Ο τρόπος ελέγχου των παραμέτρων (πχ πίεση, θερμοκρασία, αριθμός σωματίων) οι οποίες χαρακτηρίζουν το σύστημα (και από τις οποίες εξαρτάται η συμπεριφορά του), καθορίζουν και την λεγόμενη *στατιστική κατανομή* που ακολουθείται. Για παράδειγμα, αν έχει επιλεχθεί να διατηρείται η θερμοκρασία, ο όγκος και ο αριθμός των σωματίων του συστήματος σταθερά κατά την διάρκεια της προσομοίωσης, τότε ακολουθείται η λεγόμενη *κανονική* κατανομή (NVT). Οι τροχιές που θα αναλυθούν στην παρούσα άσκηση έχουν προκύψει από προσομοιώσεις στην *Ισοβαρή-Ισόθερμη* κατανομή, όπου η θερμοκρασία, η πίεση και ο αριθμός των ατόμων έχουν κρατηθεί σταθερά (NPT).

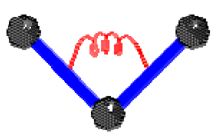
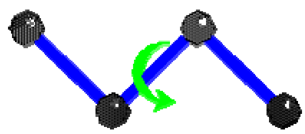
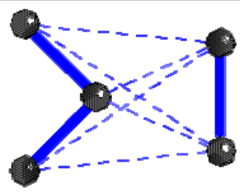
Καθορισμός των παραμέτρων της προσομοίωσης

Η βάση όλων των μεθόδων μοριακής προσομοίωσης είναι ο καθορισμός μιας συνάρτησης δυναμικής ενέργειας U(**r**) (συναντάται και με τον όρο *δυναμικό*), μέσω της οποίας γίνεται ο υπολογισμός της δυναμικής ενέργειας του συστήματος προσομοίωσης, σαν συνάρτηση των συντεταγμένων των ατόμων (έστω N) που το απαρτίζουν. Με **r** συμβολίζεται το διάνυσμα θέσης ενός ατόμου. Η U(**r**) αποτελείται από ένα σύνολο συνεισφορών, καθεμιά από τις οποίες προέρχεται από κάποιο είδος αλληλεπίδρασης μεταξύ των ατόμων. Με γνωστή τη συνάρτηση αυτή, υπολογίζεται η δύναμη που ασκείται σε καθένα από τα άτομα μέσω της σχέσης

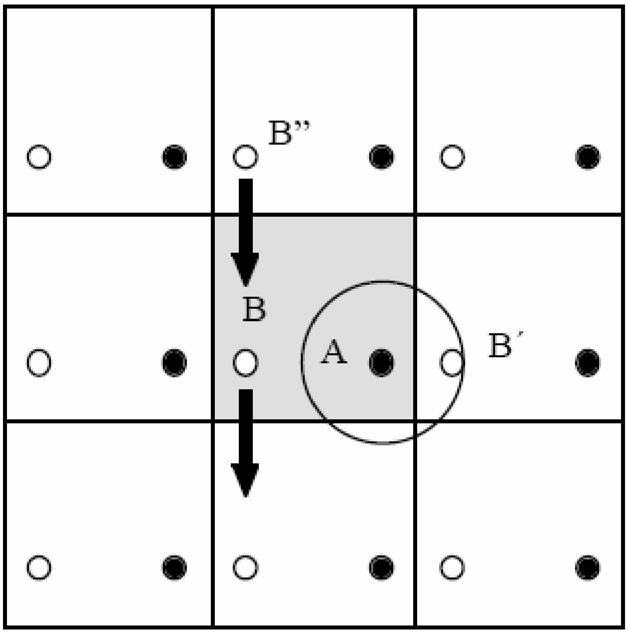
$$\mathbf{F}_{\mathrm{i}} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{\mathrm{i}}} U\left(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots \mathbf{r}_N\right) \qquad (2)$$

(με ∂ συμβολίζεται η μερική παράγωγος). Ο δείκτης i αναφέρεται στο i άτομο του συστήματος, και παίρνει τιμές από 1 έως N (όσα και τα άτομα που υπάρχουν).

Παρακάτω φαίνεται ένας πίνακας από συνήθεις συνεισφορές που λαμβάνονται υπόψη για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων μεταξύ ατόμων που ανήκουν στα μελετούμενα μόρια . Υπάρχουν και άλλες ειδικού τύπου συνεισφορές[2] που μπορεί να ληφθούν υπόψη ανάλογα με το είδος των ατόμων ή μορίων τα οποία απαρτίζουν το εκάστοτε σύστημα, οι οποίες δεν θα αναφερθούν εδώ.

Ενεργειακός όρος	***Ταλάντωση δεσμών***	***Ταλάντωση γωνιών***	***Στρέψη δίεδρων γωνιών***	***Van Der Waals, ηλεκτροστατικές αλλ/σεις***
Σχηματική αναπαράσταση				

Ένα επόμενο βήμα είναι ο καθορισμός των *συνοριακών συνθηκών* του μοντέλου. Ένα υπολογιστικό μοντέλο αποτελείται από έναν πεπερασμένο αριθμό μορίων τα οποία τοποθετούνται σε μια αρχική διαμόρφωση στον τρισδιάστατο χώρο (όταν η προσομοίωση γίνεται στις 3 διαστάσεις). Θα μπορούσε κανείς να θεωρήσει ότι το σύστημα «τελειώνει» στα χωρικά όρια που καταλαμβάνει η αρχική διαμόρφωση. Ένα τέτοιο σύστημα θα ήταν κατάλληλο για την μελέτη ενός απομονωμένου συσσωματώματος από αυτά τα μόρια, δεν θα ήταν όμως κατάλληλο αν για παράδειγμα θα θέλαμε να προσομοιώσουμε ένα ρεαλιστικό ρευστό. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιούμε τις λεγόμενες *περιοδικές συνοριακές συνθήκες*. Με το τέχνασμα αυτό, αν ένα άτομο βρίσκεται σε κάποια θέση **r** μέσα στον αρχικό περιορισμένο όγκο (ένα «κουτί»), θεωρούμε ότι αυτό αντιπροσωπεύει ένα άπειρο σύνολο από άτομα, τα οποία είναι περιοδικές εικόνες του, όπως φαίνεται στο δυσδιάστατο παράδειγμα που ακολουθεί.



Σχηματική αναπαράσταση των συνοριακών συνθηκών στις 2 διαστάσεις. Το άτομο Α αλληλεπιδρά με την κοντινότερη «εικόνα» του ατόμου Β, το Β’, αλλά όχι με το άτομο Β, το οποίο βρίσκεται έξω από μια χαρακτηριστική *ακτίνα αποκοπής* των αλληλεπιδράσεων. Όταν το άτομο Β μετακινείται έξω από το αρχικό κουτί (αυτό με το γκρι φόντο) όπως δείχνει το κάτω βέλος, η περιοδική του εικόνα Β’’ εισέρχεται στο κουτί προσομοίωσης, από το απέναντι κουτί (όπως δείχνει το πάνω βέλος)

Με τη βοήθεια αυτού του δυσδιάστατου παραδείγματος, γίνεται φανερό πώς, ενώ πρακτικά προσομοιώνουμε (λύνουμε τις εξισώσεις κίνησης για) ένα πεπερασμένο σύνολο ατόμων μέσα στο αρχικό κουτί, είναι σαν να προσομοιώνουμε την συμπεριφορά ενός «άπειρου» συστήματος που καταλαμβάνει όλο τον χώρο, και άρα είναι πιο κοντά σε ένα ρεαλιστικό σύστημα. Στο παρακάτω διάγραμμα ροής φαίνεται μια τυπική διαδικασία βημάτων για την παραγωγή μια τροχιάς, εφόσον έχει επιλεχθεί το δυναμικό U και το είδος των συνοριακών συνθηκών.

1. Τοποθέτηση των ατόμων στο «κουτί» της προσομοίωσης

2. Ελαχιστοποίηση της ενέργειας του συστήματος (με βάση το επιλεγμένο δυναμικό U) με κατάλληλες υπολογιστικές τεχνικές.

3. Απόδοση αρχικών ταχυτήτων στα άτομα , συνήθως βάσει μιας κατανομής Maxwell-Boltzmann, θερμοκρασίας ίσης με την επιθυμητή

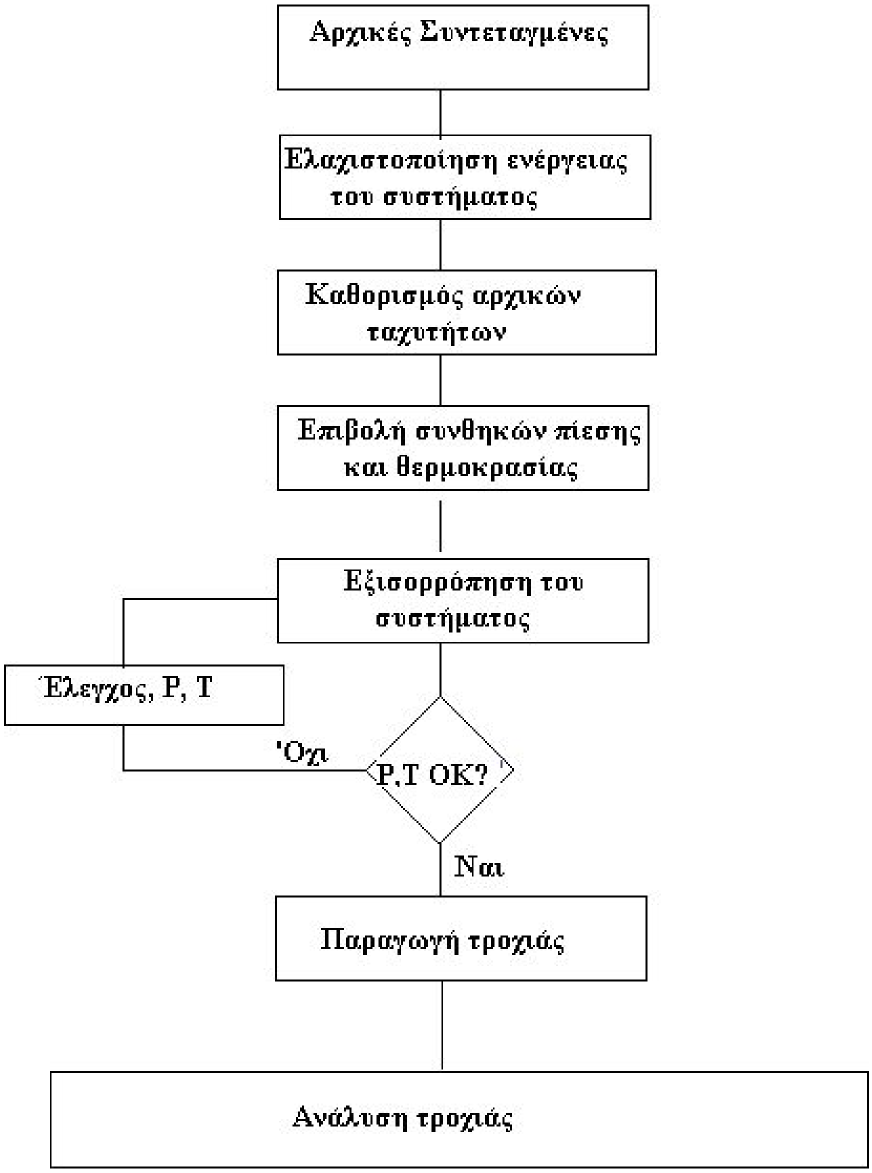
4. Επιβολή της επιθυμητής πίεσης ή/και θερμοκρασίας με κατάλληλες τεχνικές

5. Εξέλιξη του συστήματος για κάποια χρονική περίοδο, ώστε να έρθει όσο το δυνατόν πιο κοντά στην κατάσταση ισορροπίας που αντιστοιχεί στις επιθυμητές συνθήκες όγκου, πίεσης και θερμοκρασίας.

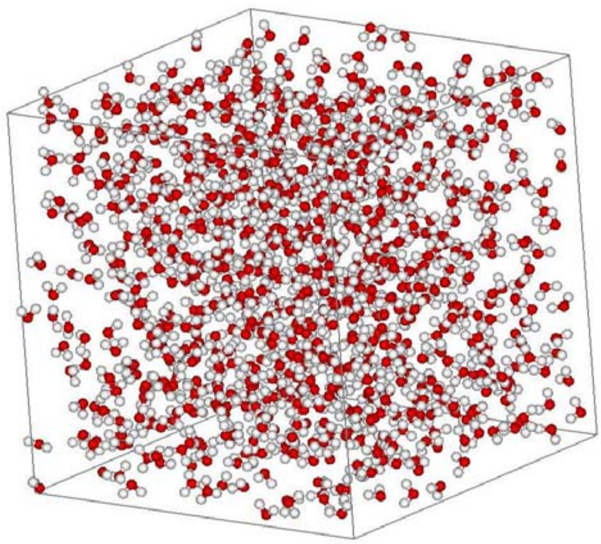
6. Έλεγχος για την επίτευξη των συνθηκών. Σε περίπτωση μη επίτευξης, επιβάλλεται επιπλέον περίοδος εξισορρόπησης.

7. Κατόπιν επίτευξης της ισορροπίας, παραγωγή της τροχιάς

8. Ανάλυση της τροχιάς με σκοπό τον υπολογισμό των ζητουμένων μεγεθών ή ιδιοτήτων .



Στη διπλανή εικόνα φαίνεται ένα μοντέλο νερού μέσα στο κουτί προσομοίωσης, μετά το τέλος του βήματος 6. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα το μοντέλο αποτελείται από 900 μόρια νερού (τα άτομα **O** διακρίνονται με σκούρες σφαίρες, ενώ του **H** με γκρι), έχει εξισορροπηθεί σε θερμοκρασία 20 ^oC και πίεσης 1 atm, ενώ έχει και την αντίστοιχη πυκνότητα του νερού σε αυτή τη θερμοκρασία



Υπολογισμός θερμοδυναμικών ποσοτήτων μέσω διακυμάνσεων

Για να υπολογιστούν θερμοδυναμικές ποσότητες από την ανάλυση τροχιών προσομοίωσης, συχνά γίνεται χρήση εναλλακτικών εκφράσεων αυτών, οι οποίες περιέχουν τις *διακυμάνσεις*[1,3] διαφόρων ποσοτήτων ή παραμέτρων που σχετίζονται με την προσομοίωση. Οι εναλλακτικές αυτές εκφράσεις, εξαρτώνται άμεσα από την κατανομή (πχ κανονική, ισόθερμη-ισοβαρής κλπ) η οποία ακολουθείται κατά την προσομοίωση. Για παράδειγμα, οι θερμοδυναμικοί ορισμοί για την θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο C_v, και του ισόθερμου συντελεστή συμπιεστότητας β_T δίνονται από τις εκφράσεις $C_v=(\partial E/\partial T)_v$ και $\beta_T=-V^{-1}(\partial V/\partial P)_T$. Όταν η προσομοίωση γίνεται στην κανονική (NVT) κατανομή, η C_v μπορεί να υπολογιστεί μέσω της έκφρασης

$$\left\langle \delta E^2 \right\rangle_{NVT} = k_B T^2 C_v \tag{3}$$

όπου με $<\delta E^2>$ συμβολίζεται η *διασπορά* της ολικής ενέργειας E (το άθροισμα της κινητικής και της δυναμικής ενέργειας) του συστήματος, ενώ με k_B συμβολίζεται η σταθερά Boltzmann. Η διασπορά μιας ποσότητας A, ορίζεται ως η μέση τετραγωνική απόκλιση από την μέση της τιμή $<\delta A^2>=<(A-<A>)^2=<A^2>-<A>^2$ (με <> συμβολίζεται η μέση τιμή ενός μεγέθους). Στην περίπτωση της ισοβαρούς-ισόθερμης κατανομής (NPT), ο ισόθερμος συντελεστής συμπιεστότητας μπορεί να υπολογιστεί μέσω της έκφρασης

$$\frac{\left\langle \delta V^2 \right\rangle_{NPT}}{\left\langle V \right\rangle k_B T} = \beta_T \tag{4}$$

όπου V είναι ο όγκος του συστήματος, k_B η σταθερά του Boltzmann, και T η μέση θερμοκρασία σε Kelvin. Στην παραπάνω έκφραση εμφανίζεται η μέση τιμή του όγκου, μια και στην NPT κατανομή ο όγκος δεν κρατείται σταθερός αλλά μπορεί να μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης.

Υπολογισμός συντελεστή διάχυσης

Ένας τρόπος για τον υπολογισμό του συντελεστή διάχυσης ενός ατόμου η μορίου, είναι μέσω της εξίσωσης του Einstein η οποία συνδέει τον συντελεστή διάχυσης (D) με την μέση τετραγωνική μετατόπιση

$$D = \frac{\left\langle |\mathbf{r}(t)-\mathbf{r}(0)|^2 \right\rangle}{6t} \tag{5}$$

(για την ακρίβεια η σχέση αυτή ισχύει στο όριο χρόνων t, πολύ μεγαλύτερων από τον χρόνο που απαιτείται για να μετακινηθεί το μελετούμενο μόριο ή άτομο κατά μια απόσταση συγκρίσιμη με το μέγεθός του). Η τετραγωνική μετατόπιση $|\mathbf{r}(t)-\mathbf{r}(0)|^2$ είναι το τετράγωνο της απόστασης που διανύει το άτομο ή μόριο που μελετάμε, μεταξύ της χρονικής στιγμής 0 και t. Η μέση τιμή αναφέρεται τόσο στο χρόνο, όσο και στο σύνολο των ατόμων ή μορίων του ίδιου είδους.

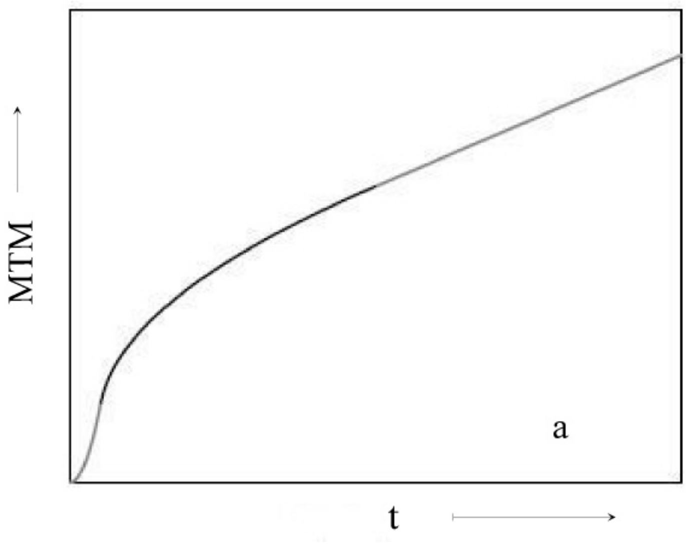
Για παράδειγμα, ας υποθέσουμε ότι το σύστημά μας αποτελείται από ένα μόνο μόριο, του οποίου έχουμε υπολογίσει μια τροχιά από 10 στιγμιότυπα. Μας ζητείται να βρούμε την μέση τετραγωνική μετατόπιση του κέντρου μάζας του μορίου για διάστημα 2 χρονικών βημάτων (ως χρονικό βήμα εδώ εννοείται η χρονική απόσταση μεταξύ 2 διαδοχικών στιγμιοτύπων). Για να βρούμε τη ζητούμενη μέση τιμή, βρίσκουμε όλα εκείνα τα ζευγάρια των στιγμιοτύπων που απέχουν μεταξύ τους 2 βήματα (π.χ το στιγμιότυπο 1 με το 3, το 2 με το 4, το 3 με το 5 κλπ) και υπολογίζουμε την τετραγωνική μετατόπιση του κέντρου μάζας του μορίου μεταξύ των δύο στιγμιοτύπων του κάθε ζευγαριού. Ακολούθως υπολογίζουμε τη μέση τιμή από όλες αυτές τις τετραγωνικές μετατοπίσεις. Στο παράδειγμα αυτό υπολογίσαμε την μέση τετραγωνική απόσταση για t=2 (επειδή η χρονική απόσταση μεταξύ των στιγμοτύπων ήταν 2). Αν τώρα το σύστημα αποτελείται από πολλά μόρια, υπολογίζουμε την μέση τετραγωνική μετατόπιση του κάθε μορίου για t=2 όπως περιγράφηκε παραπάνω (ας την συμβολίσουμε Δ_i , όπου ο δείκτης αναφέρεται στο i μόριο του συστήματός μας) και μετά παίρνουμε την μέση τιμή όλων των Δ_i, δηλ την $\Sigma_{i=1,N}\, \Delta_i/N$. Αυτή η μέση τιμή έχει λοιπόν υπολογιστεί και ως προς το χρόνο, και ως προς τον αριθμό των μορίων. Με τον ίδιο τρόπο μπορεί να υπολογιστεί η μέση τετραγωνική απόσταση, για οποιοδήποτε t, δηλαδή για οποιαδήποτε απόσταση μεταξύ των στιγμιοτύπων της τροχιάς. Γίνεται φανερό ότι όσο πιο μικρό το t, τόσο περισσότερα ζευγάρια στιγμιοτύπων μπορούμε να συμπεριλάβουμε σε ένα τέτοιο υπολογισμό, και συνεπώς τόσο ακριβέστερη στατιστικά θα είναι και η τιμή της τετραγωνικής μετατόπισης που υπολογίζεται.

Αν συμβολίσουμε τη μέση τετραγωνική μετατόπιση (ΜΤΜ) σαν μια συνάρτηση του χρόνου δηλ $F(t)=\langle |\mathbf{r}(t)-\mathbf{r}(0)|^2 \rangle$, τότε η σχέση (5) μπορεί να γραφεί

$$F(t) = 6Dt \qquad (6)$$

που είναι της μορφής y=αx, όπου α=6D.

Στην παρακάτω εικόνα δείχνεται μια τυπική μορφή της ΜΤΜ του κέντρου μάζας ενός μορίου, σαν συνάρτηση του χρόνου t.

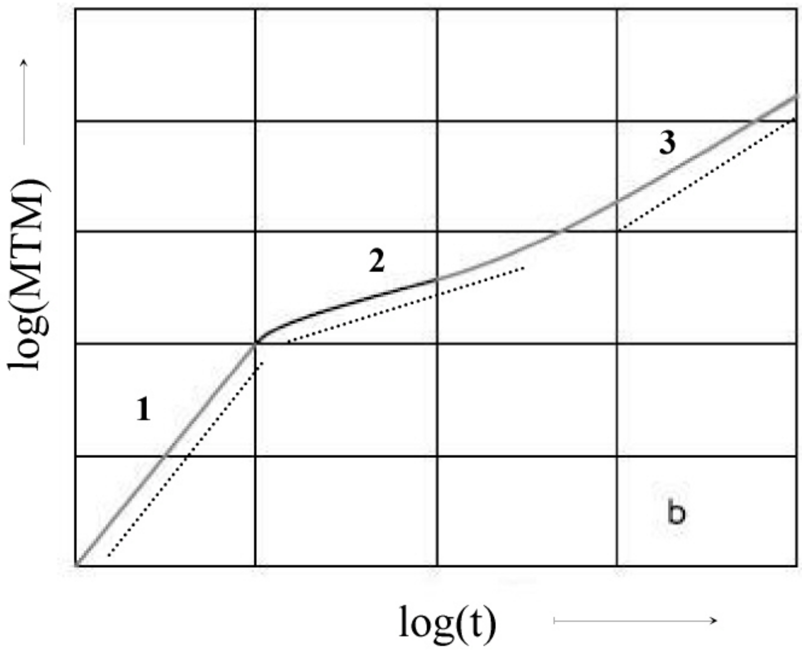


Όπως φαίνεται, η γραμμική εξάρτηση της ΜΤΜ με τον χρόνο, επιτυγχάνεται μόνο για μεγάλες χρονικές κλίμακες. Έτσι αν θέλουμε να υπολογίσουμε τον συντελεστή διάχυσης D, μπορούμε να βρούμε την κλίση της ΜΤΜ στην περιοχή των μεγάλων χρόνων και να διαιρέσουμε με 6 (μια και η κλίση θα ισούται με 6D).

Ένας άλλος τρόπος υπολογισμού του D, είναι να κάνουμε το διάγραμμα της ΜΤΜ με το χρόνο t, αλλά σε λογαριθμική κλίμακα. Από την εξ. (6), λογαριθμίζοντας και τα δύο μέλη της παίρνουμε την εξίσωση

$$\log\left(F(t)\right) = \log(6D) + \log(t) \tag{7}$$

που είναι της μορφής y=αx+β, με y=log(F(t)), x=log(t), α=1 και β=log(6D). Ο υπολογισμός του D γίνεται μέσω της διατομής β της παραπάνω εξίσωσης. Το πλεονέκτημα αυτού του διαγράμματος, είναι ότι μπορούμε εύκολα να διακρίνουμε την περιοχή των «μεγάλων χρόνων» στην οποία πρέπει να στηριχθεί ο υπολογισμός του D, μια και σε αυτήν την περιοχή η κλίση της εξίσωσης (7) πρέπει να ισούται με 1. Παρακάτω απεικονίζεται το προηγούμενο διάγραμμα σε λογαριθμικούς άξονες



Η απόσταση μεταξύ των γραμμών, τόσο στον x όσο και στον y άξονα είναι ίση με 1. Όπως φαίνεται μπορούν εύκολα να διακριθούν περιοχές χρόνων που διαφέρουν μεταξύ τους σημαντικά ως προς τις κλίσεις (σημειώνονται με διακεκομμένες γραμμές). Στο συγκεκριμένο διάγραμμα η συμπεριφορά της ΜΤΜ μπορεί να χωριστεί σε 3 περιοχές. Στην πρώτη περιοχή (περιοχή **1**, πολύ μικρών χρόνων), η κλίση της ευθείας είναι ίση με 2, δηλ. η ΜΤΜ είναι ανάλογη του t^2 , ή αλλιώς η μετατόπιση (τετραγωνική ρίζα της ΜΤΜ) είναι ανάλογη του χρόνου. Αυτή η σχέση θυμίζει κίνηση σώματος με σταθερή ταχύτητα, και συναντάται στη βιβλιογραφία ως περιοχή «*ελεύθερης πτήσης*». Στη δεύτερη περιοχή (περιοχή **2**, ενδιάμεσοι χρόνοι) η κλίση είναι μικρότερη από την μονάδα. Η περιοχή αυτή συνήθως χαρακτηρίζεται ως περιοχή «*ανώμαλης διάχυσης*». Στην τρίτη περιοχή (περιοχή **3**, όριο μεγάλων χρόνων) η κλίση ισούται με 1. Είναι η περιοχή στην οποία ισχύουν οι εξισώσεις (5)-(7) και συχνά αναφέρεται ως «*υδροδυναμικό όριο*».

Η εξάρτηση αυτή της ΜΤΜ από τον χρόνο, μπορεί να προβλεφθεί βάσει θεωρητικών μοντέλων[4] με τα οποία γίνεται η περιγραφή των χαρακτηριστικών της διάχυσης σε διάφορες χρονικές κλίμακες. Γενικά μιλώντας η συμπεριφορά της ΜΤΜ σαν συνάρτηση του χρόνου εξαρτάται από το σύστημα που μελετάμε (πχ ένα καθαρό υγρό, ένα πολυμερές, μείγματα αυτών, κλπ).

ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Χαρακτηριστικά των προς μελέτη συστημάτων

Στην παρούσα άσκηση, θα αναλυθούν τροχιές μοντέλων αιθανόλης, νερού καθώς και μιγμάτων τους, οι οποίες έχουν παραχθεί στην Ισοβαρή-Ισόθερμη κατανομή σε θερμοκρασία 293 K και πίεση 1 atm. Παρακάτω, όλες οι τιμές που αφορούν μήκος είναι σε Å (οι όγκοι σε $Å^3$), ο χρόνος είναι σε ps, και η θερμοκρασία σε K. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα χαρακτηριστικά των μελετηθέντων συστημάτων

Ονομασία μοντέλου	**Αρ. μορίων νερού**	**Αρ. μορίων αιθανόλης**
Νερό (water)	900	0
Αιθανόλη (ethanol)	0	400
S1	346	86
S2	259	173
S3	173	259
S4	86	346

Για καθένα από τα παραπάνω μοντέλα έχουν παραχθεί δύο τύπων αρχεία, το **HISTORY** και το **STATIS,** τα οποία βρίσκονται σε φάκελο (*directory*) με όνομα αντίστοιχο της ονομασίας του κάθε μοντέλου (ενδέχεται σε κάποια από τα μοντέλα να υπάρχουν περισσότερα του ενός αρχεία HISTORY, αριθμημένα με ένα αύξοντα αριθμό στο τέλος, πχ HISTORY1, HISTORY2 κλπ) . Τα αρχεία HISTORY είναι τα αρχεία της τροχιάς στα οποία έχουν αποθηκευτεί τα στιγμιότυπα της εξέλιξης του συστήματος. Η αποθηκευμένη τροχιά καλύπτει χρονικό διάστημα μερικών εκατοντάδων ps. Η απόσταση μεταξύ των στιγμιοτύπων που έχουν σωθεί στα αρχεία της τροχιάς θα σας δοθεί από τον διδάσκοντα. Το αρχεία HISTORY έχουν αποθηκευτεί σε *δυαδική μορφή (binary)*. Αυτό σημαίνει ότι δεν είναι δυνατό να δείτε τα περιεχόμενά τους ανοίγοντάς τα με κάποιον επεξεργαστή κειμένου (πχ word, notepad κλπ). Η πρόσβαση στα δεδομένα που περιέχουν μπορεί να γίνει μόνο με ειδικά για τον σκοπό αυτό κατασκευασμένο πρόγραμμα. Η αποθήκευση του αρχείου της τροχιάς σε τέτοια μορφή γίνεται για λόγους οικονομίας χώρου στο σκληρό δίσκο, μια και η δυαδική μορφή αποθήκευσης, απαιτεί πολύ μικρότερο χώρο σε σύγκριση με την απλή μορφή

(ASCII), στην οποία οι χαρακτήρες (γράμματα, αριθμοί ή άλλα σύμβολα) μπορούν να εμφανιστούν στην οθόνη με τη συνήθη μορφή τους. Το αρχείο STATIS αντίθετα, έχει αποθηκευτεί με την ASCII μορφή έτσι ώστε να είναι άμεσα δυνατή η ανάγνωσή του. Επεξηγήσεις για το τρόπο με τον οποίο θα γίνεται η πρόσβαση στα δεδομένα του κάθε αρχείου, θα σας δοθούν από τον διδάσκοντα.

Λεπτομέρειες για τους υπολογισμούς

Αναλύοντας τις τροχιές, θα υπολογιστούν οι εξής ποσότητες για καθένα από τα συστήματα: α) η μέση πυκνότητα, β) ο ισόθερμος συντελεστής συμπιεστότητας και γ) ο συντελεστής διάχυσης των μορίων νερού και αιθανόλης. Επίσης θα προσδιοριστεί η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο κάθε σύστημα, ως ο μέσος όρος των τιμών από τα στιγμιότυπα της αντίστοιχης τροχιάς. Το υπολογιστικό σφάλμα για καθένα από τα παραπάνω ζητούμενα, θα προσδιοριστεί από την αντίστοιχη *τυπική απόκλιση* η οποία δίνεται από τον τύπο :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} \left(\langle x \rangle - x_i \right)^2}{N-1}} \tag{8}$$

όπου x το εξεταζόμενο μέγεθος, για το οποίο έχουμε N τιμές. Με <x> συμβολίζεται η μέση τιμή του.

Η ανάλυση της τροχιάς θα γίνει με την εκτέλεση κατάλληλων προγραμμάτων, τα οποία θα δέχονται σαν είσοδο κάποια αρχεία με πληροφορίες για το προς ανάλυση μοντέλο, αλλά και αρχεία που έχουν παραχθεί από την μοριακή προσομοίωση, όπως τα αρχεία HISTORY και STATIS που αναφέρθηκαν παραπάνω. Η ανάλυση θα αρχίσει από τα μοντέλα των καθαρών συστατικών, και θα συνεχιστεί με αυτά των μοντέλων των διαλυμάτων. Θα σας παρασχεθούν λεπτομερείς οδηγίες για το πού βρίσκονται τα απαραίτητα αρχεία για κάθε μοντέλο, αλλά και για τον τρόπο χρησιμοποίησης των προγραμμάτων ανάλυσης. Η διαδικασία με την οποία θα γίνουν οι υπολογισμοί, χωρίζεται σε δύο μέρη.

Στο πρώτο μέρος, σαν αποτέλεσμα της ανάλυσης μιας τροχιάς θα παραχθεί ένα αρχείο το οποίο θα περιέχει την θερμοκρασία και τον όγκο του συστήματος για ένα αριθμό στιγμιοτύπων της τροχιάς. Από τα δεδομένα αυτά, να υπολογιστεί κατά πρώτο λόγο η μέση θερμοκρασία στην οποία έγινε η προσομοίωση για κάθε μοντέλο, καθώς και η μέση πυκνότητα. Ως στατιστικό σφάλμα, να υπολογιστεί η τυπική απόκλιση από την μέση τιμή (από τη σχέση 8). Κατά δεύτερο λόγο, να υπολογιστεί ο ισόθερμος συντελεστής συμπιεστότητας από την μεταβολή του όγκου του συστήματος μέσω της σχέσης (4). Θα σας δοθούν βιβλιογραφικές τιμές για όλα τα προς μελέτη μοντέλα ώστε να γίνει σύγκριση (να υπολογιστεί το σχετικό σφάλμα). Να γίνουν τα διάγραμματα του συντελεστή συμπιεστότητας και της πυκνότητας των διαλυμάτων συναρτήσει του μοριακού κλάσματος της αιθανόλης σε κάθε διάλυμα, στο οποίο θα φαίνονται και τα αντίστοιχα βιβλιογραφικά δεδομένα. Να σχολιαστεί η παρατηρούμενη συμπεριφορά.

Στο δεύτερο μέρος της ανάλυσης, θα παραχθούν αρχεία που θα περιέχουν την ΜΤΜ του κέντρου μάζας των μορίων νερού και αιθανόλης, αλλά και αυτήν των ατόμων από τα οποία απαρτίζεται το κάθε μόριο. Με τη χρήση του κατάλληλου λογισμικού (του οποίου θα γίνει περιγραφή χρήσης) να παρασταθεί γραφικά η ΜΤΜ των κέντρων μάζας νερού και αιθανόλης συναρτήσει του χρόνου, με σκοπό τον υπολογισμό του συντελεστή διάχυσης D των δύο μορίων, τόσο στα μοντέλα όπου βρίσκονται στην καθαρή τους μορφή, όσο και στα διαλύματα. Ο υπολογισμός αυτός θα γίνει μέσω της κλίσης της ευθείας F(t) (σχέση (6)) στο όριο των μεγάλων χρόνων όπως περιγράφηκε παραπάνω. Για τον καλύτερο προσδιορισμό της περιοχής των μεγάλων χρόνων, να παρασταθεί στην οθόνη του υπολογιστή το διάγραμμα σε λογαριθμική μορφή, και να βρεθεί από ποιά χρονική στιγμή και πέρα η κλίση της καμπύλης προσεγγίζει την μονάδα. Οι τιμές της ΜΤΜ συναρτήσει του χρόνου στο προσδιορισθέν χρονικό διάστημα, θα «διαβαστούν» απευθείας από τα αντίστοιχα διαγράμματα κάνοντας χρήση κατάλληλων εργαλείων του λογισμικού. Πώς συγκρίνεται η συμπεριφορά των μορίων του νερού σε σχέση με αυτά της αιθανόλης; Ακολούθως να συμπεριληφθούν στο ίδιο διάγραμμα στην οθόνη του υπολογιστή και οι ΜΤΜ των ατόμων που απαρτίζουν τα μόρια. Να σχολιαστεί η συμπεριφορά της ΜΤΜ ατόμων με διαφορετικό μοριακό βάρος, σε σχέση με την ΜΤΜ του κέντρου μάζας του μορίου που ανήκουν. Οι υπολογισθέντες συντελεστές διάχυσης να συγκριθούν με τα βιβλιογραφικά δεδομένα (υπολογισμός σχετικών σφαλμάτων) που θα σας δοθούν. Να γίνει διάγραμμα του συντελεστή διάχυσης των μορίων νερού και αιθανόλης συναρτήσει του μοριακού κλάσματος των διαλυμάτων σε αιθανόλη (να συμπεριληφθούν και τα καθαρά συστατικά). Στο ίδιο διάγραμμα να τοποθετηθούν και τα βιβλιογραφικά σημεία.

Εάν υπάρχει χρόνος, μπορείτε να δημιουργήσετε μια μικρή ταινία (animation) της εξέλιξης κάποιου από τα συστήματα που μελετήσατε. Θα σας δοθεί η ευκαιρία να δείτε «ζωντανά» την κίνηση των μορίων ή κάποιων επιλεγμένων ατόμων συναρτήσει του χρόνου. Όσοι από σας επιθυμείτε, μπορείτε να κρατάτε μαζί σας μια δισκέτα για την αντιγραφή όλων των αρχείων της ανάλυσης. Περιγραφή της εκτέλεσης της άσκησης βρίσκεται στην ιστοσελίδα *http://users.auth.gr/~kkaratas/lab6/*

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. M. P. Allen and D.J. Tildesley " Computer Simulation of Liquids", Clarendon Press, Oxford, 1986 (Βιβλιοθήκη Χημικών Μηχανικών και Φυσικού, QC154.2.A43)
2. Daan Frenkel and Berend Smith "Undertsanding Molecular Simulation : from algorithms to applications", Academic Press, 2002 (Βιβλιοθήκη Φυσικού και Χημ. Μηχανικών QD461.F86)
3. F. Muller-Plathe, *Molecular Simulation*, 1996, Vol. 18, p. 133
4. F. Muller-Plathe, "Permeation of Polymers: a computational approach" Habilitationsschrift 1993. (Μπορείτε να το κατεβάσετε από την σύνδεση http://citeseer.nj.nec.com/464345.html)