



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ

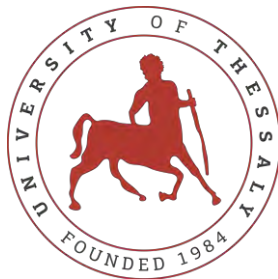
**ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΤΟ ΝΕΡΟ
ΜΕΣΩ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ**

Πτυχιακή Εργασία

Ραφαηλία Μιχαήλ

Επιβλέποντες: Φίλιππος Σοφός, Θεόδωρος Καρακασίδης

Απρίλιος 2024



UNIVERSITY OF THESSALY

DEPARTMENT OF PHYSICS

REMOVAL OF HEAVY METALS FROM WATER BY MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION

Diploma thesis

Rafailia Michail

Supervisors: Filippas Sofos, Karakasidis Theodoros

April 2024

Εγκρίνεται από την Επιτροπή Εξέτασης:

Επιβλέπων 1	Θεόδωρος Καρακασίδης Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
Επιβλέπων 2	Φίλιππος Σοφός Επ. Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
Μέλος	Άγγελος Αβραμόπουλος Αν. Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ ΠΕΡΙ ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΗΣ ΔΕΟΝΤΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΠΝΕΥΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΚΑΙΩΜΑΤΩΝ

«Με πλήρη επίγνωση των συνεπειών του νόμου περί πνευματικών δικαιωμάτων, δηλώνω ρητά ότι η παρούσα διπλωματική εργασία, καθώς και τα ηλεκτρονικά αρχεία και πηγαίοι κώδικες που αναπτύχθηκαν ή τροποποιήθηκαν στα πλαίσια αυτής της εργασίας, αποτελεί αποκλειστικά προϊόν προσωπικής μου εργασίας, δεν προσβάλλει κάθε μορφής δικαιώματα διανοητικής ιδιοκτησίας, προσωπικότητας και προσωπικών δεδομένων τρίτων, δεν περιέχει έργα/εισφορές τρίτων για τα οποία απαιτείται άδεια των δημιουργών/δικαιούχων και δεν είναι προϊόν μερικής ή ολικής αντιγραφής, οι πηγές δε που χρησιμοποιήθηκαν περιορίζονται στις βιβλιογραφικές αναφορές και μόνον και πληρούν τους κανόνες της επιστημονικής παράθεσης. Τα σημεία όπου έχω χρησιμοποιήσει ιδέες, κείμενο, αρχεία ή/και πηγές άλλων συγγραφέων, αναφέρονται ευδιάκριτα στο κείμενο με την κατάλληλη παραπομπή και η σχετική αναφορά περιλαμβάνεται στο τμήμα των βιβλιογραφικών αναφορών με πλήρη περιγραφή. Δηλώνω επίσης ότι τα αποτελέσματα της εργασίας δεν έχουν χρησιμοποιηθεί για την απόκτηση άλλου πτυχίου. Αναλαμβάνω πλήρως, ατομικά και προσωπικά, όλες τις νομικές και διοικητικές συνέπειες που δύναται να προκύψουν στην περίπτωση κατά την οποία αποδειχθεί, διαχρονικά, ότι η εργασία αυτή ή τμήμα της δεν μου ανήκει διότι είναι προϊόν λογοκλοπής».

Η Δηλούσα

Ραφαηλία Μιχαήλ

Πτυχιακή Εργασία

ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΤΟ ΝΕΡΟ ΜΕΣΩ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Ραφαηλία Μιχαήλ

Περίληψη

Η παρούσα πτυχιακή εργασία εξετάζει την συμπεριφορά των μορίων νερού σε νανοαγωγούς αλουμινίου υπό μεταβαλλόμενα ηλεκτρικά πεδία με την χρήση προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής (ΜΔ). Στόχος είναι η κατανόηση των επιδράσεων των ηλεκτρικών πεδίων στην δυναμική των ρευστών, την κατανομή της πυκνότητας, την μοριακή δομή και την κινητικότητα. Χρησιμοποιώντας το λογισμικό Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS), πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις για την ανάλυση των προφίλ ταχύτητας και πυκνότητας, της συνάρτησης ακτινικής κατανομής (Radial Distribution Function - RDF) και της μέσης τετραγωνικής μετατόπισης (Mean Square Displacement - MSD) για τον υπολογισμό του συντελεστή διάχυσης. Η μεθοδολογία περιλαμβάνει την αρχικοποίηση του συστήματος, την εφαρμογή δυνάμεων οδήγησης, την προσομοίωση και την ανάλυση των παραγόμενων δεδομένων. Τα βασικά ευρήματα δείχνουν ότι τα ισχυρότερα ηλεκτρικά πεδία (2.0 έως 2.9 V/nm) έχουν σημαντική επίδραση στα προφίλ ταχύτητας και στην ομαδοποίηση των μορίων κοντά στα τοιχώματα των νανοαγωγών. Η ανάλυση RDF υποδεικνύει αποδυνάμωση των δεσμών υδρογόνου και αυξημένη μοριακή αταξία, ενώ η ανάλυση MSD δείχνει μειωμένη μοριακή κινητικότητα.

Λέξεις-κλειδιά: Μοριακή δυναμική, προφίλ ταχύτητας, προφίλ πυκνότητας, συνάρτηση ακτινικής κατανομής, συντελεστής διάχυσης

Abstract

This thesis examines the behaviour of water molecules in aluminium nanoconductors under varying electric fields using Molecular Dynamics (MD) simulations. The aim is to understand the effects of electric fields on fluid dynamics, density distribution, molecular structure and mobility. By employing the Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) software, simulations were performed to analyze the velocity and density profiles, the Radial Distribution Function (RDF) and the Mean Square Displacement (MSD) for the diffusion coefficient calculation. The methodology included system initialization, driving force application, simulation and data analysis. The key findings show that higher electric fields (2.0 to 2.9 V/nm) have a significant effect on the velocity profiles and the clustering of molecules near the nanoconductor walls. RDF analysis indicates weakened hydrogen bonds and increased molecular disorder, while MSD analysis shows reduced molecular mobility.

Keywords: Molecular dynamics, velocity profiles, density profiles, radial distribution function, diffusion coefficient

Πίνακας περιεχομένων

Κατάλογος Σχημάτων	vi
Κεφάλαιο 1^ο Εισαγωγή	4
1.1 Αντικείμενο πτυχιακής	4
1.2 Συνεισφορά	6
1.3 Οργάνωση της εργασίας	7
Κεφάλαιο 2^ο Εισαγωγή στην Μοριακή Δυναμική	9
2.1 Επισκόπηση	9
2.1.1 Ιστορική Αναδρομή	9
2.2 Ορισμός και Βασικές Αρχές	10
2.2.1 Σύντομη Αναφορά Εφαρμογής της στην Αφαίρεση Βαρέων Μετάλλων	11
2.3 Θεμελιώδεις έννοιες	11
2.3.1 Άτομα, Μόρια και Δομή	11
2.3.2 Τύποι Αλληλεπιδράσεων	12
2.3.3 Δυνάμεις και Δυναμικά Πεδία	12
2.4 Μαθηματική Διατύπωση	13
2.4.1 Εξίσωση Νεύτωνα	13
2.4.2 Αλγόριθμοι Ολοκλήρωσης	14
2.5 Βασικές Αρχές Προσομοίωσης ΜΔ	15
2.5.1 Αρχική Διαμόρφωση κι Οριακές Συνθήκες	15
2.5.2 Έλεγχος Θερμοκρασίας και Πίεσης	15
2.6 Βασικές Πτυχές των Προσομοιώσεων ΜΔ	16
2.6.1 Επιλογή Χρονικού Βήματος	16
2.6.2 Τύποι Συνόλων	17
2.6.3 Φάσεις Αρχικοποίησης και Παραγωγής	18
2.7 Παράμετροι Υπολογισμών	18
2.8 Εφαρμογές Μοριακής Δυναμικής	20
2.9 Πλεονεκτήματα και Περιορισμοί	20
2.10 Μελέτες και Ανασκόπηση της Σχετικής Βιβλιογραφίας	21
Κεφάλαιο 3^ο Μεθοδολογία	24
3.1 Στοιχεία Προσομοίωσης	24
3.2 Διαδικασίες προσομοίωσης	25
3.2.1 Αρχικοποίηση	25
3.2.2 Ορισμός Ατόμου	26
3.2.3 Ρυθμίσεις παραμέτρων	28

3.2.4	Εκτέλεση προσομοίωσης	30
3.2.5	Εφαρμογή δύναμης	30
3.2.6	Συλλογή δεδομένων	30
3.3	Αλγόριθμοι και μοντέλα ανάλυσης δεδομένων	31
Κεφάλαιο 4^ο Αποτελέσματα		32
4.1	Προφίλ ταχύτητας	32
4.2.	Σύγκριση Προφίλ για Μηδενικό και Μέγιστο Ηλεκτρικό Πεδίο	40
4.3	Γενικά Προφίλ Ταχύτητας.....	42
4.4	Προφίλ πυκνότητας	47
4.5	Σύγκριση Προφίλ για Μηδενικό και Μέγιστο Ηλεκτρικό Πεδίο	54
4.6	Συνάρτηση ακτινικής κατανομής (RDF).....	56
4.7	Σύγκριση Προφίλ για Μηδενικό και Μέγιστο Ηλεκτρικό Πεδίο	60
4.8	Μέση τετραγωνική μετατόπιση (MSD).....	61
4.9	Σύγκριση Προφίλ για Μηδενικό και Μέγιστο Ηλεκτρικό Πεδίο	66
4.10	Συντελεστής Διάχυσης	67
Κεφάλαιο 5^ο Συμπεράσματα και Μελλοντικές Κατευθύνσεις.....		69
5.1	Συμπεράσματα Προσομοιώσεων.....	69
5.2	Μελλοντικές Επεκτάσεις	71
5.3	Συμπερασματικές Παρατηρήσεις	72
Βιβλιογραφία		73

Κατάλογος Σχημάτων

3.1. Μόρια νερού του μοντέλου SPC/E σε περιβάλλον προσομοίωσης.

3.2. Οπτικοποίηση της ατομικής διαμόρφωσης στο Onito. Οι κόκκινες σφαίρες αντιπροσωπεύουν το άνω τοίχωμα (Τύπος 1: Al), οι μπλε σφαίρες αντιπροσωπεύουν το κάτω τοίχωμα (Τύπος 2: Al), οι κίτρινες σφαίρες αντιπροσωπεύουν το οξυγόνο (Τύπος 3: O) και οι ροζ σφαίρες αντιπροσωπεύουν το υδρογόνο (Τύπος 4: H)

3.3. Στιγμιότυπο του συστήματος σε τυχαία κίνηση κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης LAMMPS. Η εικόνα αποτυπώνει τις αλληλεπιδράσεις και τις κινήσεις των διαφόρων τύπων ατόμων σε πραγματικό χρόνο

4.1. Προφίλ ταχύτητας για όλες τις τιμές του ηλεκτρικού πεδίου συναρτήσει της απόστασης r

4.2. Προφίλ ταχύτητας για όλες τις τιμές του ηλεκτρικού πεδίου συναρτήσει της απόστασης r (μεγέθυνση).

4.3. Προφίλ ταχύτητας τιμές ηλεκτρικού πεδίου $E = 0.0, 0.001, 0.005, 0.01, 0.1, 0.5$ συναρτήσει της απόστασης r .

4.4. Προβολή ταχύτητας για $E = 0.0, 0.001, 0.005, 0.01, 0.1, 0.5$ συναρτήσει της απόστασης r (μεγέθυνση).

4.5. Προφίλ ταχύτητας για $E = 0.800$ έως 1.850 συναρτήσει της απόστασης r .

4.6. Προφίλ ταχύτητας για $E = 1.900 - 1.950$ συναρτήσει της απόστασης r .

4.7. Προφίλ ταχύτητας για $E = 1.900, 1.950$ συναρτήσει της απόστασης r (μεγέθυνση).

4.8. Προφίλ ταχύτητας για $E = 2.000 - 2.900$ συναρτήσει της απόστασης r .

4.9. Προφίλ ταχύτητας για $E = 2.000 - 2.900$ συναρτήσει της απόστασης r (μεγέθυνση).

4.10. Προφίλ ταχύτητας για μηδενικό ηλεκτρικό πεδίο συναρτήσει της απόστασης r .

4.11. Προφίλ ταχύτητας για μέγιστη τιμή ηλεκτρικού πεδίο συναρτήσει της απόστασης r .

4.12. Προφίλ ταχύτητας για μηδενικό ηλεκτρικό πεδίο συναρτήσει της απόστασης r (μεγέθυνση).

4.13. Προφίλ ταχύτητας για μέγιστο ηλεκτρικό πεδίο συναρτήσει της απόστασης r (μεγέθυνση).

4.14. Προφίλ ταχύτητας για $E = 0.000$ έως 2.900 V/nm .

4.15. Προφίλ ταχύτητας από $E = 0.0$ έως $E = 1.85$ V/nm .

- 4.16. Προφίλ ταχύτητας από $E = 1.900$ έως $E = 1.950$ V/nm .
- 4.17. Προφίλ ταχύτητας από $E = 2.000$ έως $E = 2.900$ V/nm .
- 4.18. Προφίλ πυκνότητας για όλες τις τιμές του ηλεκτρικού πεδίου.
- 4.19. Προφίλ πυκνότητας για όλες τις τιμές του ηλεκτρικού πεδίου (μεγέθυνση).
- 4.20. Προφίλ πυκνότητας για τις $E = 0.000$ έως $E = 1.850$ V/nm.
- 4.21. Προφίλ πυκνότητας για τις $E = 0.000$ έως $E = 1.850$ V/nm (μεγέθυνση).
- 4.22. Προφίλ πυκνότητας για τις $E = 1.900$ και $E = 1.950$ V/nm.
- 4.23. Προφίλ πυκνότητας για τις $E = 1.900$ έως $E = 1.950$ V/nm (μεγέθυνση).
- 4.24. Προφίλ πυκνότητας για τις $E = 2.000$ έως $E = 1.950$ V/nm και η αντίστοιχη μεγέθυνση.
- 4.25. Προφίλ πυκνότητας για μηδενικό ηλεκτρικό πεδίο.
- 4.26. Προφίλ πυκνότητας για μέγιστη τιμή ηλεκτρικού πεδίου.
- 4.27. Προφίλ πυκνότητας για μηδενικό ηλεκτρικό πεδίο (μεγέθυνση).
- 4.28. Προφίλ πυκνότητας για μέγιστη τιμή ηλεκτρικού πεδίου (μεγέθυνση).
- 4.29. Προφίλ RDF για όλες τις τιμές του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου.
- 4.30. Προφίλ RDF από $E = 0.000$ έως $E = 1.350$ V/nm.
- 4.31. Προφίλ RDF από $E = 1.400$ έως $E = 1.850$ V/nm.
- 4.32. Προφίλ RDF από $E = 1.900$ έως $E = 2.900$ V/nm.
- 4.33. Προφίλ RDF για μηδενικό και μέγιστο ηλεκτρικό πεδίο.
- 4.34. Προφίλ MSD για όλες τις τιμές του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου.
- 4.35. Προφίλ MSD από $E = 1.300$ έως $E = 1.800$ V/nm.
- 4.36. Προφίλ MSD από $E = 1.900$ έως $E = 1.950$ V/nm.
- 4.37. Προφίλ MSD από $E = 2.000$ έως $E = 2.900$ V/nm.
- 4.38. Προφίλ MSD για μηδενικό ηλεκτρικό πεδίο.

4.39. Προφίλ MSD για μέγιστο ηλεκτρικό πεδίο.

4.40. Προφίλ συντελεστή διάχυσης συναρτήσει του ηλεκτρικού πεδίου.

Συντομογραφίες

ΜΔ	Μοριακή Δυναμική
RDF	Radial Distribution Function
MSD	Mean Square Displacement
MSDF	Mean Square Displacement Function
PBC	Periodic Boundary Conditions
LAMMPS	Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Η ρύπανση του υδάτινου περιβάλλοντος από βαρέα μέταλλα είναι ένα παγκόσμιο ζήτημα που επηρεάζει τα οικοσυστήματα, την ανθρώπινη υγεία και τη βιωσιμότητα των υδάτινων πόρων. Οι μακροπρόθεσμοι κίνδυνοι για το περιβάλλον και την δημόσια υγεία προέρχονται από την ανθεκτικότητα και την μη βιοδιασπασιμότητα των βαρέων μετάλλων μόλις εισέλθουν στις υδάτινες πηγές. Οι συνήθεις μέθοδοι για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από το νερό περιλαμβάνουν την χημική καταβύθιση, την ανταλλαγή ιόντων και την διήθηση με μεμβράνες. Ωστόσο, αυτές οι μέθοδοι είναι συχνά δαπανηρές, καταναλώνουν πολλή ενέργεια ή παράγουν δευτερογενείς ρύπους. Ως εκ τούτου, είναι καίρια η ανάπτυξη οικονομικά αποδοτικών, αποτελεσματικών και φιλικών προς το περιβάλλον τεχνολογιών για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από το νερό.

Η παρούσα εργασία διερευνά μια καινοτόμο προσέγγιση για την επίλυση του προβλήματος της απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από το νερό με τη χρήση μεθόδων σε επίπεδο νανοκλίμακας και προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής (ΜΔ). Η μέθοδος αυτή προσφέρει πολύτιμη πληροφορία σχετικά με τους μηχανισμούς που λαμβάνουν χώρα στην νανοκλίμακα, οι οποίες θα μπορούσαν να ανοίξουν τον δρόμο για βελτιωμένες τεχνολογίες αποκατάστασης.

1.1 Αντικείμενο πτυχιακής

Η εργασία επικεντρώνεται στην αξιοποίηση προηγμένων υπολογιστικών τεχνικών, πιο συγκεκριμένα προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής (ΜΔ), για την αντιμετώπιση της μόλυνσης του νερού από βαρέα μέταλλα. Με την χρήση προσομοιώσεων ΜΔ, η έρευνα αυτή αποσκοπεί στην βαθύτερη κατανόηση των αλληλεπιδράσεων και των μηχανισμών νανοκλίμακας που εμπλέκονται στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων. Αυτή η καινοτόμος προσέγγιση θα μπορούσε να οδηγήσει στην ανάπτυξη αποτελεσματικότερων και φιλικότερων προς το περιβάλλον τεχνολογιών αποκατάστασης. Τα βαρέα μέταλλα, όπως ο μόλυβδος, ο υδράργυρος και το κάδμιο, είναι ιδιαίτερα ανησυχητικά λόγω της βιοσυσσωρεύσης και της τοξικότητάς τους, γεγονός που απαιτεί πιο αποτελεσματικές λύσεις πέραν των παραδοσιακών μεθόδων.

α) Στόχος της έρευνας είναι να επιλύσει διάφορα αλληλένδετα προβλήματα, όπως:

- *Επιπτώσεις του ηλεκτρικού πεδίου στην ροή του νερού:* Διερεύνηση του τρόπου με τον οποίο η εφαρμογή ηλεκτρικών πεδίων επηρεάζει τα προφίλ πυκνότητας και ταχύτητας του νερού που περιορίζεται μεταξύ τοιχωμάτων αλουμινίου. Η κατανόηση αυτών των επιδράσεων μπορεί να προσφέρει πληροφορίες για την βελτιστοποίηση των συνθηκών απομάκρυνσης των ρύπων, συμπεριλαμβανομένων των βαρέων μετάλλων.
- *Μοριακή δυναμική του νερού σε νανοαγωγούς:* Μελέτη της συμπεριφοράς των μορίων του νερού στην νανοκλίμακα όταν περιορίζονται μεταξύ επιφανειών αλουμινίου για την αποκάλυψη θεμελιωδών αλληλεπιδράσεων που συμβαίνουν κάτω από αυτές τις συνθήκες. Αυτό μπορεί να βοηθήσει στον σχεδιασμό αποτελεσματικότερων στρατηγικών για την απομάκρυνση των ρύπων.
- *Βελτιστοποίηση των παραμέτρων προσομοίωσης:* Προσδιορισμός και λεπτομερής ρύθμιση των παραμέτρων στο πλαίσιο των προσομοιώσεων ΜΔ για την ακριβή μοντελοποίηση της συμπεριφοράς του νερού και των ρύπων στον πραγματικό κόσμο. Αυτό περιλαμβάνει την προσαρμογή των ιδιοτήτων των τοιχωμάτων αλουμινίου και της ισχύος του ηλεκτρικού πεδίου για την επίτευξη των επιθυμητών αποτελεσμάτων στις προσομοιώσεις.

β) Προτεινόμενη λύση:

Για την αντιμετώπιση αυτών των προκλήσεων, προτείνεται μια ολοκληρωμένη προσέγγιση με επίκεντρο τις προσομοιώσεις ΜΔ. Τα παρακάτω βήματα περιγράφουν τον τρόπο με τον οποίο η έρευνα στοχεύει στην επίλυση των προβλημάτων που εντοπίστηκαν:

- *Ρύθμιση προσομοίωσης ΜΔ:* Θα δημιουργηθεί ένα υπολογιστικό μοντέλο που θα περιλαμβάνει μια δομή νανοαγωγού με ροή νερού. Στην προσομοίωση θα μελετηθεί η συμπεριφορά τους με την παρουσία ηλεκτρικού πεδίου.
- *Συλλογή και ανάλυση δεδομένων:* Μέσω των προσομοιώσεων θα συλλεχθούν βασικά δεδομένα όπως προφίλ πυκνότητας, κατανομές ταχύτητας, συναρτήσεις ακτινικής κατανομής και συναρτήσεις μέσης τετραγωνικής μετατόπισης. Τα δεδομένα αυτά θα επιτρέψουν την αξιολόγηση του τρόπου με τον οποίο τα βαρέα μέταλλα αλληλεπιδρούν με τον νανοσωλήνα και τα μόρια του νερού.
- *Γραφική ερμηνεία και συμπεράσματα:* Τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις θα παρασταθούν σε γραφήματα για να απεικονιστούν τα μοτίβα και οι συμπεριφορές. Οι γνώσεις που θα αποκτηθούν από αυτές τις οπτικές αναπαραστάσεις θα ενισχύσουν την κατανόηση της δυναμικής αυτών των αλληλεπιδράσεων και της αποτελεσματικότητας του νανοαγωγού στη δέσμευση ή την εξουδετέρωση των βαρέων μετάλλων.

Χρησιμοποιώντας προσομοιώσεις ΜΔ για την μελέτη και την πρόβλεψη της ροής σε ελεγχόμενο περιβάλλον με στόχο την παροχή βαθύτερης επιστημονικής κατανόησης, οι γνώσεις που θα προκύψουν αναμένεται να ανοίξουν τον δρόμο για την ανάπτυξη πιο αποτελεσματικών και

οικονομικά αποδοτικών λύσεων για την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων ουσιών σε διεργασίες επεξεργασίας νερού.

1.2 Συνεισφορά

Η συμβολή της πτυχιακής συνοψίζεται ως εξής:

Αρχικά, αναπτύσσεται ένα ολοκληρωμένο περιβάλλον προσομοίωσης ΜΔ με τη χρήση του LAMMPS για την μοντελοποίηση της συμπεριφοράς των μορίων νερού που περιορίζονται μεταξύ τοιχωμάτων αλουμινίου κάτω από διάφορες τιμές στην ένταση ηλεκτρικού πεδίου. Αυτό το περιβάλλον επέτρεψε την ακριβή εξέταση του τρόπου με τον οποίο αυτά τα ηλεκτρικά πεδία επηρεάζουν τα προφίλ πυκνότητας και ταχύτητας του νερού, παρέχοντας πολύτιμες πληροφορίες για την βελτιστοποίηση των συνθηκών απομάκρυνσης ιόντων.

Στην συνέχεια, υλοποιείται μία υπολογιστική πλατοφόρμα για την υποστήριξη αυτής της ανάλυσης. Σχεδιάζεται για να αναλύει τα προφίλ πυκνότητας, τις κατανομές ταχύτητας ροής, τις συναρτήσεις ακτινικής κατανομής και τις συναρτήσεις μέσης τετραγωνικής μετατόπισης των μορίων του νερού. Οι υπολογισμοί αυτοί προσφέρουν βαθύτερη κατανόηση των μηχανισμών νανοκλίμακας.

Αρκετές παράμετροι στο πλαίσιο των προσομοιώσεων ΜΔ προσαρμόζονται ώστε να αντικατοπτρίζουν με ακρίβεια τις συνθήκες του πραγματικού κόσμου. Αυτό περιλαμβάνει την τροποποίηση των τοιχωμάτων αλουμινίου και της ισχύος των εφαρμοζόμενων ηλεκτρικών πεδίων, διασφαλίζοντας ότι τα αποτελέσματα της προσομοίωσης ήταν σχετικά και αξιόπιστα.

Η συστηματική μελέτη διαφορετικών εντάσεων ηλεκτρικών πεδίων αποκαλύπτει τις βέλτιστες συνθήκες για την αποτελεσματική απομάκρυνση ρύπων από το νερό. Βασικές μετρήσεις όπως προφίλ πυκνότητας, κατανομές ταχύτητας, RDF και MSD συλλέγονται κι αναλύονται για την αξιολόγηση των αλληλεπιδράσεων των βαρέων μετάλλων στο προσομοιωμένο περιβάλλον.

Αργότερα, τα αποτελέσματα αυτών των προσομοιώσεων απεικονίζονται σε διάφορα γραφήματα, παρέχοντας σαφείς αναπαραστάσεις της συμπεριφοράς των μορίων του νερού. Αυτές οι γραφικές αναλύσεις βοηθούν στον εντοπισμό προτύπων και μηχανισμών αλληλεπίδρασης, ενισχύοντας την κατανόηση των σχετικών διεργασιών.

Έτσι, με βάση τις γνώσεις που αποκτώνται από αυτές τις προσομοιώσεις, προτάσσονται νέες στρατηγικές για την απομάκρυνση ιόντων. Οι στρατηγικές αυτές δίνουν έμφαση στην χρήση ηλεκτρικών πεδίων για την ανάπτυξη πιο αποτελεσματικών και φιλικών προς το περιβάλλον τεχνολογιών αποκατάστασης. Τα ευρήματα αυτής της έρευνας συμβάλλουν στην επιστημονική κατανόηση της μόλυνσης και της απομάκρυνσής των επικίνδυνων μετάλλων.

1.3 Οργάνωση της εργασίας

Η εργασία είναι οργανωμένη σε τέσσερα κύρια Κεφάλαια, καθένα από τα οποία πραγματεύεται μια συγκεκριμένη πτυχή της έρευνας.

Το Κεφάλαιο 1 θέτει τις βάσεις περιγράφοντας το πεδίο εφαρμογής, τους στόχους και την συμβολή της έρευνας. Εισάγει το θέμα των προσομοιώσεων ΜΔ. Το κεφάλαιο αυτό έχει ως στόχο να δώσει στους αναγνώστες μια σαφή κατανόηση των στόχων της έρευνας και της δομής της εργασίας, προετοιμάζοντάς τους για τις λεπτομερείς συζητήσεις στα επόμενα Κεφάλαια.

Το Κεφάλαιο 2 περιλαμβάνει επισκόπηση των θεμελιωδών εννοιών και αρχών που σχετίζονται με την μελέτη. Ξεκινά με ιστορικό υπόβαθρο και μια σύντομη ανασκόπηση της εφαρμογής του θέματος στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων. Έπειτα εμβαθύνει στις θεμελιώδεις έννοιες, συμπεριλαμβανομένων των ατόμων, των μορίων και των τύπων αλληλεπιδράσεων, και καλύπτει την μαθηματική διατύπωση της εξίσωσης του Νεύτωνα και τους αλγορίθμους ολοκλήρωσης. Συζητά επίσης την ρύθμιση της προσομοίωσης, συμπεριλαμβανομένης της αρχικής διαμόρφωσης, των οριακών συνθηκών και τις βασικές πτυχές των προσομοιώσεων ΜΔ, όπως η επιλογή του χρονικού βήματος και οι φάσεις εξισορρόπησης. Επιπλέον, εξετάζει την ανάλυση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης, τις εφαρμογές της ΜΔ, καθώς και τα πλεονεκτήματα και τους περιορισμούς αυτής της προσέγγισης, καταλήγοντας σε μια ανασκόπηση της σχετικής βιβλιογραφίας.

Το Κεφάλαιο 3 επικεντρώνεται στους αλγόριθμους που χρησιμοποιούνται στην μελέτη, περιγράφοντας λεπτομερώς τις διαδικασίες προσομοίωσης. Αυτό περιλαμβάνει την διαδικασία αρχικοποίησης, τον ορισμό ενός ατόμου, τις ρυθμίσεις παραμέτρων, την εκτέλεση της προσομοίωσης, την εφαρμογή δυνάμεων και την συλλογή δεδομένων. Το Κεφάλαιο αναλύει επίσης τους αλγορίθμους και τα μοντέλα ανάλυσης δεδομένων, όπως αυτά που χρησιμοποιούνται για την ανάλυση των προφίλ ταχύτητας, των προφίλ πυκνότητας, της συνάρτησης ακτινικής κατανομής και της μέσης τετραγωνικής μετατόπισης.

Το Κεφάλαιο 4 επικεντρώνεται στην παρουσίαση των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων. Παρέχει λεπτομερή ανάλυση και ερμηνεία των ευρημάτων, συμπεριλαμβανομένων των προφίλ ταχύτητας, των προφίλ πυκνότητας, της συνάρτησης ακτινικής κατανομής και των αποτελεσμάτων της μέσης τετραγωνικής μετατόπισης. Κάθε υποενότητα αναδεικνύει την συμπεριφορά των μορίων του νερού υπό μεταβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρικού πεδίου, με έμφαση στις δομικές και δυναμικές ιδιότητες του συστήματος. Το Κεφάλαιο αυτό περιβάλλει επίσης τα αποτελέσματα στο πλαίσιο της ευρύτερης βιβλιογραφίας και αξιολογεί τον τρόπο με τον οποίο συμβάλλουν στο πεδίο.

Το Κεφάλαιο 5 παρέχει τα γενικά συμπεράσματα της έρευνας, συνοψίζοντας τα βασικά ευρήματα από τις προσομοιώσεις. Προτείνει επίσης μελλοντικές επεκτάσεις της εργασίας, διερευνώντας τον τρόπο με τον οποίο αυτά τα ευρήματα θα μπορούσαν να επεκταθούν μέσω πιο προηγμένων προσομοιώσεων, σύνθετων συστημάτων και πρακτικών εφαρμογών. Τέλος, προσφέρει καταληκτικές παρατηρήσεις που αντανakλούν την σημασία της έρευνας στον τομέα της μοριακής δυναμικής και τον πιθανό αντίκτυπό της.

Τέλος, στην Βιβλιογραφία, παρατίθενται όλες οι σύγχρονες και ιστορικές αναφορές που χρησιμοποιήθηκαν στην θεμελίωση της εργασίας.

Κεφάλαιο 2

Εισαγωγή στην Μοριακή Δυναμική

2.1 Επισκόπηση

Η Μοριακή Δυναμική (ΜΔ) είναι μια δημοφιλής τεχνική υπολογιστικής προσομοίωσης που χρησιμοποιείται για την μελέτη των φυσικών κινήσεων των ατόμων και των μορίων. Επιλύοντας τις εξισώσεις κίνησης του Νεύτωνα για ένα σύστημα αλληλεπιδρώντων σωματιδίων, η ΜΔ επιτρέπει στους ερευνητές να παρατηρούν την χρονοεξαρτώμενη συμπεριφορά πολύπλοκων μοριακών συστημάτων. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται ευρέως σε τομείς όπως η χημεία, η βιολογία και η επιστήμη των υλικών για την κατανόηση των ιδιοτήτων και της συμπεριφοράς των μορίων σε ατομικό επίπεδο.

2.1.1 Ιστορική Αναδρομή

Η ΜΔ άρχισε να μελετάται στις αρχές της δεκαετίας του 1950, όταν οι επιστήμονες ξεκίνησαν να χρησιμοποιούν υπολογιστές για την επίλυση των εξισώσεων κίνησης για συστήματα σωματιδίων. Μια εξέχουσα εργασία στον τομέα αυτό έγινε από τους Alder και Wainwright [1] το 1957, οι οποίοι μέσω προσομοιώσεων ΜΔ εξέτασαν την συμπεριφορά των αέριων σκληρών σφαιρών. Η έρευνά τους έδειξε ότι είναι εφικτή η προσομοίωση της κίνησης πολλών συστημάτων σωμάτων σε υπολογιστή και εγκαινίασε έτσι τις προοπτικές για περαιτέρω εξελίξεις.

Έτσι λοιπόν, η πρόοδος των υπολογιστών και η ανάπτυξη αλγορίθμων έδωσε ώθηση στο σύστημα. Τα έτη 1960 και 1970 ήταν πολύ γόνιμα στην έρευνα για τις προσομοιώσεις ΜΔ. Συγκεκριμένα, οι Rahman και Stillinger [43] έδωσαν στην προσομοίωση του υγρού αργού μια νέα διάσταση και μέχρι το 1964 υλοποιήθηκε ένα πιο αποτελεσματικό μοντέλο ταλάντωσης το οποίο προσομοίωνε τις ιδιότητες των υγρών με μεγάλη ακρίβεια. Οι νέες απλούστερες δυναμικές συναρτήσεις ενέργειας και η εύρεση πιο αποτελεσματικών αλγορίθμων ολοκλήρωσης διεύρυναν περαιτέρω την εφαρμοσιμότητα των προσομοιώσεων ΜΔ.

Με τον ερχομό της δεκαετίας του 1980 και του 1990 η ανάπτυξη των προσομοιώσεων ΜΔ σε διάφορους επιστημονικούς κλάδους ήταν πολύ μεγάλη. Στην εξέλιξη της μεθόδου συνέεισε

οι παράλληλοι υπολογιστές και η ανάπτυξη των εξειδικευμένων πακέτων λογισμικού, όπως τα AMBER, CHARMM και GROMACS, που επέτρεψαν στους ερευνητές να κάνουν προσομοιώσεις μεγάλης κλίμακας πολύπλοκων βιομοριακών συστημάτων. Μέσα σε αυτή την χρονική περίοδο, η ΜΔ μετατράπηκε σε βασικό εργαλείο για την έρευνα της αναδίπλωσης των πρωτεϊνών, των ενζυμικών μηχανισμών και των συμπεριφορών των υλικών σε ατομικό επίπεδο.

Σήμερα, οι προσομοιώσεις ΜΔ συνεχίζουν να εξελίσσονται ως αποτέλεσμα της βελτίωσης της ταχύτητας επεξεργασίας των υπολογιστών και της εξέλιξης των μεθόδων. Η χρήση διαφορετικών τεχνικών, για παράδειγμα, μεθόδων δειγματοληψίας, η μοντελοποίηση πολλαπλών κλιμάκων και οι υβριδικές κβαντικές-κλασσικές μέθοδοι έχουν επεκτείνει σημαντικά το πεδίο των προσομοιώσεων αυτών, με αποτέλεσμα οι ερευνητές να είναι σε θέση να αντιμετωπίσουν πιο περίπλοκα ζητήματα. Σήμερα, οι προσομοιώσεις ΜΔ αποτελούν τον ιδανικό τρόπο αναπαράστασης της υπολογιστικής χημείας και της μοριακής μοντελοποίησης, προσφέροντας εξαιρετικά λεπτομερή και διορατική διερεύνηση της δυναμικής και των αλληλεπιδράσεων των μοριακών συστημάτων.

2.2 Ορισμός και Βασικές Αρχές

Οι προσομοιώσεις ΜΔ αναφέρονται στην αριθμητική ολοκλήρωση των κλασικών εξισώσεων κίνησης που περιγράφουν τον τρόπο με τον οποίο οι θέσεις και οι ταχύτητες των σωματιδίων σε ένα σύστημα μεταβάλλονται με την πάροδο του χρόνου υπό την επίδραση των διατομικών δυνάμεων. Οι δυνάμεις αυτές προέρχονται συνήθως από συναρτήσεις δυναμικής ενέργειας, οι οποίες αποτελούν προσεγγίσεις των αλληλεπιδράσεων σωματιδίων-σωματιδίων. Ακολουθούν τα θεμελιώδη βήματα μιας τυπικής προσομοίωσης ΜΔ:

Πρώτα, οι αρχικές θέσεις και ταχύτητες των σωματιδίων ορίζονται είτε τυχαία είτε με βάση πειραματικά δεδομένα, ακολουθώντας μια συγκεκριμένη κατανομή θερμοκρασίας. Έπειτα, υπολογίζονται οι δυνάμεις που ασκούνται σε κάθε σωματίδιο χρησιμοποιώντας μια επιλεγμένη συνάρτηση δυναμικής ενέργειας, η οποία λαμβάνει υπόψη τα μήκη των δεσμών, τις γωνίες κάμψης, τις διέδρες γωνίες και τις μη δεσμευμένες αλληλεπιδράσεις, όπως οι δυνάμεις van der Waals και οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Στην συνέχεια, ένας αλγόριθμος αριθμητικής ολοκλήρωσης, όπως ο leapfrog ή ο Verlet, ενημερώνει τις θέσεις και τις ταχύτητες των σωματιδίων. Προχωρώντας, το σύστημα οδηγείται σε ισορροπία με την ρύθμιση της θερμοκρασίας, η οποία συνήθως περιλαμβάνει την προσαρμογή των ταχυτήτων για την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας. Τέλος, η προσομοίωση εκτελείται για ικανό χρονικό διάστημα ώστε να συλλεχθεί σημαντικός αριθμός δεδομένων. Τα δεδομένα αυτά αναλύονται για την εξαγωγή φυσικών ιδιοτήτων και την απόκτηση γνώσεων σχετικά με την συμπεριφορά του συστήματος.

2.2.1 Σύντομη Αναφορά Εφαρμογής της στην Αφαίρεση Βαρέων Μετάλλων

Μια πολλά υποσχόμενη εφαρμογή της ΜΔ είναι η μελέτη της συμπεριφοράς των μορίων του νερού υπό διάφορες συνθήκες, η οποία έχει επιπτώσεις στην περιβαλλοντική αποκατάσταση. Σε αυτήν την έρευνα, χρησιμοποιήθηκαν προσομοιώσεις ΜΔ για την ανάλυση της δυναμικής των μορίων νερού που περιορίζονται μεταξύ τοιχωμάτων αλουμινίου και υπόκεινται σε ηλεκτρικό πεδίο.

Οι προσομοιώσεις αυτές έχουν κομβικό ρόλο για την κατανόηση του τρόπου με τον οποίο μεταβάλλονται τα προφίλ πυκνότητας και ταχύτητας του νερού υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου. Με την εξέταση αυτών των αλληλεπιδράσεων σε μοριακό επίπεδο, μπορούν να αποκτηθούν πολύτιμες γνώσεις σχετικά με τους μηχανισμούς που διέπουν τη συμπεριφορά του νερού σε περιορισμένους χώρους. Η γνώση αυτή μπορεί να δώσει πληροφορίες για την ανάπτυξη αποτελεσματικότερων στρατηγικών για τον χειρισμό των ιδιοτήτων του νερού, πράγμα που είναι απαραίτητο για εφαρμογές όπως η απομάκρυνση ρύπων και ο καθαρισμός του νερού.

2.3 Θεμελιώδεις έννοιες

Για την αποτελεσματική προσομοίωση της συμπεριφοράς των ατόμων και των μορίων, είναι απαραίτητο να κατανοήσουμε τις θεμελιώδεις έννοιες της ΜΔ. Αυτή η ενότητα εμβαθύνει στις βασικές αρχές της, διερευνώντας τις αλληλεπιδράσεις που υπαγορεύουν τη μοριακή συμπεριφορά και τα δυναμικά πεδία που χρησιμοποιούνται σε αυτές τις προσομοιώσεις. Με την κατανόηση των θεμελιωδών στοιχείων, μπορούμε να εκτιμήσουμε καλύτερα πώς η ΜΔ παρέχει λεπτομερή εικόνα του μικροσκοπικού κόσμου, ανοίγοντας τον δρόμο για την πρόοδο σε διάφορες επιστημονικές και μηχανολογικές εφαρμογές.

2.3.1 Άτομα, Μόρια και Δομή

Τα άτομα, οι θεμελιώδεις μονάδες της ύλης, αποτελούνται από έναν πυρήνα πρωτονίων και νετρονίων που περιβάλλεται από ηλεκτρόνια. Όταν τα άτομα συνδέονται μεταξύ τους, σχηματίζουν μόρια, τις μικρότερες μονάδες μιας χημικής ένωσης που είναι ικανές για χημικές αντιδράσεις. Στις προσομοιώσεις ΜΔ, αυτά τα άτομα και τα μόρια μοντελοποιούνται ως σημειακές μάζες (σωματίδια) με συγκεκριμένες θέσεις και ταχύτητες που μεταβάλλονται με την πάροδο του χρόνου λόγω των εφαρμοζόμενων δυνάμεων.

Η διάταξη και οι αλληλεπιδράσεις των ατόμων και των μορίων καθορίζουν τις φυσικές και χημικές ιδιότητές τους. Η ηλεκτρονική διαμόρφωση γύρω από τον πυρήνα ενός ατόμου, που διαμορφώνεται από τα τροχιακά ηλεκτρονίων, επηρεάζει την χημική του συμπεριφορά. Τα μόρια προκύπτουν όταν τα άτομα μοιράζονται ή μεταφέρουν ηλεκτρόνια, σχηματίζοντας ομοιοπολικούς, ιοντικούς ή μεταλλικούς δεσμούς, για να επιτύχουν σταθερές ηλεκτρονικές δομές.

2.3.2 Τύποι Αλληλεπιδράσεων

Στις προσομοιώσεις αυτές, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ ατόμων και μορίων είναι κρίσιμες για τον καθορισμό της συμπεριφοράς του συστήματος. Οι πρωταρχικοί τύποι αλληλεπιδράσεων περιλαμβάνουν:

- *Δυνάμεις Van der Waals*: Πρόκειται για ασθενείς, μικρής εμβέλειας δυνάμεις που προκύπτουν από επαγόμενες ηλεκτρικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ ατόμων ή μορίων. Περιλαμβάνουν τις δυνάμεις διασποράς London, οι οποίες προκύπτουν από προσωρινά δίπολα που προκαλούνται στα άτομα ή τα μόρια.
- *Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις*: Είναι αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας μεταξύ φορτισμένων σωματιδίων. Ο νόμος του Κουλόμπ περιγράφει την δύναμη μεταξύ δύο φορτισμένων σωματιδίων ως ανάλογη του γινομένου των φορτίων τους και αντιστρόφως ανάλογη του τετραγώνου της μεταξύ τους απόστασης.
- *Δεσμευμένες αλληλεπιδράσεις*: Περιλαμβάνουν δυνάμεις που οφείλονται σε διάταξη δεσμών, γωνιακή κάμψη και στρεπτικές αλληλεπιδράσεις εντός ενός μορίου. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις είναι συνήθως ισχυρότερες και πιο συγκεκριμένες από τις μη δεσμευμένες αλληλεπιδράσεις.

2.3.3 Δυνάμεις και Δυναμικά Πεδία

Οι δυνάμεις που δρουν στα άτομα και τα μόρια στις προσομοιώσεις ΜΔ προέρχονται από συναρτήσεις δυναμικής ενέργειας. Αυτά τα δυναμικά περιγράφουν την ενέργεια ενός συστήματος ως συνάρτηση των θέσεων των σωματιδίων του. Οι κύριοι τύποι διατομικών δυναμικών που χρησιμοποιούνται στην ΜΔ περιλαμβάνουν:

- *Δυναμικό Lennard - Jones*: Αυτό το δυναμικό περιγράφει την αλληλεπίδραση μεταξύ ενός ζεύγους ουδέτερων ατόμων ή μορίων. Αποτελείται από έναν όρο για τις ελκτικές δυνάμεις van der Waals και έναν όρο για τις απωστικές δυνάμεις όταν τα άτομα είναι πολύ κοντά.

$$V_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.1)$$

όπου ϵ είναι το βάθος του πηγαδιού δυναμικού, σ είναι η πεπερασμένη απόσταση στην οποία το δυναμικό μεταξύ των σωματιδίων είναι μηδέν και r είναι η απόσταση μεταξύ των σωματιδίων.

- *Δυναμικό Coulomb*: Αυτό το δυναμικό περιγράφει την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ φορτισμένων σωματιδίων. Το δυναμικό Coulomb δίνεται από:

$$V_C(r) = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.2)$$

όπου q_1 και q_2 είναι τα φορτία των σωματιδίων, ϵ_0 είναι η διαπερατότητα του ελεύθερου χώρου και r είναι η απόσταση μεταξύ των φορτίων.

- *Δυναμικό του Buckingham*: Αυτό το δυναμικό χρησιμοποιείται για να περιγράψει τόσο τις απωστικές όσο και τις ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των ατόμων. Δίνεται από:

$$V_B(r) = Ae^{-Br} - \frac{C}{r^6} \quad (2.3)$$

όπου A , B και C είναι εμπειρικές σταθερές.

Τα πεδία δυνάμεων είναι σύνολα εξισώσεων και παραμέτρων που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της δυναμικής ενέργειας ενός συστήματος ατόμων ή μορίων. Περιλαμβάνουν τόσο τις δεσμευμένες όσο και τις μη δεσμευμένες αλληλεπιδράσεις, επιτρέποντας μια ολοκληρωμένη περιγραφή των μοριακών συστημάτων. Τα πεδία δυνάμεων που χρησιμοποιούνται συνήθως στις προσομοιώσεις ΜΔ περιλαμβάνουν το AMBER (Assisted Model Building with Energy Refinement), το οποίο χρησιμοποιείται κυρίως για βιομοριακές προσομοιώσεις και παρέχει παραμέτρους για πρωτεΐνες, νουκλεϊκά οξέα και λιπίδια. Το CHARMM (Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics) είναι ένα άλλο ευρέως χρησιμοποιούμενο πεδίο δυνάμεων για βιομόρια, το οποίο περιλαμβάνει εκτεταμένες παραμέτρους για πρωτεΐνες, νουκλεϊκά οξέα, λιπίδια και υδατάνθρακες. Το OPLS-AA (Optimized Potentials for Liquid Simulations - All Atom) έχει σχεδιαστεί τόσο για οργανικά όσο και για βιομοριακά συστήματα, παρέχοντας ακριβείς παραμέτρους για ένα ευρύ φάσμα μορίων. Αυτά τα πεδία δυνάμεων είναι πολύ σημαντικά για την ακριβή μοντελοποίηση των αλληλεπιδράσεων και της δυναμικής των μοριακών συστημάτων, επιτρέποντας στους ερευνητές να αποκτήσουν γνώσεις σχετικά με τις δομικές και λειτουργικές ιδιότητές τους.

2.4 Μαθηματική Διατύπωση

2.4.1 Εξίσωση Νεύτωνα

Στον πυρήνα των προσομοιώσεων ΜΔ βρίσκεται η θεμελιώδης αρχή του δεύτερου νόμου του Νεύτωνα για την κίνηση. Ο νόμος αυτός ορίζει ότι η δύναμη που ασκείται σε ένα αντικείμενο είναι ίση με τη μάζα του αντικειμένου πολλαπλασιασμένη επί την επιτάχυνσή του. Για ένα σύστημα N σωματιδίων, η αρχή αυτή εκφράζεται μαθηματικά ως εξής:

$$\mathbf{F}_i = m_i \mathbf{a}_i = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (2.4)$$

Στην εξίσωση αυτή, $\mathbf{F}_i$ αντιπροσωπεύει την δύναμη που ασκείται στο i -οστό σωματίδιο, m_i δηλώνει την μάζα αυτού του σωματιδίου, και $\mathbf{a}_i$ είναι η επιτάχυνσή του. Το διάνυσμα θέσης δίνεται από το $\mathbf{r}_i$. Επιλύοντας αυτές τις εξισώσεις κίνησης, μπορούμε να προσδιορίσουμε τις

τροχιές όλων των σωματιδίων του συστήματος με την πάροδο του χρόνου, παίρνοντας πληροφορίες για την δυναμική συμπεριφορά των μοριακών συστημάτων.

2.4.2 Αλγόριθμοι Ολοκλήρωσης

Για την αριθμητική επίλυση των εξισώσεων κίνησης του Νεύτωνα χρησιμοποιούνται αλγόριθμοι ολοκλήρωσης. Αυτοί οι αλγόριθμοι προσεγγίζουν την συνεχή κίνηση των σωματιδίων με διακριτά χρονικά βήματα, επιτρέποντας την υπολογιστική προσομοίωση της μοριακής δυναμικής. Μεταξύ των διαφόρων αλγορίθμων ολοκλήρωσης, ο αλγόριθμος Verlet, ο αλγόριθμος Velocity Verlet και ο αλγόριθμος Leapfrog είναι αξιοσημείωτοι.

Ο αλγόριθμος Verlet φημίζεται για την απλότητα και την αριθμητική του σταθερότητα. Υπολογίζει τις θέσεις των σωματιδίων σε διακριτά χρονικά βήματα χρησιμοποιώντας τον ακόλουθο τύπο:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}(t)}{m}(\Delta t)^2 \quad (2.5)$$

Αυτός ο αλγόριθμος χρησιμοποιεί αποτελεσματικά τις θέσεις και τις δυνάμεις στο τρέχον και στο προηγούμενο χρονικό βήμα για να προβλέψει τις θέσεις στο επόμενο χρονικό βήμα.

Ο αλγόριθμος Velocity Verlet επεκτείνει τον βασικό αλγόριθμο Verlet ενημερώνοντας επίσης τις ταχύτητες των σωματιδίων, γεγονός που παρέχει καλύτερη ακρίβεια για υπολογισμούς που εξαρτώνται από την ταχύτητα. Οι θέσεις και οι ταχύτητες ενημερώνονται ως εξής:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t + \Delta t) &= \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\frac{\mathbf{F}(t)}{m}(\Delta t)^2 \\ \mathbf{v}(t + \Delta t) &= \mathbf{v}(t) + \left(\frac{1}{2}\frac{\mathbf{F}(t)}{m} + \frac{\mathbf{F}(t + \Delta t)}{m}\right)\Delta t \end{aligned} \quad (2.6)$$

Ο αλγόριθμος Leapfrog, από την άλλη πλευρά, ενημερώνει τις θέσεις και τις ταχύτητες με κλιμακωτό τρόπο, οδηγώντας σε βελτιωμένη σταθερότητα σε ορισμένες περιπτώσεις. Ο αλγόριθμος λειτουργεί ως εξής:

$$\begin{aligned} \mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) &= \mathbf{v}\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{\mathbf{F}(t)}{m}\Delta t \\ \mathbf{r}(t + \Delta t) &= \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\Delta t \end{aligned} \quad (2.7)$$

Αυτοί οι αλγόριθμοι ολοκλήρωσης επιτρέπουν την λεπτομερή διερεύνηση των μοριακών αλληλεπιδράσεων και της δυναμικής.

2.5 Βασικές Αρχές Προσομοίωσης ΜΔ

2.5.1 Αρχική Διαμόρφωση κι Οριακές Συνθήκες

Η αρχική ρύθμιση μιας προσομοίωσης ΜΔ διαδραματίζει κρίσιμο ρόλο για την λήψη ακριβών και ουσιαστικών αποτελεσμάτων. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει την προετοιμασία του συστήματος και τον καθορισμό των αρχικών συνθηκών για τα εμπλεκόμενα σωματίδια.

Η προετοιμασία του συστήματος περιλαμβάνει τον ορισμό της μοριακής δομής, την ανάθεση τύπων ατόμων και τον καθορισμό της χωρικής διάταξης των σωματιδίων. Η μοριακή δομή μπορεί να προέρχεται από πειραματικά δεδομένα, όπως η κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ ή η φασματοσκοπία NMR, ή να δημιουργείται με τη χρήση υπολογιστικών μεθόδων. Οι τύποι ατόμων και οι παράμετροι του πεδίου δυνάμεων αποδίδονται με βάση τα χημικά χαρακτηριστικά των μορίων.

Οι αρχικές συνθήκες περιλαμβάνουν τον καθορισμό των αρχικών θέσεων και ταχυτήτων των σωματιδίων. Οι αρχικές θέσεις προέρχονται συνήθως από πειραματικά δεδομένα ή παράγονται υπολογιστικά για να εξασφαλιστεί μια ρεαλιστική ρύθμιση. Οι αρχικές ταχύτητες αποδίδονται με βάση την κατανομή Maxwell-Boltzmann, η οποία αντιστοιχεί στην επιθυμητή θερμοκρασία του συστήματος.

Οι οριακές συνθήκες υπαγορεύουν τον τρόπο με τον οποίο το προσομοιωμένο σύστημα αλληλεπιδρά με το περιβάλλον του. Δύο είναι οι συνηθισμένοι τύποι, οι περιοδικές οριακές συνθήκες (PBC) και οι μη περιοδικές οριακές συνθήκες.

- Οι *περιοδικές οριακές συνθήκες (PBC)* μοντελοποιούν ένα άπειρο σύστημα, περιτυλίγοντας τα σωματίδια που κινούνται εκτός του πλαισίου προσομοίωσης, δημιουργώντας ένα συνεχές κι επαναλαμβανόμενο πλέγμα. Αυτή η προσέγγιση ελαχιστοποιεί τα φαινόμενα των άκρων και είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την προσομοίωση ιδιοτήτων υλικών μεγάλου όγκου. Όταν ένα σωματίδιο εξέρχεται από τη μία πλευρά του πλαισίου προσομοίωσης, εισέρχεται ξανά από την αντίθετη πλευρά, διατηρώντας την συνολική πυκνότητα και τις ιδιότητες του συστήματος.
- Οι *μη περιοδικές οριακές συνθήκες* από την άλλη χρησιμοποιούνται για απομονωμένα συστήματα ή όταν πρέπει να μοντελοποιηθούν συγκεκριμένες οριακές αλληλεπιδράσεις. Σε αυτές τις περιπτώσεις, τα σωματίδια που εξέρχονται από το πλαίσιο προσομοίωσης δεν επανεισέρχονται και χρησιμοποιούνται ειδικές τεχνικές όπως ανακλαστικά ή απορροφητικά όρια για την διαχείριση αυτών των σωματιδίων.

2.5.2 Έλεγχος Θερμοκρασίας και Πίεσης

Η διατήρηση της επιθυμητής θερμοκρασίας και πίεσης είναι απαραίτητη για ακριβείς

προσομοιώσεις ΜΔ. Αυτό επιτυγχάνεται με την χρήση θερμοστατών και βαροστατών, οι οποίοι είναι αλγόριθμοι σχεδιασμένοι για τον έλεγχο της θερμοκρασίας και της πίεσης του συστήματος, αντίστοιχα.

Οι θερμοστάτες ρυθμίζουν τις ταχύτητες των σωματιδίων για τον έλεγχο της θερμοκρασίας. Ορισμένοι από τους θερμοστάτες που χρησιμοποιούνται συνήθως περιλαμβάνουν:

- *Θερμοστάτης Berendsen*: Αυτός, εφαρμόζει μια ασθενή σύζευξη σε ένα εξωτερικό λουτρό θερμότητας, ρυθμίζοντας σταδιακά τις ταχύτητες των σωματιδίων ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή θερμοκρασία.
- *Θερμοστάτης Nose-Hoover*: Ενώ αυτός ο θερμοστάτης δημιουργεί ένα κανονικό σύνολο προσθέτοντας μια πλασματική μάζα και ταχύτητα στο σύστημα, επιτρέποντας ακριβέστερο έλεγχο της θερμοκρασίας με κατάλληλες διακυμάνσεις.

Οι βαροστάτες από την άλλη ελέγχουν την πίεση ρυθμίζοντας τον όγκο του κουτιού προσομοίωσης. Οι συνήθειες βαροστάτες είναι:

- *Βαροστάτης Andersen*: Αυτός, χρησιμοποιεί μια στοχαστική προσέγγιση για την ρύθμιση του όγκου του κουτιού προσομοίωσης, διατηρώντας την επιθυμητή πίεση.
- *Βαροστάτης Parrinello-Rahman*: Ενώ αυτός επιτρέπει την ανισοτροπική κλιμάκωση του κουτιού προσομοίωσης, παρέχοντας ακριβέστερο έλεγχο της πίεσης σε συστήματα με ανομοιόμορφες τάσεις.

2.6 Βασικές Πτυχές των Προσομοιώσεων ΜΔ

2.6.1 Επιλογή Χρονικού Βήματος

Η επιλογή κατάλληλου χρονικού βήματος (Δt) είναι υψίστης σημασίας για την διασφάλιση τόσο της ακρίβειας όσο και της σταθερότητας των προσομοιώσεων. Το χρονικό βήμα ορίζει τα διακριτά χρονικά διαστήματα στα οποία ολοκληρώνονται οι εξισώσεις κίνησης που διέπουν τις τροχιές των σωματιδίων. Η συνετή επιλογή αυτού είναι απαραίτητη για την διατήρηση της λεπτής ισορροπίας μεταξύ της υπολογιστικής αποδοτικότητας και της ακρίβειας των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης.

Η επιλογή του σωστού χρονικού βήματος είναι πολύ σημαντική. Για παράδειγμα ένα πολύ μεγάλο χρονικό βήμα μπορεί να θέσει σε σοβαρό κίνδυνο την ακρίβεια και την σταθερότητα της προσομοίωσης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα μεγάλα χρονικά βήματα αδυνατούν να αποτυπώσουν επαρκώς τις γρήγορες κινήσεις των σωματιδίων, οι οποίες είναι απαραίτητες για την ακριβή απεικόνιση της ΜΔ. Όταν οι γρήγορες κινήσεις των σωματιδίων δεν επιλύονται με ακρίβεια, αυτό μπορεί να οδηγήσει σε αριθμητικές αστάθειες, με αποτέλεσμα λανθασμένες τροχιές και τελικά αναξιόπιστα αποτελέσματα προσομοίωσης. Από την άλλη πλευρά, ένα

υπερβολικά μικρό χρονικό βήμα, αν και δυνητικά ενισχύει την ακρίβεια, μπορεί να αυξήσει σημαντικά το υπολογιστικό κόστος. Αυτό οφείλεται στην ανάγκη για πολύ μεγαλύτερο αριθμό βημάτων ολοκλήρωσης για την κάλυψη της ίδιας φυσικής χρονικής περιόδου, καταναλώνοντας έτσι περισσότερους υπολογιστικούς πόρους χωρίς ανάλογη αύξηση της ακρίβειας. Συνεπώς, η εύρεση ενός βέλτιστου χρονικού βήματος αποτελεί έναν συμβιβασμό που εξασφαλίζει επαρκή ακρίβεια, διατηρώντας παράλληλα την υπολογιστική αποδοτικότητα.

Στη σφαίρα των προσομοιώσεων ΜΔ, τα χρονικά βήματα είναι γενικά της τάξης των femtoseconds (10^{-15} δευτερόλεπτα). Αυτή η μικροσκοπική χρονική κλίμακα επιλέγεται για να αποτυπώσει αποτελεσματικά την ταχεία δυναμική των μοριακών αλληλεπιδράσεων. Για παράδειγμα, στις βιομοριακές προσομοιώσεις, ένα συνήθως υιοθετούμενο χρονικό βήμα είναι της τάξης των 1-2 femtoseconds. Η επιλογή αυτή επιτυγχάνει μια πρακτική ισορροπία: είναι αρκετά μικρό ώστε να αντικατοπτρίζει με ακρίβεια την γρήγορη δυναμική που χαρακτηρίζει τα μοριακά συστήματα, όπως οι δονήσεις δεσμών και οι ατομικές συγκρούσεις, ενώ παράλληλα είναι υπολογιστικά διαχειρίσιμο για την προσομοίωση μεγαλύτερων χρονικών κλιμάκων, οι οποίες είναι συχνά απαραίτητες για την παρατήρηση σημαντικών βιολογικών διεργασιών και αλληλεπιδράσεων.

2.6.2 Τύποι Συνόλων

Οι προσομοιώσεις μπορούν να διεξαχθούν υπό διάφορα στατιστικά σύνολα, καθένα από τα οποία διατηρεί συγκεκριμένες θερμοδυναμικές συνθήκες. Η επιλογή του συνόλου εξαρτάται από τις ιδιότητες ενδιαφέροντος και τα χαρακτηριστικά του συστήματος. Η κατανόηση αυτών των διαφορών είναι απαραίτητη για την επιλογή του καταλληλότερου συνόλου για μια δεδομένη μελέτη.

- *Μικροκανονικό σύνολο (NVE)*: Στο μικροκανονικό σύνολο, η συνολική ενέργεια (E), ο όγκος (V) και ο αριθμός των σωματιδίων (N) παραμένουν σταθερά. Αυτό σημαίνει ότι το σύστημα είναι απομονωμένο, χωρίς ανταλλαγή ενέργειας ή σωματιδίων με το περιβάλλον. Το σύνολο NVE είναι ιδιαίτερα χρήσιμο για την μελέτη της εγγενούς δυναμικής ενός συστήματος στην φυσική του κατάσταση, χωρίς εξωτερικές επιδράσεις. Παρέχει βασικές γνώσεις σχετικά με την διατήρηση της ενέργειας και την εξέλιξη του συστήματος με την πάροδο του χρόνου μέσα στο φυσικό του περιβάλλον.
- *Κανονικό σύνολο (NVT)*: Το κανονικό σύνολο διατηρεί σταθερή θερμοκρασία (T), όγκο (V) και αριθμό σωματιδίων (N). Η θερμοκρασία ρυθμίζεται με την χρήση θερμοστατών, οι οποίοι ελέγχουν την κινητική ενέργεια των σωματιδίων ώστε να διατηρείται σταθερή η θερμοκρασία. Το σύνολο NVT είναι ιδανικό για την εξέταση ιδιοτήτων και διεργασιών που εξαρτώνται από την θερμοκρασία. Διατηρώντας μια σταθερή θερμοκρασία, επιτρέπει τη μελέτη συστημάτων υπό θερμική ισορροπία, καθιστώντας το ιδιαίτερα χρήσιμο για προσομοιώσεις που απαιτούν ακριβή έλεγχο της θερμοκρασίας.
- *Ισόθερμο-ισοβαρικό σύνολο (NPT)*: Στο σύνολο αυτό, η θερμοκρασία (T), η πίεση (P) και ο αριθμός των σωματιδίων (N) διατηρούνται σταθερά. Για την ρύθμιση της θερμοκρασίας και

της πίεσης χρησιμοποιούνται τόσο θερμοστάτες όσο και βαροστάτες. Αυτό το σύνολο είναι πλεονεκτικό για την προσομοίωση συνθηκών που μιμούνται πολύ τα πραγματικά περιβάλλοντα. Επιτρέποντας στον όγκο του συστήματος να αυξομειώνεται ως απόκριση στις μεταβολές της πίεσης, το σύνολο NPT παρέχει μια ρεαλιστική αναπαράσταση των πειραματικών συνθηκών. Είναι ιδιαιτέρως κατάλληλο για μελέτες σχετικά με τις επιδράσεις της πίεσης και της θερμοκρασίας, όπως οι μεταβάσεις φάσεων και οι ιδιότητες των υλικών υπό μεταβαλλόμενες περιβαλλοντικές συνθήκες.

2.6.3 Φάσεις Αρχικοποίησης και Παραγωγής

Οι προσομοιώσεις διαρθρώνονται σε δύο κύριες φάσεις: την φάση αρχικοποίησης και την φάση παραγωγής, καθεμία από τις οποίες εξυπηρετεί έναν ξεχωριστό σκοπό, κρίσιμο για την αξιοπιστία και την εγκυρότητα των αποτελεσμάτων της. Η φάση αρχικοποίησης σηματοδοτεί το αρχικό στάδιο μιας προσομοίωσης ΜΔ, όπου το σύστημα οδηγείται σταδιακά σε κατάσταση ισορροπίας με την προσαρμογή στις επιθυμητές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης που θέτει ο ερευνητής. Κατά την διάρκεια αυτής της φάσης, το σύστημα υφίσταται διάφορους μετασχηματισμούς καθώς προσαρμόζεται σε αυτές τις συνθήκες, ελαχιστοποιώντας τυχόν αρχικά μη ισορροπημένα τεχνουργήματα. Η φάση αυτή είναι απαραίτητη διότι εξασφαλίζει ότι το σύστημα φτάνει σε μια σταθερή κατάσταση όπου οι ιδιότητες που ενδιαφέρουν δεν επηρεάζονται από μεταβατικές συμπεριφορές. Αφήνοντας το σύστημα να ισορροπήσει, τα επακόλουθα δεδομένα που συλλέγονται θα αντικατοπτρίζουν με ακρίβεια την συμπεριφορά του συστήματος υπό τις καθορισμένες συνθήκες.

Μόλις το σύστημα ισορροπήσει, η προσομοίωση μεταβαίνει στην φάση παραγωγής, η οποία είναι αφιερωμένη στην συλλογή δεδομένων για ανάλυση. Κατά την διάρκεια αυτής της φάσης, το σύστημα θεωρείται ότι βρίσκεται σε ισορροπία, πράγμα που σημαίνει ότι έχει εγκατασταθεί σε μια σταθερή κατάσταση με σταθερή θερμοκρασία και πίεση. Αυτή η σταθερότητα είναι απαραίτητη για την συλλογή ορθών στατιστικών δεδομένων. Οι τροχιές που έχουν παραχθεί παρέχουν πληροφορίες για την δυναμική συμπεριφορά του μοριακού συστήματος, επιτρέποντας στους ερευνητές να εξάγουν σχετικές στατιστικές ιδιότητες. Η διάρκεια της φάσης παραγωγής ποικίλλει ανάλογα με τις συγκεκριμένες ιδιότητες που διερευνώνται και το επίπεδο στατιστικής ακρίβειας που απαιτείται. Γενικά, οι μεγαλύτερες φάσεις παραγωγής οδηγούν σε πιο ακριβή και στατιστικά σημαντικά αποτελέσματα, καθώς παρέχουν μεγαλύτερο σύνολο δεδομένων για ανάλυση.

2.7 Παράμετροι Υπολογισμών

Αυτή η ενότητα διερευνά διάφορες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την ερμηνεία των δεδομένων προσομοίωσης ΜΔ, παρέχοντας πληροφορίες τόσο για τα δομικά όσο και για τα δυναμικά χαρακτηριστικά του προσομοιωμένου συστήματος. Η ανάλυση τροχιάς περιλαμβάνει την μελέτη των διαδρομών που ακολουθούν τα σωματίδια με την πάροδο του χρόνου κατά την διάρκεια μιας προσομοίωσης, η οποία είναι θεμελιώδης για την κατανόηση της κίνησης και των

αλληλεπιδράσεων των μορίων στο σύστημα.

Οι συναρτήσεις Ακτινικής Κατανομής μετρούν την πιθανότητα να βρεθεί ένα σωματίδιο σε ορισμένη απόσταση από ένα σωματίδιο αναφοράς, σε σχέση με την πιθανότητα που αναμένεται για ένα ιδανικό αέριο με την ίδια πυκνότητα. Οι RDF είναι ιδιαίτερα χρήσιμες για τον προσδιορισμό της δομικής οργάνωσης και της τοπικής διάταξης στο σύστημα. Οι κορυφές στην RDF υποδεικνύουν προτιμώμενες αποστάσεις μεταξύ σωματιδίων, αποκαλύπτοντας την φύση των μοριακών αλληλεπιδράσεων και την παρουσία κελυφών διαλυτοποίησης.

Η Μέση τετραγωνική μετατόπιση ποσοτικοποιεί την μέση τετραγωνική απόσταση που διανύουν τα σωματίδια με την πάροδο του χρόνου κι ορίζεται ως εξής:

$$MSD(t) = \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle \quad (2.8)$$

όπου $\mathbf{r}_i(t)$ είναι η θέση του σωματιδίου - i την χρονική στιγμή t και $\mathbf{r}_i(0)$ είναι η αρχική του θέση. Η MSD χαρακτηρίζει τις ιδιότητες διάχυσης και μεταφοράς στο σύστημα. Σε μεγάλες χρονικές κλίμακες, η MSD μπορεί να συσχετιστεί με το συντελεστή διάχυσης, D , χρησιμοποιώντας την σχέση Einstein:

$$D = \frac{1}{6} \frac{d \, MSD(t)}{dt} \quad (2.9)$$

Η κατανόηση των δομικών ιδιοτήτων των μορίων στην ΜΔ παρέχει πολύτιμες πληροφορίες για τις διαμορφώσεις και τις αλληλεπιδράσεις τους. Η γεωμετρία των μορίων περιγράφεται από τα μήκη δεσμών, τις γωνίες δεσμών και τις διέδρες γωνίες. Τα μήκη δεσμών αναφέρονται στις αποστάσεις μεταξύ ζευγών των συνδεδεμένων ατόμων, οι γωνίες δεσμών μετρούν τις γωνίες μεταξύ τριών συνδεδεμένων ατόμων και οι διέδρες γωνίες περιγράφουν τις γωνίες στρέψης μεταξύ τεσσάρων ατόμων σε μια αλυσίδα. Η ανάλυση αυτών των παραμέτρων βοηθά στην κατανόηση της σταθερότητας και της ευελιξίας των μοριακών δομών.

Η ανάλυση διαμόρφωσης περιλαμβάνει την μελέτη των διαφορετικών χωρικών διατάξεων των ατόμων που μπορεί να υιοθετήσει ένα μόριο. Η ανάλυση αυτή δείχνει τις προτιμώμενες διαμορφώσεις και τις μεταβάσεις μεταξύ τους, παρέχοντας πληροφορίες για την δυναμική συμπεριφορά του μορίου και το τοπίο της δυνητικής ενέργειας. Οι δυναμικές ιδιότητες περιγράφουν την κίνηση και την χρονικά εξαρτώμενη συμπεριφορά των μορίων εντός του συστήματος.

Ο συντελεστής διάχυσης ποσοτικοποιεί τον ρυθμό με τον οποίο τα μόρια κινούνται μέσα στο σύστημα. Μπορεί να προσδιοριστεί από την κλίση του διαγράμματος MSD έναντι του χρόνου. Ο συντελεστής διάχυσης παρέχει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την κινητικότητα και τις αλληλεπιδράσεις των μορίων εντός του συστήματος. Τα φάσματα δόνησης λαμβάνονται με την ανάλυση των χρονοεξαρτώμενων ταλαντώσεων των ατόμων στο σύστημα. Πραγματοποιώντας μετασχηματισμό Fourier στην συνάρτηση αυτοσυσχέτισης ταχύτητας των ατόμων, μπορούν να εξαχθούν οι δονητικές συχνότητες. Αυτά τα φάσματα προσφέρουν πληροφορίες για τους τρόπους και τις συχνότητες δόνησης των μορίων, οι οποίες σχετίζονται με τις δομικές τους ιδιότητες και τις αλληλεπιδράσεις τους.

2.8 Εφαρμογές Μοριακής Δυναμικής

Οι προσομοιώσεις ΜΔ έχουν ευρύ φάσμα εφαρμογών σε διάφορους τομείς της επιστήμης και της μηχανικής. Η παρούσα ενότητα παρέχει μια επισκόπηση αυτών των εφαρμογών, με ιδιαίτερη έμφαση στις περιβαλλοντικές επιστήμες και στις διεργασίες επεξεργασίας νερού. Οι προσομοιώσεις ΜΔ χρησιμοποιούνται εκτενώς για την μελέτη βιολογικών συστημάτων, την επιστήμη των υλικών, την χημεία και την φυσική. Στα βιολογικά συστήματα, η ΜΔ βοηθά στην κατανόηση της αναδίπλωσης των πρωτεϊνών, των ενζυμικών μηχανισμών και των αλληλεπιδράσεων φαρμάκων-υποδοχέων. Στην επιστήμη των υλικών, διερευνά τις ιδιότητες των πολυμερών, των νανοϋλικών και των κρυσταλλικών δομών. Στη χημεία, η ΜΔ παρέχει γνώσεις σχετικά με τους μηχανισμούς αντίδρασης και τις επιδράσεις διαλυτοποίησης. Στην φυσική, βοηθά στην διερεύνηση των μεταβάσεων φάσεων και της συμπεριφοράς πολύπλοκων ρευστών.

Στην περιβαλλοντική επιστήμη, οι προσομοιώσεις ΜΔ χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο για την αντιμετώπιση προκλήσεων που σχετίζονται με την ρύπανση, την βιωσιμότητα και την διαχείριση των πόρων. Ένας βασικός τομέας εφαρμογής είναι η απομάκρυνση ρύπων από το νερό, συμπεριλαμβανομένων βαρέων μετάλλων, οργανικών ρύπων και παθογόνων μικροοργανισμών. Είναι επίσης ιδιαίτερα χρήσιμες για την μελέτη των αλληλεπιδράσεων μεταξύ ιόντων βαρέων μετάλλων και διαφόρων υλικών που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό του νερού. Προσομοιώνοντας τις διαδικασίες προσρόφησης και δέσμευσης σε ατομικό επίπεδο, οι ερευνητές μπορούν να αποκτήσουν γνώσεις σχετικά με την αποτελεσματικότητα και τους μηχανισμούς διαφόρων προσροφητικών μέσων, όπως ο ενεργός άνθρακας, το οξείδιο του γραφενίου και τα λειτουργικά νανοσωματίδια. Οι προσομοιώσεις αυτές βοηθούν στην βελτιστοποίηση του σχεδιασμού και της απόδοσης των υλικών για την αποτελεσματική απομάκρυνση βαρέων μετάλλων.

Πέρα από τα βαρέα μέταλλα, οι προσομοιώσεις αυτές χρησιμοποιούνται επίσης για την μελέτη άλλων διεργασιών επεξεργασίας νερού. Για παράδειγμα, μπορούν να μοντελοποιήσουν την συμπεριφορά των μεμβρανών που χρησιμοποιούνται στην αντίστροφη όσμωση και την νανοδιήθηση, παρέχοντας πληροφορίες σχετικά με την διαπερατότητα, την εκλεκτικότητα και τους μηχανισμούς ρύπανσης. Επιπλέον, οι προσομοιώσεις μπορούν να διερευνήσουν την δυναμική της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης οργανικών ρύπων, βοηθώντας στην βελτίωση του σχεδιασμού των φωτοκαταλυτών. Αυτή η ολοκληρωμένη χρήση της ΜΔ στην επεξεργασία νερού αναδεικνύει την σημασία της για την πρόοδο της περιβαλλοντικής επιστήμης και την ανάπτυξη βιώσιμων λύσεων για καθαρό νερό.

2.9 Πλεονεκτήματα και Περιορισμοί

Ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα της ΜΔ είναι η ικανότητά της να προσφέρει λεπτομερή εικόνα της συμπεριφοράς των μοριακών συστημάτων σε ατομικό επίπεδο. Με την προσομοίωση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ μεμονωμένων ατόμων, παρέχει μια ολοκληρωμένη κατανόηση των μοριακών δομών, της δυναμικής και των αλληλεπιδράσεων που είναι συχνά δύσκολο να καταγραφούν μόνο με πειραματικές μεθόδους. Αυτή η λεπτομέρεια σε ατομικό επίπεδο είναι σημαντική για την διερεύνηση πολύπλοκων διεργασιών, όπως η σύνδεση ιόντων βαρέων

μετάλλων με μόρια νερού ή προσροφητικών υλικών. Επιπλέον, η ΜΔ είναι εξαιρετικά ευέλικτη και μπορεί να εφαρμοστεί σε ένα ευρύ φάσμα συστημάτων, από απλά διατομικά μόρια έως μεγάλα βιολογικά μακρομόρια και πολύπλοκα υλικά. Αυτή η ευελιξία επιτρέπει στους ερευνητές να προσαρμόζουν τις προσομοιώσεις σε συγκεκριμένα ερευνητικά ερωτήματα και να διερευνούν διαφορετικά σενάρια τροποποιώντας παραμέτρους όπως η θερμοκρασία, η πίεση και η συγκέντρωση. Στο πλαίσιο της απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων, οι προσομοιώσεις ΜΔ μπορούν να μοντελοποιήσουν την αλληλεπίδραση των ιόντων μετάλλων με διάφορα προσροφητικά μέσα, παρέχοντας πολύτιμες πληροφορίες για την αποτελεσματικότητα και τους μηχανισμούς των διαφόρων τεχνικών απομάκρυνσης.

Παρά τα πλεονεκτήματά τους, οι προσομοιώσεις αυτές είναι υπολογιστικά απαιτητικές. Η ακρίβεια και η ανάλυσή τους εξαρτώνται από το μέγεθος του συστήματος και την διάρκεια του χρόνου προσομοίωσης, τα οποία μπορούν να αυξήσουν σημαντικά τις υπολογιστικές απαιτήσεις. Για την εκτέλεση των προσομοιώσεων μεγάλης κλίμακας απαιτούνται συχνά υπολογιστικοί πόροι υψηλών επιδόσεων, γεγονός που μπορεί να περιορίσει την προσβασιμότητα ορισμένων ερευνητών και να περιορίσει την πολυπλοκότητα και την διάρκεια των προσομοιώσεων. Επιπλέον, η ακρίβεια των προσομοιώσεων ΜΔ εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ποιότητα των πεδίων δυνάμεων που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των σωματιδίων. Τα πεδία δυνάμεων είναι μαθηματικά μοντέλα που προσεγγίζουν τις δυνάμεις που δρουν στα άτομα και τα μόρια. Ενώ πολλά πεδία δυνάμεων έχουν αναπτυχθεί και επικυρωθεί για ένα ευρύ φάσμα συστημάτων, η ακρίβειά τους μπορεί να ποικίλλει, ιδίως για πολύπλοκα συστήματα που περιλαμβάνουν μεταλλικά ιόντα και οργανικά μόρια. Τα ανακριβή πεδία δυνάμεων μπορούν να οδηγήσουν σε εσφαλμένα αποτελέσματα προσομοίωσης, υπογραμμίζοντας την σημασία της επιλογής και επικύρωσης των κατάλληλων δυναμικών πεδίων για συγκεκριμένες εφαρμογές.

Οι επόμενες ενότητες θα εμβαθύνουν σε συγκεκριμένες μελέτες περίπτωσης και τις μεθοδολογίες που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτές για να καταδείξουν περαιτέρω τις δυνατότητες των προσομοιώσεων ΜΔ στην ενίσχυση των τεχνολογιών καθαρισμού του νερού.

2.10 Μελέτες και Ανασκόπηση της Σχετικής Βιβλιογραφίας

Πολυάριθμες μελέτες έχουν χρησιμοποιήσει προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής για την διερεύνηση της απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από το νερό, εστιάζοντας στην κατανόηση των μηχανισμών αλληλεπίδρασης μεταξύ των ιόντων βαρέων μετάλλων και διαφόρων προσροφητικών υλικών. Αυτά τα προσροφητικά υλικά περιλαμβάνουν ενεργό άνθρακα, οξείδιο του γραφενίου και λειτουργικά πολυμερή, καθένα από τα οποία προσφέρει μοναδικές ιδιότητες και αποτελεσματικότητα στην προσρόφηση βαρέων μετάλλων.

Στην εργασία [38], ο F.Sofos διερευνά τον σχεδιασμό και την λειτουργία μιας νέας συσκευής για τον διαχωρισμό του νερού από τα ιόντα χρησιμοποιώντας τόσο θεωρητική ανάλυση όσο και αριθμητικές προσομοιώσεις. Η μελέτη αυτή εμβαθύνει στους μηχανισμούς που επιτρέπουν τον αποτελεσματικό διαχωρισμό σε μοριακό επίπεδο, παρέχοντας πληροφορίες για τις πιθανές εφαρμογές τέτοιων συσκευών σε τεχνολογίες καθαρισμού νερού και αφαλάτωσης. Η έρευνα αναδεικνύει τις κρίσιμες παραμέτρους και συνθήκες που απαιτούνται για την βελτίωση της

διαδικασίας διαχωρισμού, ανοίγοντας τον δρόμο για την ανάπτυξη προηγμένων και αποτελεσματικών λύσεων επεξεργασίας νερού.

Στο άρθρο [39], οι F.Sofos και T.Karakasidis χρησιμοποιούν προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής για να διερευνήσουν την συμπεριφορά της μετατόπισης ιόντων στην ροή νερού μέσω νανοκαναλιών. Η μελέτη αυτή, που δημοσιεύθηκε στο *Nanomaterials* τον Νοέμβριο του 2020, εξετάζει τον τρόπο με τον οποίο τα ιόντα κινούνται και αλληλεπιδρούν στον περιορισμένο χώρο ενός νανοκαναλιού, παρέχοντας πληροφορίες για τους θεμελιώδεις μηχανισμούς που διέπουν την μεταφορά ιόντων στην νανοκλίμακα. Τα ευρήματα έχουν σημαντικές συνέπειες για τον σχεδιασμό και την βελτιστοποίηση των νανορευστομηχανικών συσκευών, ιδίως σε εφαρμογές που σχετίζονται με τον καθαρισμό και την αφαλάτωση του νερού.

Μια αξιοσημείωτη μελέτη περίπτωσης που διεξήχθη από τους Smith et al. [28] χρησιμοποίησε προσομοιώσεις ΜΔ για να διερευνήσει την προσρόφηση ιόντων μολύβδου (Pb^{+2}) σε επιφάνειες οξειδίου του γραφενίου. Η μελέτη αυτή αποκάλυψε ότι η παρουσία λειτουργικών ομάδων στο οξείδιο του γραφενίου ενισχύει σημαντικά την ικανότητα προσρόφησης. Τα ευρήματα αυτά παρέχουν πολύτιμες πληροφορίες για τον σχεδιασμό και την βελτιστοποίηση αποτελεσματικότερων προσροφητικών υλικών ειδικά προσαρμοσμένων για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, αναδεικνύοντας τις δυνατότητες του οξειδίου του γραφενίου ως ανώτερο υλικό για την περιβαλλοντική αποκατάσταση.

Σε μια άλλη σημαντική μελέτη, οι Zhang κ.ά. [8] διερεύνησαν την απομάκρυνση ιόντων καδμίου (Cd^{+2}) χρησιμοποιώντας προσροφητικά με βάση τη χιτοζάνη. Χρησιμοποιώντας προσομοιώσεις ΜΔ, οι ερευνητές διαλεύκαναν το ρόλο συγκεκριμένων θέσεων πρόσδεσης στην χιτοζάνη στην δέσμευση ιόντων καδμίου. Η μελέτη αυτή υπογράμμισε τις δυνατότητες υλικών με βάση βιοπολυμερή, όπως η χιτοζάνη, σε διαδικασίες καθαρισμού νερού. Τα ευρήματα υπέδειξαν ότι οι μοναδικές θέσεις πρόσδεσης της χιτοζάνης παίζουν καθοριστικό ρόλο στην αποτελεσματικότητά της ως προσροφητικού υλικού, προωθώντας έτσι τη χρήση της στην ανάπτυξη βιώσιμων και αποτελεσματικών λύσεων επεξεργασίας νερού.

Η εφαρμογή της ΜΔ στην περιβαλλοντική μηχανική, ιδίως για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, έχει συγκεντρώσει σημαντικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια. Το ενδιαφέρον αυτό αντικατοπτρίζεται στον αυξανόμενο όγκο βιβλιογραφίας που είναι αφιερωμένη στο θέμα αυτό. Πρόσφατες ολοκληρωμένες βιβλιογραφικές ανασκοπήσεις από τους Johnson κ.ά. και Patel κ.ά. [10] παρέχουν εμπεριστατωμένες επισκοπήσεις των εξελίξεων σε αυτόν τον τομέα. Αυτές οι ανασκοπήσεις υπογραμμίζουν την αυξανόμενη σημασία των προσομοιώσεων ΜΔ στην κατανόηση και βελτιστοποίηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ ιόντων βαρέων μετάλλων και διαφόρων προσροφητικών υλικών. Οι ανασκοπήσεις τονίζουν ότι οι προσομοιώσεις αυτές έχουν γίνει ένα κρίσιμο εργαλείο για τους ερευνητές, επιτρέποντάς τους να προβλέψουν και να βελτιώσουν την απόδοση των προσροφητικών υλικών, διευκολύνοντας έτσι την ανάπτυξη πιο αποτελεσματικών και αποδοτικών τεχνολογιών καθαρισμού του νερού.

Στην εργασία [40], οι συγγραφείς διερευνούν τον διαχωρισμό ιόντων σε ροές νερού σε νανο-κανάλια υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου χρησιμοποιώντας προσομοιώσεις ΜΔ. Η μελέτη αυτή διευκρινίζει τους μηχανισμούς με τους οποίους ένα ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να ενισχύσει τον διαχωρισμό των ιόντων από το νερό στην νανοκλίμακα, παρέχοντας κρίσιμες πληροφορίες για

την ανάπτυξη προηγμένων νανορευστομηχανικών διατάξεων για τον καθαρισμό και την αφαλάτωση του νερού. Η έρευνα αναδεικνύει τον ρόλο του ηλεκτρικού πεδίου στον έλεγχο της μεταφοράς ιόντων, προσφέροντας μια θεωρητική βάση για την βελτιστοποίηση των διαδικασιών διαχωρισμού ιόντων σε περιορισμένα περιβάλλοντα.

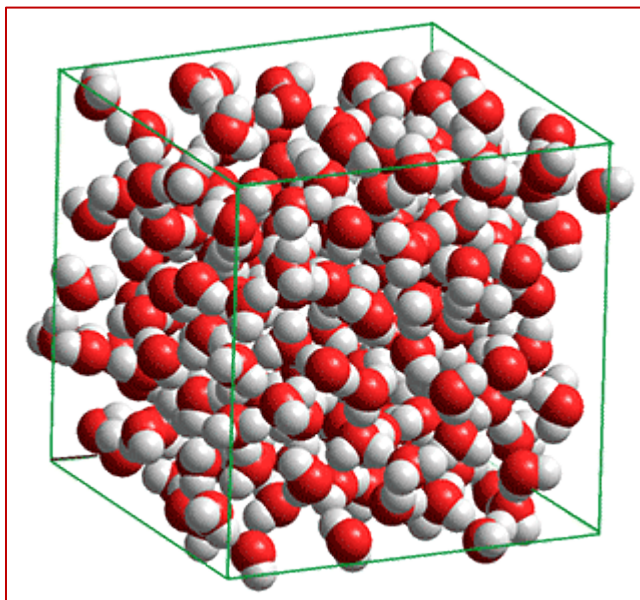
Κεφάλαιο 3

Μεθοδολογία

Το κεφάλαιο αυτό περιγράφει την μεθοδολογία που χρησιμοποιείται στην μελέτη προσομοίωσης της απομάκρυνσης ιόντων από το νερό με τη χρήση ΜΔ. Περιγράφονται διεξοδικά οι διαδικασίες που εμπλέκονται στην δημιουργία και εκτέλεση των προσομοιώσεων, καθώς και οι διαδικασίες ανάλυσης δεδομένων.

3.1 Στοιχεία Προσομοίωσης

Τα δομικά στοιχεία που χρησιμοποιούνται στις προσομοιώσεις περιλαμβάνουν διάφορα μοριακά είδη και υπολογιστικά εργαλεία. Η κύρια ουσία ενδιαφέροντος είναι το νερό, το οποίο μοντελοποιείται με την χρήση του μοντέλου νερού SPC/E (Extended Simple Point Charge). Αυτό το μοντέλο είναι ευρέως αναγνωρισμένο για την ικανότητά του να αναπαράγει πιστά τις φυσικές ιδιότητες του νερού, καθιστώντας το ιδανική επιλογή για μελέτες που αφορούν υδατικά περιβάλλοντα.



Σχήμα 3.1. Μόρια νερού του μοντέλου SPC/E σε περιβάλλον προσομοίωσης.

Το νερό περικλείεται από τοιχώματα αλουμινίου (Al) και ερευνώνται οι αλληλεπιδράσεις των μεταλλικών ιόντων με τα μόρια του νερού. Τα στοιχεία αυτά περιλαμβάνονται για την προσομοίωση των αλληλεπιδράσεων των μεταλλικών ιόντων με τα μόρια του νερού, μια σημαντική πτυχή της κατανόησης της συμπεριφοράς των βαρέων μετάλλων σε υδατικά διαλύματα. Η παρουσία αυτών επιτρέπει την λεπτομερή εξέταση του τρόπου με τον οποίο αλληλεπιδρούν σε μοριακό επίπεδο.

Το υπολογιστικό εργαλείο που χρησιμοποιείται για τις προσομοιώσεις αυτές είναι το LAMMPS. Το LAMMPS είναι γνωστό για την ευελιξία και την αποτελεσματικότητά του στην εκτέλεση κλασικών προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής. Είναι ιδιαίτερα κατάλληλο για τον χειρισμό μεγάλων συστημάτων και πολύπλοκων αλληλεπιδράσεων, γεγονός που το καθιστά ανεκτίμητο εργαλείο για αυτού του είδους την έρευνα.

Στο πλαίσιο των προσομοιώσεων, τα μόρια νερού περιορίζονται μέσα σε ένα νανοαγωγό. Αυτή η διάταξη δημιουργεί ένα ελεγχόμενο περιβάλλον που μοντελοποιεί τις συνθήκες του πραγματικού κόσμου, ενώ επιτρέπει την ακριβή παρατήρηση των μοριακών αλληλεπιδράσεων. Επιπλέον, στο σύστημα εφαρμόζονται εξωτερικές δυνάμεις με την μορφή ηλεκτρικών πεδίων. Αυτές οι δυνάμεις χρησιμεύουν για να επηρεάσουν την συμπεριφορά του συστήματος με ελεγχόμενους τρόπους, επιτρέποντας την μελέτη του τρόπου με τον οποίο τα μόρια του νερού και τα ιόντα ανταποκρίνονται σε εξωτερικά ερεθίσματα. Η προσέγγιση αυτή παρέχει μια ολοκληρωμένη κατανόηση της δυναμικής συμπεριφοράς του συστήματος υπό μεταβαλλόμενες συνθήκες.

3.2 Διαδικασίες προσομοίωσης

Για την εκτέλεση των προσομοιώσεων χρησιμοποιείται ο κώδικας μοριακής δυναμικής στο LAMMPS. Οι προσομοιώσεις αυτές σχεδιάστηκαν για την διερεύνηση των επιδράσεων ενός εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου στα προφίλ ταχύτητας και πυκνότητας των ιόντων στο νερό. Η διαδικασία περιλαμβάνει διάφορα βασικά βήματα τα οποία αναλύονται στην συνέχεια:

3.2.1 Αρχικοποίηση

Το σύστημα προσομοίωσης αρχικοποιείται χρησιμοποιώντας έναν αλγόριθμο LAMMPS. Για την δημιουργία της προσομοίωσης εφαρμόζονται οι ακόλουθες ρυθμίσεις:

- *Μονάδες*: Ρυθμίζεται σε "real" για να χρησιμοποιηθούν πραγματικές μονάδες μέτρησης για τον χρόνο, το μήκος, την ενέργεια κ.λπ. με σκοπό ακριβέστερες μετρήσεις.
- *Atom Style*: Ορίζεται ως 'full' για να ληφθούν υπόψη όλες οι απαραίτητες παράμετροι αλληλεπίδρασης.
- *Στυλ ζεύγους*: Χρησιμοποιείται το στυλ LJ/cut/coul/long pair για μη δεσμευμένες

αλληλεπιδράσεις, το οποίο συνδυάζει τις αλληλεπιδράσεις Lennard-Jones και Coulomb.

- *Στυλ δεσμού*: Χρησιμοποιείται το στυλ του αρμονικού δεσμού για την μοντελοποίηση του τεντώματος του δεσμού.
- *Στυλ γωνίας*: Εφαρμόζεται το αρμονικό στυλ γωνίας για την μοντελοποίηση της γωνιακής κάμψης.
- *Kspace Style*: Χρησιμοποιείται η μέθοδος PPPM (Particle-Particle Particle-Mesh) για αλληλεπιδράσεις Coulomb μεγάλης εμβέλειας με ακρίβεια 0,0001.

Η διαδικασία αρχικοποίησης περιλαμβάνει τον ορισμό του πλαισίου προσομοίωσης, την ανάγνωση των αρχικών ατομικών συντεταγμένων από ένα αρχείο δεδομένων εισόδου (system.data) και την ανάθεση τύπων ατόμων για το αλουμίνιο (Al), το οξυγόνο (O) και το υδρογόνο (H). Αυτή η αρχική διαμόρφωση εξασφαλίζει μια ρεαλιστική αναπαράσταση του συστήματος προς προσομοίωση. Οι παραπάνω εντολές σε μορφή αναγνωρίσιμη από το LAMMPS παρουσιάζονται παρακάτω.

```
read_data system.data

pair_style lj/cut/coul/long 9.0

# 1 up Al
# 2 down Al
# 3 O
# 4 H
```

3.2.2 Ορισμός Ατόμου

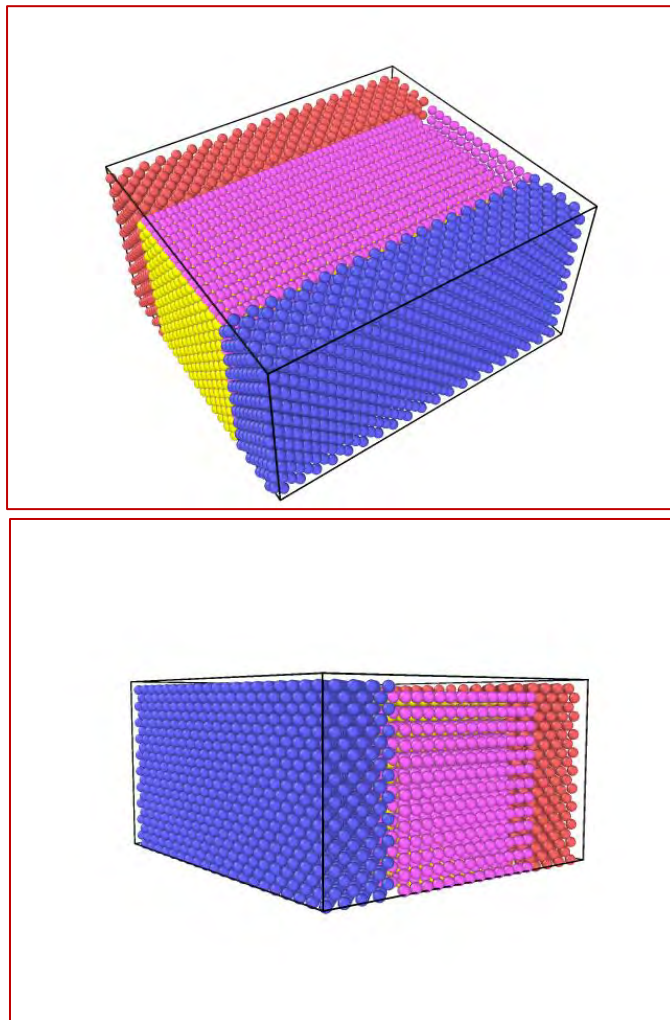
Η ατομική διαμόρφωση του συστήματος περιγράφεται λεπτομερώς σε ένα αρχείο δεδομένων εισόδου (system.data). Τα άτομα κατηγοριοποιούνται σε διάφορους τύπους, καθένας από τους οποίους αντιπροσωπεύει ένα συγκεκριμένο στοιχείο ή ένωση:

- Τύπος 1: Πάνω τοίχωμα (Al)
- Τύπος 2: Κάτω τοίχωμα (Al)
- Τύπος 3: Οξυγόνο (O)
- Τύπος 4: Υδρογόνο (H)

Οι τύποι ατόμων και οι αντίστοιχες παράμετροι αλληλεπίδρασής τους καθορίζονται σχολαστικά στο αρχείο εισόδου του LAMMPS για την ακριβή προσομοίωση της συμπεριφοράς των μορίων νερού.

Το Σχ. 3.2 παρέχει μια απεικόνιση της ατομικής διαμόρφωσης του συστήματος όπως

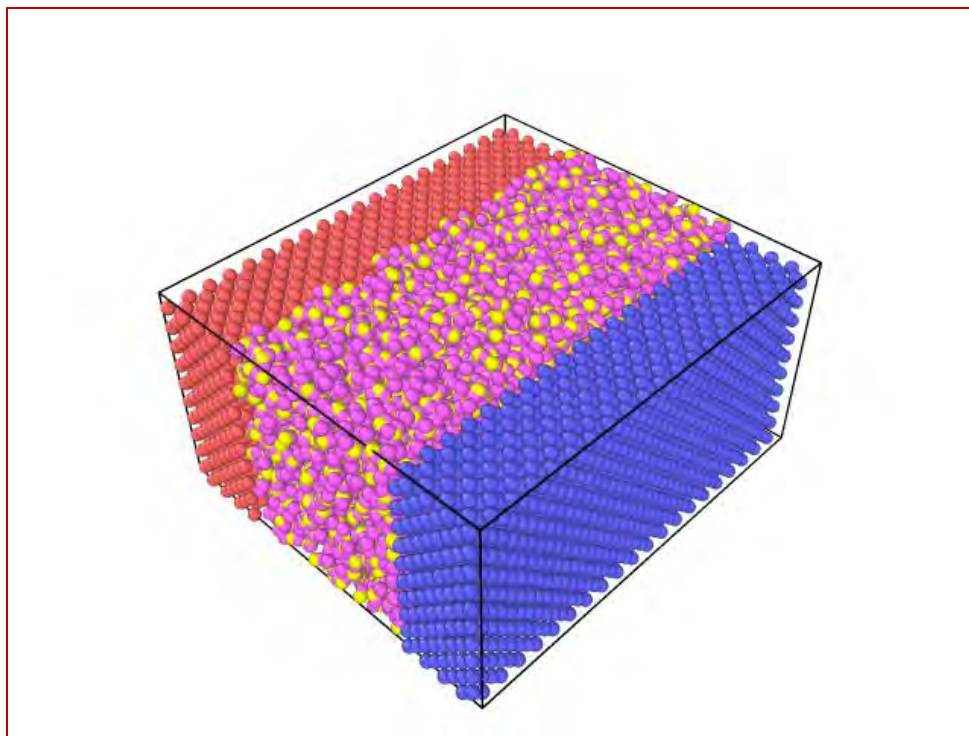
αποτυπώθηκε στο Onito με την χρήση ενός αρχείου τροχιάς κατά την διάρκεια μιας προσομοίωσης LAMMPS με μηδενικό ηλεκτρικό πεδίο. Αυτή η οπτικοποίηση βοηθά στην κατανόηση της χωρικής διάταξης και των αλληλεπιδράσεων των διαφόρων τύπων ατόμων εντός του προσομοιωμένου περιβάλλοντος.



Σχήμα 3.2. Οπτικοποίηση της ατομικής διαμόρφωσης στο Onito. Οι κόκκινες σφαίρες αντιπροσωπεύουν το άνω τοίχωμα (Τύπος 1: Al), οι μπλε σφαίρες αντιπροσωπεύουν το κάτω τοίχωμα (Τύπος 2: Al), οι κίτρινες σφαίρες αντιπροσωπεύουν το οξυγόνο (Τύπος 3: O) και οι ροζ σφαίρες αντιπροσωπεύουν το υδρογόνο (Τύπος 4: H).

Για να δείξουμε περαιτέρω την δυναμική συμπεριφορά του συστήματος, καταγράψαμε ένα άλλο στιγμιότυπο κατά την διάρκεια της προσομοίωσης. Αυτή η απεικόνιση προβάλλει την κίνηση και την αλληλεπίδραση των ατόμων με την πάροδο του χρόνου, παρέχοντας μια σαφέστερη κατανόηση της εξέλιξης του συστήματος υπό τις δεδομένες συνθήκες.

Το Σχ. 3.3 δείχνει το σύστημα σε κατάσταση τυχαίας κίνησης, με τα άτομα να αλληλεπιδρούν σύμφωνα με τις παραμέτρους που ορίζονται στο αρχείο εισόδου του LAMMPS.



Σχήμα 3.3. Στιγμιότυπο του συστήματος σε τυχαία κίνηση κατά την διάρκεια της προσομοίωσης LAMMPS. Η εικόνα αποτυπώνει τις αλληλεπιδράσεις και τις κινήσεις των διαφόρων τύπων ατόμων σε πραγματικό χρόνο.

3.2.3 Ρυθμίσεις παραμέτρων

Για την ακριβή προσομοίωση των αλληλεπιδράσεων εντός του μοριακού συστήματος, ρυθμίζονται οι παράμετροι εισόδου του προγράμματος, διασφαλίζοντας ότι τόσο οι δυνάμεις μικρής όσο και οι δυνάμεις μεγάλης εμβέλειας αντιπροσωπεύονται κατάλληλα.

1) Συντελεστές ζεύγους

Οι συντελεστές ζεύγους είναι απαραίτητοι για την μοντελοποίηση των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ διαφορετικών τύπων ατόμων. Σε αυτούς περιλαμβάνονται οι παράμετροι Lennard - Jones για τις δυνάμεις Van der Waals και οι παράμετροι Coulomb για τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Οι συγκεκριμένοι συντελεστές ζεύγους που χρησιμοποιούνται είναι:

```
pair_coeff 1 1 0.0 0.0 0.0 (Al-Al)
pair_coeff 1 2 0.0 0.0 0.0 (Al-Al)
pair_coeff 1 3 {Wo} 3.166 (Al-O)
pair_coeff 1 4 0.0 0.0 (Al-H)
pair_coeff 2 2 0.0 0.0 (Al-Al)
pair_coeff 2 3 {Wo} 3.166 (Al-O)
pair_coeff 2 4 0.0 0.0 (Al-H)
pair_coeff 3 3 {Wo} 3.166 (O-O)
pair_coeff 3 4 0.0 0.0 0.0 (O-H)
pair_coeff 4 4 0.0 0.0 (H-H)
```

Αυτοί οι συντελεστές βαθμονομούνται για να εξασφαλιστεί η ακριβής αναπαράσταση των έλξεων van der Waals και των ηλεκτροστατικών απώσεων ή έλξεων, οι οποίες είναι κατάλληλες για την προσομοίωση της συμπεριφοράς του αλουμινίου (*Al*), του οξυγόνου (*O*) και του υδρογόνου (*H*) εντός του συστήματος.

2) Συντελεστές δεσμών

Οι συντελεστές δεσμών ορίστηκαν για να μοντελοποιήσουν τα αρμονικά δυναμικά των δεσμών, ιδίως μέσα στα μόρια του νερού. Αυτές οι παράμετροι αντιπροσωπεύουν την συμπεριφορά τεντώματος των δεσμών, παρέχοντας μια ρεαλιστική προσομοίωση της μοριακής ευελιξίας και των περιορισμών. Οι συντελεστές δεσμών που χρησιμοποιούνται είναι:

```
bond_coeff 1 600.0 1.0 (Παράμετροι αρμονικών δεσμών για το νερό)
```

Αυτή η ρύθμιση αντικατοπτρίζει την σταθερά δύναμης και το μήκος δεσμού ισορροπίας για τους δεσμούς *O-H* στο νερό, εξασφαλίζοντας ότι η δυναμική των δεσμών που τεντώνονται αναπαρίσταται με ακρίβεια.

3) Συντελεστές γωνίας

Οι συντελεστές γωνίας ορίζονται για να καθορίσουν τα δυναμικά αρμονικών γωνιών, τα οποία είναι σημαντικά για την μοντελοποίηση των γωνιών κάμψης εντός των μορίων. Για τα μόρια του νερού, οι συντελεστές γωνίας είναι:

```
angle_coeff 1 75,0 109,47 (Παράμετροι αρμονικών γωνιών για το νερό)
```

Αυτές οι παράμετροι αντιστοιχούν στην σταθερά δύναμης και στην γωνία δεσμού ισορροπίας για την γωνία δεσμού *H-O-H* στο νερό, διασφαλίζοντας ότι η γωνιακή ευκαμψία των μορίων του νερού προσομοιώθηκε σωστά.

Με τον ακριβή καθορισμό αυτών των παραμέτρων, οι προσομοιώσεις ΜΔ μπορούσαν να αποτυπώσουν με ακρίβεια τις πολύπλοκες αλληλεπιδράσεις και τις δομικές συμπεριφορές του συστήματος.

3.2.4 Εκτέλεση προσομοίωσης

Το σύστημα εξισορροπείται σε θερμοκρασία 300 K χρησιμοποιώντας το σύνολο NVT (σταθερός αριθμός σωματιδίων, όγκος και θερμοκρασία). Εφαρμόζεται αρχικοποίηση ταχύτητας και έλεγχος θερμοκρασίας στα μόρια νερού για να εξασφαλιστεί η σωστή θερμική προσαρμογή. Η φάση αρχικοποίησης επιτρέπει στο σύστημα να φτάσει σε μια σταθερή κατάσταση πριν από την εφαρμογή εξωτερικών δυνάμεων.

Η εκτέλεση της προσομοίωσης περιλαμβάνει την εκτέλεση της προσομοίωσης ΜΔ για συνολικά 1 εκατομμύριο χρονικά βήματα, με κάθε χρονικό βήμα να είναι 1 femtosecond (fs). Αυτή η διάρκεια εξασφαλίζει επαρκή δειγματοληψία και αρχικοποίηση, επιτρέποντας την ακριβή μέτρηση των ιδιοτήτων του συστήματος.

3.2.5 Εφαρμογή δύναμης

Εφαρμόζεται ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο και μια βαρυτική δύναμη για να προσομοιωθεί η επίδραση των εξωτερικών δυνάμεων στο σύστημα. Η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου και η βαρυτική δύναμη μεταβάλλεται σε διαφορετικές εκτελέσεις προσομοίωσης για να μελετηθούν οι επιδράσεις τους στην συμπεριφορά των μορίων.

- *Ηλεκτρικό πεδίο:* Το ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται στην διεύθυνση - z με διαφορετική ένταση για να μελετηθεί η επίδρασή του στην κινητικότητα και την κατανομή των μορίων του νερού.
- *Βαρυτική δύναμη:* Εφαρμόζεται σταθερή βαρυτική δύναμη για να μιμηθεί την φυσική καθίζηση των ιόντων στο νερό.

3.2.6 Συλλογή δεδομένων

Η προσομοίωση παράγει πληθώρα δεδομένων, αποτυπώνοντας διάφορες πτυχές των μοριακών αλληλεπιδράσεων και της δυναμικής μέσα στο σύστημα. Τα αποτελέσματα περιλαμβάνουν λεπτομερείς καταγραφές των ατομικών θέσεων, των ταχυτήτων, της δυναμικής ενέργειας και της κινητικής ενέργειας σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα. Αυτό το εκτεταμένο σύνολο δεδομένων αποθηκεύεται για μεταγενέστερη ανάλυση με την χρήση προσαρμοσμένων εντολών και διορθώσεων του LAMMPS, επιτρέποντας την ενδελεχή εξέταση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης.

Οι βασικές μετρήσεις που συλλέγονται κατά την διάρκεια της προσομοίωσης είναι κομβικές για την κατανόηση της συμπεριφοράς των μορίων του νερού υπό διαφορετικές συνθήκες. Οι πρωταρχικές μετρήσεις περιλαμβάνουν:

1. *Ταχύτητα*: Οι ταχύτητες των μορίων νερού καταγράφονται καθ' όλη την διάρκεια της προσομοίωσης. Τα δεδομένα αυτά είναι απαραίτητα για την μελέτη της δυναμικής συμπεριφοράς αυτών των ειδών, ειδικότερα για το πώς ανταποκρίνονται σε εξωτερικές δυνάμεις, όπως τα ηλεκτρικά πεδία και οι βαρυτικές δυνάμεις. Η ανάλυση των δεδομένων ταχύτητας παρέχει πληροφορίες σχετικά με την κινητικότητα και τις κινητικές αλληλεπιδράσεις των μορίων νερού.
2. *Πυκνότητα*: Η κατανομή της πυκνότητας του νερού καταγράφεται σε αρχείο εξόδου. Η μέτρηση αυτή επιτρέπει την παρατήρηση τυχόν κλίσεων συγκέντρωσης που αναπτύχθηκαν εντός του κουτιού προσομοίωσης. Η παρακολούθηση των διακυμάνσεων της πυκνότητας είναι απαραίτητη για την κατανόηση του τρόπου με τον οποίο κατανέμονται τα μόρια του νερού και αλλάζει η δομή τους σε απόκριση του ηλεκτρικού πεδίου.
3. *Συνάρτηση κατανομής ακτίνων (RDF)*: Η RDF υπολογίζεται χρησιμοποιώντας άτομα οξυγόνου για να εξεταστεί η δομική διάταξη των μορίων του νερού. Τα άτομα οξυγόνου χρησιμεύουν ως ιδανικό σημείο αναφοράς, καθώς βρίσκονται στο κέντρο του μορίου του νερού, προσφέροντας έναν ακριβή δείκτη της θέσης του στον χώρο. Η ανάλυση αυτή παρέχει πληροφορίες σχετικά με την πιθανότητα εντοπισμού ενός μορίου νερού σε μια δεδομένη απόσταση από ένα άτομο οξυγόνου αναφοράς, η οποία αποτελεί κλειδί για την κατανόηση της τοπικής διάταξης των μορίων νερού.
4. *Μέση τετραγωνική μετατόπιση (MSD)*: Η MSD των ατόμων οξυγόνου υπολογίζεται για τον προσδιορισμό του συντελεστή διάχυσης με την επίδραση ηλεκτρικών πεδίων. Παρακολουθώντας τον τρόπο με τον οποίο οι θέσεις των σωματιδίων μεταβάλλονται με την πάροδο του χρόνου, η ανάλυση MSD επιτρέπει τον προσδιορισμό του ρυθμού με τον οποίο τα μόρια νερού διαχέονται στο σύστημα. Αυτό ήταν ιδιαίτερα σημαντικό για την κατανόηση του τρόπου με τον οποίο η παρουσία του ηλεκτρικού πεδίου επηρεάζει την συνολική ικανότητα διάχυσης του νερού.

3.3 Αλγόριθμοι και μοντέλα ανάλυσης δεδομένων

Τα ακατέργαστα δεδομένα προσομοίωσης επεξεργάζονται κι αναλύονται με την χρήση εξελιγμένων προσαρμοσμένων αλγορίθμων που υλοποιήθηκαν σε Jupyter notebook, εξασφαλίζοντας μια αναλυτική εξέταση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης. Οι βασικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σχολαστικά για την άντληση ουσιαστικών πληροφοριών από τα δεδομένα.

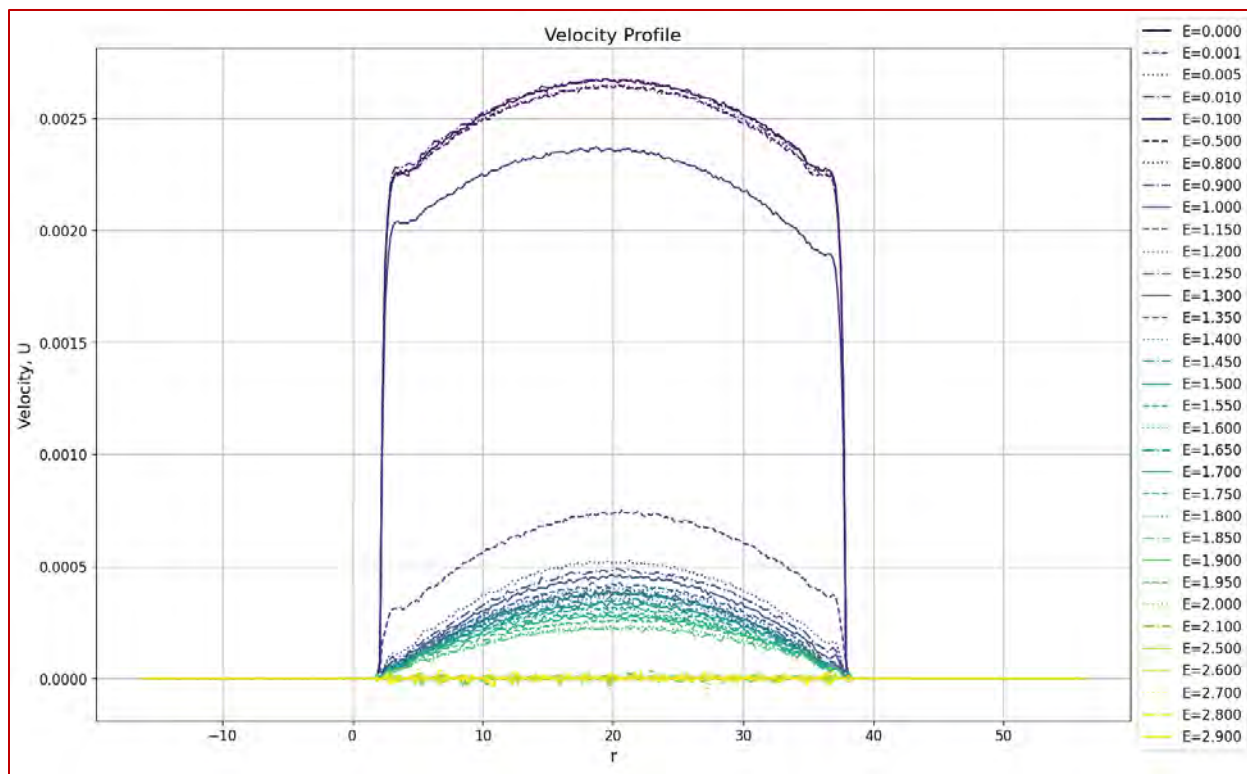
Κεφάλαιο 4^ο

Αποτελέσματα

4.1 Προφίλ ταχύτητας

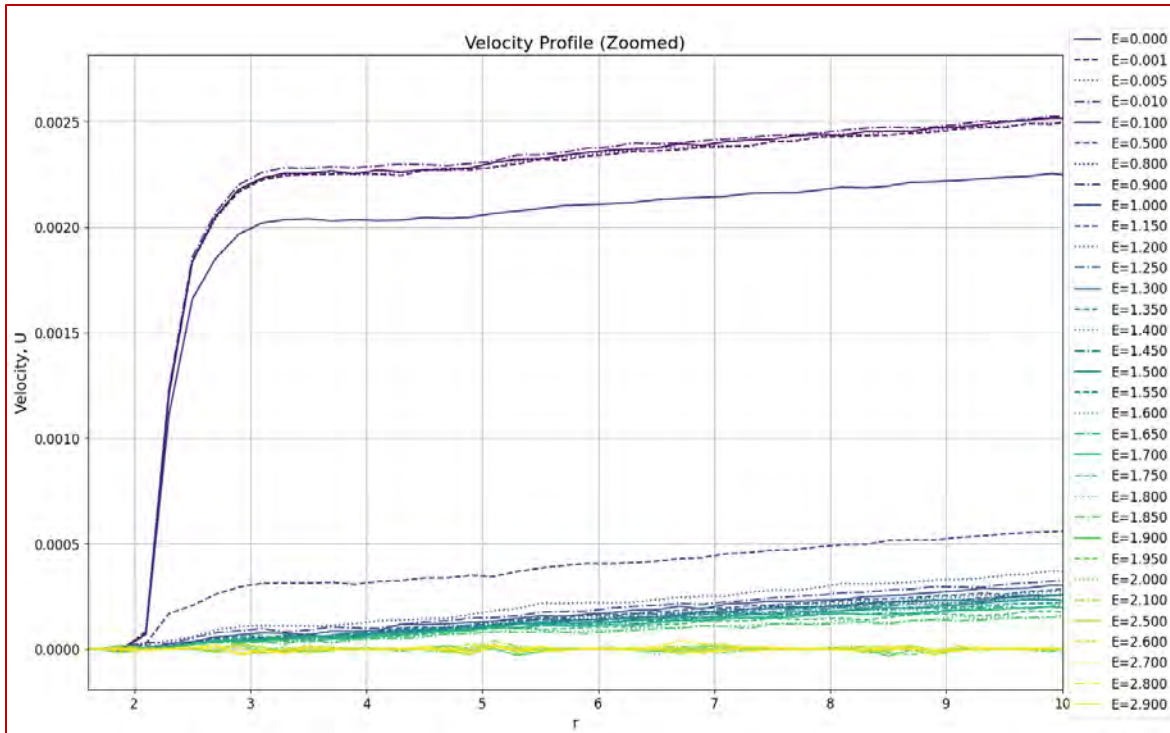
Σε αυτή την ενότητα, θα παρουσιαστούν και θα αναλυθούν τα προφίλ ταχύτητας που προέκυψαν από τις προσομοιώσεις υπό ποικίλες συνθήκες ηλεκτρικού πεδίου μαζί με τις αντίστοιχες μεγεθυμένες προβολές τους για λεπτομερέστερη εξέταση. Τα προφίλ αυτά απεικονίζονται μέσω μιας σειράς εννέα γραφημάτων, καθένα από τα οποία αντιπροσωπεύει τα δεδομένα ταχύτητας για διαφορετικές εντάσεις ηλεκτρικού πεδίου.

Σκοπός της ανάλυσης είναι η διερεύνηση των δυναμικών αποκρίσεων του συστήματος, εστιάζοντας ιδιαίτερα στην κίνηση των μορίων του νερού. Υπολογίζοντας και εξετάζοντας της μέσες ταχύτητες αυτών των μορίων με την πάροδο του χρόνου, παρέχονται πληροφορίες για την κινητική τους συμπεριφορά και τις αλληλεπιδράσεις τους μέσα στο προσομοιωμένο περιβάλλον. Η επακόλουθη ανάλυση θα παρέχει μια ολοκληρωμένη εικόνα της ανταπόκρισης του συστήματος και των αλλαγών στην κίνηση των σωματιδίων.

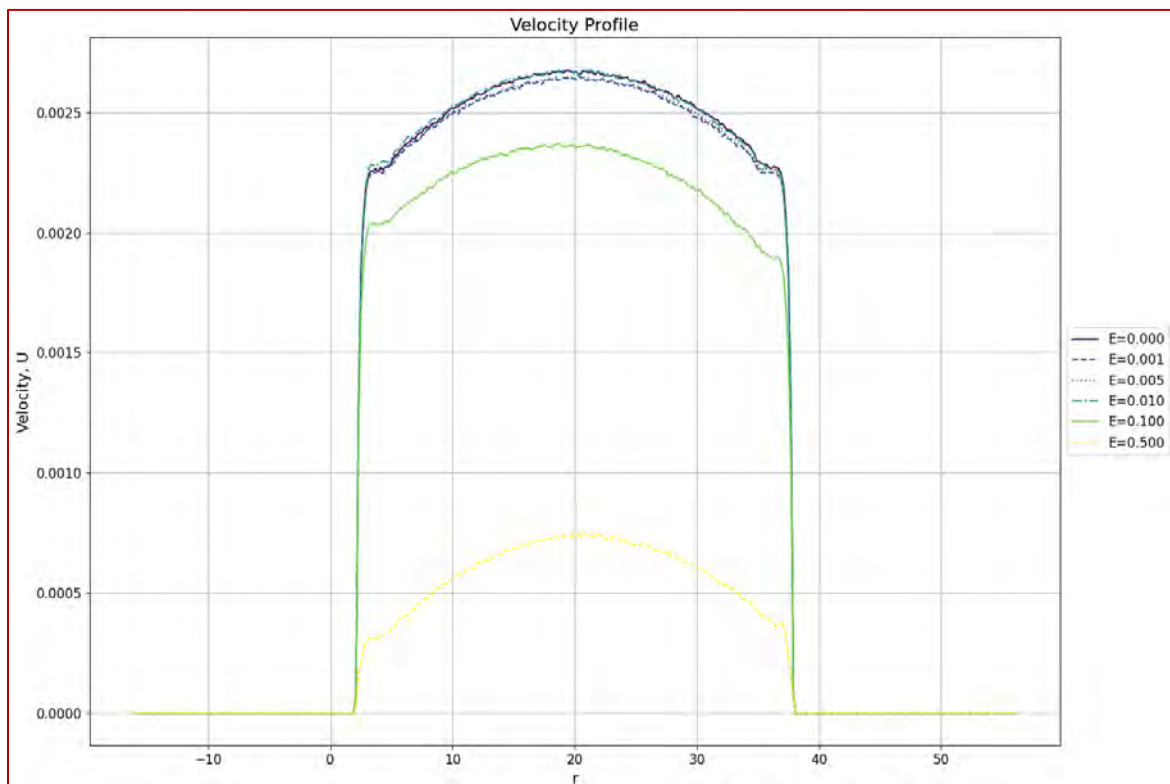


Σχήμα 4.1. Προφίλ ταχύτητας για όλες τις τιμές του ηλεκτρικού πεδίου συναρτήσει της απόστασης r .

Το Σχ. 4.1 παρουσιάζει τα προφίλ ταχύτητας σε όλες τις τιμές του ηλεκτρικού πεδίου, παρέχοντας μια ολοκληρωμένη επισκόπηση της δυναμικής απόκρισης του συστήματος. Παρακάτω φαίνεται η προβολή αυτών των προφίλ σε μεγέθυνση (Σχ. 4.2), ενώ στην συνέχεια ακολουθεί λεπτομερής εξέταση των γραφικών παραστάσεων για κάθε μεμονωμένη περιοχή τιμών ηλεκτρικού πεδίου.

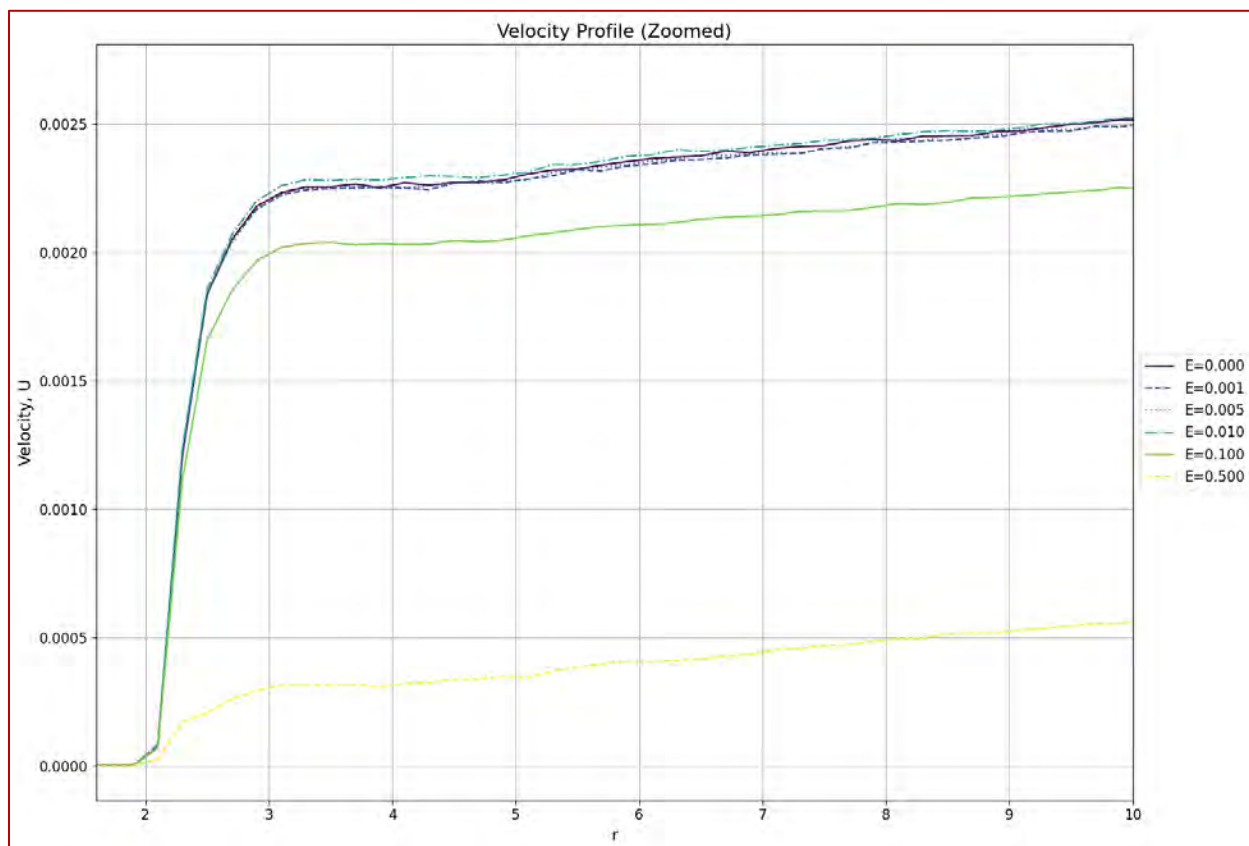


Σχήμα 4.2. Προφίλ ταχύτητας για όλες τις τιμές του ηλεκτρικού πεδίου συναρτήσει της απόστασης r (μεγέθυνση).



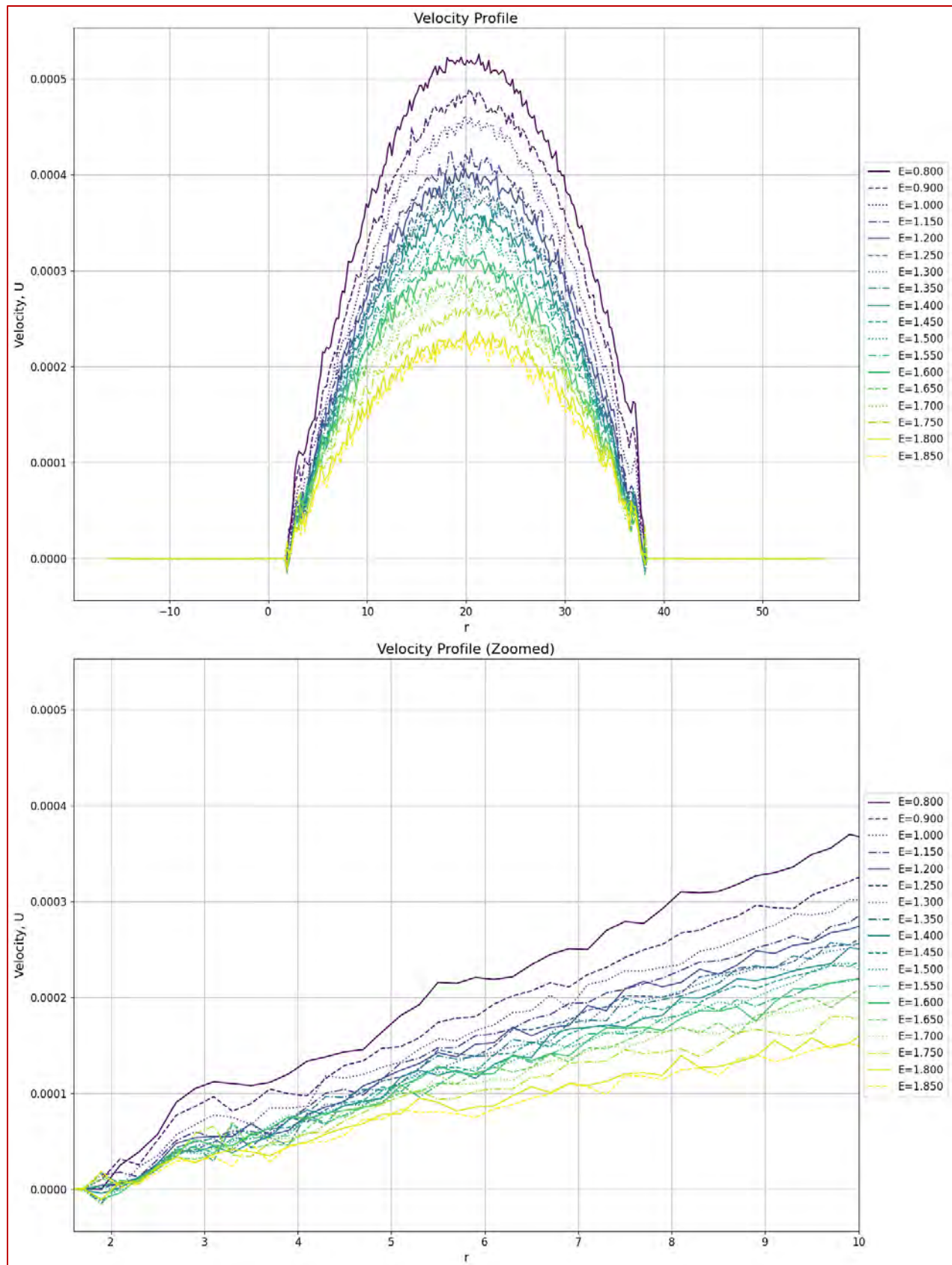
Σχήμα 4.3. Προφίλ ταχύτητας για τιμές ηλεκτρικού πεδίου $E = 0.0, 0.001, 0.005, 0.01, 0.1, 0.5$ συναρτήσει της απόστασης r .

Τα Σχ. 4.2, 4.3 δείχνουν το προφίλ ταχύτητας (u) στον άξονα - y ως συνάρτηση της θέσης (r) στον άξονα- x για εντάσεις ηλεκτρικού πεδίου 0.000 , 0.001 , 0.005 , 0.010 , 0.100 και 0.500 . Τα προφίλ ταχύτητας παρουσιάζουν παραβολικό σχήμα, υποδεικνύοντας ροή ρευστού – Poiseuille – μεταξύ δύο σταθερών τοιχωμάτων. Η μέγιστη ταχύτητα αυξάνεται με την αύξηση της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου.



Σχήμα 4.4. Προβολή ταχύτητας για $E = 0.0, 0.001, 0.005, 0.01, 0.1, 0.5$ V/nm συναρτήσει της απόστασης r (μεγέθυνση).

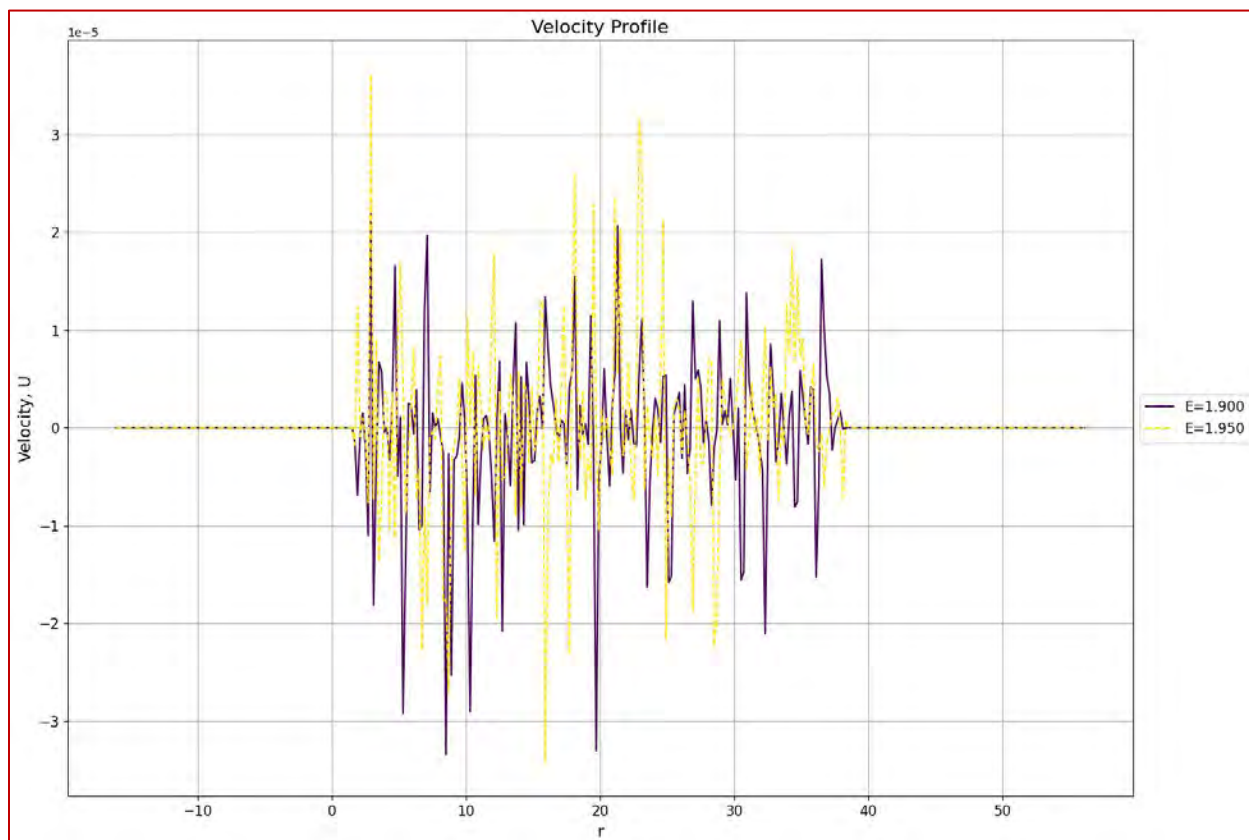
Η προβολή στο Σχ. 4.4 αναδεικνύει την αρχική αύξηση της ταχύτητας κοντά στα τοιχώματα και κάνει πιο ευδιάκριτες τις διαφορές στην ταχύτητα για χαμηλότερες εντάσεις ηλεκτρικού πεδίου.



Σχήμα 4.5. Προφίλ ταχύτητας για $E = 0.800$ έως 1.850 V/nm συναρτήσει της απόστασης r .

Στο Σχ. 4.5 οι προσομοιώσεις δείχνουν διακριτή συμπεριφορά στα προφίλ ταχύτητας ροής του νερού καθώς αυξάνεται η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου. Σε χαμηλότερες εντάσεις ηλεκτρικού πεδίου (π.χ. $E = 0.800$ έως $E = 1.850$ V/nm), η ροή του νερού παρουσιάζει ένα καλά καθορισμένο στρωτό προφίλ. Η ταχύτητα φτάνει σε μέγιστο κοντά στο κέντρο του νανοαγωγού και μειώνεται προς τα τοιχώματα, ακολουθώντας μια παραβολική κατανομή χαρακτηριστική της στρωτής ροής. Αυτή η συμπεριφορά ευθυγραμμίζεται με τα αναμενόμενα αποτελέσματα της θεωρίας του συνεχούς μέσου, όπως περιγράφεται από τις εξισώσεις Navier-Stokes, παρόλο που το σύστημα λειτουργεί στη νανοκλίμακα

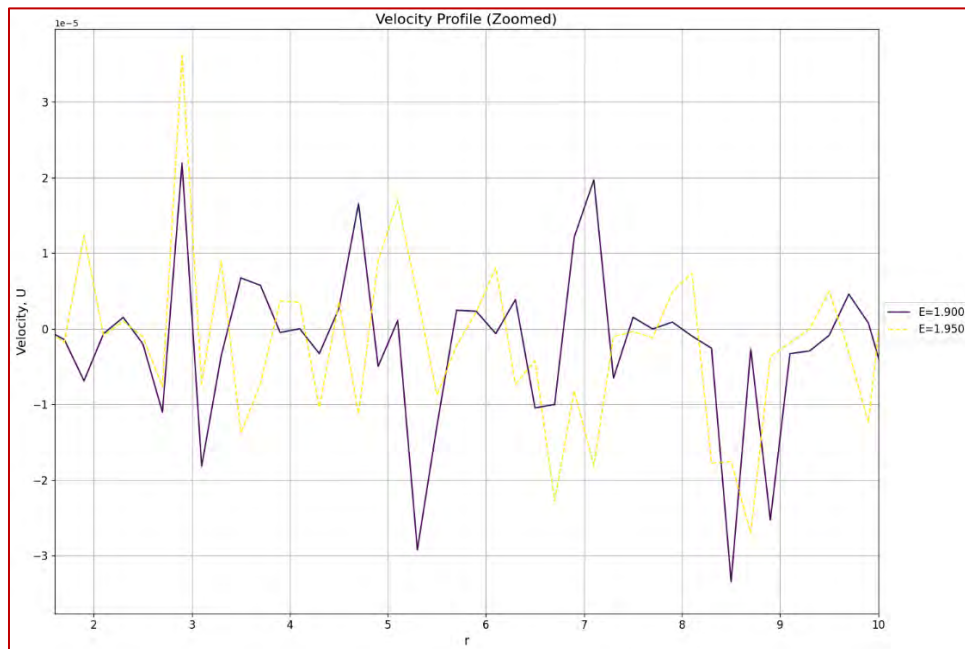
Η προβολή (μεγέθυνση) για $E = 0.800$ έως $E = 1.850$ V/nm εμφανίζει παρόμοιες τάσεις με υψηλότερες κεντρικές ταχύτητες για ισχυρότερα πεδία.



Σχήμα 4.6. Προφίλ ταχύτητας για $E = 1.900 - 1.950$ V/nm συναρτήσει της απόστασης r .

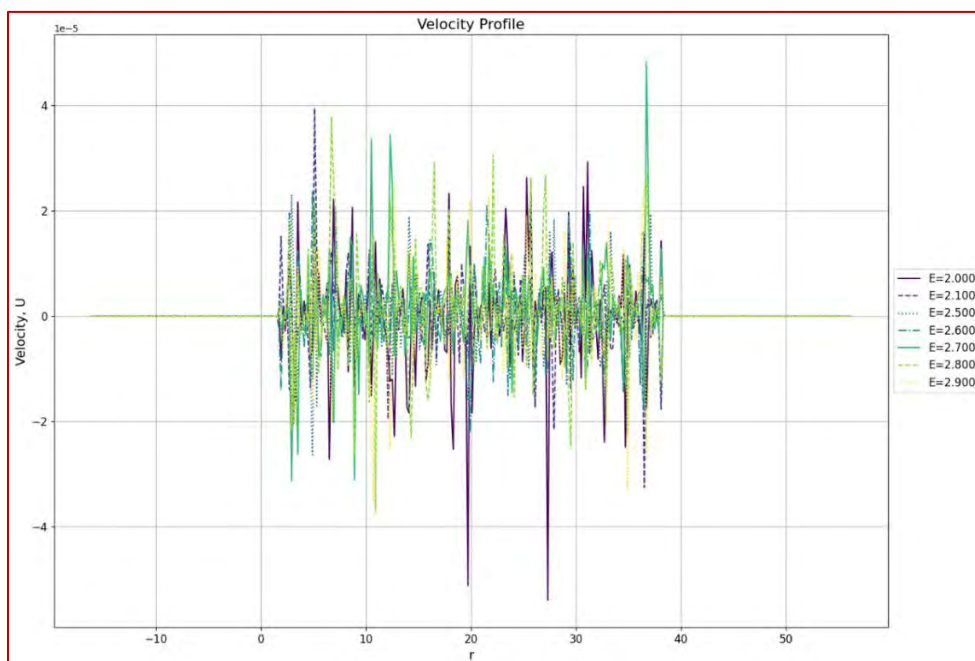
Στο Σχ. 4.6 φαίνεται πως καθώς η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου υπερβαίνει το $E = 1.85$ V/nm, η μέση ταχύτητα των σωματιδίων πλησιάζει μια μηδενική τιμή. Σε υψηλότερες τιμές πεδίου, όπως $E = 1.90$ και $E = 1.95$ V/nm, τα προφίλ ταχύτητας εμφανίζουν αυξημένη ακανόνιστη μορφή, γεγονός που υποδηλώνει ότι η ροή δεν είναι σταθερή. Αυτές οι αποκλίσεις από το παραβολικό προφίλ που παρατηρείται σε χαμηλότερα πεδία υποδηλώνουν ότι η συμπεριφορά δεν περιγράφεται πλέον από τις εξισώσεις Navier-Stokes για στρωτή ροή. Αντίθετα, το ισχυρότερο ηλεκτρικό πεδίο διαταράσσει την οργανωμένη κίνηση των μορίων του νερού, οδηγώντας σε μεγαλύτερες διακυμάνσεις της ταχύτητας, η οποία πιθανώς οφείλεται στον προσανατολισμό των μορίων του νερού σε αυτές τις συνθήκες. Αυτή η αστάθεια πιθανότατα προκύπτει από όλο και πιο

χαοτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων του νερού και των τοιχωμάτων αλουμινίου υπό υψηλότερα ηλεκτρικά πεδία.



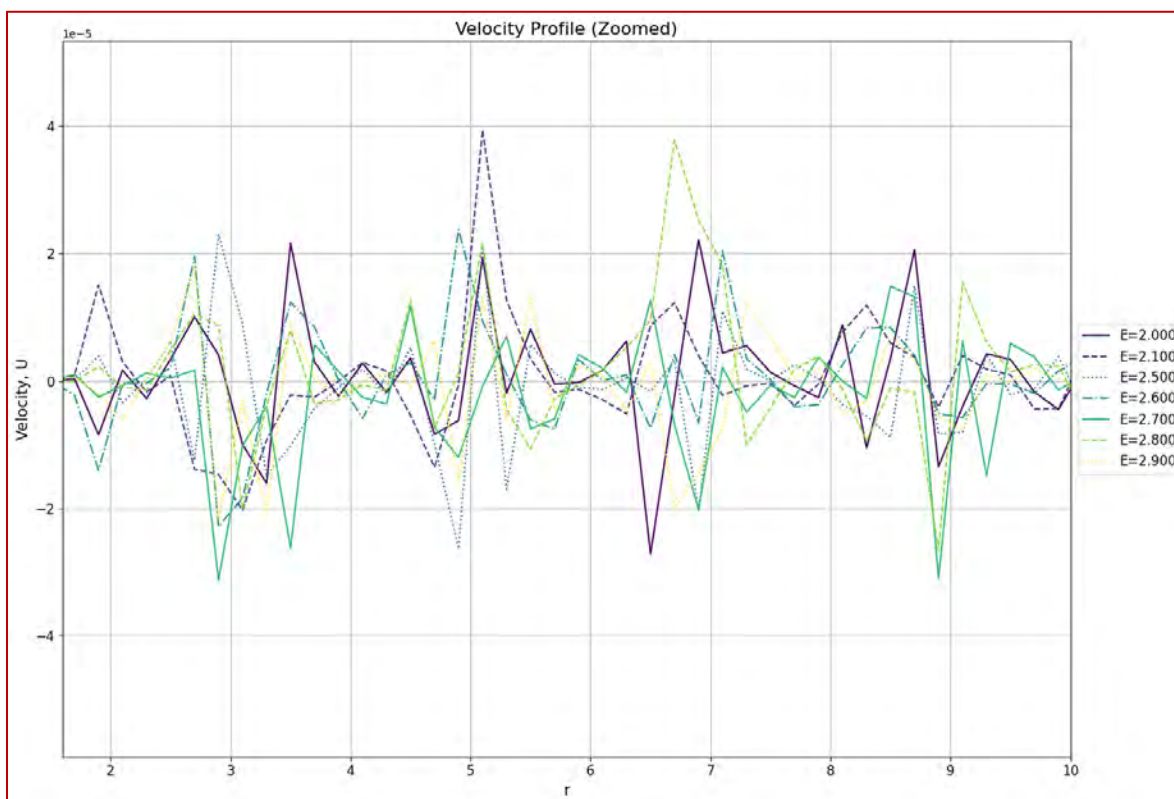
Σχήμα 4.7. Προφίλ ταχύτητας για $E = 1.900, 1.950 \text{ V/nm}$ συναρτήσει της απόστασης r (μεγέθυνση).

Το Σχ. 4.7 για $E = 1.950$ έως $E = 1.950 \text{ V/nm}$ παρουσιάζει πιο έντονες διακυμάνσεις και αστάθεια στα προφίλ ταχύτητας, αντανακλώντας την ακανόνιστη συμπεριφορά που παρατηρήθηκε στο γράφημα του Σχ.4.6 .



Σχήμα 4.8. Προφίλ ταχύτητας για $E = 2.000 - 2.900 \text{ V/nm}$ συναρτήσει της απόστασης r .

Στο Σχ. 4.8 βλέπουμε πως λαμβάνουμε παρόμοια συμπεριφορά όταν η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου αυξάνεται σε τιμές μεταξύ $E = 2.000$ και $E = 2.900 \text{ V/nm}$. Σε αυτές τις αυξημένες εντάσεις πεδίου, τα μόρια του νερού προσανατολίζονται προς τα τοιχώματα, δεδομένης της πολικής τους φύσης. Το ηλεκτρικό πεδίο πιθανότατα προκαλεί ισχυρότερη διπολική ευθυγράμμιση κατά τη διεύθυνσή του, η οποία διαταράσσει την συνήθη συμπεριφορά ροής. Αυτή η ευθυγράμμιση μπορεί να οδηγήσει σε κινήσεις κάθετα στην διεύθυνση της ροής, μαζί με ηλεκτροϋδροδυναμικές δυνάμεις που προκαλούν διακυμάνσεις στην ταχύτητα. Επιπλέον, η αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων του νερού και των τοιχωμάτων αλουμινίου μπορεί να γίνει πιο έντονη σε υψηλότερες εντάσεις πεδίου, συμβάλλοντας στις αποκλίσεις από τη στρωτή ροή που παρατηρούνται σε χαμηλότερες εντάσεις πεδίου.

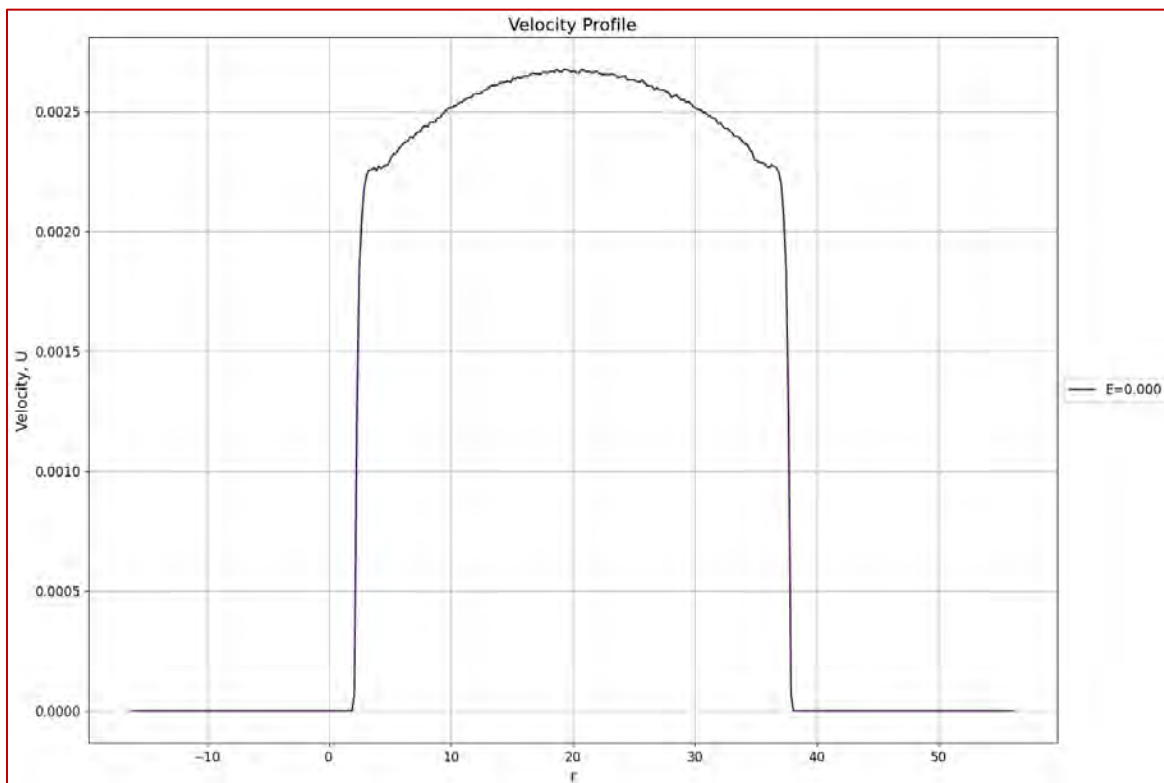


Σχήμα 4.9. Μεγέθυνση προφίλ ταχύτητας για $E = 2.000 - 2.900 \text{ V/nm}$ συναρτήσει της απόστασης r .

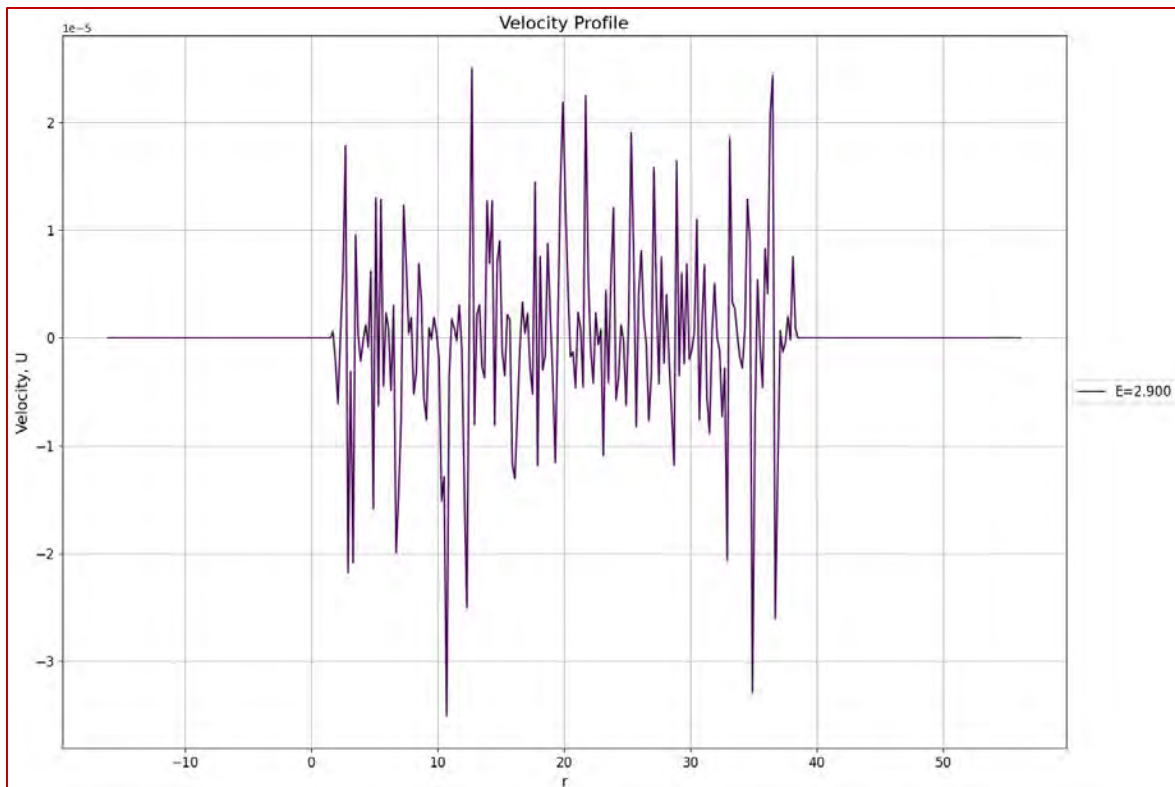
Το Σχ. 4.9 δείχνει προφίλ για τιμές ηλεκτρικού πεδίου μεταξύ 2.00 και 2.90 V/nm . Σε αυτές τις αυξημένες εντάσεις ηλεκτρικού πεδίου, τα προφίλ αποκλίνουν από την ευδιάκριτη παραβολική μορφή που παρατηρείται σε χαμηλότερα πεδία, υποδεικνύοντας ότι η συμπεριφορά της ροής γίνεται πιο περίπλοκη. Στην προβολή αυτή φαίνονται οι διακυμάνσεις και οι αστάθειες κοντά στα τοιχώματα. Ενώ η οριακή συνθήκη χωρίς ολίσθηση παραμένει εμφανής κοντά στα τοιχώματα, υπάρχουν ορατές ανωμαλίες και πιθανόν, στατικός θόρυβος. Αυτά τα συμπεράσματα δείχνουν ότι το ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο επηρεάζει τον προσανατολισμό και την κίνηση των μορίων του νερού, οδηγώντας σε διαταραχές στο μοτίβο ροής, ιδιαίτερα κοντά στα όρια.

4.2. Σύγκριση Προφίλ για Μηδενικό και Μέγιστο Ηλεκτρικό Πεδίο

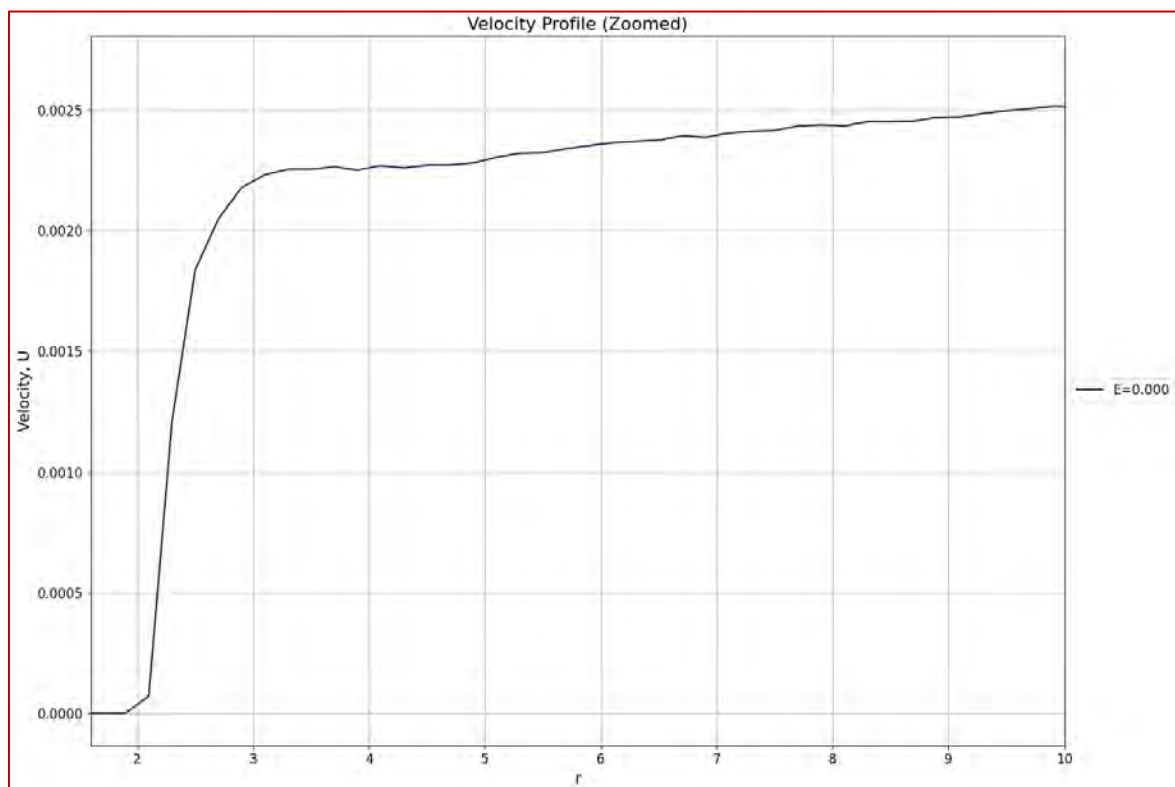
Παρακάτω παρουσιάζονται τέσσερα πρόσθετα σχήματα: τα δύο απεικονίζουν το προφίλ της ταχύτητας υπό μηδενικό ηλεκτρικό πεδίο (Σχ. 4.10 και Σχ. 4.12) και τα άλλα δύο υπό μέγιστο ηλεκτρικό πεδίο (Σχ.4.11 και Σχ.4.13). Τα σχήματα αυτά παρέχονται για να απεικονίσουν με μεγαλύτερη σαφήνεια τις διαφορές στα προφίλ ταχύτητας υπό διαφορετικές συνθήκες ηλεκτρικού πεδίου.



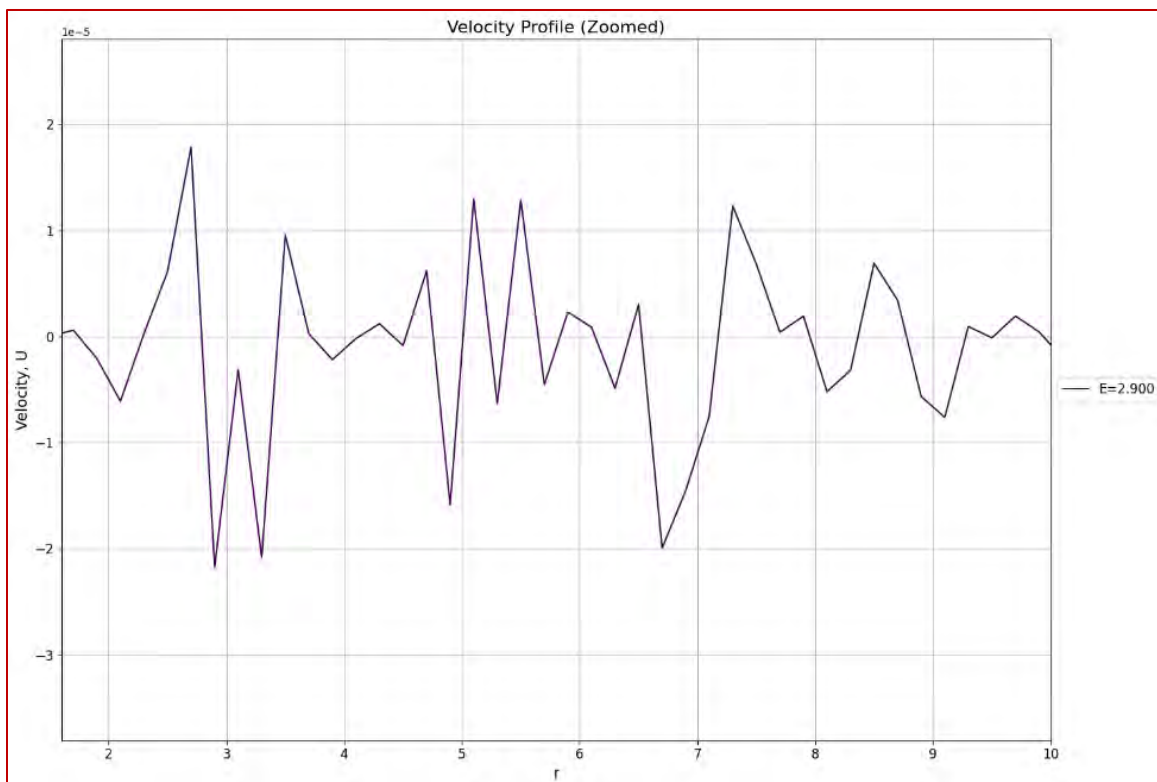
Σχήμα 4.10. Προφίλ ταχύτητας για μηδενικό ηλεκτρικό πεδίο συναρτήσει της απόστασης r .



Σχήμα 4.11. Προφίλ ταχύτητας για μέγιστη τιμή ηλεκτρικού πεδίου συναρτήσει της απόστασης r .



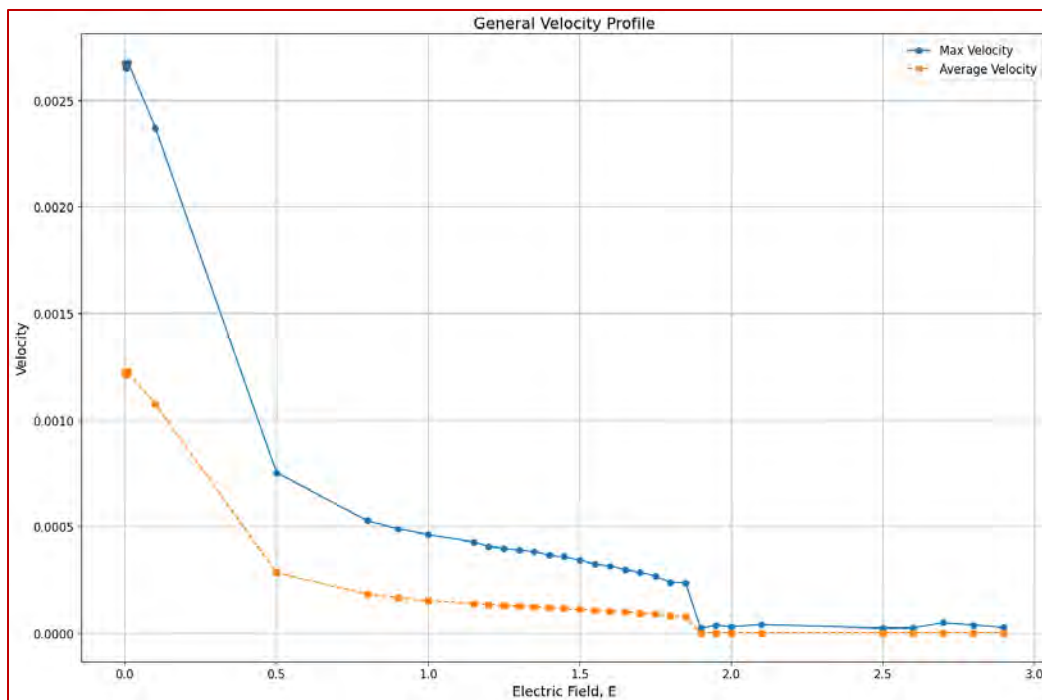
Σχήμα 4.12. Προφίλ ταχύτητας για μηδενικό ηλεκτρικό πεδίο συναρτήσει της απόστασης r (μεγέθυνση).



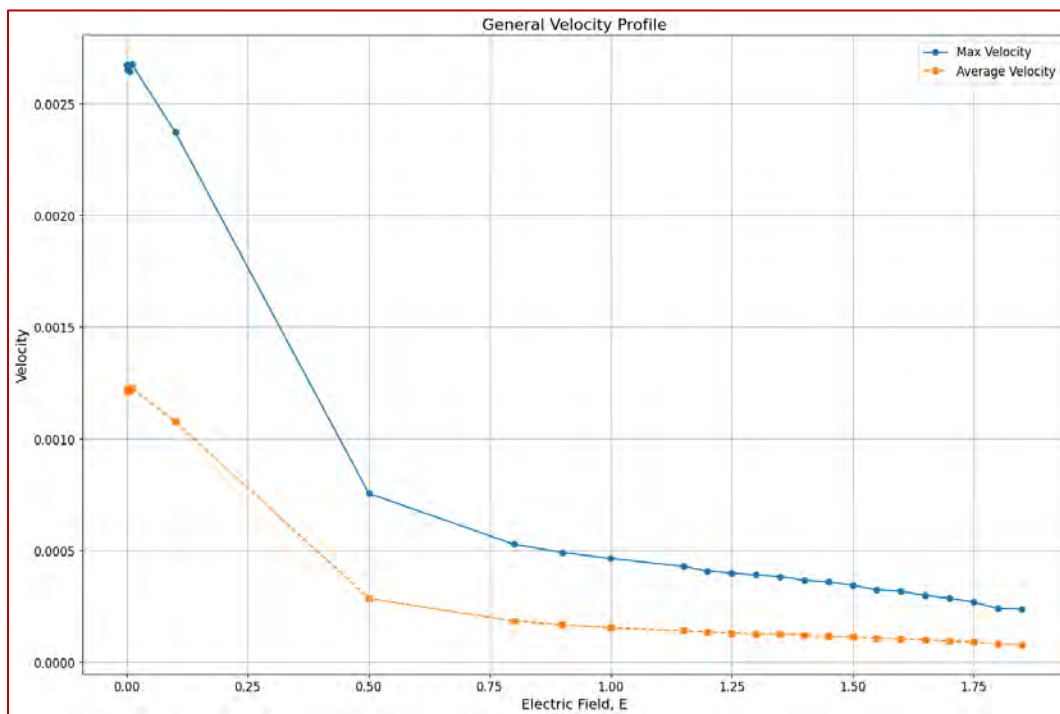
Σχήμα 4.13. Προφίλ ταχύτητας για μέγιστο ηλεκτρικό πεδίο συναρτήσει της απόστασης r (μεγέθυνση).

4.3 Γενικά Προφίλ Ταχύτητας

Καταγράφονται επίσης τα προφίλ ταχύτητας, εστιάζοντας τόσο στην μέγιστη όσο και στην μέση ταχύτητα των μορίων. Εξετάζονται τρεις διακριτές περιοχές τιμών ηλεκτρικού πεδίου: χαμηλή έως μέτρια (0.0 έως 1.85 V/m), υψηλή (1.90 έως 1.95 V/m) και υψηλότερη (2.0 έως 2.9 V/m). Οι ακόλουθες ενότητες περιγράφουν λεπτομερώς τις παρατηρούμενες τάσεις για κάθε εύρος. Αρχικά όμως ας δείξουμε στο Σχ.4.14 το συνολικό προφίλ για μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα.



Σχήμα 4.14. Προφίλ ταχύτητας για $E = 0.000$ έως 2.900 V/nm .



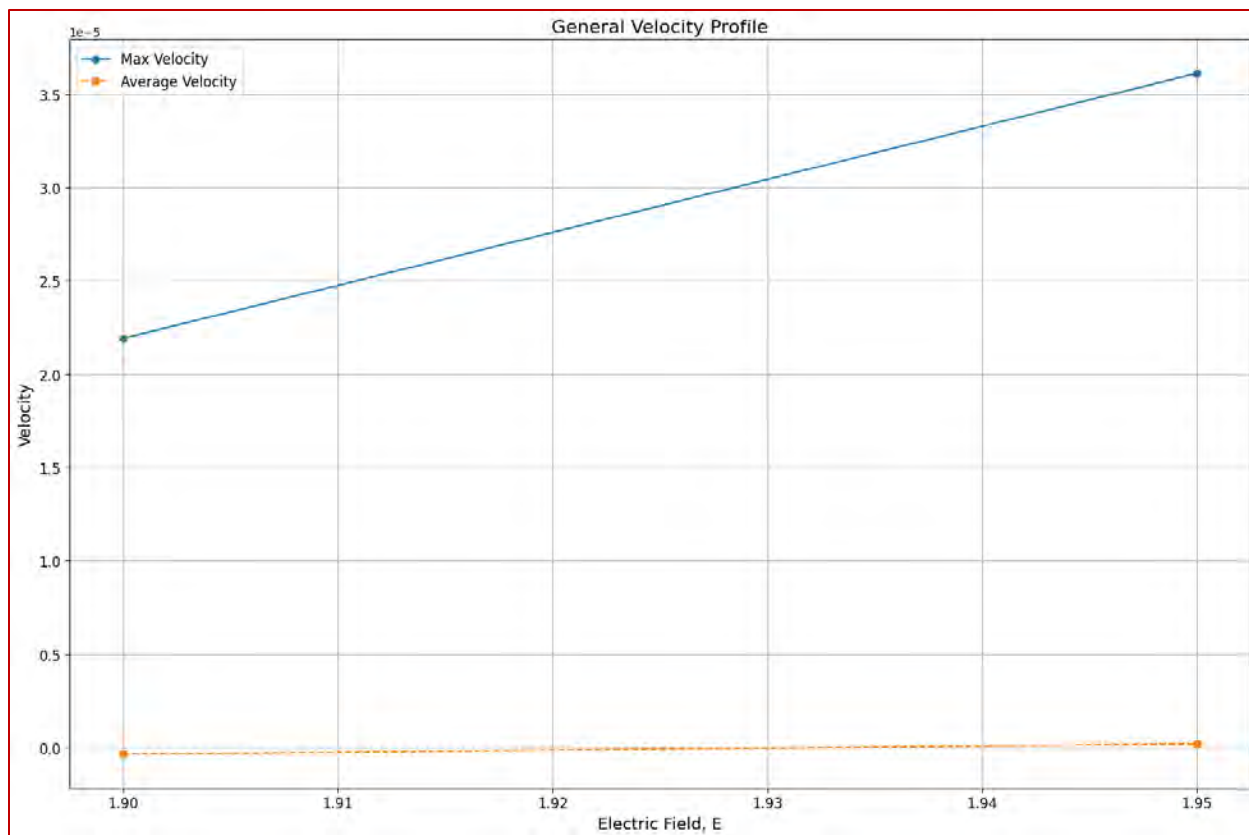
Σχήμα 4.15. Προφίλ ταχύτητας από $E = 0.0$ έως $E = 1.85 \text{ V/nm}$.

Το Σχ. 4.15 απεικονίζει το γενικό προφίλ ταχύτητας των μορίων του νερού που υποβάλλονται σε ηλεκτρικά πεδία που κυμαίνονται από 0.0 έως 1.85 V/m . Σε αυτό το εύρος, τόσο οι μέγιστες όσο και οι μέσες ταχύτητες παρουσιάζουν σαφή πτωτική τάση καθώς αυξάνεται το ηλεκτρικό

πεδίο. Αρχικά, σε μηδενικό ηλεκτρικό πεδίο (0.0 V/m), η μέγιστη ταχύτητα είναι περίπου $25 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ και η μέση ταχύτητα είναι περίπου $10 \times 10^{-4} \text{ m/s}$. Καθώς το ηλεκτρικό πεδίο αυξάνεται σταδιακά ($0.001, 0.01, 0.1, 0.5 \text{ V/m}$), παρατηρείται αξιοσημείωτη μείωση και στις δύο ταχύτητες. Σε ηλεκτρικό πεδίο 0.5 V/m , η μέγιστη ταχύτητα μειώνεται σημαντικά σε περίπου $10 \times 10^{-4} \text{ m/s}$, ενώ η μέση ταχύτητα μειώνεται σε περίπου $5 \times 10^{-4} \text{ m/s}$. Αυτή η πτωτική τάση συνεχίζεται μέχρι τα 1.85 V/m , όπου η μέγιστη ταχύτητα σταθεροποιείται γύρω στις $3 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ και η μέση ταχύτητα φτάνει περίπου τις $2 \times 10^{-4} \text{ m/s}$. Αυτό υποδηλώνει ότι η αύξηση του ηλεκτρικού πεδίου οδηγεί σε αυξημένη αντίσταση κατά της μοριακής κίνησης, με αποτέλεσμα την μείωση των ταχυτήτων ([14][46][47]).

Σε χαμηλές εντάσεις ηλεκτρικού πεδίου, συγκεκριμένα από 0.0 έως 1.85 V/nm , τα μόρια του νερού παρουσιάζουν ένα καλά καθορισμένο προφίλ στρωτής ροής. Σε αυτό το καθεστώς, η κατανομή της ταχύτητας κατά μήκος του νανοαγωγού ακολουθεί παραβολικό σχήμα, με την μέγιστη ταχύτητα να εμφανίζεται κοντά στο κέντρο και να μειώνεται ομαλά προς τα τοιχώματα. Αυτή η συμπεριφορά είναι ενδεικτική της στρωτής ροής, όπου τα στρώματα του ρευστού κινούνται παράλληλα χωρίς ανάμιξη. Οι προσομοιώσεις δείχνουν ότι τόσο η μέγιστη όσο και η μέση ταχύτητα μειώνονται σταθερά καθώς η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου αυξάνεται σε αυτό το εύρος. Αρχικά, σε μηδενικό ηλεκτρικό πεδίο, η μέγιστη ταχύτητα είναι σχετικά υψηλή και η μέση ταχύτητα είναι σημαντική. Ωστόσο, καθώς η ένταση του πεδίου φτάνει τα 1.85 V/nm , παρατηρείται μείωση αυτών των ταχυτήτων. Η μείωση αυτή οφείλεται στην αυξημένη αντίσταση που συναντούν τα μόρια του νερού καθώς το ηλεκτρικό πεδίο ασκεί μια δύναμη που διαταράσσει την ομαλή κίνησή τους.

Τα ευρήματα αυτά ευθυγραμμίζονται με τις παρατηρήσεις του Garg σχετικά με την ενισχυμένη δυναμική ροή σε νανοαγωγούς άνθρακα, όπου τα χαμηλά ηλεκτρικά πεδία διατηρούν ομαλά προφίλ ροής (Garg, [17]).

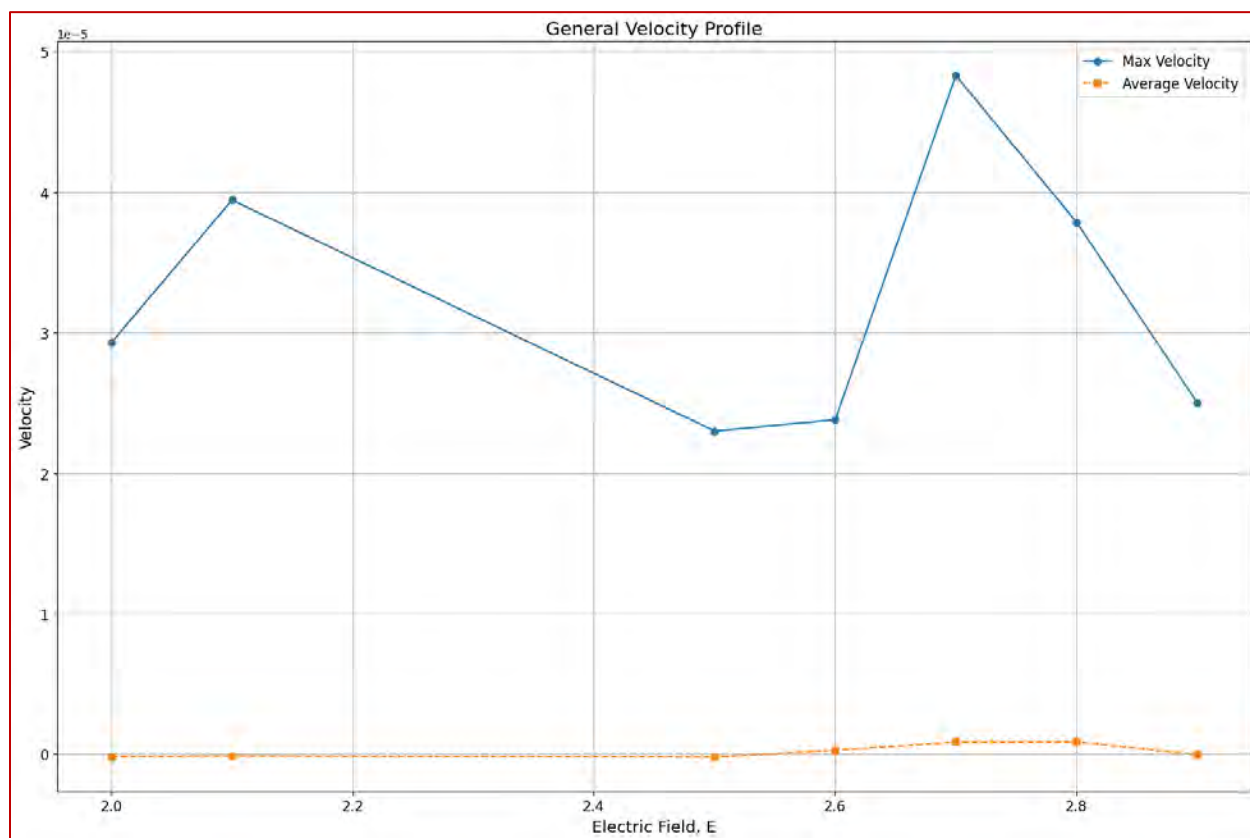


Σχήμα 4.16. Προφίλ ταχύτητας από $E = 1.900$ έως $E = 1.950$ V/nm .

Το Σχ.4.16 μεγεθύνει τα προφίλ ταχύτητας για ηλεκτρικά πεδία μεταξύ 1.90 και 1.95 V/m. Εδώ, τα δεδομένα παρουσιάζουν διαφορετική τάση σε σύγκριση με το χαμηλότερο εύρος. Η μέγιστη ταχύτητα ξεκινά από περίπου 2.0×10^{-5} m/s για ηλεκτρικό πεδίο 1.90 V/m και αυξάνεται γραμμικά σε περίπου 3.5×10^{-5} m/s στα 1.95 V/m. Αυτό υπογραμμίζει μια μικρή αύξηση της μέγιστης ταχύτητας καθώς το ηλεκτρικό πεδίο αυξάνεται σε αυτό το στενό εύρος. Ωστόσο, η μέση ταχύτητα παραμένει σχεδόν σταθερή, παρουσιάζοντας αμελητέα μεταβολή και παραμένοντας κοντά στο μηδέν. Αυτή η σταθερότητα της μέσης ταχύτητας σε συνδυασμό με την ελαφρά αύξηση της μέγιστης ταχύτητας υποδηλώνει ότι ενώ ορισμένα μόρια αποκτούν αυξημένη κινητικότητα υπό ελαφρώς ισχυρότερο πεδίο, η συνολική μέση κίνηση των μορίων παραμένει σε μεγάλο βαθμό ανεπηρέαστη.

Καθώς η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου αυξάνεται ελαφρώς πέρα από τα 1.85 V/nm, φθάνοντας σε τιμές μεταξύ 1.90 και 1.95 V/nm, η συμπεριφορά της ροής αλλάζει καθώς τα σωματίδια τείνουν να ακινητοποιηθούν. Η μετάβαση αυτή χαρακτηρίζεται από ανωμαλίες και διακυμάνσεις στα προφίλ ταχύτητας, που χαρακτηρίζουν την έναρξη της αστάθειας της ροής. Σε αυτό το εύρος, οι μέγιστες ταχύτητες αρχίζουν να παρουσιάζουν μικρές αλλά σημαντικές αυξήσεις, γεγονός που δείχνει ότι ορισμένα μόρια φθάνουν σε υψηλότερες ταχύτητες λόγω των ασταθειών που εισάγει το ηλεκτρικό πεδίο. Ωστόσο, η μέση ταχύτητα παραμένει σχετικά σταθερή, κοντά στο μηδέν, παρά τις διακυμάνσεις αυτές. Αυτή η σταθερότητα της μέσης ταχύτητας υποδεικνύει ότι ενώ μεμονωμένα μόρια μπορεί να παρουσιάζουν αυξημένες ταχύτητες, η συνολική κίνηση μάζας του ρευστού παραμένει ισορροπημένη, με τις αυξημένες μοριακές συγκρούσεις και την ανάμιξη να αντισταθμίζουν τις τοπικές αιχμές ταχύτητας.

Ομοίως, η μελέτη του Garg παρουσιάζει την εμφάνιση πιο σύνθετων συμπεριφορών ροής καθώς αυξάνεται η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου. Σε υψηλότερες εντάσεις πεδίου, η ευθυγράμμιση και ο προσανατολισμός των μορίων νερού εντός των νανοαγωγών διαταράσσεται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ανομοιόμορφα μοτίβα ροής, που διαφέρουν από τα ομαλά, παραβολικά προφίλ που παρατηρούνται σε χαμηλότερα ηλεκτρικά πεδία. Το ισχυρότερο πεδίο φαίνεται να προκαλεί αντίθετες μοριακές κινήσεις, επηρεάζοντας την δυναμική της ροής χωρίς να προκαλεί τύρβη καθώς σε αυτές τις συνθήκες ο αριθμός Reynolds της ροής είναι κοντά (ή μικρότερος) του 1.



Σχήμα 4.17. Προφίλ ταχύτητας από $E = 2.000$ έως $E = 2.900$ V/nm .

Το Σχ. 4.17, το οποίο αντιπροσωπεύει το υψηλότερο εύρος ηλεκτρικού πεδίου από 2.0 έως 2.9 V/m, η μέγιστη ταχύτητα παρουσιάζει σημαντικές διακυμάνσεις. Στα 2.0 V/m, η μέγιστη ταχύτητα είναι περίπου 3.0×10^{-5} m/s, η οποία αυξάνεται απότομα σε περίπου 4.0×10^{-5} m/s στα 2.1 V/m. Αφού φθάσει σε αυτό το μέγιστο, μειώνεται σε περίπου 2.5×10^{-5} m/s στα 2.5 V/m. Στη συνέχεια, η ταχύτητα παρουσιάζει μια αξιοσημείωτη κορυφή, φθάνοντας περίπου τις 5.0×10^{-5} m/s στα 2.7 V/m, πριν πέσει και πάλι σε περίπου 2.5×10^{-5} m/s στα 2.9 V/m. Αυτή η μεταβαλλόμενη συμπεριφορά της μέγιστης ταχύτητας υποδεικνύει ότι σε υψηλότερα ηλεκτρικά πεδία, η απόκριση των μορίων του νερού γίνεται πιο πολύπλοκη, πιθανότατα λόγω μη γραμμικών αλληλεπιδράσεων και επαναπροσανατολισμού των διπόλων υπό ισχυρές ηλεκτρικές δυνάμεις. Από την άλλη πλευρά, η μέση ταχύτητα παραμένει σχετικά σταθερή και κοντά στο μηδέν σε όλο αυτό το εύρος, παρόμοια με τις παρατηρήσεις στο μέτριο εύρος.

Έτσι, σε υψηλότερες εντάσεις ηλεκτρικού πεδίου, από 2.0 έως 2.9 V/nm, τα προφίλ ταχύτητας

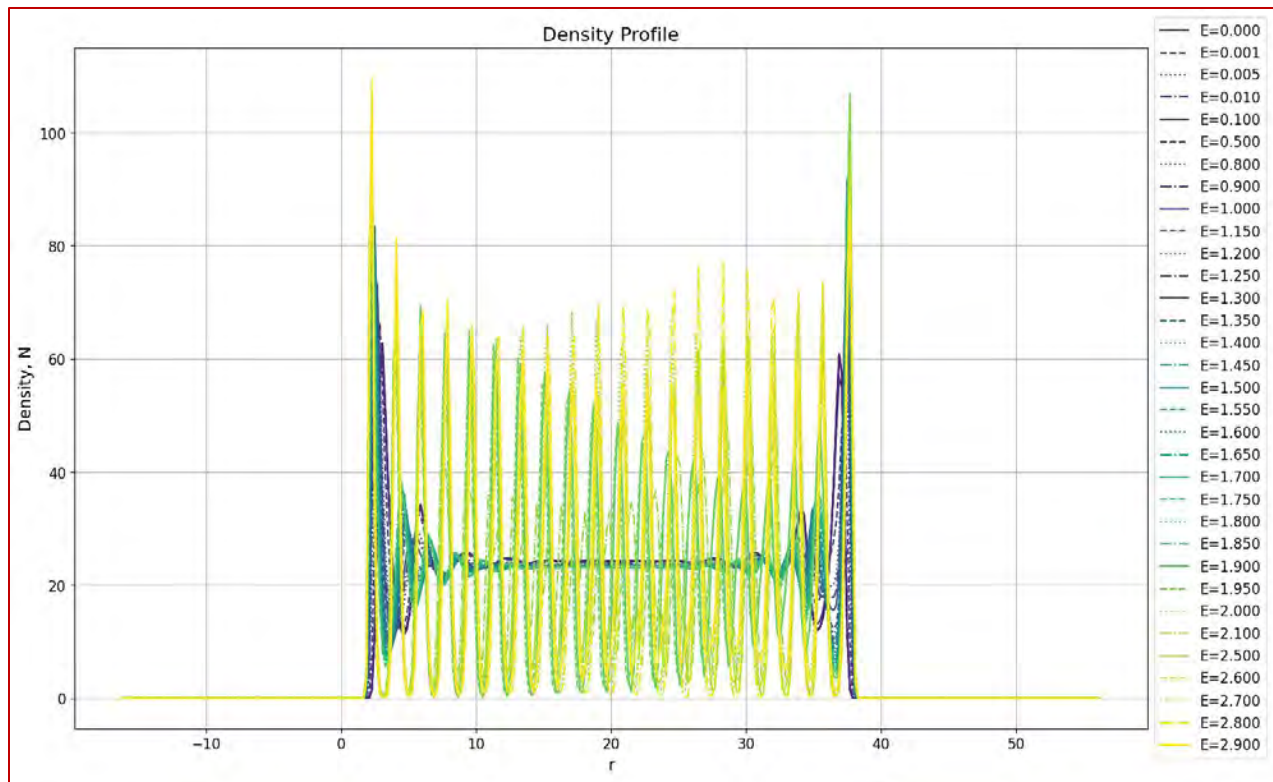
γίνονται εξαιρετικά ακανόνιστα, παρουσιάζοντας σημαντικές ανωμαλίες και ταλαντώσεις υψηλής συχνότητας οι οποίες πιθανώς προκύπτουν από την ευθυγράμμιση και τον επαναπροσανατολισμό των μορίων του νερού ως απόκριση στο ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο. Σε υψηλότερες εντάσεις πεδίου, τα μόρια του νερού τείνουν να ευθυγραμμίζονται με τη διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου, οδηγώντας σε πολύπλοκα και ανομοιόμορφα μοτίβα ροής. Οι μέγιστες τιμές ταχύτητας κυμαίνονται δραματικά σε αυτό το εύρος, αντανakλώντας τις ισχυρές ηλεκτροϋδροδυναμικές δυνάμεις που δρουν στα μόρια του νερού, προκαλώντας ταχείες αλλαγές στους προσανατολισμούς και τις ταχύτητές τους. Παρά τις διακυμάνσεις αυτές, η μέση ταχύτητα παραμένει σταθερή κοντά στο μηδέν, παρόμοια με την περιοχή του μέτριου ηλεκτρικού πεδίου. Αυτή η συνέπεια δείχνει ότι, ενώ οι τοπικές ταχύτητες μεταβάλλονται σημαντικά λόγω του μοριακού αναπροσανατολισμού, η συνολική ροή παραμένει ισορροπημένη, με τις αντίθετες μοριακές κινήσεις να εξισώνονται κατά μέσο όρο. Οι ταλαντώσεις υψηλής συχνότητας και οι ανωμαλίες στα προφίλ ταχύτητας αντανakλούν την επίδραση των ηλεκτροϋδροδυναμικών αλληλεπιδράσεων σε ισχυρά ηλεκτρικά πεδία, όπου η μοριακή ευθυγράμμιση και ο αναπροσανατολισμός των διπόλων παίζουν κυρίαρχο ρόλο στη δυναμική του ρευστού εντός του νανοαγωγού.

4.4 Προφίλ πυκνότητας

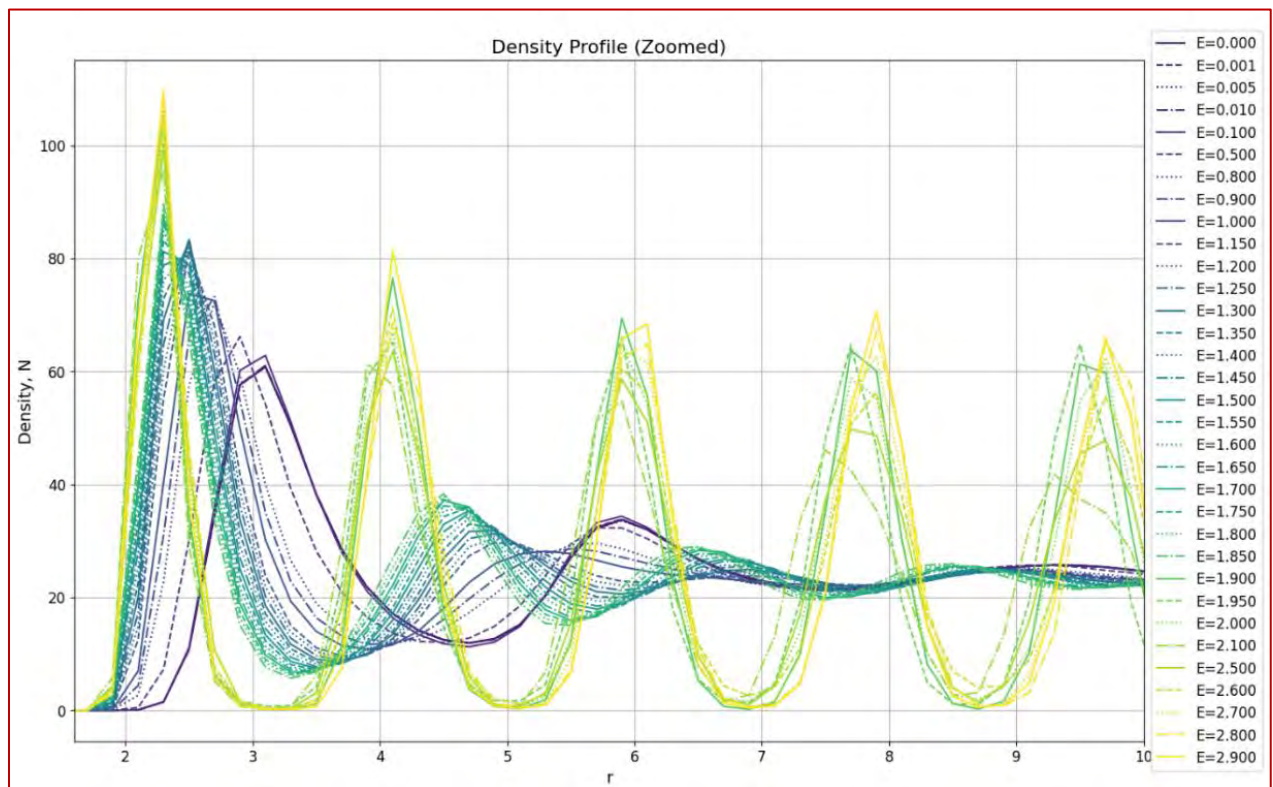
Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζεται η ανάλυση των προφίλ πυκνότητας για την κατανόηση της χωρικής κατανομής των μορίων του νερού υπό μεταβαλλόμενες συνθήκες εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Τα προφίλ πυκνότητας δημιουργήθηκαν διαιρώντας το πλαίσιο προσομοίωσης σε μικρά ογκομετρικά κουτιά (bins) και υπολογίζοντας τον αριθμό των ατόμων εντός κάθε κουτιού. Η μέθοδος αυτή επιτρέπει έτσι την απεικόνιση του χωρικού διαχωρισμού και της κατανομής των μορίων, αναδεικνύοντας τις κλίσεις συγκέντρωσης και τις περιοχές μεταβαλλόμενης πυκνότητας.

Εξετάζοντας αυτά τα προφίλ, λαμβάνονται πληροφορίες σχετικά με την μοριακή διάταξη και τον τρόπο με τον οποίο το ηλεκτρικό πεδίο επηρεάζει τις διαδικασίες προσρόφησης. Θα παρουσιαστούν οχτώ γραφήματα για την απεικόνιση των προφίλ πυκνότητας για διαφορετικές τιμές ηλεκτρικού πεδίου, μαζί με τα μεγεθυμένα γραφήματά τους για λεπτομερή ανάλυση. Αυτή η ολοκληρωμένη αξιολόγηση θα ρίξει φως στην μοριακή συμπεριφορά και τα μοτίβα κατανομής εντός του πλαισίου προσομοίωσης.

Η μελέτη ξεκινά με δύο διάγραμμα (Σχ.4.18 και Σχ. 4.19) τα οποία περιέχουν όλες τις τιμές του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου.

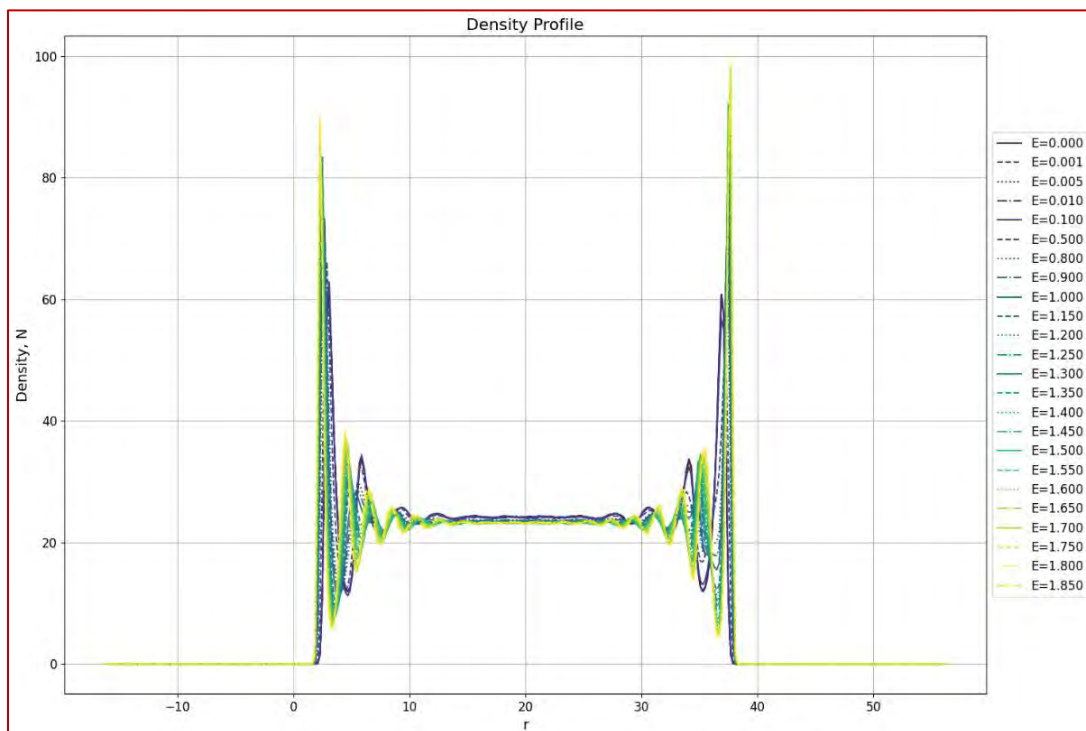


Σχήμα 4.18 Προφίλ πυκνότητας για όλες τις τιμές του ηλεκτρικού πεδίου.

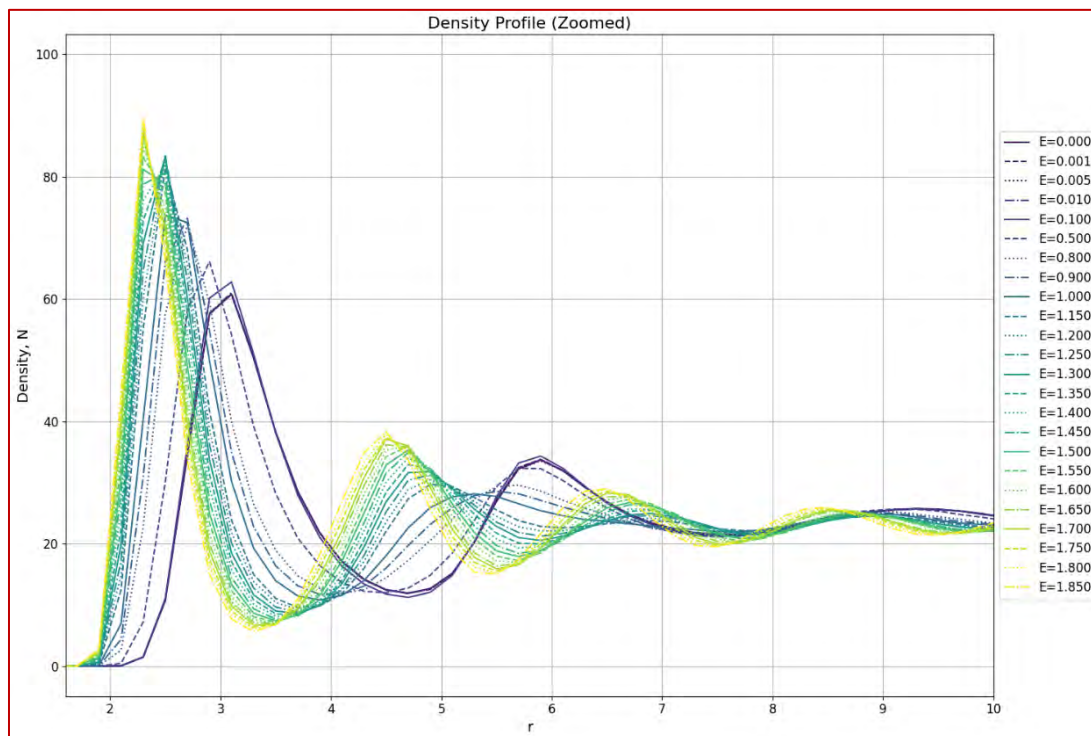


Σχήμα 4.19 Μεγέθυνση των προφίλ πυκνότητας για όλες τις τιμές του ηλεκτρικού πεδίου.

Τα γραφήματα που θα παρουσιαστούν στην συνέχεια θα είναι για επιμέρους τμήματα τιμών του ηλεκτρικού πεδίου ακολουθούμενα από τις απαραίτητες αναλύσεις.



Σχήμα 4.20 Προφίλ πυκνότητας για τις $E = 0.000$ έως $E = 1.850$ V/nm.



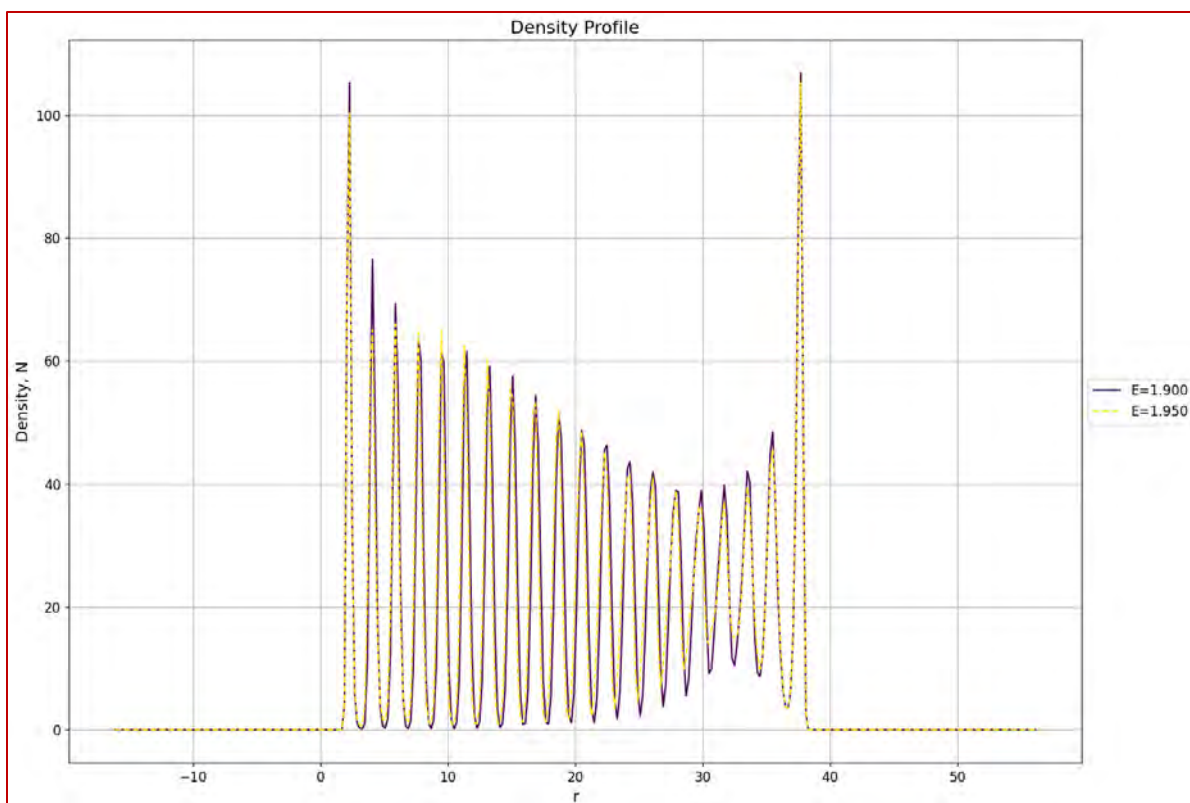
Σχήμα 4.21. Προφίλ πυκνότητας για τις $E = 0.000$ έως $E = 1.850$ V/nm (μεγέθυνση).

Τα Σχ. 4.20 και 4.21 απεικονίζουν τα προφίλ πυκνότητας των μορίων του νερού σε ένα εύρος εντάσεων ηλεκτρικού πεδίου. Σε μηδενικό ηλεκτρικό πεδίο ($E = 0.000 \text{ V/nm}$), το προφίλ πυκνότητας αποκαλύπτει μια σχετικά ομοιόμορφη κατανομή των μορίων νερού στην κεντρική περιοχή του νανοαγωγού, ενδεικτική της ροής σταθερής κατάστασης που οδηγείται από την θερμική κίνηση. Σημαντικές κορυφές παρατηρούνται στα άκρα του νανοαγωγού λόγω των αλληλεπιδράσεων van der Waals μεταξύ των μορίων νερού και των τοιχωμάτων, που προκαλούν συσσώρευση κοντά στα τοιχώματα και σχηματίζουν διακριτές κορυφές πυκνότητας. Αυτή η συμπεριφορά είναι σύμφωνη με τα ευρήματα των Y.Liu κ.ά. [29] στην μελέτη τους σχετικά με τη θερμική κίνηση των ρευστών μέσα σε νανοαγωγούς, όπου παρατηρήθηκε ομοιόμορφη κατανομή σε μηδενική ένταση πεδίου λόγω θερμικής ισορροπίας.

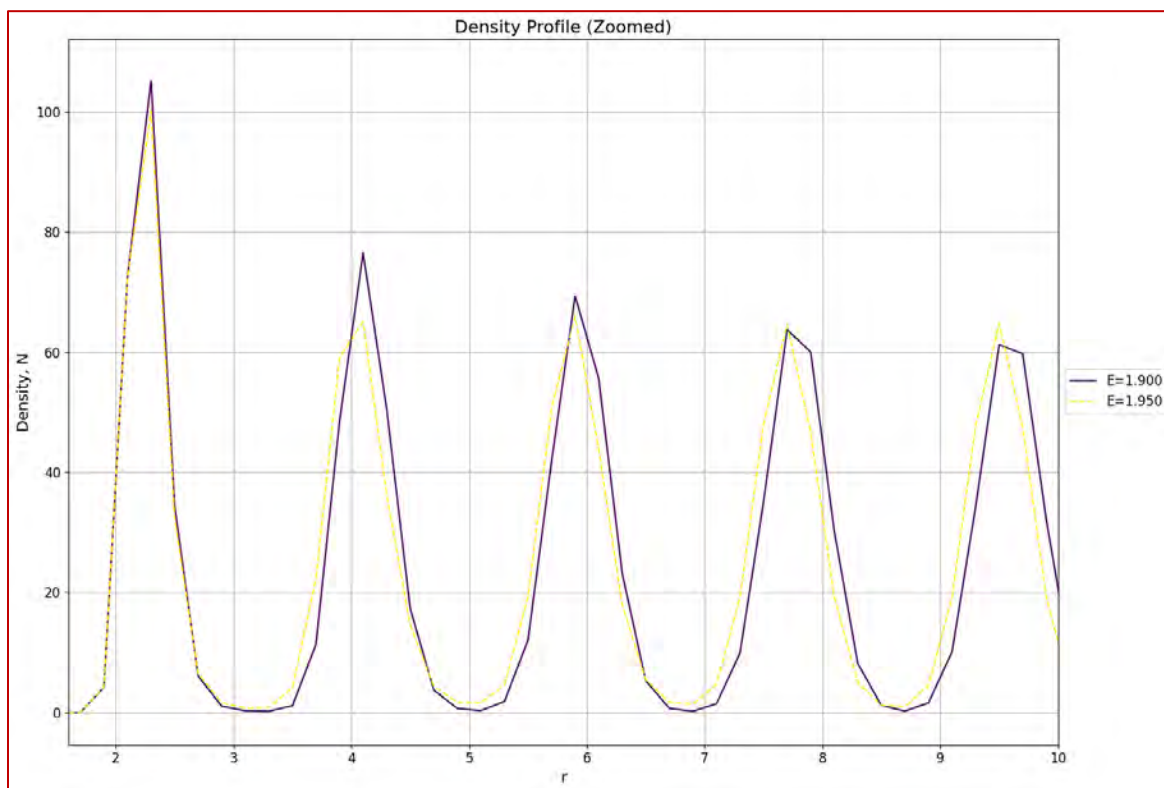
Αρχικά, σε χαμηλότερα ηλεκτρικά πεδία ($E = 0.001 \text{ έως } 0.500 \text{ V/nm}$), τα προφίλ πυκνότητας παρουσιάζουν ταλαντωτική συμπεριφορά, με απότομες κορυφές κοντά στα τοιχώματα του αλουμινίου και κοιλίες προς το κέντρο. Η προβολή (μεγέθυνση) του Σχ. 4.21 αποκαλύπτει σαφείς κορυφές πυκνότητας, δείχνοντας έτσι σαφώς καθορισμένα στρώματα μορίων νερού κοντά στα τοιχώματα. Η επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου είναι εμφανής, καθώς οι κορυφές αυτές γίνονται πιο έντονες με την αύξηση της έντασης του πεδίου, γεγονός που δείχνει στενότερο περιορισμό και ευθυγράμμιση των μορίων. Παρόμοια ταλαντωτικά μοτίβα έχουν αναφερθεί από τους Chen και Li [10], οι οποίοι παρατήρησαν την επαγόμενη από το πεδίο μοριακή δόμηση στη μελέτη τους για νερό περιορισμένο σε νανοαγωγούς άνθρακα.

Για ενδιάμεσες τιμές ηλεκτρικών πεδίων ($E = 0.80 \text{ έως } 1.30 \text{ V/nm}$), τα προφίλ πυκνότητας παρουσιάζουν παρόμοια μοτίβα ταλάντωσης με έντονες κορυφές κοντά στα τοιχώματα, ενώ η πυκνότητα της κεντρικής περιοχής ισοπεδώνεται, σημειώνοντας την μετάβαση στην μοριακή δόμηση. Στο Σχ. 4.21 απεικονίζεται μια μεταβατική φάση όπου οι κορυφές πυκνότητας αρχίζουν να παρουσιάζουν μεγαλύτερη πολυπλοκότητα. Τα υψηλότερα πεδία σε αυτήν την περιοχή διαταράσσουν μέρος της προηγούμενης τάξης, οδηγώντας σε πιο διαφοροποιημένα μοτίβα διαστρωμάτωσης. Αυτό υποδηλώνει ότι τα μόρια του νερού υφίστανται αναδιοργάνωση, εξισορροπώντας μεταξύ της επιρροής του ηλεκτρικού πεδίου και των εγγενών μοριακών αλληλεπιδράσεων. Τα ευρήματα αυτά απηχούν εκείνα των Sergio κ.ά. [14] όπως επίσης και των Firouznia [15], οι οποίοι κατέγραψαν παρόμοιες μεταβάσεις στην διάρθρωση του ρευστού σε ενδιάμεσα ηλεκτρικά πεδία κατά την διερεύνηση των ηλεκτροϋδροδυναμικών επιδράσεων σε νανοπεριορισμένα ρευστά.

Σε υψηλότερες εντάσεις ηλεκτρικού πεδίου ($E = 1.55 \text{ έως } 1.85 \text{ V/nm}$), τα προφίλ πυκνότητας παρουσιάζουν ακόμη πιο ευδιάκριτες ταλαντώσεις με εξαιρετικά απότομες κορυφές. Το ίδιο Σχήμα αναδεικνύει τις ακραίες κορυφές πυκνότητας κοντά στα τοιχώματα, με τα μόρια νερού να περιορίζονται σχεδόν εξ' ολοκλήρου σε αυτές τις περιοχές, σχηματίζοντας εξαιρετικά διατεταγμένα στρώματα. Η πυκνότητα της κεντρικής περιοχής είναι ελάχιστη, δείχνοντας με αυτόν τον τρόπο την κυριαρχία του ηλεκτρικού πεδίου στην δόμηση των μορίων του νερού. Τα μόρια είναι εξαιρετικά πολωμένα και ευθυγραμμισμένα, με αποτέλεσμα την ελάχιστη παρουσία τους στην κεντρική περιοχή.

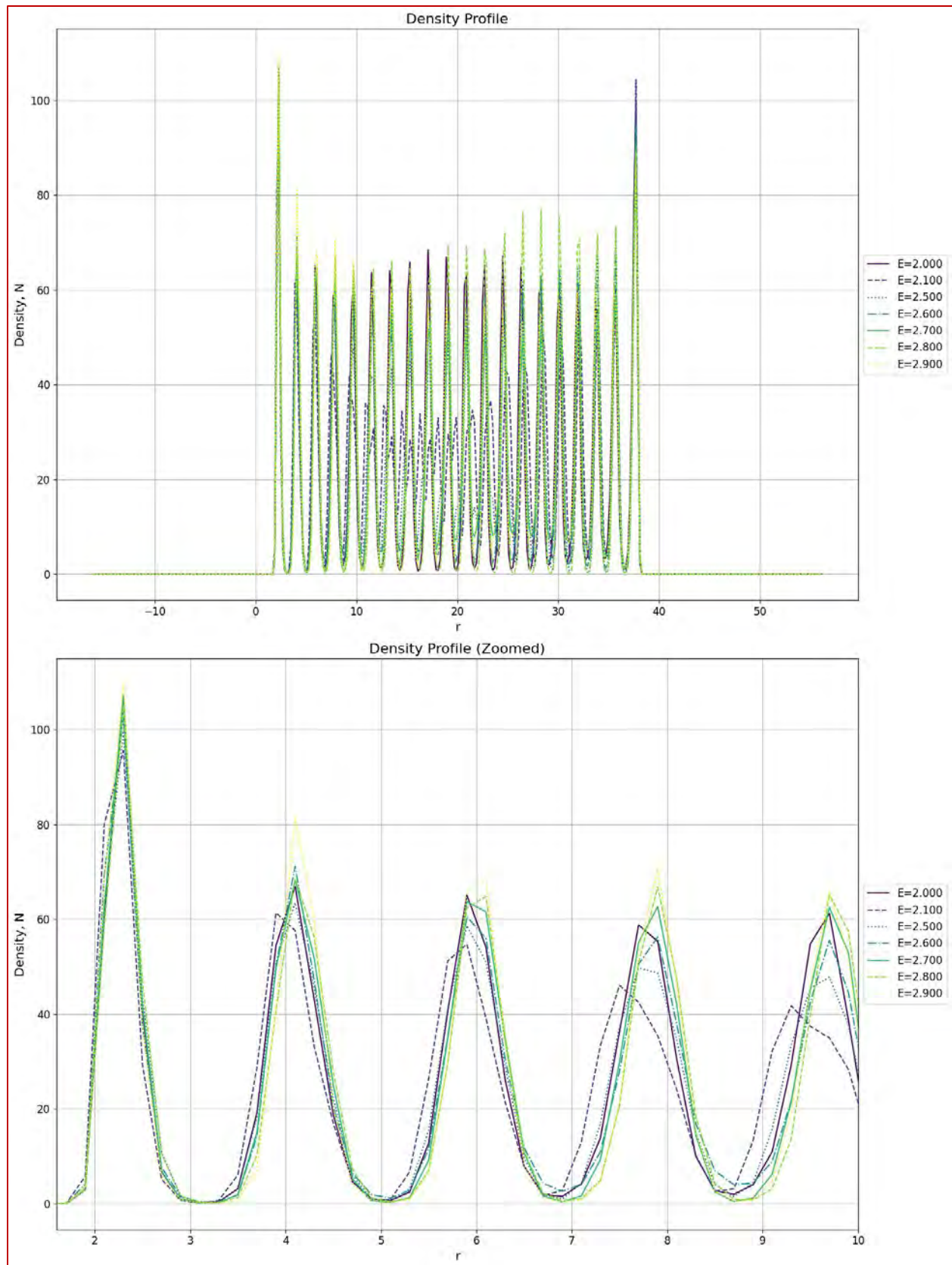


Σχήμα 4.22. Προφίλ πυκνότητας για τις $E = 1.900$ και $E = 1.950$ V/nm.



Σχήμα 4.23. Προφίλ πυκνότητας για τις $E = 1.900$ έως $E = 1.950$ V/nm (μεγέθυνση).

Καθώς η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου αυξάνεται μέτρια από $E = 1.900$ σε $E = 1.950 \text{ V/nm}$, τα προφίλ πυκνότητας (Σχ. 4.22 και 4.23) παρουσιάζουν πιο εμφανή ταλαντωτικά μοτίβα, τα οποία υποδηλώνουν ενισχυμένη μοριακή ευθυγράμμιση. Οι περιοδικές διακυμάνσεις της πυκνότητας είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης μεταξύ των ηλεκτρικών δυνάμεων και της θερμικής κίνησης των μορίων του νερού. Αυτό είναι ιδιαίτερα ορατό στις εναλλασσόμενες περιοχές υψηλής και χαμηλής πυκνότητας εντός του νανοαγωγού. Κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου, οι κορυφές πυκνότητας κοντά στα τοιχώματα γίνονται πιο ευδιάκριτες, υποδεικνύοντας μια ισχυρότερη ευθυγράμμιση των μορίων του νερού κάτω από την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου. Αντίθετα, η κεντρική περιοχή παρουσιάζει σημαντική μείωση της πυκνότητας, τονίζοντας τον τρόπο με τον οποίο οι ηλεκτρικές δυνάμεις κυριαρχούν ευθυγραμμίζοντας και συγκεντρώνοντας τα μόρια νερού κοντά στα τοιχώματα. Τα ευρήματα αυτά συμφωνούν με τη μελέτη των Hirofumi και Daiguji [13], οι οποίοι παρατήρησαν εντονότερη μοριακή ευθυγράμμιση και περιοδικές διακυμάνσεις της πυκνότητας σε νανορευστά που υπόκεινται σε μέτρια ηλεκτρικά πεδία.



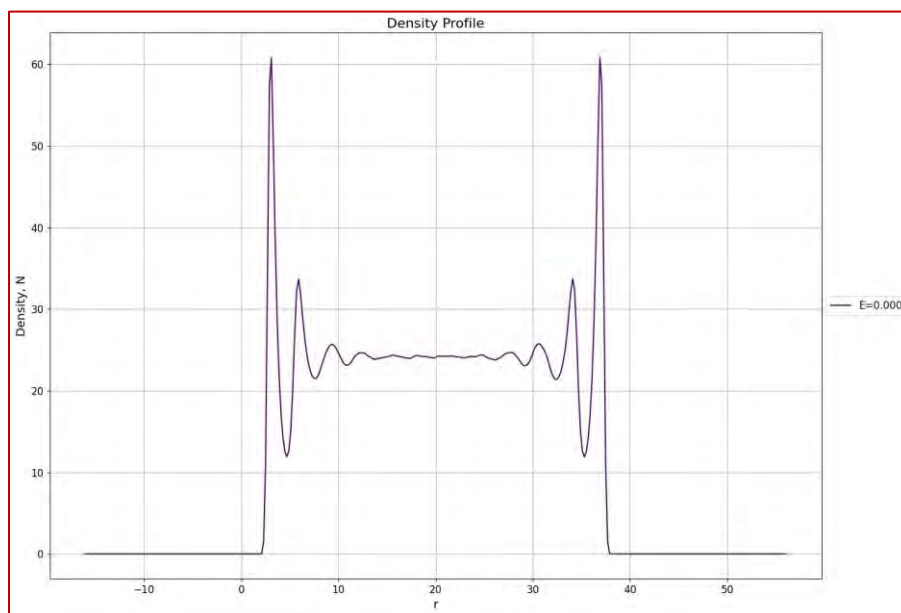
Σχήμα 4.24. Προφίλ πυκνότητας για τις $E = 2.000$ έως $E = 2.900$ V/nm και η αντίστοιχη μεγέθυνση.

Σε υψηλότερες εντάσεις ηλεκτρικού πεδίου, συγκεκριμένα μεταξύ $E = 2.000$ και $E = 2.900$ V/nm (Σχ. 4.24), τα προφίλ πυκνότητας αποκαλύπτουν έντονα ταλαντωτικά μοτίβα, τα οποία χαρακτηρίζονται από πολυάριθμες κορυφές και κοιλάδες σε όλη την έκταση του νανοαγωγού. Αυτή η συμπεριφορά δείχνει ότι τα μόρια του νερού υφίστανται σημαντικές δυνάμεις από το ηλεκτρικό πεδίο με αποτέλεσμα να δημιουργούνται περιοδικές περιοχές υψηλής και χαμηλής πυκνότητας, δηλαδή αντίστοιχη συμπεριφορά με στερεά υλικά. Οι απότομες κορυφές κοντά στις άκρες του νανοαγωγού αναδεικνύουν την ισχυρή ευθυγράμμιση και ομαδοποίηση των μορίων νερού κοντά στα τοιχώματα, η οποία οφείλεται τόσο στο ηλεκτρικό πεδίο όσο και στις αλληλεπιδράσεις με το υλικό του νανοαγωγού. Καθώς αυξάνεται η απόσταση από τα τοιχώματα, η επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου μειώνεται, προκαλώντας μείωση της έντασης των κορυφών και σταδιακή επιστροφή σε πιο ομοιόμορφη πυκνότητα στην κεντρική περιοχή. Ωστόσο, εξακολουθεί να παρατηρείται μια μικρή μείωση της συνολικής πυκνότητας όγκου, καθώς το ηλεκτρικό πεδίο τείνει να έλκει τα μόρια προς τα όρια. Σε κάθε περίπτωση, τονίζεται ότι δεν μεταβάλλεται η μέση πυκνότητα στον αγωγό.

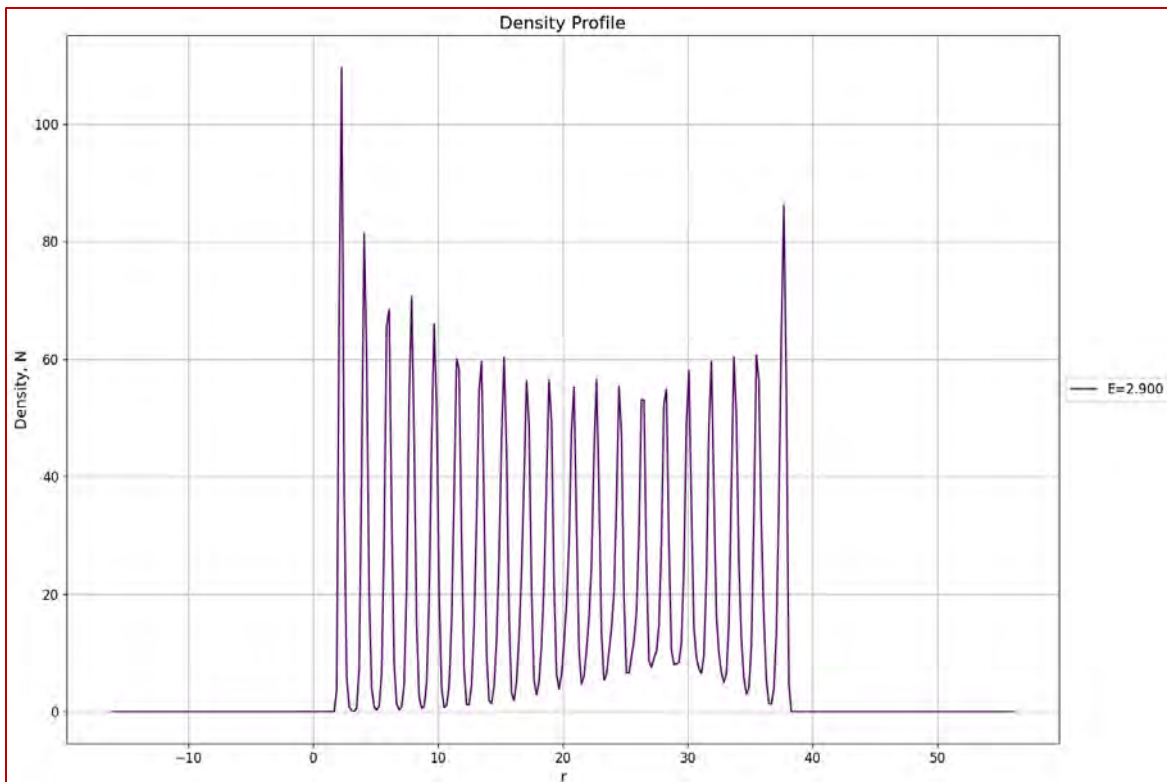
Τα ευρήματα αυτά συμφωνούν με τις μελέτες των Liu κ.ά. [30] και Vanzo κ.ά. [45], οι οποίοι παρατήρησαν ομοίως ισχυρή μοριακή ευθυγράμμιση και ομαδοποίηση του νερού σε υψηλά ηλεκτρικά πεδία εντός νανο-περιορισμένων συστημάτων.

4.5 Σύγκριση Προφίλ για Μηδενικό και Μέγιστο Ηλεκτρικό Πεδίο

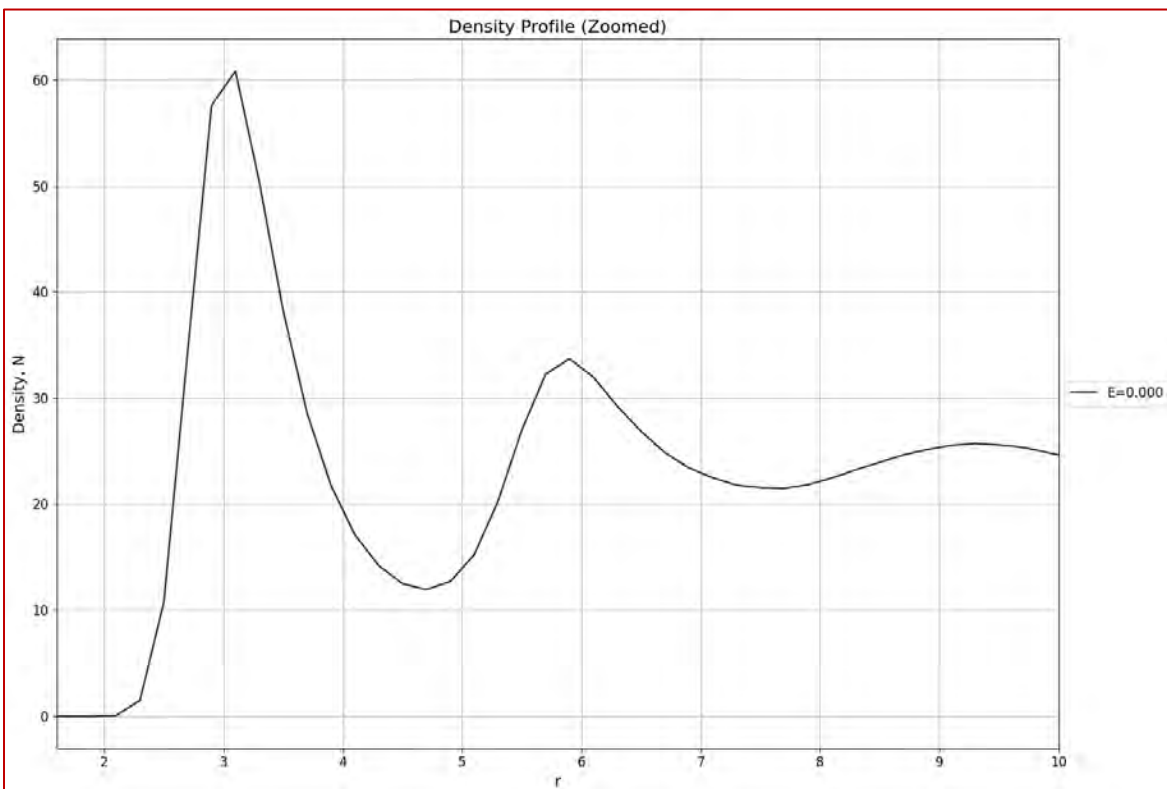
Παρακάτω παρουσιάζονται τέσσερα ξεχωριστά σχήματα. Τα Σχ. 4.25 και 4.27 (σε μεγέθυνση) απεικονίζουν τα προφίλ πυκνότητας χωρίς την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου, ενώ τα Σχ. 4.26 και 4.28 (σε μεγέθυνση) παρουσιάζουν τα προφίλ υπό την επίδραση του μέγιστου ηλεκτρικού πεδίου. Τα σχήματα αυτά παρατίθενται για να τονιστούν οι αντιθέσεις στα προφίλ πυκνότητας ως αποτέλεσμα των διαφορετικών εντάσεων του ηλεκτρικού πεδίου.



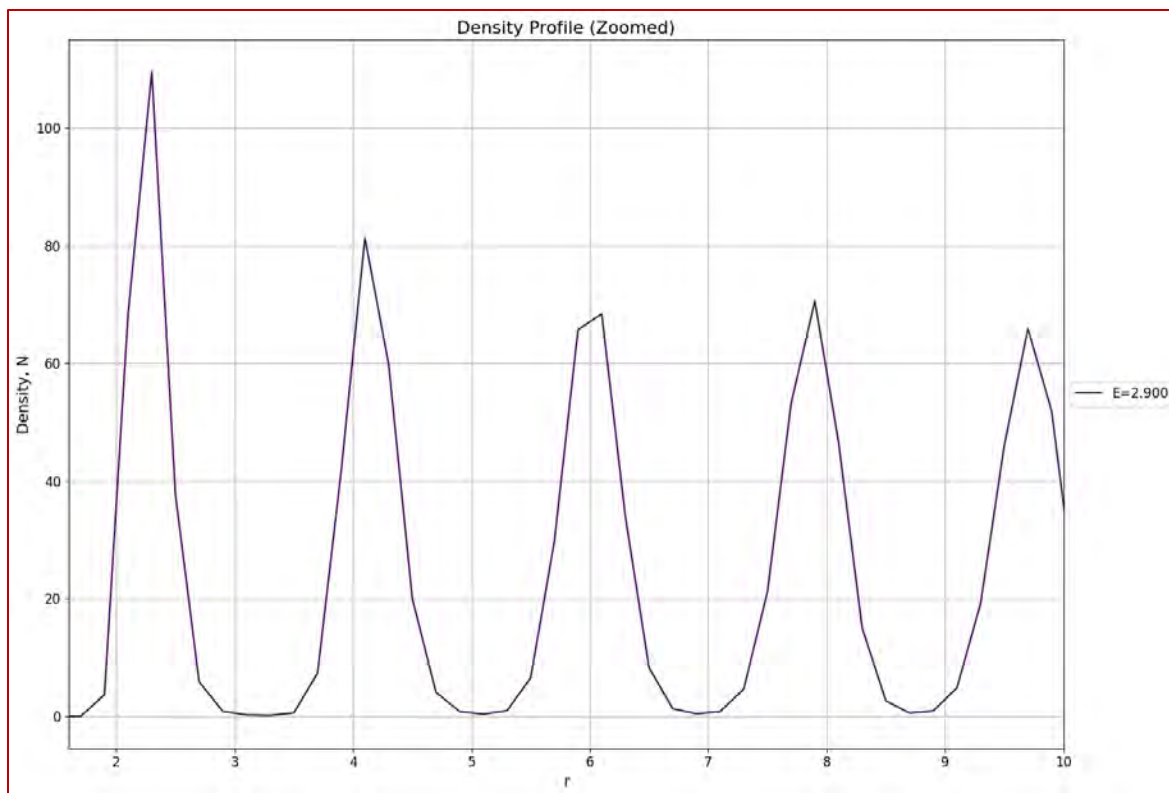
Σχήμα 4.25. Προφίλ πυκνότητας για μηδενικό ηλεκτρικό πεδίο.



Σχήμα 4.26. Προφίλ πυκνότητας για μέγιστη τιμή ηλεκτρικού πεδίου.



Σχήμα 4.27. Προφίλ πυκνότητας για μηδενικό ηλεκτρικό πεδίο (μεγέθυνση).

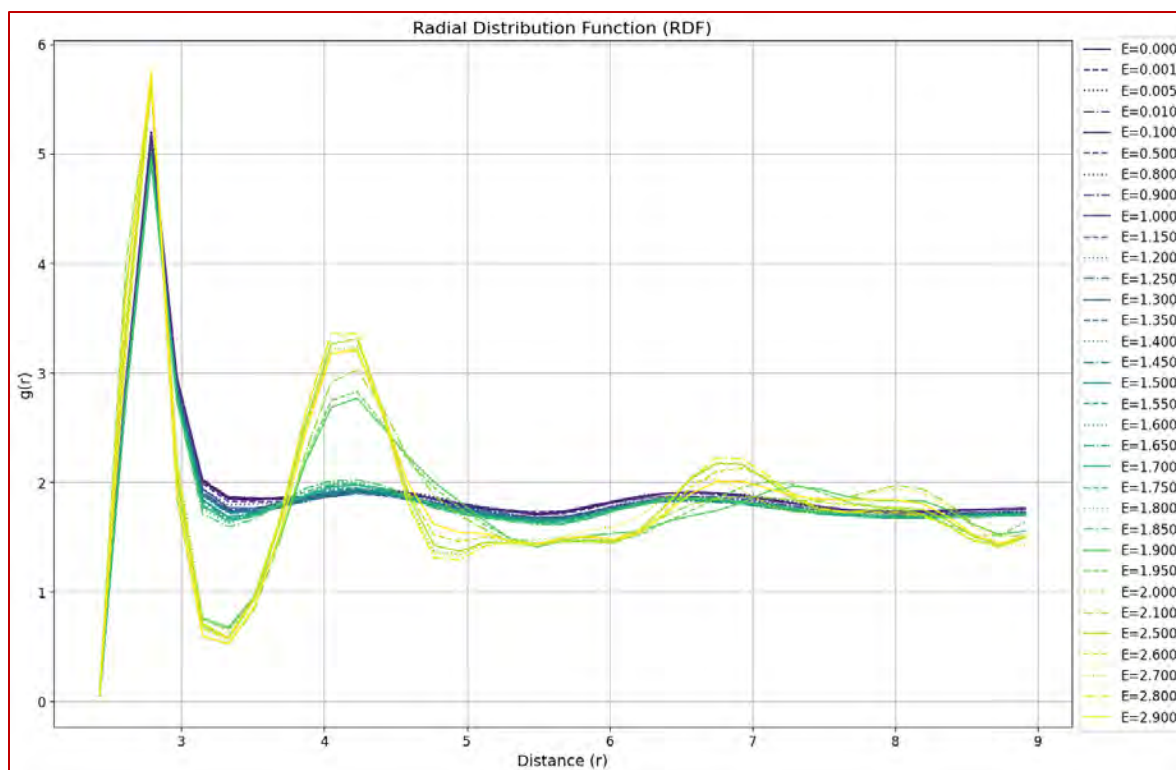


Σχήμα 4.28. Προφίλ πυκνότητας για μέγιστη τιμή ηλεκτρικού πεδίου (μεγέθυνση).

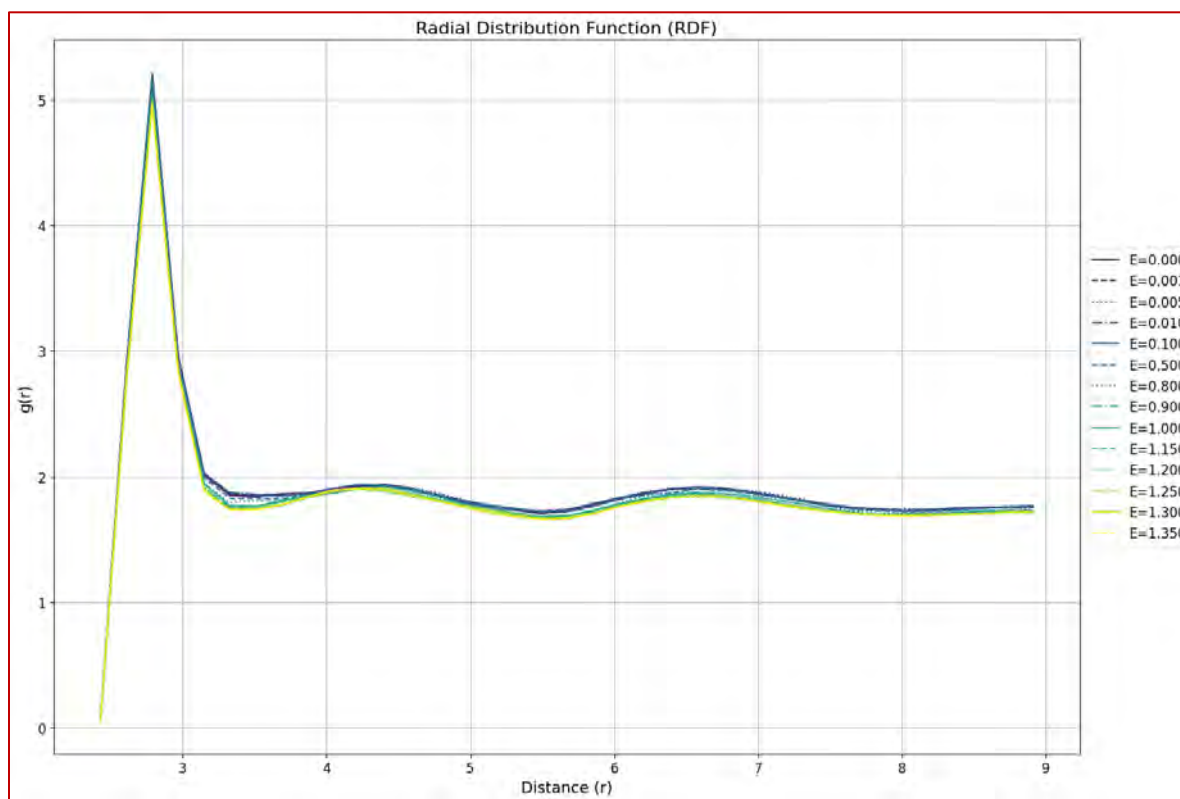
4.6 Συνάρτηση ακτινικής κατανομής (RDF)

Σε αυτή την ενότητα, θα αναλύσουμε την συνάρτηση ακτινικής κατανομής για να διερευνήσουμε την τοπική δομική οργάνωση των μορίων του νερού υπό διάφορες συνθήκες ηλεκτρικού πεδίου. Η RDF, η οποία υπολογίζεται με την συνάρτηση συσχέτισης ζεύγους, παρέχει πληροφορίες σχετικά με την πιθανότητα εύρεσης ζευγών ατόμων σε συγκεκριμένες αποστάσεις σε σχέση με μια τυχαία κατανομή. Οι κορυφές στα διαγράμματα RDF υποδεικνύουν προτιμώμενες ατομικές αποστάσεις και αριθμούς συντονισμού, παρέχοντας λεπτομέρειες σχετικά με την τάξη μικρής εμβέλειας και το τοπικό μοριακό περιβάλλον.

Αυτή η ανάλυση είναι σημαντική για την κατανόηση της δομικής διάταξης και των προτύπων αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων του νερού και των τοιχωμάτων προσομοίωσης, προσφέροντας πληροφορίες για τους μικροσκοπικούς μηχανισμούς που οδηγούν τα φαινόμενα προσρόφησης και συσσωμάτωσης. Θα παρουσιαστούν τέσσερα διαγράμματα RDF, καθένα από τα οποία αντιστοιχεί σε διαφορετική τιμή ηλεκτρικού πεδίου, και θα ακολουθήσει λεπτομερής ανάλυση αυτών των προφίλ.

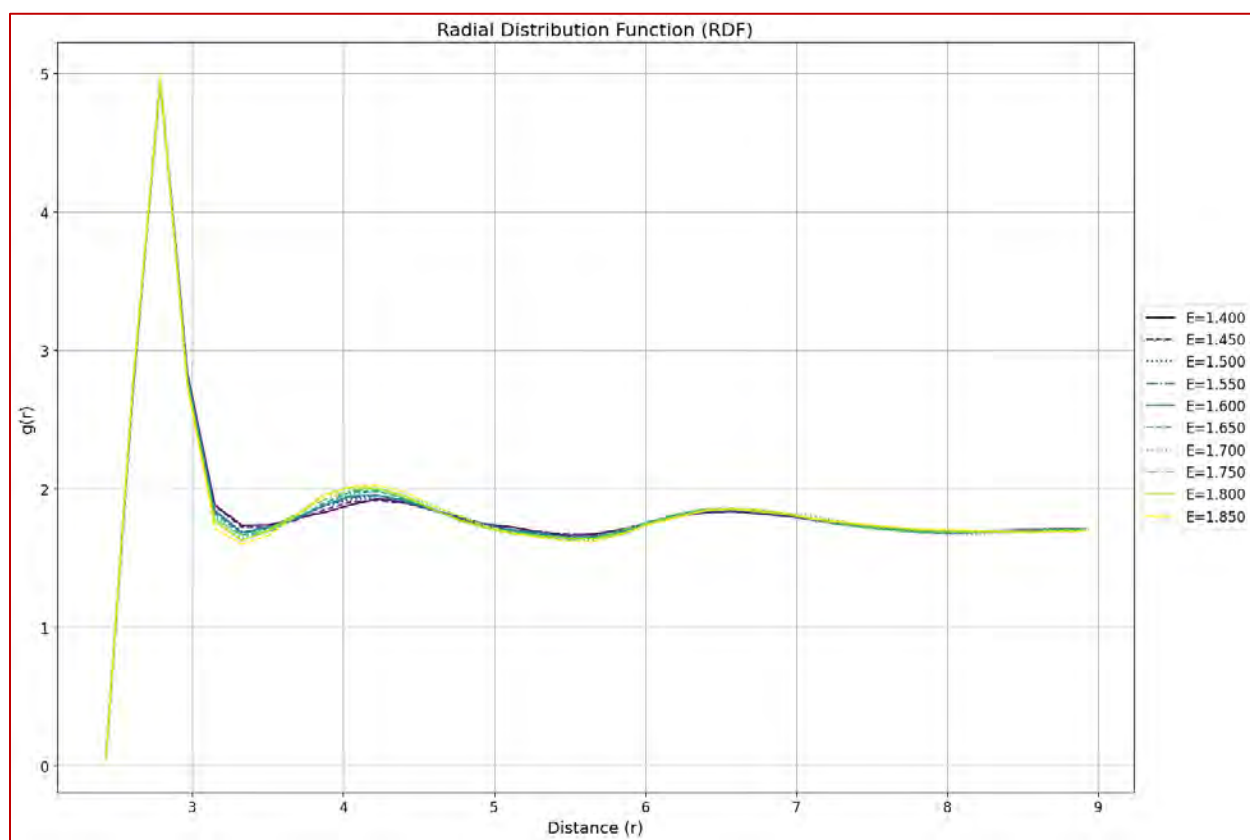


Σχήμα 4.29. Προφίλ RDF για όλες τις τιμές του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου.



Σχήμα 4.30. Προφίλ RDF από $E = 0.000$ έως $E = 1.350$ V/nm.

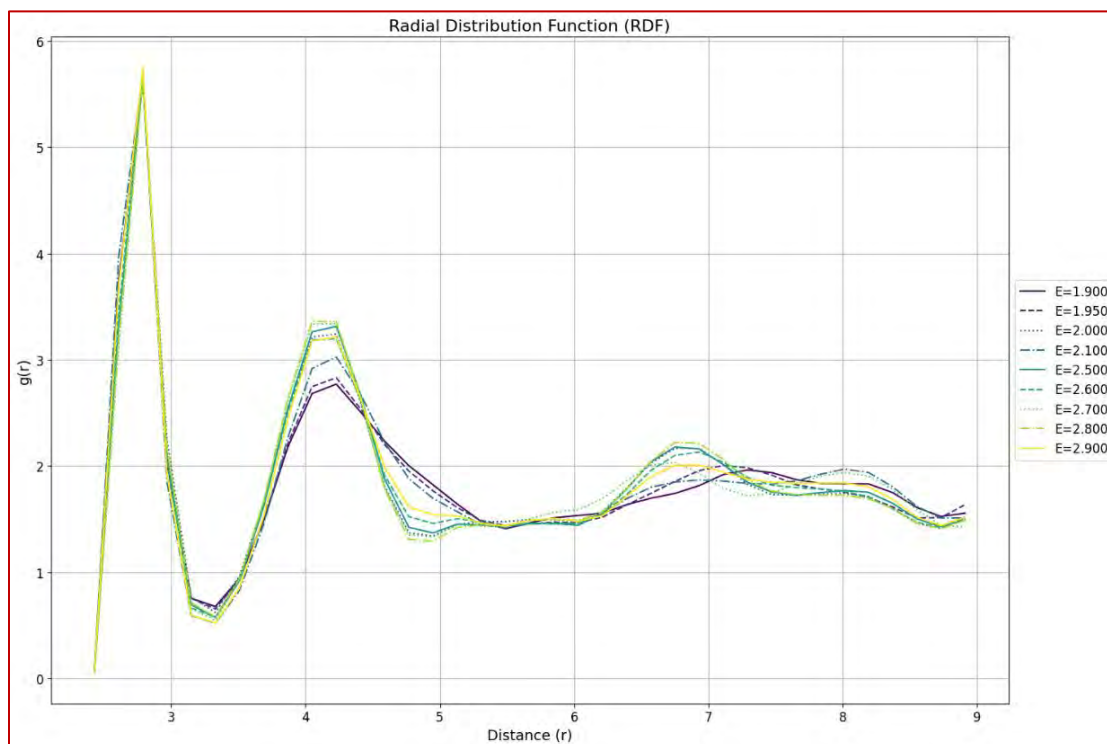
Στο Σχ. 4.30 απεικονίζονται τα προφίλ RDF για τιμές ηλεκτρικού πεδίου που κυμαίνονται από 0.000 έως 1.350 V/nm. Οι βασικές παρατηρήσεις περιλαμβάνουν ότι η πρώτη κορυφή εμφανίζεται γύρω στα 2.7 Å, υποδεικνύοντας την πιο πιθανή απόσταση πλησιέστερου γείτονα μεταξύ των μορίων νερού. Αυτή η κορυφή είναι απότομη και έντονη, γεγονός που είναι χαρακτηριστικό μιας καλά καθορισμένης δομής, όπως ο δεσμός υδρογόνου στο νερό. Η δεύτερη κορυφή, που εμφανίζεται γύρω στα 4.5 Å, δείχνει τις αποστάσεις του δεύτερου πλησιέστερου γείτονα. Αυτή η κορυφή είναι λιγότερο έντονη από την πρώτη κι όσο θα αυξάνεται το ηλεκτρικό πεδίο θα γίνεται όλο και πιο αισθητή. Καθώς το ηλεκτρικό πεδίο αυξάνεται, παρατηρείται μια μικρή μείωση του ύψους των κορυφών, γεγονός ότι εμφανίζεται μια λεπτή διαταραχή της δομής του νερού λόγω του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Για χαμηλότερες τιμές ηλεκτρικού πεδίου (έως ~ 0.5 V/nm), τα προφίλ RDF είναι σχεδόν δυσδιάκριτα μεταξύ τους. Καθώς το ηλεκτρικό πεδίο αυξάνεται από 0.5 έως 1.35 V/nm, παρατηρούνται μικρές αλλαγές στα προφίλ RDF, δείχνοντας έτσι μια σταδιακή διαταραχή στην δομή του νερού και στα ύψη των κορυφών. Οι παρατηρήσεις αυτές συνάδουν με τα ευρήματα των Leontyev [26] και Stuchebrukhov [27], οι οποίοι επίσης ανέφεραν παρόμοιες διαταραχές στην δομή του νερού υπό μεταβαλλόμενα ηλεκτρικά πεδία.



Σχήμα 4.31. Προφίλ RDF από $E = 1.400$ έως $E = 1.850$ V/nm.

Στο Σχ. 4.31 παρουσιάζονται τα προφίλ της RDF για εντάσεις ηλεκτρικού πεδίου που κυμαίνονται από 1.400 έως 1.850 V/nm. Μια βασική παρατήρηση είναι ότι η πρώτη κορυφή, που βρίσκεται περίπου στα 2.7 Å, παραμένει εμφανής σε όλες τις εντάσεις πεδίου. Ωστόσο, το ύψος της μειώνεται ελαφρώς καθώς αυξάνεται το ηλεκτρικό πεδίο, υποδεικνύοντας μια σταδιακή αποδυνάμωση του δικτύου δεσμών υδρογόνου στα μόρια του νερού. Εν τω μεταξύ, η δεύτερη

κορυφή, γύρω στα 4.5 Å, γίνεται πιο έντονη με την αύξηση της ισχύος του πεδίου, υποδηλώνοντας ενίσχυση της διάταξης του δεύτερου πλησιέστερου γείτονα. Τα προφίλ για αυτό το εύρος (1.400 έως 1.850 V/nm) παρουσιάζουν μεγαλύτερη μεταβλητότητα σε σύγκριση με προηγούμενες εντάσεις πεδίου, παρουσιάζοντας πιο ουσιαστικές δομικές αλλαγές στα μόρια του νερού σε αυτές τις υψηλότερες τιμές ηλεκτρικού πεδίου. Τα ευρήματα αυτά ευθυγραμμίζονται με εκείνα που αναφέρθηκαν από τους Yeh και Berkowitz [49], καθώς και από τον H. Mengwei [20], οι οποίοι παρατήρησαν σημαντικές δομικές τροποποιήσεις στο νερό υπό μέτρια ηλεκτρικά πεδία.



Σχήμα 4.32. Προφίλ RDF από $E = 1.900$ έως $E = 2.900$ V/nm.

Στο Σχ. 4.32 παρουσιάζονται τα προφίλ της RDF για εντάσεις ηλεκτρικού πεδίου μεταξύ 1.900 και 2.900 V/nm. Μια αξιοσημείωτη παρατήρηση είναι ότι η πρώτη κορυφή, γύρω στα 2.7 Å, παραμένει ορατή αλλά μειώνεται σε ύψος καθώς αυξάνεται το ηλεκτρικό πεδίο, σηματοδοτώντας μια συνεχή αποδυνάμωση του δικτύου δεσμών υδρογόνου. Σε υψηλότερες εντάσεις πεδίου (2.8 και 2.9 V/nm), η δεύτερη κορυφή κοντά στα 4.5 Å γίνεται πιο εμφανής, υποδεικνύοντας ενίσχυση της διαμόρφωσης του δεύτερου πλησιέστερου γείτονα. Τα προφίλ RDF σε αυτό το εύρος παρουσιάζουν σημαντικές αλλαγές, γεγονός που δείχνει σημαντική μεταβολή στην μοριακή δομή του νερού. Καθώς το ηλεκτρικό πεδίο εντείνεται, ασκεί μεγαλύτερη δύναμη στα μόρια του νερού, διαταράσσοντας περαιτέρω τους δεσμούς υδρογόνου και εισάγοντας αυξημένη δομική αταξία. Οι παρατηρήσεις αυτές συμφωνούν με εκείνες που αναφέρθηκαν από τον Soper [41], ο οποίος επίσης παρατήρησε έντονες δομικές αλλαγές στο νερό που υποβάλλεται σε υψηλά ηλεκτρικά πεδία.

Επομένως, η εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου στο νερό διαταράσσει την δομή του, σπάζοντας τους δεσμούς υδρογόνου και προκαλώντας την αναδιάταξη των μορίων. Αυτό συμβαίνει επειδή τα μόρια του νερού, τα οποία έχουν διπολικές ροπές (θετικά και αρνητικά φορτία), τείνουν να

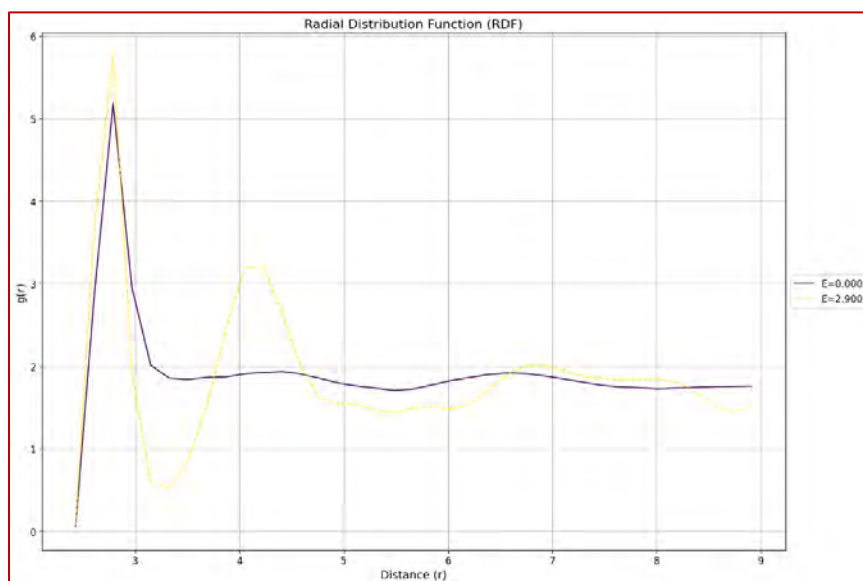
ευθυγραμμίζονται με την διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου. Αυτός ο επαναπροσανατολισμός επηρεάζει τα προφίλ της RDF.

Εκτός από το ηλεκτρικό πεδίο, τα τοιχώματα αλουμινίου που περιέχουν το νερό παίζουν επίσης σημαντικό ρόλο στην επιρροή της δομής του. Οι επιφάνειες των τοιχωμάτων αλουμινίου μπορούν να αλληλεπιδράσουν με τα μόρια του νερού μέσω δυνάμεων van der Waals, οι οποίες είναι ασθενείς έλξεις μεταξύ των μορίων, και ενδεχομένως μέσω ειδικών θέσεων προσρόφησης, όπου ορισμένα σημεία στην επιφάνεια του αλουμινίου μπορούν να προσελκύσουν και να συγκρατήσουν τα μόρια του νερού πιο ισχυρά. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις επηρεάζουν τον τρόπο με τον οποίο τα μόρια νερού διατάσσονται κοντά στα τοιχώματα.

Ο συνολικός αντίκτυπος του ηλεκτρικού πεδίου στο νερό είναι ένας συνδυασμός διατάραξης των δεσμών υδρογόνου και μεταβολής των αλληλεπιδράσεων μεταξύ του νερού και των επιφανειών αλουμινίου. Σε χαμηλότερες εντάσεις ηλεκτρικού πεδίου, τα προφίλ RDF παραμένουν σχετικά σταθερά, αναδεικνύοντας ότι η δομή του νερού διατηρείται σε μεγάλο βαθμό. Αυτή η σταθερότητα οφείλεται πιθανότατα στις εξισορροπητικές επιδράσεις των δεσμών υδρογόνου και των αλληλεπιδράσεων με τα τοιχώματα του αλουμινίου. Ωστόσο, καθώς αυξάνεται η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου, η διατάραξη της δομής του νερού γίνεται πιο έντονη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μια πιο άτακτη διάταξη των μορίων νερού μεταξύ των τοιχωμάτων αλουμινίου σε υψηλότερες εντάσεις ηλεκτρικού πεδίου.

4.7 Σύγκριση Προφίλ για Μηδενικό και Μέγιστο Ηλεκτρικό Πεδίο

Παρακάτω, φαίνεται το Σχ. 4.33 που δείχνει το προφίλ της RDF χωρίς εφαρμοσμένο ηλεκτρικό πεδίο και με το μέγιστο εφαρμοσμένο ηλεκτρικό πεδίο. Τα σχήμα αυτό έχει ως στόχο την σύγκριση των μεταβολών στα προφίλ ταχύτητας που προκύπτουν από τις ακραίες εντάσεις ηλεκτρικού πεδίου.

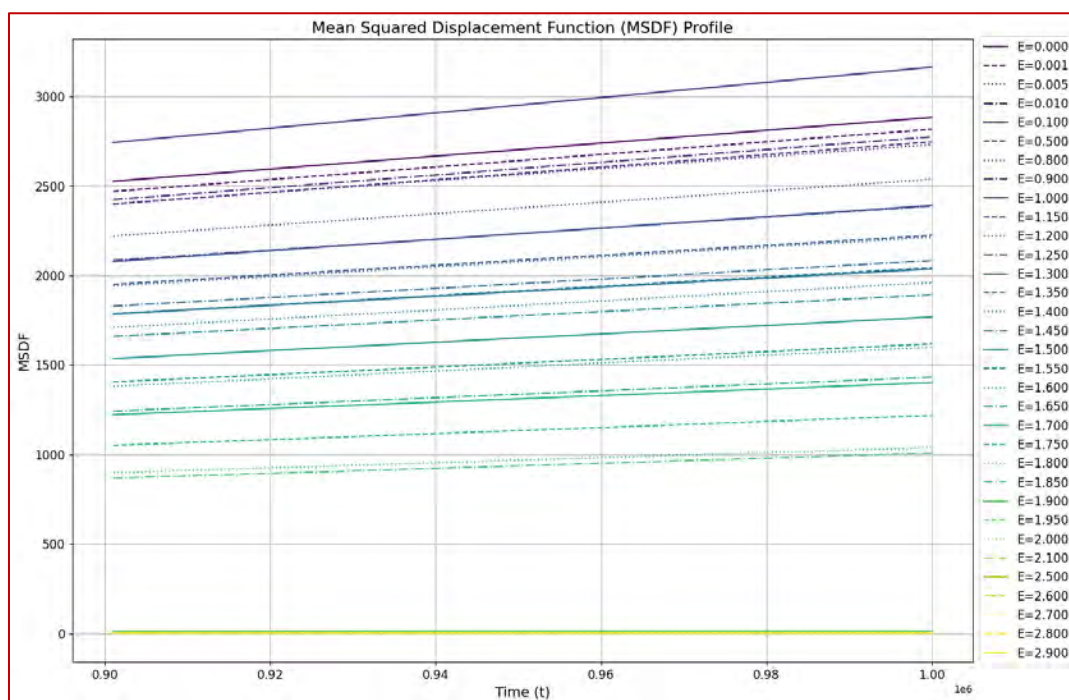


Σχήμα 4.33. Προφίλ RDF για μηδενικό και μέγιστο ηλεκτρικό πεδίο.

4.8 Μέση τετραγωνική μετατόπιση (MSD)

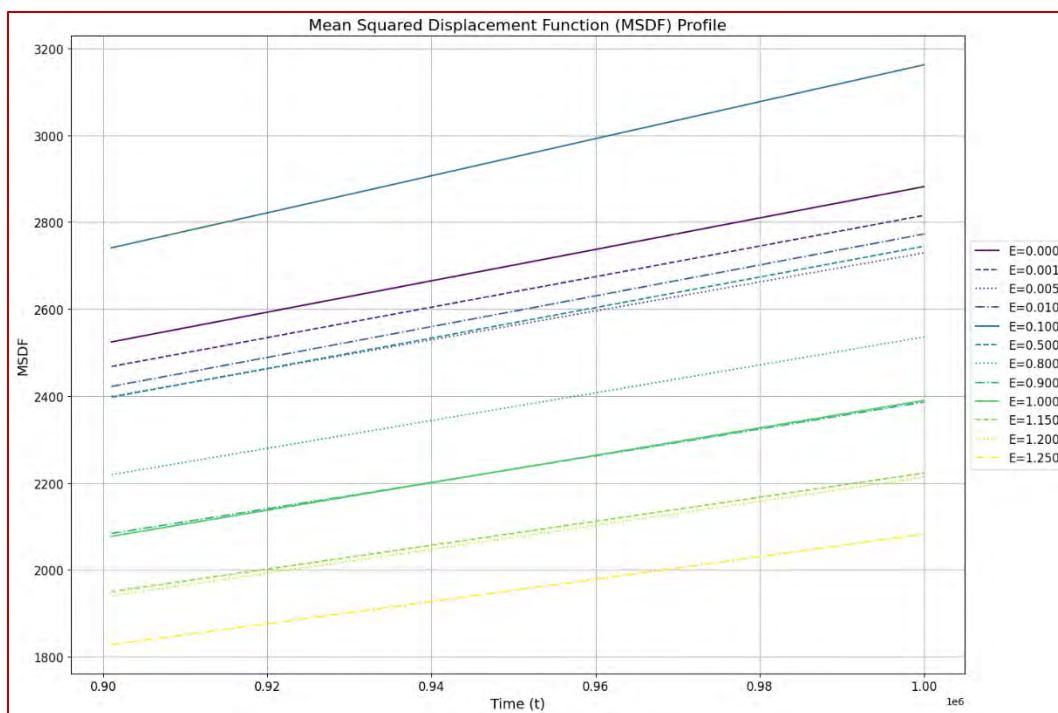
Αυτή η ενότητα θα επικεντρωθεί στην ανάλυση της μέσης τετραγωνικής μετατόπισης για την εκτίμηση της κινητικότητας των μορίων νερού εντός της προσομοίωσης υπό διαφορετικές συνθήκες ηλεκτρικού πεδίου. Η MSD παρέχει ένα μέτρο της μέσης μετατόπισης των ατόμων με την πάροδο του χρόνου, επιτρέποντας τον υπολογισμό του συντελεστή διάχυσης, μιας βασικής ιδιότητας μεταφοράς. Εξετάζοντας την κλίση του διαγράμματος MSD ως προς τον χρόνο, μπορούμε να εξάγουμε τον ρυθμό με τον οποίο τα μόρια νερού διαχέονται μέσα στο σύστημα. Πρακτικά, οι τιμές αυτές χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό του συντελεστή διάχυσης, ο οποίος είναι μια σημαντική ιδιότητα μεταφοράς, ιδιαίτερα δύσκολο να μετρηθεί με ακρίβεια με άλλες μεθόδους, υπολογιστικές ή πειραματικές.

Αυτή η ανάλυση προσφέρει ποσοτικές γνώσεις σχετικά με την κινητικότητα και τις ιδιότητες μεταφοράς του συστήματος, αναδεικνύοντας τον τρόπο με τον οποίο διάφορες παράμετροι προσομοίωσης επηρεάζουν την μοριακή κίνηση. Θα παρουσιαστούν πέντε διαγράμματα MSD, καθένα από τα οποία αντιστοιχεί σε διαφορετική τιμή ηλεκτρικού πεδίου και θα ακολουθήσει λεπτομερής ανάλυση αυτών των προφίλ.



Σχήμα 4.34. Προφίλ MSD για όλες τις τιμές του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου.

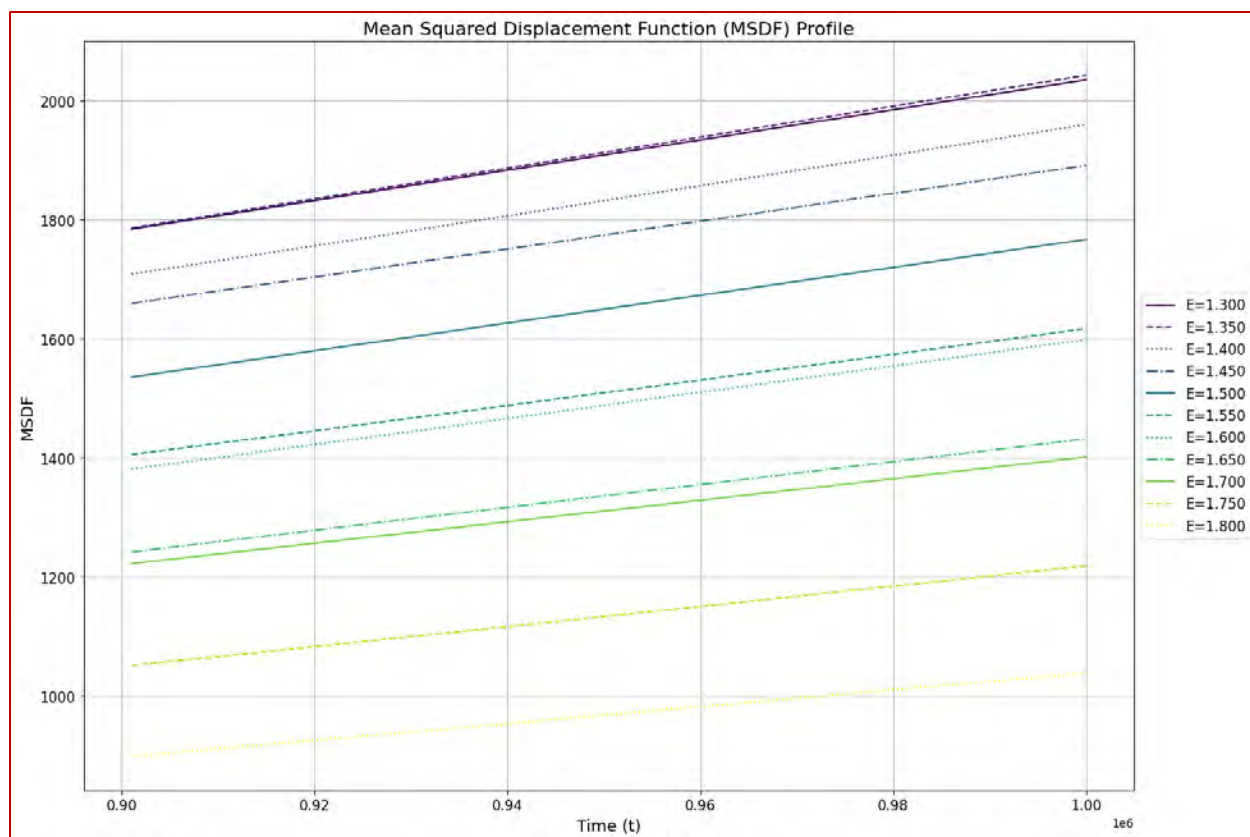
Το Σχ. 4.34 δείχνει μια ολοκληρωμένη όψη της MSD για όλες τις εντάσεις του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου.



Σχήμα 4.35. Προφίλ MSD από $E = 0.000$ έως $E = 1.250$ V/nm.

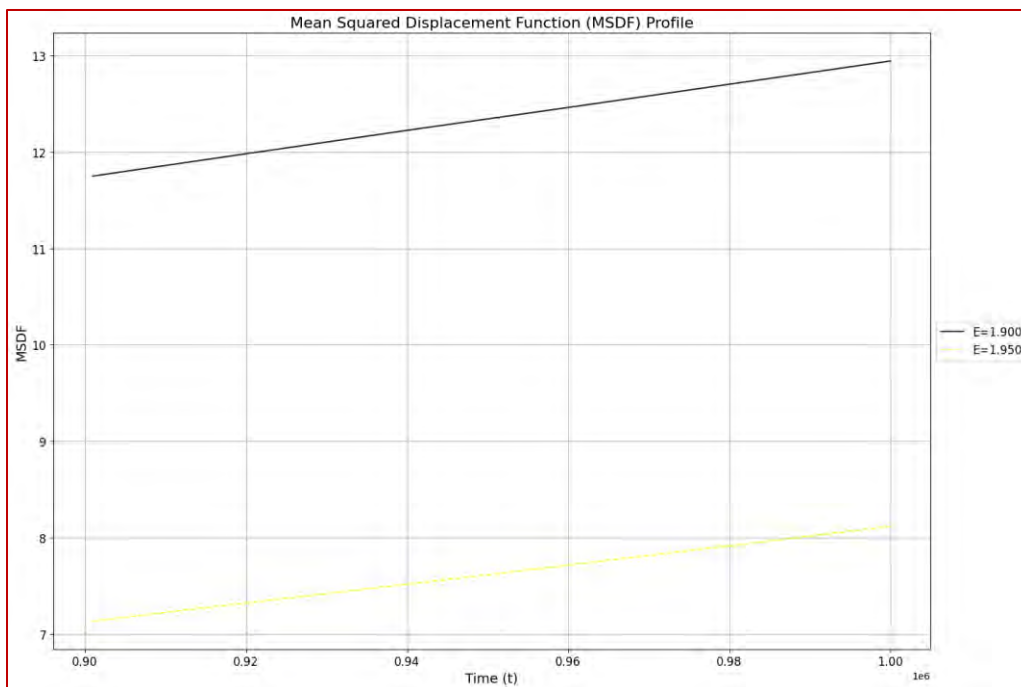
Στο Σχ. 4.35 παρουσιάζεται η συνάρτηση μέσου τετραγώνου μετατόπισης για εντάσεις ηλεκτρικού πεδίου που κυμαίνονται από 0.0 έως 1.25 V/nm. Καθώς το ηλεκτρικό πεδίο αυξάνεται, οι τιμές της MSD μειώνονται αισθητά, υποδεικνύοντας σημαντική μείωση της κινητικότητας των μορίων του νερού. Σε $E = 0.00$ V/nm, όπου δεν εφαρμόζεται κανένα εξωτερικό πεδίο, η MSD φτάνει τις υψηλότερες τιμές της, αντανakλώντας τη μεγαλύτερη μοριακή μετατόπιση με την πάροδο του χρόνου. Για τιμές ηλεκτρικού πεδίου μεταξύ 0.001 και 0.01 V/nm, παρατηρείται μια μικρή μείωση της MSD σε σύγκριση με το $E = 0.00$, που σηματοδοτεί την αρχική επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου. Καθώς η ένταση του πεδίου αυξάνεται από 0.1 έως 0.5 V/nm, η μείωση της MSD γίνεται πιο έντονη, καταδεικνύοντας ισχυρότερη επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου στη μοριακή κίνηση. Η τάση συνεχίζεται με ακόμη χαμηλότερες τιμές MSD για τιμές E μεταξύ 0.8 και 1.25 V/nm, όπου η μοριακή κινητικότητα περιορίζεται όλο και περισσότερο, υπογραμμίζοντας ότι τα υψηλότερα ηλεκτρικά πεδία εμποδίζουν σημαντικά τη μοριακή κίνηση.

Τα ευρήματα αυτά ευθυγραμμίζονται με τις μελέτες των Chen και Li [12], οι οποίοι ανέφεραν παρόμοια μείωση της μοριακής κινητικότητας υπό αυξανόμενα ηλεκτρικά πεδία κατά τη διάρκεια της έρευνάς τους για περιορισμένο νερό σε νανοδομές.



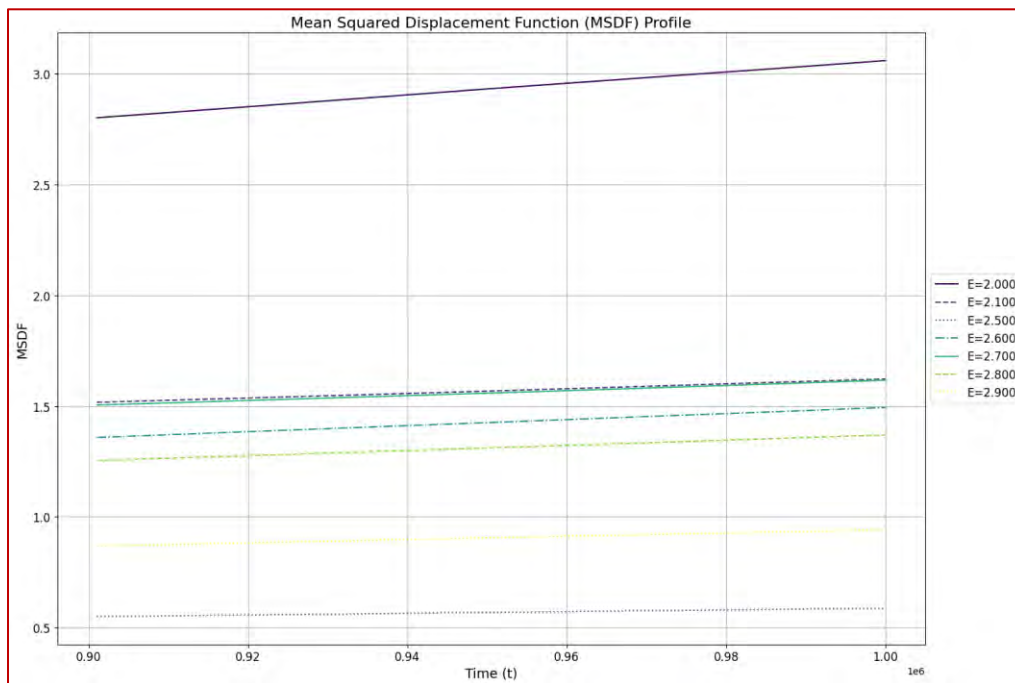
Σχήμα 4.36. Προφίλ MSD από $E = 1.300$ έως $E = 1.800$ V/nm.

Το Σχ. 4.36 παρουσιάζει τα προφίλ MSD για τιμές ηλεκτρικού πεδίου από 1.30 έως 1.80. Παρόμοια με το πρώτο γράφημα, η MSD συνεχίζει να μειώνεται με την αύξηση των τιμών του E , αλλά σε μια πιο αποχρωματισμένη κλίμακα. Για τιμές E μεταξύ 1.30 και 1.40, η MSD παρουσιάζει πτωτική τάση, δείχνοντας περαιτέρω μειωμένη μοριακή μετατόπιση. Η τάση αυτή διατηρείται με τιμές E από 1.45 έως 1.55, όπου οι τιμές MSD συνεχίζουν να μειώνονται, αν και με ελαφρώς πιο έντονο ρυθμό. Οι χαμηλότερες τιμές MSD σε αυτό το γράφημα παρατηρούνται για τιμές E μεταξύ 1.60 και 1.80, όπου η μοριακή κινητικότητα μειώνεται σημαντικά, κι άρα έχουμε ισχυρή ευθυγράμμιση των μορίων του νερού κατά μήκος των γραμμών πεδίου, περιορίζοντας την τυχαία κίνησή τους.



Σχήμα 4.37. Προφίλ MSD από $E = 1.900$ έως $E = 1.950$ V/nm.

Σε αυτές τις τιμές του ηλεκτρικού πεδίου (Σχ. 4.37), το σύστημα αρχίζει να παρουσιάζει πιο πολύπλοκα και ακανόνιστα μοτίβα ροής, πιθανότατα λόγω της αυξανόμενης ευθυγράμμισης των μορίων του νερού με το ηλεκτρικό πεδίο. Αυτός ο αναπροσανατολισμός των διπόλων μπορεί να διαταράξει την τυπική δυναμική ροής, οδηγώντας στην απότομη πτώση των τιμών MSD.



Σχήμα 4.38. Προφίλ MSD από $E = 2.000$ έως $E = 2.900$ V/nm.

Στο Σχήμα 4.38 παρουσιάζονται τα προφίλ MSD για εντάσεις ηλεκτρικού πεδίου που κυμαίνονται από 2.00 έως 2.90 V/nm. Τα αποτελέσματα δείχνουν μια συνεχή μείωση της MSD, γεγονός που υποδηλώνει ότι το ηλεκτρικό πεδίο επηρεάζει σημαντικά την μοριακή κίνηση. Μεταξύ 2.00 και 2.50 V/nm, οι τιμές MSD είναι σημαντικά χαμηλότερες σε σύγκριση με τα προηγούμενα διαγράμματα, αναδεικνύοντας την εξαιρετικά περιορισμένη μοριακή κίνηση. Ενδιαφέρον παρουσιάζει μια ανωμαλία στο $E = 2.50$ V/nm, όπου η MSD φτάνει στο χαμηλότερο σημείο του πριν αυξηθεί ελαφρώς στο $E = 2.60$ V/nm και στη συνέχεια μειωθεί ξανά στο $E = 2.70$ V/nm. Αυτή η μη μονότονη συμπεριφορά υποδηλώνει μια πολύπλοκη αλληλεπίδραση μεταξύ του ηλεκτρικού πεδίου και της μοριακής δυναμικής, η οποία ενδεχομένως οφείλεται σε ανταγωνιστικές δυνάμεις εντός του συστήματος, όπως η μοριακή ευθυγράμμιση και τα ηλεκτροϋδροδυναμικά φαινόμενα. Για εντάσεις πεδίου μεταξύ 2.80 και 2.90 V/nm, τα προφίλ MSD επιστρέφουν στην αναμενόμενη τάση μειωμένης μετατόπισης, υποδεικνύοντας σχεδόν πλήρη μοριακή ευθυγράμμιση κατά μήκος του ηλεκτρικού πεδίου, με ελάχιστη κάθετη κίνηση.

Οι παρατηρήσεις αυτές ευθυγραμμίζονται με τα ευρήματα των Wei κ.ά. [46], οι οποίοι ανέφεραν επίσης σημαντική μείωση της κινητικότητας των μορίων του νερού με την αύξηση των ηλεκτρικών πεδίων στις προσομοιώσεις ΜΔ που πραγματοποίησαν. Επιπλέον, οι Winarto κ.ά. [47] παρατήρησαν παρόμοιες τάσεις περιορισμένης μοριακής κίνησης στις μελέτες τους για νερό περιορισμένο σε νανοσωλήνες άνθρακα που υπόκεινται σε ηλεκτρικά πεδία.

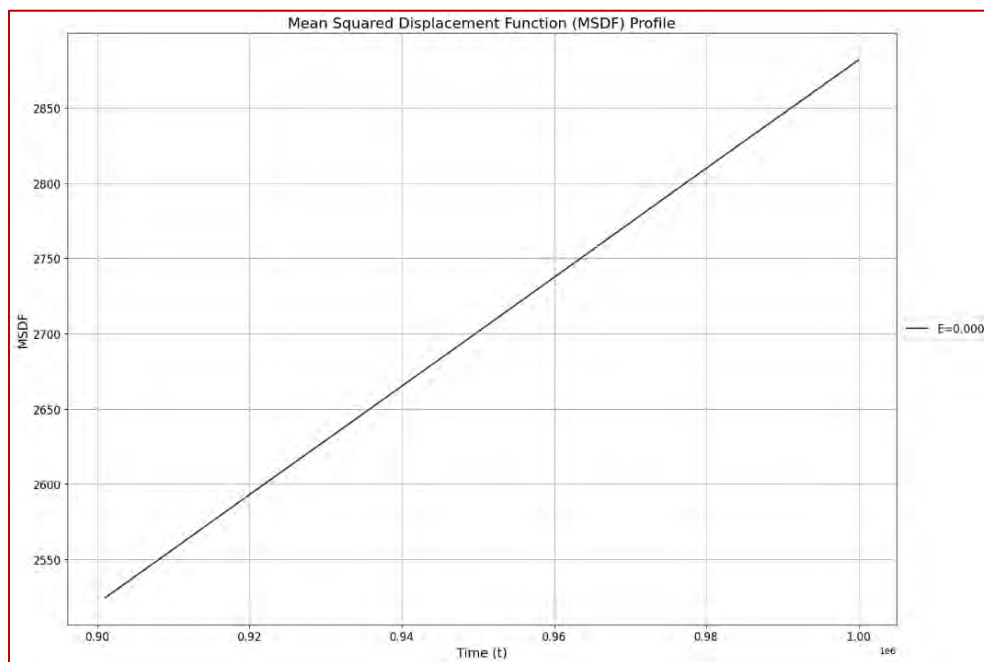
Η ελαφρά αύξηση της MSD που παρατηρείται σε $E = 2.60$ V/nm υποδηλώνει ένα μεταβατικό καθεστώς όπου η μοριακή πόλωση και η ευθυγράμμιση με το ηλεκτρικό πεδίο γίνονται κυρίαρχες. Καθώς τα μόρια του νερού ευθυγραμμίζονται ισχυρότερα με το ηλεκτρικό πεδίο, μικρές διακυμάνσεις στην MSD μπορεί να προκύψουν λόγω αναδιοργάνωσης και προσωρινής διακοπής της ευθυγράμμισης, η οποία μπορεί να αυξήσει για λίγο την μοριακή μετατόπιση. Αυτή η συμπεριφορά αντιπροσωπεύει μια μετατόπιση της μοριακής δυναμικής καθώς το σύστημα προσαρμόζεται στο εξωτερικό πεδίο.

Σε όλες τις περιπτώσεις, η γενική τάση είναι σαφής: καθώς αυξάνεται η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου, η MSD των μορίων του νερού μειώνεται. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην πολική φύση των μορίων του νερού, τα οποία τείνουν να ευθυγραμμίζονται με το ηλεκτρικό πεδίο, μειώνοντας την τυχαία θερμική τους κίνηση. Η παρατηρούμενη συμπεριφορά είναι σύμφωνη με τις προσδοκίες, όπου το ηλεκτρικό πεδίο επιβάλλει μια διατεταγμένη ευθυγράμμιση στα μόρια του νερού, οδηγώντας σε μειωμένη μοριακή κινητικότητα καθώς αυξάνεται η ένταση του πεδίου.

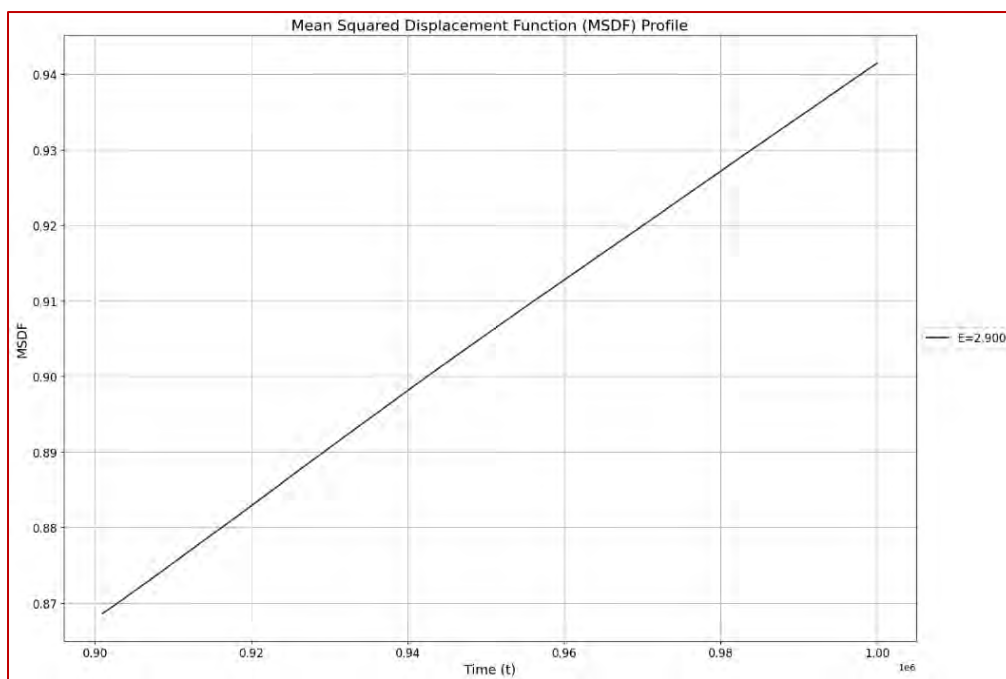
Τα αποτελέσματα αυτά έχουν σημαντικές επιστημονικές επιπτώσεις. Στην μοριακή δυναμική, αναδεικνύουν πώς τα ηλεκτρικά πεδία μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά για τον έλεγχο της κίνησης πολικών μορίων σε περιορισμένα περιβάλλοντα. Μια τέτοια κατανόηση είναι κρίσιμη σε τομείς όπως η ηλεκτροόσμωση και η ηλεκτροφόρηση, όπου εφαρμόζονται ηλεκτρικά πεδία για να ελέγχεται η ροή των ρευστών. Επιπλέον, η αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων του νερού και των ηλεκτρικών πεδίων είναι σημαντική για το σχεδιασμό συσκευών όπου το νερό αλληλεπιδρά με ηλεκτρικά πεδία, όπως τα συστήματα χωρητικού απιονισμού ή οι τεχνολογίες αισθητήρων.

4.9 Σύγκριση Προφίλ για Μηδενικό και Μέγιστο Ηλεκτρικό Πεδίο

Τα σχήματα 4.39 και 4.40 παρουσιάζονται για να καταδείξουν με μεγαλύτερη σαφήνεια την διαφορά στην συμπεριφορά της MSD σε συνθήκες μηδενικού και μέγιστου ηλεκτρικού πεδίου, αντίστοιχα.



Σχήμα 4.39. Προφίλ MSD για μηδενικό ηλεκτρικό πεδίο.



Σχήμα 4.40. Προφίλ MSD για μέγιστο ηλεκτρικό πεδίο.

4.10 Συντελεστής Διάχυσης

Ο συντελεστής διάχυσης (D) είναι μια σημαντική παράμετρος που περιγράφει τον τρόπο με τον οποίο τα μόρια εξαπλώνονται με την πάροδο του χρόνου λόγω τυχαίας κίνησης. Μπορεί να προκύψει από την κλίση της συνάρτησης MSD χρησιμοποιώντας την σχέση:

$$D = \frac{1}{2d} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{MSD(t)}{t} \quad (3.1)$$

όπου d είναι η διαστατικότητα του συστήματος, η οποία είναι 3 για τρισδιάστατη διάχυση.

Από τις παρεχόμενες γραφικές παραστάσεις της MSD με μεταβαλλόμενα ηλεκτρικά πεδία, μπορούμε να συμπεράνουμε διάφορες σημαντικές τάσεις σχετικά με τον συντελεστή διάχυσης:

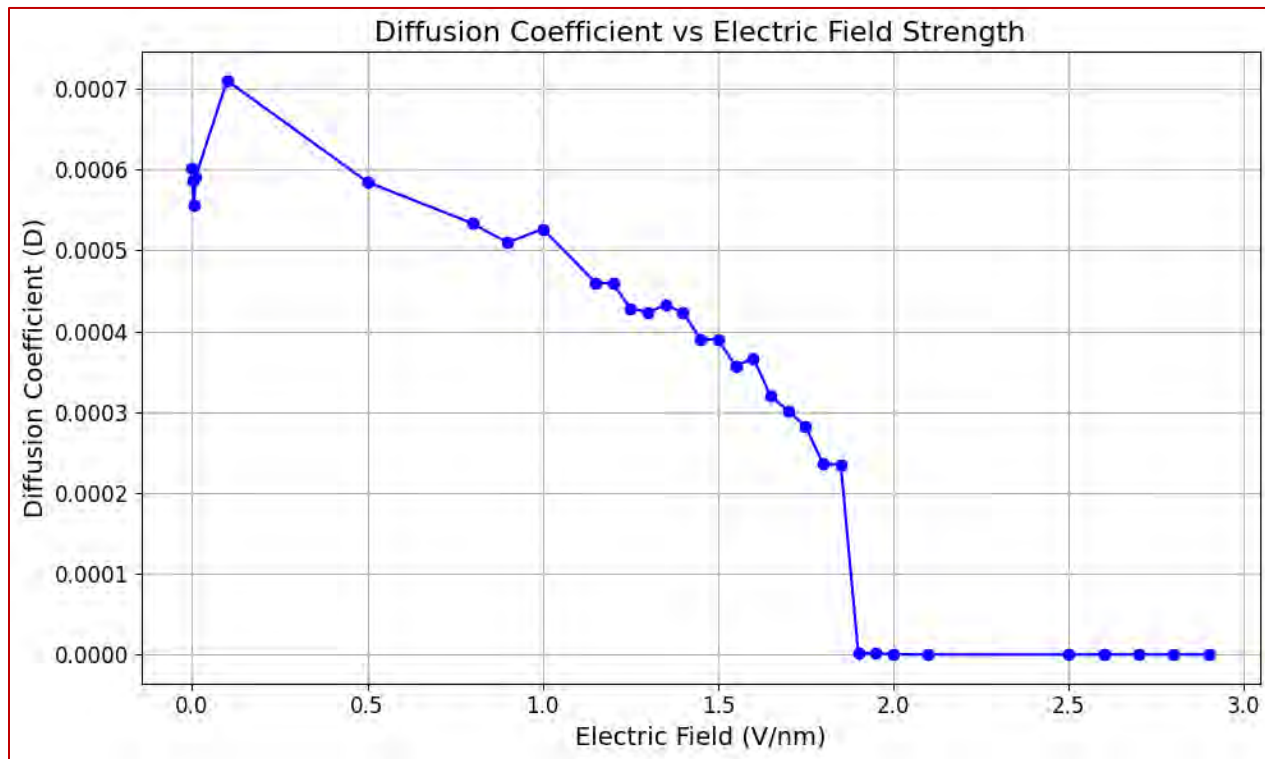
Στο εύρος από 0.0 έως 1.25, η μείωση της MSD είναι αρκετά έντονη, γεγονός που υποδηλώνει σημαντική μείωση του συντελεστή διάχυσης καθώς αυξάνεται η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου. Για ηλεκτρικά πεδία από 1.30 έως 1.80, οι τιμές MSD συνεχίζουν να μειώνονται, αλλά ο ρυθμός μείωσης φαίνεται να επιβραδύνεται ελαφρώς, υποδεικνύοντας ότι ο συντελεστής διάχυσης εξακολουθεί να μειώνεται, αλλά ίσως όχι τόσο δραματικά όσο στο χαμηλότερο εύρος πεδίου. Στην υψηλότερη περιοχή πεδίου (2.00 έως 2.90), οι τιμές MSD είναι πολύ χαμηλές, γεγονός που σημαίνει ότι ο συντελεστής διάχυσης είναι επίσης πολύ χαμηλός. Οι Shakoori κ.ά. [6] συζητούν παρόμοιες τάσεις, δείχνοντας ότι η μείωση του συντελεστή διάχυσης σε διαφορετικές εντάσεις ηλεκτρικού πεδίου μπορεί να αποδοθεί σε διαφορετικούς μηχανισμούς, όπως η αρχική ευθυγράμμιση και η περαιτέρω σταθεροποίηση της μοριακής ευθυγράμμισης κατά μήκος των γραμμών του πεδίου.

Η παρατηρούμενη ανωμαλία σε $E = 2.60 \text{ V/nm}$, όπου η MSD είναι ελαφρώς υψηλότερη από ό,τι σε $E = 2.50$ και $E = 2.70$, υποδηλώνει μια προσωρινή αύξηση της μοριακής μετατόπισης. Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί σε αναδιοργάνωση των μορίων του νερού καθώς ευθυγραμμίζονται με το ηλεκτρικό πεδίο. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, τα μόρια νερού παρουσιάζουν διακυμάνσεις στην κίνησή τους καθώς μεταβαίνουν σε μια πιο διατεταγμένη κατάσταση. Αυτή η προσωρινή αύξηση της μετατόπισης οφείλεται στην μοριακή πόλωση και ευθυγράμμιση με το εξωτερικό πεδίο, η οποία μπορεί να προκαλέσει μικρές αποκλίσεις στον συντελεστή διάχυσης πριν το σύστημα σταθεροποιηθεί σε υψηλότερες εντάσεις πεδίου. Αυτή η συμπεριφορά ευθυγραμμίζεται με παρατηρήσεις σε μελέτες της δυναμικής πολικών μορίων υπό ηλεκτρικά πεδία, όπου ο μοριακός αναπροσανατολισμός μπορεί να οδηγήσει σε βραχύβιες αυξήσεις της μοριακής κίνησης [36].

Όσο αναφορά τις ποσοτικές εκτιμήσεις, για να ποσοτικοποιηθεί ο συντελεστής διάχυσης από την MSD, θα πρέπει να προσαρμοστεί το γραμμικό τμήμα της καμπύλης MSD ως προς τον χρόνο και να εξαχθεί η κλίση. Τα παρεχόμενα γραφήματα δεν δείχνουν ρητά τον χρόνο, αλλά υποθέτοντας μια γραμμική σχέση σε μεγαλύτερους χρόνους, οι χαμηλότερες τιμές MSD σε υψηλότερα ηλεκτρικά πεδία συνεπάγονται μικρότερη κλίση και, συνεπώς, μικρότερο συντελεστή διάχυσης. Αυτή η προσέγγιση είναι σύμφωνη με τις μεθοδολογίες που χρησιμοποιούνται σε μελέτες αυτοδιάχυσης σε πολυμερή και πολύπλοκα ρευστά συστήματα, όπως αυτές που

συζητούνται από τους Peppas and Ritger [33].

Τα γραφήματα δείχνουν ότι ο συντελεστής διάχυσης των μορίων του νερού μειώνεται με την αύξηση της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου, υποδεικνύοντας μειωμένη μοριακή κινητικότητα. Η ανωμαλία που παρατηρείται σε $E = 2.60 \text{ V/nm}$ υποδηλώνει ότι τα φαινόμενα πόλωσης μπορεί να αυξήσουν προσωρινά τον συντελεστή διάχυσης λόγω μοριακού αναπροσανατολισμού. Ωστόσο, καθώς η ένταση του πεδίου συνεχίζει να αυξάνεται, το φαινόμενο αυτό υποχωρεί και η μοριακή ευθυγράμμιση κατά τη διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου γίνεται πιο κυρίαρχη, περιορίζοντας περαιτέρω την διάχυση.



Σχήμα 4.41. Προφίλ συντελεστή διάχυσης συναρτήσει του ηλεκτρικού πεδίου.

Κεφάλαιο 5°

Συμπεράσματα και Μελλοντικές Κατευθύνσεις

Στο παρόν Κεφάλαιο θα συνοψιστούν τα βασικά ευρήματα και οι επιπτώσεις από τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια. Θα προσφέρει μια ολοκληρωμένη κατανόηση της συμπεριφοράς του συστήματος υπό διαφορετικές συνθήκες ηλεκτρικού πεδίου εξετάζοντας τα προφίλ ταχύτητας, τα προφίλ πυκνότητας, τις συναρτήσεις ακτινικής κατανομής και τη μέση τετραγωνική μετατόπιση. Θα συζητηθεί πώς αυτά τα ευρήματα ενισχύουν την κατανόηση της μοριακής δυναμικής, και ιδιαίτερα τις επιδράσεις των εξωτερικών ηλεκτρικών πεδίων στις δομικές ιδιότητες και ιδιότητες μεταφοράς των μορίων του νερού. Επιπλέον, θα επισημανθεί η σημασία αυτών των αποτελεσμάτων στο πλαίσιο των διαδικασιών προσρόφησης και οι πιθανές εφαρμογές τους σε συναφή πεδία. Τέλος, στο Κεφάλαιο θα περιγράφουνε πιθανές κατευθύνσεις για μελλοντική έρευνα και βελτιώσεις, με βάση τους περιορισμούς που προέκυψαν κατά την διάρκεια της μελέτης.

5.1 Συμπεράσματα Προσομοιώσεων

Η μελέτη της συμπεριφοράς των μορίων του νερού κάτω από μεταβαλλόμενες συνθήκες ηλεκτρικού πεδίου σε ένα περιορισμένο περιβάλλον, όπως ένας νανοαγωγός, παρέχει αρκετά βασικά συμπεράσματα, τα οποία συνοψίζονται στην συνέχεια.

1. Ηλεκτροϋδροδυναμική επίδραση στην δυναμική των ρευστών

Προφίλ ταχύτητας: Σε υψηλότερες εντάσεις ηλεκτρικού πεδίου, που κυμαίνονται από 2.0 έως 2.9 V/nm, τα προφίλ ταχύτητας παρουσιάζουν αξιοσημείωτες διακυμάνσεις και ταλαντώσεις. Αυτές οι διακυμάνσεις υποδηλώνουν φαινόμενα πόλωσης και μοριακή ευθυγράμμιση με το ηλεκτρικό πεδίο. Οι ισχυρές ηλεκτροϋδροδυναμικές δυνάμεις που δρουν στα μόρια του νερού προκαλούν μετατοπίσεις στις ταχύτητές τους, καθώς επαναπροσανατολίζονται σε απόκριση στο πεδίο. Παρά τις διαταραχές αυτές, η μέση ταχύτητα παραμένει κοντά στο μηδέν, δείχνοντας έτσι ότι ενώ τα μόρια υφίστανται ταχεία αναπροσαρμογή, η συνολική ροή παραμένει σταθερή. Αυτή η

συμπεριφορά υπογραμμίζει τον σημαντικό ρόλο της πόλωσης και της μοριακής οργάνωσης κάτω από ισχυρά ηλεκτρικά πεδία, διαμορφώνοντας τη δυναμική των ρευστών μέσα στον νανοαγωγό.

2. Κατανομή πυκνότητας και ομαδοποίηση

Προφίλ πυκνότητας: Όταν υποβάλλονται σε ισχυρά ηλεκτρικά πεδία (2.000 έως 2.900 V/nm), τα προφίλ πυκνότητας εμφανίζουν ταλαντωτική συμπεριφορά που χαρακτηρίζεται από πολυάριθμες κορυφές και κοιλάδες. Τα μοτίβα αυτά αντανακλούν σημαντικές δυνάμεις που ασκούνται από το ηλεκτρικό πεδίο, οδηγώντας σε περιοδικές περιοχές υψηλής και χαμηλής πυκνότητας. Οι έντονες κορυφές κοντά στα τοιχώματα των νανοαγωγών υποδηλώνουν ισχυρή ευθυγράμμιση ή ομαδοποίηση των μορίων του νερού, που οφείλεται στις συνδυασμένες επιδράσεις του ηλεκτρικού πεδίου και των αλληλεπιδράσεων με τον νανοαγωγό. Καθώς αυξάνεται η απόσταση από τα τοιχώματα, η επίδραση του πεδίου μειώνεται, με αποτέλεσμα μια πιο ομοιόμορφη κατανομή της πυκνότητας. Ωστόσο, η πυκνότητα στο κέντρο του αγωγού μειώνεται, με παράλληλη αύξηση της κοντά στα τοιχώματα.

3. Διαταραχή του δικτύου δεσμών υδρογόνου

Συνάρτηση ακτινικής κατανομής: Η ανάλυση της RDF δείχνει κρίσιμες αλλαγές στην μοριακή δομή του νερού όταν υποβάλλεται σε ηλεκτρικά πεδία μεταξύ 1.900 και 2.900 V/nm. Η πρώτη κορυφή, η οποία βρίσκεται γύρω στα 2.7 Å και σχετίζεται με την ισχύ των δεσμών υδρογόνου, μειώνεται σε ύψος καθώς αυξάνεται η ένταση του πεδίου, υποδεικνύοντας την αποδυνάμωση του δικτύου δεσμών υδρογόνου. Σε ισχυρότερα πεδία (2.8 και 2.9 V/nm), η κορυφή αυτή διευρύνεται και μειώνεται περαιτέρω, υποδηλώνοντας σημαντική διαταραχή στην δομική οργάνωση του νερού. Εν τω μεταξύ, η δεύτερη κορυφή, κοντά στα 4.5 Å, γίνεται πιο εμφανής, αντανακλώντας ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δεύτερων πλησιέστερων γειτόνων. Τα ευρήματα αυτά επιβεβαιώνουν ότι τα υψηλά ηλεκτρικά πεδία διαταράσσουν το δίκτυο δεσμών υδρογόνου, οδηγώντας σε αυξημένη αταξία στην δομή του νερού.

4. Μειωμένη μοριακή κινητικότητα

Μέση τετραγωνική μετατόπιση: Η ανάλυση της MSD αποκαλύπτει ότι η αύξηση της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου μειώνει γενικά την μέση τετραγωνική μετατόπιση των μορίων του νερού, παρουσιάζοντας μειωμένη μοριακή κινητικότητα. Στο εύρος 2.00 έως 2.50 V/nm, οι τιμές MSD είναι σταθερά χαμηλότερες, αντανακλώντας περιορισμένη μοριακή κίνηση. Ωστόσο, σε $E = 2.60$ V/nm, παρατηρείται προσωρινή αύξηση της μετατόπισης, η οποία πιθανότατα οφείλεται σε μοριακό αναπροσανατολισμό. Αυτό ακολουθείται από μείωση της μετατόπισης σε υψηλότερες εντάσεις πεδίου, καθώς τα μόρια ευθυγραμμίζονται πιο έντονα με το ηλεκτρικό πεδίο. Οι παρατηρήσεις αυτές υποδηλώνουν ότι τα υψηλά ηλεκτρικά πεδία επιβάλλουν κατευθυνόμενη τάξη, περιορίζοντας την τυχαία μοριακή κίνηση και ενισχύοντας την ευθυγράμμιση κατά μήκος του πεδίου.

5. Εφαρμογές στην μελέτη ρευστών και τον σχεδιασμό νανο-συσκευών

Τα ευρήματα της μελέτης έχουν σημαντικές επιστημονικές επιπτώσεις, καθώς καταδεικνύουν πώς τα ηλεκτρικά πεδία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον έλεγχο της κίνησης πολικών μορίων σε περιορισμένα περιβάλλοντα. Η κατανόηση αυτών των τάσεων είναι αναμφίβολα σημαντική για εφαρμογές στην ηλεκτροόσμωση, την ηλεκτροφόρηση, τον χωρητικό απιονισμό και τον σχεδιασμό αισθητήρων. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων του νερού και των ηλεκτρικών πεδίων μπορεί να επηρεάσει τον σχεδιασμό συσκευών όπου συνυπάρχουν νερό και ηλεκτρικά πεδία. Η μείωση του συντελεστή διάχυσης με την αύξηση της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου, μαζί με την παρατηρούμενη ανωμαλία στο $E = 2.60 \text{ V/nm}$, παρέχει πληροφορίες για τις πολύπλοκες αλληλεπιδράσεις, την πόλωση και την ευθυγράμμιση των μορίων. Αυτές οι συμπεριφορές είναι απαραίτητες για την κατανόηση της ελεγχόμενης διάχυσης σε ηλεκτρικά πεδία, με επιπτώσεις στις ηλεκτροκινητικές διεργασίες και στον σχεδιασμό ρευστομηχανικών διατάξεων.

Τελικές παρατηρήσεις

Η ενσωμάτωση των προφίλ ταχύτητας, των προφίλ πυκνότητας, της RDF και των αναλύσεων MSD παρείχε μια ολοκληρωμένη κατανόηση του τρόπου με τον οποίο τα ηλεκτρικά πεδία επηρεάζουν τις δομικές και δυναμικές ιδιότητες των μορίων του νερού σε ένα περιορισμένο περιβάλλον. Η μελέτη έδειξε τις πολύπλοκες αλληλεπιδράσεις και τις δυνατότητες χρήσης ηλεκτρικών πεδίων για τον έλεγχο της μοριακής συμπεριφοράς σε διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές. Η μελλοντική έρευνα θα πρέπει να επικεντρωθεί στην περαιτέρω μελέτη αυτών των φαινομένων, στην αντιμετώπιση των περιορισμών και στην διερεύνηση πρακτικών εφαρμογών σε σχετικούς τομείς για την αποτελεσματική αξιοποίηση αυτών των φαινομένων.

5.2 Μελλοντικές Επεκτάσεις

Αν και η έρευνα αυτή προσέφερε σημαντικές γνώσεις σχετικά με την συμπεριφορά των μορίων του νερού σε διαφορετικές συνθήκες ηλεκτρικού πεδίου σε περιορισμένο περιβάλλον, υπάρχουν αρκετοί τομείς στους οποίους οι μελλοντικές μελέτες θα μπορούσαν να επεκταθούν και να βασιστούν σε αυτά τα ευρήματα. Μια βασική κατεύθυνση είναι η διερεύνηση της συμπεριφοράς τόσο των μορίων του νερού όσο και των διαλυμένων ιόντων σε νανοαγωγούς με διαφορετικά υλικά. Μια τέτοια έρευνα θα εμβαθύνει στην κατανόηση του τρόπου με τον οποίο τα ηλεκτρικά πεδία μπορούν να ενισχύσουν την απομάκρυνση ιόντων και άλλων ανεπιθύμητων ουσιών από το νερό, σε συνάρτηση με το υλικό που επιλέγεται για τους αγωγούς. Αυτή η διάσταση είναι εξαιρετικά σημαντική για εφαρμογές στον καθαρισμό νερού και στον χωρητικό απιονισμό, ενώ θα μπορούσε να επεκταθεί και σε περιπτώσεις οργανικών υλικών σε βιολογικές ροές.

Ένας άλλος πολύτιμος τομέας για περαιτέρω έρευνα είναι η εξέταση των επιδράσεων των ηλεκτρικών πεδίων σε πιο περίπλοκες γεωμετρίες νανοαγωγών. Η κατανόηση του τρόπου με τον οποίο το σχήμα και το μέγεθος του περιβάλλοντος επηρεάζουν την ηλεκτροϋδροδυναμική συμπεριφορά και την αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης ιόντων θα βοηθήσει στην

γενίκευση των σημερινών ευρημάτων για ευρύτερες, πραγματικές εφαρμογές. Αυτό έχει ιδιαίτερη σημασία για πρακτικά σενάρια όπου η δυναμική των ρευστών επηρεάζεται από πιο περίπλοκα περιβάλλοντα.

Επιπλέον, η διερεύνηση του τρόπου με τον οποίο διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης επηρεάζουν την συμπεριφορά του νερού και την μεταφορά ιόντων σε ηλεκτρικά πεδία θα ήταν ένα κρίσιμο επόμενο βήμα. Η έρευνα που διεξάγεται με διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης θα βοηθούσε να αποσαφηνιστεί πώς αυτοί οι παράγοντες αλληλεπιδρούν με τα ηλεκτρικά πεδία για να επηρεάσουν την συμπεριφορά του συστήματος. Αυτό θα μπορούσε να οδηγήσει σε βελτιωμένους σχεδιασμούς για την βιομηχανική επεξεργασία νερού κι άλλες περιβαλλοντικές εφαρμογές.

Μια άλλη μελλοντική ερευνητική κατεύθυνση περιλαμβάνει την ενσωμάτωση προσομοιώσεων ΜΔ με μοντέλα μεγαλύτερης κλίμακας. Αυτή η προσέγγιση πολλαπλών κλιμάκων θα μπορούσε να συνδέσει την μικροσκοπική μοριακή συμπεριφορά με την μακροσκοπική δυναμική των ρευστών, οδηγώντας σε μια πληρέστερη κατανόηση του τρόπου με τον οποίο τα ηλεκτρικά πεδία επηρεάζουν την απομάκρυνση ιόντων σε συστήματα του πραγματικού κόσμου. Η γεφύρωση αυτών των κλιμάκων θα είναι το κλειδί για την μετάφραση των θεωρητικών γνώσεων σε πρακτικές λύσεις.

Τέλος, η μελλοντική έρευνα θα πρέπει να εμβαθύνει σε πιο σύνθετα συστήματα, όπως η αλληλεπίδραση του νερού με ιόντα, οργανικά μόρια ή άλλες διαλυμένες ουσίες. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό σε βιολογικά, βιομηχανικά περιβάλλοντα, όπου το νερό σπάνια είναι καθαρό. Η μελέτη αυτών των αλληλεπιδράσεων θα παρείχε σημαντικές γνώσεις για την βελτίωση της απομάκρυνσης ιόντων και του ελέγχου της μόλυνσης, προωθώντας έτσι τις τεχνολογίες επεξεργασίας νερού για πιο απαιτητικές εφαρμογές.

5.3 Συμπερασματικές Παρατηρήσεις

Εν κατακλείδι, ενώ η παρούσα μελέτη προχώρησε στην κατανόηση του τρόπου με τον οποίο τα ηλεκτρικά πεδία επηρεάζουν τις δομικές και δυναμικές ιδιότητες των μορίων νερού σε περιορισμένα περιβάλλοντα, παραμένουν πολλές ευκαιρίες για μελλοντική έρευνα. Η αντιμετώπιση των περιγραφόμενων επεκτάσεων όχι μόνο θα βασιστεί στα τρέχοντα ευρήματα αλλά και θα ανοίξει τον δρόμο για πρακτικές εφαρμογές και τεχνολογικές εξελίξεις. Η συνέχιση της διερεύνησης αυτών των φαινομένων θα συμβάλει σημαντικά στην ανάπτυξη νέων τεχνολογιών και θα ενισχύσει την θεμελιώδη κατανόηση της δυναμικής των ρευστών σε ατομική κλίμακα και, κατ' επέκταση, στη μακροκλίμακα.

Βιβλιογραφία

- [1] Alder, B.J. & Wainwright, T.E. *Studies in Molecular Dynamics. I. General Method*.
- [2] Alizadeh, Amer, et al. “Electroosmotic Flow: From Microfluidics to Nanofluidics.” *ELECTROPHORESIS*, no. 7–8, Wiley, Jan. 2021, pp. 834–68. *Crossref*, doi:10.1002/elps.202000313.
- [3] Anada, Satoshi, et al. “Precise Measurement of Electric Potential, Field, and Charge Density Profiles across a Biased GaAs p-n Tunnel Junction by *in Situ* Phase-Shifting Electron Holography.” *Journal of Applied Physics*, no. 22, AIP Publishing, Dec. 2017. *Crossref*, doi:10.1063/1.5006837.
- [4] Aranha, Michelle P., and Brian J. Edwards. “Ion Transport through Single-Walled Carbon Nanotubes: Effects of Electric Field and Fixed Surface Charge.” *Chemical Physics Letters*, Elsevier BV, Nov. 2018, pp. 95–101. *Crossref*, doi:10.1016/j.cplett.2018.09.072.
- [5] Arismendi-Arrieta, Daniel, et al. “Simulating Liquid Water for Determining Its Structural and Transport Properties.” *Applied Radiation and Isotopes*, Elsevier BV, Jan. 2014, pp. 115–21. *Crossref*, doi:10.1016/j.apradiso.2013.01.020.
- [6] Asif Shakoori, Muhammad, et al. “Studies of Self Diffusion Coefficient in Electrorheological Complex Plasmas through Molecular Dynamics Simulations.” *Plasma Science and Technology*, IntechOpen, 2022, <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.98854>.
- [7] Asthagiri, Dilipkumar N., et al. “Thermodynamics of Hydration from the Perspective of the Molecular Quasichemical Theory of Solutions.” *The Journal of Physical Chemistry B*, no. 30, American Chemical Society (ACS), July 2021, pp. 8294–304. *Crossref*, doi:10.1021/acs.jpcc.1c04182.
- [8] Burk, Griffin A., et al. “Cadmium and Copper Removal From Aqueous Solutions Using Chitosan-Coated Gasifier Biochar.” *Frontiers in Environmental Science*, Frontiers Media SA, Nov. 2020. *Crossref*, doi:10.3389/fenvs.2020.541203.
- [9] *Carbon Nanotubes as Controllable Electric-Field-Induced Bipolar Electrodes for Efficient Water Purification*. American Chemical Society (ACS). *Crossref*, doi:10.1021/acs.est.4c03218.s001. Accessed 15 July 2024.
- [10] Chandran, Drisya G., et al. “A Review on Adsorption of Heavy Metals from Wastewater Using Carbon Nanotube and Graphene-Based Nanomaterials.” *Environmental Science and Pollution Research*, no. 51, Springer Science and Business Media LLC, Oct. 2023, pp. 110010–46. *Crossref*, doi:10.1007/s11356-023-30192-6.

- [11] Cheng, Bingqing, et al. “Ab Initio Thermodynamics of Liquid and Solid Water.” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, no. 4, Proceedings of the National Academy of Sciences, Jan. 2019, pp. 1110–15. *Crossref*, doi:10.1073/pnas.1815117116.
- [12] Dai, Cheng, et al. “Electric Field-Induced Giant Columns of Polarized Water Molecules.” *Physical Review Research*, no. 3, American Physical Society (APS), Aug. 2022. *Crossref*, doi:10.1103/physrevresearch.4.033164.
- [13] Daiguji, Hirofumi. “Ion Transport in Nanofluidic Channels.” *Chem. Soc. Rev.*, no. 3, Royal Society of Chemistry (RSC), 2010, pp. 901–11. *Crossref*, doi:10.1039/b820556f.
- [14] De Luca, Sergio, et al. “Molecular Dynamics Study of Nanoconfined Water Flow Driven by Rotating Electric Fields under Realistic Experimental Conditions.” *Langmuir*, no. 11, American Chemical Society (ACS), Mar. 2014, pp. 3095–109. *Crossref*, doi:10.1021/la404805s.
- [15] Firouznia, Mohammadhossein, and David Saintillan. “Electrohydrodynamic Instabilities in Freely Suspended Viscous Films under Normal Electric Fields.” *Physical Review Fluids*, no. 10, American Physical Society (APS), Oct. 2021. *Crossref*, doi:10.1103/physrevfluids.6.103703.
- [16] Gao, Xiang, et al. “Controlling Flow Direction in Nanochannels by Electric Field Strength.” *Physical Review E*, no. 2, American Physical Society (APS), Aug. 2015. *Crossref*, doi:10.1103/physreve.92.023017.
- [17] Garg, Ashish. “Enhanced Flow in Deformable Carbon Nanotubes.” *Journal of Applied Physics*, no. 7, AIP Publishing, Feb. 2024. *Crossref*, doi:10.1063/5.0188089.
- [18] Groll, Maja, et al. “DFT-Assisted Investigation of the Electric Field and Charge Density Distribution of Pristine and Defective 2D WSe₂ by Differential Phase Contrast Imaging.” *Small*, Wiley, May 2024. *Crossref*, doi:10.1002/smll.202311635.
- [19] Guo, Xiaoqing, et al. “Electric Field Induced Orientation and Self-Assembly of Carbon Nanotubes in Water.” *Soft Matter*, no. 4, Royal Society of Chemistry (RSC), 2012, pp. 1010–16. *Crossref*, doi:10.1039/c1sm06509b.
- [20] Han, Mengwei, and Rosa M. Espinosa-Marzal. “Influence of Water on Structure, Dynamics, and Electrostatics of Hydrophilic and Hydrophobic Ionic Liquids in Charged and Hydrophilic Confinement between Mica Surfaces.” *ACS Applied Materials & Interfaces*, no. 36, American Chemical Society (ACS), Aug. 2019, pp. 33465–77. *Crossref*, doi:10.1021/acsami.9b10923.
- [21] Izadi, Saeed, et al. “Building Water Models: A Different Approach.” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, no. 21, American Chemical Society (ACS), Oct. 2014, pp. 3863–71. *Crossref*, doi:10.1021/jz501780a.

- [22] Jing, Zhifeng, et al. “Thermodynamics of Ion Binding and Occupancy in Potassium Channels.” *Chemical Science*, no. 25, Royal Society of Chemistry (RSC), 2021, pp. 8920–30. *Crossref*, doi:10.1039/d1sc01887f.
- [23] Jorgensen, William L., et al. “Comparison of Simple Potential Functions for Simulating Liquid Water.” *The Journal of Chemical Physics*, no. 2, AIP Publishing, July 1983, pp. 926–35. *Crossref*, doi:10.1063/1.445869.
- [24] Karakasidis, Theodoros E., Ioannis E. Sarris, et al. “Effects of Channel Size, Wall Wettability, and Electric Field Strength on Ion Removal from Water in Nanochannels.” *Scientific Reports*, no. 1, Springer Science and Business Media LLC, Jan. 2022. *Crossref*, doi:10.1038/s41598-021-04620-x.
- [25] Karakasidis, Theodoros E., Filippos Sofos, et al. “Fluid Structure and System Dynamics in Nanodevices for Water Desalination.” *Desalination and Water Treatment*, no. 25, Elsevier BV, May 2015, pp. 11561–71. *Crossref*, doi:10.1080/19443994.2015.1049966.
- [26] Leontyev, I. V., and A. A. Stuchebrukhov. “Electronic Polarizability and the Effective Pair Potentials of Water.” *Journal of Chemical Theory and Computation*, no. 10, American Chemical Society (ACS), Sept. 2010, pp. 3153–61. *Crossref*, doi:10.1021/ct1002048.
- [27] Leontyev, Igor, and Alexei Stuchebrukhov. “Accounting for Electronic Polarization in Non-Polarizable Force Fields.” *Physical Chemistry Chemical Physics*, no. 7, Royal Society of Chemistry (RSC), 2011, p. 2613. *Crossref*, doi:10.1039/c0cp01971b.
- [28] Lian, B., et al. “Extraordinary Water Adsorption Characteristics of Graphene Oxide.” *Chemical Science*, no. 22, Royal Society of Chemistry (RSC), 2018, pp. 5106–11. *Crossref*, doi:10.1039/c8sc00545a.
- [29] Liu, Yingchun, Qi Wang, Li Zhang, et al. “Dynamics and Density Profile of Water in Nanotubes as One-Dimensional Fluid.” *Langmuir*, no. 25, American Chemical Society (ACS), Nov. 2005, pp. 12025–30. *Crossref*, doi:10.1021/la0517181.
- [30] Liu, Yingchun, Qi Wang, Tao Wu, et al. “Fluid Structure and Transport Properties of Water inside Carbon Nanotubes.” *The Journal of Chemical Physics*, no. 23, AIP Publishing, Dec. 2005. *Crossref*, doi:10.1063/1.2131070.
- [31] Paradee, Nophawan, et al. “Effects of Crosslinking Ratio, Model Drugs, and Electric Field Strength on Electrically Controlled Release for Alginate-Based Hydrogel.” *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, no. 4, Springer Science and Business Media LLC, Feb. 2012, pp. 999–1010. *Crossref*, doi:10.1007/s10856-012-4571-0.
- [32] Rahman, A. *Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon/*

- [33] Ritger, Philip L., and Nikolaos A. Peppas. “A Simple Equation for Description of Solute Release I. Fickian and Non-Fickian Release from Non-Swellable Devices in the Form of Slabs, Spheres, Cylinders or Discs.” *Journal of Controlled Release*, no. 1, Elsevier BV, June 1987, pp. 23–36. *Crossref*, doi:10.1016/0168-3659(87)90034-4.
- [34] Rue, Chad, et al. “Kinetic-Energy Dependence of Competitive Spin-Allowed and Spin-Forbidden Reactions: $V^{++}CS_2$.” *The Journal of Chemical Physics*, no. 16, AIP Publishing, Apr. 1999, pp. 7858–70. *Crossref*, doi:10.1063/1.478692.
- [35] Sabzyan, Hassan, and Maryam Kowsar. “Molecular Dynamics Simulations of Electric Field Induced Water Flow inside a Carbon Nanotorus: A Molecular Cyclotron.” *Physical Chemistry Chemical Physics*, no. 19, Royal Society of Chemistry (RSC), 2017, pp. 12384–93. *Crossref*, doi:10.1039/c7cp01270e.
- [36] Shakoori, Muhammad Asif, et al. “Diffusion Coefficients of Electrorheological Complex (Dusty) Plasmas.” *Journal of Molecular Modeling*, no. 12, Springer Science and Business Media LLC, Nov. 2022. *Crossref*, doi:10.1007/s00894-022-05394-3.
- [37] Silvestrelli, Pier Luigi, and Michele Parrinello. “Water Molecule Dipole in the Gas and in the Liquid Phase.” *Physical Review Letters*, no. 16, American Physical Society (APS), Apr. 1999, pp. 3308–11. *Crossref*, doi:10.1103/physrevlett.82.3308.
- [38] Sofos, Filippos. “A Water/Ion Separation Device: Theoretical and Numerical Investigation.” *Applied Sciences*, no. 18, MDPI AG, Sept. 2021, p. 8548. *Crossref*, doi:10.3390/app11188548.
- [39] Sofos, Filippos, Theodoros Karakasidis, et al. “Molecular Dynamics Simulations of Ion Drift in Nanochannel Water Flow.” *Nanomaterials*, no. 12, MDPI AG, Nov. 2020, p. 2373. *Crossref*, doi:10.3390/nano10122373.
- [40] Sofos, Filippos, Theodoros E. Karakasidis, et al. “Molecular Dynamics Simulations of Ion Separation in Nano-Channel Water Flows Using an Electric Field.” *Molecular Simulation*, no. 17, Informa UK Limited, July 2019, pp. 1395–402. *Crossref*, doi:10.1080/08927022.2019.1637520.
- [41] Soper, A. K. “The Radial Distribution Functions of Water and Ice from 220 to 673 K and at Pressures up to 400 MPa.” *Chemical Physics*, no. 2–3, Elsevier BV, Aug. 2000, pp. 121–37. *Crossref*, doi:10.1016/s0301-0104(00)00179-8.
- [42] Spetsiotis, D., et al. “Multi-Parameter Analysis of Water Flows in Nanochannels.” *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, Elsevier BV, 2018, pp. 8–15. *Crossref*, doi:10.5004/dwt.2018.22961.
- [43] Stillinger, F.H. & Rahman, A. *Improved Simulation of Liquid Water by Molecular Dynamics*

- [44] Tazi, Sami, et al. “Diffusion Coefficient and Shear Viscosity of Rigid Water Models.” *Journal of Physics: Condensed Matter*, no. 28, IOP Publishing, June 2012, p. 284117. *Crossref*, doi:10.1088/0953-8984/24/28/284117.
- [45] Vanzo, Davide, et al. “Nanoconfined Water under Electric Field at Constant Chemical Potential Undergoes Electrostriction.” *The Journal of Chemical Physics*, no. 7, AIP Publishing, Feb. 2014. *Crossref*, doi:10.1063/1.4865126.
- [46] Wei, S., et al. “Molecular Dynamics Simulation of Liquid Water under the Influence of an External Electric Field.” *Molecular Simulation*, no. 8, Informa UK Limited, July 2005, pp. 555–59. *Crossref*, doi:10.1080/0892702500138483.
- [47] Winarto, et al. “Structures of Water Molecules in Carbon Nanotubes under Electric Fields.” *The Journal of Chemical Physics*, no. 12, AIP Publishing, Mar. 2015. *Crossref*, doi:10.1063/1.4914462.
- [48] Xie, Ganhua, et al. “Light- and Electric-Field-Controlled Wetting Behavior in Nanochannels for Regulating Nanoconfined Mass Transport.” *Journal of the American Chemical Society*, no. 13, American Chemical Society (ACS), Mar. 2018, pp. 4552–59. *Crossref*, doi:10.1021/jacs.7b13136.
- [49] Yeh, In-Chul, and Max L. Berkowitz. “Ewald Summation for Systems with Slab Geometry.” *The Journal of Chemical Physics*, no. 7, AIP Publishing, Aug. 1999, pp. 3155–62. *Crossref*, doi:10.1063/1.479595.
- [50] “LAMMPS Molecular Dynamics Simulator.” *LAMMPS Molecular Dynamics Simulator*, <https://www.lammps.org/>. Accessed 15 July 2024.
- [51] chaplin: Water Models. https://water.lsbu.ac.uk/water/water_models.html. Accessed 9 Sept. 2024.