

# Ατομιστική Προσομοίωση Monte Carlo και Μοριακής Δυναμικής της δομής συστημάτων ημιφθοριωμένων αλκανίων

Φλώρα Δ. Τσούρτου<sup>1</sup>, Ορέστης Αλεξιάδης, Βλάσης Γ. Μαυραντάς<sup>1, 2</sup>, Βασίλειος Κολώνιας και Ευθύμιος Χούσος

<sup>1</sup>Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών & ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ, Πάτρα GR 26504, Ελλάδα

<sup>2</sup>Particle Technology Laboratory, Department of Mechanical and Process Engineering, ETH-Z, CH-8092 Zurich, Switzerland

<sup>3</sup>Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Τεχνολογίας Υπολογιστών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα GR 26504, Ελλάδα

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η πρόβλεψη και κατανόηση των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων όπως και των ιδιοτήτων διαμόρφωσης, δομής και αυτό-οργάνωσης συστημάτων ημιφθοριωμένων αλκανίων με τη βοήθεια ατομιστικών μεθόδων προσομοίωσης Monte Carlo (MC) και Μοριακής Δυναμικής (MD). Τα ημιφθοριωμένα αλκάνια (semifluorinated alkanes, SFAs) θεωρούνται δυσσταδικά μόρια τα οποία αποτελούνται από δύο μη αναμίξιμες και ασύμβατες συστάδες, τη φθοριωμένη συστάδα  $(CF_2)_m$  και την υδρογονωμένη συστάδα  $(CH_2)_n$ . Οι δύο αυτές συστάδες ενώνονται με ομοιοπολικό δεσμό και σχηματίζουν το συμπολυμερές  $F(CF_2)_m(CH_2)_nH$ , το οποίο εν συντομία συμβολίζεται και ως  $F_mH_n$ . Εξαιτίας της ασυμβατότητας και της ασύμμετρης δομής των δύο συστάδων, τα ημιφθοριωμένα αλκάνια παρουσιάζουν αξιόλογα φαινόμενα,<sup>1,2</sup> όπως δομικές μεταβάσεις, σχηματισμό μικκυλίων σε διαλύματά τους και μονομοριακά στρώματα Langmuir σε διεπιφάνεια αέρα/νερού. Χρησιμοποιούνται σε βιοϊατρικές εφαρμογές,<sup>1,2</sup> αφού χαρακτηρίζονται για την βιοσυμβατότητά τους και την τάση να σταθεροποιούν διεπιφανειακά υμένια.

Το σύστημα που επιλέχθηκε να μελετηθεί στην παρούσα εργασία αποτελείται από μόρια δυσσταδικών, γραμμικών και αμφίφιλων ημιφθοριωμένων αλκανίων του τύπου  $F(CF_2)_{12}(CH_2)_{12}H$  (ή αλλιώς  $F_{12}H_{12}$ , perfluorododecyl dodecane), το οποίο εμφανίζει ιεραρχικές δομές μεγάλου βαθμού τάξης σε κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, τόσο στη διεπιφάνεια αέρα/νερού<sup>3</sup> όσο και στον κύριο όγκο του. Πειραματικά, αναφέρεται ότι το σύστημα  $F_{12}H_{12}$  εμφανίζει δύο μεταβάσεις φάσεων πρώτης τάξης οι οποίες εξαρτώνται από την πίεση. Οι Nunez *et al.*<sup>4</sup> και οι Lee *et al.*<sup>5</sup> συμφωνούν και καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι κάτω από το σημείο τήξης των  $F_{12}H_{12}$  ( $T_m \sim 361-363K$ ) εμφανίζεται μία μεσόμορφη κατάσταση όπου οι συστάδες μορίων του  $F_{12}H_{12}$  αλληλοδιδεισδύουν και σχηματίζουν μία μονοστρωματική φυλλώδη δομή (λαμέλλα). Σε μικρότερες ακόμα θερμοκρασίες ( $T_s \sim 351-353K$ ) το σύστημα  $F_{12}H_{12}$  μεταπίπτει σε ακόμα πυκνότερη κατάσταση με δομή φθοριωμένης διστρωματικής φυλλώδους δομής, με τις υδρογονωμένες συστάδες να αλληλοδιδεισδύουν μεταξύ τους. Όσον αφορά στις υπολογιστικές μελέτες και εκτός από τη δουλειά των Pierce *et al.*<sup>6</sup> που βασίζεται σε αποτελέσματα Μοριακής Δυναμικής σε υψηλές θερμοκρασίες, οι ιδιότητες δομής και διαμόρφωσης αλλά και η πρόβλεψη των δομικών μεταβάσεων του  $F_{12}H_{12}$  δεν έχουν διερευνηθεί περαιτέρω.

Στις προσομοιώσεις της παρούσας εργασίας, που εκτελέστηκαν στο ισόθερμο-ισοβαρές στατιστικό σύνολο, χρησιμοποιήθηκαν μεγάλα κελιά προσομοίωσης τα οποία περιείχαν έως και 144,000 ατομιστικές μονάδες, και έγινε χρήση του ενοποιημένου, υβριδικού μοριακού μοντέλου τύπου 2 (Model No 2) των Escobedo και Chen.<sup>7</sup> Διεξήγαμε τόσο σταδιακές προσομοιώσεις ψύξης στις 100 και 200 atm και όσο και σταδιακές προσομοιώσεις θέρμανσης αλλά σε υψηλότερες πιέσεις (400 και 600 atm).<sup>8</sup> Από τεχνικής άποψης, οι μεγάλες απαιτήσεις σε υπολογιστική ισχύ, λόγω της χρήσης τεράστιων κελιών (μεγέθους έως και 172 Å) στις προσομοιώσεις, κατέστησαν αναγκαία την παραλληλοποίηση ενός σημαντικού μέρους του αλγορίθμου MC που αναπτύχθηκε για τις ανάγκες της

παρούσας μελέτης, με ταυτόχρονη αξιοποίηση των υπολογιστικών δυνατοτήτων που προσφέρουν οι σύγχρονες μονάδες επεξεργασίας γραφικών (GPUs). Οι προσπάθειες αυτές βοήθησαν ώστε να ελαττωθεί ο χρόνος εκτέλεσης του αλγορίθμου, ακόμα και κατά 20 φορές σε μερικές περιπτώσεις.

Τ' αποτελέσματα και από τις δύο μεθόδους προσομοίωσης στις μεγάλες θερμοκρασίες (κυρίως αυτά που αφορούν στην πυκνότητα, στη μέση τετραγωνική απόσταση του απ' άκρου εις άκρου διανύσματος των μορίων, και στην κατανομή των διέδρων γωνιών) ήταν πανομοιότυπα. Ειδικότερα, η μελέτη της μέσης τετραγωνικής απόστασης του απ' άκρου εις άκρου διανύσματος και με τις δύο μεθόδους προσομοίωσης κατέδειξε ότι, σε χαμηλές θερμοκρασίες, τα μόρια F12H12 προτιμούν να αποκτούν ευθυγραμμισμένες δομές και να διατάσσονται σε στρώματα, ενώ μέσω ανάλυσης της κατανομής των διέδρων γωνιών εξακριβώθηκε η τάση να αλλάζουν αυθόρμητα φάση με μείωση της θερμοκρασίας ή με αύξηση της πίεσης. Για παράδειγμα, για τιμή πίεσης ίση με 100 atm, παρατηρήθηκε και με τις δύο μεθόδους η τάση για αυθόρμητη μετάβαση του συστήματος F12H12 από μια ισότροπη υγρή κατάσταση σε μία σηκτικού τύπου φάση, σε θερμοκρασίες μικρότερες των 315 K ( $T_s = 315$  K). Παρατηρήσαμε επίσης πως, με αύξηση της πίεσης, η θερμοκρασία μετάβασης και η αντίστοιχη πυκνότητα οδηγούνται σε υψηλότερες τιμές, σε συμφωνία με διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα. Επιπλέον, από την ανάλυση των ακτινικών συναρτήσεων κατανομής ζευγών και των ατομιστικών στιγμιότυπων των τελικών εξισορροπημένων δομών του συστήματος F12H12 βρέθηκε πως η σηκτικού τύπου φάση που προκύπτει στις προσομοιώσεις αποτελείται από διστρωματικές κεκλιμένες φυλλώδεις δομές (λαμέλλες) με διάφορους προσανατολισμούς, και δίχως αλληλοδιείσδυση των μορίων στο εσωτερικό γειτονικών δομών.

Αν και μέσω των προσομοιώσεων που εκτελέστηκαν δεν κατέστη δυνατή η πρόβλεψη της 2<sup>ης</sup> (χαμηλότερης) θερμοκρασίας μετάβασης (από τη μονοστρωματική στη διστρωματική μεσόμορφη φάση) που έχει παρατηρηθεί πειραματικά, τα ευρήματα των ατομιστικών προσομοιώσεων συνηγορούν αναμφισβήτητα στη συνύπαρξη πολλών φυλλωδών δομών κάτω από το σημείο τήξης του συστήματος που χαρακτηρίζονται από μονοστρωματική ή διστρωματική διάταξη των μορίων, με τη διστρωματική διάταξη να επικρατεί όλο και περισσότερο όσο μειώνεται η θερμοκρασία.

Συμπερασματικά, και καθώς μειώνεται η θερμοκρασία, τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων MC και MD που εκτελέσαμε προβλέπουν μία αυθόρμητη μετάβαση φάσης για τα συστήματα μορίων F12H12 από την ισότροπη υγρή κατάσταση σε μια σηκτικού τύπου φάση που αποτελείται από διστρωματικές φυλλώδεις δομές. Διαπιστώσαμε επίσης πως η αποτελεσματικότητα του αλγορίθμου MC που σχεδιάστηκε στη βάση μερικών πολύ δραστικών κινήσεων (όπως ο ερπυσμός, η συντονισμένη περιστροφή επταμερούς, η configurational bias, η περιστροφή άκρου, η κίνηση flip κλπ.) μειώνεται σημαντικά στις χαμηλές θερμοκρασίες, και αυτό μας έχει οδηγήσει (στην παρούσα φάση) στο σχεδιασμό μιας καινούργιας μεθοδολογίας προσομοίωσης με τη μέθοδο MC που βασίζεται στην με τυχαίο τρόπο ανταλλαγή απεικονίσεων μεταξύ συστημάτων που προσομοιώνονται ταυτόχρονα σε διαφορετικές τιμές πυκνότητας (όπως, π.χ., στη μέθοδο parallel tempering)<sup>9</sup> ώστε να βελτιωθεί η απόδοσή του.

## References

- [1] M. Broniatowski *et al.*, *Adv. Coll. & Interf. Sci.* 138; 63 (2008).
- [2] M.P Krafft *et al.*, *Chem. Rev.* 109; 1714 (2009).
- [3] L. de Viguierie *et al.*, *Langmuir* 27; 8776 (2011).
- [4] E. Nunez *et al.*, *J. Phys. Chem. B* 112; 6542 (2008).
- [5] Y.J. Lee *et al.*, *J. Phys. Chem. B* 113; 1360 (2009).
- [6] F. Pierce *et al.*, *J. Chem. Phys.* 128; 214903 (2008).
- [7] F.A Escobedo *et al.*, *J. Chem. Phys.* 121; 11463 (2004).
- [8] F.D. Tsourtou *et al.*, *Chem. Eng. Sci.*, 121; 32 (2015).
- [9] M. Doxastakis *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 115; 11352 (2001).