



HELSINGIN YLIOPISTO  
HELSINGFORS UNIVERSITET  
UNIVERSITY OF HELSINKI

# Molekyylidynamiikka ja Compton- sironna

**Esimerkkinä vesi-etanoliyhdisteet**

21.4. 2009

Iina Juurinen





## Sisältö

- Mitä on molekyyldynamiikka
- Molekyyldynamiikan avulla saatavia tuloksia vesi-etanoliseokselle
- Mitä on Compton-sironta
- Molekyyldynamiikan ja Compton-sironnan yhdistämistä
  - Tuloksia vesi-etanoliseoksille

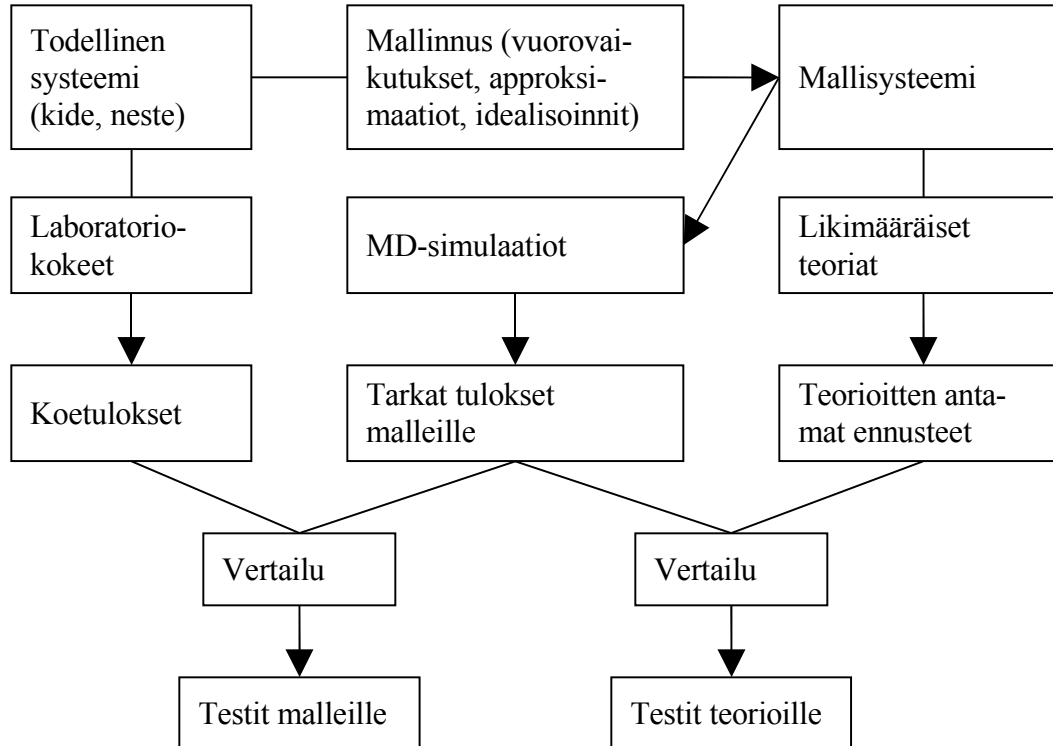


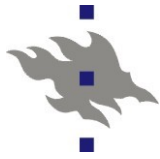
# Molekyylidynamiikka

- Molekyylidynamiikassa (MD) lasketaan  $10\text{-}10^8$  atomin/molekyylin liikkeitä klassisilla liikeyhtälöillä
- Pystytään “näkemään” mitä tapahtuu atomaarisella tasolla
- MD:tä käytetään tilanteissa, joista teoreettisin tai kokeellisin menetelmin on vaikea saada tietoa
  - Esimerkiksi nesteiden, amorphisien aineiden ja olomuodon muutoksien tutkimus
- MD voidaan katsoa olevan ennustuskykyinen

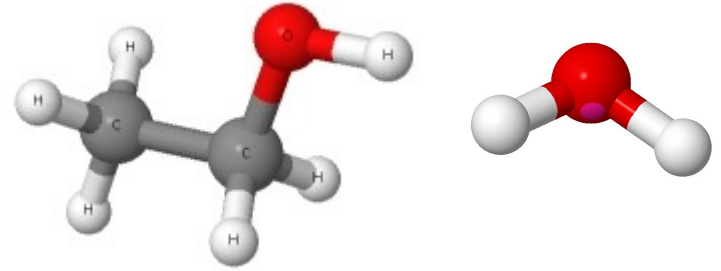


# Molekyylidynamiikka





## Vesi-etanoliyhdisteet



- Vesi-etanoliyhdisteet ovat mielenkiintoisia sekä tieteellisesti, että teollisesti
- Yhdisteen haju ja maku muuttuu, kun sekoitustapaa muutetaan <sup>a)</sup>
- Seoksiin liittyy ylimääräistä entropiaa <sup>b)</sup>
  - Molekyyalitasolla sekoittuminen ei ole täydellistä
- Tämän tutkimuksen tarkoituksena on valottaa vesi-etanoliyhdisteiden mikroskooppisia ominaisuuksia

a) A. Nose et al., J. Agric. Food Chem. 53, 7074 (2005).

b) S. Dixit et al., Nature 416, 829 (2002).



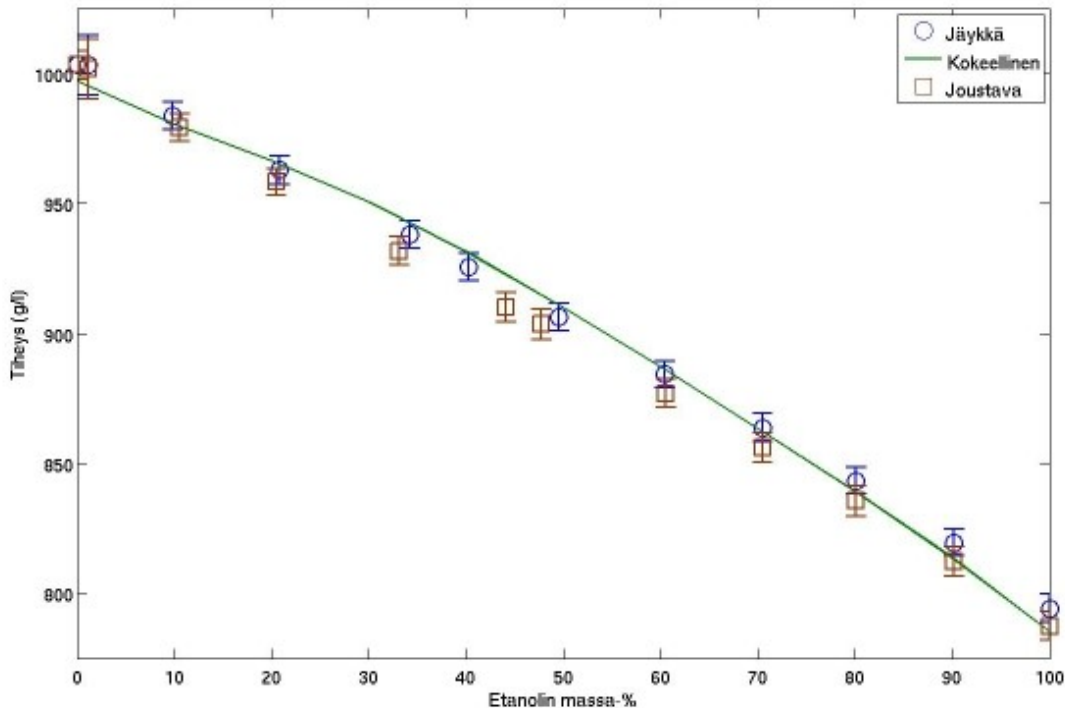
## Menetelmät (MD)

- Gromacs-ohjelmaa<sup>a)</sup> käytettiin kaikissa simulaatioissa
- Vedelle käytettiin mallia TIP4P
- Etanolille käytettiin OPLS-AA potentiaalia, mutta kahta eri mallia
  - Jäykkä (rigid)
    - Sidospituudet ja kulmat vakioita/rajoitettu, kiertyminen mahdollista
  - Joustava (non-rigid)
    - Sidospituudet ja kulmat voivat muuttua
- Simulaatiossa lämpötila oli 300K ja paine 1bar
- Katkaisusäde potentiaaleille 1,1nm

a) <http://www.gromacs.org>



# Tiheys

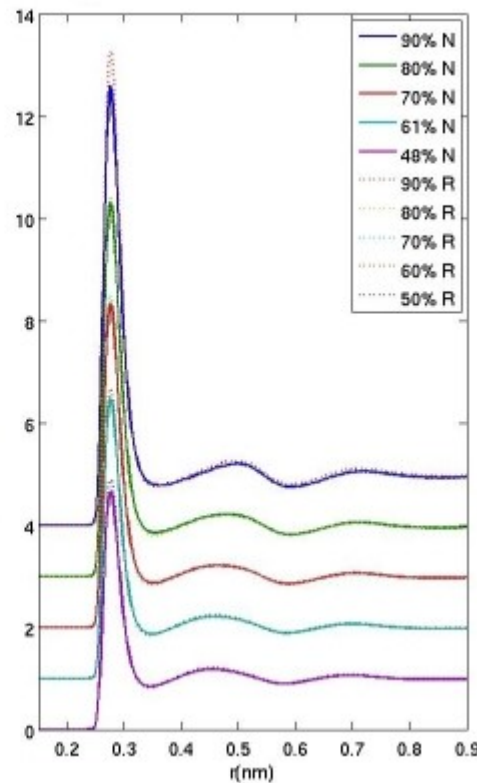
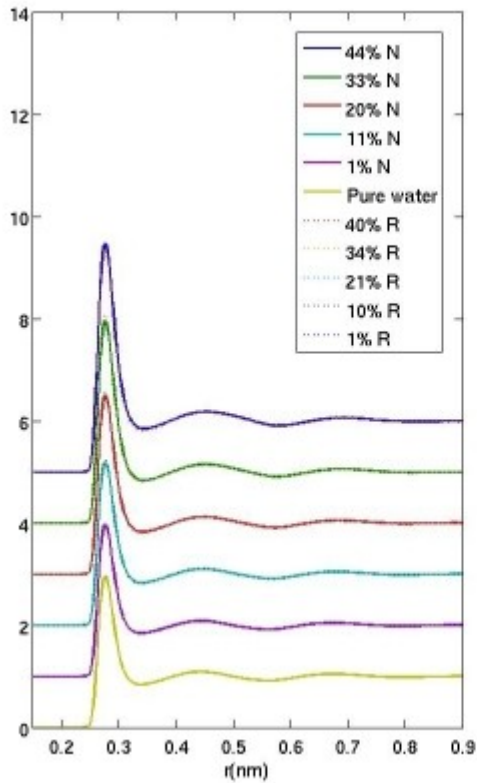


- Tiheydet laskettiin jäykälle ja joustavalle etanolille
- Tiheydet ovat simulaatioiden keskiarvoja
- Molemmat mallit ovat hyvin lähellä kokeellista<sup>a)</sup> tulosta
- Joustavan mallin tiheys on pienempi kuin jäykän mallin

a) E.W. Washbrun et.al., *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology* (Knovel, New York, 2003).



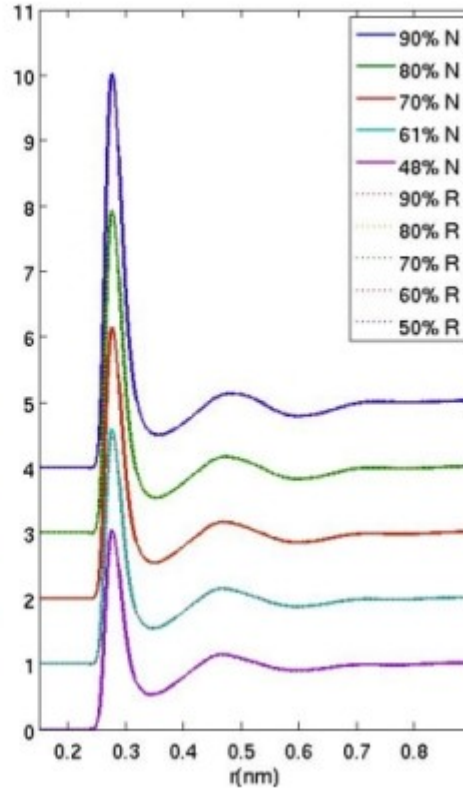
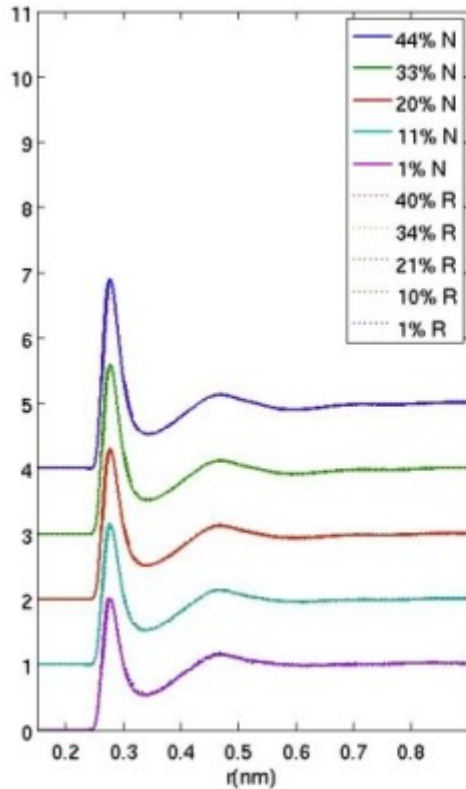
# Radiaalijakauma (Radial Distribution Function)



- Radiaalijakaumafunktio (RDF) vesimolekyylien happi-atomeille  $g_{\text{OwOw}}$
- Muoto on sama kaikille konsentraatioille
  - Korkea huippu
  - Matalampi huippu
- Kun etanolikonsentraatio kasvaa huipun korkeus kasvaa



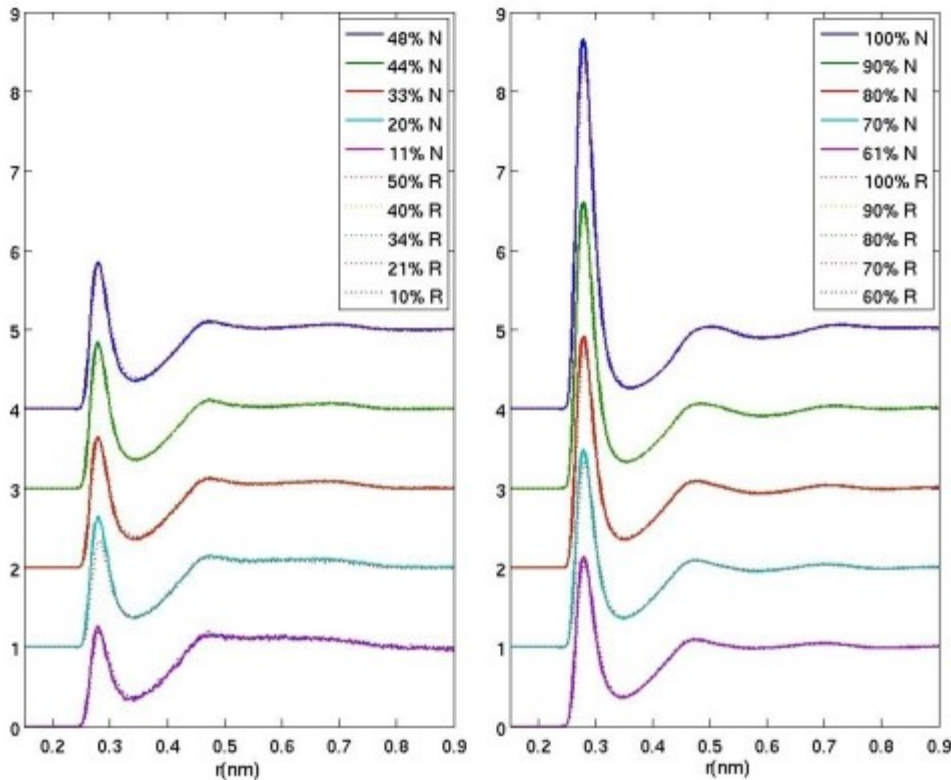
# Radiaalijakauma



- Radiaalijakauma vesimolekyylin happi-atomeista etanolimolekyylin happi-atomeihin  $g_{OWOH}$
- Muoto on samantyyppinen kuin veden happiatomien välillä  $g_{OWOW}$ 
  - Ensimmäinen huippu on korkea
  - Toinen matalampi



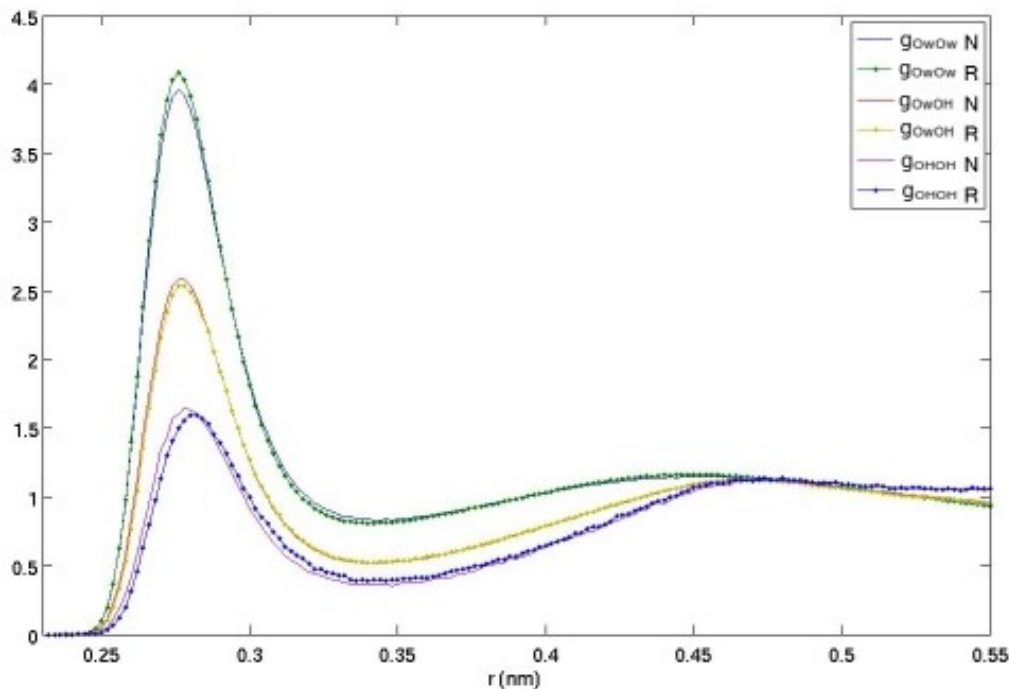
# Radiaalijakauma



- Radiaalijakauma etanolin happi-atomien välillä  $g_{\text{OHOH}}$
- Muoto on samantyyppinen kuin muille RDF:lle, mutta kuoppa on suhteessa huippuihin syvempi
- RDF:ssä huippujen kasvaminen viittaisi siihen, että seoksessa on enemmän rakennetta, kun etanolikonsentraatio on suurempi



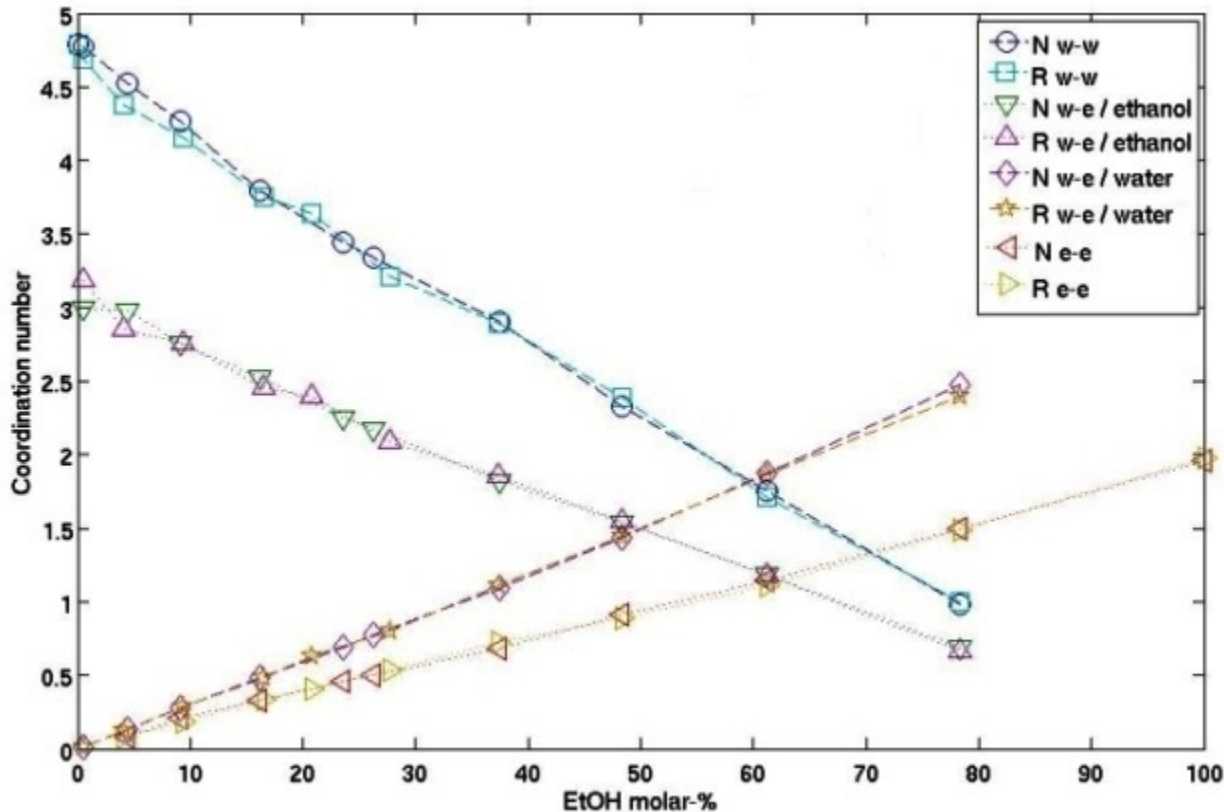
# Radiaalijakauma



- $g_{OWOW}$ ,  $g_{OWOH}$  ja  $g_{OHOH}$  seokselle, jossa on 33% etanolia
- RDF:ssä on selvä ero, sekä ensimmäisen huipun kohdalla, että kauempana
- Ensimmäinen huippu on korkeampi ja kapeampi vedelle, mikä viittaisi siihen, että veden ympärillä rakenne on selkeämpi



# Koordinaatioluku



- Lasketaan RDF:stä integroimalla ensimmäinen huippu

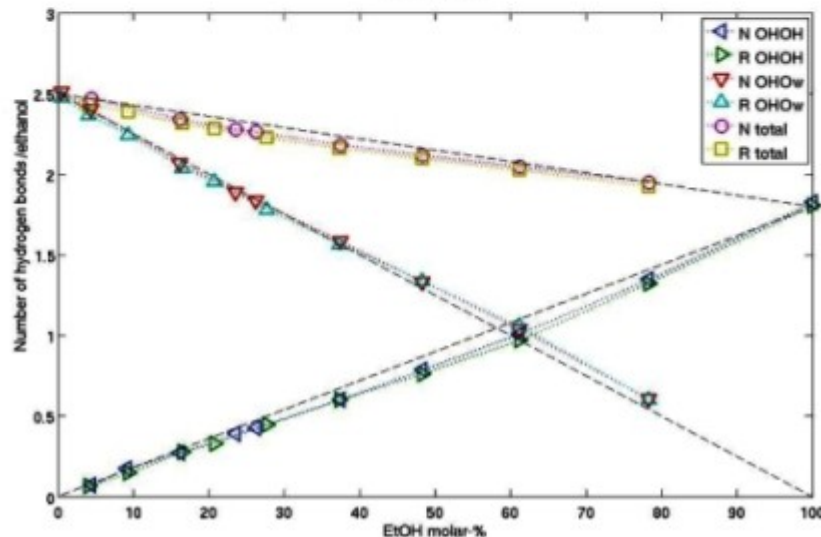
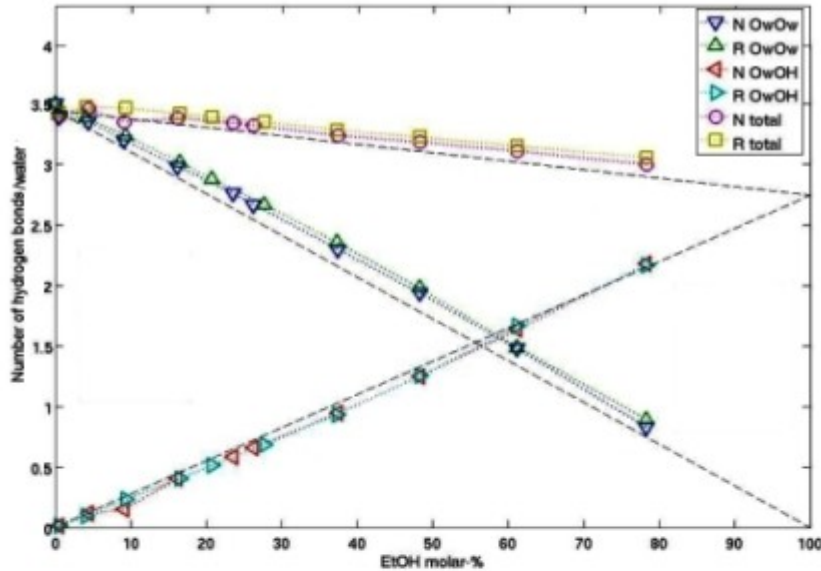
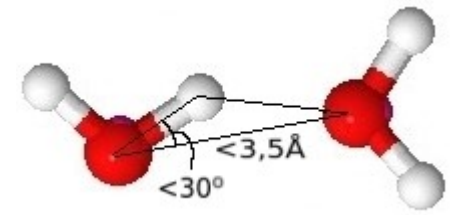
$$N_{AB}^{coord} = 4\pi\rho_B \int_0^{R_{min}} R^2 g_{AB}(R) dR$$

- Kuvaa, kuinka monta lähinaapurua molekyylillä on

- Käyttäytyminen on lähes lineaarista, etanolimallien välillä on melko pieni ero



# Vetysidosten määrä

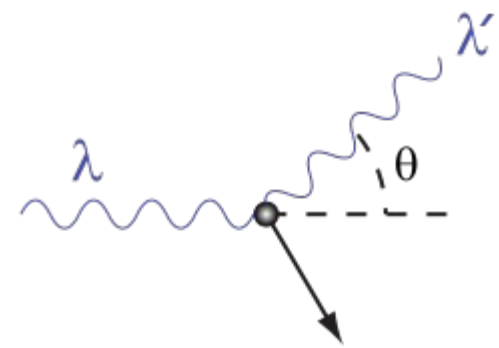


## ■ Vetysidos:

- Etäisyys O-O on  $< 3,5 \text{ \AA}$  ja kulma O-O-H  $< 30^\circ$
- Vetysidosten määrä on laskettu vesimolekyyliä kohden (yllä) sekä etanolimolekyyliä kohden (alla)
- Sidosten kokonaismäärä laskee, kun etanolimäärä lisääntyy
  - Vedelle 15%
  - Etanolille 28%
- Muutos ei ole lineaarista



# Compton-sironta



- Compton-sironnassa fotonin sironnassa elektronista epäelastisesti
  - Fotonin energia ja suunta muuttuu
- Materiaalifysiikassa Compton-sirontaa käytetään aineen rakenteen tutkimiseen



Synchrotronisäteilylaitos SPring-8 Japanissa.

- Fotonin energian tulee olla suuri
  - Kokeellisesti tarvitaan synkrotronikihdyttimiä riittävän energettisen röntgen-säteilyn aikaansaamiseksi



## Compton-profiili

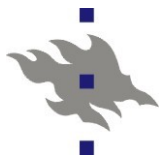
- Compton-profiilin (CP) laskemiseksi käytetään menetelmää, jossa tarvitaan molekyyliklustereita, sekä molekyylien lokalisoituja elektroniorbitaaleja
- Pallokeskiarvoistettu Compton-profiili

$$J(q) = \frac{1}{2} \int_q^\infty p dp \int_0^{4\pi} d\Omega N(\mathbf{p}),$$

- Jossa  $N(\mathbf{p})$  on näytteen perustilan elektronimomenttitiheys, joka saadaan

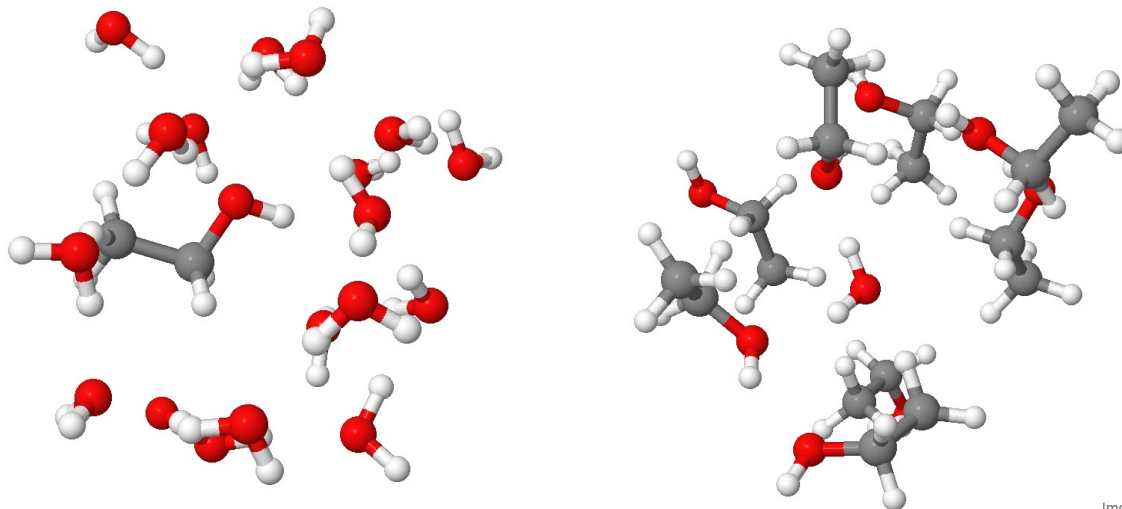
$$N(\mathbf{p}) = \sum \left| \int d\mathbf{r} \varphi_i(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \right|^2,$$

- Jossa  $\varphi_i(\mathbf{r})$  ovat täytettyjä Kohn-Sham tai Hartree-Fock yksihiukkastiloja/aaltofunktioita



## Menetelmät (CP)

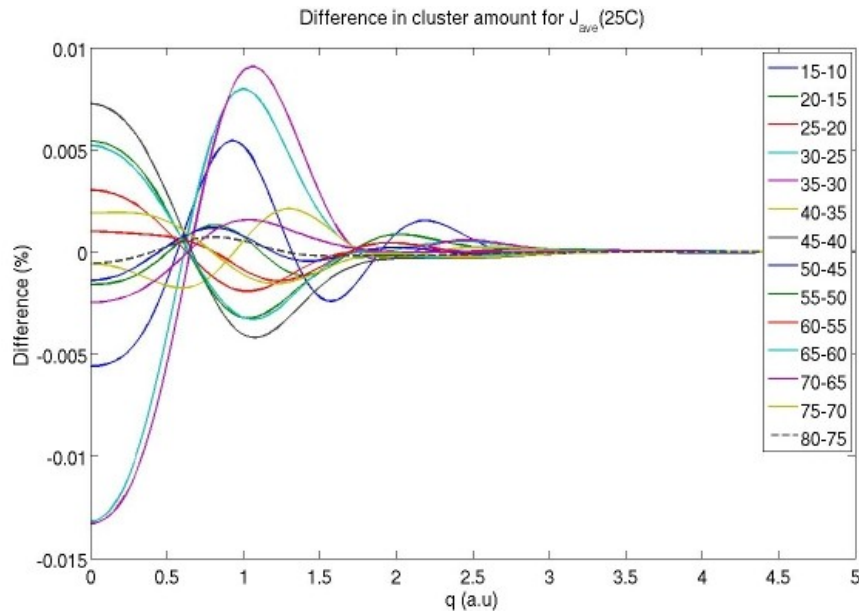
- MD-simulaatioista saadaan lokaaleja molekyyliklustereita, joita käytetään Compton-profiilien laskemiseen
  - Klusterit ovat eri ajanhetkiltä ja sattumanvaraisista kohdista simulaatiokopista
- Compton-profiilit laskettiin käyttäen StoBe-deMon-ohjelmaa
- Tutkittava suure on erotus-CP  $\Delta J(q) = J(q) - J'(q)$ , jossa seoksen profiilia verrataan puhtaiden nesteiden profiileihin
  - Painotukset konsentraatioiden mukaan





# Konvergenssi

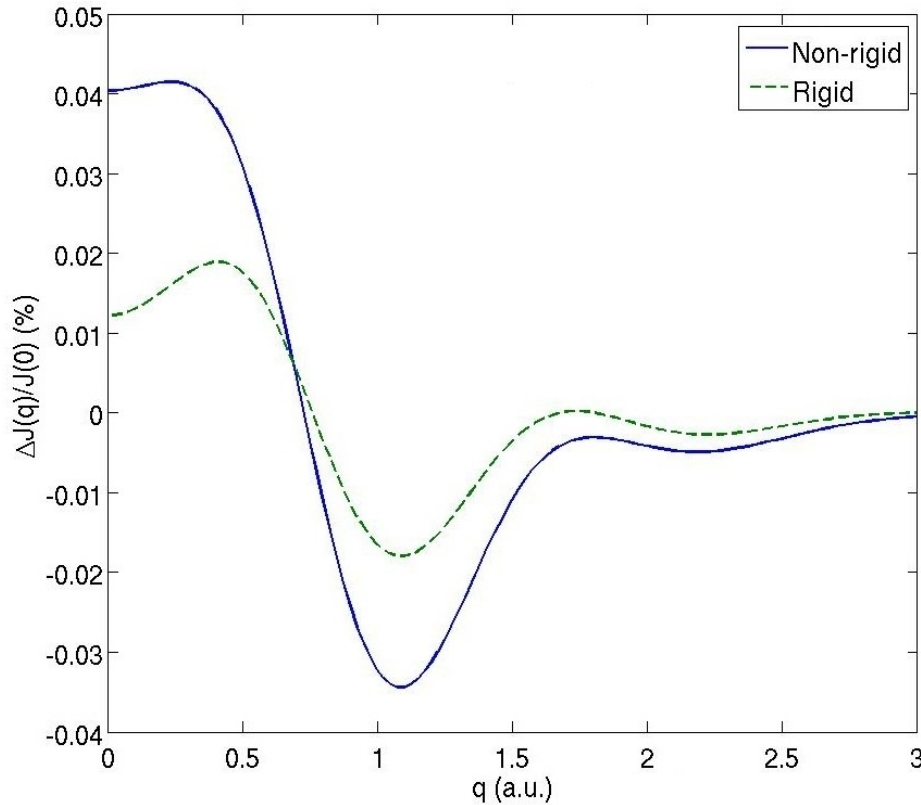
- Koska klustereita otetaan laskuihin vain äärellinen määrä, on syytä tutkia, riittääkö käytetty klusterimäärä siihen, että CP konvergoituu
  - Kokeellinen erotuskyky on noin 0,01%-luokkaa
- Puhtaalle vedelle laskettiin 80 klusteria



- Kuvassa erotus-CP:t on eri klusterimäärille
- Huomataan, että erotus-CP lähestyy nolaa klusterimäärän kasvaessa
- Puhtaalle vedelle 80 klusteria on riittävästi



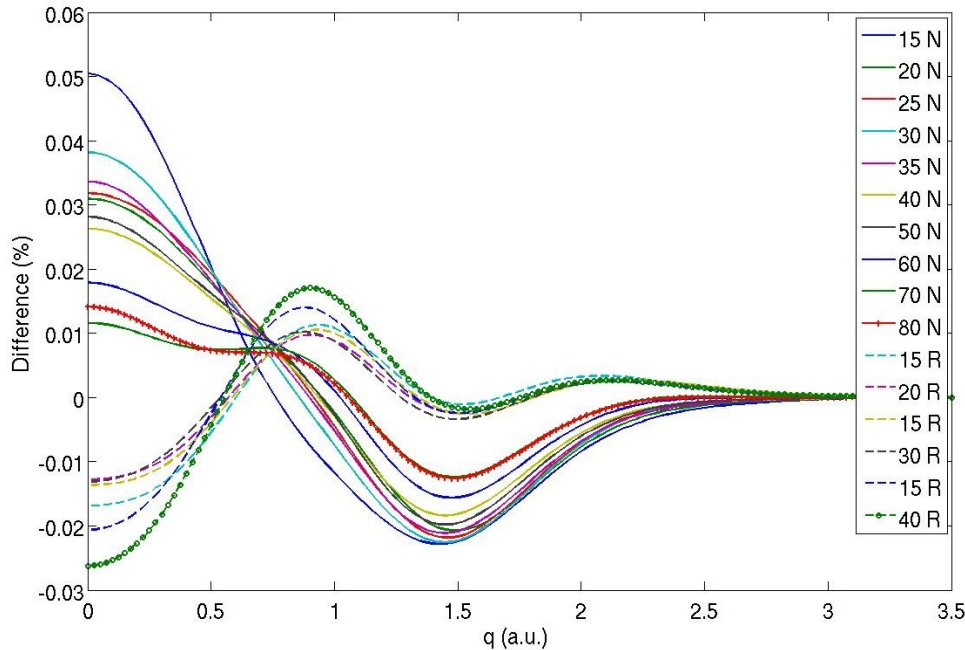
# Alustavia tuloksia, laimea seos



- Laimean seoksen etanolikonsentraatio on noin 5%
- Erotus-CP:t ovat samantyyllisiä
  - CP:t lähtevät positiiviselta puolelta, jonka jälkeen käyvät negatiivisella puolella
- Joustavan ja jäykän mallin välillä on selvä ero
- Kokeellisesti on saatu samanlaisia tuloksia



# Alustavia tuloksia, suuri etanolikonsentraatio



- Etanolikonsentraatio on noin 95%
- Joustava ja jäykkä malli hyvin erilaisia
  - Jäykän mallin CP lähtee negatiiviselta puolelta
  - Joustavan positiiviselta
- Kokeellisesti on saatu jäykkää mallia vastaavia tuloksia



## Alustavia tuloksia

- Compton-profiileihin vaikuttavat merkittävästi sidosten pituudet
  - Jäykässä mallissa sidospituudet eivät pääse muuttumaan
  - Joustavassa mallissa sidospituuksia kuvataan harmonisella potentiaalilla
- On syytä epäillä, että joustava etanolimalli ei ole mikroskooppisella tasolla enää pätevä
  - Sidospituudet pääsevät fluktuoimaan liian paljon



## Yhteenveto

- Molekyylidynamiikan simulaatioista saadaan paljon tietoa aineen rakenteesta
  - Esimerkiksi radiaalijakauma, lähinaapurit, ja vetysidosten määrä
- MD:n simulaatioista saadaan rakenteita, joiden Compton-profiileja voidaan laskea
  - Uusi menetelmä
  - Antaa lupaavia tuloksia siitä, että molekyylidynamiikalla on mahdollista saada todellisuutta vastaava rakenne atomitasolla