



Univerzitet u Beogradu
Fizički fakultet

Simulacije strukturnih, termodinamičkih i mehaničkih
karakteristika mešavine jonske tečnosti i vode metodom
molekularne dinamike: primer $[bmim]^+ [PF_6]^-$ jonske tečnosti

Mentori
Prof. dr Sunčica Elezović-Hadžić
Fizički fakultet

dr Miljan Dašić
Institut za fiziku u Beogradu

Student
Mateja Jovanović

septembar 2023

Apstrakt

U ovom radu prezentovana je studija strukturnih, termodinamičkih i mehaničkih osobina mešavine $[bmim]^+[PF_6]^-$ jonske tečnosti i vode. Simulaciona postavka nam omogućava variranje parametara sistema: temperature, koncentracije jonske tečnosti i brzine smicanja sistema. Implementirali smo atomistički (*all-atom*) pristup molekularne dinamike za opis smese jonska tečnost - voda. Izveštavamo o velikim promenama u odnosu na čistu vodu ili čistu jonsku tečnost u temperaturi ključanja, koeficijentu difuzije i viskoznosti. Čak i umerena koncentracija $[bmim]^+[PF_6]^-$ jonske tečnosti značajno utiče na fazne osobine vode, što se ističe u znatno višoj tački ključanja. Koeficijent samodifuzije vode za sistem sa manjom koncentracijom jonske tečnosti je sličan koeficijentu samodifuzije čiste vode i opada sa koncentracijom jonske tečnosti. Viskoznost je proučavana pomoću dva pristupa, ravnotežne Grin-Kubo relacije i neravnotežne molekularne dinamike, i u oba slučaja je primećeno da se koeficijent viskoznosti povećava sa povećanjem masenog udela jonske tečnosti. Zabeleženi podaci pružaju uvid u naučne i tehnološke primene sistema jonska tečnost - voda.



University of Belgrade
Faculty of Physics

The simulations of structural, thermodynamical, and mechanical characteristics of the mixture of ionic liquid and water using molecular dynamics: example of $[bmim]^+ [PF_6]^-$ ionic liquid

Mentors
Prof. dr Sunčica Elezović-Hadžić
Faculty of Physics

dr Miljan Dašić
Institute of Physics Belgrade

Student
Mateja Jovanović

september 2023

Abstract

In this thesis, we present a study on an ionic liquid $[bmim]^+[PF_6]^-$ water mixture's structural, thermodynamical, and mechanical properties. Our simulation setup allows varying parameters of the system: temperature, concentration of ionic liquid, and shear rate of the system. We have implemented an all-atom molecular dynamics description of an ionic liquid-water mixture. We report large changes compared to neat water or ionic liquids in the boiling temperature, diffusion coefficient, and viscosity. Even modest molar fractions of $[bmim]^+[PF_6]^-$ significantly affect the phase behavior of water, as represented by a much larger boiling point. The self-diffusion coefficient of water for the system with a smaller concentration of ionic liquid is similar to the self-diffusion coefficient of neat water, and it decreases with increasing concentration of ionic liquid. Viscosity is investigated using two approaches, equilibrium Green-Kubo relation and non-equilibrium molecular dynamics simulations, and in both cases, it is observed that the viscosity coefficient increases with the increasing weight fraction of ionic liquid. The reported results offer insight into scientific and technological applications of ionic liquid-molecular water systems.

Sadržaj

1	Uvod	5
2	Teorijske osnove	7
2.1	Model sistema i potencijali interakcije	8
2.2	Proučavanje malih sistema i periodični granični uslovi	11
2.3	Primeri često korišćenih potencijala	12
2.4	Dugodometne sile	13
2.5	Veživne i nevezivne interakcije	16
3	Metode simuliranja sistema	18
3.1	Molekularna dinamika	18
3.2	Metodi konačnih razlika	18
3.2.1	Osnovne diskretizacione formule	19
3.2.2	Verletov algoritam	20
3.3	Dinamika sa ograničenjima	22
3.3.1	Primer triangulacije: Butan	26
3.4	Osnovni elementi Monte Karlo metode	27
3.5	Razlika između molekularne dinamike i Monte Karlo metode	28
4	Termodinamičke osobine sistema	29
4.1	Termostat	29
4.1.1	Skaliranje brzina	30
4.1.2	Dodavanje sile trenja jednačinama kretanja	30
4.2	Vremenski korelacione funkcije i transportni koeficijenti	32
5	Jonske tečnosti	34
6	Model simulirane jonske tečnosti	36
7	Rezultati	38
7.1	Strukturne karakteristike	38
7.2	Tačka ključanja	40
7.3	Difuzivnost	42
7.4	Viskoznost	46
8	Zaključak	52
A	Listing kodova	57
A.1	Zagrevanje sistema	57
A.2	Koeficijent difuzije i Grin-Kubo viskoznost	59
A.3	Neravnotežna MD	61

Lista slika

1	Shematski prikaz veze između eksperimenta, teorije i kompjuterske simulacije	8
2	Dvodimenzionalna reprezentacija periodičnih graničnih uslova. [24]	11
3	Idealizovani primeri potencijala: a) potencijal tvrdih sfera; b) potencijalna jama; c) potencijal mekih sfera. Vrednosti na osama su arbitrarne.	12
4	Formiranje sfera od simulacijskih kutija. Svaka kopija periodične kutije je predstavljena jednim kvadratom. Osenčeni region predstavlja spoljni dielektrični kontinuum relativne permeabilnosti ϵ_s . [24]	14
5	Ilustrovana raspodela naelektrisanja u Evaldsovoj sumi u jednoj dimenziji. (a) Originalno tačkasto naelektrisanje i ekranirano naelektrisanje. (b) Poništavajuća raspodela	15
6	Grafička reprezentacija potencijala veze (levo), potencijala ugla (sredina) i potencijala torzije (desno) [28]	16
7	Uprošćen shematski prikaz osnovnog dijagrama MD simulacije	18
8	Ilustracija ograničavanja na troatomskom molekulu. Intramolekularne sile $\mathbf{f}_{12} = -\mathbf{f}_{21}$ i $\mathbf{f}_{23} = -\mathbf{f}_{32}$ dobijene iz međusobne interakcije između atoma, zamenjene su silama ograničenja $\pm\lambda_{12}\mathbf{r}_{12}$ i $\pm\lambda_{23}\mathbf{r}_{23}$. Množitelji λ_{12} i λ_{23} se određuju iz uslova ograničenja na kraju svakog vremenskog koraka. U oba slučaja sile f_1 , f_2 i f_3 potiču od intermolekularnih interakcija kao i od nevezujućih potencijala: potencijal savijanja između ova tri atoma i torzioni potencijal (za koji je potreban lanac od barem četiri atoma)	23
9	Shema triangulacije na primeru butana. Veze 1-2, 2-3 i 3-4 su ograničene i imaju konstantnu dužinu. Ograničavanjem razdaljina 1-3 i 2-4 ograničavaju se i uglovi θ i θ' , što ostavlja torzioni ugao ϕ kao jedinu unutrašnju koordinatu koja se može varirati. [24]	25
10	Cis i trans konfiguracija butana, imaju različite torzione uglove $\phi = 180^\circ \vee \phi = 0^\circ$	26
11	Na histogramu (gornja slika) vidi se da je dominantna konfiguracija $\phi = 0^\circ$, odnosno trans konfiguracija. Takođe se vidi da su energetske povoljne konfiguracije $\phi = 2\pi/3$ i njoj simetrična $\phi = 4\pi/3$. Intramolekularne sile su relativno velike zbog parametara modela. U realnosti nisu svi stepeni slobode aktivni na temperaturi od 296K [28]	27
12	3D $[bmim]^+[PF_6]^-$ jona. Atomi jonske tečnosti su predstavljeni sledećim bojama: bela - vodonik H; crna - ugljenik C; plava - azot N; narandžasta - fosfor P; zelena - fluor F	36
13	Radialna funkcija raspodele pri različitim koncentracijama jonske tečnosti. Crvena linija predstavlja radialnu funkciju raspodele između vodonikovih atoma iz imidazolnog prstena i fluora iz anjona, zelenom je prikazana raspodela između istih vodonikovih atoma i kiseonika iz vode, plavom između fluora i vodonikovih atoma iz vode, a narandžastom između fosfora iz anjona. Punom linijom su prikazani rezultati na temperaturi od 300K, dok su isprekidanim rezultati pri 400K	39
14	Evolucija sistema koncentracije 45% za tri vrednosti temperature. Joni su obojeni kao na slici 12, a svetlo plavom bojom su prikazani molekuli vode.	40

15	Zagrevanje sistema za različite koncentracije jonske tečnosti. Plavom bojom su prikazane vrednosti na svakih 10 vremenskih koraka, a crvenom linijom je prikazan pokretni prosek (<i>moving average</i>).	41
16	Zavisnost srednjeg kvadratnog rastojanja od vremena na temperaturi 300K. Svaka tačka predstavlja vrednost nakon 1000 vremenskih trenutaka, a narandžastom linijom je provučena prava kroz drugu polovinu tačaka.	43
17	Zavisnost srednjeg kvadratnog rastojanja od vremena na temperaturi 400K. Svaka tačka predstavlja vrednost nakon 1000 vremenskih trenutaka, a narandžastom linijom je provučena prava kroz drugu polovinu tačaka.	44
18	Vrednosti koeficijenta difuzije anjona (crvena boja), katjona (plava boja) i vode (crna boja) određenog preko srednjeg kvadratnog rastojanja. Punom linijom su prikazani rezultati simulacije na temperaturi 300K, dok su isprekidanom rezultati na temperaturi 400K	45
19	Vrednost koeficijenta viskoznosti određenog preko Grin-Kubo formule. Koeficijent viskoznosti po komponentama je predstavljen svetloplavom (za 300K) i narandžastom (za 400K), dok je aritmetička sredina tih vrednosti prikazana punom bojom.	46
20	Dva isečka simulacije 45% jonske tečnosti pri temperaturi 300K, pre i nakon primene smicanja	47
21	Vrednosti xy komponente tenzora pritiska na temperaturi od 300K. Plavom linijom su prikazane vrednosti nakon svakih 10 vremenskih koraka, crvenom linijom je prikazan pokretni prosek, a narandžastom isprekidanom linijom je naznačena horizontala na vrednosti 0	48
22	Vrednosti xy komponente tenzora pritiska na temperaturi od 300K. Plavom linijom su prikazane vrednosti nakon svakih 10 vremenskih koraka, crvenom linijom je prikazan pokretni prosek, a narandžastom isprekidanom linijom je naznačena horizontala na vrednosti 0	49
23	Zavisnost usrednjene vrednosti tenzora napona od brzine smicanja. Različitim bojama su prikazane različite koncentracije jonske tečnosti: crvenom 20% w_{IL} , plavom 45% w_{IL} , zelenom 60% w_{IL} i narandžastom 80% w_{IL}	50

Zahvalnost

Ovaj rad je u potpunosti nastao u Laboratoriji za primenu računara u nauci, Instituta za fiziku u Beogradu, pod rukovodstvom dr Miljana Dašića. Želim da izrazim veliku zahvalnost Miljanu za uvod u kompleksan svet jonskih tečnosti i upotrebe opreme visokih računarskih performansi za naučna istraživanja. Takođe, želim da mu se zahvalim za sveobuhvatnu podršku tokom mog rada na master tezi, posebno zato što me je uputio u dobru naučnu praksu prezentovanja podataka i pisanja izveštaja.

Veoma sam zahvalan mentorki sa Fizičkog fakulteta, prof. dr Sunčici Elezović-Hadžić, na neprocenjivoj podršci i pomoći u mom naučnom radu.

Osim toga, želim da se zahvalim dr Igoru Stankoviću na pomoći u početnoj formulaciji simulacija i na diskusijama o numeričkim aspektima rada. Njegova ekspertiza je bila od neprocenjive vrednosti tokom ovog projekta.

Želim da zahvalim dr Antunu Balažu što mi je omogućio da radim u okviru Laboratorije za primenu računara u nauci i da koristim resurse računarstva visokih performansi (super-računar *PARADOX* na Institutu za fiziku u Beogradu).

Pored ljudi koji su direktno doprineli izradi ovog master rada, želim da izrazim posebnu zahvalnost mojoj partnerki za neprocenjivu emocionalnu podršku koju mi je pružila. Njeno neprekidno ohrabrivanje i iskrena vera u moje zalaganje bili su ključni deo ovog procesa.

Izuzetnu zahvalnost dugujem svojim prijateljima i kolegama koji su mi pružili veliku naučnu inspiraciju i izvor velike energije.

Za kraj bih hteo da izrazim veliku zahvalnost porodici, roditeljima i sestri, na beskrajnoj podršci i podsticanju koje su mi pružili tokom celog ovog puta.

1 Uvod

Razumevanje i opisivanje nanoskopskog ponašanja, faznih osobina i hidrodinamičkog trenja u jonskim tečnostima, kao i njihova struktura pod nametnutim uslovima, predstavlja izazovni naučni problem i do sada je provedeno samo nekoliko studija u tom smeru, npr. Reference [1, 2]. Detaljna ispitivanja jonskih tečnosti na nanoskali korišćenjem metoda računarske fizike pružaju širu perspektivu u poređenju sa eksperimentalnim studijama, gde je istraživanje ograničeno na određene jonske tečnosti koji poseduju određene vrednosti relevantnih fizičkih parametara. S druge strane, u simulacijama se jonske tečnosti posmatraju na univerzalni način i moguće je istražiti širok spektar vrednosti parametara. Praktično, to znači da se u simulacijama omogućava dizajniranje povoljnih karakteristika jonskih tečnosti, a kasnije je moguće, na osnovu simuliranih podataka, eksperimentalno sintetisati određene jonske tečnosti.

Veliki broj varijacija u sastavu jonskih tečnosti je moguć, procenjuje se na red veličine 10^{18} različitih jonskih tečnosti [3]. Iz njihove raznovrsnosti proizilazi mogućnost podešavanja njihovih fizičko-hemijskih svojstava koja mogu uticati na podmazivanje, kao što su viskoznost, polaritet i površinska reaktivnost, variranjem njihovog atomske strukture, kao i kombinacije katjona i anjona. Stoga bi bilo korisno ako bi se mogli izvesti opšti odnosi između molekulske strukture i svojstava protiv habanja i podmazivanja jonskih tečnosti.

Jonske tečnosti su dvokomponentni sistemi sačinjeni od velikih asimetričnih i ponekad neregularno oblikovanih organskih katjona i anjona. Ova osobina neregularnosti je važna jer efikasno sprečava uređenje i kristalizaciju na niskim temperaturama. Zbog toga su jonske tečnosti obično u staklastom stanju. Fizička svojstva jonskih tečnosti poput zanemarljivog pritiska pare, visoke temperature stabilnosti, visoke konduktivnosti jona, kao i velika raznolikost jonskih tečnosti i njihovih smeša, ističu ih kao potencijalno relevantne za podmazivanje [4, 5]. Osim toga, njihova svojstva mogu biti modifikovana primenjenim korišćenjem naelektrisanih površina kako bi se stvorilo električno polje duž nanoskale. Primijenjeni potencijal može uticati na strukturu slojeva jonske tečnosti i dovesti do spolja kontrolisanih svojstava podmazivanja [2, 6, 7].

Naša metoda izbora za proučavanje strukture i karakteristike jonskih tečnosti na nanoskali je metoda molekularne dinamike (MD). U skladu s tim, predstavljamo MD metodu zajedno sa LAMMPS kodom za molekularnu dinamiku, i takođe opisujemo ključne LAMMPS rutine koje smo koristili. To je praćeno modelima u detalje, kao i našim MD simulacionim postavkama.

Naše istraživanje je deo oblasti nauke o materijalima koja se zove tribologija. Preciznije, numerička tribologija je multidisciplinarno naučno područje koje se bavi fenomenima trenja, podmazivanja i habanja primenjujući numeričke modele - koji koriste različite nivoe opisa od kvantnomehaničkog uključujući teoriju funkcionala gustine preko naprednih molekularnih koji sadrže hemijske reakcije do klasičnih modela molekula. U numeričkoj tribologiji se prepliću znanje i veštine iz fizike, hemije i visokoperformansnog računarstva [8]. Pojam nanotribologija se odnosi na specifičnu granu tribologije koja proučava fenomene trenja, pod-

mazivanja i habanja na nivou nanometra. Naučna disciplina računarske nanotribologije je dobro razvijena u poslednjih nekoliko decenija [8,9]. Moćna računarska sredstva omogućavaju primenu metoda računarske nanotribologije u slučajevima povećane kompleksnosti.

Postoje brojni sistemi koji su od interesa u oblasti računarske nanotribologije, međutim, mi smo usredsređeni na jonske tečnosti. One predstavljaju obećavajući kandidat za primenu kao visokokvalitetni lubrikant, posebno u automobilske industriji. Imajući to u vidu, naše istraživanje u okviru ove teme usmereno je ka razumevanju fizičkih svojstava jonskih tečnosti u vezi sa fenomenima trenja, podmazivanja i habanja. U industrijskim primenama, razmatra se upotreba jonskih tečnosti kao čistog lubrikanta i kao aditiva [10–12]. Značajna poboljšanja u smanjenju trenja i habanja postignuta su eksperimentalno [11]. Naime, u radu [11] autori su postigli smanjenje koeficijenta trenja za 60% i smanjenje habanja za tri reda veličine. Dodali su određene jonske tečnosti sintetičkim podmazujućim uljima.

Naše istraživanje jonskih tečnosti posvećeno je utvrđivanju strukture, protoka i tribološkog ponašanja jonskih tečnosti. U višem smislu, važan aspekt ovog istraživanja su dugorodometne Kulonove interakcije i istraživanje molekularnog uređenja unutar sistema. Karakteristična osobina ovog sistema je naglašena samorganizacija pod uslovima prostorne ograničenosti ili lokalnog uređenja u balku. Moguće je postići uređenje jonske tečnosti u katjonsko-anjonske slojeve, polazeći od slučajnog rasporeda jona, ili slučaju da se jonska tečnost postavi u preoz između dve čvrste površine [13, 14]. Osim samoorganizacije pod uslovima prostorne ograničenosti, karakteristika sistema sa dugodometnim intaracijama je kompleksno ponašanje u pogledu faznog stanja i faznih prelaza.

Jonska tečnost $[bmim]^+[PF_6]^-$ je specifičan tip jonske tečnosti koji se sastoji od velikog katjona imidazolijuma $[bmim]^+$ i anjona heksafluorofosfata $[PF_6]^-$. Ove tečnosti obično zadržavaju svoje agregatno stanje u obliku stakla ili stapanog materijala pri sobnoj temperaturi. Ono što ih izdvaja jeste niska isparljivost, visoka stabilnost na visokim temperaturama i visoka provodljivost jona. Zbog tih karakteristika, $[bmim]^+[PF_6]^-$ i slične jonske tečnosti pokazuju obećavajući potencijal kao visokokvalitetni podmazivači, posebno u automobilske industriji. Prilikom primene u podmazivanju, ove jonske tečnosti mogu značajno smanjiti trenje i habanje u mehaničkim sistemima, što može dovesti do poboljšanja u efikasnosti rada. U ograničenim prostornim uslovima, $[bmim]^+[PF_6]^-$ može pokazati složeno ponašanje, uključujući mehanizme samoslaganja i tranzicije između različitih faza. Postoje i mnoge neistražene oblasti u proučavanju $[bmim]^+[PF_6]^-$ na nanoskali, a simulacije molekularne dinamike predstavljaju moćan alat za sticanje dubljeg razumevanja njihovog ponašanja i svojstava. Sve navedeno čini $[bmim]^+[PF_6]^-$ zanimljivim za dalje istraživanje, kako u teorijskom tako i u industrijskom kontekstu.

Ova teza se bavi proučavanjem mešavine $[bmim]^+[PF_6]^-$ i vode, njenim strukturnim, termodinamičkim i mehaničkim osobinama pri različitim uslovima. U sekciji 2 biće predstavljene osnove proučavanja mnogočestičnih sistema, kao i prikazane njihove interakcije. Sekcija 3 sadrži opis metoda simulacija ovakvih sistema, sa fokusom na molekularnu dinamiku, dok su u sekciji 4 opisane neke termodinamičke osobine sistema kao što su održavanje konstantne temperature i vremenski korelacione funkcije preko kojih se mogu odrediti transportni koefi-

cijenti. Opšti pregled jonskih tečnosti je dat u sekciji 5, a model simulirane jonske tečnosti $[bmim]^+[PF_6]^-$ u ovom radu je dat u sekciji 6. U sekciji 7 prikazani su rezultati simulirane smese $[bmim]^+[PF_6]^-$ - voda pri različitim parametrima. Rezultati obuhvataju: radijalnu funkciju raspodele, odnos zapremine sistema od temperature sistema, difuzivnost sistema određenu preko srednjeg kvadratnog pomeraja čestica i viskoznosti sistema određenu preko Grin-Kubo formalizma i preko neravnotežne molekularne dinamike.

2 Teorijske osnove

Raniji modeli tečnosti karakterisala je fizička manipulacija [15] i analiza pakovanja velikog broja želatinskih kuglica, koje su predstavljale molekule što je iznenađujuće dobro prikazivalo trodimenzionalnu strukturu tečnosti. Jasno je da je upotreba velikog broja makroskopskih fizičkih objekata za predstavljanje molekula vrlo vremenski zahtevna, postoje očigledna ograničenja u vrstama interakcija između njih, a teško je eliminirati spoljašnje faktore, kao što su efekti gravitacije.

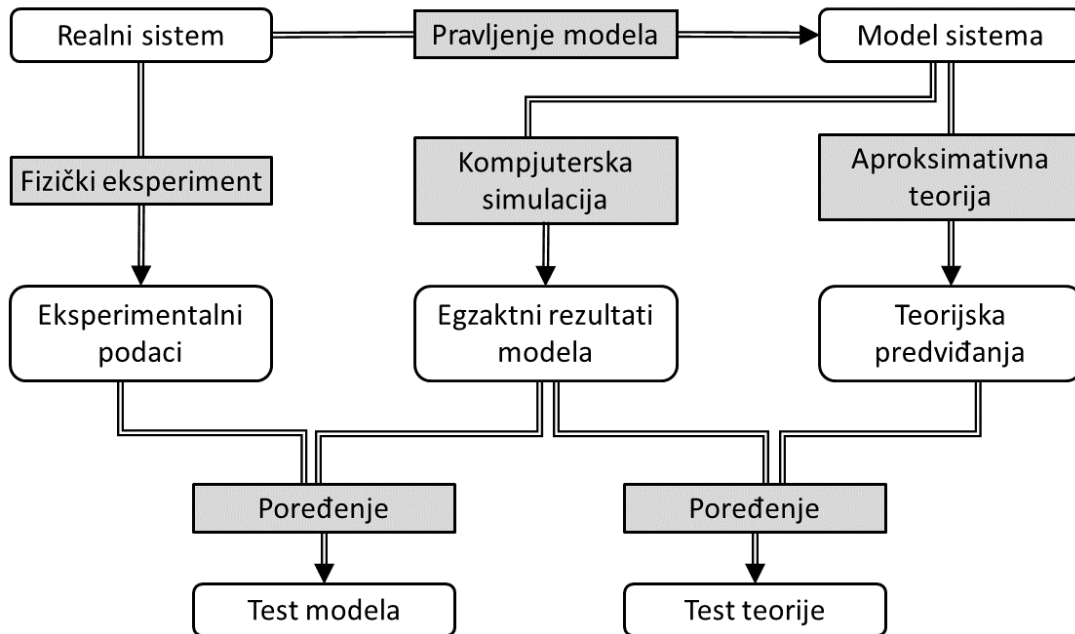
Prirodan nastavak ovog pristupa je korišćenje matematičkog modela, i sprovođenje analize pomoću računara. Prošlo je 70 godina otkako je prva računarska simulacija tečnosti izvršena na Nacionalnom laboratorijumu u Los Alamosu u Sjedinjenim Američkim Državama [16]. Upravo je taj rad [16] postavio osnove Monte Karlo (MC) metode simulacije, nazvana tako zbog uloge slučajnih brojeva u metodi. Početni modeli su bili jako idealizovane čestice, kao što su tvrde sfere i diskovi, ali je nedugo nakon toga izvršena MC simulacija na Lenard-Džonsovom potencijalu interakcije [17].

Drugačija tehnika je potrebna za dobijanje dinamičkih osobina mnočestičnih sistema. Termin molekularna dinamika (MD) se koristi za opis jednačina kretanja u klasičnoj mehanici za skup molekula. Prve simulacije molekularne dinamike su primenule tu tehniku na sistem čvrstih sfera koje potpuno elastično odbijaju [18, 19]. Prošlo je nekoliko godina do uspešnog rešavanja jednačina kretanja za skup čestica prema Lenard-Džonsovom potencijalu [20].

Neki od problema u statističkoj mehanici su egzaktno rešivi [21], odnosno iz kompletnog opisa mikroskopskih osobina sistema (hamiltonijan) mogu se direktno izvesti makroskopske osobine (npr. jednačina stanja). Jedan od primera ovih problema je 2D Izingov model [21, 22]. Drugi problemi se mogu rešiti uz primenu odgovarajućih aproksimacija. Međutim, većina pravolinijskih aproksimacija se ne može primeniti kada se razmatraju tečnosti i drugi kompleksni sistemi. Kompjuterske simulacije mogu obezbediti suštinski tačan rezultat statističko-mehaničkog problema koji se analitički ne može rešiti. Rezultat kompjuterske simulacije se može uprediti sa fizičkim eksperimentom, što je zapravo test modela korišćenog pri samoj simulaciji. Ukoliko je model dobar, rezultat simulacije će se poklapati (do na grešku) sa rezultatom eksperimenta.

Kompjuterske simulacije daju direktnu vezu između mikroskopskih osobina sistema (atomskih masa, interakcija, geometrije molekula itd.) i makroskopskih osobina koje su od eksper-

imentalnog značaja (jednačina stanja, termodinamički parametri i sl.). Izvođenje eksperimenta pod određenim uslovima može biti tehnički veoma izazovno, čak i nemoguće, dok je simuliranje tih ekstremnih uslova kompjuterski lako ostvarivo.



Slika 1: Shematski prikaz veze između eksperimenta, teorije i kompjuterske simulacije

Minimizacijom energije dobija se stabilna konfiguracija sistema. U nekim slučajevima ovo je dovoljno za tačno predviđanje termodinamičkih osobina sistema. To je, međutim, moguće za relativno male ansamble čestica koje su u gasnom stanju. Češći sistemi od interesa su tečnosti i čvrste supstance, kao i ponašanje makromolekula i dugačkih molekularnih lanaca. Totalna kvantifikacija energetskih površi (*PES - potential energy surface*) takvih sistema nije moguća, ali metode kompjuterske simulacije dozvoljavaju izučavanje takvih sistema i predviđanje njihovih osobina koristeći tehnike repliciranja makrosistema pomoću ostvarivog broja atoma. Računarske tehnike proizvode tačne vrednosti strukturnih i termodinamičkih osobina sistema sa sa izvodljivom veličinom sistema, a u skladu sa time i sa izvodljivim računarskim zahtevima proračuna. Rast računarskih kapaciteta poslednjih godina omogućava simuliranje većih sistema, što daje i tačnija predviđanja.

2.1 Model sistema i potencijali interakcije

Makroskopsko stanje sistema može se odrediti pomoću seta pozicija i impulsa čestica koje sačinjavaju taj sistem. Neka se sistem sastoji od N čestica masa $\{m_1, \dots, m_N\}$ koje su okarakterisane pozicijama $\{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}$ i brzinama $\{\mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_N\}$ (odgovarajući impulsi $\mathbf{p}_i = m_i \mathbf{v}_i$). Čestice u simulaciji mogu biti atomi, molekuli, klasteri molekula, itd. U Born-

Openhajmer aproksimaciji hamiltonijan sistema je izražen kao funkcija koordinata jezgara, kretanje elektrona je usrednjeno, stoga se pozicije i brzine sistema odnose na jezgra. Ako se pretpostavi još da je klasičan opis sistema adekvatan, hamiltonijan \mathcal{H} sistema N čestica je suma kinetičkog i potencijalno energetskog člana

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \mathcal{K}(\mathbf{p}) + \mathcal{V}(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

gde su sa \mathbf{r} označene koordinate svih čestica u sistemu, a sa \mathbf{p} impulsi svih čestica. Evolucija sistema je opisana Hamiltonovim jednačinama kretanja [23]:

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \nabla_{\mathbf{p}_i} \mathcal{H} \quad (2.2)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{H} \quad (2.3)$$

Za jednostavne atomske sisteme, kinetička energija je oblika:

$$\mathcal{K} = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha} \frac{p_{i\alpha}^2}{2m_i} = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha} \frac{1}{2} m_i v_{i\alpha}^2 \quad (2.4)$$

gde indeks i sumira po svim atomima u sistemu, m_i je masa i -tog atoma, a indeks α prebrojava komponente vektora brzine u Dekartovom koordinatnom sistemu sa osama (x, y, z) .

Potencijalna energija \mathcal{V} sadrži sve značajne informacije, pretpostavljajući da se iz \mathcal{H} mogu konstruisati jednačine kretanja koje upravljaju vremenskom evolucijom sistema i njegovih mehaničkih osobina. Dakle, \mathcal{H} (ili \mathcal{V}) je tipično ulazni parametar svake kompjuterske simulacije.

Neka se za sistem od N atoma potencijalna energija može podeliti na članove koji se odnose na individualne atome, parove, triplete, ...

$$\mathcal{V} = \sum_i v_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} v_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} v_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (2.5)$$

gde $\sum_i \sum_{j>i}$ označava sumiranje po svim parovima i i j bez ponavljanja istog para (ij je isto što i ji).

Prvi član jednačine (2.5), $v_1(\mathbf{r}_i)$, predstavlja interakciju sa spoljašnjim poljem (gde se svrstava i interakcija sa zidovima suda). Ostali članovi predstavljaju interakciju između čestica. Drugi član u (2.5), parna interakcija $v_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$, u skoro svim slučajevima zavisi samo od jedne promenljive: međusobnog rastojanja čestica $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, dok su ostali parametri potencijalne interakcije fiksirani; ovde se svrstavaju Kulonov i Lenard-Džounsov potencijal. Potencijal tri tela $v_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k)$ i viši članovi u (2.5) se retko uključuju u kompjuterske simulacije, iz razgloga jer je sumiranje po kombinacijama od tri molekula izuzetno vremenski zahtevno. Uglavnom prva dva člana daju zadovoljavajuće dobre rezultate, a ostali članovi se mogu uključiti kroz efektivni potencijal parne interakcije.

Kako potencijalna energija zavisi samo od koordinata, tako će i sila zavisiti samo od koordinata:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{V}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (2.6)$$

Zamenom izraza za kinetičku (2.4) i potencijalnu enegiju (2.5) u hamiltonijan i primenjujući definiciju sile (2.6), Hamiltonove jednačine kretanja (2.2), (2.3) postaju Njutnove jednačine kretanja:

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{v}_i, \quad (2.7)$$

$$m_i \dot{\mathbf{v}}_i = \mathbf{F}_i \quad (2.8)$$

odnosno

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i \quad (2.9)$$

Za bilo koji set N čestica, moguće je izabrati šest generalisanih koordinata koje odgovaraju translacijama i rotacijama centra mase. Ako potencijalna funkcija \mathcal{V} zavisi samo od modula rastojanja između čestica i ako je sistem izolovan, onda \mathcal{V} i \mathcal{H} ne zavise od ovih 6 generalisanih koordinata. U Dekartovim koordinatama ukupan impuls i ukupan moment impulsa su:

$$\mathbf{P} = \sum_i \mathbf{p}_i \quad (2.10)$$

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i = \sum_i m_i \mathbf{r}_i \times \dot{\mathbf{r}}_i \quad (2.11)$$

gde je za koordinatni početak uzet centar mase. Ovo su održane veličine za kompletno izolovan sistem interagujućih čestica. U praksi se retko posmatraju kompletno izolovani sistemi, već se zakoni održanja dobijaju iz simetrija. Ako je sistem (odnosno \mathcal{H}) invarijantan na translacije duž određenog pravca, onda je odgovarajuća komponenta impulsa održana, a ukoliko je sistem invarijantan na rotacije oko neke ose, onda je odgovarajući moment impulsa održan. U slučaju periodičnih graničnih uslova opisanih u narednoj poglavlju lako se vidi da je translaciona invarijantnost održana, pa je samim tim održan i impuls. Međutim, nemoguće je konstruisati sferno-simetričan periodični sistem (u Euklidskom prostoru). Čak i kada v_1 član u jednačini (2.5) ne postoji, ukupan moment impulsa nije održan u većini MD simulacija.

Ako se pretpostavi da hamiltonijan \mathcal{H} ne zavisi eksplicitno od vremena, onda je njegov totalni izvod po vremenu

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = \frac{d\mathcal{K}}{dt} + \frac{d\mathcal{V}}{dt} = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha} m_i \mathbf{v}_{i\alpha} \dot{\mathbf{v}}_{i\alpha} + \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{x}_i} \mathcal{V} \cdot \frac{\partial \mathbf{x}_i}{\partial t} = 0 \quad (2.12)$$

gde su iskorišćene Hamiltonove jednačine kretanja.

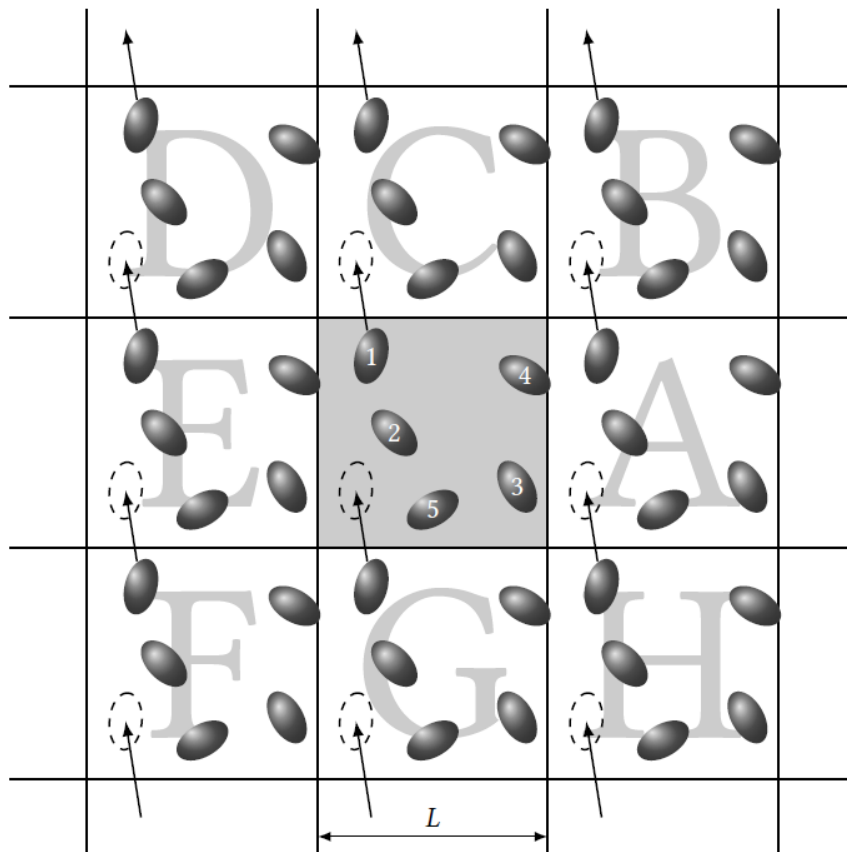
Sledi da je hamiltonijan konstanta kretanja (odnosno da važi zakon održanja energije, tj. da je zbir kinetičke i potencijalne energije sistema konstantan). Treba još napomenuti da su jednačine kretanja reverzibilne po vremenu. Promenom predznaka impulsa svih čestica, one će se kretati istim trajektorijama, samo u suprotnom smeru.

Može se zapaziti da se u prethodnim jednačinama javlja izvod potencijala po prostornim koordinatama. Pristup rešavanju jednačina kretanja zavisi od toga kako \mathcal{V} zavisi

od prostornih koordinata. Da bi mogla da se primeni metoda konačnih vremenskih koraka, neophodno je da pozicije čestica budu glatke funkcije od vremena. U slučaju da potencijal ima velike skokove (potencijal tvrdih sfera npr.), pri sudaru čestica njihove brzine se menjaju diskontinualno, pa se svaki sudar mora tretirati eksplicitno, odvojeno od kontinualnog kretanja između sudara.

2.2 Proučavanje malih sistema i periodični granični uslovi

Simulacije se obično izvode nad malim brojem čestica: $10 \leq N \leq 10000$. Veličina sistema je ograničena memorijom na računaru, kao i vremenom potrebnom da se program izvrši. Vreme potrebno za proračun sila i potencijalne energije je proporcionalno sa N^2 , mada se specijalnim metodama vreme može smanjiti na $O(N)$. Velika prepreka u simulaciji tečnosti je procenat čestica koje se nalaze na granici sistema. Na primer, za 1000 čestica ravnomerno raspoređenih u kutiju dimenzija $10 \times 10 \times 10$ jedinica dužine, broj čestica u unutrašnjosti kutije je $8^3 = 512$, što ostavlja 488, skoro polovinu čestica, na krajevima kutije. Čak i za dosta veći broj čestica, $N = 10^6$, i dalje veliki procenat (6%) čestica će biti na krajevima sistema, a rezultujuća sila koja deluje na njih će biti različita od sile u unutrašnjosti.

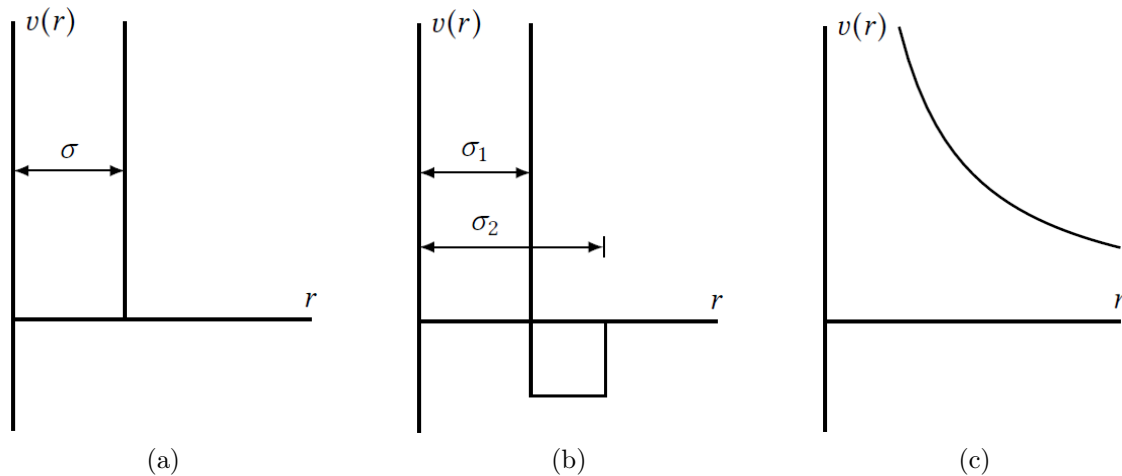


Slika 2: Dvodimenzionalna reprezentacija periodičnih graničnih uslova. [24]

Problem graničnih efekata se može rešiti implementiranjem periodičnih graničnih uslova. Centralna kutija se replicira u prostoru tako da čini beskonačnu kubnu rešetku. Tokom simulacije čestica se kreće u originalnoj kutiji, a njeni likovi u ostalim kutijama se kreću na identičan način. Kako čestica napusti kutiju kroz jedan od zidova, istovremeno na suprotnoj strani njen lik ulazi u centralnu kutiju. Na ovaj način ne postoje granice sistema, osim ako se dodatno ne nametnu. Dvodimenzionalna shema periodičnih graničnih uslova prikazana je na slici 2. Centralna kutija je osenčena, a duplikati su označeni slovima A, B, C, itd. Nije potrebno čuvati podatke o svim česticama, dovoljno je čuvati podatke samo o česticama iz centralne kutije, jer je broj čestica u njoj održan. Može se reći da je topologija sistema torus (u $2d$ slučaju) jer su periodični granični uslovi tako definisani.

2.3 Primeri često korišćenih potencijala

Najjednostavniji potencijali između čestica zavise samo od međusobnog rastojanja između čestica. Iako su jednostavnog oblika i idealizovano predstavljaju stvarni potencijal, često se koriste u kompjuterskim simulacijama radi jednostavnosti simulacije. Neki od primera tih potencijala su prikazani na slici 3.



Slika 3: Idealizovani primeri potencijala: a) potencijal tvrdih sfera; b) potencijalna jama; c) potencijal mekih sfera. Vrednosti na osama su arbitrarne.

Ti potencijali su dati formulama: [24]

Potencijal tvrdih sfera (*Hard Spheres - HS*)

$$v_{\text{HS}}(r) = \begin{cases} \infty, & \text{ako } r < \sigma \\ 0, & \text{ako } r > \sigma \end{cases} \quad (2.13)$$

Potencijalna jama (*Square Well - SW*):

$$v_{\text{SW}}(r) = \begin{cases} \infty, & \text{ako } r < \sigma_1 \\ -\epsilon, & \text{ako } \sigma_1 < r < \sigma_2 \\ 0, & \text{ako } r > \sigma_2 \end{cases} \quad (2.14)$$

Potencijal mekih sfera (*Soft Spheres - SS*):

$$v_{\text{SS}}(r) = \epsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^\nu \quad (2.15)$$

Iako ovi potencijali u pojedinim slučajevima mogu dati zadovoljavajuće rezultate, oni nisu bliski empirijskim potencijalima ili kvantnomehaničkim potencijalima dobijenim *ab-initio* (rešavanje elektronske Šredingerove jednačine bez dodatnih pretpostavki o sistemu atoma) proračunima [25]. Potencijal koji ima jednostavan oblik i blisko opisuje stvaran oblik energetske površi (kod sferno-simetričnih *PES* zavisnost je jedino od radijus vektora r) je Lenard-Džonsov (*J. Lennard-Jones*) potencijal:

$$v_{\text{LJ}}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (2.16)$$

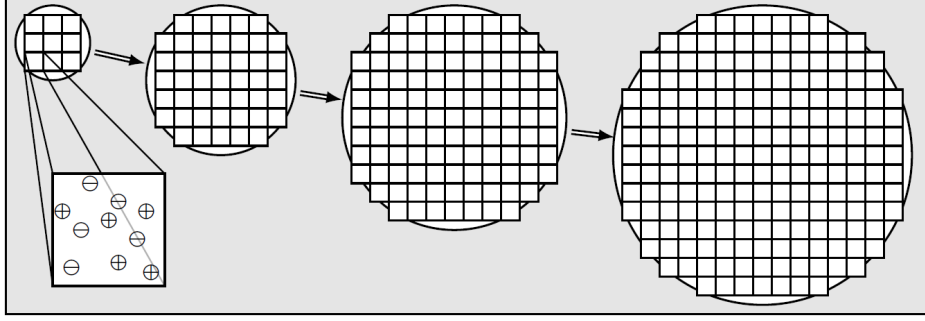
Član sa predznakom $+$ opisuje odbojni član u interakciji usled Paulijevog principa isključenja, a član sa predznakom $-$ opisuje privlačnu interakciju usled dipol-dipol interakcije. Parametar ϵ određuje skalu energije, dok parametar σ određuje skalu dužine. Prvi parametar, ϵ , predstavlja dubinu potencijalne jame, a drugi, σ , rastojanje na kome je vrednost potencijala nula. Ta dva parametra povezuje izraz za minimum potencijala $r_0 = 2^{1/6}\sigma$ gde je u toj tački $v_{\text{LJ}}(r = r_0) = -\epsilon$.

Zbog efikasnosti, potencijal u simulacijama treba biti kratkog dometa da bi se smanjio broj čestica između kojih je potrebno računati interakciju, u suprotnom bi proračun energije trajao duže nego što je neophodno. Stoga, umesto originalnog oblika potencijala (2.16), koristi se potencijal koji je prekinut u nekoj tački. Obično se za to uzima vrednost 2.5σ , a aproksimacija je opravdana jer potencijal nakon te vrednosti teži nuli [28].

$$v_{\text{LJ}}(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right], & r \leq 2.5\sigma \\ 0, & r > 2.5\sigma \end{cases} \quad (2.17)$$

2.4 Dugodometne sile

Dugodometne sile se često definišu kao one kojima interakcija ne opada brže od r^d , gde je d dimenzija sistema. U ovu kategoriju spadaju interakcija između naelektrisanih jona ($v^{qq}(r) \sim r^{-1}$) i dipol-dipol interakcija između molekula ($v^{\mu\mu}(r) \sim r^{-3}$). Način na koji se mogu izračunati ove dugodometne interakcije je posmatrati interakciju jona sa svim jonima iz centralne kutije i sa svim njegovim periodičnim slikama.



Slika 4: Formiranje sfera od simulacijskih kutija. Svaka kopija periodične kutije je predstavljena jednim kvadratom. Osenčeni region predstavlja spoljni dielektrični kontinuum relativne permeabilnosti ϵ_s . [24]

Evaldsova suma je tehnika kojom se efektivno izvršava ovo sumiranje. Na slici 2 jon 1 interaguje sa jonima 2, 2_A , 2_B i svim ostalim likovima jona 2. Potencijalna energija se može napisati kao [26]:

$$\mathcal{V}^{qq} = \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{Z}^3} \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{m}L|^{-1} \right) \quad (2.18)$$

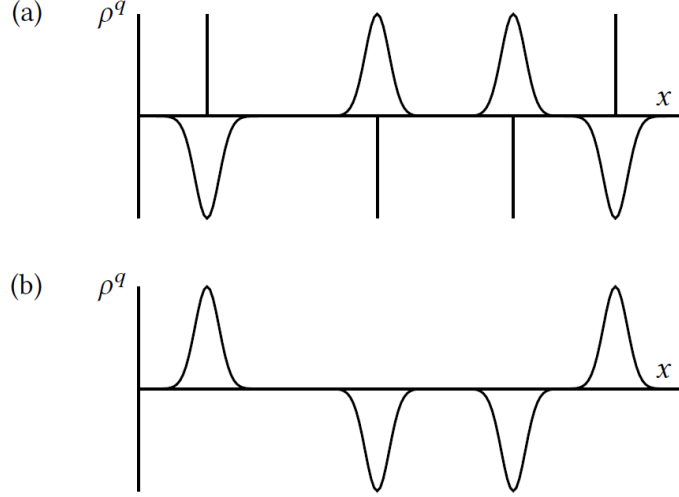
gde su q_i i q_j naelektrisanja. Sumiranje po $\mathbf{m} = (m_x, m_y, m_z)$ je po svim celim brojevima u skupu \mathbb{Z}^3 , a u sumi se izostavljaju indeksi $i = j$ za $\mathbf{m} = 0$. Za dugodometne sile ova suma je uslovno konvergentna, zavisi od redosleda sabiranja članova sume. Jedinичne čelije se dodaju u sekvenci: prvi član je $|\mathbf{m}| = 0$, tj. $\mathbf{m} = (0, 0, 0)$; drugi član $|\mathbf{m}| = 1$ se sastoji iz šest kutija $(\pm L, 0, 0)$, $(0, \pm L, 0)$, $(0, 0, \pm L)$. Dodavanjem sve više članova gradi se sistem grubo sfernih slojeva (slika 4). Kada se usvoji ovaj pristup, mora se specificirati priroda medijuma koji okružuje sferu, posebno njegova relativna permitivnost (dielektrična konstanta) ϵ_s . Rezultati za sferu okruženu dobrim provodnikom kao što je metal ($\epsilon_s = \infty$) i za sferu u vakuumu ($\epsilon_s = 1$) se razlikuju [27]

$$\mathcal{V}^{qq}(\epsilon_s = \infty) = \mathcal{V}^{qq}(\epsilon_s = 1) - \frac{2\pi}{3L^3} \left| \sum_i q_i \mathbf{r}_i \right|^2 \quad (2.19)$$

Gore navedena jednačina važi u limesu velikog broja kutija u sferi. U vakuumu na granici sfere postoji dipolarni sloj na njoj površini, dok u provodniku taj sloj ne postoji. Evaldsov metod je način za efektivno dobijanje $\mathcal{V}^{qq}(\epsilon_s = \infty)$, dok jednačina (2.19) dozvoljava da se odredi suma kada je sfera u vakuumu. U Evaldsovoj metodi svako tačkasto naelektrisanje je okruženo raspodelom naelektrisanja jednakog intenziteta i suprotnog znaka. Za distribuciju je pogodno uzeti Gausovu [?]:

$$\rho_i^q(\mathbf{r}) = q_i \kappa^3 \exp(-\kappa^2 r^2) / \pi^{3/2} \quad (2.20)$$

gde parametar κ određuje širinu distribucije, a \mathbf{r} određuje poziciju relativnu u odnosu na centar distribucije. Ova distribucija ima ulogu da ekranira interakciju između susednih naelektrisanja. Ekranirane interakcije su sada kratkodometne, i ukupni ekranirani potencijal je izračunat sumiranjem po svim jonima u centralnoj čeliji, kao i svim njenim kopijama.



Slika 5: Ilustrovana raspodela naelektrisanja u Evaldsovoj sumi u jednoj dimenziji. (a) Originalno tačkasto naelektrisanje i ekranirano naelektrisanje. (b) Poništavajuća raspodela

Da bi potencijal odgovarao stvarnom potencijalu neophodno je dodati raspodelu istog oblika kao ekranirano naelektrisanje ρ_i^q , ali suprotnog znaka od njega, odnosno istog znaka kao originalno tačkasto naelektrisanje (videti sliku 5). Furijeova transformacija poništavajuće distribucije se sumira za svako od originalnih naelektrisanja, a zatim se konačan rezultat inverznom transformacijom vrati u realan prostor. Konačna potencijalna energija će se sastojati iz četiri člana: sume u realnom prostoru, sume u recipročnom prostoru, minus član samointerakcije i površinski član [24].

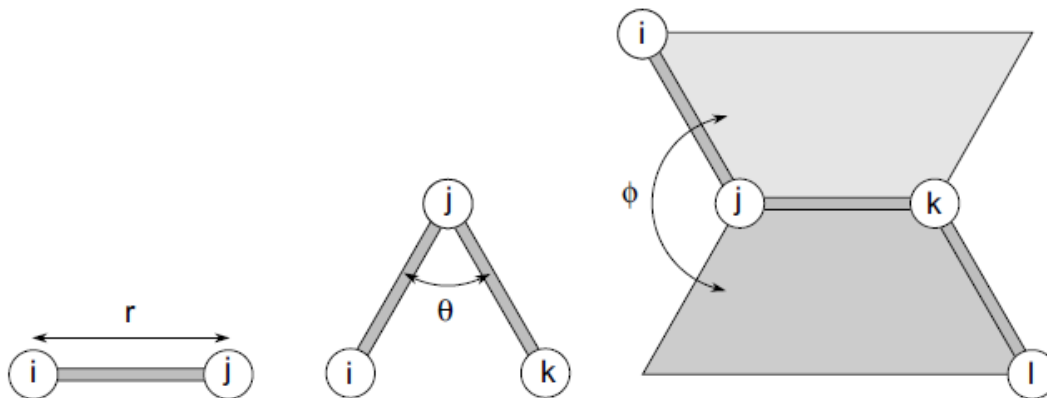
$$\begin{aligned}
\mathcal{V}^{qq}(\epsilon_s = 1) &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \left(\sum_{|\mathbf{m}|=0}^{\infty} \frac{\text{erfc}(\kappa |\mathbf{r}_{ij} + L\mathbf{m}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + L\mathbf{m}|} \right. \\
&+ (1/\pi L^3) \sum_{\mathbf{k} \neq 0} (4\pi^2/k^2) \exp(-k^2/4\kappa^2) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \\
&- (\kappa/\pi^{1/2}) \sum_{i=1}^N q_i^2 + (2\pi/3L^3) \left| \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{r}_i \right|^2 \Big) \quad (2.21)
\end{aligned}$$

gde je $\text{erfc} = (2/\pi^{1/2}) \int_x^{\infty} \exp(-t^2) dt$ i teži nuli sa povećanjem x . Ako je κ dovoljno veliko, jedini član koji doprinosi sumi u realnom prostoru je $m = 0$. Drugi član jednačine (2.21) je suma po recipročnim vektorima $\mathbf{k} = 2\pi\mathbf{n}/L$, $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$. Velike vrednosti κ odgovaraju oštroj raspodeli naelektrisanja, tako da se mora sumirati veliki broj članova u k -prostoru.

Bitno je ispitati da li mali beskonačno periodičan sistem verno reprezentuje makroskopski. To će zavisiti i od dužine interakcije intermolekularnog potencijala i od fenomena koji se simulira. Za fluid čije čestice interaguju preko Lenard-Džonsovog potencijala (2.16), simulacija se može izvesti u kutiji stranice $L \approx 6\sigma$, bez da čestice osete simetriju periodične rešetke. Ako je potencijal dugačkog dometa, doći će do nezanemarive interakcije između čestice i njenih likova iz drugih kutija.

2.5 Vezivne i nevezivne interakcije

U molekularnim sistemima se mogu razlikovati dva tipa interakcija - intermolekularne i intramolekularne. Intermolekularne interakcije su one koje se odvijaju između različitih molekula dok se intramolekularne interakcije dešavaju između atoma unutar istog molekula i one su jače od intermolekularnih. Intramolekularne interakcije se najčešće opisuju pomoću tri potencijala: potencijala veze, potencijala ugla i potencijala torzije.



Slika 6: Grafička reprezentacija potencijala veze (levo), potencijala ugla (sredina) i potencijala torzije (desno) [28]

Potencijal veze je direktna posledica valentnih, odnosno vezivnih sila, između atoma i opisuje se harmonijskim potencijalom sa datim ravnotežnim rastojanjem r_0 i zadatom konstantom opruge k_b :

$$v_b(r_{ij}) = \frac{k_b}{2}(r_{ij} - r_0)^2 \quad (2.22)$$

Ugaoni potencijal je posledica ugaonih sila koje su interakcija tri tela između tri sukcesivno vezana atoma u molekulu. Pored zadate konstante k_θ , karakteriše ga ugao koji formiraju tri atoma (gde je drugi atom u temenu ugla) i koji osciluje oko ravnotežnog ugla θ_0 (videti sliku 6). Za male devijacije od ravnotežnog ugla i ovaj potencijal se može aproksimirati harmonijskim potencijalom

$$v_a(\theta_{ijk}) \approx \frac{k_\theta}{2}(\theta_{ijk} - \theta_0)^2 \quad (2.23)$$

Kako sada potencijal više ne zavisi samo od rastojanja među atomima, već i od uglova među njima, potrebno je odabrati odgovarajući koordinatni sistem. Iako bi koordinate unutrašnjih uglova bile prirodan izbor, u ovom slučaju izabran je Dekartov koordinatni sistem iz sledećeg razloga: kako je za simulaciju pored intramolekularnih sila potrebno (čak i bitnije) računanje intermolekularnih sila, Dekartov koordinatni sistem je pogodniji, pa je odlučeno da se on koristi kao zajednički za računanje svih potencijala. To, naravno, znači da je pri svakom računanju ugaonih sila potrebno konvertovati koordinate iz Dekartovih u ugaone, a

rezultujuća lokalna sila se dodaje ukupnoj sili koja deluje na datu česticu.

Torzioni potencijal je posledica torzione sile između četiri uzastopno vezana atoma. Ovaj potencijal karakteriše ugao između ravni koje formiraju prve tri i druge tri čestice, kao i odgovarajući fazni pomeraj. Često se koristi i harmonijska aproksimacija, ali i razvoj u trigonometrijski red.

$$v_t(\phi_{ijkl}) = \sum_n k_{\phi_n} (\cos(n\phi_{ijkl} - \delta_n) + 1) \quad (2.24)$$

gde ϕ_{ijkl} predstavlja ugao između ravni definisane atomima i, j, k i ravni definisane atomima j, k, l , δ_n fazni pomeraj, a k_{ϕ_n} odgovarajuću konstantu. Sumiranje po indeksu n se vrši po ravnotežnim uglovima torzije, ukoliko oni postoje iz simetrije sistema.

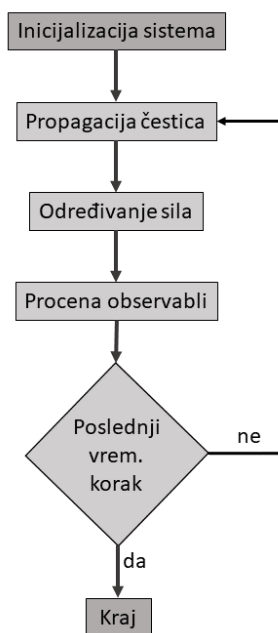
Ukupna potencijalna energija sistema, koja se sastoji i iz intramolekularnih (vezivnih) interakcija i intermolekularnih (nevezivnih) interakcija, je jednostavno zbir svih tih interakcija:

$$\mathcal{V} = \underbrace{\sum_{(i,j)} v_b(r_{ij}) + \sum_{(i,j,k)} v_a(\theta_{ijk}) + \sum_{(i,j,k,l)} v_t(\phi_{ijkl})}_{\text{vezivne interakcije}} + \underbrace{\sum_{(i,j)} v_{\text{LJ}}(r_{ij}) + \sum_{(i,j)} v_{qq}(r_{ij})}_{\text{nevezivne interakcije}} \quad (2.25)$$

3 Metode simuliranja sistema

3.1 Molekularna dinamika

Simulacije molekularne dinamike (MD) se mogu podeliti u tri faze, bilo da se radi o simulacijama na atomskom, molekularnom ili na nivou kontinuiteta. Prva je *faza inicijalizacije* koja služi za samu postavku sistema. U slučaju MD simulacija, tokom ove faze određuje se početna konfiguracija čestica, tj. početne pozicije i brzine. To su neophodni početni uslovi za rešavanje diferencijalnih jednačina kretanja i određivanje vremenske evolucije sistema. Potom sledi *faza integracije* tokom koje se ciklično rešavaju jednačine kretanja koristeći jedan od integratora, odnosno algoritama za rešavanje jednačina. Izbor integratora zavisi od specifičnog fizičkog sistema od interesa. Tokom svakog ciklusa u memoriji se čuvaju podaci potrebni za određivanje vrednosti observabli. Kod velikih sistema ti podaci se obično obrađuju nakon završetka simulacije, jer bi bilo previše zahtevno obrađivati ih tokom rada. Konačno, na kraju je *faza obrade* tokom koje se dobijeni podaci analiziraju, vizualizuju ili dalje obrađuju.



Slika 7: Uprošćen shematski prikaz osnovnog dijagrama MD simulacije

3.2 Metodi konačnih razlika

Koncept diskretizacije objašnjava proces u kome se pelazi iz opisa sistema u kontinualnom intervalu u opis sistema u konačnom broju tačaka. Standardan pristup rešavanju običnih diferencijalnih jednačina, kakve su uglavnom jednačine kretanja, je metod konačnih razlika. Generalna ideja je da pri poznatim pozicijama čestica, njihovim brzinama i ostalim

dinamičkim varijablama u vremenu t pokušamo da nađemo te informacije u vremenu $t + \delta t$. Jednačine se rešavaju korak po korak, izbor intervala δt bi trebalo da bude takav da korak integracije bude značajno manji od tipičnog vremena potrebnog čestici da pređe svoje dužinu.

Za algoritam kompjuterske simulacije je poželjno da:

- i) bude brz i da zahteva što manje memorije
- ii) dozvoli korišćenje dugačkog vremenskog koraka δt
- iii) duplira klasičnu trajektoriju što je bliže moguće
- iv) zadovoljava zakone održanja energije i impulsa, i da bude vremenski reverzibilan
- v) ima jednostavnu strukturu i bude lak za implementiranje

3.2.1 Osnovne diskretizacione formule

Neka se vremenski interval $[0, \tau] \subset \mathbb{R}$, u kome se traže rešenja diferencijalnih jednačina, podeli na l jednakih subintervala: $\delta t = \tau/l$. Na taj način se rešenja diferencijalnih jednačina razmatraju samo u tačkama $t_n = n\delta t$.

Prema definiciji izvoda

$$\frac{dx}{dt} := \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{x(t + \delta t) - x(t)}{\delta t} \quad (3.1)$$

diferencijalni operator $\frac{dx}{dt}$ pri kontinualnom vremenskom opisu se može aproksimirati u konačnom broju vremenskih trenutaka t_n kao diskretan diferencijalni operator:

$$\left[\frac{dx}{dt} \right]_n := \frac{x(t_{n+1}) - x(t_n)}{\delta t} \quad (3.2)$$

ovde je $t_{n+1} = t_n + \delta t$ sledeći vremenski trenutak posle t_n .

Tejlorov razvoj funkcije x u tački t_{n+1}

$$x(t_n + \delta t) = x(t_n) + \delta t \frac{dx}{dt}(t_n) + \mathcal{O}(\delta t) \quad (3.3)$$

ukazuje da se pri diskritizaciji prvog izvoda javlja greška reda $\mathcal{O}(\delta t)$. Prema tome, ukoliko se vremenski korak δt prepolovi, očekuje se da će se i greška pri diskritizaciji prepoloviti.

Analogno se i operator drugog izvoda može aproksimirati diskretnim operatorom:

$$\left[\frac{d^2x}{dt^2} \right]_n := \frac{x(t_{n+1}) - 2x(t_n) + x(t_{n-1}))}{\delta t^2} \quad (3.4)$$

Primenjujući Tejlorov razvoj do trećeg člana na tačke $x(t_{n+1})$, $x(t_n)$ i $x(t_{n-1})$, može se videti da je greška pri diskritizaciji drugog izvoda reda $\mathcal{O}(\delta t^2)$.

3.2.2 Verletov algoritam

Jedan od najefikasnijih pristupa diskritizaciji Njutnovih jednačina kretanja je Verletov algoritam brzine [29, 30], koji deluje preko jednog vremenskog koraka od t do $t + \delta t$ kao [24]:

$$\mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\delta t \mathbf{a}(t) \quad (3.5)$$

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\delta t) \quad (3.6)$$

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\delta t) + \frac{1}{2}\delta t \mathbf{a}(t + \delta t) \quad (3.7)$$

Prvi korak (3.5) se može shvatiti kao polukorak brzine \mathbf{v} računat u vremenu $t + \frac{1}{2}\delta t$, koristeći ubrzanje \mathbf{a} u vremenu t . Ovaj polukorak brzine se koristi za propagaciju koordinata iz t u $t + \delta t$ (3.6). Nakon ovoga moguće je odrediti sile i iz jednačina kretanja dobiti $\mathbf{a}(t + \delta t)$, što kompletira evoluciju brzina (3.7). Na kraju ovog koraka se može odrediti ukupan impuls, kinetička energija, itd. Potencijalna energija u vremenu $t + \delta t$ bi već bila određena pri računanju sila. Ovaj metod je numerički stabilan i relativno lak za implementaciju. Reverzibilan je u vremenu i pri zadatim konzervativnim silama održava impuls.

Neka se posmatra jednokomponentni makroskopski sistem. Termodinamčko stanje takvog sistema se obično definiše malim setom varijabli (brojem čestica N , temperaturom T i pritiskom P). Ostale termodinamičke osobine (gustina ρ , hemijski potencijal μ , toplotni kapacitet c_v ...) se mogu izvesti iz jednačina stanja i fundamentalnih jednačina termodinamike. Čak i funkcije kao difuzioni koeficijent D , viskoznost η su funkcije stanja, iako daju informaciju o makroskopskoj strukturi, ne zavise od pozicija i impulsa čestica koji definišu trenutno mehaničko stanje. Za sistem od N čestica pozicije i impulsi čine $6N$ -dimenzioni fazni prostor. Neka je Γ određena tačka u faznom prostoru, i neka se neka veličina \mathcal{A} može napisati kao funkcija $\mathcal{A}(\Gamma)$. Merena makroskopska veličina \mathcal{A}_{obs} je usrednjena vrednost $\mathcal{A}(\Gamma)$ tokom dugačkog vremenskog intervala:

$$\mathcal{A}_{\text{obs}} = \langle \mathcal{A} \rangle_{\text{time}} = \langle \mathcal{A}(\Gamma(t)) \rangle_{\text{time}} = \lim_{t_{\text{obs}} \rightarrow \infty} \frac{1}{t_{\text{obs}}} \int_0^{t_{\text{obs}}} \mathcal{A}(\Gamma(t)) dt \quad (3.8)$$

Što se tiče numeričkih simulacija, nije realistično očekivati integraciju do beskonačnosti, ali integracija do nekog dugačkog, ali konačnog, vremenskog perioda τ_{obs} može dati približno tačan rezultat. U kompjuterskim simulacijama se jednačine kretanja rešavaju korak po korak u intervalima δt , pa se prethodna jednačina može zapisati

$$\mathcal{A}_{\text{obs}} = \langle \mathcal{A} \rangle_{\text{time}} = \frac{1}{\tau_{\text{obs}}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{\text{obs}}} \mathcal{A}(\Gamma(t)) \quad (3.9)$$

gdeu sumi indeks τ ide po vremenskim intervalima.

Zbog kompleksnosti evolucije $\mathcal{A}(\Gamma(t))$ za veliki broj molekula, Gibbs je predložio da se vremenski usrednjena vrednost zameni srednjom vrednošću ansambla, gde se pod ansamblom podrazumeva skup tačaka Γ u faznom prostoru čiji je raspored opisan gustinom verovatnoće $\rho(\Gamma)$. Svaka tačka predstavlja sistem u nekom trenutku. Svaki sistem evoluira u vremenu po

svojim jednačinama kretanja, i nezavisno od ostalih sistema. Stoga, gustina faznog prostora $\rho(\Gamma)$ se takođe menja po vremenu. Budući da nijedan sistem nije kreiran niti uništen prilikom evolucije, Liuvilova teorema kaže da je $d\rho/dt = 0$ [31]. Kao primer može se razmotriti sistem od N čestica koordinata \mathbf{r}_i i impulsa \mathbf{p}_i . Totalni izvod po vremenu je tada

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \sum_i \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \nabla_{r_i} + \sum_i \dot{\mathbf{p}}_i \cdot \nabla_{p_i} = \frac{\partial}{\partial t} + \dot{\mathbf{r}} \cdot \nabla_r + \dot{\mathbf{p}} \cdot \nabla_p \quad (3.10)$$

Odavde se može definisati Liuvilov operator L :

$$iL = \left(\sum_i \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \nabla_{r_i} + \sum_i \dot{\mathbf{p}}_i \cdot \nabla_{p_i} \right) = (\dot{\mathbf{r}} \cdot \nabla_r + \dot{\mathbf{p}} \cdot \nabla_p) \quad (3.11)$$

odakle se vidi da je $d/dt = \partial/\partial t + iL$ pa se Liuvilova teorema može zapisati i u obliku

$$\frac{\partial \rho(\Gamma, t)}{\partial t} = -iL\rho(\Gamma, t) \quad (3.12)$$

Ova jednačina govori o brzini promene ρ u određenoj fiksnoj tački prostora i njeno formalno rešenje je

$$\rho(\Gamma, t) = \exp[-iLt]\rho(\Gamma, 0) \quad (3.13)$$

Jednačina kretanja funkcije $\mathcal{A}(\Gamma)$, koja ne zavisi eksplicitno od vremena glasi:

$$\dot{\mathcal{A}}(\Gamma(t)) = iL\mathcal{A}(\Gamma(t)) \quad (3.14)$$

$$\mathcal{A}(\Gamma(t)) = \exp[iLt]\mathcal{A}(\Gamma(0)) \quad (3.15)$$

Formalno objašnjenje Verletovog algoritma dato je preko Liuvilovog operatora (3.11) i njegovog eksponencijalnog oblika $\exp[iLt] = U(t)$ koji se češće naziva propagator. Pomoću njega sistem (koordinate, impulsi i dinamičke varijable koje zavise od njih) evoluira kroz vreme. U Verletovom algoritmu koristi se aproksimativna forma propagatora koji nastaje iz razdvajanja iL na dva dela:

$$iL = \dot{\mathbf{r}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \dot{\mathbf{p}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} = \mathbf{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{f} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \equiv iL_1 + iL_2 \quad (3.16)$$

Propagatori koji odgovaraju ovim delovima deluju na koordinate kao:

$$\exp[iL_1\delta t]\mathbf{r} = \mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t \quad \exp[iL_1\delta t]\mathbf{p} = \mathbf{p} \quad \text{drift} \quad (3.17)$$

$$\exp[iL_2\delta t]\mathbf{r} = \mathbf{r} \quad \exp[iL_2\delta t]\mathbf{p} = \mathbf{p} + \mathbf{f}\delta t \quad \text{trzaj} \quad (3.18)$$

Prvi red se naziva drift jer propagira koordinate bez promene impulsa, dok se drugi red naziva trzaj (*eng. 'kick'*) jer jedino utiče na impuls ne menjajući koordinate. Drift proističe od kinetičkog dela hamiltonijana, dok trzaj proističe iz potencijalnog dela. Slično operatorima u kvantnoj mehanici, iL_1 i iL_2 ne komutiraju međusobno, pa je formula

$$\exp[iL\delta t] = \exp[(iL_1 + iL_2)\delta t] \approx \exp[iL_1\delta t] \exp[iL_2\delta t]$$

aproksimacija, a ne tačna relacija, ali je u limesu $\delta t \rightarrow 0$ opravdana. Ova aproksimacija se može preurediti tako da postane vremenski reverzibilna:

$$\exp [iL\delta t] \approx \exp [iL_2\delta t/2] \exp [iL_1\delta t] \exp [iL_2\delta t/2] \quad (3.19)$$

Operatori deluju na fazni prostor \mathbf{r} i \mathbf{p} zdesna na levo u vremenu t i transliraju ih u nove varijable u vremenu $t + \delta t$. Operatori drifta i trzaja napisani u obliku (3.19) predstavljaju istu evoluciju sistema kao Verletov algoritam brzine:

$$\begin{aligned} \text{polutrzaj;} & \quad \mathbf{r} = \text{const.} \quad \mathbf{p}(t) \rightarrow \mathbf{p}(t + \frac{1}{2}\delta t) = \mathbf{p}(t) + \frac{1}{2}\delta t\mathbf{f}(t) \\ \text{drift;} & \quad \mathbf{p} = \text{const.} \quad \mathbf{r}(t) \rightarrow \mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t\mathbf{p}(t + \frac{1}{2}\delta t)/m \\ \text{polutrzaj;} & \quad \mathbf{r} = \text{const.} \quad \mathbf{p}(t + \frac{1}{2}\delta t) \rightarrow \mathbf{p}(t + \delta t) = \mathbf{p}(t + \frac{1}{2}\delta t) + \frac{1}{2}\delta t\mathbf{f}(t + \delta t) \end{aligned}$$

3.3 Dinamika sa ograničenjima

U poliatomskim sistemima je pored interatomskih veza potrebno posmatrati savijanje, promenu ugla u ravni između veza, i uvijanje, promenu torzionog ugla (slika 6). Torziono kretanje je obično dosta niže frekvencije nego vibraciono kretanje između atoma, ali ima veliki uticaj na dinamiku dugačkih molekularnih lanaca. Iako je nerealistično da se ceo lanac posmatra kao rigidan objekat, dužina veze i ugao između veza se mogu u određenim slučajevima posmatrati kao fiksni parametri. Za sistem u kome postoje ograničenja, moguće je konstruisati generalisane koordinate čije jednačine kretanja ne zavise od tih ograničenja. Međutim, u praksi je poželjno posmatrati dinamiku u Dekartovim koordinatama.

Specijalan metod je razvijen da opiše dinamiku molekularnih sistema u kojima proizvoljni stepeni slobode (npr. ugao između veza) imaju ograničenje, dok su ostali stepeni slobode slobodni da evoluiraju usled međumolekularnih interakcija. Ovaj pristup koristi neodređene množitelje da predstavi vrednost sila usmerenih duž veza koje su potrebne da održe konstantnu dužinu veze. Metod se sastoji iz rešavanja jednačina kretanja za jedan vremenski korak u odsustvu sila ograničenja, a zatim naknadnog određivanja vrednosti sila i tačnih položaja atoma. Originalni metod, *SHAKE*, dizajniran da radi sa Verletovim algoritmom opisan je od strane *Ryckaert et al.* [32]; Verziju ovog metoda koja se zasniva na Verletovom algoritmu brzina, nazvanu *RATTLE*, predložio je *Andersen* [33].

Radi jednostavnosti, ovaj metod se može ilustrovati na molekulu vode. H_2O je triatomski molekul kod koga se može nametnuti ograničenje da su dve O-H veze konstantne dužine, a da se uglu između njih dozvoli da se menja pod uticajem intramolekularnog potencijala. Neka sa \mathbf{r}_a bude označena pozicija atoma a u molekulu i neka je atom kiseonika označen brojem 2, a atomi vodonika brojevima 1 i 3 (slika 8). Onda su jednačine ograničenja:

$$\chi_{12}^{(r)} = |\mathbf{r}_{12}(t)|^2 - d_{12}^2 = 0; \quad \chi_{23}^{(r)} = |\mathbf{r}_{23}(t)|^2 - d_{23}^2 = 0 \quad (3.20)$$

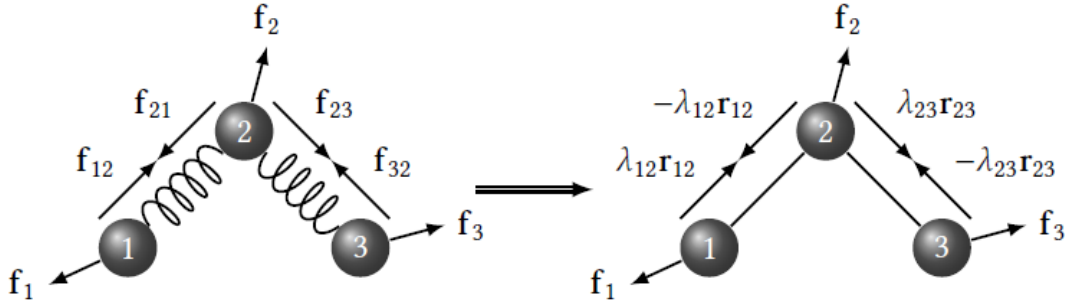
diferenciranjem po vremenu dobija se

$$\chi_{12}^{(v)} = \mathbf{v}_{12}(t) \cdot \mathbf{r}_{12}(t) = 0; \quad \chi_{23}^{(v)} = \mathbf{v}_{23}(t) \cdot \mathbf{r}_{23}(t) = 0 \quad (3.21)$$

gde su d_{12} i d_{23} dužine veza, $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, $\mathbf{v}_{12} = \dot{\mathbf{r}}_{12}$, itd. Jednačine kretanja su

$$m_1 \ddot{\mathbf{r}}_1 = \mathbf{f}_1 + \mathbf{g}_1, \quad m_2 \ddot{\mathbf{r}}_2 = \mathbf{f}_2 + \mathbf{g}_2, \quad m_3 \ddot{\mathbf{r}}_3 = \mathbf{f}_3 + \mathbf{g}_3 \quad (3.22)$$

gde su \mathbf{f}_i članovi sile eksplicitno uračunate u potencijal, a članovi \mathbf{g}_i sile ograničenja, njihova uloga je da obezbede da jednačine (3.20) i (3.21) budu zadovoljene.



Slika 8: Ilustracija ograničavanja na troatomskom molekulu. Intramolekularne sile $\mathbf{f}_{12} = -\mathbf{f}_{21}$ i $\mathbf{f}_{23} = -\mathbf{f}_{32}$ dobijene iz međusobne interakcije između atoma, zamenjene su silama ograničenja $\pm\lambda_{12}\mathbf{r}_{12}$ i $\pm\lambda_{23}\mathbf{r}_{23}$. Množitelji λ_{12} i λ_{23} se određuju iz uslova ograničenja na kraju svakog vremenskog koraka. U oba slučaja sile f_1 , f_2 i f_3 potiču od intermolekularnih interakcija kao i od nevezujućih potencijala: potencijal savijanja između ova tri atoma i torzioni potencijal (za koji je potreban lanac od barem četiri atoma)

Lagranževe jednačine kretanja dobijamo pomoću (neodređenih) Lagranževih množitelja (eng. *Lagrange multipliers*):

$$\mathbf{g}_a = \Lambda_{12} \nabla_{\mathbf{r}_a} \chi_{12}^{(r)} + \Lambda_{23} \nabla_{\mathbf{r}_a} \chi_{23}^{(r)} \quad (3.23)$$

Neka sa $\mathbf{g}_a^{(r)}$ bude označena sila ograničenja koja osigurava da (3.20) bude zadovoljena, a $\mathbf{g}_a^{(v)}$ osigurava jednačinu (3.21).

Neka rezultat prva dva koraka u Verletovom algoritmu brzina, prvi trzaj i drift, bude označen sa $\mathbf{r}'_a(t + \delta t)$ i $\mathbf{v}'_a(t + \frac{1}{2}\delta t)$ gde su uključene sve fizičke sile \mathbf{f}_a , ali ne sile ograničenja \mathbf{g}_a . Primenujući ove oznake na formule (3.5) i (3.6), one postaju

$$\mathbf{v}'_a(t + \frac{1}{2}\delta t) = \mathbf{v}_a(t) + \frac{1}{2}(\delta t/m_a)\mathbf{f}_a(t) \quad (3.24)$$

$$\mathbf{r}'_a(t + \delta t) = \mathbf{r}_a(t) + \delta t \mathbf{v}'_a(t + \frac{1}{2}\delta t) = \mathbf{r}_a(t) + \delta t \mathbf{v}_a(t) + \frac{1}{2}(\delta t^2/m_a)\mathbf{f}_a(t) \quad (3.25)$$

Kod radijus vektora, efekat naknadnog dodavanja sila ograničenja se može zapisati kao

$$\mathbf{r}_a(t + \delta t) = \mathbf{r}'_a(t + \delta t) + \frac{1}{2}(\delta t^2/m_a)\mathbf{g}_a^{(r)}(t) \quad (3.26)$$

gde indeks a prebrojava atome u H_2O . Sile ograničenja $\mathbf{g}_a^{(r)}$ moraju biti usmerene duž vektora veza $\mathbf{r}_{ab}(t)$, pa se mogu zapisati u obliku

$$\left(\frac{1}{2}\delta t^2\right)\mathbf{g}_1^{(r)}(t) = \lambda_{12}^{(r)}\mathbf{r}_{12}(t) \quad (3.27)$$

$$\left(\frac{1}{2}\delta t^2\right)\mathbf{g}_2^{(r)}(t) = \lambda_{23}^{(r)}\mathbf{r}_{23}(t) - \lambda_{12}^{(r)}\mathbf{r}_{12}(t) \quad (3.28)$$

$$\left(\frac{1}{2}\delta t^2\right)\mathbf{g}_3^{(r)}(t) = -\lambda_{23}^{(r)}\mathbf{r}_{23}(t) \quad (3.29)$$

gde je faktor $\left(\frac{1}{2}\delta t^2\right)$ uključen zbog pogodnosti, a $\lambda_{12}^{(r)}$ i $\lambda_{23}^{(r)}$ su neodređeni množiocci za svaku od veza. Uračunajući ove izraze u prethodne izraze za napredne položaje $\mathbf{r}_a(t+\delta t)$, $a = \{1, 2, 3\}$, mogu se odrediti vektori veza u trenutku $t + \delta t$:

$$\mathbf{r}_{12}(t + \delta t) = \mathbf{r}'_{12}(t + \delta t) + (m_1^{-1} + m_2^{-2})\lambda_{12}^{(r)}\mathbf{r}_{12}(t) - m_2^{-1}\lambda_{23}^{(r)}\mathbf{r}_{23}(t) \quad (3.30)$$

$$\mathbf{r}_{23}(t + \delta t) = \mathbf{r}'_{23}(t + \delta t) - m_2^{-1}\lambda_{12}^{(r)}\mathbf{r}_{12}(t) + (m_2^{-1} + m_3^{-2})\lambda_{23}^{(r)}\mathbf{r}_{23}(t) \quad (3.31)$$

Može se uzeti modul obe strane ovih jednačina i mogu se primeniti željena ograničenja: $|\mathbf{r}_{12}(t + \delta t)|^2 = |\mathbf{r}_{12}(t)|^2 = d_{12}^2$, i analogno za \mathbf{r}_{23} . Rezultat je par kvadratnih jednačina sa nepoznatima $\lambda_{12}^{(r)}$ i $\lambda_{23}^{(r)}$. Polukorak brzine $\mathbf{v}'_a(t + \frac{1}{2}\delta t)$ nakon primene sila ograničenja postaje

$$\mathbf{v}_a(t + \frac{1}{2}\delta t) = \mathbf{v}'_a(t + \frac{1}{2}\delta t) + \frac{1}{2}(\delta t/m_a)\mathbf{g}_a^{(r)}(t) \quad (3.32)$$

i koristi se za evoluciju brzine pod uticajem fizičkih sila, po uzoru na jednačinu (3.7)

$$\mathbf{v}'_a(t + \delta t) = \mathbf{v}_a(t + \frac{1}{2}\delta t) + \frac{1}{2}(\delta t/m_a)\mathbf{f}_a(t + \delta t) \quad (3.33)$$

posle dodavanja sila ograničenja postaje

$$\mathbf{v}_a(t + \delta t) = \mathbf{v}'_a(t + \delta t) + \frac{1}{2}(\delta t/m_a)\mathbf{g}_a^{(v)}(t + \delta t) \quad (3.34)$$

Sile ograničenja $\mathbf{g}_a^{(v)}(t + \delta t)$ su usmerene duž vektora veza $\mathbf{r}_{ab}(t + \delta t)$. Slično računu od ranije, može se napisati set jednačina

$$\left(\frac{1}{2}\delta t\right)\mathbf{g}_1^{(v)}(t + \delta t) = \lambda_{12}^{(v)}\mathbf{r}_{12}(t + \delta t) \quad (3.35)$$

$$\left(\frac{1}{2}\delta t\right)\mathbf{g}_2^{(v)}(t + \delta t) = \lambda_{23}^{(v)}\mathbf{r}_{23}(t + \delta t) - \lambda_{12}^{(v)}\mathbf{r}_{12}(t + \delta t) \quad (3.36)$$

$$\left(\frac{1}{2}\delta t\right)\mathbf{g}_3^{(v)}(t + \delta t) = -\lambda_{23}^{(v)}\mathbf{r}_{23}(t + \delta t) \quad (3.37)$$

gde je vremenski faktor takođe uzet zbog pogodnosti. Trenutni problem je sveden na određivanje novog para množitelja, $\lambda_{12}^{(v)}$ i $\lambda_{23}^{(v)}$, koji su uzeti tako da brzine zadovoljavaju jednačinu (3.21) tačno u $(t + \delta t)$. Te jednačine su linearne po nepoznatima, pošto su dobijene iz skalarnog proizvoda brzina

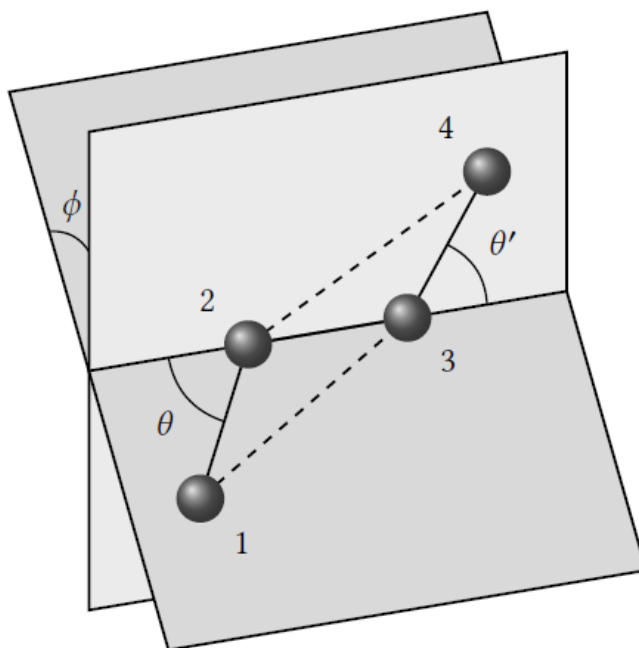
$$\mathbf{v}_{12}(t + \delta t) = \mathbf{v}'_{12}(t + \delta t) + (m_1^{-1} + m_2^{-2})\lambda_{12}^{(v)}\mathbf{r}_{12}(t) - m_2^{-1}\lambda_{23}^{(v)}\mathbf{r}_{23}(t) \quad (3.38)$$

$$\mathbf{v}_{23}(t + \delta t) = \mathbf{v}'_{23}(t + \delta t) - m_2^{-1}\lambda_{12}^{(v)}\mathbf{r}_{12}(t) + (m_2^{-1} + m_3^{-2})\lambda_{23}^{(v)}\mathbf{r}_{23}(t) \quad (3.39)$$

sa odgovarajućim vektorom veze $\mathbf{r}_{12}(t + \delta t)$, odnosno $\mathbf{r}_{23}(t + \delta t)$. Nakon određivanja $\lambda_{12}^{(v)}$ i $\lambda_{23}^{(v)}$, mogu se odrediti sile ograničenja, a zatim i brzine $\mathbf{v}_a(t + \delta t)$.

Ograničavanje ugla između veza je fundamentalno ista stvar kao i ograničavanje dužina veza. Može se posmatrati kao dodavanje još jednog ograničenja dužine. Na primer, ugao $\text{H} - \text{O} - \text{H}$ u molekulu vode se može fiksirati ograničavanjem razdaljine između dva H atoma. To bi značilo da se u prethodnim jednačinama mora uračunati još jedan množilac $\lambda_{31}^{(r)}$, što dodaje još jedan član pri određivanju položaja i brzina u $(t + \delta t)$.

Ovaj proces 'triangulacije' molekula se lako primenjuje na kompleksnije molekule. Na slici (9) je prikazana triangulacija molekula butana koja ostavlja samo jedan unutrašnji parametar, torzioni ugao, da evoluira pod uticajem potencijala.

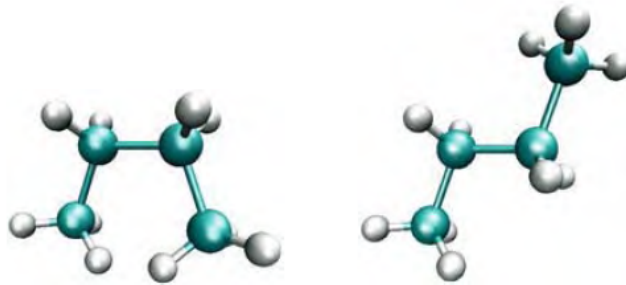


Slika 9: Shema triangulacije na primeru butana. Veze 1-2, 2-3 i 3-4 su ograničene i imaju konstantnu dužinu. Ograničavanjem razdaljina 1-3 i 2-4 ograničavaju se i uglovi θ i θ' , što ostavlja torzioni ugao ϕ kao jedinu unutrašnju koordinatu koja se može varirati. [24]

3.3.1 Primer triangulacije: Butan

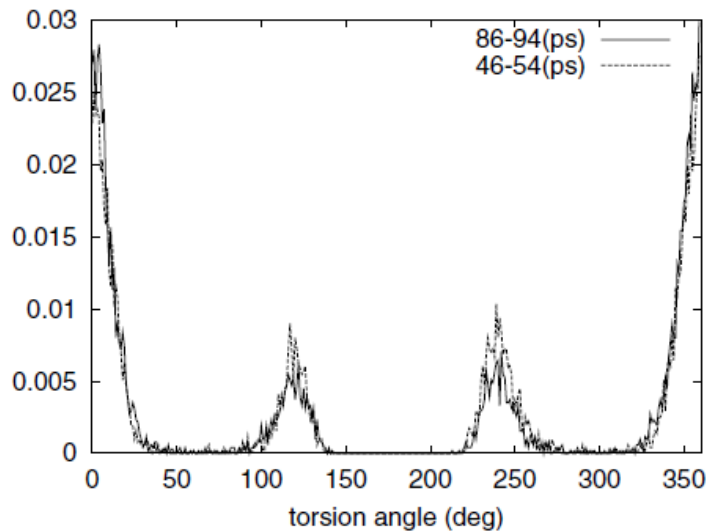
Butan je četvrti molekul u alkanskom nizu čija je opšta stehiometrijska formula C_nH_{2n+2} , gde se molekul dobija slaganjem CH_2 grupa između CH_3 grupa na krajevima. Odavde se zaključuje da butan C_4H_{10} ima strukturnu formulu $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$.

Intramolekularne sile se računaju uzimajući u obzir valentne veze između susedno vezanih monomera, kao i ugaone sile među njima. Torzioni potencijal je dat trigonometrijskim redom. Kratkodometne intermolekularne interakcije su modelovane Lenard-Džonsonovim potencijalom (2.17) koji se javlja između monomera različitih molekula.

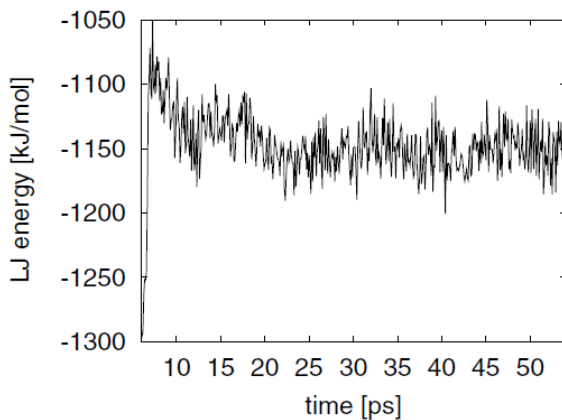


Slika 10: Cis i trans konfiguracija butana, imaju različite torzione uglove $\phi = 180^\circ \vee \phi = 0^\circ$

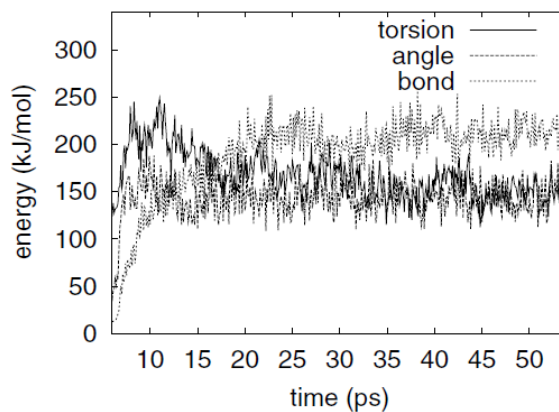
U ovom primeru je proučavano 64 molekula butana u kubnoj simulacionoj kutiji sa periodičnim graničnim uslovima na temperaturi od 296 K . Kako je ova temperatura značajno viša od temperature ključanja butana od 274 K , butan je u gasovitom stanju. Početna raspodela je dobijena ili nasumično ili ekvidistantnim translacijama konfiguracije jednog molekula. Posmatraju se različite konfiguracije butana i evolucija energije, rezultati simulacije su prikazani na slici [11](#)



(a) Histogram torzionih uglova butana u ovom primeru.



(b) Vremenska evolucija LJ potencijala



(c) Vremenska evolucija potencijala veze, ugla i torzije

Slika 11: Na histogramu (gornja slika) vidi se da je dominantna konfiguracija $\phi = 0^\circ$, odnosno trans konfiguracija. Takođe se vidi da su energetske povoljne konfiguracije $\phi = 2\pi/3$ i njjoj simetrična $\phi = 4\pi/3$. Intramolekularne sile su relativno velike zbog parametara modela. U realnosti nisu svi stepeni slobode aktivni na temperaturi od 296K [28]

3.4 Osnovni elementi Monte Karlo metode

Nasumično izdvajanje različitih mogućih stanja sistema se naziva Monte Karlo (MC) tehnika. Počevši od proizvoljnog inicijalnog stanja sistema, prelaz u drugo stanje se izvodi prateći tranziciona pravila za određeni sistem. U najprostijem slučaju prelaz odgovara pomeraju jedne ili više čestica (prelaz ne mora da odgovara fizički mogućem prelazu). U MD simulacijama sukcesivne konfiguracije sistema su povezane u vremenu, što nije slučaj u MC simulacijama, gde svaka konfiguracija zavisi jedino od prethodnog koraka, a ne od konfiguracija kroz koje je prošao sistem pre toga.

Različita stanja sistema imaju različite energije, neka je P_i verovatnoća da se sistem nađe

u stanju i koje ima energiju E_i . Za sisteme sa konstantnom zapreminom, temperaturom i brojem čestica, verovatnoća je data Bolcmanovim faktorom

$$P_i \sim \exp \left[- \frac{E_i}{kT} \right] \quad (3.40)$$

U ravnoteži broj prelaza po jedinici vremena iz bilo kog stanja i u proizvoljno stanje j je u srednjem jednako broju prelaza iz j u i . Broj prelaza iz stanja i u stanje j je proporcionalan verovatnoći nalaženja P_i u stanju i , verovatnoći pokušaja prelaza $g_{i \rightarrow j}$ iz i u j , kao i verovatnoći prihvatanja tog prelaza $p_{i \rightarrow j}$. Ravnotežno stanje se može opisati jednačinom

$$P_i g_{i \rightarrow j} p_{i \rightarrow j} = P_j g_{j \rightarrow i} p_{j \rightarrow i} \quad (3.41)$$

Većina MC simulacija molekularnih sistema se odnose na Metropolis Monte Karlo algoritam [16], iako jedan od najjednostavnijih, definitivno je najzastupljeniji.

Verovatnoća pokušaja prelaska iz stanja i u stanje j je ista kao i verovatnoća prelaska iz j u i .

$$g_{i \rightarrow j} = g_{j \rightarrow i} \quad (3.42)$$

Takođe, u Metropolis algoritmu pokušaj prelaza u stanje sa nižom energijom je uvek prihvaćen

$$p_{i \rightarrow j} = 1 \quad \text{ako } E_j \leq E_i \quad (3.43)$$

Primenjujući prethodne dve pretpostavke i jednačinu (3.40) na jednačinu ravnoteže (3.41) dobija se verovatnoća da je prihvaćen pokušaj prelaza:

$$p_{i \rightarrow j} = \exp \left[- \frac{E_j - E_i}{kT} \right] \quad \text{ako } E_j > E_i \quad (3.44)$$

Praktično se to implementira na sledeći način. Generiše se slučajan broj između 0 i 1 i uporedi se sa Bolcmanovim faktorom (3.44). Ako je slučajan broj veći od Bolcmanovog faktora, prelaz se odbija i originalna konfiguracija se zadržava za sledeću iteraciju; ukoliko je slučajan broj manji, dolazi do prelaza i nova konfiguracija postaje novo stanje sistema. Za svaku konfiguraciju koja je prihvaćena, vrednost željene veličine se određuje na kraju simulacije tako što se usrednjava po broju izračunatih vrednosti M

$$\langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A_i \quad (3.45)$$

3.5 Razlika između molekularne dinamike i Monte Karlo metode

Molekularna dinamika i Monte Karlo metode simulacija se razlikuju na par načina. Najbitnija razlika je da MD pruža informacije o vremenskoj zavisnosti osobina sistema, dok MC ne poseduje takvu zavisnost između sukcesivnih konfiguracija. U molekularnoj dinamici je moguće predvideti stanje sistema u bilo kom trenutku u budućnosti, ili u prošlosti, dok je u Monte Karlo simulacijama svaka iteracija određena jedino njenim neposrednim prethodnikom. Ove dve metode takođe koriste različite ansamble. Molekularna dinamika se obično izvodi pod ograničenjem na broj čestica N , zapreminu V i energiju E (mikrokanonski, ili NVE ansambl). Monte Karlo se tipično izvodi u kanonskom ansamblu (konstantno N , V i temperatura T). Obe tehnike se mogu modifikovati tako da se mogu koristiti i pri drugim ansamblima.

4 Termodinamičke osobine sistema

4.1 Termostat

Ako je sistem termalno i mehanički izolovan, ukupna energija sistema je konstantna u vremenu prema jednačini (2.12). Međutim, u nekim simulacijama je poželjno menjati energiju ili temperaturu sistema. Jedan od razloga može biti proučavanje fizičkih ili hemijskih osobina, kao npr. fazni prelaz.

Temperatura se u fizičkim eksperimentima održava konstantnom tako što se sistem dovede u kontakt sa nekim mnogo većim sistemom koji se nalazi na željenoj temperaturi, a koji se naziva toplotni rezervoar ili termostat. Uticaj manjeg sistema na toplotni rezervoar je zanemariv pa se smatra da je njegova temperatura konstantna. Na mikroskopskom nivou razmena toplote se dešava sudaranjem čestica sa zidom koji razdvaja toplotni rezervoar i sistem koji se razmatra. U srednjem, kinetička energija čestica koje udare u zid se menja zavisno od temperature rezervoara. Rezultujući dobitak ili gubitak kinetičke energije greje ili hladi sistem, sve dok mu temperatura ne dosegne temperaturu rezervoara. Da bi se postigao isti efekat u simulaciji potrebno je da sistem dobija ili gubi energiju na odgovarajuć način, dok se ne dosegne željena temperatura. To se dešava u takozvanoj fazi ekvilibracije. Na početku ekvilibracije čestice poseduju inicijalne položaje i inicijalne brzine, zatim se temperatura sistema podešava pomoću termostata. Kada se dosegne tražena temperatura, određuju se trajektorije čestica i mere se sve željene veličine. Sada ostaje samo da se razmotri kako se u simulacijama sprovodi faza ekvilibracije.

Temperatura sistema T i njegova kinetička energija su povezane ekviparticionom teoremom termodinamike [22]. Ako je sistem gas od N čestica u D -dimenzionom prostoru, svaka čestica poseduje D stepeni slobode (zbog mogućnosti kretanja u jednom od D prostornih pravaca). Svaka čestica doprinosi prosečnoj energiji sistema vrednošću od $\frac{1}{2}Dk_B T$. Ovo predstavlja opšte pravilo koje važi za sve klasične sisteme: prosečna energija svakog slobodnog stepena slobode u sistemu pri temperaturi T iznosi $\frac{1}{2}k_B T$. Stoga, u tri dimenzije kinetička energija sistema je

$$\mathcal{K} = \frac{3}{2}Nk_B T \quad (4.1)$$

Odavde se temperatura može izraziti

$$T = \frac{2}{3Nk_B}\mathcal{K} = \frac{2}{3Nk_B} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha} \frac{1}{2}m_i v_{i\alpha}^2 \quad (4.2)$$

gde kao i ranije i sumira po svim česticama, a α po koordinatama.

Uobičajeni termostati se oslanjaju na modifikaciju brzina koja se ili eksplicitno menja skaliranjem brzina svih čestica ili uvođenjem dodatnog člana trenja u jednačine kretanja.

4.1.1 Skaliranje brzina

Jednostavan način kontrolisanja temperature je množenje svih čestica faktorom β (koji takođe zavisi od vremena) [28]

$$v_{i\alpha}(t_n) = \beta v_{i\alpha}(t_n) \quad (4.3)$$

gde faktor skaliranja

$$\beta := \sqrt{\mathcal{K}'/\mathcal{K}} = \sqrt{T'/T} \quad (4.4)$$

transformiše sistem iz temperature T u T' .

Ovo se implementira tako što se trenutna temperatura $T(t)$ izračuna po formuli (4.2), a zatim se određuje vrednost faktora skaliranja β za željenu temperaturu po formuli (4.4). Zavisno od trenutne i željene temperature, faktor β može biti relativno velik, tako da skaliranje brzina veoma utiče na raspodelu energije sistema. Zbog toga, izraz (4.4) se može modifikovati parametrom prigušenja $\gamma \in [0, 1]$

$$\beta_\gamma = \left(1 + \gamma \left(\frac{T'}{T(t)} - 1\right)\right)^{1/2} \quad (4.5)$$

Ukoliko je $\gamma = 1$ onda je izraz identičan izrazu (4.4), a ukoliko $\gamma = 0$, brzine se ne skaliraju. Ako je faktor proporcionalan vremenskom koraku $\gamma \sim \delta t$, onda je brzina promene temperature jednaka njenoj razlici od željene temperature

$$\frac{dT(t)}{dt} \sim (T' - T(t))$$

Prednost ove procedure je njena jednostavnost.

4.1.2 Dodavanje sile trenja jednačinama kretanja

Povezivanje sa toplotnim rezervoarom se takođe može ostvariti dodavanjem člana sile trenja u jednačine kretanja. Tada one glase:

$$\dot{\mathbf{x}}_i = \mathbf{v}_i \quad (4.6)$$

$$m_i \dot{\mathbf{v}}_i = \mathbf{F}_i - \xi m_i \mathbf{v}_i \quad (4.7)$$

gde indeks i prebrojava sve čestice

Dodatna sila $-\xi m_i \mathbf{v}_i$ koja deluje na česticu i je proporcionalna brzini te čestice. Ovde funkcija $\xi = \xi(t)$ zavisi od vremena i pozitivna je ako se energija treba oduzeti iz sistema, a negativna ako se energija treba dodati.

Ako se ranije izvedene diskretizacione formule primene na $\dot{\mathbf{v}}_i$ u vremenskom trenutku t_n , onda će jednostavna diskretizacija jednačina kretanja imati oblik

$$m_i \frac{\mathbf{v}_i(t_{n+1}) - \mathbf{v}_i(t_n)}{\delta t} = \mathbf{F}_i(t_n) - \xi(t_n) m_i \mathbf{v}_i(t_n) \quad (4.8)$$

Rešavanjem za $\mathbf{v}_i(t_{n+1})$ dobija se

$$\mathbf{v}_i(t_{n+1}) = (1 - \delta t \xi(t_n)) \mathbf{v}_i(t_n) + \delta t \mathbf{F}_i(t_n) / m_i \quad (4.9)$$

Može se primetiti da je brzina u n -tom vremenskom trenutku pomnožena faktorom $(1 - \delta t \xi(t_n))$. Za $\xi(t_n) > 0$ to odgovara smanjenju brzine, a $\xi(t_n) < 0$ odgovara povećanju brzine. Tako se kinetička energija sistema, a sa njom i temperatura, smanjuje ili povećava tokom vremena.

Dodatani član usled trenja se može lako uvrstiti u Verletov algoritam ((3.5) - (3.7)). Naime, dovoljno je ubrzanje u formuli (3.5) zameniti sa $a(t) \rightarrow a(t) - \xi(t)\mathbf{v}_i(t)$, a ubrzanje u formuli (3.7) $a(t + \delta t) \rightarrow a(t + \delta t) - \xi(t + \delta t)\mathbf{v}_i(t + \delta t)$. Tako se iz Verletovog algoritma za položaj i brzinu i -te čestice nakon jednog vremenskog koraka δt dobija izraz

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \delta t \left(1 - \frac{\delta t}{2} \xi(t)\right) \mathbf{v}_i(t) + \frac{\mathbf{a}_i(t) \delta t^2}{2} \quad (4.10)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \delta t) = \frac{1 - \frac{\delta t}{2} \xi(t)}{1 + \frac{\delta t}{2} \xi(t + \delta t)} \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{1 + \frac{\delta t}{2} \xi(t + \delta t)} \frac{(\mathbf{a}_i(t) + \mathbf{a}_i(t + \delta t)) \delta t}{2} \quad (4.11)$$

Član trenja odavde ima dvostruki efekat. Brzina $\mathbf{v}_i(t)$ se množi faktorom $1 - \frac{\delta t}{2} \xi(t)$ koji se pojavljuje pri određivanju i položaja i brzina. Dodatno, računanje novih brzina se skalira faktorom $\frac{1}{1 + \frac{\delta t}{2} \xi(t + \delta t)}$.

Razmatrajmo dva moguća izbora ξ u više detalja. Po ekviparticionoj teoremi, fiksna konstantna temperatura odgovara konstantnoj kinetičkoj energiji i pritom važi $d\mathcal{K}/dt = 0$, primenjujući jednačine kretanja na ovu formulu dobija se

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{K}}{dt} &= \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i \cdot \dot{\mathbf{v}}_i = \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i \cdot (\mathbf{F}_i - \xi \mathbf{v}_i) \\ &= - \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i \cdot (\nabla_{\mathbf{x}_i} \mathcal{V} + \xi \mathbf{v}_i) = - \left(\frac{d\mathcal{V}}{dt} + \xi \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i^2 \right) \end{aligned}$$

Izbor

$$\xi = - \frac{\frac{d\mathcal{V}}{dt}}{\sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i^2} = - \frac{\frac{d\mathcal{V}}{dt}}{2\mathcal{K}(t)} \quad (4.12)$$

obezbeđuje da je izvod kinetičke energije u vremenu nula, odnosno da je temperatura konstantna.

U *Nose-Hoover* termostatu [35] toplotni rezervoar na temperaturi T' se razmatra kao integralni deo sistema koji se simulira i reprezentuje se dodatnim stepenom slobode koji takođe određuje stepen sprezanja čestica sistema sa rezervoarom. Evolucija funkcije ξ , koja određuje jačinu trenja, se opisuje preko obične diferencijalne jednačine

$$\frac{d\xi}{dt} = \left(\sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i^2 - 3Nk_B T' \right) / M \quad (4.13)$$

gde $M \in \mathbb{R}^+$ određuje jačinu sprezanja sistema sa toplotnim rezervoarom, velike vrednosti M odgovaraju slabom sprezanju.

4.2 Vremenski korelacione funkcije i transportni koeficijenti

Neka su $\mathcal{A}(t)$ i $\mathcal{B}(t)$ dinamičke varijable sistema od N čestica. Njihova evolucija je određena jednačinom kretanja: $\mathcal{A}(t) = \exp(iLt)\mathcal{A}(0)$. Njihova ravnotežna vremenski korelaciona funkcija je definisana kao

$$C_{AB}(t', t'') = \langle \mathcal{A}(t')\mathcal{B}(t'') \rangle \quad (4.14)$$

gde se bez umanjenja opštosti može uzeti da je $t' \geq t''$. Ugaone zagrade ukazuju na usrednjavanje po vremenu. Stoga je $C_{AB}(t', t'')$ definisano kao:

$$\langle \mathcal{A}(t')\mathcal{B}(t'') \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \mathcal{A}(t' + t)\mathcal{B}(t'') dt \quad (4.15)$$

Kako je ravnotežna gustina verovatnoće nezavisna od vremena, korelaciona funkcija je nezavisna od izbora vremena t''

Autokorelaciona funkcija brzine definisana kao

$$Z(t) = \frac{1}{3} \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v} \rangle = \langle v_x(t)v_x \rangle \quad (4.16)$$

je mera projekcije brzine čestice na njenu početnu vrednost, usrednjenu po inicijalnim uslovima. Vrednost autokorelacione funkcije u $t = 0$ je zapravo ekviparticiona teorema:

$$Z(0) = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} \quad (4.17)$$

Nakon vremena dužeg od mikroskopskog vremena relaksacije sistema početna i krajnja brzina će biti potpuno nekorelisane $Z(t \rightarrow \infty) = 0$

Ajnštajnova jednačina za difuzioni koeficijent se može napisati preko autokorelacione funkcije (*Hansen i McDonald, 2013*). Neka je set identičnih čestica označen njihovim početnim položajima $\{\mathbf{r}_i(0)\}$. Čestice tokom vremena difunduju do pozicija $\{\mathbf{r}_i(t)\}$, a koeficijent samodifuzije je zadat Ajnštajnovom relacijom [37]

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle}{6t} \quad (4.18)$$

Rezultat je direktna posledica Fikoovog zakona difuzije. Srednje kvadratno rastojanje (*msd*) je izraz u zagradama u brojiocu, dok faktor $1/6$ proizilazi iz trodimenzionalnosti sistema. Takođe je i karakteristična relacija slučajne šetnje (*random walk*) gde srednje kvadratno rastojanje šetača postaje linearno po vremenu nakon dovoljno velikog broja koraka [37]. Priroda ograničavajućeg procesa uključenog u izraz (4.18) ističe opšti značaj uzimanja termodinamičkog limesa pre uključenja limesa $t \rightarrow \infty$. Za sistem sa konačnom zapreminom V , difuzioni koeficijent definisan izrazom (4.18) strogo je nula, jer je maksimalno ostvarivo srednje kvadratno pomeranje reda $V^{2/3}$. U praksi, za sistem makroskopskih dimenzija, srednje kvadratno rastojanje će dostići plato vrednost u vremenu mnogo kraćem od vremena potrebnog da se difundujuće čestice približe granicama sistema, upravo je vrednost na tom

platou koja pruža definiciju D za konačni sistem.

Pomeraaj za vremenski interval t bilo koje čestice iznosi

$$\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0) = \int_0^t v(t') dt' \quad (4.19)$$

Kvadriranjem i usrednjavanjem ovog izraza po vremenu i primenjujući (4.18) dobija se povezanost koeficijenta difuzije i autokorelacione funkcije brzine:

$$D = \int_0^\infty Z(t) dt \quad (4.20)$$

Jednačina (4.20) je primer Grin-Kubo (*Green-Kubo*) formule, značajne klase relacija u kojima je makroskopska dinamička osobina napisana kao vremenski integral mikroskopske vremensko korelacione funkcije. Opšti oblik Grin-Kubo formule [38, 39] glasi:

$$\gamma = \int_0^\infty dt \langle \mathcal{A}(t) \mathcal{A}(0) \rangle \quad (4.21)$$

gde je γ transportni koeficijent.

Izraz za dinamičku viskoznost je takođe dat preko Grin-Kubo formule:

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty dt \langle \mathcal{P}_{\alpha\beta}(t) \mathcal{P}_{\alpha\beta}(0) \rangle \quad (4.22)$$

gde je V zapremina sistema, a $\mathcal{P}_{\alpha\beta}$ nedijagonalne komponente tenzora napona, definisane kao [24]:

$$\mathcal{P}_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left(\sum_i \frac{p_{i\alpha} p_{i\beta}}{m_i} + \sum_i r_{i\alpha} f_{i\beta} \right) \quad (4.23)$$

5 Jonske tečnosti

Jonske tečnosti su tečne soli sa tačkom topljenja ispod 25°C. Poseduju jedinstvene fizičko-hemijske osobine kao što su: nizak pritisak pare, odlična termalna stabilnost, velika viskoznost, visoka provodljivost jona, itd. [40] Ove osobine čine jonske tečnosti korisnim u širokom spektru primena, uključujući i podmazivanje [41, 43]. Jonske tečnosti ispitivane u ove svrhe su sačinjene od raznih katjona i anjona (bilo organskih, bilo neorganskih), ipak su najzastupljeniji katjoni na bazi amonijuma, fosfonijuma, imidazoliuma ili piridiniuma. Među njima, prsten imidazola, predstavlja veoma prilagodljivu osnovu za jonske tečnosti. Prsten se lako jonizuje, rezultirajući trajnim pozitivnim naelektrisanjem. Jonske tečnosti na bazi imidazola našle su primene u nekoliko oblasti, uključujući potencijalne agense za tretman vode zbog svoje sposobnosti koordinacije sa metalnim atomima, takođe su široko rasprostranjene zbog svog potencijala kao ekološki prihvatljiva organska rastvarača zbog smanjene isparivosti. Imidazol je privukao pažnju iz različitih razloga, posebno zbog svoje podesive strukture, termalne stabilnosti, relativno visoke jonosprovodnosti, širokog elektro-hemijskog prozora, itd. Kada se oba azotna atoma u prstenu imidazola zamene alkilnom grupom, rezultujući molekul je obično jonska tečnost, zbog toga su jonske tečnosti na bazi imidazola temeljno proučavane [44]. Nisu svi jonski imidazolni molekuli tečnosti, formiranje jonskih tečnosti zavisi od dužine ili vrste supstituenata na molekulu. Imidazol poseduje relativno jedinstvenu sposobnost formiranja jonske tečnosti, te je stoga kandidat za gore opisane primene.

Atomističke simulacije su važne numeričke metode za istraživanje magnetnih, elektronskih, hemijskih i mehaničkih svojstava materijala, budući da ovi modelirajući pristupi mogu pratiti pozicije atoma i sile. Takve simulacije omogućavaju praktičan način za ispitivanje korelacija između strukture na atomskom nivou i svojstava molekulskih sistema. Atomističke simulacije takođe mogu služiti kao komplement eksperimentalne tehnike tako što će smanjiti broj formulacija koje je potrebno testirati i pružiti smernice za dizajn. Kao što je navedeno ranije, postoji mnogo različitih metoda za atomističke simulacije, ali u ovoj master tezi je fokus na simulacije molekularne dinamike (MD) sa empirijskim međuatomskim potencijalima.

U klasičnim MD simulacijama sile se određuju iz empirijskih jednačina koje aproksimiraju kvantnomehaničke interakcije između atoma, i nazivaju se polja sila (*force field*) ili potencijali. Tačnost simulacije zavisi od tačnosti polja sila. Postoje dve opšte kategorije empirijskih potencijala: reaktivni i nereaktivni. Nereaktivni potencijali pretpostavljaju konstantne kovalentne veze između atoma i ne mogu se koristiti za proučavanje hemijskih reakcija. Međutim, nereaktivni potencijali su izrazito pogodni za određivanje fizičkih svojstava kao što su gustina, viskoznost i toplotni kapacitet zbog svoje jednostavnosti i niske računarske zahtevnosti. Ovim pristupom se može modelirati stotine ili hiljade molekula, u zavisnosti od njihove veličine, tokom stotina nanosekundi. Reaktivna polja sila, iako manje računarski efikasna od nereaktivnih modela, uzimaju u obzir formiranje i razbijanje kovalentnih hemijskih veza i stoga su pogodna za modeliranje svojstava kao što su termalna stabilnost, kao i reakcije između različitih atomskih vrsta.

Nerektivna polja sila za jonske tečnosti se mogu klasifikovati u dve kategorije: polarizabilna i nepolarizabilna. Nepolarizabilna polja sila razmatraju individualne atome kao tačkaste mase fiksnog naelektrisanja i ne dozvoljavaju promenu raspodele naelektrisanja molekula usled interakcije sa njegovom okolinom, dok polarizabilna polja sila eksplicitno uključuju efekte polarizacije na raspodelu naelektrisanja.

Iako polarizabilna polja sila tačnije modeluju fiziko-hemijske osobine jonskih tečnosti, ona su mnogo više računarski zahtevna od nepolarizabilnih, zbog toga postoji jako malo polarizabilnih modela za jonske tečnosti. Iz tog razloga, parametri nepolarizabilnih modela, od kojih su *AMBER* [45] i *OPLS* [46] razvijeni za najširi skup katjon-anjon parova kod jonskih tečnosti, modifikuju se da bolje predvide interakcije u jonskim tečnostima.

Interakcije između jona, kao i između jona i drugih tipova atoma, su okarakterisane intermolekularnom energijom interakcije, radijalnom funkcijom raspodele, prostornom funkcijom raspodele, raspodelom naelektrisanja i vodoničnim vezama. Interakciona energija jonskog para se određuje iz simulacija kao suma elektrostatičke i Van der Valsove interakcije između jona.

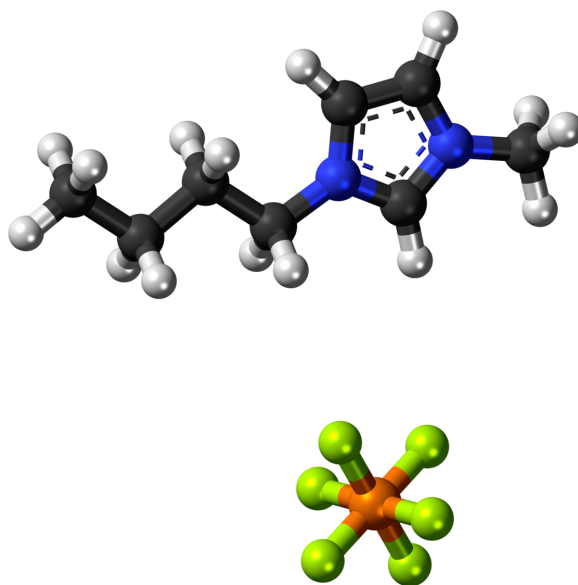
Radijalna funkcija raspodele (*radial distribution function - RDF*), $g(r)$, predstavlja verovatnoću nalaženja para atoma na nekom međusobnom rastojanju r . Iz simulacije se dobija tako što se odredi rastojanje između svih zadatih parova atoma tokom trajanja simulacije, a zatim se verovatnoća nalaženja predstavlja u funkciji od rastojanja. Generalno, viši pik u funkciji raspodele ukazuje na jaču interakciju, dok pozicija pika odgovara razmaku između interagujućih atoma. Jedno od ograničenja radijalne funkcije raspodele je da se detaljna informacija o lokalnoj strukturi tečnosti može izgubiti zbog poništavanja doprinosa regiona sa visokom i niskom verovatnoćom nalaženja na istom rastojanju, ali na različitim stranama atoma. Prostorna funkcija raspodele uzima u obzir i radijalne i ugaone koordinate radijus vektora koji spaja dva atoma. Prostorna raspodela daje trodimenzionalnu sliku verovatnoće nalaženja koja okružuje dati atom ili jon.

Raspodela naelektrisanja unutar jonske tečnosti utiče na hemijske i na procese razdvajanja atoma. Za nepolarizabilna polja sila gustina naelektrisanja se određuje iz elektrostatičkog potencijala molekula ili se fituje da odgovara eksperimentalno izmerenim osobinama.

Vodonične veze su odgovorne za mnoge fizičke i hemijske osobine jonskih tečnosti, kao što su rastvorljivost, jonska provodnost, tačka topljenja, viskoznost, itd. One su u simulacijama određuju iz rastojanja i ugla između atoma koji je donor vodonika i atoma koji je akceptor vodonika.

6 Model simulirane jonske tečnosti

Simulacije molekularne dinamike sprovedene u okviru ove master teze uključuju katjon 1-Butil-3-metilimidazolijum (*bmim*) u kombinaciji sa heksafluorofosfat (PF_6) anjonom. Izgled pojedinačnih jona prikazan je na slici 12. Sistem se sastoji iz rastvora $[bmim]PF_6$ jonske tečnosti i vode.



Slika 12: 3D $[bmim]^+ [PF_6]^-$ jona. Atomi jonske tečnosti su predstavljeni sledećim bojama: bela - vodonik H; crna - ugljenik C; plava - azot N; narandžasta - fosfor P; zelena - fluor F

Međuatomska interakcije unutar i između jonskih tečnosti su karakterisane korišćenjem *OPLS-All Atomic*) modela sile koji je izveden iz LigParGena [47] (internet server koji pruža interfejs za generisanje parametara polja sila u formatima koji se često koriste u paketima za molekularnu dinamiku i Monte Karlo simulacije). MD simulacije su izvedene korišćenjem otvorenog LAMMPS paketa [48], sa vremenskim korakom od 1 fs. Da bi se održala željena temperatura, korišćen je *Nose-Hoover* termostat [49], dok je za rešavanje jednačina kretanja korišćen Verletov algoritam brzina (*velocity Verlet algorithm*) [50].

SPC/E model (*extended simple point charge model*) vode definiše vodu kao molekul sa tri mesta vezivanja, pri čemu su svakom od ta tri atoma dodeljena naelektrisanja i Lendard-Džons parametri. U modelu se dve O-H veze i ugao H-O-H održavaju u čvrstom položaju. Potencijal veze se predstavlja harmonijskim potencijalom. Ovo su dodatni parametri koje treba postaviti za O i H atome, kao i za molekul vode kako bi se izvršio rigidan SPC/E model.

U ovom master radu su razmatrana četiri različita masena udela jonske tečnosti u vodi: 20%, 45%, 60% i 80%. Sistemi masenog udela 60% i 80% su dobijeni iz sistema koncentracije 45% tako što su se iz tog sistema nasumično oduzimali atomi vode dok se nije postigla

Tabela 1: Tabelarno prikazani parametri SCP/E modela vode

masa O	15,7774g/mol
masa H	1,008g/mol
naelektrisanje O	-0,8476e
naelektrisanje H	0,4238e
ϵ_{LJ} za O-O	0,1553kcal/mol
σ_{LJ} za O-O	3,166Å
$\epsilon_{LJ}, \sigma_{LJ}$ za O-H, H-H	0
r_0 O-H veza	1Å
θ_0 H-O-H ugao	109,47°

željena koncentracija. Da broj jona u sistemu ne bi bio premali, pri konstruisanju sistema koncentracije 20% početni sistem udela 45% se prvo replicira 8 puta (dva puta po svakoj koordinati) a zatim se odatle nasumično oduzimaju anjoni i katjoni, dok se ne dobije maseni udeo od 20%.

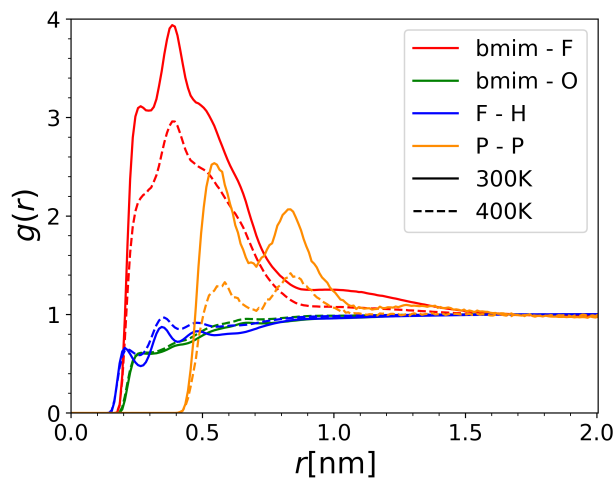
7 Rezultati

7.1 Strukturne karakteristike

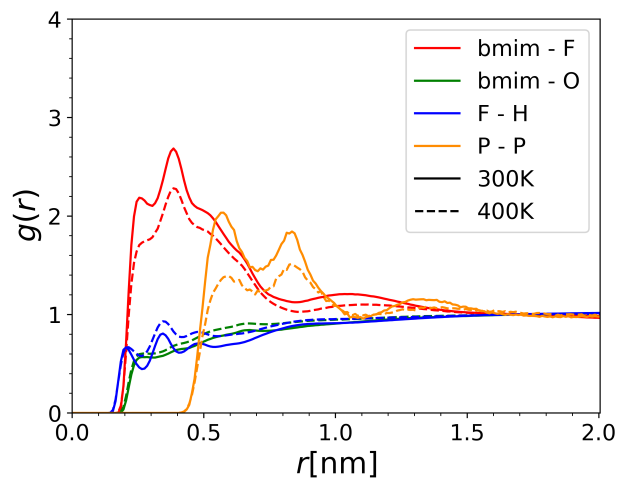
Nalektrisanja u $[bmim]^+$ jonu su centrirana oko vodonikovih atoma na imidazolnom prstenu. Zbog toga određivanje radijalne funkcije raspodele nije pravolinijsko. Rezultati simulacija u kojima je dozvoljena slobodna evolucija sistema bez promene spoljašnjih faktora pri četiri različita masena udela jonske tečnosti u vodi su prikazani na Slici 13. Punom linijom su prikazani rezultati simulacije na konstantnoj temperaturi od 300K, dok su isprekidanom linijom prikazani rezultati na 400K. Crvenom i narandžastom bojom na su prikazane radijalne funkcije raspodele između jona, crvenom između bmim katjona i fluora u anjonu, a narandžastom između fosfora u anjonu. Radijalna funkcija raspodele između bmim katjona i kiseonika iz vode je prikazana zelenom linijom, dok je plavom linijom na Slici 13 prikazana radijalna funkcija raspodele između fluora iz anjona i vodonika iz vode.

Veća vrednost radijalne funkcije raspodele odgovara većem nagomilavanju čestica u odnosu na uniformnu raspodelu, što odgovara većoj jačini interakcije na rastojanju gde dolazi do nagomilavanja. Iz izgleda radijalne funkcije raspodele između jona prikazane na slici 13, gde je crvenom bojom prikazana radijalna funkcija raspodele između bmim katjona i fluora u anjonu, a narandžastom između fosfora u anjonu, može se primetiti da povećanje udela jonske tečnosti smanjuje jačinu interakcije. Maksimumi radijalne funkcije raspodele su niži u oba slučaja, ali se ne menja rastojanje između atoma. U prvom slučaju se ističe maksimum raspodele na 0.4 nm, dok se za interakciju između anjona javljaju dva maksimuma na oko 0.6 nm i 0.9 nm. Funkcije raspodele dobijene simulacija na temperaturi 400K prate isti trend kao i u slučaju odgovarajućih koncentracija na temperaturi 300K, ali je jačina interakcije manja nego u tom slučaju. Razlika u jačini interakcije pri ovima dvema temperatura se smanjuje sa povećanjem masenog udela jonske tečnosti.

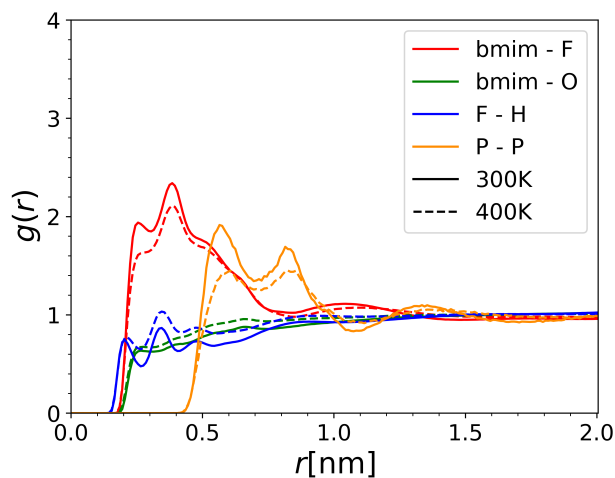
Radijalna funkcija raspodele između bmim katjona i kiseonika iz vode, prikazana zelenom linijom na Slici 13, pokazuje da je koncentracija vode u blizini katjona manja od srednje koncentracije u sistemu, što znači da oni interaguju odbojno. Oblik funkcije ukazuje da ni promena koncentracije, ni promena temperature nemaju značajan uticaj na funkciju raspodele. Ipak možemo da primetimo da funkcija raspodele brže konvergira uniformnoj raspodeli pri povećanju koncentracije jonske tečnosti. Pri interakciji fluora iz anjona i vodonika iz vode, prikazano plavom linijom na slici 13, dolazi do stvaranja dva maksimuma na oko 0.2 nm i 0.3 nm pri kojima radijalna funkcija raspodele prelazi iz vrednosti < 1 u vrednost > 1 , ukazivajući da je na tim rastojanjima interakcija anjona i vode jača. Nasuprot prethodnim slučajevima, povećanje temperature dovodi po povećanja jačine interakcije, ali ne značajno.



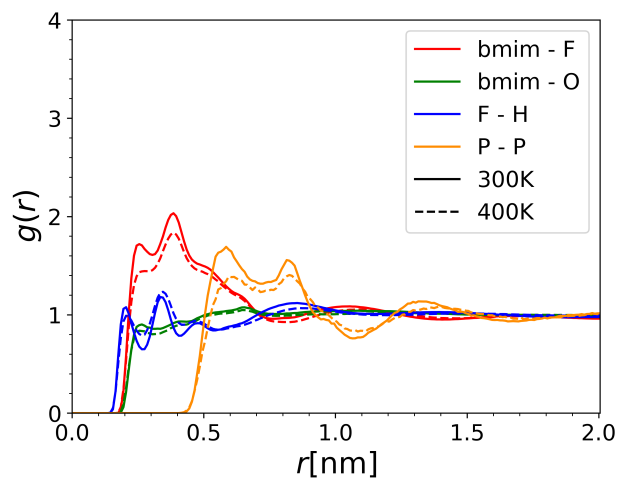
(a) 20% jonske tečnosti



(b) 45% jonske tečnosti



(c) 60% jonske tečnosti

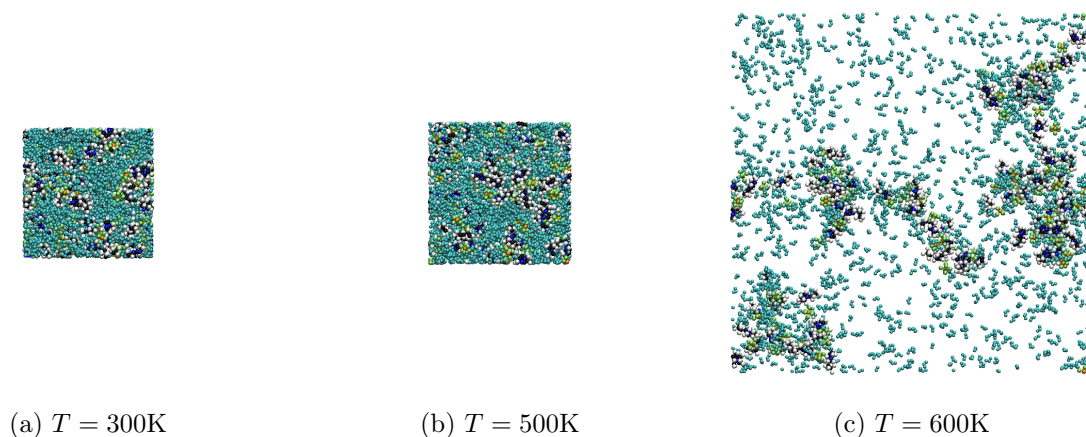


(d) 80% jonske tečnosti

Slika 13: Radijalna funkcija raspodele pri različitim koncentracijama jonske tečnosti. Crvena linija predstavlja radijalnu funkciju raspodele između vodonikovih atoma iz imidazolnog prstena i fluora iz anjona, zelenom je prikazana raspodela između istih vodonikovih atoma i kiseonika iz vode, plavom između fluora i vodonikovih atoma iz vode, a narandžastom između fosfora iz anjona. Punom linijom su prikazani rezultati na temperaturi od $300K$, dok su isprekidanom rezultati pri $400K$

7.2 Tačka ključanja

U ovoj sekciji se ispituje uticaj zagrevanja sistema na promenu njegove zapremene i analizira se tačka ključanja rastvora jonske tečnosti i vode. Isečci iz simulacije zagrevanja sistema masenog udela 45% su prikazani na slici 14. Crnom bojom su obojeni C atomi, belom H, tamno plavom N, narandžastom P, zelenom F, a svetlo plavom molekuli vode.

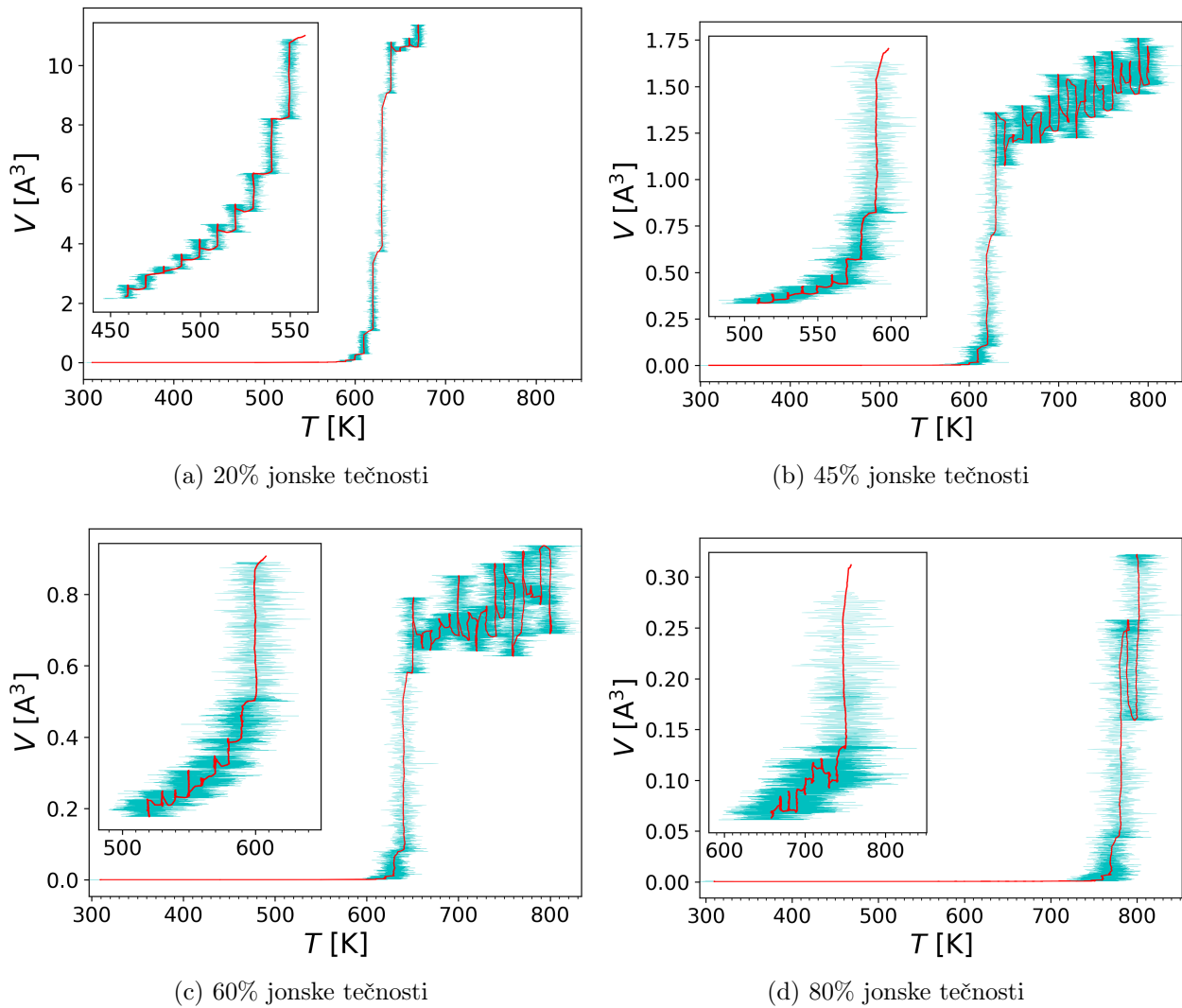


Slika 14: Evolucija sistema koncentracije 45% za tri vrednosti temperature. Joni su obojeni kao na slici 12, a svetlo plavom bojom su prikazani molekuli vode.

U simulacijama su primenjivani periodični granični uslovi po svim prostornim koordinatama. Temperatura se postepeno povećavala u rasponu 300K – 800K pomoću *Nose-Hoover* termostata, tako što se prvo poveća za 10K a zatim se radi stabilizacije termostatom reguliše na toj temperaturi određen broj vremenskih koraka, pre sledećeg povećavanja temperature. Pritisak tokom cele simulacije je održavan na konstantnoj vrednosti od 1 bar (atmosferski pritisak), dok se sama zapremina simulacione kutije menjala u skladu sa primenjenim barostatom, odnosno *NPT* ansamblom. Zavisnost zapremine simulacione kutije od temperature sistema tokom simulacija na četiri različite zapremine prikazana ja na slici 15. Plavom bojom su trenutne vrednosti nakon svakih 10 vremenskih koraka δt , a crvenom linijom pokretni prosek (*moving average*) tih vrednosti sa prozorom usrednjavanja od 180 vrednosti. Metoda pokretnog proseka je statistička metoda pomoću koje pratimo prosečnu promenu podataka kroz vreme. Možemo da je iskoristimo radi izračunavanja trenda kretanja podataka.

U simulaciji sistema pri udelu jonske tečnosti od 20% izvršavanje simulacije je prekinuto ranije u odnosu na simulacije pri ostalim koncentracijama, što se vidi na slici 15a, iz razloga što je za sistem te veličine bilo potrebno mnogo više računarskog vremena. Uočeno je postepeno povećanje zapremine do temperature 500K, na tački ključanja jonska tečnost - voda dolazi do narušenja strukture tečnosti, pritisak pare postaje uporediv sa površinskim naponom jonske tečnosti na toj temperaturi, što dovodi do formiranja džepova gasa unutar jonske tečnosti. Količina vode u sistemu značajno utiče na tačku ključanja, dolazi do

povećanja tačke ključanja sa temperature od oko 520K pri masenom udelu jonske tečnosti od 20% do oko 700K pri masenom udelu od 80% jonske tečnosti. Visoka kohezija molekula jonske tečnosti deluje kao dodatan pritisak, suzbijajući naglo širenje vode. Ispod tačke ključanja molekuli vode nemaju dovoljnu energiju da naruše strukturu jonske tečnosti, ali i dalje dolazi do postepene ekspanzije sistema. Na umetnutim isečcima (*inset*) grafika 15a - 15d može se primetiti da sa povećanjem temperature ne dolazi do regulacije zapremine, već dolazi do intenzivnog širenja sistema što ukazuje da je u toj tački došlo do faznog prelaza iz tečnosti u gas.

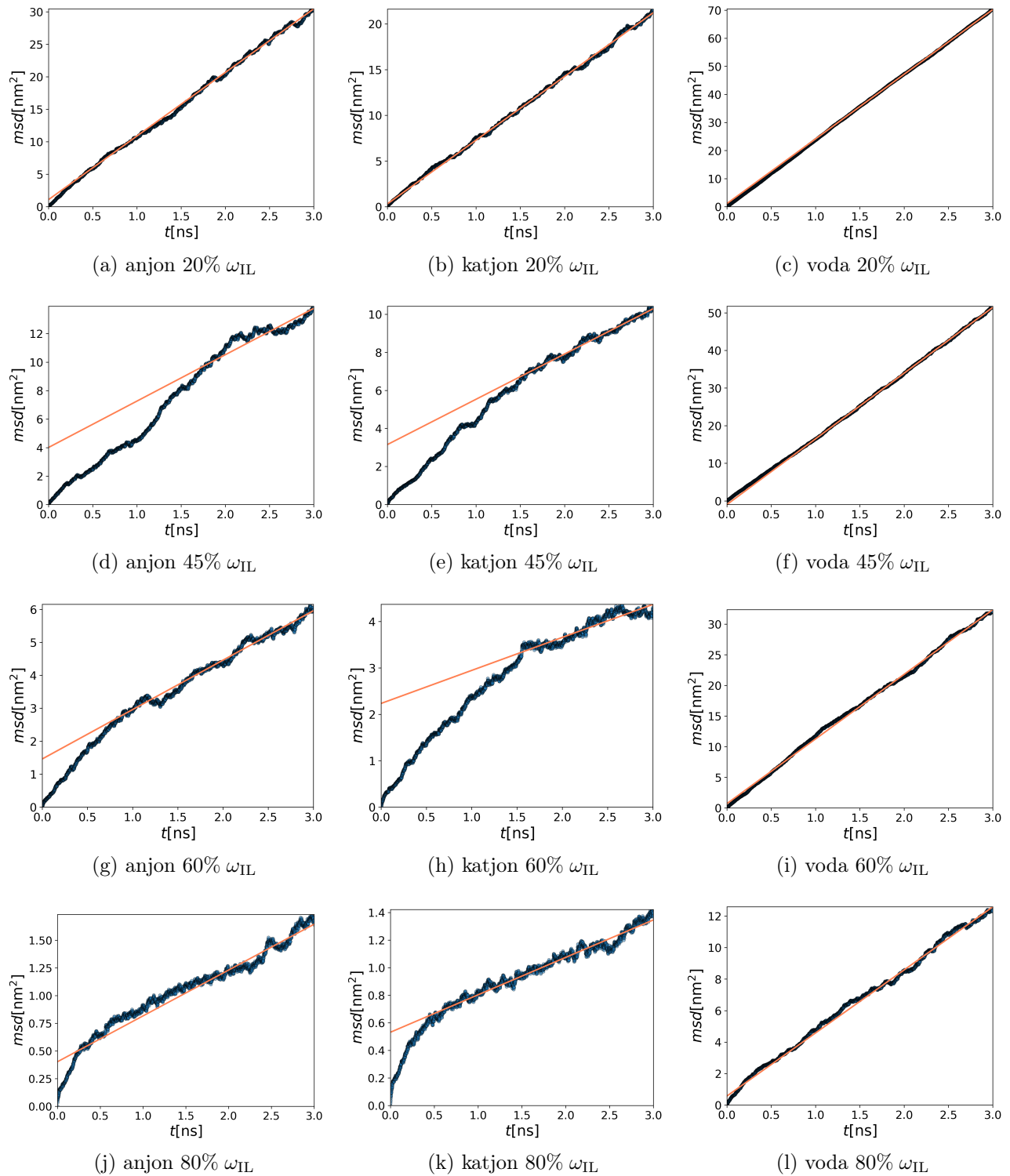


Slika 15: Zagrevanje sistema za različite koncentracije jonske tečnosti. Plavom bojom su prikazane vrednosti na svakih 10 vremenskih koraka, a crvenom linijom je prikazan pokretni prosek (*moving average*).

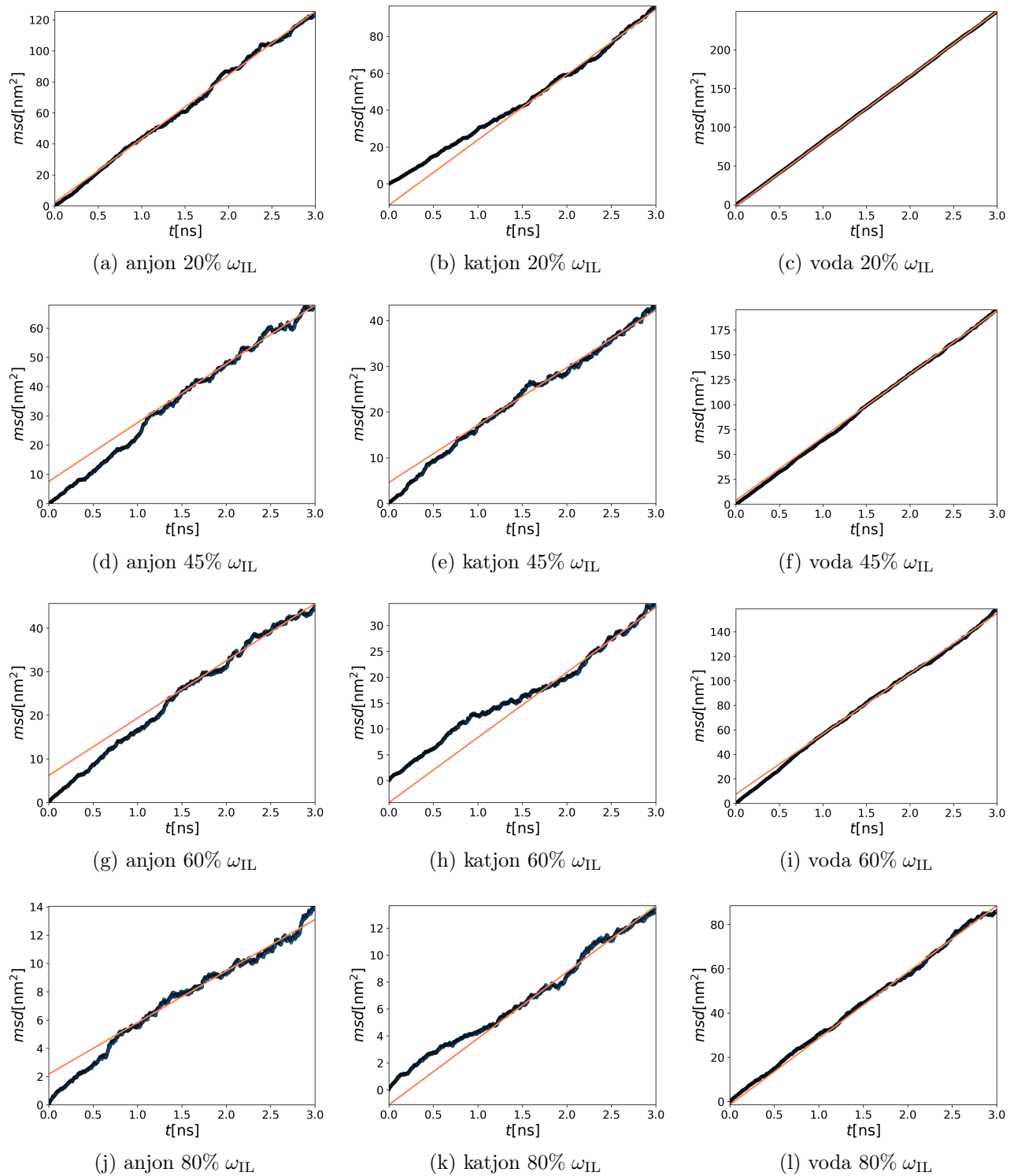
7.3 Difuzivnost

Samodifuzivnost katjona, anjona i vode se određuje preko Ajnštajnovе relacije (4.18) primenjujući je na srednje kvadratno rastojanje (msd) za centar mase jona ili molekula vode. Na slikama 16 i 17 su prikazane zavisnosti srednjeg kvadratnog rastojanja od vremena trajanja simulacije, na prvoj slici su rezultati simulacije na temperaturi od 300K, dok su na drugoj slici rezultati na 400K. Vrednosti srednjeg kvadratnog rastojanja svakih 1ps su predstavljene tačkama na grafiku, a narandžasta linija predstavlja linearan fit koristeći metod najmanjih kvadrata nad vrednostima msd posle 1, 5ns, kada zavisnost msd od vremena postane linearna.

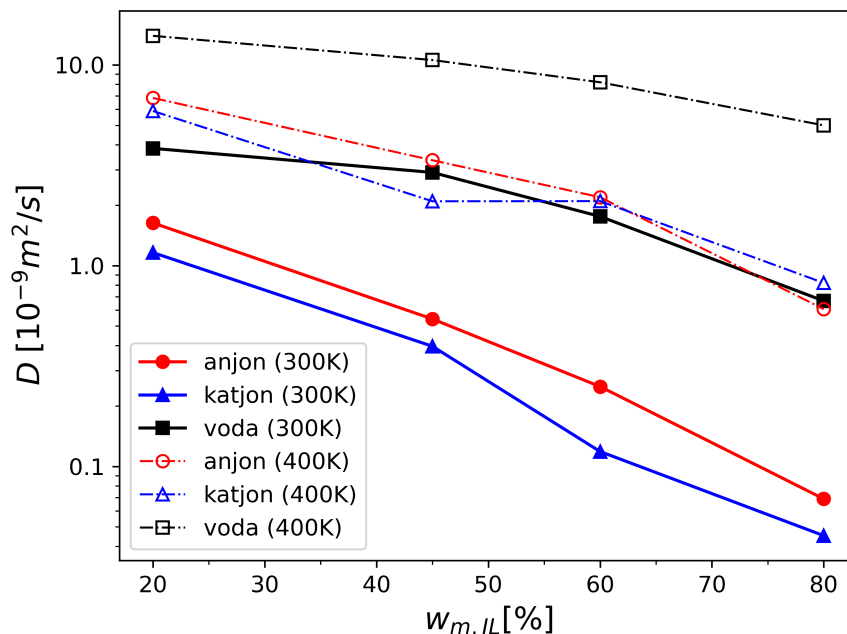
Interesantno je da za kraće vremenske periode ($t < 1,5$ ns) msd iskazuje subdifuziono ponašanje [51] za velike molekule (katjone i anjone) na nižim temperaturama (300K), to jest, prikazivanje zavisnosti msd od vremena na log-log skali ima nagib prave < 1 . Na višoj temperaturi (400K) anjoni zadržavaju subdifuzno ponašanje (videti Slike 17d, 17g, 17j), dok su katjoni pretežno difuzni (Slike 17b, 17e, 17h, 17k). Povećanje temperature značajno je povećalo linearnost srednjeg kvadratnog rastojanja od vremena. Manje koncentracije jonske tečnosti (20%) su na nižim temperaturama difuzni, što se može videti na slikama 16a, 16b). Voda ispoljava difuzno ponašanje nezavisno od temperature i koncentracije jonske tečnosti. Na to ukazuje skoro potpuno preklapanje vrednosti srednjeg kvadratnog pomeraja i povučene prave (videti Slike 16c, 16f, 16i, 16l, 17c, 17f, 17i, 17l)



Slika 16: Zavisnost srednjeg kvadratnog rastojanja od vremena na temperaturi 300K. Svaka tačka predstavlja vrednost nakon 1000 vremenskih trenutaka, a narandžastom linijom je proučena prava kroz drugu polovinu tačaka.



Slika 17: Zavisnost srednjeg kvadratnog rastojanja od vremena na temperaturi 400K. Svaka tačka predstavlja vrednost nakon 1000 vremenskih trenutaka, a narandžastom linijom je provučena prava kroz drugu polovinu tačaka.

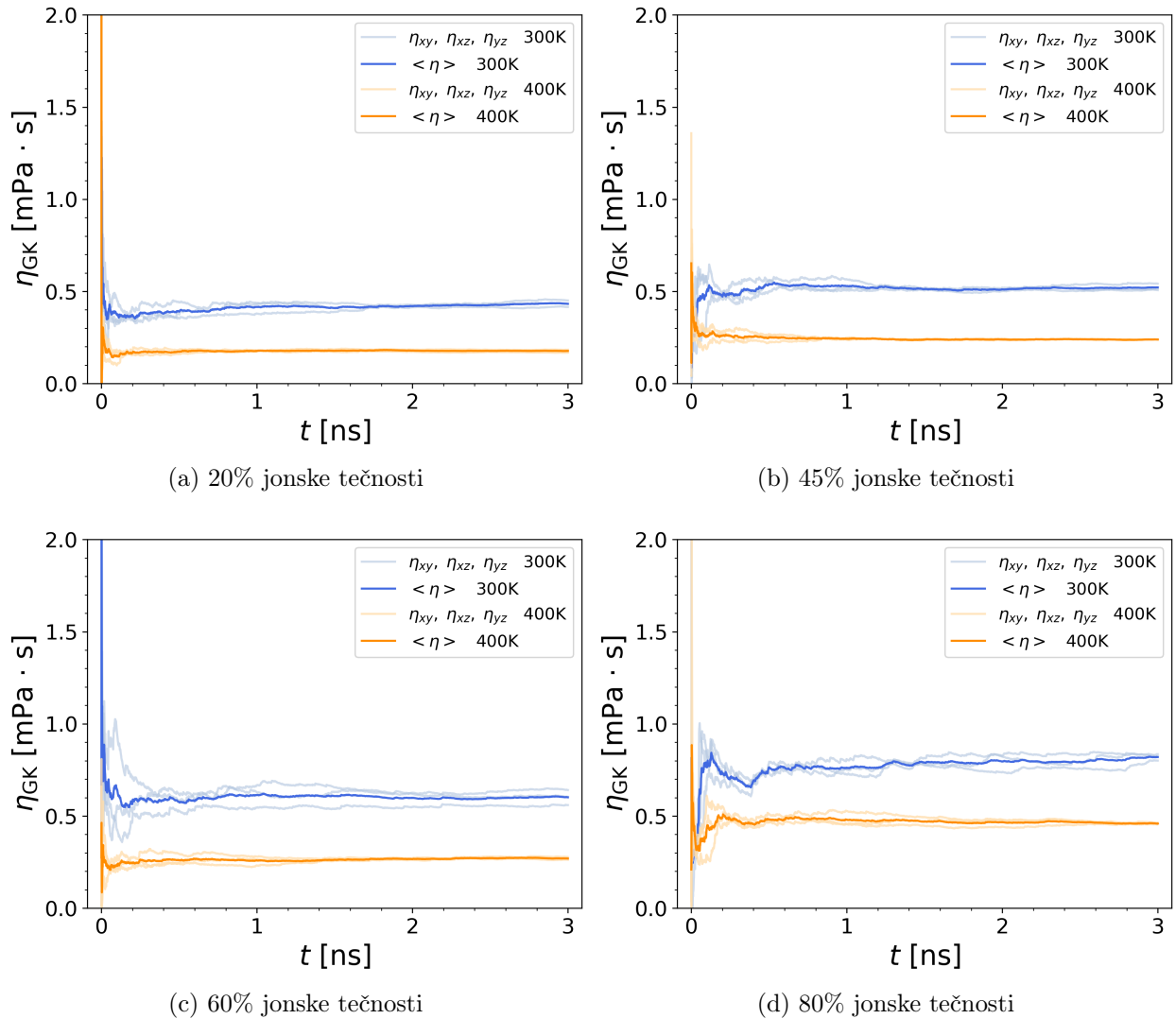


Slika 18: Vrednosti koeficijenta difuzije anjona (crvena boja), katjona (plava boja) i vode (crna boja) određenog preko srednjeg kvadratnog rastojanja. Punom linijom su prikazani rezultati simulacije na temperaturi 300K, dok su isprekidanom rezultati na temperaturi 400K

Da bismo mogli da uporedimo difuzivnost različitih sistema ograničili smo se na deo karakteristike u kome su svi sistemi iskazali linearnu zavisnost msd od vremena. Zato smo koristeći metod najmanjih kvadrata nad vrednostima msd posle 1,5 ns, kada zavisnost msd od vremena postane linearna izračunali koeficijent difuzije za sve sisteme i različite komponente u njima. Vrednosti koeficijenta difuzije određenog preko koeficijenta pravca srednjeg kvadratnog rastojanja (slike 16 i 17) koristeći Ajnštajnovu relaciju (4.18) prikazani su na slici 18. Punom linijom su prikazani rezultati simulacije na 300K, dok su isprekidanom linijom prikazani rezultati na 400K, crvenom bojom su prikazani anjoni, plavom katjoni i crnom molekuli vode.

Sa slike 18 se vidi da sa povećanjem masenog udela jonske tečnosti dolazi do opadanja vrednosti koeficijenta difuzije, za jone za više od jednog reda veličine, sa $10^{-9}m^2/s$ pri udelu od 20% do ispod $10^{-10}m^2/s$ pri udelu od 80%, nasuprot njima, koeficijent samodifuzije vode se smanji za 73%, od $3 \cdot 10^{-9}m^2/s$ do $8 \cdot 10^{-10}m^2/s$. Mobilnost vode manje zavisi od udela jonske tečnosti nego mobilnost katjona i anjona. Isti trend se zapaža i kod sistema na 400K, ali su koeficijenti samodifuzije na toj temperaturi za red veličine veći nego na temperaturi od 300K.

7.4 Viskoznost



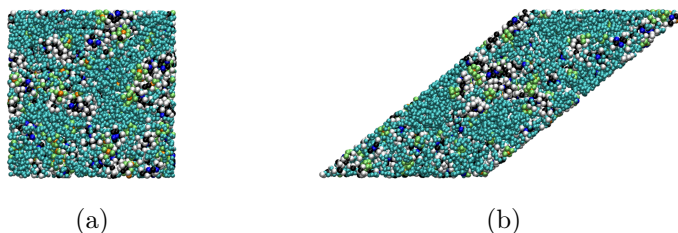
Slika 19: Vrednost koeficijenta viskoznosti određenog preko Grin-Kubo formule. Koeficijent viskoznosti po komponentama je predstavljen svetloplavom (za 300K) i narandžastom (za 400K), dok je aritmetička sredina tih vrednosti prikazana punom bojom.

Grin-Kubo formula za koeficijent viskoznosti (4.22) važi u ravnotežnom stanju, to jest u limitu malih brzina. U sistemima sa velikom viskoznošću Grin-Kubo formula ne konvergira brzo. U Grin-Kubo metodi atomima u simulacionoj kutiji je dozvoljena njihova slobodna evolucija usled njihove međuatomske interakcije, bez promene spoljašnjih faktora. Rezultati simulacije koeficijenta viskoznosti pri četiri zadate koncentracije jonske tečnosti i na dve različite temperature su prikazani na Slici 19. Plavom bojom je prikazan koeficijent viskoznosti na 300K, dok je narandžastom prikazan koeficijent viskoznosti na 400K. Svetloplavom, odnosno narandžastom, je prikazan koeficijent viskoznosti po nedijagonalnim komponentama tenzora pritiska, a punom bojom je prikazana aritmetička sredina tih kom-

ponenti.

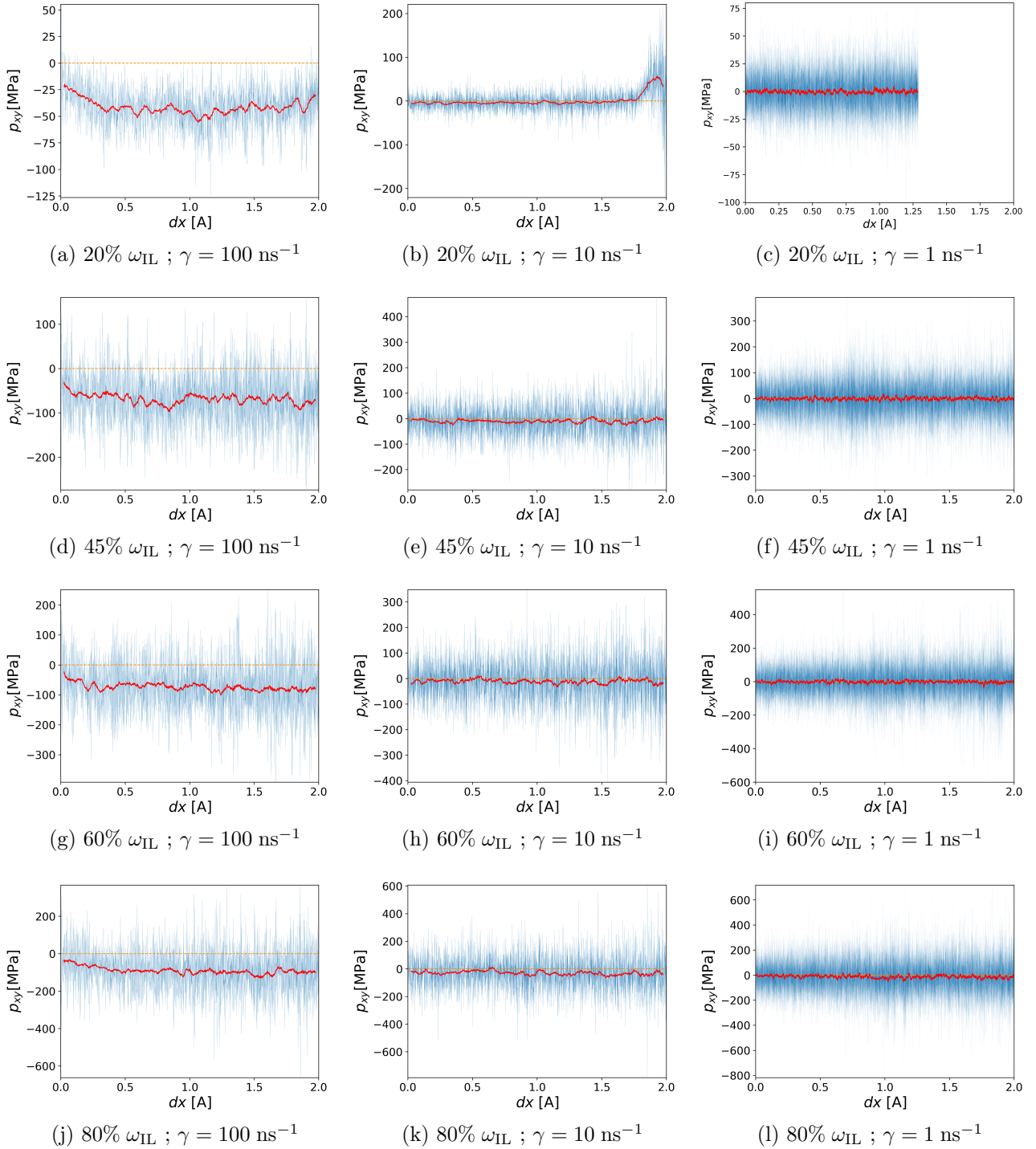
Sa slike 19 se može primetiti da se na bilo kojoj koncentraciji jonske tečnosti pri povećanju temperature vrednost koeficijenta viskoznosti smanjuje. Takođe, sa povećanjem koncentracije jonske tečnosti, dolazi do blagog povećanja vrednosti koeficijenta viskoznosti. Povećanje koncentracije dovodi do veće kohezije molekula jonske tečnosti koja stvara dodatani pritisak, pa je i očekivano da veća koncentracija jonske tečnosti ima veću viskoznost.

Viskoznost sistema daleko od ravnotežnog položaja se određuje pomoću simulacije neravnotežne molekularne dinamike (*NEMD*) [35]. Sistem se sastojao iz kutije sa periodičnim graničnim uslovima u sve tri dimenzije, usled smicanja gornje strane kutije, dok je donja strana fiksirana, dolazi do deformisanja oblika kutije i stvaranja gradijenta pritiska, kao što se može videti na Slici 20. Simulacije su, kao i u prethodno prikazanim i diskutovanim rezultatima u okviru ove master teze, urađene pri četiri različita masena udela jonske tečnosti (20%, 45%, 60% i 80%), dve temperature (300K, 400K), a takođe su simulirane tri različite brzine smicanja $\gamma = \{ 1\text{ns}^{-1}, 10\text{ns}^{-1}, 100\text{ns}^{-1} \}$.

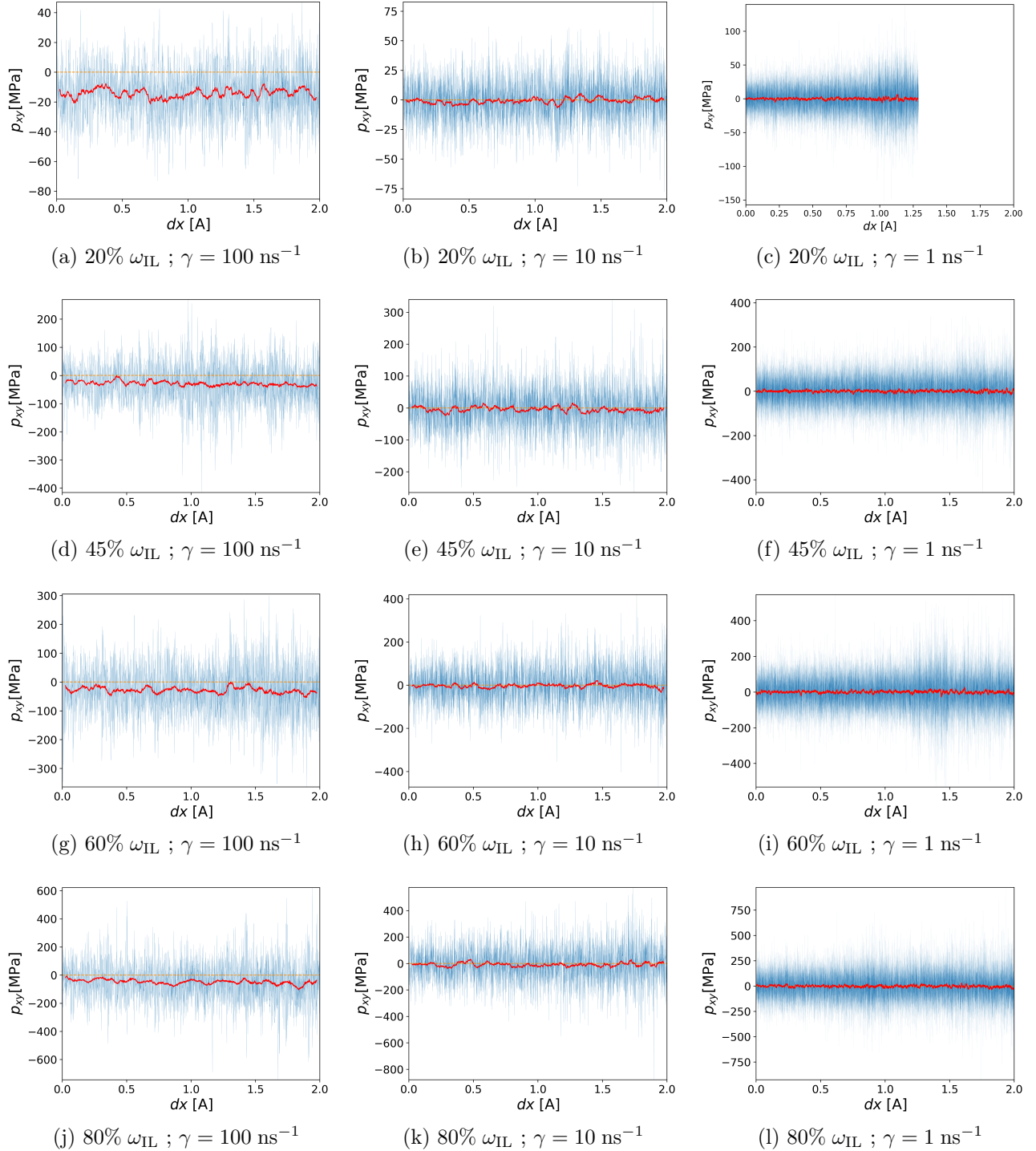


Slika 20: Dva isečka simulacije 45% jonske tečnosti pri temperaturi 300K, pre i nakon primene smicanja

Rezultati simulacija na temperaturi 300K su prikazani na slici 21, dok su na slici 22 prikazani rezultati na 400K, plavom linijom su prikazane vrednosti nakon svakih 10 fs, a crvenom linijom je pokretni prosek, dok je narandžastom linijom naznačena horizontala na vrednosti 0. Pokretni prosek pri brzinama smicanja 100ns^{-1} , 10ns^{-1} ima interval usrednjavanja of 0, 1 ps vrednosti, dok je pri brzini smicanja 1ns^{-1} interval usrednjavanja 0.2 ps.



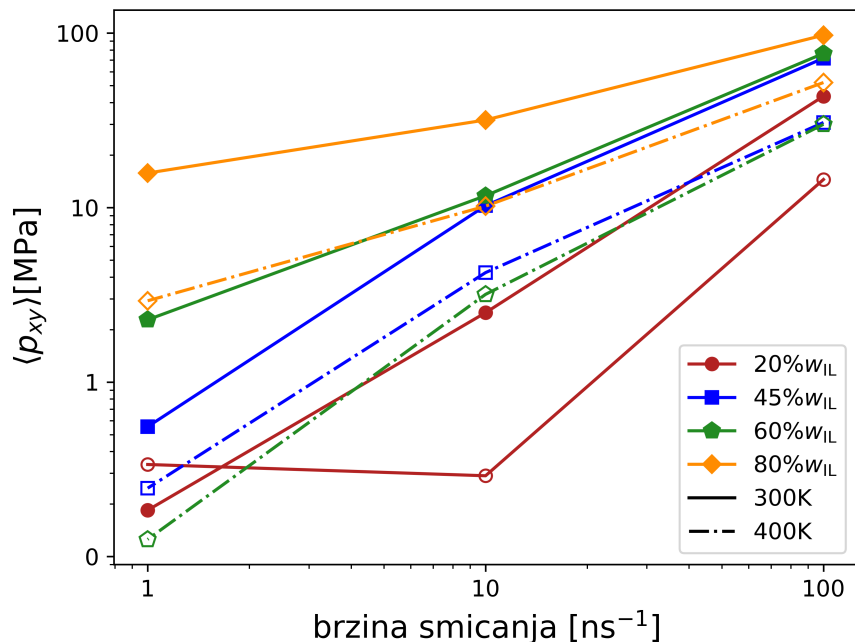
Slika 21: Vrednosti xy komponente tenzora pritiska na temperaturi od 300K. Plavom linijom su prikazane vrednosti nakon svakih 10 vremenskih koraka, crvenom linijom je prikazan pokretni proseak, a narandzastom isprekidanom linijom je naznačena horizontala na vrednosti 0



Slika 22: Vrednosti xy komponente tenzora pritiska na temperaturi od 300K. Plavom linijom su prikazane vrednosti nakon svakih 10 vremenskih koraka, crvenom linijom je prikazan pokretni prosek, a narandzastom isprekidanom linijom je naznačena horizontala na vrednosti 0

Na slikama 21c i 22c se vidi da je simulacija prekinuta nakog nekog vremena zbog velikog računarskog vremena (sistem na toj koncentraciji je 8 puta veći od sistema na ostalim koncentracijama). Može se zapaziti da je na Slici 21b došlo do fluktuacije tenzora pritiska nakon 1,5 Å. Razlog za to može biti da je usled velikog deformisanja simulacione kutije gradijent pritiska doveo do velike nestabilnosti sistema.

Srednje vrednosti komponente tenzora pritiska izračunali smo nakon 0,5 Å, kada je dosegao stabilnu vrednost. Srednja vrednost vandijagonalne xy komponente tenzora pritiska prikazana je na Slici 23. Crvenom bojom su prikazane vrednosti simulacija na koncentraciji 20% jonske tečnosti, plavom 45% jonske tečnosti, zelenom 60% jonske tečnosti, dok su narandžastom prikazani rezultati simulacija 80% jonske tečnosti. Punom linijom su prikazani rezultati na temperaturi 300K, a isprekidanom su prikazani rezultati na 400K.



Slika 23: Zavisnost usrednjene vrednosti tenzora napona od brzine smicanja. Različitim bojama su prikazane različite koncentracije jonske tečnosti: crvenom 20%w_{IL}, plavom 45%w_{IL}, zelenom 60%w_{IL} i narandžastom 80%w_{IL}

Sa Slike 23 se vidi da sa povećanjem masenog udela jonske tečnosti dolazi do povećanja srednje vrednosti tenzora pritiska, mada jedini rezultat koji odstupa od ovog trenda je vrednost tenzora pritiska 20% jonske tečnosti na temperaturi 400K pri brzini smicanja od 1ns⁻¹. Sa povećanjem brzine smicanja, vrednost srednje vrednosti tenzora pritiska se takođe povećava, ali različitim brzinama u zavisnosti od koncentracije jonske tečnosti. Sa povećanjem brzine smicanja od dva reda veličine, srednja vrednost tenzora pritiska pri koncentraciji od 20% jonske tečnosti se ujedno povećava za dva reda veličine, dok se pri koncentraciji od 80% jonske tečnosti povećava za samo jedan red veličine.

Koeficijent viskoznosti metodom neravnotežne molekularne dinamike η_{NEMD} određen je deljenjem srednje vrednosti tenzora pritiska i brzine smicanje pri brzini smicanja od 1ns^{-1} . Dobijene vrednosti su prikazane u tabeli 2.

Tabela 2: Tabelarno prikazane vrednosti koeficijenta viskoznosti izračunate Grin-Kubo formalizmom i neravnotežnom molekularnom dinamikom

konc. jonske tečnosti	η_{GK} na 300K [mPa·s]	η_{GK} na 400K [mPa·s]	η_{NEMD} na 300K [mPa·s]	η_{NEMD} na 400K [mPa·s]
20%	0,42	0,18	0,18	0,34
45%	0,52	0,24	0,56	0,25
60%	0,60	0,27	2,28	0,13
80%	0,79	0,47	15,77	2,92

8 Zaključak

U programskom paketu *LAMMPS* realizovane su simulacije molekularne dinamike koje formiraju mešavinu $[bmim]^+[PF_6]^-$ jonske tečnosti i vode i određuju njihove strukturne, termodinamičke i mehaničke karakteristike. Simulacije su realizovane na četiri različita masena udela jonske tečnosti (20%, 45%, 60%, 80%). U svim simulacijama su korišćeni periodični granični uslovi duž sva tri koordinatna pravca u Dekartovom sistemu.

Strukturne karakteristike su analizirane pomoću radijalne funkcije raspodele. Iz izgleda te funkcije se može zaključiti o prirodi interakcije i međusobnom rastojanju atoma koji interaguju. Iz simulacija izvedenih u ovom master radu se zaključuje da je sa povećanjem udela jonske tečnosti interakcija između katjona i anjona, kao i između dva anjona, uniformnija, to jest da ne dolazi do nagomilavanja čestica na određenom međučestičnom rastojanju. Takođe, sa povećanjem masenog udela jonske tečnosti, smanjuje se razlika u količini nagomilavanja na temperaturi od 300K i od 400K.

Uticaj promene temperature na sistem je ispitan njenim postepenim povećavanjem od 300K do 800K uz upotrebu Nose-Hoover termostata. Pritisak je konstantno održavan na 1 bar, dok se zapremina simulacione kutije prilagodila prema *NPT* ansamblu, odnosno zapremine simulacione kutije se menjala (povećavala) kako bi pritisak ostao konstantan pri povećanju temperature. Dodavanjem jonske tečnosti u vodu primećeno je da do tačke ključanja dolazi na dosta višim temperaturama između 500 i 700K u odnosu na tačku ključanja vode (373K). Joni jonske tečnosti usled međusobne kohezije suzbijaju širenje vode, pa taj dodatan pritisak dovodi do više tačke ključanja.

Vrednosti koeficijenta samodifuzije određeni preko Ajnštajnovce relacije ukazuju na sub-difuzno ponašanje aniona i kationa pri većim koncentracijama jonske tečnosti ($> 40\%$) i na sobnoj temperaturi (300K). Pri sub-difuziji srednji kvadratni pomeraj molekula menja se sporije nego linearno u vremenu. Izračunati koeficijenti difuzije katjona i anjona su manji od koeficijenta difuzije vode jer su molekuli vode manji i slabije interaguju sa okolnim molekulima u odnosu na jone, pa su iz tog razloga pokretljiviji. Povećanje temperature dovodi do veće pokretljivosti molekula, što rezultira u povećanju koeficijenta difuzije u odnosu na niže temperature i u nekim slučajevima promeni režima iz sub-difuzije u difuziju.

Koeficijent viskoznosti je određen Grin-Kubo formalizmom i metodom neravnotežne molekularne dinamike i povećava se sa povećanjem koncentracije jonske tečnosti. Visoka kohezija između jona dovodi do povećanja koeficijenta viskoznosti. Određivanje koeficijenta viskoznosti preko Grin-Kubo formule daje informaciju o ponašanju sistema u ravnotežnom stanju, što u realnim sistemima (eksperimentu) odgovara jako malim brzinama smicanja. Nasuprot tome, metod neravnotežne molekularne dinamike se ne može izvesti na tako malim brzinama zbog velikog računarskog vremena ali njime možemo da utvrdimo uticaj relaksacije unutar sistema i strukturnih promena promena pri smicanju koje utiču na njegov odziv.

Kao sledeći korak ovog istraživanja, u budućem radu će biti ispitane razlike u osobinama između $[bmim]^+[PF_6]^-$ jonske tečnosti i fosfonijumskih jonskih tečnosti. Razlog za odabir

fosfonijumskih jonskih tečnosti da su one pokazale manje habanje i trenje u poređenju sa sintetičkim i naftnim uljima, kao i sa amonijumskim i imidazolijumskim jonskim tečnostima, takođe iskazuju lakše mešanje sa mineralnim i sintetičkim baznim uljima, u poređenju sa imidazolijumskim i pirolidinijskim varijantama, što je značajno za upotrebu jonskih tečnosti kao aditiva. Odsustvo kiselih grupa čini fosfonijumske tečnosti stabilnijim u snažno baznim medijima i termički stabilnijim od amonijumskih jonskih tečnosti [52, 53]. Kod fosfonijumskih tečnosti je primećena velika otpornost na koroziju [54]. Na kraju, razvijeno je mnogo fosfonijumskih jonskih tečnosti koje ne sadrže halogene i smatraju se ekološki prihvatljivim [55], jer se mogu izdvojiti iz biorazgradivih sirovina i same su biorazgradive. Takođe, mogu se reciklirati i ponovno koristiti bez gubitka zapremine zbog svoje niske isparivosti [56]. Sa ovim prednostima, fosfonijumske jonske tečnosti su vodeći kandidati za primene u domenu lubrikanata.

Fizičko-hemijske osobine fosfonijumskih jonskih tečnosti mogu se prilagoditi u zavisnosti od kombinacije katjona i anjona koji se koriste. Generalno, istraživanja su pokazala da se osobine menjaju sa dužinom i razgranatošću alkilnih lanaca u katjonima, kao i odabirom anjona [14, 57]. Promene u osobinama, utiču na performanse fosfonijumskih jonskih tečnosti u različitim primenama. Iako je sproveden veliki broj istraživanja o odnosima između osobina jonskih tečnosti i hemije/strukture jona, izbor katjona i anjona za fosfonijumske tečnosti je i dalje zasnovan na metodama slučajnog pogađanja. Da bi se fosfonijumske jonske tečnosti optimizovale za primene u lubrikaciji, potrebno je potpuno razumevanje veze između hemije/strukture tečnosti i osobina materijala.

Bibliografija

- [1] M-D Bermúdez, A-E Jiménez, J. Sanes, F-J Carrión, *Molecules*, 14(8), 2888-2908 (2009)
- [2] O. Y. Fajardo, F. Bresme, A. Kornyshev, M. Urbakh, *J. Phys. Chem. Letters*, 6(20), 3998-4004 (2015)
- [3] C. Dold, T. Amann, A. Kailer, *Lubrication Science*, 25(4), 251-268 (2013)
- [4] F. Zhou, Y. Liang, W. Liu, Weimin, *Chem. Society Rev.* 38(9), 2590-2599 (2009)
- [5] R. Hayes, G. G. Warr, R. Atkin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12(8), 1709-1723 (2010)
- [6] O. Y. Fajardo, F. Bresme, A. Kornyshev, M. Urbakh, *Scientific Reports*, 5 (2015)
- [7] R. Capozza, A. Vanossi, A. Benassi, E. Tosatti, *J. Chem. Phys.* 142(6), 064707 (2015)
- [8] B. Bhushan, J. Israelachvili, U. Landman, *Nature* 374(6523), 607 (1995)
- [9] S-J Heo, S. B. Sinnott, D. W. Brenner, J. A. Harrison, *Nanotribology and Nanomechanics*, (Springer, 2005)
- [10] K. Mistry, M. F. Fox, M. Priest, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers (J)*, 223(3), 563-569 (2009)
- [11] J. Qu, D. G. Bansal, B. Yu et al, *ACS applied materials & interfaces* 4(2), 997-1002 (2012)
- [12] J. Qu, P. J. Blau, S. Dai et al, *Tribology Letters* 35(3), 181-189 (2009)
- [13] M. Dasic, I. Stankovic and K. Gkagkas, *Eur. Phys. J. E* 41: 130, (2018)
- [14] M. Dasic, I. Stankovic and K. Gkagkas, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21, 4375-4386, (2019)
- [15] W. E. Morrell, J. H. Hildebrand, *J. Chem. Phys.* 4, 224-227 (1936)
- [16] N. Metropolis, *J. Chem. Phys.* 21, 1087-1092 (1953)
- [17] W. W. Wood, F. R. Parker, *J. Chem. Phys.* 27, 720-733 (1957)
- [18] B. J. Alder, T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* 27, 1208-1209 (1957)
- [19] B. J. Alder, T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* 31, 459-466 (1959)
- [20] A. Rahman, *Phys. Rev.* 136(2A), A405-11 (1964)
- [21] R. J. Baxter, *Exactly Solved Models in Statistical Mechanics*, Academic Press, 1982
- [22] M. Toda, R. Kubo, N. Saitô, *Statistical Physics I: Equilibrium Statistical Mechanics* (Springer Berlin, Heidelberg, 1983)
- [23] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Mechanics, Volume 1 (Course of Theoretical Physics)*, (Butterworth-Heinemann, Oxford, 1976.)
- [24] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, (Oxford University Press, 2017)

- [25] J. Leszczynski, A. Kaczmarek-Kedziera, T. Puzyn, M. G. Papadopoulos, H. Reis, M. K. Shukla (Eds.), *Handbook of Computational Chemistry*, (Springer International Publishing Switzerland 2017)
- [26] D. Frenkel, B. Smith, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*, (Academic press, 2001)
- [27] S. W. de Leeuw et al, Proc. R. Soc. Lond. A 373: 27–56 (1980)
- [28] M. Griebel, G. Zumbusch, S. Knapek, *Numerical Simulation in Molecular Dynamics: Numerics, Algorithms, Parallelization, Applications*, (Springer Berlin, Heidelberg, 2007)
- [29] L. Verlet, Phys. Rev. 159, 98 (1967)
- [30] W. C. Swope et al, J. Chem. Phys. 76, 637 (1982)
- [31] D. Tong, *Lectures on Classical Dynamics*, (lecture notes, 2015)
- [32] J-P. Ryckaert et al, J. Comput. Phys. 23(3): 327-341 (1977)
- [33] H. C. Andersen, J. Comput. Phys. 52(1): 24-34 (1983)
- [34] D. Tong, *Lectures on Statistical Physics*, (lecture notes, 2012)
- [35] B. D. Todd, P. J. Davis, *Nonequilibrium Molecular Dynamics: Theory, Algorithms and Applications*, (Cambridge University Press, 2017)
- [36] J-P. Hansen, I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids: With Applications to Soft Matter*, (Academic press, 2013)
- [37] P. A. Martin, *Physique statistique des processus irréversibles*, (Springer Berlin, Heidelberg, 1979)
- [38] M. S. Green, J. Chem, Phys. 22, 398-413 (1954)
- [39] R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan, 12, 570-586 (1957)
- [40] M. D. Joshi, J. L. Anderson, RSC Adv. 2(13), 5470–5484 (2012)
- [41] S. K. Singh, A. W. Savoy, J. Mol. Liq. 297, 112038 (2020)
- [42] M. H. Rahman et al, Tribol. Int. 167, 107331 (2022)
- [43] F. Zhou, Y. Liang, W. Liu, Chem. Soc. Rev. 38, 2590 (2009)
- [44] M. D. Green, T. E. Long, Polymer Reviews 49(4), 291–314, (2009)
- [45] W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly et al, J. Am. Chem. Soc. 117(19), 5179–5197 (1995)
- [46] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, J. Tirado-Rives, J. Am. Chem. Soc. 118(45), 11225–11236 (1996)

- [47] L. S. Dodda, I. Cabeza de Vaca, J. Tirado-Rives, W. L. Jorgensen, *LigParGen web server: an automatic OPLS-AA parameter generator for organic ligands*. *Nucleic Acids Res.* 45, W331 (2017)
- [48] S. Plimpton, *J. Comput. Phys.* 117(1), 1–19. (1995)
- [49] D. J. Evans, B. L. Holian, *J. Chem. Phys.* 83, 4069-4074 (1985)
- [50] Q. Spreiter, M. Walter, *J. Comput. Phys.* 152(1), 102-119 (1999)
- [51] S. B. Alves, G. F. de Oliveira, L. C. de Oliveira et al, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 447(C), 392-401 (2016)
- [52] K. J. Fraser, D. R. MacFarlane, *Aust. J. Chem.* 62(4), 309–321 (2009)
- [53] C. Maton, N. De Vos, C. V. Stevens, *Chem. Soc. Rev.* 42(13), 5963–5977 (2013)
- [54] B. Yu, D. G. Bansal, J. Qu et al, *Wear* 289, 58–64 (2012)
- [55] F. U. Shah, S. Glavatskih, D. R. MacFarlane et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13(28), 12865–12873 (2011)
- [56] Y. Zhou, J. Qu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9(4), 3209–3222 (2017)
- [57] T. Liu, P. Panwar, A. Khajeh et al, *Tribol Lett* 70, 44 (2022)

Appendix A Listing kodova

U ovom poglavlju dat je listing svih *lammops* kodova koji su korišćeni prilikom izrade master rada. Radi preglednosti svi kodovi se odnose na simulacije 45% masenog udela jonske tečnosti na temperaturi 300K. Od koncentracije jonske tečnosti od 45% mogu se dobiti koncentracije 60% i 80% uklanjanjem molekula vode iz sistema. Na primer:

```
1 group HOH type 14
2 delete_atoms random fraction 0.45 yes OHOHi NULL 482793 mol yes
```

Dok se sistem koncentracije 20% jonske tečnosti dobija replikacijom originalnog sistema dva puta po svakoj osi, a nakon toga uklanjanjem molekula katjona i anjona. To se dobija komandom:

```
1 replicate 2 2 2
2
3 group phosp type 12
4 delete_atoms random fraction 0.70 yes phosp NULL 482793 mol yes
5
6 group NCNbmim type 1
7 delete_atoms random fraction 0.70 yes NCNbmim NULL 482793 mol yes
```

A.1 Zagrevanje sistema

U ovoj sekciji koda dolazi do zagrevanja sistema od 300K do 800K pri održavanju konstantnog pritiska. Korak povećanja temperature je 10K.

```
1 units real
2 atom_style full
3
4 read_data wat4b.pos
5
6 include forcefield.SPC
7 pair_modify tail no
8
9 variable Nblock equal 1000
10 variable Nrun equal 10.0*${Nblock}
11 variable Ndump equal ${Nblock}
12 variable Ne equal 1
13 variable Nr equal 10
14 variable Nf equal 10
15 variable Dz equal 0.1
16
17 variable A_in_m equal 1e-10 # Angstrom in meter
18 variable atm_in_Pa equal 101325 # note: 1 Pa = 1 N/m^2
19 variable N_in_mN equal 1e3 # Newton in milliNewton
20 variable convFac equal ${A_in_m}*${atm_in_Pa}*${N_in_mN}
21
22 variable Text equal 300
23
24 group hydrogen type 13
25 group water type 13 14
26 group pf type 7 12
```

```

27 group    bmim      type 1 2 3 4 5 6 8 9 10 11
28 group    oxygen    type 14
29 group    phosp     type 12
30
31 neighbor 2.0 bin
32 neigh_modify every 1 delay 0 check yes page 1000000 one 100000
33
34 fix integrate2 water rigid/nvt molecule temp ${Text} ${Text} 10.
35 compute          Twtnew water temp/partial 1 1 1
36 fix_modify       integrate2 temp Twtnew
37 fix integrate3  bmim nvt temp ${Text} ${Text} 10.
38 compute          TwtnewBM bmim temp/partial 1 1 1
39 fix_modify       integrate3 temp TwtnewBM
40 fix integrate4  pf rigid/nvt molecule temp ${Text} ${Text} 10.
41 compute          TwtnewPF pf temp/partial 1 1 1
42 fix_modify       integrate4 temp TwtnewPF
43
44 compute T all temp
45 variable P equal press
46
47 fix st all ave/time ${Ne} ${Nr} ${Nf} c_T v_P file TP.1bar.dat
48
49 #c_Twtnew
50 thermo_style custom step temp c_Twtnew c_TwtnewBM c_TwtnewPF etotal evdwl
    ecoul epair press vol
51 thermo_modify flush yes
52 thermo ${Nf}
53
54 dump trj all atom ${Ndump} wat.1bar.lammpstrj
55 dump_modify trj scale no sort id
56
57 timestep 1
58
59 variable c loop 50
60 label loopc
61 variable Text equal 300+10.*${c}
62 unfix integrate2
63 unfix integrate3
64 unfix integrate4
65 fix integrate4 pf      rigid/nvt molecule temp ${Text} ${Text} 10.
66 fix integrate3 bmim      nvt          temp ${Text} ${Text} 10.
67 fix integrate2 water rigid/npt molecule temp ${Text} ${Text} 10 iso 1.0
    1.0 1000.0
68 run ${Nrun}
69 write_data watNPT${Text}K.1bar.pos
70 next c
71 jump SELF loopc

```

A.2 Koeficijent difuzije i Grin-Kubo viskoznost

Ova sekcija koda određuje srednje kvadratno rastojanje katjona, anjona i vode tokom trajanja simulacije, koje se u postprocesiranju koristi za određivanje koeficijenta difuzije preko Ajnštajnovne formule. Ujedno se u ovoj sekciji koda određuje koeficijent viskoznosti preko Grin-Kubo formule.

```
1 units      real
2 variable   T equal 300
3 variable   V equal vol
4 variable   dt equal 1
5 variable   p equal 200      # correlation length
6 variable   s equal 5        # sample interval
7 variable   d equal $p*$s    # dump interval
8
9 # convert from LAMMPS real units to SI
10
11 variable   kB equal 1.3806504e-23      # [J/K/** Boltzmann
12 variable   atm2Pa equal 101325.0
13 variable   A2m equal 1.0e-10
14 variable   fs2s equal 1.0e-15
15 variable   convert equal ${atm2Pa}*${atm2Pa}*${fs2s}*${A2m}*${A2m}*${
    A2m}
16
17 # setup problem
18
19 dimension   3
20 boundary    p p p
21 atom_style  full
22
23 read_data   watNPT300K.45udeo.pos
24 include     forcefield.SPC
25
26 timestep    ${dt}
27
28 neighbor    2.0 bin
29 neigh_modify delay 0 every 1 check yes
30
31 group hydrogen type 13
32 group water   type 13 14
33 group pf      type           7           12
34 group bmim    type 1 2 3 4 5 6 8   9 10 11
35 group il      type 1 2 3 4 5 6 8 7 9 10 11 12
36 group oxygen  type    14
37
38 # Definition of the groups: cations (type 1 atoms), anions (type 2 atoms)
39 group cations type 1 2 3 4 5 6 8   9 10 11
40 group anions type           7           12
41
42 kspace_style msm 1.0e-4
43 kspace_modify pressure/scalar no
44
45 #####
46
```

```

47 # equilibration and thermalization run
48
49 dump      2 all atom 1000 dump.Move.45udeo.lampstrj
50
51 fix      1 il nvt temp $T $T $(10*dt)
52 fix integrate2 water rigid/nvt molecule temp ${T} ${T} $(10*dt)
53 compute  Twtnew water temp/partial 1 1 1
54 fix_modify integrate2 temp Twtnew
55
56 fix      2 all nve/limit 0.1
57
58 fix      10 all deform 1 x final 0 34.8 y final 0 34.8 z final 0
      34.8 units box
59
60 thermo   50
61 timestep 1.0
62 run      10000
63
64 unfix    2
65 unfix    10
66
67
68 #####
69
70 # viscosity calculation
71
72 variable pxy equal pxy
73 variable pxz equal pxz
74 variable pyz equal pyz
75 fix      SS all ave/correlate $s $p $d &
76          v_pxy v_pxz v_pyz type auto file S0St.dat ave running
77 variable scale equal ${convert}/(${kB}*T)*$V*$s*${dt}
78 variable v11 equal trap(f_SS[3])*${scale}
79 variable v22 equal trap(f_SS[4])*${scale}
80 variable v33 equal trap(f_SS[5])*${scale}
81
82 #####
83
84 # diffusion calculation (for cations and anions separately)
85
86 compute  msdCAT cations msd com yes
87 compute  msdAN  anions  msd com yes
88 compute  msdWW  water   msd com yes
89
90 #####
91
92 # Computations and fix ave/time writing into files
93
94 compute  pot all pe
95 compute  kin all ke
96
97 compute  temperature all temp
98 compute  Tcations cations temp
99 compute  Tanions anions temp

```

```

100 compute          Twater water temp
101
102 compute    Press all pressure temperature
103
104 variable    N equal count(cations)
105 variable    Epot equal "c_pot/(2*v_N)*0.043"
106 variable    Ekin equal "c_kin/(2*v_N)*0.043"
107 variable    Eint equal "v_Epot + v_Ekin"
108
109 fix    Epot_ave all ave/time $s $p $d v_Epot file Epot_time_ave.dat
110 fix    Ekin_ave all ave/time $s $p $d v_Ekin file Ekin_time_ave.dat
111 fix    Eint_ave all ave/time $s $p $d v_Eint file Eint_time_ave.dat
112
113 fix    Temp_ave all          ave/time $s $p $d c_temperature file Temp_time_ave.
      dat
114 fix    Temp_CAT cations ave/time $s $p $d c_Tcations      file
      TempCAT_time_ave.dat
115 fix    Temp_AN  anions  ave/time $s $p $d c_Tanions      file
      TempAN_time_ave.dat
116 fix    Temp_WW  water   ave/time $s $p $d c_Twater      file
      TempWW_time_ave.dat
117
118
119 dump    3 cations custom 5000 md_msdCAT.dat id xu yu zu
120 dump    4 anions  custom 5000 md_msdAN.dat id xu yu zu
121 dump    5 water   custom 5000 md_msdWW.dat id xu yu zu
122
123 #####
124
125 thermo_style custom step temp press v_pxy v_pxz v_pyz v_v11 v_v22 v_v33
      c_msdCAT[4] c_msdAN[4] c_msdWW[4]
126
127 thermo          1000
128 run    3000000
129
130 write_data restart_COEFF.pos
131
132 variable    viscosity equal (v_v11+v_v22+v_v33)/3.0
133 variable    ndens equal count(all)/($V)

```

A.3 Neravnotežna MD

Deformisanje simulacione kutije, kao i određivanje komponente tenzora pritiska, prikazano je u sledećoj sekciji koda.

```

1 units    real
2 variable T equal 300
3 variable V equal vol
4 variable p equal 5      # correlation length
5 variable s equal 20     # sample interval
6 variable d equal $p*$s  # dump interval
7
8 # convert from LAMMPS real units to SI

```

```

9
10 variable      kB equal 1.3806504e-23      # [J/K/** Boltzmann
11 variable      atm2Pa equal 101325.0
12 variable      A2m equal 1.0e-10
13 variable      fs2s equal 1.0e-15
14 variable      convert equal ${atm2Pa}*${atm2Pa}*${fs2s}*${A2m}*${A2m}*${
      A2m}
15
16 # setup problem
17
18 dimension      3
19 boundary       p p p
20
21 atom_style     full
22
23 read_data      wat4b.pos
24 change_box     all triclinic
25
26 include        forcefield.SPC
27
28 neighbor       2.0 bin
29 neigh_modify   delay 0 every 1 check yes
30
31 group hydrogen type 13
32 group oxygen   type 14
33 group water    type 13 14
34 group il       type 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12
35 group pf       type      7 12
36 group bmim     type 1 2 3 4 5 6 8 9 10 11
37
38 kspace_style   msm 1.0e-4
39 kspace_modify  pressure/scalar no
40
41 #####
42
43 # equilibration and thermalization run
44
45 dump           2 all atom 5000 dump.Move.300K.lampstrj
46
47 fix integrate1 water rigid/nvt molecule temp ${T} ${T} $(10*dt)
48
49 #####
50
51 # viscosity calculation
52
53 variable       pxy equal pxy
54 variable       pxz equal pxz
55 variable       pyz equal pyz
56 variable       pxx equal pxx
57 variable       pyy equal pyy
58 variable       pzz equal pzz
59
60 compute        temperature all temp
61 compute        Press all pressure temperature

```

```

62
63 fix          Press_ave all ave/time $s $p $d c_Press v_pxy v_pxz v_pyz
      v_pxx v_pyy v_pzz file Press_time_ave.300K.dat
64
65 variable    xyrate equal 1e-4
66 variable    dt equal 0.5
67 timestep    ${dt}
68
69 fix integrate2 il nvt/sllod temp ${T} ${T} $(10*dt)
70
71 variable    rt equal 2/(${xyrate}*${dt})
72
73 fix 2 il deform 1 xy erate ${xyrate} remap v flip no
74
75 compute     Twtnew water temp/partial 0 1 1
76 fix_modify  integrate1 temp Twtnew
77 compute     Tilnew il temp/partial 0 1 1
78 fix_modify  integrate2 temp Tilnew
79
80 compute     layers all chunk/atom bin/1d y center 0.05 units reduced
81 fix        4 all ave/chunk 20 250 5000 layers vx file profile.nemd
      .300K.2d
82
83 compute     usual all temp
84 compute     tilt all temp/deform
85
86 variable    visc equal -pxy/${xyrate}
87 fix        vave all ave/time 1 10 10 v_visc ave running start 56000
88
89 thermo      10
90 thermo_style custom step temp c_Twtnew c_Tilnew c_usual epair etotal
      press pxy v_visc f_vave
91 thermo_modify temp tilt
92
93 run        ${rt}

```