

Vannutfelling på rustoverflater i gassrør

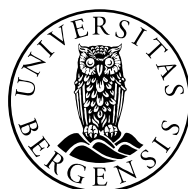


Masteroppgave i prosessteknologi

av

Martin Haynes

2009



UNIVERSITETET I BERGEN

Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet

Institutt for fysikk og teknologi

Forord

Jeg vil benytte denne anledningen til å takke professor Bjørn Kvamme for all hjelp med denne masteravhandlingen. Professor Tatiana Kuznetsova fortjener en kjempestor takk for all hjelp med simuleringene og oppgaveskrivingen.

En takk går også ut til min medskriver Jan Thore Vassdal, mine medstudenter på rom 395; Jan-Erik Hope, Eirik Matre og Lars A. Lågeide for oppmuntring og motivering gjennom disse lange semestrene. Jeg vil og takke Bjørnar Jensen for hjelp med å komme i gang med simuleringene.

Til slutt vil jeg takke samboeren min for å ha holdt ut med meg i alle disse årene med skole og foreldrene mine for økonomisk støtte.

X

Martin Haynes

Innholdsfortegnelse

Forord	2
Sammendrag	5
1. Innledning	6
2. Materialer og problembeskrivelse	7
2.1. Jernoksid og hydroksid	7
2.2. Hydrat	8
2.2.1. Struktur	8
2.3. Vannpotensial	9
3. Termodynamikk og faseovergangskinetikk	10
3.1. Adsorpsjon	10
3.2. Faseoverganger	10
3.2.1. Nukleasjon (Kjernerdannelse)	11
3.2.2. Klassisk nukleasjonsteori	12
3.2.3. Homogen nukleasjon og vekst	13
3.2.4. Heterogen nukleasjon	14
3.2.5. Induksjonstid	15
3.2.6. Faseovergang for hydrat	15
4. Statistisk mekanikk, termodynamikk og numeriske metoder	18
4.1. Grunnleggende statistisk mekanikk og termodynamikk	18
4.1.1. Ensembler	20
4.2. Molekyldynamikk for simulering av molekylsystemer	23
4.2.1. Verletalgoritmen	26
4.2.2. Periodic boundary conditions (Pbc)	28
4.2.3. Radial distribution function	29
4.2.4. Ergodisitet	29
4.2.5. Nosè-Hoover Termostat	30
4.2.6. Quaternion	32
4.3. Metoder for evaluering av kjemisk potensial	34
4.3.1. Particle Insertion Method (Partikkel innsettelsesmetode)	34
4.3.2. Termodynamisk integrering	36

5.	Potensialer	38
5.1.	Intermolekylære påvirkninger	38
5.1.1.	Effektive parpotensialer for kortrekkeviddekrefter	38
5.1.2.	Dipol-dipolbindinger	39
5.1.3.	Polarisering	39
5.1.4.	Londonkrefter	39
5.1.5.	Lennard-Jones potensialet	40
5.1.6.	Buckingham potensial	41
5.1.7.	Coulomb Interaksjoner	41
5.2.	Kvantemekanisk modellering	42
5.2.1.	Atomorbital	42
5.2.2.	Molekylorbital	42
5.2.3.	Bølgefunksjoner	42
5.2.4.	Basisfunksjoner/set	42
5.2.5.	Hartree-Fock	43
5.2.6.	Density Functional Theory	44
5.2.7.	B3LYP	44
6.	Resultater og diskusjon	45
6.1.	Bygging av hematittkrystall	45
6.2.	Ladninger	47
6.2.1.	Valg av kvantemekanisk programvare	47
6.2.2.	Utvikling av ladninger ved hjelp av Gaussian03	48
6.3.	Valg av kortrekkevidde parametre	50
6.4.	Stor Hematitt	51
6.5.	Molekylærdynamiske forsøk	53
6.5.1.	MD systemer	53
6.6.	Omstrukturering av vann rundt stor hematitt	62
7.	Konklusjoner	69
8.	Forslag til videre arbeid	71
	Referanser	72

Sammendrag

Målet for denne oppgaven har vært å legge et grunnlag for beregninger av vannegenskaper i adsorbent fase på rust. Egenskaper bestemmes av et antall kompliserte termodynamiske og kinetiske mekanismer, som gjør at problemstillingen da blir ganske innviklet. Vi prøver å få innsyn i noe som foregår på nanoskala ved hjelp av numeriske metoder og så deretter koble resultatene sammen med prosesser på industriell skala.

Metodene som er brukt spenner fra kvantemekaniske beregninger for å karakterisere ladningsfordeling på ulike atomer i rust over til molekylodynamiske simuleringer for studier av energi og struktur av vann rundt en hematitt krystall. Det endelige målet er å kunne estimere kjemisk potensial for vann på overflaten av hematitt som grunnlag for å vurdere utfelling av vann på rustoverflater kontra utfelling av vann som væskedråper. En vil med dette kunne observere om vann som er assosiert på overflaten på hematitt vil ha lavere fri energi, og da altså lavere kjemisk potensial, enn vann som er organisert i et kluster bestående kun av vannmolekyler. Dette har flere implikasjoner for transport av naturgass og karbon dioksid i rørledninger. En av disse er faren for hydratdannelse som i verste fall kan plugge rørene.

Opgaven ble utført i samarbeid med medstudent Jan Thore Vassdal. Teoridelen i kapitler 1 til 5 ble skrevet i lag med Jan Thore. Jeg stod for mesteparten av de kvantemekaniske og molekylærdynamiske forsøkene, samt analysering av resultatene, utredning av konklusjonene og forslag til videre arbeid.

1. Innledning

Hver dag blir $M\text{Sm}^3$ av gass transportert fra offshore installasjoner og til landanlegg for behandling. Denne gassen har vært tørket en gang om bord på plattformene, men visse krav til gassen gjør at den gjennomgår en behandling på landanlegg før den sendes nedover til kontinentet. Disse kravene til gassen er satt for å sikre at kundene får et produkt som tilfredsstillende kvalitetskrav til renhet av gassen. I tillegg til maksimalt innhold av sure gasser som CO_2 og H_2S stilles det krav til maksimal vannmengde. En vanlig måte å spesifisere vanninnhold på er i form av duggpunktstemperatur ved et gitt trykk. I tillegg til kvalitetshensyn fjernes vannet for å redusere faren for utfelling av vann i transportrørene. Utfelt og akkumulert vann i rørene kan medføre en hydratvekst, som igjen på litt sikt kan føre til en plugging av røret. Med vanninnhold i gass, tenker man seg gjerne at innholdet er i størrelsesorden $10^{-5} \sim 10^{-6}$, og med $M\text{Sm}^3/\text{d}$ gass transportert snakker en faktisk om tonnevis med vann som følger med gasstrømmen i rørene.

Vann i gassfasen kondenseres normalt ut når en har nådd duggpunktstemperatur for gassen ved aktuelt trykk og temperatur. Salgsgasstrykket ut fra gassbehandlingsanlegget ligger normalt i størrelsesorden 150-190 bar¹. I den senere tid er det en annen mekanisme som også er blitt sett på angående utfelling av vann i transportrørene. Denne mekanismen går ut på at vann kan feste seg på veggene i rørene ved hjelp av adsorpsjon. Vann som har festet seg til veggen utgjør en grobunn for hydrattdannelse, og i lys av det totale vanninnholdet som følger de store gasstrømmene gjennom transportrørene kan det dannes store mengder hydrater i rørene. Denne hydrattdannelsen kan, i tillegg til å plugge rørene, også ødelegge nedstrøms utstyr som blir truffet av hydrater som har løsnet i rørene.

Kondensering av vann skjer på overflater som er helt eller delvis vannfuktende, som f.eks. metalloverflater. Transportrør for gass vil raskt bli dekket av et rustlag. Rusten har igjen en ganske høy overflate på grunn av den høye ruheten. Interaksjoner mellom vannmolekyler og rustoverflaten kan gjøre at kondensering inntreffer ved en høyere temperatur enn duggpunktstemperatur ved aktuelt trykk og temperatur. Denne rusten blir ofte kalt for hematitt, og er av typen jernoksid med formel Fe_2O_3 . Disse interaksjonene mellom vannmolekylene og jernoksid kan summeres opp til at en ser på det kjemiske potensialet som vannmolekylene har når de er i gassfase kontra når de har omstrukturert seg på jernoksidet.

En annen situasjon som er relevant for Norge er transport av CO_2 under høyt trykk og lav temperatur. Løseligheten av vann inn i CO_2 er begrenset, men selv om den er rundt to størrelsesorden mindre enn løseligheten av CO_2 inn i vann så er den betydningsfull nok til å representere et potensielt problem. Dette igjen kan da medføre adsorpsjon og hydrattdannelse på rustne metalloverflater.

2. Materialer og problembeskrivelse

2.1. Jernoksid og hydroksid

Jernoksider og hydroksider spiller en viktig rolle innenfor mange forskjellige retninger som ren kjemi, miljø- og industriell kjemi samt kjemi som omhandler jorden/jordsmonnet og innenfor biologi. Jernoksider forekommer svært vanlig rundt oss i miljøet, der disse hjelper til med å regulere konsentrasjonen av organiske og uorganiske forurensninger. Jernoksider finnes i naturen i jordsmonn, steiner, sjøer, elver og i havene, og dette er som et resultat av en forvitring/nedbryting av jordskorpen. Den vanligste formen for jernoksid er hematitt α - Fe_2O_3 . Jernoksider blir også brukt innenfor en mengde andre bruksområder som for eksempel som magnetisk materiale, katalysatorer og pigmenter.

Vann spiller en stor rolle i mange av prosessene som forekommer på overflaten på jernoksider. Noen eksempler på dette er som reaktant i noen katalytiske reaksjoner, som det oksiderende middel i faseoverganger for en rekke jernoksid, som regulator av Fe(II) og Fe(III) konsentrasjonen i levende organismer. I tillegg kan det nevnes at interaksjoner mellom vann og jernholdige overflater har fått en økt oppmerksomhet den senere tiden på grunn av utforskningen av planeten Mars. Der har det resultert i funn av vann som is og store forekomster av jernoksid, og da spesielt hematitt, noe som indikerer en tilstedeværelse av vann på planeten. Dette igjen kan indikere at det er forhold for biologiske prosesser som inkluderer bakterier på planeten Mars.

Hematitt er et resultat av en dehydrering av geotitt. Geotitten har igjen blitt til ved at jernhydroksider gjennomgår en oksidasjonsprosess. Hematitt, α - Fe_2O_3 , har en hexagonal struktur der oksygenionene er arrangert i et heksagonalt pakket arrangement, der Fe(III)-ioner er mellom oksygen lagene og koblet til seks oksygenatom i et kubisk system. Rust er en fellesbetegnelse på rekke varianter av jernoksider. Rust blir dannet som en reaksjon mellom jern og oksygen der vann er tilstede. Hematitt er en variant av denne rusten og har betegnelsen Fe_2O_3 .

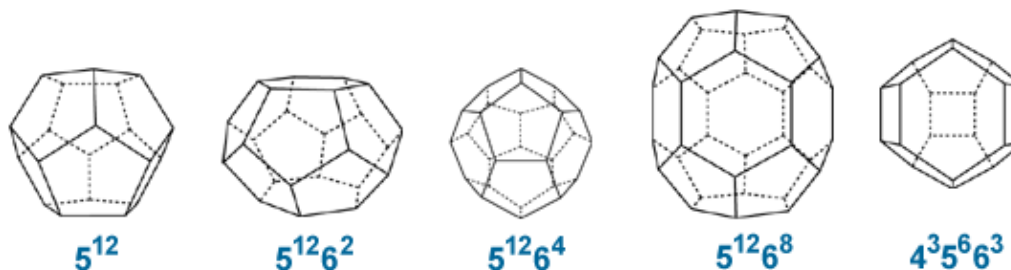


2.2. Hydrat

Naturgasshydrat er krystallinske faste forbindelser som er dannet av vann og gass, under trykk og ved relativt lave temperaturer. Gassmolekylene, som er gjestemolekyl, er "fanget" i hulrom dannet av vannmolekyl, som er vertsmolekyl. Hulrommene som er dannet av vannmolekyl holdes sammen pga hydrogenbindinger. Typiske naturgassmolekyl er metan, etan, propan. Av uorganiske molekyler som danner hydrat er hydrogensulfid og karbondioksid viktige eksempler.

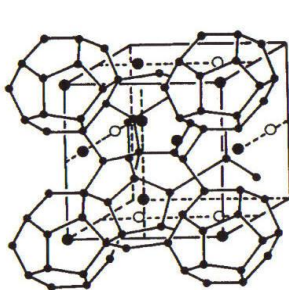
2.2.1. Struktur

Hydrater oppstår i hulrom dannet av vannmolekyler. Disse hulrommene er ikke stabile, men blir stabilisert ved at et gjestemolekyl blir fanget inne i hulrommene. Alle hulrommene i et stort hydratkrySTALL trenger ikke nødvendigvis inneholde et gjestemolekyl for å være stabilisert. Vannmolekylene er bundet til hverandre via hydrogenbindinger på en måte som gjør at det ligner på is, mens de ikke polare gjestemolekylene stabiliserer hydratet på grunn av van der Waalske krefter. Der finnes i hovedsak tre kjente hydratstrukturer som blir dannet ved hydrokarboner som gjestemolekyler inne i hulrom dannet av vann. Disse strukturene blir kalt for struktur I, II og H og er vist i Figur 1.

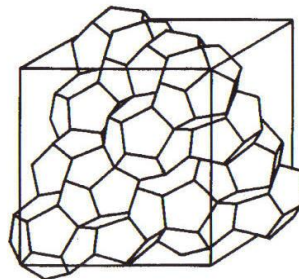


Figur 1: Hulrom i hydratstrukturer

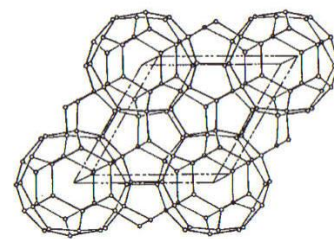
Geometrien til en enhetscelle for forskjellige strukturer er vist i Figur 2-Figur 4.



Figur 2: Hydrat Type I



Figur 3: Hydrat Type II



Figur 4: Hydrat Type H

Type H struktur er den strukturen som er sist oppdaget og strukturen er bygd opp av store hulrom som kan inneholde gjestemolekyl med størrelser opp til heptan. Små molekyler slik

som metan inngår typisk i små hulrom, mens molekyler med størrelse over 7.4 Å inngår typisk i store hulrom. Type H struktur er veldig sjeldne i industriell sammenheng men er funnet i enkelte naturlige hydratforekomster.

Hydrater dannet av type I struktur er dannet ved at gjestemolekyl mindre enn 6 Å inngår. Molekyler som etan, karbondioksid og hydrogensulfid er typiske molekyler som danner denne typen hydrat. Unntaket er nitrogen, som på tross av sin lille størrelse, danner type II struktur. Propan og iso-butan vil bare få plass inne i type II struktur, og dette gjør at en ikke trenger så mange molekyler for at struktur type II blir energimessig favorisert i forhold til struktur type I i en gassblanding, og struktur type II vil være den formen for hydrat en oftest vil finne innenfor gassprosesseringsindustrien.

2.3. Vannpotensial

Det har ikke vært lett å enes om et begrep som kan beskrive vannets "tilstand" med termodynamiske måleenheter. I 1960 introduserte plantefysiologene Slatyer og Taylor begrepet vannpotensial for å kunne beskrive hvilken vei vann vil bevege seg mellom to systemer som er forbundet med hverandre. Vannpotensialet sier noe om innhold av fri energi i vannet og mengden fri energi er et mål på evnen til å kunne utføre arbeid. Vannpotensialet (Y (psi)) er det kjemiske potensialet til vann (uttrykt som energi per mol) dividert med molvolumet for vann (V_v ($18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 18 \text{ ml mol}^{-1}$)). Vannpotensialet får derved enheten trykk (pascal), men husk at den opprinnelige enheten er energi per mol. I eksemplet nedenfor er molvolumet oppgitt i enheten $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$. En J per mol vann tilsvarer 55.56 kPa. Trykk er kraft per areal, altså Nm^{-2} , målt i enhet pascal (Pa). 1 bar = 100 kPa = 0.1 MPa = ca. 0.987 atmosfærer. Vanlig lufttrykk er 0.1013 MPa = 1.013 bar = 760 mm kvikksølv). De tilsynelatende paradoksale høye pascal-verdiene ligger implisitt i den høye molariteten til vann (55.56 M) og det lave molvolumet.

Vannpotensialet til et isotermt system i væskefase består av:

- 1) **Osmotisk potensial** (Y_s) (solut potensial l. *solutus* - fri, løs) som skyldes oppløste stoffer. Det osmotiske potensialet Y_s er synonymt med Y_p . I noen bøker brukes begrepet osmotisk trykk (p) i stedet for osmotisk potensial, men disse har bare forskjellig fortegn ($Y_s = -p$). Osmotisk trykk kan måles i et osmometer.
- 2) **Trykkpotensial** (Y_p), også kalt hydrostatisk trykk.
- 3) **Høydepotensial** (Y_h) hvis det er høydeforskjeller i systemet som betraktes. Høydepotensialet er $0.0098 \text{ MPa m}^{-1}$.

Vannpotensial framkommer fra uttrykket hvor kjemisk potensial er dividert på molvolumet for vann. ⁱⁱ

3. Termodynamikk og faseovergangskinetikk

Prosesser som foregår i væske- og gassblandinger ved mineraloverflater styres av termodynamikk og faseovergangskinetikk. Dette inkluderer både adsorpsjon på overflater, vannutfelling og hydratdannelse.

3.1. Adsorpsjon

Adsorpsjon er en prosess hvor et stoff tas opp på overflaten av et materiale. Adsorpsjon kan videre deles inn i kjemisorpsjon og fysisorpsjon. Kjemisorpsjon kalles også kjemisk adsorpsjon. Dette er en prosess hvor de samme kreftene som er involvert i kjemiske reaksjoner fører til at et stoff adsorberes på overflaten av et materiale. Fysisorpsjon fører også til at et stoff blir adsorbent på overflaten av et materiale, men i dette tilfellet er det Van der Waals krefter og eventuelt elektrostatiske tiltrekninger mellom deladninger i polare stoffer som driver prosessen. Adsorpsjon er en prosess hvor et stoff tas opp inni strukturen til materialet.ⁱⁱⁱ

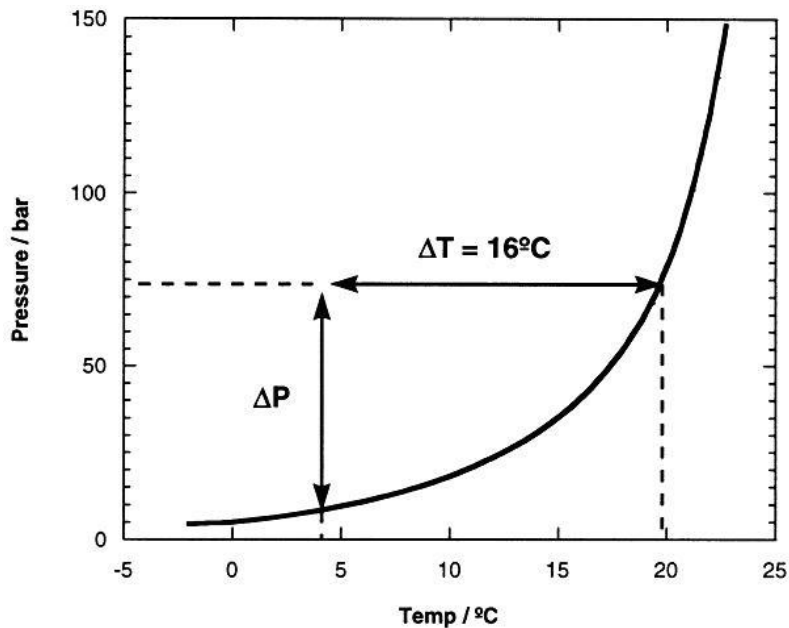
3.2. Faseoverganger

En faseovergang i fysikken betyr at stoff endrer kvalitative fysiske egenskaper, det vil si at det går fra en fase (*aggregattilstand*) til en annen. De mest kjente fasene er gass, væske og faststoff, men det finnes også mange andre. Overganger mellom de vanlige fasene har navn som er utbredte i dagligtalen, som «smelting» (overgang fra faststoff til væske) eller «frysing» (overgang fra væske til faststoff).

Eksempler på faser er faststoff, som karakteriseres ved fast volum, væsker som fyller tilgjengelig areal men ikke hele volumer, og gasser som fyller alt tilgjengelig volum. Tilsvarende kan man også beskrive faser ved hjelp av mikroskopiske egenskaper slik som graden av uorden og hvilke symmetrier stoffet har. I tilfellet vann er is en ordnet fase hvor molekylene sitter i et regulært gitter, mens flytende vann er en uordnet fase.

En faseovergang skjer ved at de termodynamiske variablene, som temperatur og trykk, endres. For eksempel kan man få vann til å koke (gå fra væske til gass) ved å øke temperaturen eller ved å redusere trykket. Man kan også få en faseovergang ved å endre de kjemiske egenskapene, for eksempel få is til å smelte ved å tilsette salt. Fasediagrammer er viktige hjelpemidler til å få oversikt over fasene til stoff. Et fasediagram inneholder termodynamiske variabler langs aksene, og regionen som utgjør hver fase er tegnet inn. Faseovergangen skjer på skillelinjene mellom regionene.[1]

Figur 5 viser et typisk fasediagram for et gashydrat system.



Figur 5: Typisk fasediagram for hydrat.

Den heltrukne linjen i Figur 5 representerer likevektslinjen for danning av hydrat. Over linjen og til venstre for likevektslinjen vil hydrater være termodynamisk stabile, og de vil være tilstede så lenge det er masse tilgjengelig. Under og til høyre for likevektslinjen vil ikke hydrater være termodynamisk stabile og det vil ikke bli dannet hydrater selv om komponentene som trengs for å danne hydrater er tilstede. På likevektslinjen vil hydrater kunne eksistere i lag med en væskefase og en gassfase. Merk at denne figuren beskriver betingelser for likevekt, og at hydratdannelse kan bli forsinket i tid på grunn av andre faktorer som påvirker systemet samtidig som systemet er i stabilt hydratområde.

3.2.1. Nukleasjon (Kjernedannelse)

En naturlig gassblanding ved termodynamiske betingelser utenfor stabilitetsområdet til hydrat vil ikke danne hydratkrystaller da den totale frie energien er mer gunstig, dvs mer negativ, ved å opprettholde de separate fasene. Dersom den termodynamiske tilstanden for denne blandingen blir endret inn i den stabile hydratregionen, ved kjøling eller trykkøkning, vil faseovergangen mot hydrat bli energimessig gunstig. Denne energiøkningen vil være proporsjonal til hydratvolumet. Den nye faste fasen vil derimot påvirke den gamle fasen(e) siden den nye hydratfasen trenger volum og dermed må utøve et fortrenningsarbeid på de opprinnelige fasene. Denne påvirkningen er ikke energimessig gunstig og vil være proporsjonal til overflatearealet av hydratet. Energitalpet vil være gjenspeilet i den frie energien på grenseflaten i hydratet. Det som er underforstått av dette er at små hydratkrystaller ikke er termodynamisk stabile og det er en gitt sannsynlighet at de vil løse seg opp. Denne sannsynligheten er avhengig av termodynamisk tilstand. Bare når krystallene

når en minimum kritisk radius, hvorefter faseovergangens gevinst i form av fri energi er større enn grenseflaten sin energistraff, vil kjernen kunne tre inn i en region av stabil vekst. Videre herifra er veksten mer sannsynlig og massiv hydratvekst kan være forventet, derimot vil fremdeles partiklene konkurrere internt om tilgang på masse.

3.2.2. Klassisk nukleasjonsteori

I klassisk nukleasjonsteori er faseovergangen mellom væske og hydrat ansett til å være et absolutt mål. Den faste siden av grenseflaten har en uniform egenskap identisk til bulk hydratet mens væske siden av grenseflaten har uniforme egenskaper identisk til bulk væske. Dette er en forenkling, det vil være en glidende overgang mellom de to fasene men teorien gir en viktig innsikt til nukleasjonsprosessen.

Arbeidet med klusterformasjonen er gitt ved ligningen:

$$W_{CNT} = \kappa_{CNT}(R^3\Delta g + R^2\gamma) \quad (3.1)$$

Hvor:

$R^3 = \text{Volum/Areal}$

$R^2 = \text{Areal av kluster}$

$\Delta g = \text{Volumetrisk Gibbs frienergidifferanse mellom krystallet og væsken.}$

$\kappa_{CNT} = \text{Formfaktor}$

$\gamma = \text{Grenseflate fri energi.}$

I det stabile hydratområdet er faseovergangen til fast form fordelaktig og Δg vil være negativ gitt at det er en drivkraft for overgangen. Denne drivkraften er motsatt av den frie energien på grenseflaten γ som reflekterer vekselvirkningen mellom den gamle og den nye fasen. Denne vekselvirkningen er ikke gunstig og vil være positive. Som ventet kan en se fra ligning (3.1) at det frie energibidraget fra faseovergangen selv er proporsjonal til volumet av kjernen, mens bidraget fra den frie energien fra grenseflaten er proporsjonal med overflaten til kjernen.

Når kjernedannelsen starter i den gamle fasen så prøver kjernen å holde overflaten sin så liten som mulig pga grenseflatestraffen (penalty). Dette er oppnådd ved å danne en sfærisk kjerne og denne formen er dermed mest sannsynlig at blir dannet. Denne formen er også brukt i ligning (3.1).

Når "gevinsten" av faseovergangen er lik straffen av den frie energien på grenseflaten så har kjernen nådd sin kritiske radius og videre vekst er sannsynlig. Denne kritiske radiusen kan bli

funnet ved å derivere ligning (3.1) og sette den lik 0. Dette gir da den kritiske radiusen for et kulerundt hydrat:

$$R_{CNT}^* = \frac{-2\gamma}{\Delta g} \quad (3.2)$$

Ved å sette denne kritiske radiusen inn i ligning (3.1) gir det kritiske arbeidet:

$$W_{CNT}^* = \frac{16}{3\pi\gamma^3\Delta g^{-2}} \quad (3.3)$$

Før kjernen når den kritiske radiusen så er det stor sannsynlighet at den løser seg opp igjen snarere enn at den vokser videre. Dette fordi kjernen av en slik størrelse konfrontert med det gjennomsnittlige omgivelsene vil bli godtgjort med fri energi ved å løse seg opp. Molekylene i omgivelsene vil derimot være normalfordelt med tanke på hastighet og temperatur gitt ved makroskopisk P og T i henhold til kanoniske ensemblet. Dette resulterer i at noen av kjernene tilfeldig vekselvirker med gunstige omgivelser og derfor gror forbi den kritiske radiusen. Videre vekst er herfra forventet, men denne fasen er også dominert av tilfeldigheter. Kjernen vil derimot være sterkere jo større den blir og herav vil veksten bli i økende grad deterministisk i retning av at kjerner med lavest fri energi vil dominere i videre vekst - og områder av kjerner med lokalt sett lavere fri energi vil vokse mest.

Kjernerdannelsestakten er gitt som:

$$J_{CNT} = J_0 e^{-W_{CNT}^*/kT} \quad (3.4)$$

Hvor J_0 er en kinetisk prefaktor.

3.2.3. Homogen nukleasjon og vekst

Når nukleasjonen begynner i en enkel "forelder/parent" fase der alle komponentene som inngår kommer fra denne fasen får den betegnelsen homogen nukleasjon. I en naturlig gassblanding vil det typisk være to faser hvor homogen nukleasjon kan inntreffe. En av dem er i gassfasen hvor små mengder av vann er tilstede. Molfraksjonen av vann er vanligvis mindre enn 0.05 i denne fasen[2]. Sammenlignet med molfraksjonen av vann i hydrat, som ikke vil være noe mindre enn 0.85, så er dette normalt for lite vann for kjernen til å vokse seg stor nok til den kritiske radiusen selv om denne faseovergangen ikke kan ubetinget utelukkes. I tillegg er tettheten i denne fasen betraktelig lavere enn i hydratfasen. Homogen nukleasjon over den kritiske størrelsen er i denne fasen høyt usannsynlig og vil derfor bli neglisjert.

Den andre fasen for homogen nukleasjon er den frie væske vann fasen. Her vil små mengder av hydrokarboner være tilstede. I hydratregionen er molfraksjonen av metan i størrelsesorden 0.001[3]. Ved å sammenligne dette til den molare fraksjonen av metan i

hydrat som vil være i området av 0.15 kan en se at mangelen på metan vil være en begrensende faktor for hydratdannelse i denne fasen.

Selv om homogen nukleasjon over den kritiske størrelsen i den frie vannfasen ikke kan bli ekskludert, vil det normalt være faste urenheter tilstede i vannet som gir opphav for heterogen vekst fra adsorberte molekyler på de faste flatene, noe som er mer sannsynlig.

3.2.4. Heterogen nukleasjon

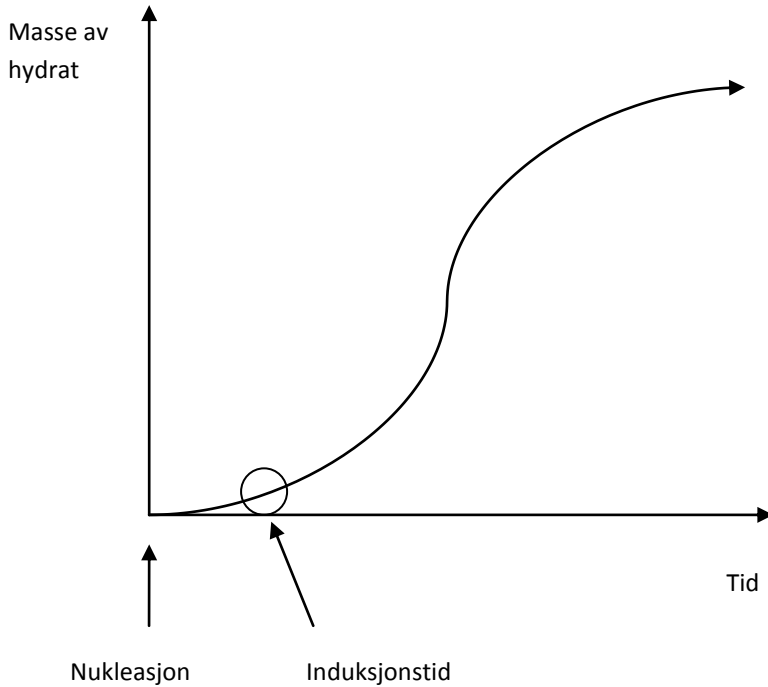
Nukleasjon som inntreffer på grenseflaten mellom to gamle faser får betegnelsen heterogen nukleasjon. Lokalteter passelig for denne type nukleasjon er gass-væske, væske-væske eller væske-fastfase grenseflater.

En vanlig forståelse er at fri vannfase er nødvendig for vekst av hydrater i en naturlig gassblanding. En vanlig metode for estimering av kritisk vannmengde som kan aksepteres i en gassblanding er å estimere duggpunkt mengden for vann ved de gitte betingelser av trykk og temperatur. Det tilhørende kravet er derfor at mengde vann som kan tolereres er lavere enn denne mengden for å unngå at vann felles ut som dråper. Analogt til beregning av duggpunkt kan man beregne tilstand for at vann felles ut som en adsorbent fase på et fast materiale. Det er derfor to ulike muligheter for heterogen hydratdannelse i rør, den ene er fra dråper eller akkumulerte dråper og det andre er fra vann adsorbent på fast materiale. En annen effekt kan bli relatert til urenheter i gasstrømmen som kan muliggjøre vekst. Begge er eksempler på heterogen hydrat nukleasjon.

Vanlig for de nukleasjonsprosesser som er nevnt hittil er at tilgjengeligheten av masse vil forsinke veksten betraktelig. Den ene plassen hvor både metan og vann er tilgjengelig i store nok mengder er grenseflaten mellom naturgassblanding- og frivannfasen. Denne, og tallrike empiriske observasjoner i tidligere åpent publisert vitenskapelige arbeider, fører til konklusjonen at grenseflaten mellom naturgassblandingen og frivann vann som egen fase eller adsorbent vann er hovedlokaliteten for effektiv nukleasjon og vekst av hydrat.

3.2.5. Induksjonstid

Induksjonstid er tiden det tar før en nukleasjon har inntruffet, til en begynner å få en massiv vekst av hydrat.



Figur 6: Induksjonstid

I motsetning til begrepene nukleasjon og vekst er induksjonstid en mer kvalitativ betegnelse som vil avhenge av metode for deteksjon, og ditto oppløsning, av når massiv vekst starter.

3.2.6. Faseovergang for hydrat

Ved faseovergang har en to viktige typer for arbeid, **benefit og penalty**.

For den enkle situasjonen av en kulerund kjerne kan fri energi for faseovergangen uttrykkes ved:

$$\Delta G = \underbrace{\Delta G^{faseovergang} \cdot \rho_N \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}_{\text{Benefit}} + \underbrace{\gamma \cdot 4\pi r^2}_{\text{Penalty}} \quad (3.5)$$

Benefit(gevinst):

Arbeid som er relatert til faseovergangen er i seg selv en gevinst siden $\Delta G < 0$.

$$\Delta G^{faseovergang} * \rho_N * \frac{4}{3} \pi r^3$$



Volumet av en ny
sfærisk partikkel

Penalty(straff):

Dannelse og vekst av en ny partikkel må skape seg plass.

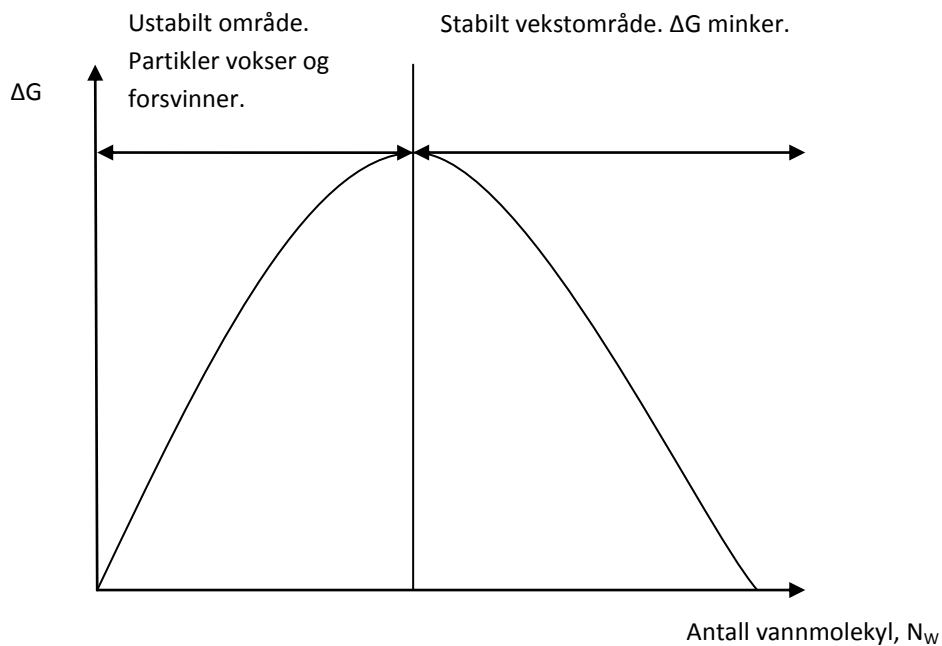
$$\gamma * 4\pi r^2$$



Fri energi over
grenseflaten
mellom gammel og
ny fase

Arealet av den nye
partikkelen

Dette gjelder i hovedsak for kulerunde partikler, men en kan trekke dette analogt til danning av hydratkrystaller. Penalty leddet betyr lite for den stabile vekstfasen men er avgjørende for nukleasjonsfasen.



Figur 7: Energikurve for hydratdannelse

Ustabilt område: I dette område vil det være en kontinuerlig prosess med nye partikler som vokser og andre partikler som går i oppløsning og forsvinner. I tillegg vil partikler smelte sammen til større partikler og bli mer stabile.

Stabilt område: Her vil en netto gevinst i fri energi dominere og partikler vil vokse jevnt på to måter:

-tilførsel av ny masse

-partikler vokser pga kollisjon med andre partikler og påfølgende agglomerering.

4. Statistisk mekanikk, termodynamikk og numeriske metoder

Statistisk mekanikk anvendes til å koble resultatene av molekylærdynamikk (MD) til termodynamiske og kinetiske egenskaper av reelle systemer. I tillegg blir det brukt som et hjelpemiddel til å designe ulike energibad.

4.1.Grunnleggende statistisk mekanikk og termodynamikk

Statistisk fysikk (statistisk mekanikk) er den grenen av fysikken som ved hjelp av statistiske modeller beskriver systemer med et stort antall partikler. Antallet partikler ligger gjerne fra noen hundre til noen tusen milliarder milliarder (10^{22}) og stort sett er det lettere å beskrive svært store systemer enn de med noen hunder eller tusen partikler.

På mange måter er statistisk fysikk et lim som binder sammen andre deler av fysikken siden den tilbyr en metode hvor resultater fra enkle systemer, slik som atomer, klassiske punktpartikler, fotoner, og fononer, kan beskrive egenskaper til makroskopiske systemer, slik som gasser, væsker, metaller og krystaller.

I et fluid vil en makroskopisk tilstand være beskrevet av svært mange mikroskopiske tilstander.

Mikroskopiske tilstander:

- Molekylene beveger seg gjennom systemet etter Newton's lov.
- Molekylene består av atomer bundet sammen i gitte avstander (varierer ved vibrasjon og indre rotasjon).
- Molekylene påvirker hverandre (frastøtning/tiltrekning).
- Atomene består av kjerne og elektroner. Kvantemekanikk.
- Kjerne består av protoner/nøytroner.
- Protoner/nøytroner består av kvanter.

Makroskopiske tilstander:

- Trykket er en funksjon av antall partikler (antall mol), volum og temperatur. Termodynamikk.
- Tetthet-, hastighet- og temperaturfordeling i fluid. Hydrodynamikk.
- Elektronspinn
- Kjernespin

For et isolert system i likevekt postulerte Boltzmann følgende relasjon:

$$S = k_B * \ln \Omega \quad (4.1)$$

der:

Ω = antall mikroskopiske tilstander som svarer til samme makrotilstand.

Ligning (4.1) har hittil ikke kunne være bevist fra et helt generelt synspunkt. Utallige verifikasjoner og delbevis har imidlertid gitt allmenn aksept for ligningen.

Hvis en nå ser mikroskopisk på en samling av N molekyler så vil hvert molekyl ha:

- 3 posisjonskoordinater (x,y,z) ; \vec{r}_i
- 3 impulskoordinater ($|P_{x_i}|$, $|P_{y_i}|$, $|P_{z_i}|$)

dette betyr da at systemet beskrives mikroskopisk av 3N posisjonskoordinater og 3N impulskoordinater.

En kan nå definere systemets Hamiltonian, H, som en funksjon av de ulike energibidragene i systemet:

$$H = H_{vibr.} + H_{rot.} + H_{electr.} + H_{kin.} + H_{p\ddot{a}virkning.} \quad (4.2)$$

der:

$H_{vibr.}$ = energiinnhold knyttet til indre vibrasjoner i molekylene.

$H_{rot.}$ = energiinnhold knyttet til indre rotasjoner i molekylene.

$H_{electr.}$ = elektronenergi.

$H_{kin.}$ = kinetisk energi.

$H_{p\ddot{a}virkning}$ = Potensiell energi for molekylp\ddot{a}virkning.

H er en tidsavhengig mikroskopisk energifunksjon for systemet

En kan videre, i den klassiske tiln\ddot{a}rmelsen, anta at H_{kin} kun ligger i det 3N-dimensjonale impulsrommet og at $H_{p\ddot{a}virkning}$ kun ligger i det 3N-dimensjonale posisjonsrommet.

For praktiske form\ddot{a}l kan en anta at de tre f\ddot{o}rste leddene i ligning (4.2) vil v\ddot{a}re sm\ddot{a}, og kan derfor neglisjeres (klassisk mekanisk betraktning).

Av ovenst\ddot{a}ende f\ddot{o}lger da:

$$H = H_{kin.} + H_{p\ddot{a}virkning} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \cdot \frac{|P_i|^2}{m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N U(r_{ij}) \quad (4.3)$$

der:

$U(r_{ij})$ = potensiell energi for påvirkning mellom molekyl nr. i og j i blandingen som funksjon av avstand mellom sentrum av i og j.

I det siste leddet har en antatt at total påvirkningsenergi er summen av delbidrag fra alle ulike par av molekyler i blandingen (en tenker seg at molekylerne er alle merket fra 1 til N).

Etter hvert som molekylerne forflytter seg i volumet endres innbyrdes avstander. Dermed endres også den samlede påvirkningsenergien i tråd med ligning (4.2).

En kan nå vende tilbake til den forenklete skrivemåten:

$$H_{\text{p\u00e5virkning}} = H_{\text{p\u00e5virkning}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)$$
$$H_{\text{kinetisk}} = H_{\text{kinetisk}}(|\vec{p}_1|, |\vec{p}_2|, |\vec{p}_3|, \dots, |\vec{p}_N|)$$

der N vil v\u00e5re et meget stort tall for praktisk/industrielle systemer. (1 mol best\u00e5r av $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ molekyler).

4.1.1. Ensembler

Et viktig konsept innen statistisk mekanikk er ensemble. Et ensemble er en samling av mikroskopiske tilstander for et system, bygd opp av molekyler, som har en eller flere ekstensive egenskaper til felles.

Forestiller en seg at et gitt system av molekyler er reproduisert mange ganger, slik at det finnes et enormt antall kopier som innehar n\u00f8yaktig de samme fysiske makroskopiske egenskapene som temperatur, tetthet, antall atomer etc. Siden en vanligvis er interessert i bulkeegenskapene til hele systemet, vil det ikke v\u00e5re n\u00f8dvendig \u00e5 reproducere de samme mikroskopiske egenskapene. Med andre ord kan en si at de reproduerte systemene kan variere mikroskopisk sett, men opprettholder de makroskopiske egenskapene for systemet. Slike samlinger av mikroskopiske system blir kalt for ensembler.

De mest vanlige ensemblene i molekylodynamisk simulering er:

1. Mikrokanonisk ensemble (NVE)
2. Canonical ensemble (NVT)
3. Isotermisk-isobarisk ensemble (NPT)
4. Grand canonical ensemble (μ VT)

der:

N = antall partikler i systemet
 V = systemets volum
 E = systemets totale energi
 T = systemets temperatur
 μ = systemets kjemiske potensial

Symbolene i parentesene er variablene som blir holdt konstant i det aktuelle ensemblet. Og knytter man disse variablene til systemet opp mot første - og andre termodynamisk lov, får en at:

- Entropi (S) er den avhengige egenskapen til et NVE ensemble.
- Helmholtz fri energi (A) er den avhengige variabelen i et NVT ensemble.
- Gibbs fri energi (G) er den avhengige egenskapen i et NPT ensemble.
- Tilstandsligninger er de avhengige egenskapene i et μ VT ensemble.

4.1.1.1. Mikrokanonisk ensemble

En kan forestille seg at en har et isolert system med konstant indre energi, E , som består av N antall molekyler i et volum, V og lar systemet utvikle seg over tid. I det en holder variablene N , V og E konstante har en definert systemet som et mikrokanonisk ensemble. I denne typen ensemble vil, så lenge startkoordinatene og starthastigheten er bestemt, krefter og ligninger for bevegelse bestemme den videre utviklingen til systemet. I praksis betyr det at den samlede energien i dette systemet er konstant men vil omfordele seg i balansene mellom bidragene til ideell gass energi (translasjon, rotasjon etc) og potensielle energi (påvirkningsenergi mellom molekylene).

Alle mikroskopiske tilstander som svarer til samme makrotilstand må ha samme indre energi, U . (Gjelder så lenge systemet er isolert).

Det er derfor nyttig å definere følgende funksjon:

$$\delta(H-U) = \begin{cases} 1,0 & \text{hvis } H=U \\ 0 & \text{ellers} \end{cases} \quad (4.4)$$

Oppsummering over alle mikroskopiske tilstander som gir en og samme U gjøres ved å integrere funksjonen (4.4) over alle posisjons og impuls koordinater;

$$\Omega = \frac{1}{h^{3N} \cdot N!} \cdot \int \delta(H - U) \cdot d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, d\vec{r}_3, \dots, d\vec{r}_N \cdot d\vec{P}_1, d\vec{P}_2, d\vec{P}_3, \dots, d\vec{P}_N \quad (4.5)$$

Planck's konstant, h , gjør uttrykket dimensjonsløst. $N!$ tar hensyn til overtelling ved at 2 molekyler kan innbyrdes bytte plass uten at dette gir en ny distinkt energitilstand.

Kombinasjon av (4.1) og (4.5) gir da:

$$S = k_B \cdot \ln \Omega = k_B \cdot \ln \left[\frac{1}{h^{3N} \cdot N!} \cdot \int \delta(H - U) \cdot d\Gamma \right] \quad (4.6)$$

der:

$$d\Gamma = d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, d\vec{r}_3, \dots, d\vec{r}_N \cdot d\vec{P}_1, d\vec{P}_2, d\vec{P}_3, \dots, d\vec{P}_N$$

Ligning (4.5) kalles for den mikrokanoniske partisjonsfunksjon og av ligning (4.6) ser en at denne er naturlig knyttet til systemets entropi. Ligning (4.6) er formulert for kulerunde like molekyler.

4.1.1.2. *Kanonisk ensemble*

I det kanoniske ensemble vil de fikserte variablene være konstant antall partikler, volum og temperatur. Den mest hensiktsmessige egenskapen å se på systemet er via Helmholtz frie energi. Når en utfører simuleringer med et kanonisk ensemble, holder en temperaturen konstant ved å koble systemet til et eksternt system for varmeutveksling. Et eksempel på varmebad er Nosé-Hoover termostaten.[4]

4.1.1.3. *Isotermisk-isobarisk ensemble*

Det isotermisk-isobariske ensemble holder systemet ved konstant antall partikler, trykk og temperatur. Den termodynamiske egenskapen brukt for analyser i dette ensemble er Gibbs frie energi. Som for kanonisk ensemble kan også temperaturen her holdes konstant ved hjelp av et varmebad så lenge volumet får lov til å variere.

4.1.1.4. *Grand canonical ensemble*

Det store kanoniske ensemble ("grand canonical ensemble") er ved konstant kjemisk potensial, volum og temperatur for systemet. Den mest hensiktsmessige termodynamiske funksjonen her er $PV/k_B T$.

4.2. Molekyldynamikk for simulering av molekylsystemer

Molekyldynamisk simulering er en metode som ofte blir brukt for å estimere struktur, termodynamiske egenskaper og en rekke andre fysiske egenskaper for en kompleks sammensatt blanding av partikler (for eksempel væsker, overflater, biosystemer...), og i tillegg studere systemets utvikling over en tidsperiode. Man kan altså tillate atomene å flytte på seg og evt. gi dem en starthastighet. Tidsaspektet i MD er på et nivå der en ser på forandringer over en temmelig kort tid. Samplingstid mellom 1 nanosekund (10^{-9} s) og 1 mikrosekund (10^{-6} s) er vanlig, med et tidssteg på ca 1 femtosekund (10^{-15} s). Selve beregningen kan likevel ta lang tid. De grunnleggende kravene for å benytte seg av MD er at alle påvirkningene mellom atomene og molekylene som utgjør systemet, må være kjent. Alle de fysiske systemene som er bygd opp av enkeltkomponenter, enten binært eller på en grenseflate, har en ting til felles og det er at det består av et veldig stort antall molekyler. Dette betyr igjen at man i prinsippet kan bruke statistisk mekanikk for å relatere de mikroskopiske egenskapene til makrostørrelser. For å definere et statistisk system som en kan jobbe med, må man definere et verden eller en modell av verdenen. Deretter avgrens man den delen av verdenen som man ønsker å undersøke, og man har da funnet det man kaller et system. Det åpne ubegrensede/uendelige området utenfor ens system kaller man da gjerne for et bad. Grensene mot dette badet kan være isolert om det mikrokanoniske ensemblet, utveksle energi som i det kanoniske, utveksle både energi og arbeid som i NPT ensemblet og i tillegg utveksle masse som i det store kanoniske ensemblet.

Et fundamentalt krav for statistisk mekanikk er at ethvert system som kan beskrives ved hjelp av statistisk mekanikk kan beskrives mikroskopisk. I et klassisk system vil et komplett mikroskopisk beskrevet system inneholde Hamiltoniske koordinater og deres tilhørende kanoniske krefter.

Generelt sett kan man si at en komplett mikroskopisk forklaring av et system er en opplisting av variabler. Listen tar med seg alle de egenskapene som er nødvendige, sånn at man da kan si at enhver mekanisk forandring er en funksjon av de variablene som er brukt for å kunne beskrive systemet mikroskopisk. Det er for systemet at en setter en del krav til, mens for badet trenger man det ikke. Enhver tilstand til systemet korresponderer til et unikt sett med verdier for de mikroskopiske variablene, og motsatt; alle lovlige verdier for de mikroskopiske variablene korresponderer til systemets tilstand.

Newtons lover er de elementære ligningene som beskriver dynamikken for alle makroskopiske objekter. Under visse omstendigheter, da ved visse begrensninger, kan Newtons lover også brukes til å beskrive dynamikken til mikroskopiske objekter (atomer og molekyler). Den Hamiltoniske formuleringen for klassisk statistisk mekanikk er beskrevet ved hjelp av partikkelens posisjon $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$ samt tilhørende moment $\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N$. Kartesiske moment er definert som masse multiplisert med fart, $\vec{p}_i = m_i \frac{d\vec{r}_i}{dt}$.

Hamiltonian er definert som den totale energien, kinetisk og potensial, $U(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N)$, uttrykt som en funksjon av posisjon og moment. Gitt ved kartesiske koordinater:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m_i} + U(r_1, \dots, r_N) = H(p, r) \quad (4.7)$$

der $p \equiv p_1, \dots, p_N$.

For et hvert sett bestående av generelle koordinater vil utviklingen av systemet være gitt ved Hamiltons ligning for bevegelse. Denne ligningen kan i prinsippet differensieres og vil resultere i samme resultat som bevegelsesligningen. Som sett fra bruk av Newtons 2.lov gir en da koblingen til termodynamiske størrelser via statistisk mekanikk.

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (4.8)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (4.9)$$

og hvis en har et sett med kartesiske koordinater vil Hamiltons ligninger bli:

$$\dot{r}_i = \frac{p_i}{m_i} \quad (4.10)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial U}{\partial r_i} = F_i \quad (4.11)$$

Denne overgangen som vist her er en forenklet form og tar ikke med alle mellomregningene.

Hvis ligning (4.10) blir substituert inn i ligning (4.11) vil en da få Newtons ligning for bevegelse igjen. Altså den andre deriverte av posisjonsvektor r_i for et punkt med masse m_i med hensyn på tiden t , vil en få kraften F_i som virker på punktmassen:

$$m_i \frac{d^2 \bar{r}_i}{dt^2} = \bar{F}_i \quad (4.12)$$

eller oversatt ved hjelp av kartesiske koordinater:

$$m_i \frac{d\bar{v}_i}{dt} = \bar{F}_i \quad (4.13)$$

noe som illustrerer likheten til Hamiltonian formulert ved Newton.

Generelt kan man si at Hamiltons ligninger for bevegelse bevarer Hamiltonian, og det vil si at den totale energien er bevart for et system som følger Newtons ligning for bevegelsesenergi.[5]

Molekylærdynamisk simulering består av en numerisk integrasjon av ligninger for bevegelse. Gyldigheten og relevansen for enhver MD simulering som har som mål å modellere virkeligheten vil avhenge av to viktige faktorer:

- 1) Kvaliteten til integreringer som blir utført i MD simuleringer.
- 2) Evnen valgte, normalt sterkt forenklete, molekylmodeller (kraftfelt) har til å reprodusere de relevante intra- og intermolekylære interaksjonene for systemet.

Sagt på en enkel måte vil molekylærdynamikk reprodusere den mikrokanoniske, eller et konstant NVE-ensemble (der N er antall molekyler, V er volum, E er total energi), der den totale energien for systemet er bevart.

Gitt at en kjenner alle de statistiske ensemblene og dens termodynamiske begrensninger så vil det være teoretisk mulig å simulere ethvert system under NVE betingelser bare antallet molekyler er tilstrekkelig stort nok. Når startkoordinatene og starthastighetene for atomene er satt vil kreftene og ligningene for bevegelse bestemme all videre utvikling for systemet, og vi har dermed heller ingen mulighet til å kontrollere sluttemperaturen (og trykket) uten at en forandrer på startbetingelsene for simulering av systemet. Problemet med en mikrokanonisk simulering er at man normalt ikke kjenner energien i systemet men andre målbare variable som f.eks. temperatur.

Løsningen til dette problemet ligger i å modifisere algoritmen som er brukt i MD simuleringen på en slik måte at simuleringene blir påvirket i retning der en kan benytte seg av et NVT ensemble (T er temperatur). Temperaturen blir holdt gjennomsnittlig konstant ved at en kobler systemet til et eksternt system som fungerer som et varmebad. Dette er også kalt for et kanonisk ensemble selv om dette begrepet setter visse krav til at temperaturkontrollen må gjøres på en måte som sikrer at områdene for integrasjoner i det kanoniske ensemble, og ditto statistikk for mikrotilstander, er reprodusert i molekylsimuleringen.

Andre brukte ensembler er isobarisk-isotermisk eller konstant NPT (P er trykk) ensemble, og den "grand canonical" eller konstant μVT (μ er kjemisk potensial) ensemble. En funksjon der verdiene kan bergenes ut i fra den mikroskopiske beskrivelsen for et singlelement i et ensemble er kjent som en mekanisk variabel. For eksempel så vil kinetisk energi K til et gassmolekyl være en mekanisk variabel siden den kan beregnes fra gassmolekylets bevegelsesmengde p . Viktige variabler som ikke er mekaniske er de en kaller for ensemble variabler. Verdiene til en variabel i ensemblet kan kun beregnes ut i fra å

undersøke hele ensemblet, men kan ikke beregnes ut i fra et singelelements totale beskrivelse i ensemblet. Temperaturen T og entropien S er viktige variabler i et ensemble.

4.2.1. Verletalgoritmen

Verletalgoritmen brukes for å finne neste posisjon/moment til molekylene i en blanding etter et gitt tidssteg. Dette er en numerisk metode som brukes for å integrere Newtons ligning for bevegelse.

En utvider posisjonen med en forandring gitt etter et bestemt tidssteg:

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \frac{dx}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2x(t)}{dt^2} \Delta t^2 + \frac{1}{3} \frac{d^3x(t)}{dt^3} \Delta t^3 + \dots$$

$$x(t - \Delta t) = x(t) - \frac{dx}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2x(t)}{dt^2} \Delta t^2 - \frac{1}{3} \frac{d^3x(t)}{dt^3} \Delta t^3 + \dots$$

$$x(t + \Delta t) = 2x(t) + \frac{d^2x(t)}{dt^2} \Delta t^2 - x(t - \Delta t) + \varphi(\Delta t^4)$$

Dette gir da når en tar vekk høyeste orden:

$$x(t + \Delta t) = 2x(t) + \frac{d^2x(t)}{dt^2} \Delta t^2 - x(t - \Delta t)$$



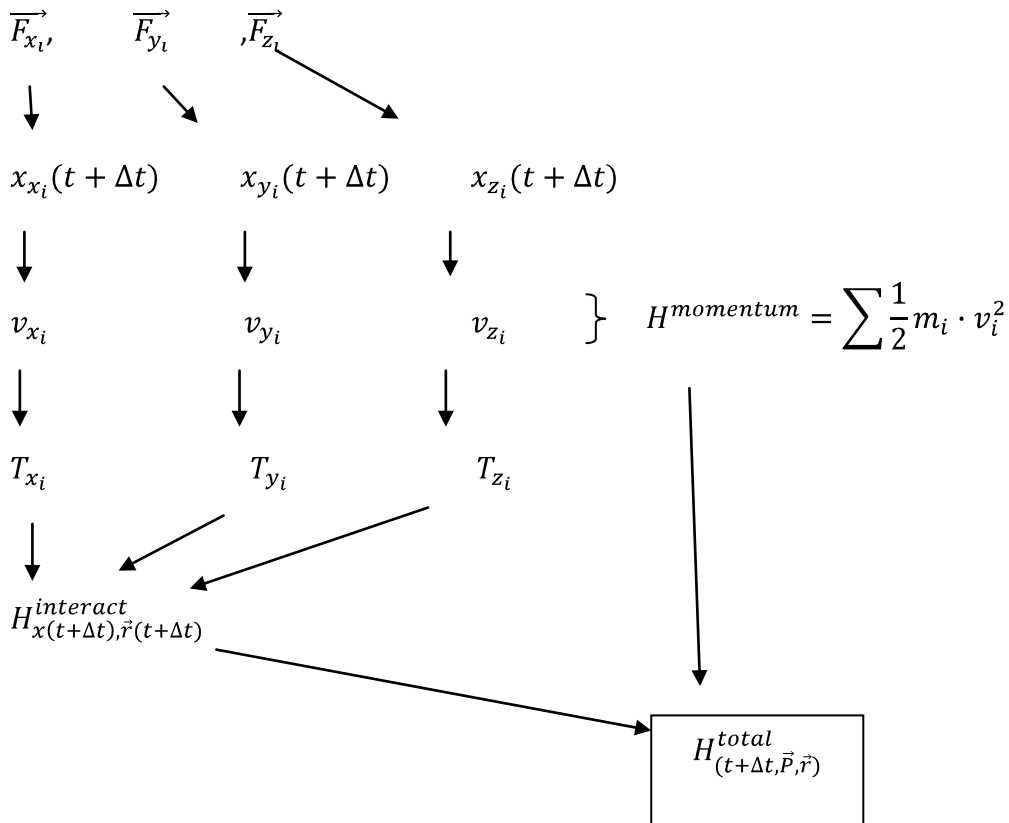
Akselerasjon

Dvs: steg for steg forandring i posisjon ved å sette inn at $a_{ix} = \frac{F_{ix}(\vec{r})}{m_i}$.

Fart i ny posisjon kan skrives:

$$v(t + \Delta t) = \frac{x(t + \Delta t) - x(t - \Delta t)}{2\Delta t}$$

I de enkleste tilfellene kan en starte med bare posisjoner og hvordan molekylene er orientert:



➤ Er ønskelig temperatur nådd?

➤ Hvis nei:

skaleres v slik at:

$$\frac{1}{2} m_i \cdot v_{x_i}^2 = \frac{1}{2} k_B T$$

$$\frac{1}{2} m_i \cdot v_{y_i}^2 = \frac{1}{2} k_B T$$

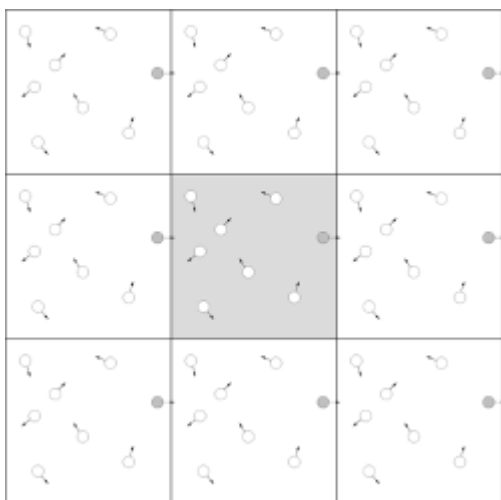
$$\frac{1}{2} m_i \cdot v_{z_i}^2 = \frac{1}{2} k_B T$$

➤ Hvis ja:

Hvis gjennomsnittlig T er akseptabel stabil har en nådd U .

4.2.2. Periodic boundary conditions (Pbc)

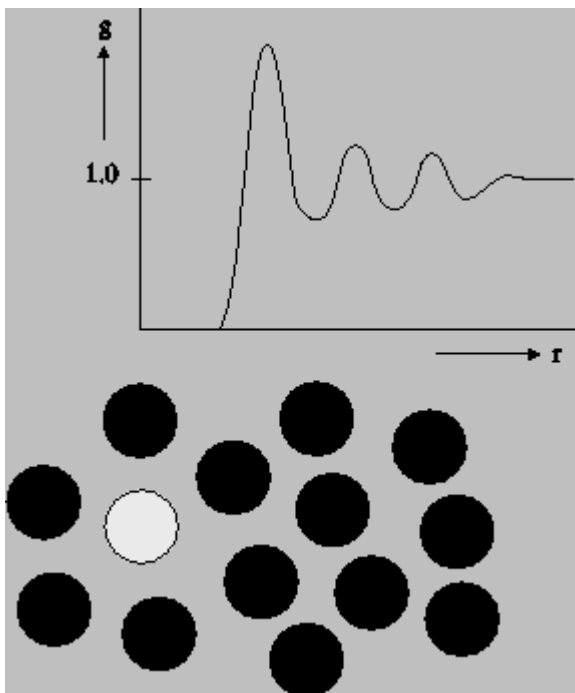
En trenger å velge et representativt antall molekyler, temperatur og volum for valgt boks som skal brukes i en MD-simulering. Antall molekyler velges ut i fra den tettheten som systemet skal speile. Hvis det er vann systemet skal simuleres på, må antall molekyler velges sånn at ved bestemt størrelse på boksen er det tettheten til vann som blir presentert og brukt i beregningene. Når så systemet undergår en optimalisering, vil noen av molekylene kunne falle ut av boksen. Molekylene faller ikke ut av boksen pga deres egen kinetiske bevegelses energi, men de blir plassert utenfor pga en minimaliserings algoritme som prøver å arrangere molekylene sånn at systemet inntar sin laveste energi. Hvis molekyler skulle falle utenfor boksen, vil tettheten til systemet forandre seg. For å holde tettheten konstant, kan vi forestille oss at en plasserer like tilsvarende bokser rundt, som alle grenser opp til den aktuelle boksen. Dette kan illustreres i Figur 8. Hvis en nå ser på den lille sorte prikken i en av boksene, som er en 2-dimensjonal presentasjon, ser en at hvis den geometriske optimaliseringen gjør at partikkelen forsvinner ut av en boksene vil en tillate at den dukker opp i en av de andre boksene. Tettheten vil med dette ikke forandre seg, og vi refererer til dette som "the periodic box". I et periodisk system, som her er beskrevet, må en ikke bare tenke på krefter mellom en bestemt partikkel og alle andre partikler innenfor samme boks. En må også se på kreftene mellom den bestemte partikkelen og alle partiklene i alle de periodiske boksene. Dette kan summeres opp til et uendelig antall beregninger som må gjøres og kan derfor utgjøre et problem. For potensialer, som i all hovedsak er kortrekkevidde energier, kan en begrense beregningene ved å ta i bruk "minimum image convention". Hvis en tenker seg at en bestemt partikkel i et system er plassert i sentrum, og en tegner en boks rundt partikkelen som har de samme målene som en periodisk boks. Bare krefter som påvirker partikler innenfor begrensningene til boksen tas med i beregningene, og resultater som fremkommer her blir da en tilnærming til beregninger som ville tatt mye lengre tid pga størrelsen til systemet.[6]



Figur 8: Periodic boundary conditions^{iv}

4.2.3. Radial distribution function

I statistisk mekanikk er radial distribution function (RDF), $g(r)$, en beskrivelse av hvordan tettheten av masse varierer som en funksjon av avstanden fra et bestemt punkt. Sett at en velger et molekyl i et bestemt punkt O i volumet. Hva er da den gjennomsnittlige tettheten i et punkt P med en distanse r fra O? Hvis $\rho = N/V$ er den gjennomsnittlige tettheten (sannsynlighet for å finne molekyl O) vil den gjennomsnittlige tettheten i punktet P, gitt at det er et molekyl O i nærheten, avvike fra ρ med en faktor $g(r)$. En kan si at "radial distribution function" tar i betraktning den korrelasjonen som finnes ved fordeling av molekyler som er et resultat av de krefter de utøver på hverandre.[7]



Figur 9: Radial distribution function^v

4.2.4. Ergodisitet

En av hovedhensiktene med molekylodynamikk er å beregne makroskopiske egenskaper fra et gjennomsnitt av tiden ut i fra et molekyls bane. Det er nyttig å sammenligne disse egenskapene gitt ut i fra et tidsgjennomsnitt med gjennomsnittlige egenskaper(verdier) funnet i ensemble. Disse ensemblene inneholder, som tidligere nevnt, et stort antall av små tenkte system, som hver har den samme makroskopiske egenskapen som svarer til en termodynamisk egenskap i et virkelig system. Dette betyr at en simulering av systemet må være "ergodic", altså at tidsgjennomsnittet

$$\langle A \rangle_{tid} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t A(p(t), r(t)) dt$$

må være likt som gjennomsnittet i ensemblet

$$\langle A \rangle_{ensemble} = \int dr \int dp \rho_{ensemble} A(r, p)$$

Der $A(p(t), r(t))$ er den variabelen som er interessant i denne sammenhengen, og er uttrykt som en funksjon av momentum P og posisjon r for alle N partikler. Den grunnleggende tanken bak hypotesen om ergodisitet er at $(\langle A \rangle_{tid} = \langle A \rangle_{ensemble})$ slik at hvis en tillater systemet å utvikle seg over uendelig med tid, så vil systemet passere gjennom alle mulige tilstander/stadier i rommet. For et ergodisk system vil likevekten for et system være den samme uavhengig av starttilstanden.

4.2.5. Nosè-Hoover Termostat

Systemet i avhandlingen har brukt NVT ensemblet og i den forstand ble Nosè-Hoover termostaten anvendt for å kontrollere temperaturen. Her blir temperaturen holdt konstant ved å skalere farten. Dersom temperaturen ved tid t er $T(t)$ og farten er multiplisert med en faktor λ så kan den assosierte temperaturendringen bli utregnet som følgende:

$$\Delta T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \frac{m_i (\lambda v_i)^2}{N_{df} k_B} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \frac{m_i v_i^2}{N_{df} k_B} \quad (4.14)$$

$$\Delta T = (\lambda^2 - 1) T(t) \quad (4.15)$$

$$\lambda = \sqrt{T_0 / T(t)} \quad (4.16)$$

Den enkleste måten å kontrollere temperaturen er dermed å multiplisere farten ved hvert tidssteg med faktoren $\lambda = \sqrt{T_0 / T(t)}$, hvor $T(t)$ er den nåværende temperaturen som er utregnet fra den kinetiske energien og T_0 er den ønskede temperaturen.

Ideen bak termostaten er å tenke seg et varmebad som en integrert del av systemet ved å legge til en kunstig variabel \tilde{s} , som er assosiert med en "masse" $Q > 0$ så vel som hastighet $\dot{\tilde{s}}$. Størrelsen av Q avgjør forbindelsen mellom reservoaret og det reelle systemet og påvirker så temperatursvingningene. Den kunstige variabelen \tilde{s} spiller rollen som en tidsskalierende parameter, mer presist kan en si at tidsskalaen i systemet er strukket med faktoren \tilde{s} .

$$d\tilde{t} = \tilde{s} dt \quad (4.17)$$

Atomkoordinatene er identisk i begge systemene og fører dermed til:

$$\tilde{r} = r, \dot{\tilde{r}} = \tilde{s}^{-1} \dot{r}, \tilde{s} = s \text{ og } \dot{\tilde{s}} = \tilde{s}^{-1} \dot{s} \quad (4.18)$$

Lagrangen for systemet er dermed valgt til:

$$\mathcal{L} = \sum_i \frac{m_i}{2} \tilde{s}^2 \dot{\tilde{r}}_i^2 - U(\tilde{r}) + \frac{1}{2} Q \dot{\tilde{s}}^2 - g k_b T_0 \ln \tilde{s} \quad (4.19)$$

De første to betegnelsene i Lagrangen representerer den kinetiske energien minus den potensielle energien for det reelle systemet. De andre betegnelsene er kinetisk energi for \tilde{s} og potensialet, som er valgt for å forsikre at algoritmen produserer en kanonisk ensemble hvor $g = N_{df}$ i sanntid måling og $g = N_{df} + 1$ i virtuelltid måling.

$$\ddot{\tilde{r}} = \frac{\tilde{F}_i}{m_i \tilde{s}^2} - \frac{2 \dot{\tilde{s}} \dot{\tilde{r}}_i}{\tilde{s}} \quad (4.20)$$

$$\ddot{\tilde{s}} = \frac{1}{Q \tilde{s}} \left(\sum_i m_i \tilde{s}^2 \dot{\tilde{r}}_i^2 - g k_b T_0 \right) \quad (4.21)$$

Disse ligningene tar prøver av et mikrokanonisk ensemble i det utvidede systemet $(\tilde{r}, \tilde{p}, \tilde{t})$. Derimot så er energien for systemet her ikke konstant. I tillegg til svingningene i \tilde{s} så utveksler det varme mellom systemet og et vannbad som regulerer systemtemperaturen. Det kan vises at ligningene for bevegelse måler et kanonisk ensemble i det reelle systemet. Nøse ligningen for bevegelse er jevne, deterministisk og tidsreversibel. Derimot fordi tidsutviklingen av variabelen \tilde{s} er beskrevet av en andreordens ligning, så kan varme strømme in og ut av systemet i en oscillerende måte, som fører til en nær periodisk temperatursvingning.

Den utvidete tidsskalaen for Nøse ligningene er ikke veldig intuitiv og målingen av en kurve ved ujevne tidsintervall er ganske upraktisk for undersøkelsen av dynamisk egenskaper for systemet.

Derimot som vist av Nøse og Hoover, så kan Nøse ligningen for bevegelse bli omformulert med tanke på de reelle systemvariablene. Omformingen er oppnådd gjennom:

$$\begin{aligned} s &= \tilde{s}, \dot{s} = \tilde{s} \dot{\tilde{s}}, \ddot{s} = \tilde{s}^2 \ddot{\tilde{s}} + \dot{\tilde{s}}^2, \\ r &= \tilde{r}, \dot{r} = \tilde{s} \dot{\tilde{r}}, \ddot{r} = \tilde{s}^2 \ddot{\tilde{r}} + \dot{\tilde{r}}^2 \end{aligned} \quad (4.22)$$

Og ved å substituere:

$$\gamma = \frac{\dot{s}}{s} \quad (4.23)$$

Så kan Lagrange ligningen for bevegelse skrives som:

$$\ddot{r}_i = \frac{F_i}{m_i} - \gamma r_i \quad (4.24)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{-k_B N_{df}}{Q} T(t) \left(\frac{g}{N_{df}} \frac{T_0}{T(t)} - 1 \right) \quad (4.25)$$

I begge algoritmene må en ta hensyn til valg av den fiktive massen Q og forlenget systemenergi E_e . På den andre siden så kan for store verdier for Q (løs kobling) gi en dårlig temperaturkontroll (Nøse-Hoover termostat med $Q \rightarrow \infty$ er MD som danner et mikrokanonisk ensemble). Selv om hvilken som helst endelig (positiv) masse er tilstrekkelig for å garantere dannelsen av et kanonisk ensemble, så vil en for stor Q kun gi en kanonisk fordeling etter en veldig lang simuleringstid. Derimot vil en for liten verdi (tett kobling) føre til høyfrekvent temperatursvinginger. Variabelen \tilde{s} kan oscillere ved veldig høye frekvenser og den vil ha en tendens til å være ute av resonans med den karakteristiske frekvensen av det reelle systemet, og vil da effektivt avkoble fra de fysiske frihetsgradene (sen utveksling av kinetisk energi). Som et bedre valg for koblingsstyrke kan Nøse ligningen for bevegelse bli uttrykt som:

$$\dot{\gamma} = -\frac{1}{\tau_{NH}} \left(\frac{g}{N_{df}} \frac{T_0}{T(t)} - 1 \right) \quad (4.26)$$

Med den effektive avspenningstiden:

$$\tau_{NH}^2 = \frac{Q}{N_{df} k_B T_0} \quad (4.27)$$

[4]

4.2.6. Quaternion

Molekylærdynamisk simulering av små rigide molekyler er nå vanlig, men det er fremdeles noe å komme med rundt algoritmene for å integrere de rigide ligningene for bevegelse. Det er viktig å skille mellom representasjonen av den molekylære orienteringen og integreringen av dens bevegelse. Siden det er tre orienterings frihetsgrader for et ikke lineært molekyl så kan orienteringen bli representert i form av tre parametre kalt Euler vinkler. Derimot så inneholder ligningene for bevegelse for Euler vinklene særegenheter (singulariteter), og den mest populære fremstillingen for orienteringen er i form av en normert quaternion på fire komponenter. En alternativ metode for å spesifisere molekylær orientering er ved bruk av de tre viktigste akse enhetsvektorene, som gir ni komponenter med seks restriksjoner [8, 9].

Quaternionene oppfyller kravene om å ha gode ligninger for bevegelse. De fire quaternionene er koblet sammen med en algebraisk ligning slik at det er bare en "overflødig" variabel.

En quaternion \mathbf{Q} er et sett av fire skalar kvantiteter

$$\mathbf{Q} = (q_0, q_1, q_2, q_3)$$

Der de tre siste elementene (q_1, q_2, q_3) kan bli sett på som en vektor.

4.3. Metoder for evaluering av kjemisk potensial

Kjemisk potensial μ er mengden komponentspesifikk fri energi for et stoff som er tilgjengelig for å utføre arbeid. Minskningen i fri energi for stoffet er lik den maksimale energien som er tilgjengelig for arbeid. Fri energi minsker ved spontane prosesser (konstant trykk og temperatur). Forskjellen i kjemisk potensial blir et mål for drivkraften for bevegelsen av et stoff. Jo større forskjell i kjemisk potensial, desto raskere forandring. Det kjemiske potensialet er avhengig av grad av orden (entropien) til systemet. Det kjemiske potensialet blir derfor avhengig av konsentrasjon, trykk og elektriske ladninger. F.eks. vil det elektriske potensialet påvirke det kjemiske potensialet til ladete partikler. Et kation vil bevege seg mot katoden, dvs. mot stedet med lavest elektrisk potensial.

$$\begin{aligned}\mu &= \left(\frac{\delta G}{\delta N}\right)_{PTN_{b \neq a}} \\ &= \left(\frac{\delta F}{\delta N}\right)_{VTN_{b \neq a}} \\ &= -T \left(\frac{\delta S}{\delta N}\right)_{VEN_{b \neq a}}\end{aligned}\tag{4.28}$$

Det kjemiske potensialet er et relativt mål dvs. det må uttrykkes relativt til et visst referansenivå. Det kjemiske potensialet kan ikke bestemmes, men vi er som regel ute etter å se på forskjellen i kjemisk potensial mellom to steder. Da har det ingen betydning at man ikke kjenner de absolutte verdiene. Når vann beveger seg blir det utført arbeid. Energiinnholdet til vann og andre stoffer kan beskrives av det kjemiske potensialet. Det kjemiske potensial (μ) er mengden fri energi per mol stoff.^{vi}

Modellsystemer har veldefinerte absolutte kjemiske potensialer via klassisk statistisk mekanikk fordi en ideell gass er bare et punkt i impulsrommet og integrasjon over Boltzmann-faktorer for alle mulige hastigheter og ditto impulser. Tilsvarende for vannmodeller med tilleggsbidrag fra treghetsmomenter for rotasjoner rundt alle unike akser som ikke repeterer seg selv. CO₂ er lineært og rotasjon rundt den tredje akse dupliserer bare seg selv. Så der er det to rotasjonsfrihetsgrader etc. Vann har 3 treghetsmomenter osv. Selv fleksible vannmolekyler kan evalueres mht kjemisk potensial enkelt. Residual kjemisk potensial kan evalueres ved de metodene vi har snakket om.

4.3.1. Particle Insertion Method (Partikkel innsettelsesmetode)

Partikkel innsettelsesmetoden, også referert til som Widom metoden, er en enkel måte å kunne måle det kjemiske potensialet for et stoff i en ren eller blandet væske. Når en måler

det kjemiske potensialet i systemet så er det ikke det "ekte" kjemiske potensialet en måler men overskuddet(excess).

Den første metoden som Widom introduserte ble kalt "the test particle insertion method of Widom"[10]. En mer moderne variant ble senere utviklet og fikk navnet "cavity insertion Widom (CIW)"[11]. Hovedforskjellen på disse to metodene er hvor en setter inn partikkelen en skal måle på. I den originale metoden ble partikkelen plassert vilkårlig i systemet, (Brute force metode) dette kunne medføre at den havnet på samme plass som en annen partikkel noe som da medførte feile målinger. CIW metoden tar hensyn til dette og finner hulrom en kan plassere partiklene i.

Systemet i denne oppgaven bruker Helmholtz fri energi da dette er for et kanonisk ensemble (NVT):

$$\begin{aligned}
 F(N, V, T) &= -k_B T \ln Q \\
 &= -k_B T \ln \left(\frac{V^N}{\Lambda^{dN} N!} \right) - k_B T \ln \left\{ \int dS^N e^{-\beta U(s^N; L)} \right\} \\
 &= F_{ideell}(N, V, T) + F_{excess}(N, V, T)
 \end{aligned} \tag{4.29}$$

Hvor:

- $s^N = r^N / L$; er en skalert koordinat.

Fra ligning (4.28) ser en at for et stort nok system blir ligningen:

$$\mu = -k_B T \ln (Q_{N+1}/Q_N) \tag{4.30}$$

Visst en bruker den eksplisitte formelen, ligning(4.29), finner en at:

$$\begin{aligned}
 \mu &= -k_B T \ln (Q_{N+1}/Q_N) \\
 &= -k_B T \ln \left(\frac{\frac{V}{\Lambda^d}}{N+1} \right) - k_B T \ln \left\{ \frac{\int dS^{N+1} e^{-\beta U(s^{N+1})}}{\int dS^N e^{-\beta U(s^N)}} \right\} \\
 &\equiv \mu_{id}(\rho) + \mu_{ex}
 \end{aligned} \tag{4.31}$$

I den siste linjen av ligning (4.31) har en separert det kjemiske potensialet for ideellgass- og eksessbidraget. Siden det ideelle bidraget kan bli evaluert analytisk vil en her vise videre gang med eksess varianten.

Nå separerer en den potensielle energien av N+1 partikkel systemet inn i den potensielle energi funksjonen for N-partikkel systemet, $\mathcal{U}(s^N)$, og den vekselvirkende energien fra (N+1)

partikkelen med resten: $\Delta\mathcal{U} = \mathcal{U}(s^{N+1}) - \mathcal{U}(s^N)$. Ved hjelp av denne separasjonen kan en så skrive μ_{excess} som:

$$\mu_{\text{excess}} = -k_B T \ln \int ds_{N+1} \langle e^{-\beta\Delta\mathcal{U}} \rangle_N \quad (4.32)$$

Hvor uttrykket inne $\langle \dots \rangle$ representerer her kanoniske ensemble gjennomsnitt over konfigurasjonsrommet av N-partikkel systemet. Ligning (4.32) uttrykker μ_{excess} som et ensemble gjennomsnitt som igjen kan bli målt ved konvensjonell Metropolis ordning[12]. Deretter må en beregne gjennomsnittet av et integral over posisjonen for partikkel N+1. Dette siste integralet kan bli målt ved "Brute Force" Monte Carlo metode. Prosedyren er som følgende: En utfører en konvensjonell konstant NVT Monte Carlo simulering på systemet med N partikler. Ved hyppige mellomrom i løpet av simuleringen blir det dannet en koordinat s_{N+1} , dette blir gjort jevnt over enhetskuben. For denne verdien av s_{N+1} beregner en så $e^{-\beta\Delta\mathcal{U}}$. Ved å ta gjennomsnittet av den siste mengden over alle de genererte prøveposisjonene kan en så få tak i gjennomsnittet som framkommer i ligning (4.32). Så det som blir gjort er at en beregner gjennomsnittet av Boltzmann faktoren som er assosiert med den tilfeldige innsetningen av en ytterligere partikkel i et N-partikkel system, men en godtar aldri en slik prøveinnsetning da en ikke lenger vil måle gjennomsnittet som en trenger i ligning (4.32).

4.3.2. Termodynamisk integrering

Hensikten ved bruk av termisk integrasjon er å beregne differansen til en termodynamisk egenskap i et system, der en ser på en referanse tilstand og den aktuelle tilstanden. Den vanligste egenskapen en ser på er fri energi. Å måle fri energi fra differansen mellom start- til slutttilstand må termodynamiske parameter, som er med på å beskrive systemet, bli forandret på ved å bruke uendelig små steg. Dette for at systemet er ved likevekt til en hver tid. Samtidig forsikrer en seg at systemet er reversibelt slik at samme "vei" kan brukes ved å gå i motsatt retning igjen. I et eksperimentelt oppsett er en begrenset til å variere et fåtall variabler slik som volum, trykk og temperatur.

Termodynamikken gir en enkel ligning som kobler sammen Helmholtz fri energi med potensiell energi (som eksempel formel (4.33) fra Frenkel og Smit[13]).

$$\left(\frac{\partial F/T}{\partial 1/T} \right)_{NV} = E \quad (4.33)$$

Øker man temperaturen fra den aktuelle verdien til uendelig går man fra det reelle systemet til ideell gass med kjent kjemisk potensial (kun kinetisk bidrag finnes, ingen "excess" del).

Derfor trenger man å simulere systemet ved flere temperaturpunkter til å utføre den nødvendig numeriske integreringen.

I et forsøk gjort ved molekylsimulering kan en i tillegg til å forandre på termodynamiske egenskaper, også forandre på potensialer utgjort av interaksjoner i systemet samt at en kan introdusere eksterne potensialer som gjør det mulig å ha et stort antall forskjellige reversible "veier" og referansetilstander.

$$F(\lambda = 1) - F(\lambda = 0) = \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} d\lambda \left\langle \frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} \quad (4.34)$$

[14, 15]

5. Potensialer

Molekylpåvirkninger er knyttet til balansen mellom ladninger i protonkjerne og de omkretsende elektronene. Disse banene er ikke stasjonære og vil påvirkes av omgivende molekyler. Det betyr i praksis at påvirkning mellom to gitte molekyler er en funksjon av et omgivende tredje molekyl, et omgivende fjerde molekyl osv. Man kan i utgangspunktet bruke direkte påvirkninger mellom elementærpartikler i såkalte "ab initio" simuleringer. For simuleringer av signifikant størrelse blir dette svært krevende CPU messig for regnemaskiner og i de fleste tilfeller søker man etter forenklede potensialer som virker mellom par av atomer eller molekyler, såkalte "effektive" parpotensialer.

5.1. Intermolekulære påvirkninger

Alle atomer, og molekyler, vil ha intermolekulære kortrekkevidde påvirkninger. Dette kalles ofte upolare påvirkninger. Noen molekyler har permanente forskyvninger i tyngdepunkter for proton-ladninger og elektronenes kretsløp som gir opphav til ulike grader av permanent polaritet. Vann har f.eks. et dipolmoment på 1.84 debye ved 25 grader celsius og 1 bar. Dette svarer omtrentlig til en positiv ladning på hydrogen lik 0.4 ganger elektronets enhetsladning. Karbondioksid er lineært og har ikke dipolmoment men derimot et kvadropolmoment på $-4.1E-26$ e.s.u. Høyere orden ladningsmomenter eksisterer men har mer begrenset innflytelse på påvirkningene. Noen molekyler har også signifikant evne til å få induerte dipoler ved at felt fra omgivende molekyler forskyver elektronenes kretsløp. Noen forenklede påvirkningsmodeller er beskrevet i avsnittene 5.1.1 til 5.1.7.

5.1.1. Effektive parpotensialer for kortrekkeviddekrefter

Alle Interaksjoner mellom atomer og molekyler har, som diskutert over, sitt opphav i proton kjerner og omkretsende elektroner. Det innebærer at også kortrekkevidde påvirkningene mellom to molekyler påvirkes av omgivende atomer/molekyler fordi elektronenes kretsløp påvirkes av disse molekylerne. Dette kan omgås i såkalte ab initio simuleringer som tar utgangspunkt i elementærpartiklene og ditto grunnleggende vekselvirkninger mellom disse elementærpartikler i atomer og molekyler i såkalte ab initio simuleringer. Den store kompleksiteten i denne type simuleringer vil imidlertid praktisk sett begrense anvendeligheten selv om det finnes "hybrid"-metoder der en begrenset del av et system betraktes som ab initio mens atomer og molekyler i visse avstander fra disse sentrale delene av systemet regnes vha tilnærmede påvirkninger (Carr-Parinello [16]). Men selv denne type simuleringer er tidkrevende og begrensende for realistiske system størrelser og andre kompromisser er mer vanlig. Det absolutt mest vanlige er å bruke effektive parpotensialer. Med effektivt i denne sammenheng menes at påvirkningen mellom to atomer eller

molekyler er uavhengig av omgivende molekyler ved at disse er innkorporert som et gjennomsnittlig tilleggsbidrag. Parametrene i disse effektive parpotensialene er normalt tilpasset ulike fysiske egenskaper ved de reelle systemene de representerer, som for eksempel tetthet, energi og struktur.

5.1.2. Dipol-dipolbindinger

Molekyler der tyngdepunktet for den negative og positive ladningen ikke faller sammen, kalles permanente dipoler. Elektronene i molekylet utgjør den negative ladningen, og atomkjernene den positive ladningen. Molekyler som består av to like atomer er ikke permanente dipoler. Dersom molekylet består av to ulike atomer, kan en få en forskyving av elektronene i molekylet, fordi hvert atom forsøker å oppnå edelgasskonfigurasjon. I molekyler med flere enn to atomer er det ikke bare polariteten i bindingen som bestemmer dipoldannelsen, men også symmetrien i molekylet. Vannmolekylet (H_2O) er for eksempel en permanent dipol fordi vinkelen mellom de to O-H-bindingene er ca. 104° . Permanente dipoler vil tiltrekke hverandre i noen orienteringer, og frastøte hverandre i andre.

5.1.3. Polarisering

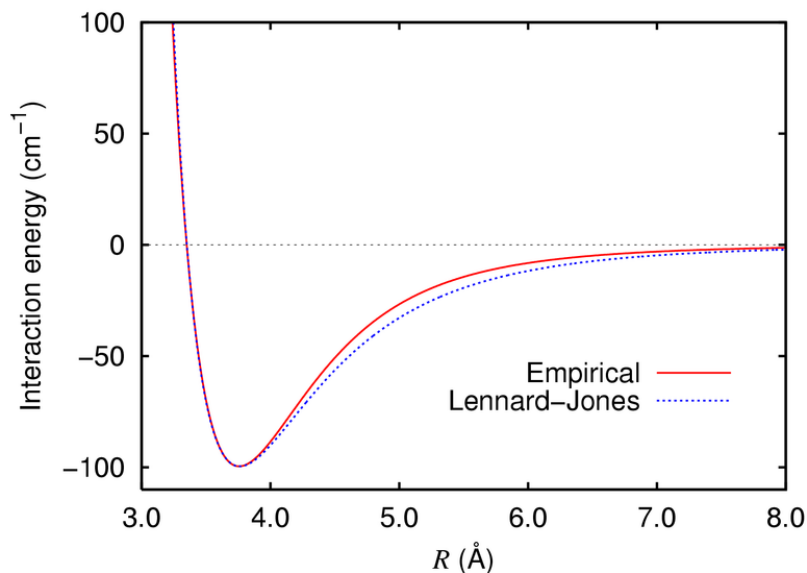
Dersom en permanent dipol kommer i nærheten av et annet molekyl, vil dette molekylet bli polarisert. Det vil si at ladningsfordelingen i molekylet forskyves. På denne måten kan et upolart molekyl bli en induert dipol. Det er lettest å indusere dipolmoment i atomer med mange elektroner.

5.1.4. Londonkrefter

På bakgrunn av polarisering og dipol-dipolbindinger skulle en skulle tro at det ikke finnes krefter mellom upolare edelgassmolekyler. Likevel kondenserer de når temperaturen blir lav nok. Den tysk-amerikanske fysikeren Fritz London foreslo i 1930 at det også finnes dipol-dipolkrefter mellom upolare molekyler. Elektronene er ikke i ro, og av og til er ladningsfordelingen usymmetrisk slik at molekylet i øyeblikket blir en dipol, noe som igjen kan indusere dipolmoment i nabomolekyler. Denne kraften omtales ofte som Londonkraft og påvirkningsenergien knyttet til denne avtar proporsjonalt med $-1/r^6$.^{vii}

5.1.5. Lennard-Jones potensialet

Et par med nøytrale atomer eller molekyler blir påvirket av to typer krefter. Den ene kraften er en attraktiv kraft som virker over en relativt lang avstand, og blir kalt for van der Waals krefter. Den andre kraften er en frastøttingskraft som virker over kortere avstander, og blir kalt for Pauli repulsjon. Lennard-Jones potensialet er en forenklet matematisk modell som forklarer disse to typer krefter som påvirker et slikt system. I henhold til kvantemekanikk vil upolar frastøtning mellom atomer være en funksjon som avtar eksponentielt med avstand mellom atomene. Det såkalte 12 - 6 Lennard-Jones potensialet[17] som skissert i Figur 10: Lennard-Jones har imidlertid vist seg å kunne reprodusere strukturen av enkle monoatomiske molekyler via molekulære simuleringer og sammenlignet mot resultater fra krystallografi. Sammen med relativt enkle og delvis teoretisk baserte blandingsregler for kryssinteraksjoner mellom ulike atomer i blandinger gjør denne modellen attraktiv.



Figur 10: Lennard-Jones ^{viii}

$$U(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (5.1)$$

Der:

σ_{ij} er den separasjonen som gir minimum potensiell energi. Dette tilsvarer den største mulige tiltrekningsenergi.

For separasjoner mindre enn r_{ij} stiger kurven bratt mot frastøtning (positiv) når molekylene kommer i kontakt. ε_{ij} omtales som brønndybden og σ_{ij} som "Lennard-Jones diameter".

5.1.6. Buckingham potensial

Buckingham potensialet beskriver de ikke bundne interaksjonspotensialene mellom to atomer som en funksjon av avstand.[18]

$$U_{ij}^B = -\frac{A_{ij}}{r_{ij}^6} + B_{ij}e^{-C_{ij}r_{ij}} \quad (5.2)$$

i og j viser her til to ikke bundne atomer, r_{ij} er distansen mellom atomene og A, B og C er justerbare potensielle parametere.

5.1.7. Coulomb Interaksjoner

De langrekkevidde Coulomb interaksjonene er gitt ved følgende ligning:

$$U_{ij}^{Coul} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (5.3)$$

Hvor:

- q_i og q_j er ladninger på lokalitet i og j
- r_{ij} er lokalitet-lokalitet distanse
- ϵ_0 er den dielektriske permittivitet til vakuum

De sakte forfallende Coulomb kreftene, som virker på partiklene i hver sin konfigurasjon, er estimert ved å innføre "periodic boundary conditions" og anvende Ewald summering for langrekkeviddekrefter.

De uendelig reproduerte enhetscellene vil danne et gitter av elektriske ladninger som må bli summert for å kunne evaluere den potensielle energien. Den totale energien for ion i , i området av alle de andre ionene i den periodiske reproduerte systemet, vil være gitt av den følgende sum:

$$u_{ES}(r_{ij}) = \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\vec{n}=-\infty}^{\vec{n}=\infty} \sum_{j=1}^N \frac{q_j}{|r_{ij} + \vec{n}|} \quad (5.4)$$

Hvor:

- Vektor r_i viser til posisjonen av ladning q_i innen den originale cellen.
- Vektor $n = (n_x L_x, n_y L_y, n_z L_z)$
- $n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$, er posisjonen av de reproduerte cellene, med $n_x = n_y = n_z = 0$ korresponderende til den originale cellen.
- Summen over alle ladningene i systemet viser unnlattelsen av selvinteraksjonen i den originale boksen.

5.2. Kvantemekanisk modellering

Målet for den kvantemekaniske modelleringen var å finne deladningene til atomene i hematitt strukturen, vann rundt hematitten og frivann i klusterformasjon. Forskjellige programvarer ble brukt med forskjellig hell. Ladningene som ble funnet ble så anvendt til potensialer som anvist i kapittel 5.1.

5.2.1. Atomorbital

Et atomorbital er en matematisk funksjon som beskriver den bølgelignende oppførselen til et elektron i et atom. Denne funksjonen kan brukes til å beregne sannsynligheten for å finne et elektron i en bestemt region orientert rundt et atoms kjerne.[19]

5.2.2. Molekylorbital

Et molekylorbital er en matematisk funksjon som beskriver den bølgelignende oppførselen til et elektron i et molekyl. Denne funksjonen kan brukes til å kalkulere kjemiske og fysiske egenskaper som for eksempel sannsynligheten av å finne et elektron i en bestemt region i molekylet.[19]

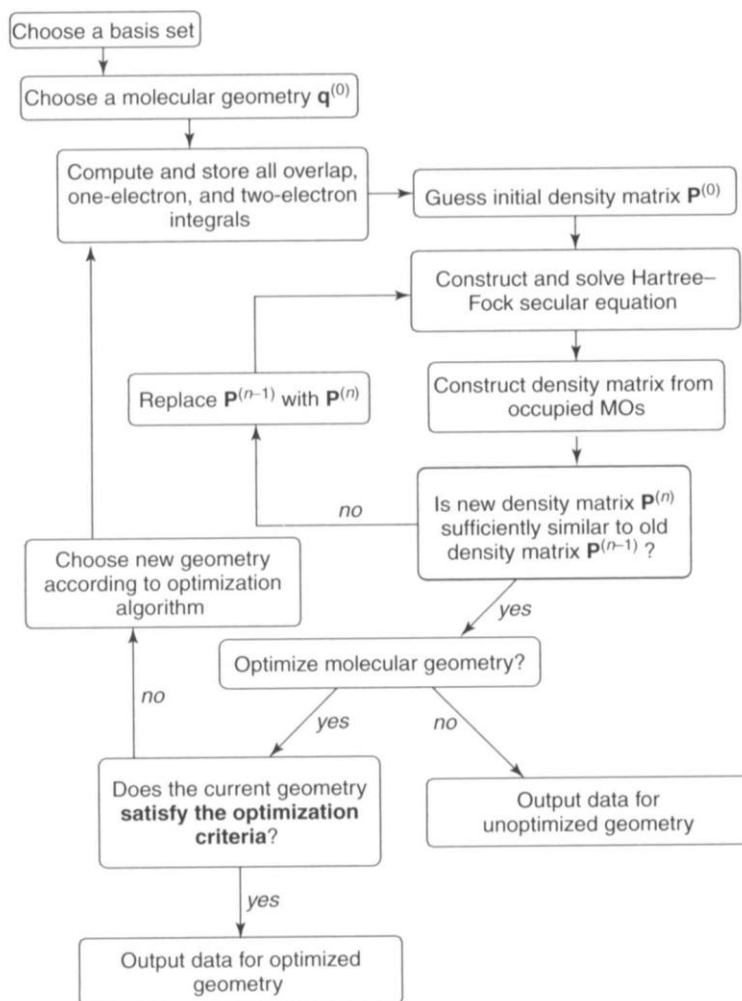
5.2.3. Bølgefunksjoner

En bølgefunksjon er et matematisk verktøy som er mye brukt i kvantemekanikk for å beskrive forskjellige fysiske system. Ulike lover i kvantemekanikk beskriver hvordan bølgefunksjonene utvikler seg over tid. Verdiene ut i fra disse bølgefunksjonene beskriver en sannsynlighet eller en sannsynlighetstetthet. For eksempel vil det være bølgefunksjonen som beskriver et singelelektrons oppførsel i et atom. [20]

5.2.4. Basisfunksjoner/set

I praktisk kalkulasjon vil molekylorbitalene oppstå som et resultat av en lineær kombinasjon av rekke kjente ett-elektrons funksjoner. Disse funksjonene er beskrevet som ett elektrons basisfunksjon eller bare basisfunksjon. Alle disse basisfunksjonene utgjør til sammen et basis set.[20]

5.2.5. Hartree-Fock



Figur 11: HF SCF oversikt

Hartree-Fock modeller er de enkleste modeller å bruke på kjemiske system, og har blitt anvendt i mange forskjellige studier opp igjennom historien. For å kunne spesifisere modellen fullt ut trenger en bare å definere et unikt basissett for en bestemt kjerne. Dette blir så gjort ved å ha et standardsett med basisfunksjoner for hver kjerne, der disse er sentrert ut i fra kjernens posisjon, og som bare avhenger av atomnummeret. Dette betyr at det vil eksistere et sett med basisfunksjoner for hvert hydrogenatom og følgelig et annet sett med basisfunksjoner for hvert oksygenatom. I de enkleste Hartree-Fock modellene vil en holde antall basis sett pr atom så lavt så mulig, og bare akkurat så mange som nødvendig for å tilpasse modellen for alle elektronene og fortsatt opprettholde sfærisk symmetri. Hvis en benytter et større antall basis sett, vil antallet med justerbare koeffisienter i ligningene for molekylorbitaler øke, og en oppnår en økt forklaring av molekylorbitalene. [20]

5.2.6. Density Functional Theory

Density Functional Theory (DFT) er en teori om grunntilstander, der hovedfokuset er på tettheten til ladningene som den mest relevante fysiske størrelsen. DFT har vist seg å være veldig god med tanke på å beskrive strukturelle og elektroniske egenskaper for en stor mengde materialer, som strekker seg fra atomer og molekyler i enkle krystaller til store komplekse systemer som inkluderer gasser og væsker. I tillegg er DFT relativt enkelt å bruke innenfor diverse dataverktøy, og på grunn av dette er DFT blitt et vanlig verktøy innenfor beregning av egenskaper til molekyler og kondenserte systemer.[17]

5.2.7. B3LYP

B3LYP (Becke, tre-parameter, Lee-Yang-Parr) er en hybrid funksjon som er sammensatt av Hartree-Fock- (HF) og Density-Functional-Theory-bidrag (DFT). Ved å kombinere disse funksjonene korrigerer en for mangelen hver av dem har, samtidig som en jevner ut deres feiler.

Hartree-Fock gir en eksakt behandling av "exchange" bidraget som skaleres bra med molekylær størrelse og som er et praktisk beregningsmessig verktøy til og med for store kjemiske system. Derimot så har den store svakheter når det gjelder behandling av kjemiske bindinger og kan ikke brukes i termokjemiske anvendelsesområde uten korreksjoner for korrelasjonene. Disse "post-Hartree-Fock" korreksjonen har derimot problemer med skalering på molekyl størrelser og er upraktisk i bruk på store systemer.

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^B + (1 - c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP}$$

a, b og c er henholdsvis Becke tre-parametrene. [17]

Denne hybridfunksjonen ble valgt på bakgrunn av artikkelen til Rinaldo, D., et al., [21].

6. Resultater og diskusjon

Hoveddelen av oppgaven bestod av hematittkrystaloppbygging, utregning av potensialparametrer, kjøring av molekylærdynamiske forsøk og analysing av resultater.

6.1. Bygging av hematittkrystall

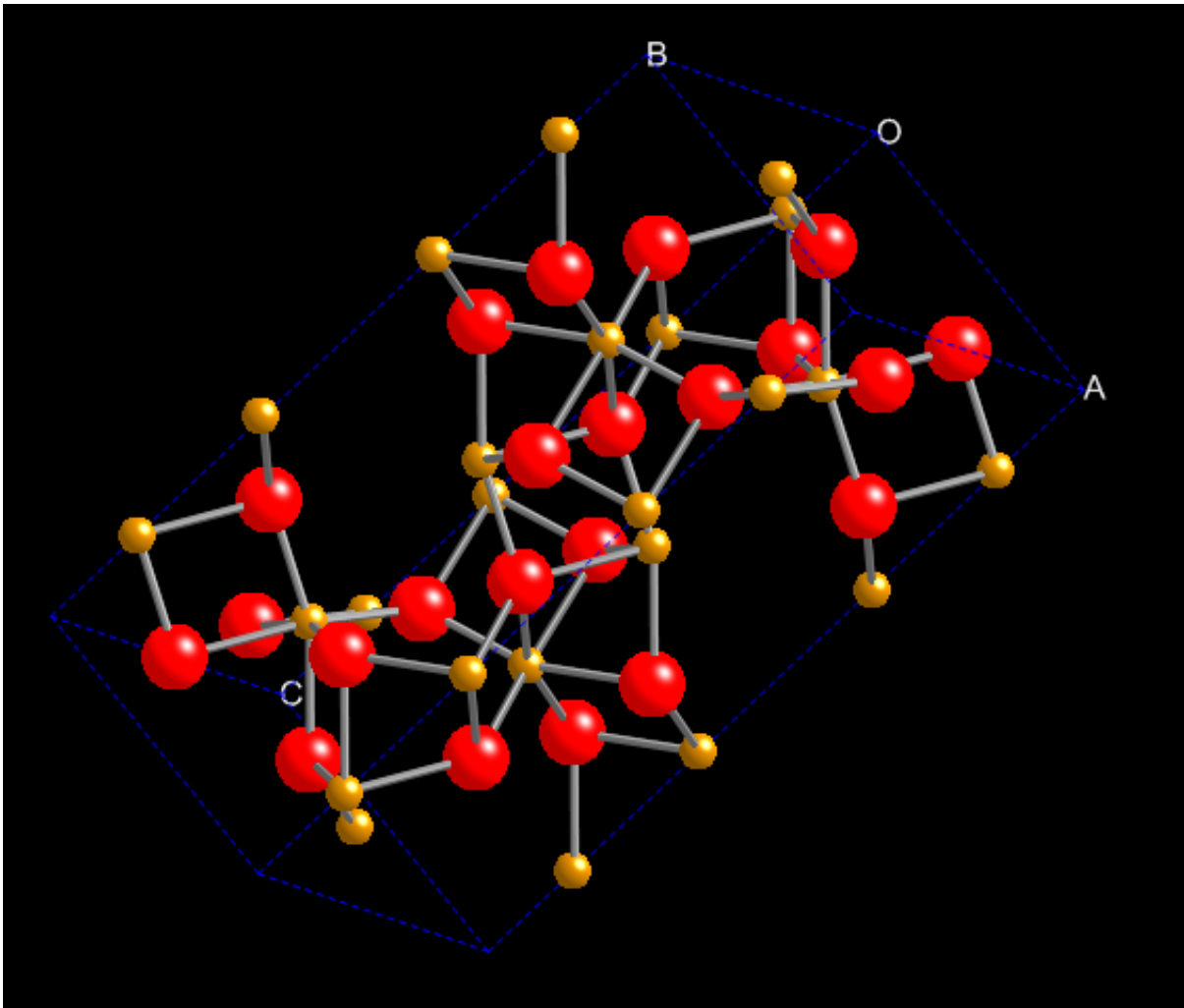
For å kunne utføre molekylærdynamiske simuleringer trengte vi koordinater, ladninger og kortrekkevidde parametrer for alle atomene som ble brukt i systemet.

Den første hematittstrukturen vi baserte oss på var en pdb fil fra "Mineral web" sine nettsider^{ix}. Denne fungerte greit som en enkel krystall men inneholdt ikke informasjon for utbygging til større krystaller. På bakgrunn av dette valgte vi å gå bort fra denne strukturen.

Hematittstrukturen som ble valgt for oppgaven ble til slutt funnet fra nettsiden til "American mineralogist crystal structure database"^x. Den ble hentet ut som en cif-fil for videre bruk i programmet Crystalmaker.

Enhetscellen var i størrelsen 5.038Å, 5.038Å og 13.772Å i henholdsvis x, y og z retning. Strukturen var romboedrisk heksagonal med a,b,c vinkler på henholdsvis 90°, 90° og 120°.

De røde atomene i Figur 12 indikerer oksygen, de brune atomene indikerer jernatomer og den blå stiplede linjen viser omrisset av enhetscellen. Totalt er det 46 atom i strukturen der 24 er jern og 22 er oksygen.



Figur 12: Enhetscelle av Hematittstruktur fra Crystalmaker.

6.2.Ladninger

For å kunne utføre simuleringer mellom vann og hematitt trengte en først ladningene til alle atomene på hematittkristallen. Estimeringen av ladninger ble gjennomført ved hjelp av et kvantemekanisk program som er beskrevet i denne seksjonen.

6.2.1. Valg av kvantemekanisk programvare

Det første programmet som ble forsøkt å finne delladningene til systemet med var DTMM3.^{xi} DTMM3 er et molekylært modelleringsprogram som utfører molekylsynteser, endringer, energiminimalisering og visninger. I tilfellet der en skulle finne delladninger klarte ikke programmet å finne disse, da det ikke fungerte for oksygenatomer med mer en to forbindelser til jern.

Det var også en tidkrevende jobb å få laget en mol-fil som programmet kunne bruke. Dette var ikke en standard mol-fil, men en egen spesiell type som var svært nøye på mellomrom mellom tall, rekker og kolonner. Dette medført at vanlige konverteringsprogram ikke kunne benyttes.

Da DTMM3 ikke fungerte ble neste forsøk med et program som ble brukt under faget Kjem220 Molekylmodellering.

Programmet som ble brukt heter Gabedit og er et grafisk brukergrensesnitt til kjemiberegningspakker som Gamess-US, Gaussian, Molcas, Molpro, MPQC, OpenMopac, PCGamess and Q-Chem. For denne oppgaven ble systemet benyttet for Pcgamess og Wingamess.

Pcgamess er et ab initio molekylær kvantekjemi program. Programmet ble benyttet for å finne delladninger til atomene i det lille systemet vårt. Dessverre så viste det seg at programmet hadde store problemer når "transition metals" var tilstede. På bakgrunn av dette ble delladningene aldri funnet ved hjelp av dette programmet.

Wingamess er et konkurrerende program til Pcgamess. Dessverre så viste det seg at dette programmet hadde de samme problemene når det gjaldt "transition metals" og fungerte dermed heller ikke for systemet vårt.

Det neste programmet ut var Maestro og det skulle vise seg å gi lovende resultater men på bakgrunn av eksisterende ekspertise med *gaussian03* ble også dette programmet lagt til sides.

6.2.2. Utvikling av ladninger ved hjelp av Gaussian03

Gaussian03 er den siste i Gaussian serien av elektroniske strukturprogrammer. *Gaussian03* er brukt av kjemikere, kjemiingeniører, biokjemikere, fysikere og andre for bruk i forskning innen etablerte og oppkommende områder innenfor kjemisk interesse.

Ved å starte fra de grunnleggende lover om kvantemekanikk så kan *Gaussian03* forutsi energier, molekylstruktur, vibrasjons frekvenser av molekylære systemer, i tillegg til tallrike molekylære egenskaper utledet fra disse grunnleggende beregningene. Programmet kan bli brukt til å studere molekyler og reaksjoner under et vidt spekter av betingelser.

Programmet ble brukt i denne oppgaven for å finne deladningen til hvert enkelt atom i hematitt strukturen. Selv om dette programmet er blant de ledende innenfor dette feltet viste det seg å være svært vanskelig og ressurskrevende. Dette da særlig på grunn av "transition metals" som var med i hematitt strukturen. En fant og ut at det planlagte størrelsen på hematitt krystallen ville dessverre inneholde alt for mange atomer til å kunne simuleres i programmet, da *Gaussian03* har en begrensning på 999 atomer. Siden *gaussian03* ikke har et grafisk grensesnitt så ble alt skrivet inn i filer med nøkkelord.

Gaussian03 måtte kjøres i linux noe som undertegnede ikke var noe særlig kjent med. Programmet ble kjørt over fimm, som er universitetet sin linux kluster.

Forskjellige forsøk ble satt i gang. Blant de første forsøkene som ble kjørt var en optimalisering av strukturen, både ved å prøve å optimalisere hele strukturen og en forenklet optimalisering sentrert rundt oksygen atomene. Dessverre så viste det seg at selv ved de enkleste basissett så ville ikke forsøkene konvergere.

Videre ble forskjellige basissett prøvd ut. Fra artikkelen til Rinaldo[21] fant en ut at hybridfunksjonen B3LYP hadde vist seg å gi gode resultater med "transition metals". Dette ble da forsøkt gjennomført med stor hell. I tillegg fant en i *gaussian03* sin manual^{xii} at et 6-311G basis sett skulle fungere best med "transition metals".

Vshift ble også innført da manualen oppga det som et hjelpemiddel for å få SCF til å konvergere bedre med "transition metals".

Det finnes store forskjeller mellom "tørre" og "hydrerte" krystaloverflater. På bakgrunn av dette valgte vi derfor å kjøre to forsøk der den ene simuleringen foregikk i vakuum mens den andre tok plass i en vannvæske omgivelse. I *gaussian03* gjenspeiler den kalte "solvent" omgivelsespåvirkningen for vann i "meanfield" tilnærming.

Tabell 1 viser ladningen til atomene i hematitt som ble funnet ved et 6-311G basis sett med B3LYP i vakuum, mens Tabell 2 viser de tilsvarende ladningene for systemet ved det samme basissettet og B3LYP men denne gangen med vannvæske som omgivelse.

Tabell 1: Ladningene til atomene i lille hematitt i vakuum funnet fra gaussian03.

1 Fe	0.934110	13 Fe	0.202559	25 O	-0.940905	37 O	-0.926299
2 Fe	1.678973	14 Fe	0.141979	26 O	-0.944294	38 O	-1.029918
3 Fe	0.558041	15 Fe	0.663699	27 O	-0.860707	39 O	-0.699618
4 Fe	0.575746	16 Fe	0.704232	28 O	-1.008734	40 O	-0.906493
5 Fe	1.588787	17 Fe	0.724483	29 O	-0.662762	41 O	-0.682360
6 Fe	1.193040	18 Fe	0.679576	30 O	-0.894723	42 O	-1.036579
7 Fe	0.571718	19 Fe	0.134525	31 O	-0.916821	43 O	-0.918484
8 Fe	0.518646	20 Fe	0.074679	32 O	-0.871853	44 O	-0.919241
9 Fe	1.646818	21 Fe	0.571071	33 O	-0.927786	45 O	-0.913543
10 Fe	0.990131	22 Fe	0.975394	34 O	-1.007760	46 O	-0.933764
11 Fe	1.211801	23 Fe	0.954008	35 O	-0.895686		
12 Fe	1.618686	24 Fe	0.637743	36 O	-0.652115		
Sum of Mulliken charges = 0.00000							

Tabell 2: Ladningene til atomene i lille hematitt i en løsning av vann funnet fra gaussian03.

1 Fe	1.107945	13 Fe	0.012299	25 O	-1.053778	37 O	-1.045599
2 Fe	1.501204	14 Fe	0.282805	26 O	-1.079188	38 O	-1.065443
3 Fe	0.806213	15 Fe	1.071581	27 O	-0.998737	39 O	-1.024373
4 Fe	0.961786	16 Fe	0.873396	28 O	-1.050008	40 O	-1.066347
5 Fe	1.574070	17 Fe	1.073004	29 O	-0.975793	41 O	-1.025238
6 Fe	1.045473	18 Fe	0.885593	30 O	-1.036078	42 O	-1.065716
7 Fe	1.097250	19 Fe	-0.012097	31 O	-1.074752	43 O	-1.067696
8 Fe	0.816326	20 Fe	0.293080	32 O	-0.999461	44 O	-1.046329
9 Fe	1.508016	21 Fe	1.097591	33 O	-1.077395	45 O	-1.074886
10 Fe	1.126375	22 Fe	1.129549	34 O	-1.050337	46 O	-1.057263
11 Fe	1.041096	23 Fe	1.111419	35 O	-1.037125		
12 Fe	1.573473	24 Fe	0.966203	36 O	-0.972108		
Sum of Mulliken charges = 0.00000							

Ladningene produsert av vannvæske omgivelser var mye jevnere en de fra vakuum og fra Maestro som gav mer sprikende verdier.

Det ble også tydelig at gjennomsnittlig oksygenladning i vannvæske omgivelser var mye lavere, noe som kan ha viktige konsekvenser for vann sin omstrukturering rundt krystallen. Siden vårt modellsystem inneholder vann, så ble ladningene fra Tabell 2 brukt.

Input og output filer til gaussian ligger vedlagt i cd.

6.3.Valg av kortrekkevidde parametre

Til dette systemet valgte en å bruke Buckingham potensialer for å regne ut van der Waals interaksjonene mellom hematitt og vann, siden Lennard-Jones potensialene har vist seg å ikke fungere godt nok for krystaller som inneholder oksygen (CaCO₃, Fe₂O₃, Fe(OH), ...). Dette er en anerkjent metode som har vært brukt i lengre tid[22], [23], [24] og [25].

Fra artikkelen til de Leeuw et.al[25] hentet vi Buckingham potensialene mellom jern(III) og oksygen i vann, oksygen i hematitt og oksygen i hematitt. I interaksjonen mellom hydrogen og oksygen i vann brukte vi F3C vann modellen til Levitt, M. et. al[26]. Ut i fra disse interaksjonene og ved hjelp av blandingsreglene ble de "rene" Buckingham bidragene utregnet.

Tabell 3: Oversikt over A, B og C parametrene til Buckingham potensialet for kryssinteraksjoner. De tre første er fra artikkelen til de Leeuw et.al[25] mens de to siste er funnet ved hjelp av blandingsreglene.

Interaksjon	Buckingham potensial (eV)	Vår B A	ρ (Å)	Vår C	C(eV Å ⁶)	Vår A
Fe ³⁺ -O _w ^{0,8-}	441.0	42550	0.3299	3.0312	0.0	0.0
O ²⁻ -O ²⁻	22764.0	2196391.5	0.1490	6.7114	27.88	2690.012
O ²⁻ -O _w ^{0,8-}	22764.0	2196391.5	0.1490	6.7114	28.92	2690.012
Fe ³⁺ -H _w	7.6768	740.6984	0.5535	1.8067	0.0	0.0
O ²⁻ -H _w	396.27	38234.23	0.2500	4.0	0.0	0.0

Geometrisk blandingsregel:

$$A_{ij} = \sqrt{A_{ii} * A_{jj}} \quad (6.1)$$

Tabell 4: Oversikt over A, B og C parametrene til Buckingham potensialene for rene bidrag funnet ved hjelp av blandingsreglene.

Rene bidrag	Buckingham potensial, A (eV)	Buckingham potensial, A (kJ/mol)	ρ (Å)	1/ ρ (Å ⁻¹)	C(eV Å ⁶)	C (kJ/mol Å ⁶)
Fe ³⁺	8.5434	824.305	0.7304	1.3691	0.0	0.0
O ²⁻	22764.0	2196380.312	0.1490	6.7114	27.88	2690.012
O _w ^{0,8-}	22764.0	2196380.312	0.1490	6.7114	29.999	2894.402
H _w	6.8982	665.5749	0.4194	2.3844	0.0	0.0

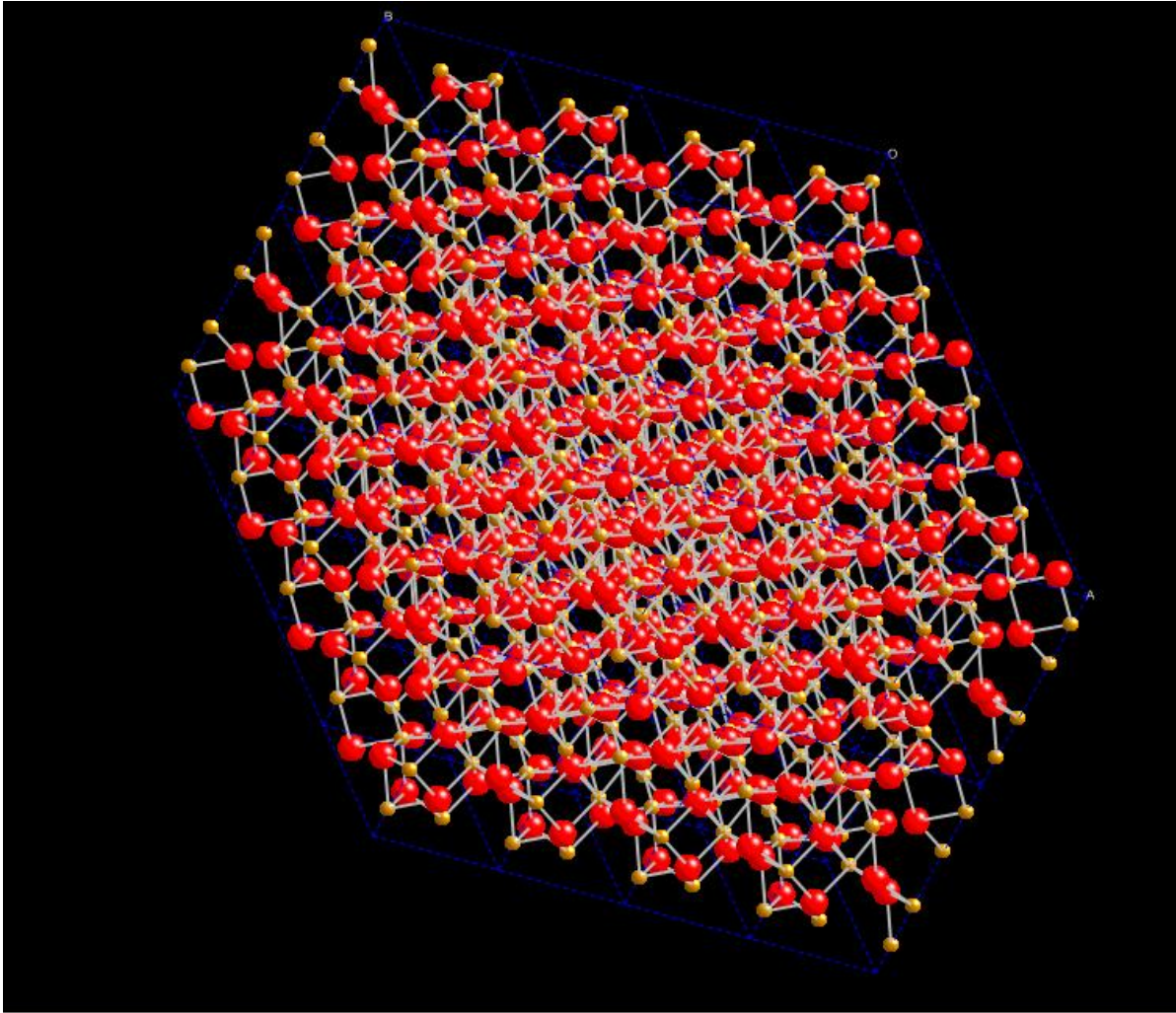
6.4. Stor Hematitt

Til å lage den store krystallen ble hyperchem først forsøkt brukt i sammenheng med den opprinnelige pdb filen. Hyperchem^{xiii} er et program som bruker beregningsmetoder som inkluderer molekylærmekanikk, molekylærdynamikk, semiempiriske og ab-initio molekylærorbital metoder, så vel som density functional theory.

Programmet ble i begynnelsen brukt til å lage et større krystall ut i fra hematitt enhetscellen. Dette viste seg ikke å fungere da krystallen ble kopiert opp i stedet for å bli utvidet, noe som igjen medførte at atomene på grenseflatene overlappet hverandre. Det ble også forsøkt å finne delladningene til strukturen ved hjelp av dette programmet, men dette også uten hell.

Crystallmaker^{xiv} ble deretter anvendt og fungerte veldig bra for dette formålet. Her ble krystallstrukturen skalert opp fra 1x1x1 til 4x4x2, noe som tilsvarte minimum 20,152Å i x og y retning og 27,544Å i z retning, se Figur 13. Denne størrelsen ble valgt på grunn av at en ikke ønsket at vannmolekyler skulle ha påvirkning på hverandre gjennom krystallen.

På grunn av antall atomer i dette systemet ble det ikke mulig å bruke *gaussian03* for å finne delladningene til atomene, da dette ville bli altfor tidkrevende og nesten umulig å få til å konvergere. I stedet benyttet en seg av ladningene funnet på den lille hematitten og kopierte opp disse i lag med enhetscellene. Deretter ble alle oksygenatomene på overflaten identifisert ved hjelp av vmd, disse atomene fikk en snittverdi av alle oksygenatomene fra det lille systemet, mens de resterende atomene inne i "bulk" på systemet ble gitt en annen snittverdi for å få systemet nøytralt. Dette ble gjort fordi antall oksygen atom i den lille hematitt krystallen i forhold til antall oksygen i det store ikke ble et heltall som var tilfellet for jern.



Figur 13: Hematitt i størrelse 4x4x2.

6.5. Molekylærdynamiske forsøk

Molekylærdynamikk ble brukt for å se på utvikling i vann-hematitt systemer der målet var å få et innsyn i hvordan hematitt påvirket oppførselen til vann. Omstruktureringen av vann rundt hematitt ble analysert ved hjelp av rdf og visuell inspeksjon. Kjemisk potensial for vann på hematitt var den viktigste parameteren som ble utregnet og den ble sammenlignet med tilsvarende verdier for vann uten hematitt.

Programvaren brukt for å regne ut potensialer heter MD43, det er en meget modifisert utgave av Lyubartsev or Laaksonens molekylær simuleringspakke. Visual Molecular Dynamics (VMD, [27]^{xv}), er et molekylært visualiserings program for å vise, animere og analysere store molekylsystem ved bruk av 3-D grafikk og innebygd script, i vår sammenheng ble programmet brukt til å visualisere og analysere interaksjoner mellom Hematitt-molekylet og vann i en MD "boks".

6.5.1. MD systemer

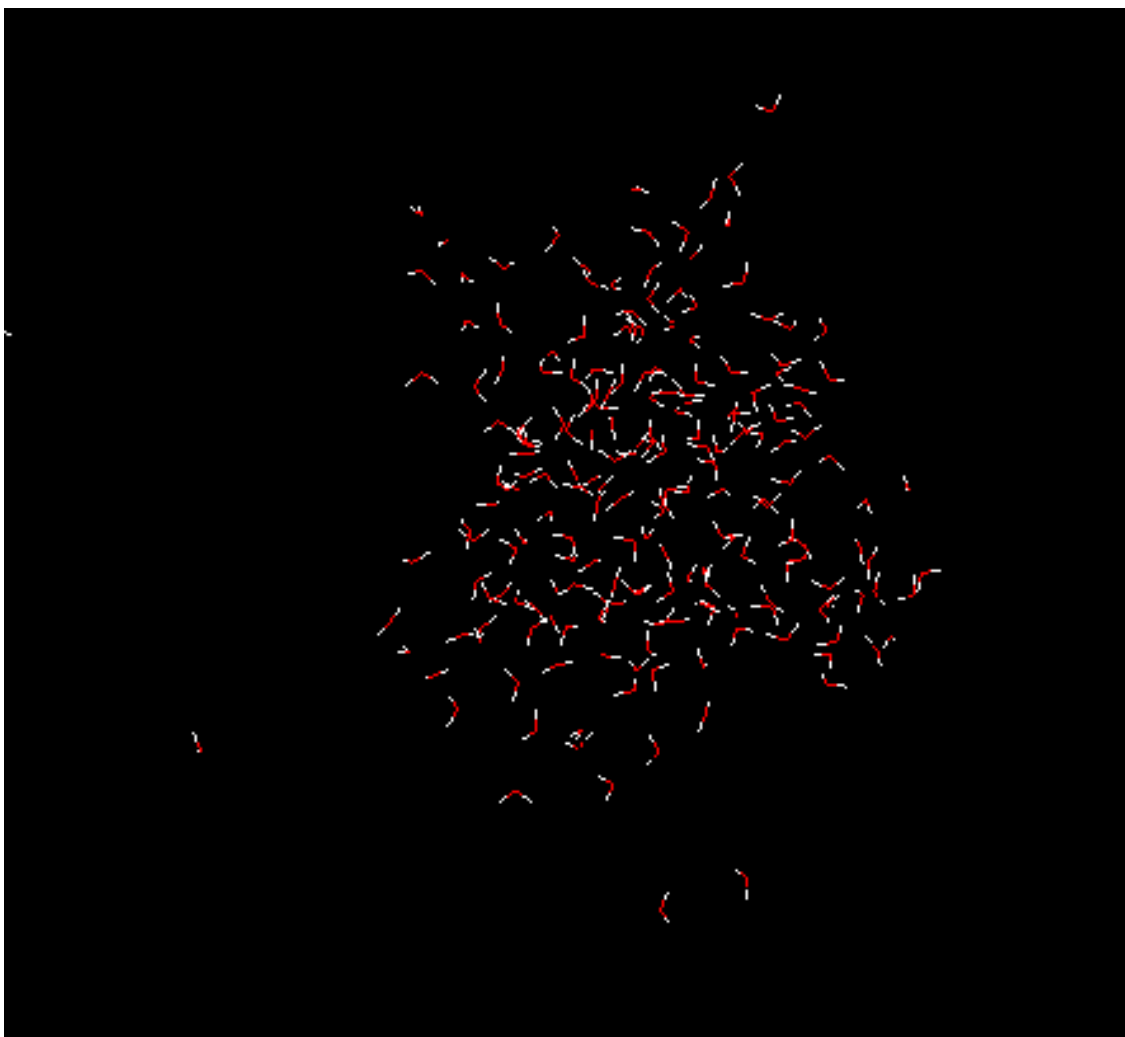
Tre forskjellige systemer ble anvendt i simuleringene. Det første systemet bestod av en liten hematitt omgitt av vann, det andre systemet bestod av en større hematittstruktur også omgitt av vann, mens det siste systemet inneholdt bare vann i form av en kluster.

6.5.1.1. Vannkluster

Vannklusteret ble brukt for å finne en referansetilstand i forhold til et system bestående av vann og den lille hematitten. Referansen ble brukt for å finne energiverdier ved forskjellige temperaturer og dermed være et grunnlag for den videre termodynamiske integrasjonen som ble utført for å finne kjemisk potensial for vann (selve utregning er utført i lag med den for hematittsystem og fremstilt i den følgende seksjonen).

En liten dråpe vann består av mange tusen vannmolekyler i mange lag som vekselvirker med både kort- og langrekeviddepotensialer (van der Waals og Coulomb). Antall vannmolekyl i våre systemer er begrenset i forhold til virkeligheten, derfor brukte vi vannkluster og ikke bulk vann som referansesystem.

Systemet bestod av 200 vannmolekyler i et volum på 45x45x45Å i pbc. Lennard-Jones 12-6 parametre ble her fortsatt brukt i stedet for Buckingham for å finne potensialene.



Figur 14: Vannkluster fra VMD.

6.5.1.2. *Liten hematitt + vann*

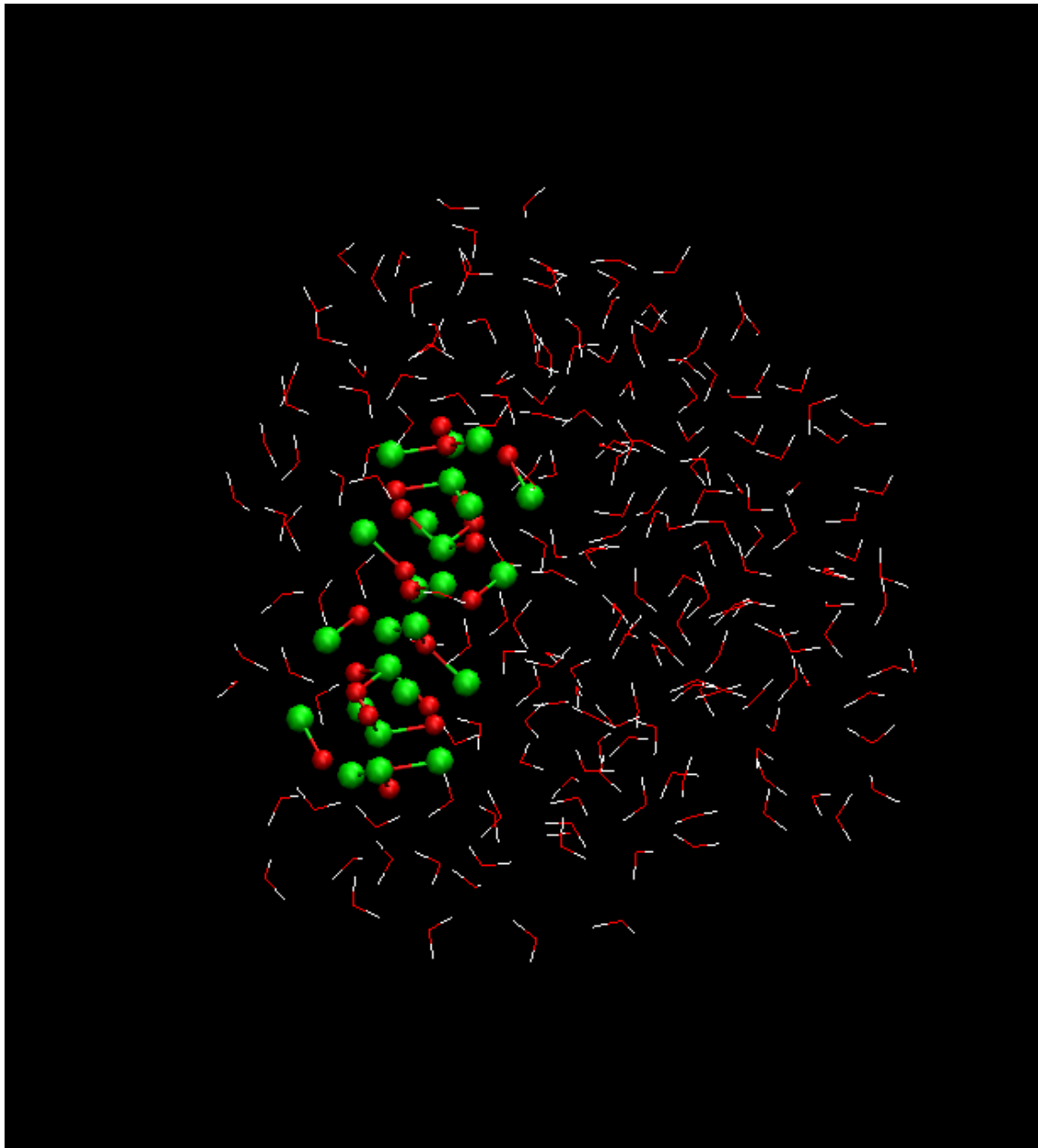
Systemet bestod av en liten hematittkrystall og 200 vannmolekyler. Simuleringscellen ble satt til en størrelse på $45 \times 45 \times 45 \text{ \AA}$ i pbc i alle retninger. Tidssteget ble satt til $1 \cdot 10^{-15} \text{ s}$ (femtosekund) noe som er vanlig for slike systemer. Systemet ble simulert ved 278 K, som er aktuell temperatur på havbunnen; temperaturkontroll ble utført ved hjelp av Nøse-Hoover termostat. Her ble både translasjon- og rotasjonstermostat parametrene satt til 100 fs. Hematitt og vann ble satt som faste molekyler uten interne frihetsgrader der quaternions metoden ble brukt.

Vann-vann vekselvirkninger ble hentet fra F3C water modell til Levitt, M. et. al[26]. Tidligere forsøk har også vist at det har vært gunstig å ha litt Lennard-Jones på hydrogenatomene [28].

For vann-hematitt interaksjonene brukte vi Buckingham potensialer som fremstilt i

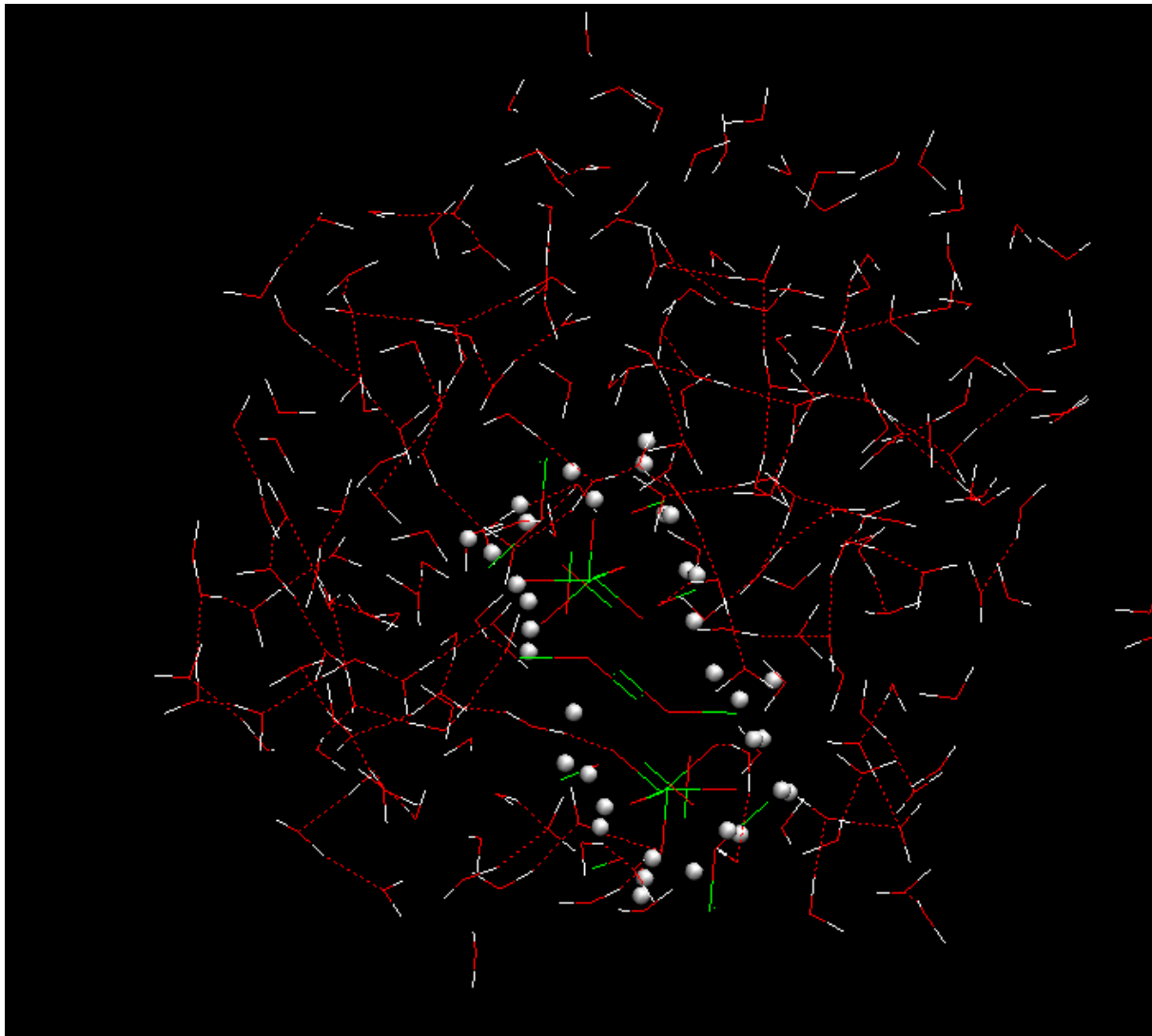
Tabell 3 og Tabell 4 i forrige seksjon.

Figur 15 fremstiller en typisk fordeling av vannmolekyler rundt hematitt. Som forventet fra eksperimentell data så har vann vist stor tiltrekning til hematitt. Vannmolekyler pakket seg tett inn i krystalloverflater ved å utvikle minst to vannlag på overflaten.



Figur 15: Liten hematitt krystall omringet av vannmolekyler ved 278 K.

Den lille hematitt krystallen var for liten til å skikkelig kunne se på omstrukturering av vann rundt hematitt. Ingen omstrukturering av vann rundt det viktigste $[0001]$ planet kunne påvises på grunn av den lille størrelsen. Dette planet viser seg å være ganske stabil [25] og relevant for vann i kontakt med hematitt i naturen. Den eneste tydelig forandring i vannstruktur fant sted på sideoverflatene $[10\bar{1}0]$ og $[0\bar{1}10]$ Figur 15. Dette systemet ble derimot brukt til å regne ut kjemisk potensial av vann i nærheten av hematitt og deretter sammenligne det med samsvarende verdi for vann i kluster.



Figur 16: Strukturering av hydrogenatomer ved liten hematitt krystall (avstand $\leq 2.2 \text{ \AA}$).

6.5.1.3. Termodynamisk integrering

Vi brukte en enkel termodynamisk integreringsmetode basert på formell (4.33) til å finne kjemisk potensial til vann i kontakt med hematitt. I Tabell 5 under vises verdier til potensiell energi funnet for vann i kluster og i hematittinnholdende system ved de aktuelle temperaturene. Skalaen $1/T$ gjør numerisk integreringen mer nøyaktig. H2O_EE-H2O_EE viser vann-vann interaksjonspotensialer fra vannklusteret, der Lennard-Jones vekselvirkning ble brukt. For H2O_BL-H2O_BL finner en interaksjonspotensialene for vann-vann interaksjonene i det lille systemet i nærheten av hematitt. I kolonnen H2O_BL- Hematitt har en potensialene mellom hematitt og vann. Den siste kolonnen inneholder summen av vannpotensialet i vann og vannpotensialet på hematitt. Fra resultatene i Tabell 2 kunne vi så lage to plotter for å få en graf en kunne tilpasse ligninger til. Videre ble ligningen integrert for å finne summen av potensialene. Til slutt måtte en så multiplisere med den aktuelle temperaturen (278K) for å få "excess" del til kjemisk potensial ut i kJ/mol.

Tabell 5: Oversikt over potensiell energi

		Vann-Vann i Vann-Hematitt interaksjoner kluster			
		H2O_EE-H2O_EE	H2O_BL-H2O_BL	H2O_BL-Hematitt	Tot H2O-Hematitt
Temperatur (K)	1/T	Ep _{tot} (kJ/mol)	Ep _{tot} (kJ/mol)	Ep _{tot} (kJ/mol)	Ep _{tot} (kJ/mol)
30000	3.33E-05	2.5804	Ikke funnet	Ikke funnet	Ikke funnet
3690	2.71E-04	-0.6872	-0.5077	-0.4882	-0.9959
1970	5.09E-04	-1.5526	-1.0596	-2.4354	-3.495
1340	7.46E-04	-2.3708	-1.4328	-5.1624	-6.5952
1020	9.84E-04	-3.3896	-1.8919	-7.0448	-8.9367
819	1.22E-03	-4.7923	-2.8377	-8.2403	-11.078
685	1.46E-03	-6.6807	-4.3574	-8.9232	-13.2806
589	1.70E-03	-9.7407	-6.9668	-9.3986	-16.3654
517	1.93E-03	-17.9434	-12.5876	-9.6489	-22.2365
460	2.17E-03	-26.1031	-19.5503	-9.4726	-29.0229
415	2.41E-03	-30.364	-22.9516	-9.6452	-32.5968
378	2.65E-03	-33.1209	-26.067	-9.4741	-35.5411
347	2.88E-03	-35.2285	-28.7363	-9.2419	-37.9782
320	3.12E-03	-36.8884	-30.3233	-8.8862	-39.2095
298	3.36E-03	-38.1908	-31.7261	-9.5871	-41.3132
278	3.60E-03	-39.343	-32.4722	-8.9659	-41.4381

Utrekning av excess kjemisk potensial til vann i klusteret

Figur 17 fremstiller potensiell energi av vann i vannkluster som en funksjon av invers temperatur. Fordi potensiell energi til vårt referansesystem, ideell gass er lik null, måtte vi tilpasse verdiene til kurver som krysset nullpunktet ved uendelig temperatur. Hele kurven hadde form som en hypertangent som medførte at det ikke var mulig å tilpasse det med ett enkelt polynom. Derfor ble det nødvendig å dele opp kurven i to deler med tilsvarende trendlinjer. Begge trendlinjene ble tilpasset til et andregradspolynom.

En integrerte så for den første trendlinjen:

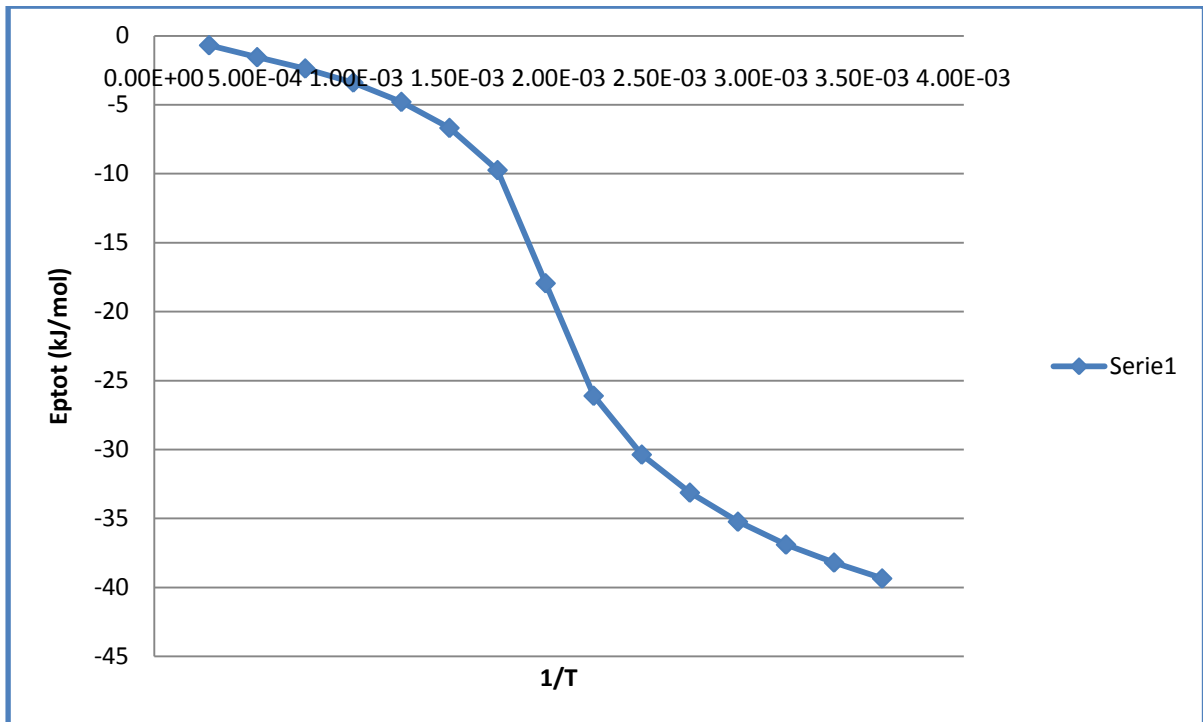
$$\int_0^{1,7 \cdot 10^{-3}} Y_1 = -3 \cdot 10^6 x^2 - 964,36x$$

$$= -0,00631$$

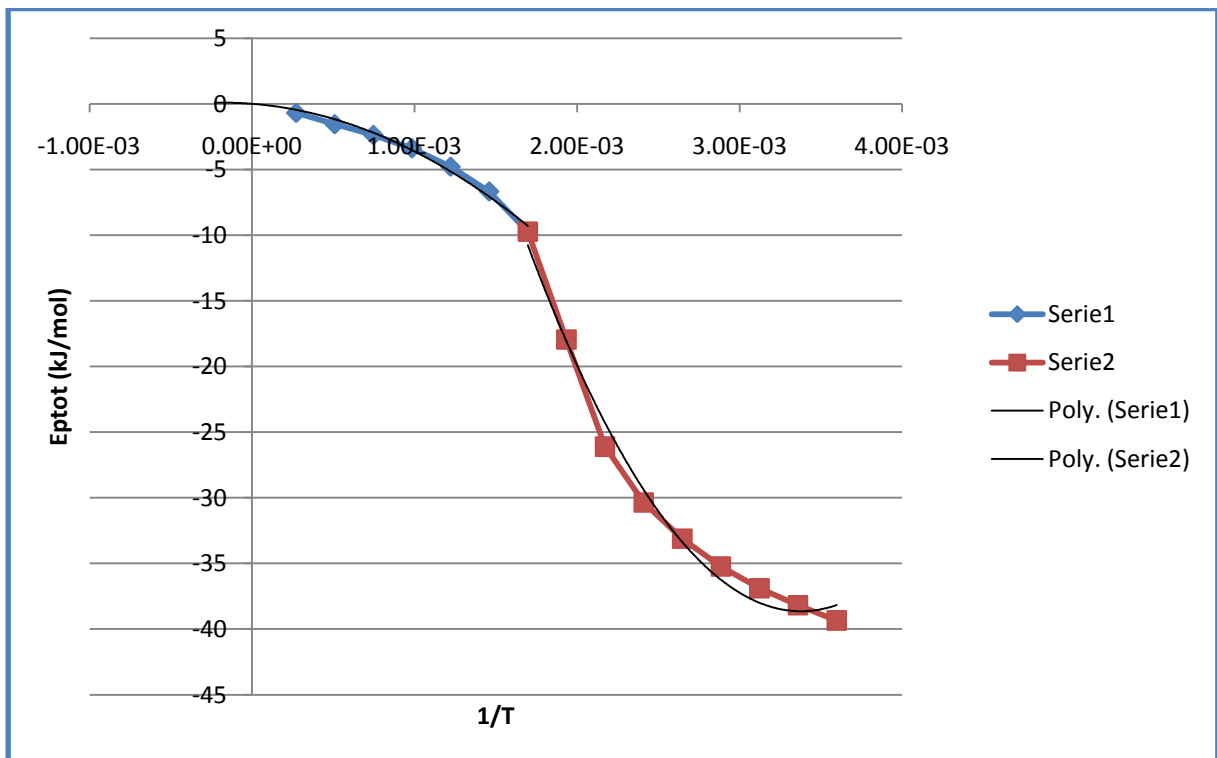
Deretter for den andre trendlinjen:

$$\int_{1,7 \cdot 10^{-3}}^{3,6 \cdot 10^{-3}} Y_2 = 1 \cdot 10^7 x^2 - 66603x + 73,86$$

$$= -0,05587$$



Figur 17: Graf for H2O_EE potensiell energi i vannkluster mot 1/T.



Figur 18: Graf for H2O_EE potensiell energi mot 1/T med tilpasset trendlinjer.

Ved å summere disse to resultatene finner en total arealet for kurven.

$$Total = -0,00631 - 0,05587 = -0,06218$$

Siden en har operert med en akse på $1/T$ må en gange dette resultatet med T for å få svaret ut som kjemisk potensial ved den aktuelle temperaturen:

$$Excess\ kjemisk\ potensial\ ved\ (278K) = -0,06218 * 278 = -17,286\ kJ/mol$$

Utrekning av excess kjemisk potensial til vann i hematittsystem

Figur 19 viser potensiell energi av vann som omgitt den lille hematittkrystallen. Her ble det nødvendig å dele opp kurven i tre deler med tilsvarende trendlinjer. Den første var lineær mens de to andre ble tilpasset til andregradspolynom.

For den første trendlinjen ble integralet:

$$\int_0^{7,46 \cdot 10^{-4}} Y_1 = -1 \cdot 10^7 x^2 - 1543.3x = -0.00181$$

Videre for den andre trendlinjen fikk en følgende integral:

$$\int_{7,46 \cdot 10^{-4}}^{1,7 \cdot 10^{-3}} Y_2 = -10053x + 1.0261 = -0.01075$$

Til slutt for den tredje trendlinjen:

$$\int_{1,7 \cdot 10^{-3}}^{3,6 \cdot 10^{-3}} Y_3 = 8 \cdot 10^6 x^2 - 52755x + 51.137 = -0.05715$$

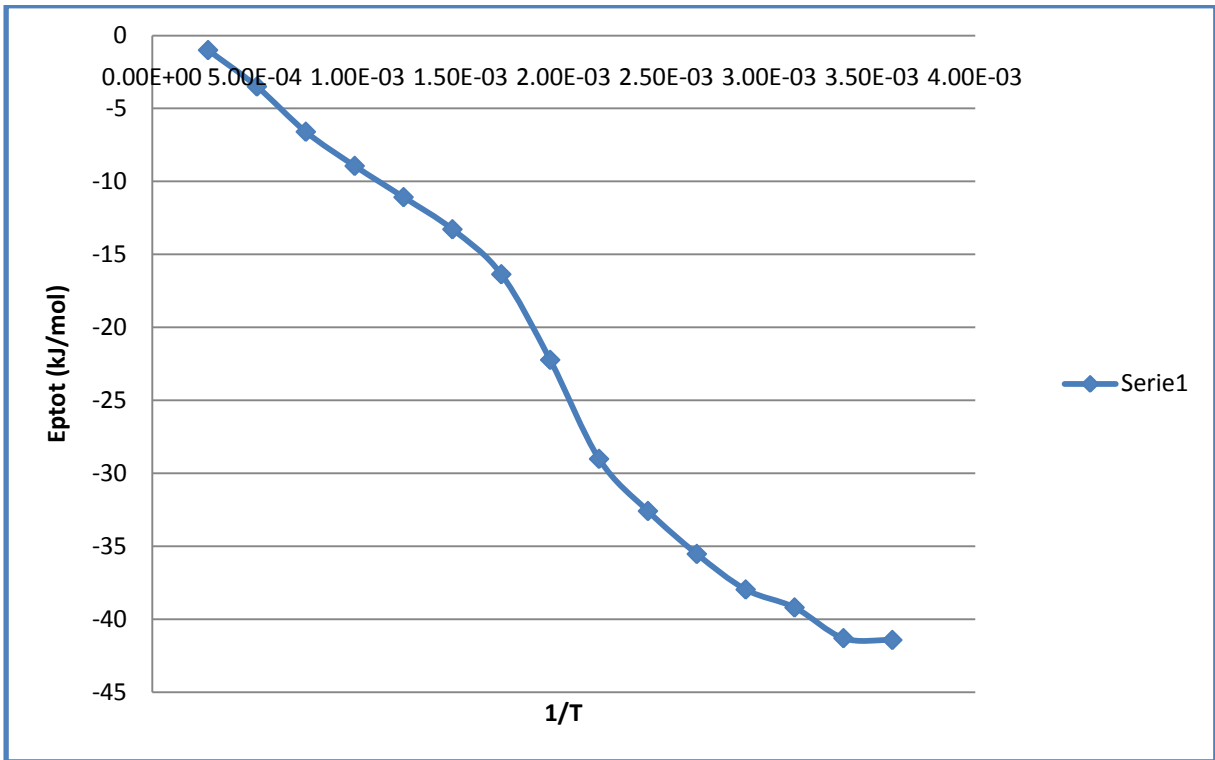
$$Total = -0,01181 - 0,01075 - 0,05715 = -0,6971$$

$$Excess\ kjemisk\ potensial\ ved\ (278K) = -0,6971 * 278 = -19,379\ kJ/mol$$

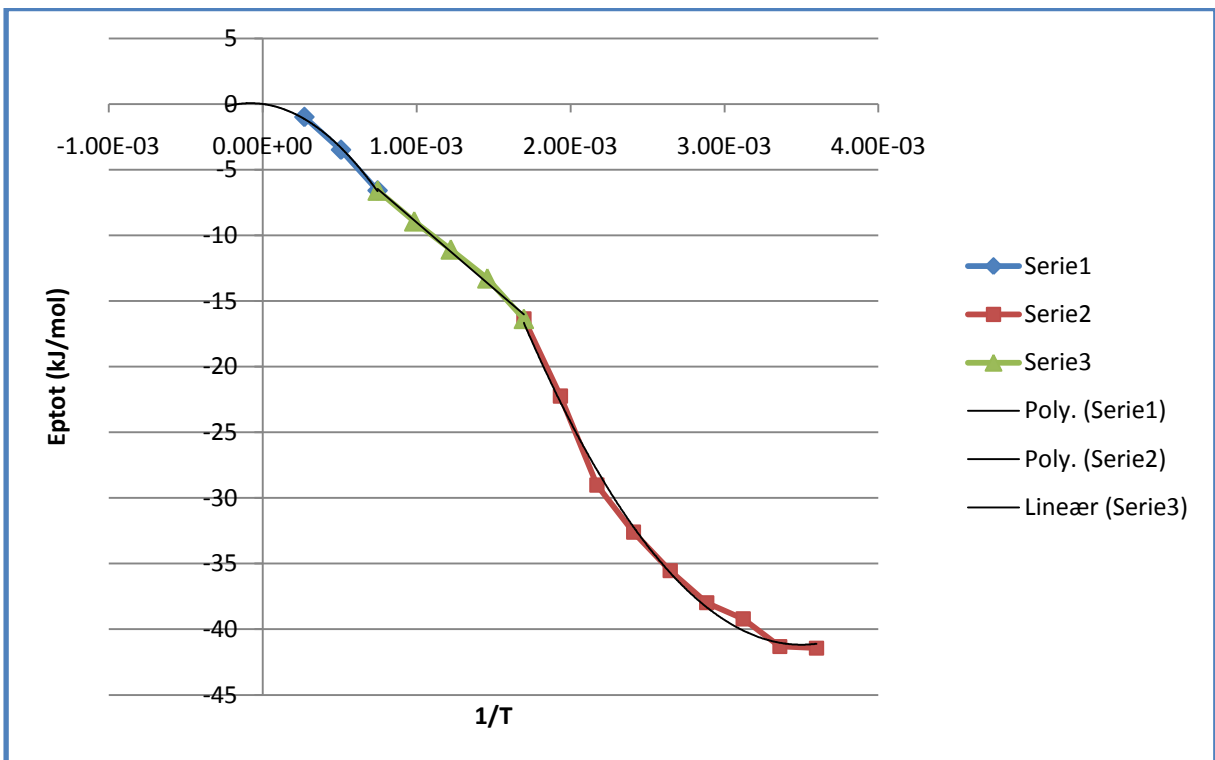
Total kjemisk potensial av vann finner man da ved å summere excess delen med det ideelle gass bidraget utregnet fra formell (4.31). Vi brukte en FORTRAN rutine som tok hensyn til både translasjon og rotasjons frihetsgrader til vannmolekyl. Tabell 6 viser de resultatene da man legger sammen alle bidragene. Forskjell på kjemisk potensial til vann på hematittoverflaten i forhold til vannkluster reflekterer påvirkningen fra hematitt. Den lavere verdien kommer til å resultere i at vann foretrekker hematitt og øker sannsynligheten for utfelling av vann.

Tabell 6: Kjemisk Potensial

	Excess bidrag, kJ/mol	Ideell gass, kJ/mol	Reell, kJ/mol
H2O Kluster	-17,286	-33,546	-50,832
H2O Hematitt	-19,379	-33,147	-52.526



Figur 19: Graf for vann sin totale potensiell energi, E_{Ptot}, mot 1/T i hematittsystem



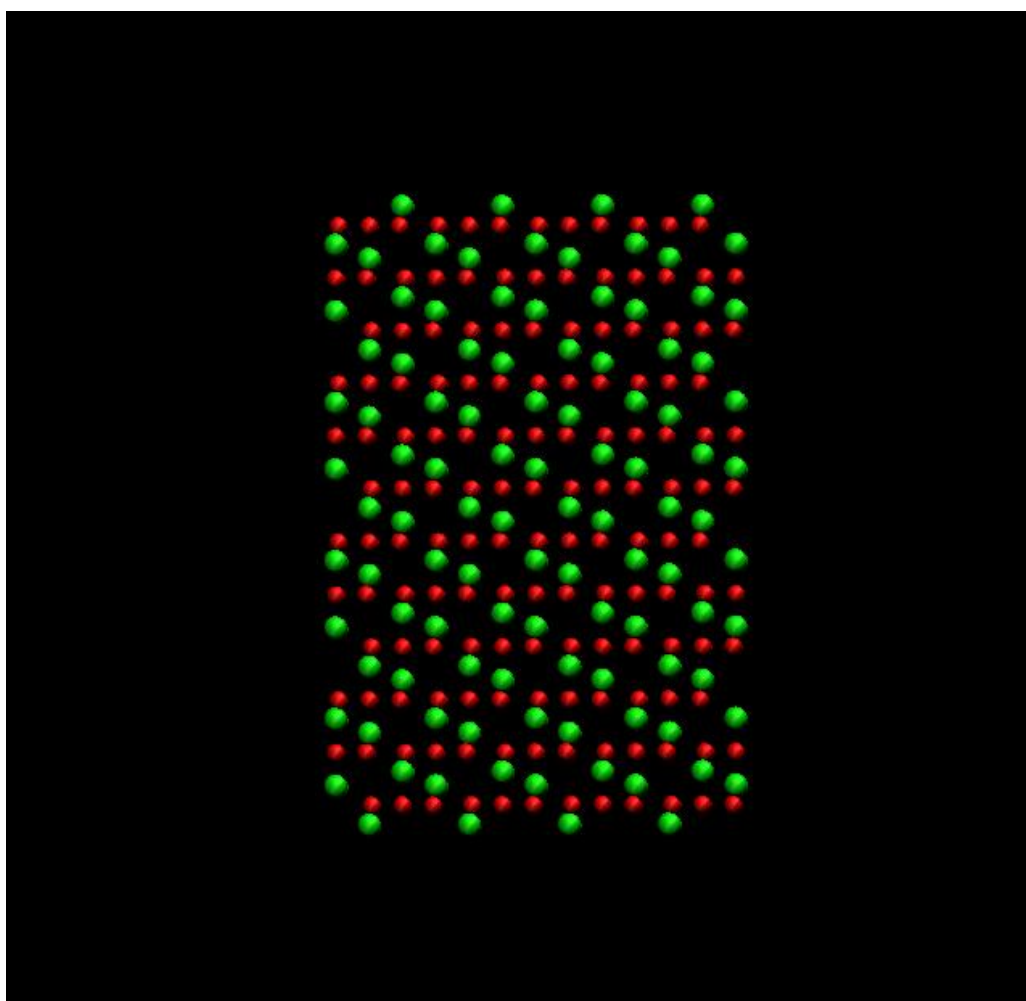
Figur 20: Graf for vann sin total potensiell energi, E_{Ptot}, mot 1/T i hematittsystem med tilpasset trendlinjer.

6.5.1.4. Stor hematitt + vann

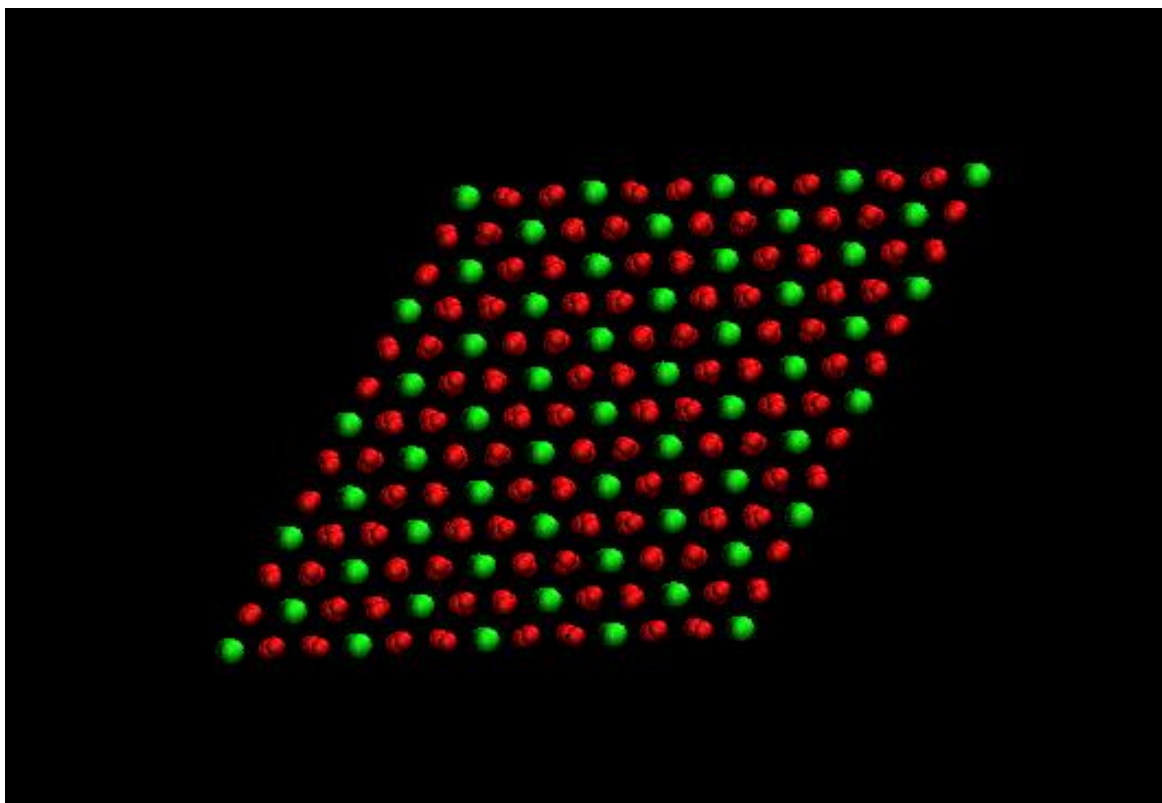
Dette systemet bestod av en stor hematittkrystall og 1200 vannmolekyler. Volumet på simuleringscellen ble her satt til $80 \times 80 \times 80 \text{ \AA}$ i pbc i alle retninger. Denne størrelsen ble valgt med tanke på å ha et stort nok system til strukturen og vannet, samtidig som kryssinteraksjoner med seg selv over pbc grensen ikke ble for store.

De resterende parametrene ble satt lik som i det lille systemet.

Struktur, dynamikk og energifordeling av vann på mineraloverflater er sterkt påvirket av struktur og komposisjon av substratet. Effekten ble tydelig påvist av antall artikler([22],[23],[24]). Hematittkrystallen som ble modellert her hadde to forskjellige krystallografiske plan som illustrert i Figur 21 (plan $[10\bar{1}0]$ og $[0\bar{1}10]$) og Figur 22 ($[0001]$).



Figur 21: Store hematittoverflate som tilsvarer $[10\bar{1}0]$ og $[0\bar{1}10]$ miller indexer. (Fra VMD, røde atomer er oksygen og grønne er jern)



Figur 22: Stor hematittoverflate som tilsvarer [0001] miller index. (Fra VMD, røde atomer er oksygen og grønne er jern)

6.6. Omstrukturering av vann rundt stor hematitt

Som også markert av andre forskere, blir vann betydelig omstrukturert i nærheten av mineraloverflater. Vannstrukturen er ikke lengre bare bestemt av hydrogenbindingene men er også sterkt påvirket av geometri og ladninger i krystallen. Vannmolekyler omorienterer seg og endrer gjennomsnittlig avstand for å tilpasse seg bedre til forskjellige krystalloverflater.

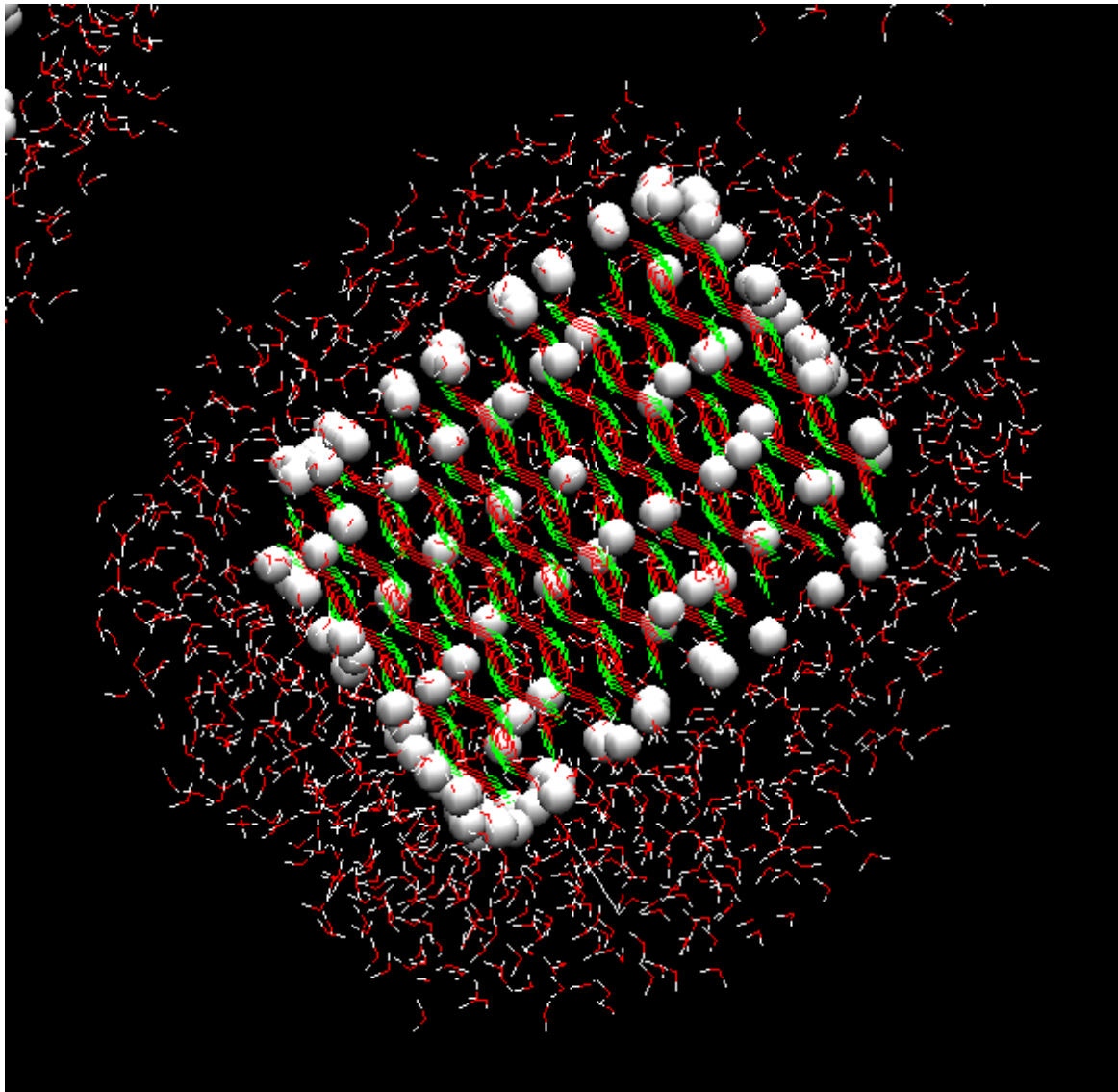
Denne "tvungne" tilleggsstrukturen i det første vannlaget nærmest hematitt, og andre mineraler, kommer til å påvirke vanns evne både til å felle ut på overflater samt danne hydrater.

Hydratdannelse påvirkes fra to motstridende retninger der en har økt strukturering som fører til lavere potensiell energi men som samtidig fører til entropitap i rent vann, så det er konkurransen mellom energi og entropibidrag som bestemmer om det er gunstig for vann å felle ut på overflaten.

Eventuelt utfelling kan forutsis ved å utregne kjemisk potensial. Når det gjelder hydratdannelse så viser den statistiske teorien av van der Waals at det finnes fordeler ved å

”pakke” gjestemolekyler i strukturen til vann ved krystalloverflater. Så vinner vann på kjemisk potensial ([2], Sloan et al Kapittel 5).

For det store systemet ble hydrogenatomer som hadde orientert seg på hematitt strukturen markert. Figur 23 viser hvordan hydrogenatome tiltrukket av oksygen bygger kolonner langs hematitt sin $[10\bar{1}0]$ og $[0\bar{1}10]$ overflater. De kvite kulene representerer her uthevede hydrogenatomer som er innenfor 2.2 Å av hematitten.

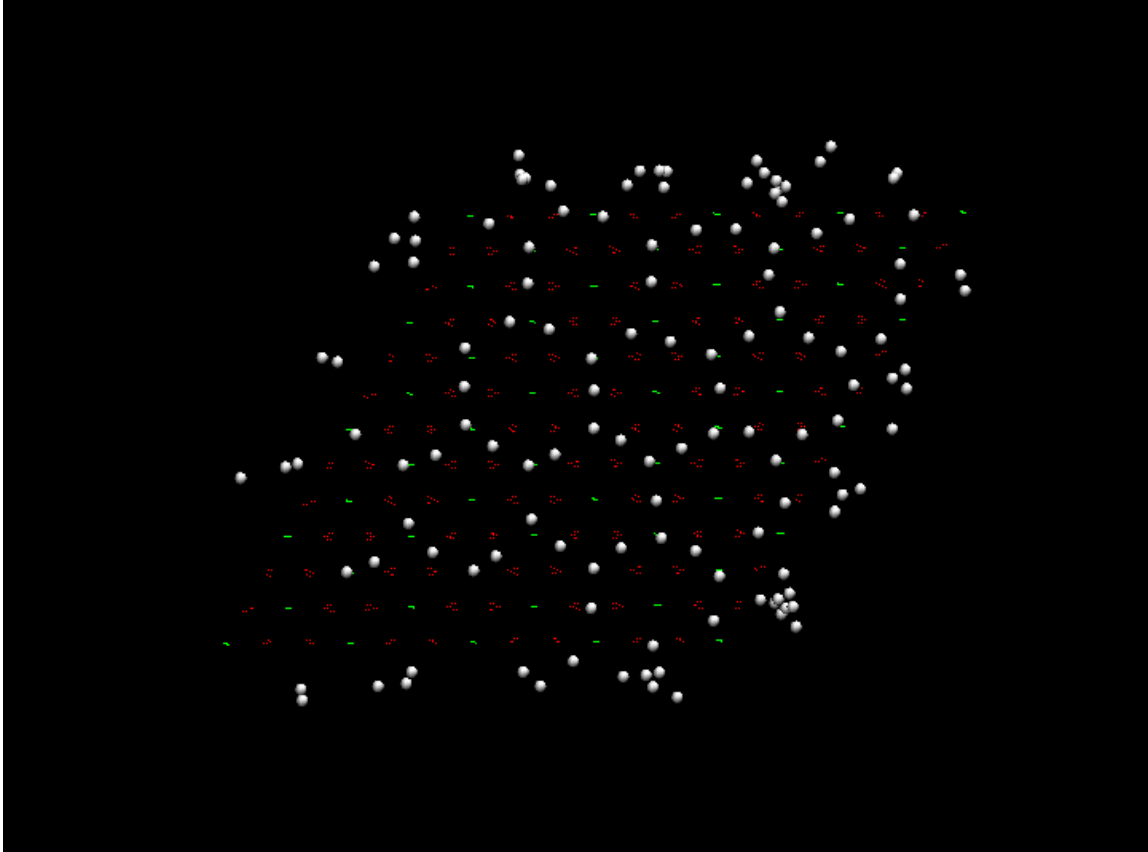


Figur 23: Vannorientering langs stor hematittstruktur.

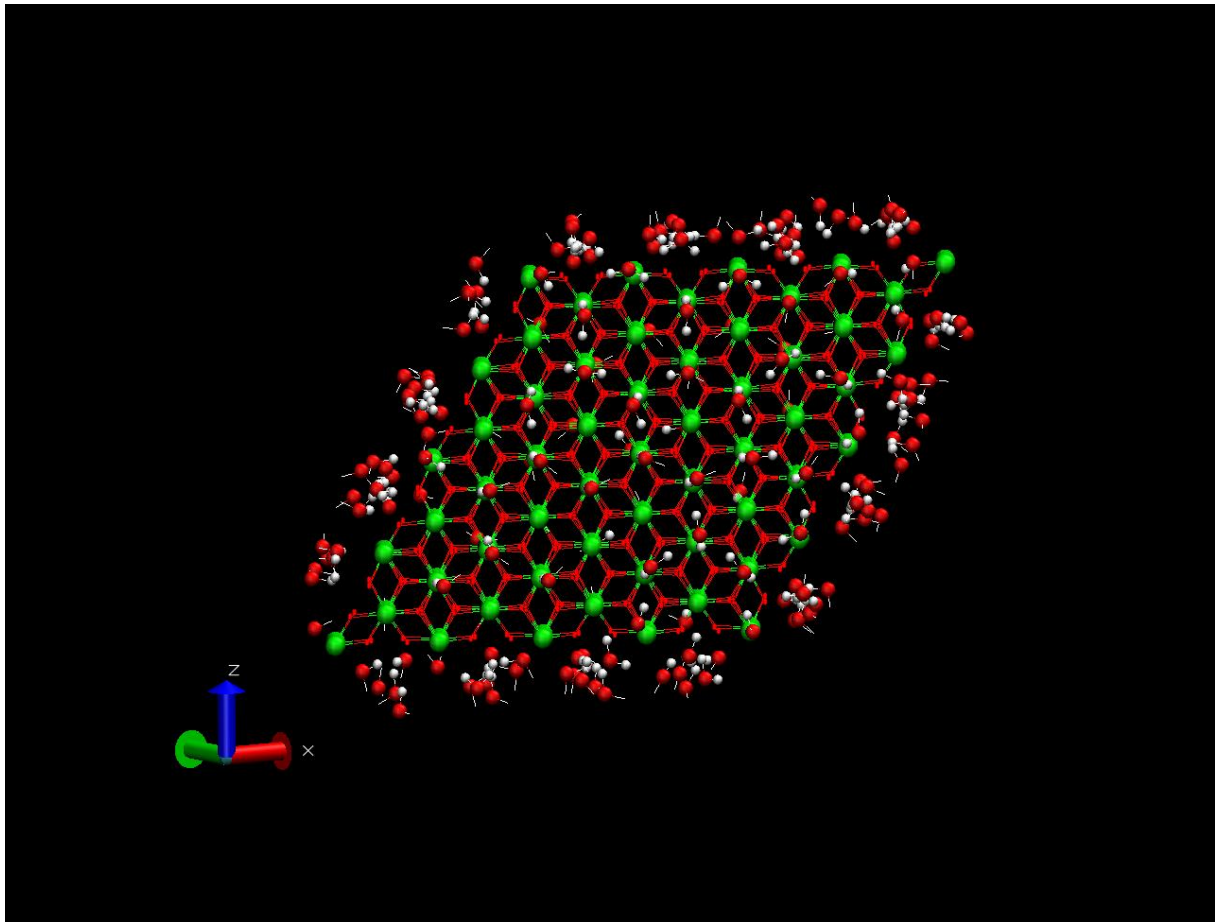
Omorientering er enda mer tydelig på den viktige $[0001]$ overflaten i Figur 24 og Figur 25 som fremviser at normal tetrahedrisk vannstruktur ble forvandlet til heksagonal i nærheten av hematitt med denne slags symmetri. Figur 24 viser fortsatt hydrogen innenfor 2.2 Å fra overflaten, mens det er oksygen som er uthevet med rødfarge i Figur 25. Som vi ser fra Figur 25 foretrekker oksygen å sitte på toppen av jernatomer. De lille "vannklusterne" på sidene hører til hydrogenkolonner fremvist i Figur 23. Nærmere innsyn i vannstrukturering trengte

en kombinasjon av RDFer og koordinasjonstall ("coordination number") regnet ut fra formell (6.2).

$$n_{s_i \gamma_j} = 4\pi\rho_{ij} \int_0^{r_{min}} g_{\alpha_i \gamma_j} r^2 dr \quad (6.2)$$



Figur 24: Stor hematittoverflate [0001]. De kvite/grå atomene er hydrogen. Oksygen- og jernatomene i hematitt er forminskret for å fremheve hydrogenatomene.

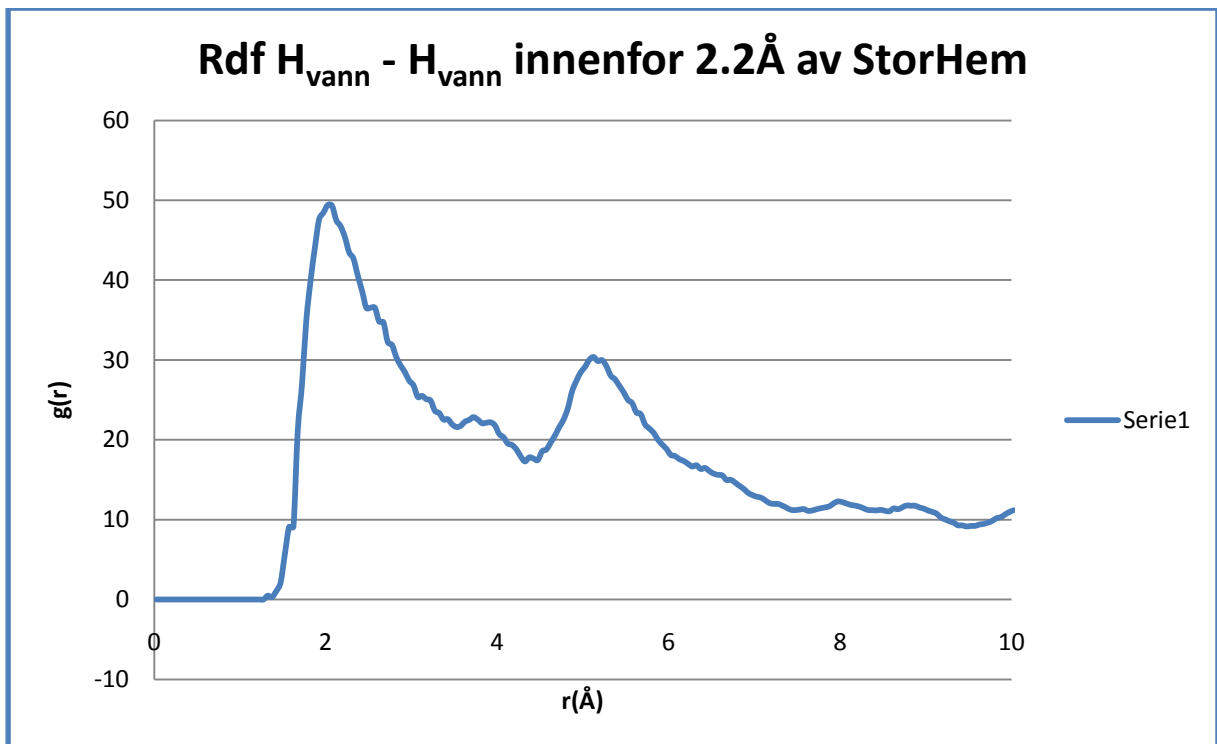


Figur 25: Vann på [0001] overflate sett fra topp. Merk at oksygenatomer er plassert over jern.

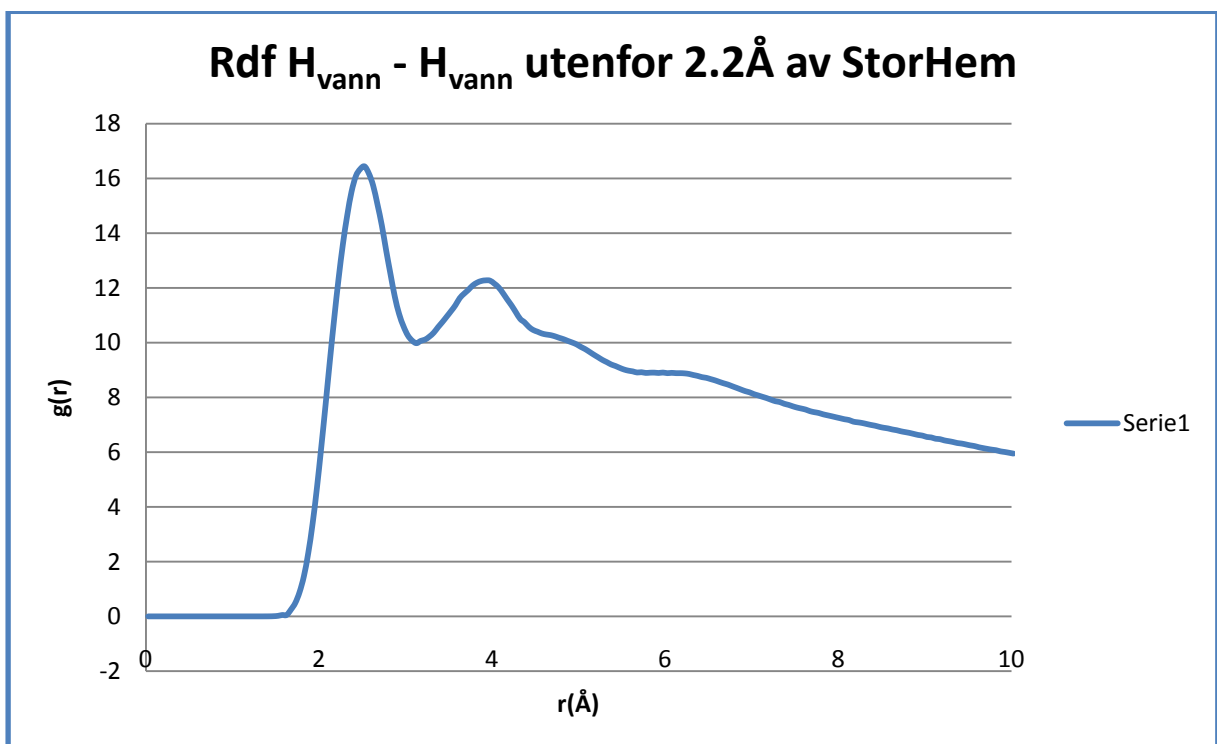
Fra Figur 26 og Figur 27 ser vi store forandringer påført på vannstruktur ved hematittoverflaten. Figur 26 viser at gjennomsnittlig avstand mellom hydrogenatomer ligger på omtrent 2 Å for molekyl i det første vannlaget (innenfor 2.2 Å av hematitt). Derimot ligger de ytre hydrogenene på helt forskjellig avstand (2.5 Å).

Fra Figur 28 og Figur 29 ser en at det er en større tetthet av hydrogen rundt oksygenet på hematittoverflaten. Figur 29 viser at det er størst sannsynlighet å finne hydrogenatomer rundt 2 Å fra oksygenatomene på hematittoverflaten. Figur 28 derimot viser at det er størst sannsynlighet å finne oksygen fra vann i en avstand på ca 2.9-3.0 Å fra oksygen på hematittoverflaten. Dette indikerer at vannmolekylene har en preferanse til å orientere seg med hydrogenendene mot hematittoverflaten som illustrert i Figur 30 og Figur 31.

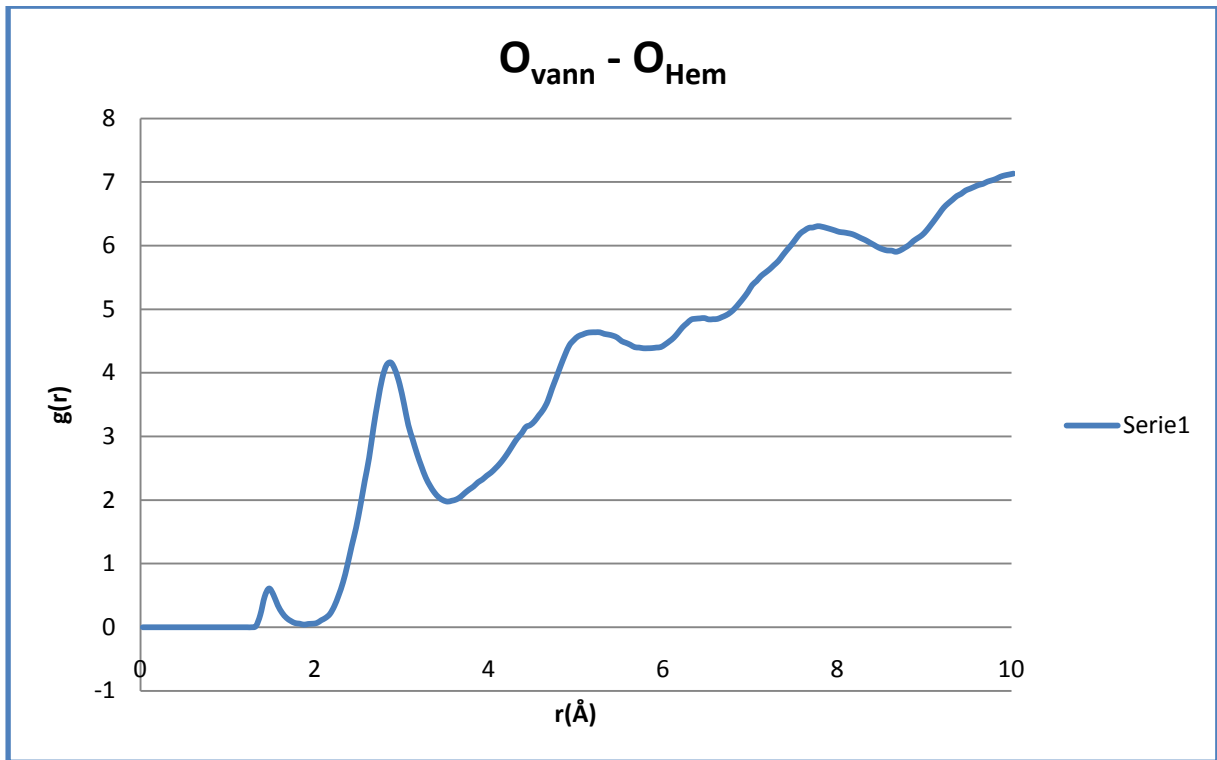
Ser man på RDF til jern og vannatomer, blir det tydelig at jern er koordinert av oksygen i stedet for hydrogen både på sidene og topp. Det første RDF minimum til jern og oksygen i vann ligger på 3.9 Å med koordinasjonstall på 0.6. Tilsvarende tall for hydrogen og jern låg på 4.3 Å, og koordinasjonstall var lik 0.9. Dvs at jern er koordinert av vannoksygen.



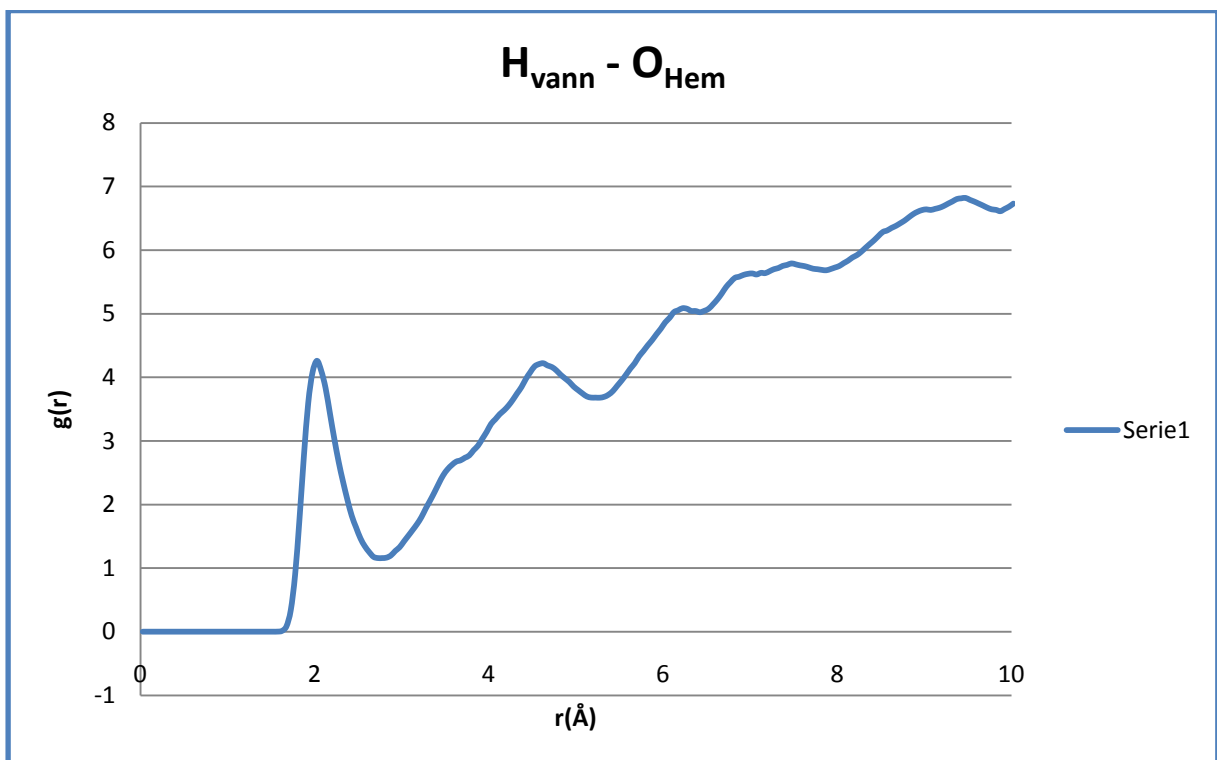
Figur 26: Rdf for vannhydrogen mot vannhydrogen for molekyler innenfor 2.2Å av stor hematitt



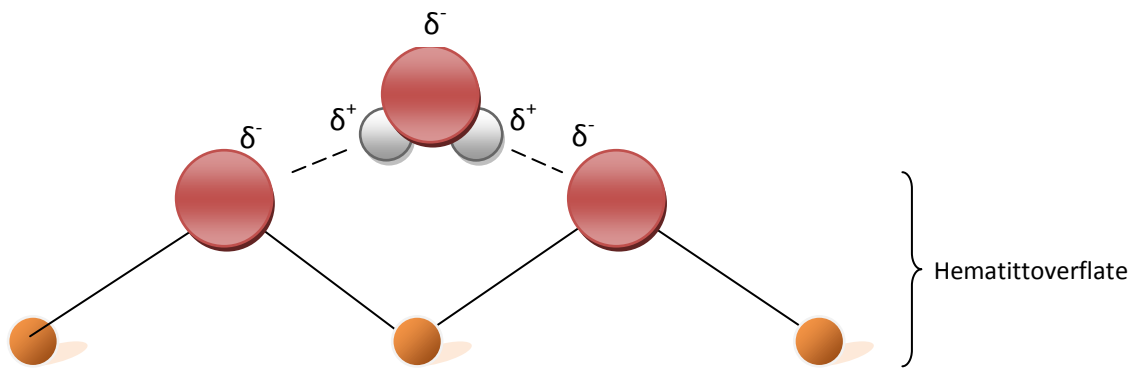
Figur 27: Rdf for vannhydrogen mot vannhydrogen for molekyler utenfor 2.2Å av stor hematitt







Figur 28: Rdf for oksygen i vann mot oksygen i hematitt



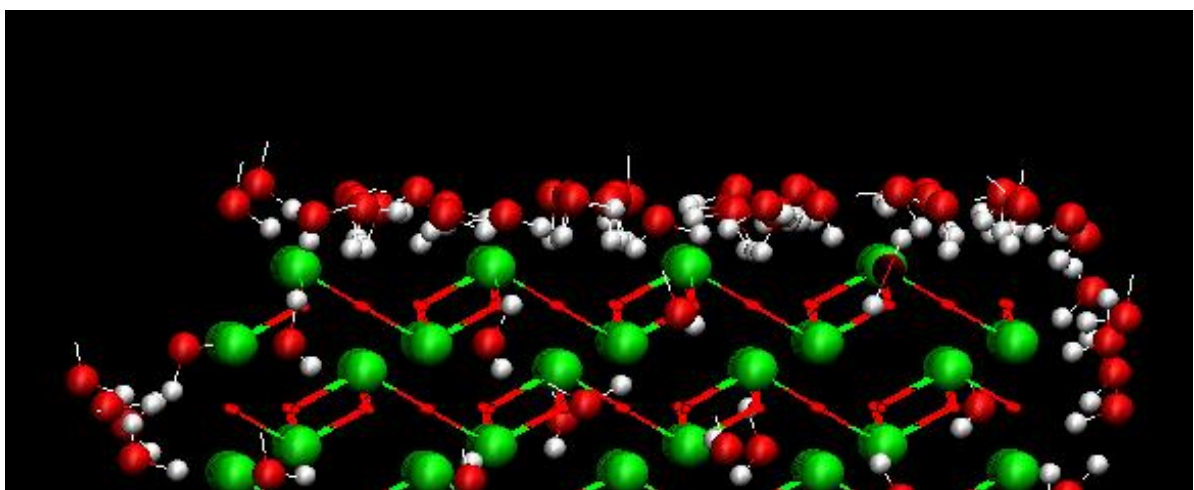
Figur 29: Rdf for hydrogen mot oksygen i hematitt.



Forklaring:

-  Jernatom
-  Hydrogenatom
-  Oksygenatom
-  Tiltrekning

Figur 30: Illustrasjon av vann sin orientering mot hematittoverflate på topp og bunn av krystall.



Figur 31: Et tilsvarende snapshot av vann sin orientering mot [0001] hematittoverflate fra simulering. Overflaten sett fra siden.

7. Konklusjoner

For å kunne utføre molekylærdynamiske simuleringer trengte vi koordinater, delladninger og kortrekkevidde parametere for alle atomene som ble brukt i systemet.

Vi prøvde flere krystallbyggepakker samt struktur fra forskjellige kilder. Hematittstrukturen som ble valgt for oppgaven ble til slutt funnet fra nettsiden til "American mineralogist crystal structure database"^{xvi}. Programmet Crystalmaker var valgt til å bygge to hematittkrystaller, en liten på 1x1x1 og en større på 4x4x2.

Programmer som ble forsøkt til å finne delladningene inkluderte DTMM3, Gabedit for Pcgamess og Wingamess, Maestro (som ga lovende resultater) og *gaussian03*. På bakgrunn av eksisterende ekspertise med *gaussian03* ble dette programmet valgt i stedet.

Selv om dette programmet er blant de ledende innenfor dette feltet viste det seg å være svært vanskelig og ressurskrevende. Dette da særlig på grunn av "transition metals" som var med i hematittstrukturen. En fant og ut at det planlagte størrelsen på hematittkrystallen ville dessverre inneholde alt for mange atomer til å kunne simuleres i programmet. *Gaussian03* måtte kjøres i linux og ble kjørt over fimm, som er et av universitetet sine linux klustere.

På bakgrunn av forskjeller på "tørre" og "hydrerte" krystalloverflater valgte vi derfor å kjøre to forsøk der den ene simuleringen foregikk i vakuum mens den andre tok plass i en vannvæske omgivelse. Det ble også tydelig at gjennomsnittlig oksygenladning i vannvæske omgivelser var mye lavere, noe som kan ha viktige konsekvenser for vann sin omstrukturering rundt krystallen.

Til dette systemet valgte en å bruke Buckingham potensialer for å regne ut van der Waals interaksjonene mellom hematitt og vann, siden Lennard-Jones potensialene hadde vist seg å ikke fungere godt nok for krystaller som inneholdt oksygen.

Molekylærdynamikk ble brukt for å se på utvikling i vann-hematitt systemer der målet var å få et innsyn i hvordan hematitt påvirket oppførselen til vann. Tre forskjellige systemer ble anvendt i simuleringene. Det første systemet bestod av en liten hematitt omgitt av vann, det andre systemet bestod av en større hematittstruktur også omgitt av vann, mens det siste systemet inneholdt bare vann i form av et kluster.

Molekylærdynamisk undersøkelse påviste at vann ble betydelig omstrukturert i nærheten av mineraloverflater. Vannstrukturen var ikke lengre bare bestemt av hydrogenbindingene men også sterkt påvirket av geometri og ladninger i krystallen. Vannmolekyler omorienterte seg og endret sin gjennomsnittlige avstand for å tilpasse seg bedre til forskjellige krystalloverflater. Denne "tvungne" tilleggsstrukturen i det første vannlaget nærmest

hematitt kommer til å påvirke vanns evne både til å felle ut på overflater samt danne hydrater.

I systemet som inneholdt vann og stor hematittkrystall klarte vi å se store forandringer påført vannstrukturen ved hematittoverflaten. RDFer indikerte at det var størst sannsynlighet å finne hydrogenatomer rundt 2 Å fra hematittoksygen. Vannmolekylene hadde en tydelig preferanse til å orientere seg med hydrogenendene mot hematittoverflaten særlig på det viktige [0001] planet. Så man på RDF til jern og vannatomer, ble det tydelig at jern var koordinert av oksygen i stedet for hydrogen både på sidene og toppen.

Hydratdannelse kommer til å påvirkes fra to motstridende retninger, så det er konkurransen mellom energi og entropibidrag som bestemmer om det er gunstig for vann å felle ut på overflaten. Til slutt blir masseoverføring i nærheten av rust bestemt av det kjemiske potensialet til alle komponentene (dvs man også tar hensyn til gjestemolekylene i hydrat). Vi brukte en enkel termodynamisk integreringsmetode basert på temperatur til å finne kjemisk potensial til vann i kontakt med hematitt. Siden vårt hematitt-vann system hadde bare 3-4 vannlag, så manglet det vekselvirkninger fra vannmolekyler langt fra overflaten. Dette ville ført til et for høyt kjemisk potensial. Derfor sammenlignet vi kjemisk potensial til vann ved hematittoverflaten til tilsvarende vannklusterverdi. Vi fant at kjemisk potensial til hematitt-vann var ca. 2 kJ/mol lavere enn i kluster. Den lavere verdien kommer til å resultere i at vann foretrekker hematitt og øker sannsynligheten for utfelling av vann.

Vi kan konkludere med at kombinasjonen av forskjellige numeriske metoder (kvantekjemi, molekylærdynamikk samt termodynamiske teknikker) klarer å avsløre komplekse mekanismer som påvirker vannutfelling og eventuell hydratdannelse på rustoverflater i rør.

8. Forslag til videre arbeid

Widom particle insertion method i stedet for termodynamisk integrering:

Alternativ måte å regne ut kjemisk potensial. Den primitive utføring funker bare ved lav til middels tetthet. Ikke brukt i vårt arbeid pga for stor tetthet av vann og dominerende Coulomb bidrag.

Bruk av RFD til å regne ut potensiell energifordeling som funksjonen av avstand fra hematittoverflate:

Forskjell i potensiell energi for vannmolekyler i forskjellige lag blir til energi av vekselvirkning med hematitt utregnet ved hjelp av RDFer.

Eventuell simulering av hydratdannelse i hematittsystem:

Det kan være gunstig å bruke molekylærdynamikk til å estimere fysikalske parametre som overflatespenning og grenseflatetykkelse i system med hematit, vann og hydratdannende naturgasskomponenter. Phase Field Theory kan da anvendes til å simulere hydratdannelse på mye større rom- og tidsskalaer.

Referanser

1. Helbæk, M., *Fysikalsk kjemi*. 1999, Bergen: Fagbokforlaget. 599 s.
2. Sloan, E.D., *Clathrate hydrates of natural gases*. 2nd ed. Chemical industries 73. 1998, New York: Marcel Dekker. XII, 705 s.
3. Handa, Y.P., *Effect of Hydrostatic-Pressure and Salinity on the Stability of Gas Hydrates*. Journal of Physical Chemistry, 1990. **94**(6): p. 2652-2657.
4. Hunenberger, P., *Thermostat algorithms for molecular dynamics simulations*. Advanced Computer Simulation Approaches for Soft Matter Sciences I, 2005. **173**: p. 105-147.
5. Kuznetsova, T., *Molecular modeling for thermodynamic properties of bulk and interfacial systems*. 2001.
6. Hinchliffe, A., *Chemical modeling from atoms to liquids*. 1999, Chichester: Wiley. XVIII, 395 s.
7. McQuarrie, D.A., *Statistical mechanics*. 1976, New York: Harper & Row. XIV, 641 s.
8. Allen, M.P. and D.J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*. 1989, Oxford: Clarendon Press. xix, 385 s.
9. Fincham, D., *Leapfrog Rotational Algorithms*. Molecular Simulation, 1992. **8**(3-5): p. 165-178.
10. Widom, B., *Some Topics in Theory of Fluids*. Journal of Chemical Physics, 1963. **39**(11): p. 2808-&.
11. Jedlovsky, P. and M. Mezei, *Calculation of the free energy profile of H₂O, O₂, CO, CO₂, NO, and CHCl₃ in a lipid bilayer with a cavity insertion variant of the Widom method*. Journal of the American Chemical Society, 2000. **122**(21): p. 5125-5131.
12. Metropolis, N., et al., *Equation of State Calculations by Fast Computing Machines*. Journal of Chemical Physics, 1953. **21**(6): p. 1087-1092.
13. Frenkel, D. and B. Smit, *Understanding molecular simulation from algorithms to applications*. 2nd ed. Computational science series vol. 1. 2002, San Diego, Calif.: Academic Press. XXII, 638 s.
14. Callen, H.B., *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*. 2nd ed. 1985, New York: Wiley. xvi, 493 s.
15. Kirkwood, J.G., *Statistical mechanics of fluid mixtures*. J. Chem. Phys, 1935. **3**: p. 300-313.
16. Car, R. and M. Parrinello, *Unified Approach for Molecular-Dynamics and Density-Functional Theory*. Physical Review Letters, 1985. **55**(22): p. 2471-2474.
17. Cramer, C.J., *Essentials of computational chemistry theories and models*. 2nd ed. 2004, Chichester: Wiley. XX, 596 s.
18. Shilnikov, V.I. and A.N. Shnulin, *Some Formal Aspects of Using the Atom-Atom Potential Model in Energy Calculations*. Journal of Structural Chemistry, 1992. **33**(2): p. 242-247.
19. Griffiths, D.J., *Introduction to quantum mechanics*. 1995, Upper Saddle River, N.J.: Prentice Hall. IX, 394 s.
20. Hehre, W.J., *Ab initio molecular orbital theory*. 1986, New York: Wiley. xviii, 548 s.
21. Rinaldo, D., et al., *Density functional localized orbital corrections for transition metals*. Journal of Chemical Physics, 2008. **129**(16): p. -.

22. Tunega, D., M.H. Gerzabek, and H. Lischka, *Ab initio molecular dynamics study of a monomolecular water layer on octahedral and tetrahedral kaolinite surfaces*. Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(19): p. 5930-5936.
23. Duckworth, O.W. and S.T. Martin, *Dissolution rates and pit morphologies of rhombohedral carbonate minerals*. American Mineralogist, 2004. **89**(4): p. 554-563.
24. Kerisit, S., S.C. Parker, and J.H. Harding, *Atomistic simulation of the dissociative adsorption of water on calcite surfaces*. Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(31): p. 7676-7682.
25. de Leeuw, N.H. and T.G. Cooper, *Surface simulation studies of the hydration of white rust Fe(OH)₂, goethite alpha-FeO(OH) and hematite alpha-Fe₂O₃*. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2007. **71**(7): p. 1655-1673.
26. Levitt, M., et al., *Calibration and testing of a water model for simulation of the molecular dynamics of proteins and nucleic acids in solution*. Journal of Physical Chemistry B, 1997. **101**(25): p. 5051-5061.
27. Humphrey, W., Dalke, A. and Schulten, K., "VMD - Visual Molecular Dynamics". J. Molec. Graphics, 1996. **14**: p. 6.
28. Kvamme, B., Kuznetsova, T., Uppstad, D., *Modeling excess surface energy in dry and wetted calcite systems*. Lecture Series in Computer and Computational Sciences 2005. **2**: p. 4.

ⁱ http://www.gassco.no/wps/wcm/connect/535756804aa81b48a3ddb2c2ce17733/gass_og_sikkerhet_nordro_galand.pdf?MOD=AJPERES&CACHEID=535756804aa81b48a3ddb2c2ce17733

ⁱⁱ <http://biologi.uio.no/plfys/haa/plfys/xylem/vannpot.htm>

ⁱⁱⁱ <http://www.fornybar.no/sitepageview.aspx?articleID=124>

^{iv} <http://www.pumma.nl/index.php/Theory/NumericalApproaches>

^v <http://cbp.tnw.utwente.nl/PolymeerDictaat/node14.html>

^{vi} <http://www.bio.uio.no/plfys/haa/plfys/xylem/vannpot.htm>

^{vii} <http://antoine.frostburg.edu/chem/senese/101/liquids/faq/h-bonding-vs-london-forces.shtml>

^{viii} http://en.wikipedia.org/wiki/File:Argon_dimer_potential_and_Lennard-Jones.png

^{ix} <http://www.minweb.co.uk/oxides/hematite.html>

^x <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>

^{xi} <http://www.polyhedron.com/dtmm-dtmm0html>

^{xii} http://www.gaussian.com/g_ur/m_basis_sets.htm

^{xiii} <http://www.hyper.com/Products/HyperChemProfessional/tabid/360/Default.aspx>

^{xiv} <http://www.crystallmaker.com/>

^{xv} <http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>

^{xvi} <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>