



**ΜΑΘΗΜΑ - ΧΙ**  
**ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΑΣΚΗΣΗ**  
**ΑΣΚΗΣΗ Υ1 - e-(αβ)ΧΗΜΕΙΑ και ΜΟΡΙΑΚΕΣ**  
**ΠΡΟΣΩΜΟΙΩΣΕΙΣ**

**Σταύρος Κ. Φαράντος**

Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, και  
Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ, Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας, Ηράκλειο, Κρήτη  
<http://tccc.lesl.forth.gr/education/local.html>

**ΗΡΑΚΛΕΙΟ - ΚΡΗΤΗ 2018**

## Διαφορές Ελεύθερης Ενέργειας

Σκοπός της άσκησης είναι η κατανόηση

- 1 Πως με Μοριακές Προσομοιώσεις υπολογίζουμε διαφορές Ελεύθερης Ενέργειας κατά την ενυδάτωση ιόντων
- 2 Στατιστική Θερμοδυναμική, Μοριακή Δυναμική, και Θερμοδυναμική Θεωρία Διαταραχών (ΘΘΔ)
- 3 Χρήση λογισμικού *TINKER*
- 4 Χρήση λογισμικού *VMD*
- 5 Κατανόηση μερικών βασικών εννοιών της Φυσικοχημείας

(1) <http://dasher.wustl.edu/tinker/>

(2) <http://www.ks.uiuc.edu/Development/Download/download.cgi?PackageName=VMD>

(3) [http://en.wikipedia.org/wiki/Molecular\\_dynamics](http://en.wikipedia.org/wiki/Molecular_dynamics)

(4) <http://tccc.iesl.forth.gr/education/local/Labs-PC-II/VisualCompChem.pdf>

(5) <https://web.stanford.edu/class/cs279/lectures/lecture4.pdf>

*“for the development of multiscale models for complex chemical systems”*



## 2013 Chemistry Prize



**Arieh Warshel**  
1940  
University of  
Southern California



**Martin Karplus**  
1930  
Harvard University



**Michael Levitt**  
1947  
Stanford University

Στην υπολογιστική άσκηση "e-(αλ)ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΜΟΡΙΑΚΕΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ" ο φοιτητής θα εκπαιδευθεί σε δύο δημοφιλή ανοικτής πρόσβασης πακέτα: **TINKER** (<http://dasher.wustl.edu/>) για εφαρμογές Μοριακής Μηχανικής και Μοριακής Δυναμικής και στο πακέτο μοριακών γραφικών **VMD (Visual Molecular Dynamics)** (<http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>). Το **TINKER**<sup>1</sup>, που χαριτολογώντας θα το αποκαλούμε στα Ελληνικά "**Μάστορα**", είναι απλό στη δομή και χρήση του, και αυτό το κάνει ελκυστικό στη διδασκαλία, αλλά και στον προγραμματισμό, γεγονός που δικαιολογεί τη συχνή χρήση αυτού του πακέτου στην ανάπτυξη νέων κωδίκων. Ο "Μάστορας" διαθέτει ένα μεγάλο αριθμό εργαλείων (αλγορίθμων) για την κατασκευή και ανάλυση μοριακών δυναμικών (μοριακών ενεργειακών επιφανειών).

Από την άλλη μεριά, το **VMD** είναι ένα λειτουργικό πακέτο γραφικών με εντυπωσιακά αποτελέσματα στην απεικόνιση μεγάλων βιομορίων, τροχιών μοριακής δυναμικής και τη γραφική ανάλυσή τους, και ισο-επιφανειών διαφόρων ειδών πυκνότητας. Είναι σημαντικό να τονίσουμε ότι αυτά που θα μάθει ο φοιτητής σε αυτή την άσκηση είναι ένα πολύ μικρό μέρος των δυνατοτήτων των δύο λογισμικών. Θα μπορούσαμε να πούμε ότι είναι απλώς το *Hors d'oeuvre* για να ανοίξει την όρεξη στο σπουδαστή, που μετά από αυτή την ενθάρρυνση, μόνος του πλέον θα μπορεί να διερευνήσει άλλες λειτουργίες των πακέτων αυτών. Τα λογισμικά αυτά θα είναι χρήσιμα στο φοιτητή και σε άλλα μαθήματα κατά την παραμονή του στο πανεπιστήμιο και όχι μόνο.

---

<sup>1</sup> Τα λεξικά μεταφράζουν τη λέξη tinker ως γανωματής ή μηχανικός μάστορας. Το δεύτερο αποδίδει καλύτερα αυτό που κάνουμε εδώ με τα μόρια.

## ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ - 1

Εάν επιλέξουμε μια κανονική Συλλογή για το σύστημα μας τότε η πιθανότητα το μόριο να βρίσκεται στη μικροκατάσταση  $\nu$  δίνεται από το γνωστό τύπο του Boltzmann

$$p_{\nu} = \frac{e^{-U(x_i, y_i, z_i)/k_B T}}{Z}, \quad (1)$$

όπου  $k_B$  η σταθερά Boltzmann, και  $Z$  είναι η **συνάρτηση επιμερισμού** που κανονικοποιεί την κατανομή πιθανοτήτων. Επομένως, η συνάρτηση επιμερισμού υπολογίζεται από την εξίσωση<sup>2</sup>

$$Z = \int \exp \left[ -\frac{1}{k_B T} U(x_i, y_i, z_i) \right] dx_1 dy_1 dz_1 \cdots dx_N dy_N dz_N. \quad (2)$$

$U$  είναι η συνάρτηση δυναμικού που περιγράφει όλες τις αλληλεπιδράσεις των ατόμων που απαρτίζουν το μόριο αλλά και τις αλληλεπιδράσεις των μορίων μεταξύ τους. Για συντομία θεωρούμε ότι τα  $(x_i, y_i, z_i)$  στην  $U$  αναπαριστούν τις συντεταγμένες όλων των ατόμων  $N$ , δηλαδή θα έπρεπε να αναφέρουμε ως ανεξάρτητες μεταβλητές του δυναμικού,  $U$ , όλα τα  $(x_i, y_i, z_i, i = 1, \dots, N)$ . Το γινόμενο των διαφορικών το γράφουμε συνοπτικά ως  $\prod_{i=1}^N dx_i dy_i dz_i$ . Εάν σκεφθείτε ότι, έχουμε περίπου  $N_A$  άτομα η συνάρτηση δυναμικού,  $U$ , έχει έναν "τεράστιο" αριθμό ανεξάρτητων μεταβλητών και ο υπολογισμός της υπερβαίνει κατά πολύ τις δυνατότητες που θα παρείχαν όλοι οι υπολογιστές του πλανήτη.

<sup>2</sup> Ακριβέστερα, αυτό αναφέρεται ως το **ολοκλήρωμα των διαμορφώσεων**. Η συνάρτηση επιμερισμού περιλαμβάνει και τον παράγοντα που προέρχεται από την Κινητική Ενέργεια της Χαμιλτωνιανής. Επειδή όμως παίρνουμε διαφορές της Ελεύθερης Ενέργειας, η συνεισφορά της Κινητικής Ενέργειας αναιρείται, και για αυτό συχνά, παρακάμπτοντας τη μαθηματική αυστηρότητα, ταυτίζουμε τη συνάρτηση επιμερισμού με το ολοκλήρωμα των διαμορφώσεων.



## ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ - 2

Η Ελεύθερη Ενέργεια Helmholtz δίνεται από την εξίσωση

$$A(T, V, N) = -k_B T \ln Z, \quad (3)$$

Η Εξίσωση (3) είναι σημαντική γιατί συνδέει μια μακροσκοπική ποσότητα (αριστερό σκέλος της εξίσωσης) με μια ποσότητα που υπολογίζεται από τις μικροκαταστάσεις (συνάρτηση επιμερισμού). Μόνο για πολύ απλά μοντέλα έχουμε αναλυτικές εκφράσεις της συνάρτησης επιμερισμού. Επομένως, πόσο χρήσιμη είναι αυτή η εξίσωση όταν δηλώνουμε αδυναμία να την υπολογίσουμε; Τώρα θα δούμε πως οι ερευνητές επιλύουν τέτοια προβλήματα.

Όπως πολύ συχνά συμβαίνει είναι ευκολότερο να υπολογίσουμε διαφορές μιας ποσότητας παρά την απόλυτη τιμή της. Για τον υπολογισμό της διαφορά της Ελεύθερης Ενέργειας,  $\Delta A$ , μεταξύ δύο συστημάτων  $A$  και  $B$  κατασκευάζουμε έναν αριθμό **υβριδικών συστημάτων** εισάγοντας μια ή περισσότερες παραμέτρους  $\lambda$  για να περιγράψουμε τα δυναμικά τους

$$\begin{aligned} U_\lambda(x_i, y_i, z_i) &= (1 - \lambda)U_A(x_i, y_i, z_i) + \lambda U_B(x_i, y_i, z_i), \\ &= U_A + \lambda(U_B - U_A), \end{aligned} \quad (4)$$

δηλαδή για  $\lambda = 0$  έχουμε το σύστημα  $A$  και για  $\lambda = 1$  το σύστημα  $B$ . Οι ενδιάμεσες τιμές του  $\lambda$  αντιστοιχούν σε υβριδικά συστήματα, κάτι μεταξύ του  $A$  και του  $B$ , με τα δυναμικά  $U_\lambda$ . Με άλλα λόγια επιστρέφουμε στην **Αλλημεία** μια και αυτά τα συστήματα δεν έχουν φυσική ύπαρξη.



## ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ - 3

Η διαφορά μεταξύ αρχικής και τελικής Ελευθères Ενέρειας μπορεί να γραφεί ως άθροισμα πεπερασμένων διαφορών ως προς  $\lambda$ .

$$\Delta A = \sum_{\lambda} \Delta A_{\lambda} = \sum_{\lambda=0}^{1-\delta\lambda} (A_{\lambda+\delta\lambda} - A_{\lambda}) \quad (5)$$

Το άθροισμα ως προς  $\lambda$  περιλαμβάνει την τιμή  $\lambda_{min} = 0$  που αντιστοιχεί στο αρχικό σύστημα και την τιμή  $\lambda_{max} = 1 - \delta\lambda$  στο τελικό. Γνωρίζοντας ότι

$$Z_{\lambda+\delta\lambda}(T, V, N) = \int \exp \left[ -\frac{1}{k_B T} U_{\lambda+\delta\lambda}(x_i, y_i, z_i) \right] \prod_i^N dx_i dy_i dz_i, \quad (6)$$

με

$$\begin{aligned} U_{\lambda+\delta\lambda} &= U_{\lambda} + (U_{\lambda+\delta\lambda} - U_{\lambda}) \\ &= U_{\lambda} + \Delta U_{\lambda} \end{aligned} \quad (7)$$

και

$$\Delta A_{\lambda} = -k_B T (\ln Z_{\lambda+\delta\lambda} - \ln Z_{\lambda}) = -k_B T \ln \left( \frac{Z_{\lambda+\delta\lambda}}{Z_{\lambda}} \right), \quad (8)$$

συμπεραίνουμε ότι

**ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ - 4**

$$\begin{aligned}
 \Delta A_\lambda &= -k_B T \ln \left[ \frac{\int e^{-U_\lambda/k_B T} e^{-(U_\lambda + \delta\lambda - U_\lambda)/k_B T} \Pi_i^N dx_i dy_i dz_i}{Z_\lambda} \right] \\
 &= -k_B T \ln \left[ \int \left( \frac{e^{-U_\lambda/k_B T}}{Z_\lambda} \right) e^{-(U_\lambda + \delta\lambda - U_\lambda)/k_B T} \Pi_i^N dx_i dy_i dz_i \right] \\
 &= -k_B T \ln \left[ \int p_\nu^\lambda \left( e^{-(U_\lambda + \delta\lambda - U_\lambda)/k_B T} \right) \Pi_i^N dx_i dy_i dz_i \right]
 \end{aligned}
 \tag{9}$$

Η πιθανότητα  $p_\nu^\lambda = \exp(-U_\lambda/k_B T)/Z_\lambda$  αναφέρεται στο υβριδικό σύστημα  $\lambda$ .

Άρα, το ολοκλήρωμα (9) υπολογίζει τη μέση τιμή του όρου,  $e^{-(\Delta U_\lambda)/k_B T}$ , ως προ το σύνολο των διαμορφώσεων του υβριδικού συστήματος που περιγράφεται με τη διαταραχή  $\Delta U_\lambda$ .

Με άλλα λόγια

$$\Delta A_\lambda = -k_B T \ln \left[ \left\langle e^{-(U_\lambda + \delta\lambda - U_\lambda)/k_B T} \right\rangle_\lambda \right],
 \tag{10}$$





## ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ - 5

Για παράδειγμα, με  $\delta\lambda = 0.5$  έχουμε

$$\begin{aligned}\Delta A &= \Delta A_0 + \Delta A_{0.5} = (A_{0.5} - A_0) + (A_1 - A_{0.5}) \\ &= -(A_0 - A_{0.5}) + (A_1 - A_{0.5}).\end{aligned}\tag{11}$$

Ειδικά για αυτή την περίπτωση χρειαζόμαστε μόνο μία κανονική Συλλογή μικροκαταστάσεων, αυτή του υβριδικού συστήματος με  $\lambda = 0.5$ <sup>3</sup>

---

<sup>3</sup>Μπορούμε να παρομοιάσουμε τη Θερμοδυναμική μέθοδο διαταραχών σαν τη σκάλα που χρησιμοποιούμε για να ανέβουμε από το ισόγειο ( $\lambda = 0$ ) σε διαμέρισμα του πρώτου ορόφου ( $\lambda = 1$ ). Είναι ευκολότερο να παρεμβάλλουμε μερικά μικρά σκαλοπάτια από το να προσπαθούμε να φτάσουμε με μια προσπάθεια στον πρώτο όροφο.



## ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ - 6

Στις αριθμητικές εφαρμογές αντικαθιστούμε τα ολοκληρώματα με αθροίσματα της ποσότητας  $e^{-(U_{\lambda+\delta\lambda} - U_{\lambda})/k_B T}$ , όπου απαιτείται ο υπολογισμός της δυναμικής ενέργειας γειτονικών υβριδικών συστημάτων,  $(U_{\lambda+\delta\lambda} - U_{\lambda})$ , σε διαμορφώσεις που επιλέγονται με πιθανότητα  $p_{\nu}^{\lambda}$ . Αυτό το επιτυγχάνουμε με μεθόδους Monte Carlo ή Μοριακής Δυναμικής ή Στοχαστικής Δυναμικής. Στη δικιά μας περίπτωση χρησιμοποιούμε το λογισμικό πακέτο [TINKER](#), το οποίο μπορεί και παράγει διάφορες στατιστικές Συλλογές.

Υπάρχουν ακόμη μερικά τρικς που πρέπει να εφεύρουμε πριν φτάσουμε στο τελικό αποτέλεσμα.

- 1 Πως για παράδειγμα αποθηκεύουμε ένα μακροσκοπικό σύστημα με τόσο μεγάλο αριθμό μορίων στη μνήμη του Η/Υ;
  - 2 Τι στην πραγματικότητα σημαίνει η παράμετρος  $\lambda$  και πως φτιάχνουμε τα υβριδικά συστήματα ;
- Οι απαντήσεις θα δωθούν στις επόμενες διαφάνειες.

## Μοριακή Μηχανική - 1

Με τον όρο **Μοριακή Μηχανική** ουσιαστικά εννοούμε την κατασκευή μοριακών δυναμικών ή επί το επιστημονικότερο **Δυναμικές Ενεργειακές (Υπερ)Επιφάνειες** και τον εντοπισμό των ακροτάτων τους, δηλαδή ελάχιστα, σάγματα, και μέγιστα.

Για μικρά σχετικά μόρια (μέχρι 100 άτομα περίπου) υπολογισμοί από πρώτες αρχές (ab initio) με κβαντοχημικές μεθόδους είναι εφικτοί, αλλά για μεγάλα μόρια όπως τα βιομόρια τα εμπειρικά δυναμικά είναι και δημοφιλή και έχουν πλέον αρκετή αξιοπιστία. Τα εμπειρικά δυναμικά περιγράφονται με αναλυτικές συναρτήσεις και μεταβλητές τις συντεταγμένες σθένους του μορίου, δηλαδή μήκη δεσμών, γωνίες χημικών δεσμών και στρέψεως. Συνήθως περιλαμβάνουν δύο μέρη, ένα που περιγράφει τις αλληλεπιδράσεις των ατόμων που συνδέονται με χημικούς δεσμούς, και ένα άλλο που περιγράφει τις αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας. Για παράδειγμα ένα σύνηθες εμπειρικό δυναμικό είναι το παρακάτω.

$$V(\vec{R}) = V_{\text{intra}}(\vec{R}) + V_{\text{inter}}(\vec{R}) \quad (12)$$

$(\vec{R})$  συμβολίζει το σύνολο των Καρτεσιανών συντεταγμένων όλων των ατόμων του συστήματος που μελετάμε ως προς ένα σταθερό στο χώρο σύστημα συντεταγμένων  $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ .



## Μοριακή Μηχανική - 2

$$\begin{aligned}
 V_{\text{intra}}(\vec{R}) = & \sum_{\text{bonds}} D_b [\exp(-2\alpha_b \Delta r) - 2 \exp(-\alpha_b \Delta r)] + \\
 & \sum_{\text{angles}} K_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \text{h.o.t.} + \\
 & \sum_{\text{torsions}} K_\chi [1 + \cos(n\chi - \sigma)]
 \end{aligned} \tag{13}$$

Τα  $\Delta r = r - r_0$ , περιγράφουν τις μετατοπίσεις των χημικών δεσμών  $r$  από τις τιμές ισορροπίας τους ( $r_0$ ),  $\theta$  είναι οι γωνίες δεσμών και  $\chi$  οι δίδεδρες γωνίες.  $n$  είναι ένας ακέραιος αριθμός που περιγράφει τη συμμετρία της δίδεδρης γωνίας και  $\sigma$  μια αρχική φάση.



## Μοριακή Μηχανική - 3

$$V_{\text{LennardJones}}(\vec{R}) = \sum_{\text{non-bonding}} \epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (14)$$

όπου  $r_{ij}$  είναι η απόσταση των ατόμων  $i$  και  $j$  που συνδέονται με αλληλεπιδράσεις van der Waals,  $\epsilon_{ij}$  η ενέργεια του ελαχίστου και  $\sigma_{ij}$  η απόσταση στην οποία το δυναμικό έχει το ελάχιστο.

$$V_{\text{Coulomb}}(\vec{R}) = \sum_{\text{non-bonding}} \frac{q_i q_j}{\epsilon_D r_{ij}} + m.e. \quad (15)$$

$(q_i, q_j)$  συμβολίζουν τα ηλεκτρικά φορτία των ατόμων  $i$  και  $j$  και  $\epsilon_D$  η διηλεκτρική σταθερά. Το  $m.e.$  σημαίνει άλλες αλληλεπιδράσεις πολυπόλων που μπορούν συμπεριληφθούν στο δυναμικό.

## Μοριακή Δυναμική

Έχοντας κατασκευάσει ένα αξιόπιστο δυναμικό για το μόριο σας μπορείτε να ολοκληρώσετε τις εξισώσεις του Newton και να βρείτε πως κινούνται τα άτομα στο χρόνο.

$$\vec{F}_i = - \frac{\partial V(\vec{R})}{\partial \vec{R}_i} = m_i \frac{d^2 \vec{R}_i}{dt^2}, \quad i = 1, \dots, N \quad (16)$$

$\vec{F}_i$  είναι η συνισταμένη δύναμη στο άτομο  $i$  και  $m_i$  η μάζα του.

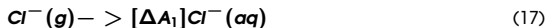
Για την επίλυση των διαφορικών εξισώσεων δεύτερης τάξης χρειαζόμαστε αρχικές συνθήκες για τις θέσεις των ατόμων και τις ταχύτητές τους. Άρα, ένας υπολογισμός Μοριακής Δυναμικής περιλαμβάνει:

- 1 Τον ορισμό των ποσοτήτων που περιγράφουν την κατάσταση ισορροπίας του συστήματος, π.χ. ενέργεια, όγκος, θερμοκρασία, αριθμός ατόμων (μορίων) κλπ. Αυτό το επιτυγχάνετε επιλέγοντας την επιθυμητή στατιστική Συλλογή.
- 2 Τις αρχικές συντεταγμένες του συστήματος ως προς ένα σταθερό στο χώρο Καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων. Δίνουμε την ακριβή θέση των ατόμων, ιόντων, μορίων, κλπ.
- 3 Τις αρχικές ταχύτητες των δομικών σωματιδίων. Αυτές προκύπτουν από την αρχική θερμοκρασία του συστήματος. Για κάθε βαθμό ελευθερίας η κινητική ενέργεια σύμφωνα με το νόμο της ισοκατανομής είναι  $(1/2)k_B T$  ( $k_B$  είναι η σταθερά του Boltzmann). Το κάθε άτομο έχει τρεις βαθμούς ελευθερίας (τρεις κινητικούς), άρα ενέργεια  $(3/2)k_B T$ . Αν θεωρήσουμε ότι αυτή η ενέργεια είναι μόνο κινητική (το μόριο βρίσκεται στη θέση ισορροπίας του), τότε για την ταχύτητα του κάθε ατόμου θα έχουμε:  $u_i = (3k_B T / m_i)^{1/2}$ , όπου  $m_i$  η μάζα του ατόμου  $i$ .
- 4 Το "βήμα-χρόνου" που θα χρησιμοποιήσουμε στην ολοκλήρωση. Το βήμα χρόνου πρέπει να επιλέγεται αρκετά μικρό ώστε να αποφεύγονται λάθη διακριτοποίησης (δηλαδή, παίρνουμε βήματα μικρότερα από τους χρόνους που αντιστοιχούν στις μεγαλύτερες συχνότητες δόνησης του συστήματος). Το τυπικό βήμα χρόνου που χρησιμοποιείται στις Μοριακές Προσομοιώσεις είναι της τάξης του 1 femtosecond (fs).



## Θερμοδυναμικοί Κύκλοι - 1

Θέλουμε να υπολογίσουμε τη Σχετική Ελεύθερη Ενέργεια ( $\Delta(\Delta A)$ ) κατά την επιδιαιτύωση ιόντων Βρωμίου και Χλωρίου σε νερό.



Με άλλα λόγια αναζητούμε την ποσότητα

$$\Delta(\Delta A) = \Delta A_2 - \Delta A_1. \quad (19)$$

Αναμένουμε τα  $\Delta A_1$  και  $\Delta A_2$  να είναι σχετικά μεγάλες ποσότητες και η διαφορά τους μικρή, και επομένως η αξιοπιστία ενός υπολογισμού στα πλαίσια της Θερμοδυναμικής θεωρίας διαταραχών μικρή. Επειδή όμως, η Ελεύθερη Ενέργεια είναι καταστατική συνάρτηση μπορούμε να διαλέξουμε μια άλλη πορεία για τον υπολογισμό της  $\Delta(\Delta A)$ . Για παράδειγμα, από το θερμοδυναμικό κύκλο του Σχήματος (1) έχουμε

$$\Delta A_1 + \Delta A_4 = \Delta A_3 + \Delta A_2, \quad (20)$$

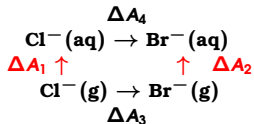
ή

$$\Delta(\Delta A) = \Delta A_2 - \Delta A_1 = \Delta A_4 - \Delta A_3. \quad (21)$$



## Θερμοδυναμικοί Κύκλοι - 2

**Σχήμα:** Θερμοδυναμικός κύκλος για την ενυδάτωση ιόντων Χλωρίου και Βρωμίου.



Οι αντιδράσεις  $\Delta A_3$  και  $\Delta A_4$  περιγράφουν τη μεταστοιχείωση των ιόντων  $\text{Cl}^-$  σε ιόντα  $\text{Br}^-$ , κάτι που μόνο Αλημεία θυμίζει. Εισάγοντας τη νέα πορεία ( $\Delta A_3 \rightarrow \Delta A_2$ ) δικαιολογείται να υποθέσουμε  $\Delta A_3 = 0$ , επειδή αναμένουμε ότι, τα φυσικά φαινόμενα που θα συνεισφέρανε σε μια τιμή του  $\Delta A_3$  διαφορετική του μηδενός να υπάρχουν και στην υδατική φάση. Τα φαινόμενα αυτά τα αγνοούμε και στις δύο φάσεις. Επομένως, υπολογίζουμε μόνο το  $\Delta A_4$  εφαρμόζοντας την Εξίσωση (10).





## Θερμοδυναμική θεωρία διαταραχών για την εκτίμηση του $\Delta A_4 - 1$

Για την εκτίμηση του ολοκληρώματος στην Εξίσωση (10) πρέπει να έχουμε το σύνολο των μικροκαταστάσεων που φτιάχνει μια κανονική Συλλογή. Θα μπορούσαμε να συλλέξουμε τέτοιες μικροκαταστάσεις κάνοντας μια μοριακή προσομοίωση ενός ιόντος χλωρίου που κινείται μέσα σε μόρια νερού (δηλαδή να πάρουμε το  $\delta\lambda = 1$ ) ή ακόμη να αντιστρέψουμε τα όρια της ολοκλήρωσης στην Εξίσωση (10) και η προσομοίωση να γίνει με ένα ιόν βρωμίου σε νερό. Καταλαβαίνουμε όμως ότι, μια ενδιάμεση κατάσταση θα ήταν προτιμότερη στην προσέγγιση του ολοκληρώματος.

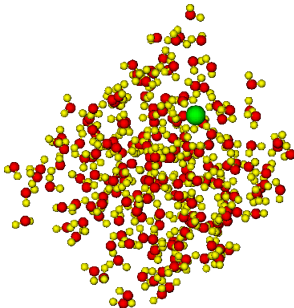
Για το σκοπό αυτό χρειαζόμαστε ένα φανταστικό στοιχείο (Αλχημεία) που θα έχει ιδιότητες ίσες με τη μέση τιμή των ιδιοτήτων των δύο ιόντων. Για παράδειγμα, γνωρίζουμε ότι το μοριακό βάρος του  $\text{Cl}^-$  είναι 35,453 amu και του  $\text{Br}^-$  είναι 79,904 amu, άρα του φανταστικού στοιχείου  $\text{X}^-$  θα είναι 57,678 amu. Επίσης υποθέτουμε ότι, ενδιάμεσες τιμές θα έχουν και οι παράμετροι που ορίζουν τα δυναμικά αλληλεπίδρασης van der Waals του ιόντος  $\text{X}^-$  σύμφωνα με την Εξίσωση 4.

Τέλος, στο ερώτημα που έχουμε θέσει σε προηγούμενη παράγραφο, πως περιγράφουμε ένα μακροσκοπικό σύστημα με τον H/Y, η απάντηση δίνεται με το να υποθέσουμε **περιοδικές συνοριακές συνθήκες στο σύστημα.**

## Θερμοδυναμική θεωρία διαταραχών για την εκτίμηση του $\Delta A_4$ - 2

Στο συγκεκριμένο παράδειγμα, το σύστημά μας θα περιέχει ένα μόνο ιόν και 214 μόρια νερού, που καταλαμβάνουν τον όγκο ενός κύβου με διαστάσεις 18,6216 Å (Σχήμα (2)). Η περιοδικότητα εξασφαλίζεται με το να υποθέσουμε ότι, κάθε φορά που ένα μόριο εξέρχεται του κύβου καθώς κινείται στο χρόνο, θεωρούμε ότι επανέρχεται σε αυτόν από την αντίθετη έδρα. Με άλλα λόγια, υποθέτουμε ότι υπάρχουν επαναλαμβανόμενοι κύβοι, που επεκτείνονται στο άπειρο, ως προς κάθε έδρα του. Η μοριακή προσομοίωση γίνεται για συγκεκριμένη θερμοκρασία (300 K) και ικανοποιώντας τις συνθήκες μιας κανονικής ή ισόθερμης - ισοβαρής κατανομής.

**Σχήμα:** Το μοντέλο επιδιαλύτωσης των ιόντων ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{X}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) σε 214 μόρια νερού.





## Θερμοδυναμική θεωρία διαταραχών για την εκτίμηση του $\Delta A_4$ - 3

Οι υπολογισμοί θα γίνουν με τη βοήθεια του "Μάστορα" (TINKER) εκτελώντας τα παρακάτω προγράμματα. Επεξήγηση των προγραμμάτων και των δεδομένων τους γίνεται στο Κεφάλαιο TINKER.

**Αρχείο anion.com:** Υπολογισμός της στατιστικής Συλλογής

`cp anion.dyn0 anion.dyn`

`dynamic anion 1000 2.0 0.1 2 300.0`

και

**Αρχείο alchemy.com:** Υπολογισμός διαφορών Ελεύθερης Ενέργειας

`alchemy < anion.dat`

`rm anion.dyn anion.0*`

Άσκηση - 1 : <http://tccc.iesl.forth.gr/education/local/Labs-PC-II/VisualCompChem.pdf>

## Παράδειγμα

### 1 Γνωριμία με το πρόγραμμα **VMD**

Ακολουθήστε τα βήματα που περιγράφονται στο Κεφάλαιο VMD και χρησιμοποιήστε τα παραδείγματα με τα απαιτούμενα εισερχόμενα αρχεία αποθηκευμένα στον κατάλογο αρχείων **vmd-tutorial-files**. Μπορείτε να χρησιμοποιήσετε και δικά σας μόρια.

### 2 Γνωριμία με το πρόγραμμα **TINKER**

Ακολουθήστε τα βήματα που περιγράφονται στο Κεφάλαιο TINKER και χρησιμοποιήστε τα παραδείγματα με τα απαιτούμενα εισερχόμενα αρχεία και τις εντολές εκτέλεσης αποθηκευμένα στον κατάλογο αρχείων **tinker-tutorial-files**. Μπορείτε να χρησιμοποιήσετε και παραδείγματα από το πακέτο του **TINKER**.

### 3 Υπολογισμοί και Σύνταξη της Αναφοράς

Η κύρια άσκηση περιλαμβάνει τον υπολογισμό διαφορών Ελεύθερης Ενέργειας κατά την επιδιалύτωση ιόντων κλωρίου και βρωμίου σε νερό εκτελώντας τα αρχεία του **TINKER**, **dynamic** και **alchemy**. Εκτελέσιμα αρχεία με εντολές WINDOWS (MacOX) και δεδομένα, βρίσκονται στον κατάλογο αρχείων **tinker-tutorial-files**.

Η άσκηση βασίζεται στο άρθρο των Terry P. Lybrand, Indira Ghosh, and J. Andrew McCammon, το οποίο συνιστούμε να διαβαστεί σε συνδυασμό με την εκτέλεση της άσκησης. Στο άρθρο αυτό γίνεται αναφορά σε πειραματικές μετρήσεις, τις οποίες ο φοιτητής μπορεί να συγκρίνει με τους υπολογισμούς του.

Άσκηση - 2 : <http://tccc.iesl.forth.gr/education/local/Labs-PC-II/VisualCompChem.pdf>

Προτεινόμενες ασκήσεις :

- 1 Υπολογισμός μιας κατάστασης ισορροπίας και δημιουργία του αρχείου επανεκκίνησης της δυναμικής του συστήματος, **anion.dyn**.
- 2 Εξέταση της σύγκλησης των αποτελεσμάτων μεταβάλλοντας τον αριθμό βημάτων στην ολοκλήρωση της τροχιάς.
- 3 Εξέταση της σύγκλησης των αποτελεσμάτων μεταβάλλοντας το βήμα στο χρόνο.
- 4 Εξέταση της σύγκλησης των αποτελεσμάτων μεταβάλλοντας τον ολικό χρόνο ολοκλήρωσης.
- 5 Υπολογισμοί σε διαφορετικές θερμοκρασίες (π.χ. από 200 K μέχρι 400 K).
- 6 Υπολογισμοί με άλλες τιμές του  $\delta\lambda$  (π.χ. 0.25 ή 1.0).
- 7 Σύστημα με μεγαλύτερο αριθμό μορίων νερού.
- 8 Με το **VMD** να δείτε τις τροχιές και να εκτυπώσετε στιγμιότυπα της αρεσκειάς σας κατά το πρότυπο που δείχνεται στο Σχήμα (2).

Συντάσσεται αναφορά με τα αποτελέσματα των υπολογισμών, η οποία περιλαμβάνει:

- 1 τη βασική θεωρία και περιγραφή των μεθόδων υπολογισμού,
- 2 γραφικές παραστάσεις από τη χρονική εξέλιξη του συστήματος,
- 3 ανάλυση και γραφική αναπαράσταση των αποτελεσμάτων ως προς τη σύγκληση, θερμοκρασία ή άλλες παραμέτρους,
- 4 σύγκριση των υπολογισμένων μεταβολών Ελευθέρης Ενέργειας με πειραματικές μετρήσεις.