

Molekylærdynamiske studier av vann- adsorpsjon på hematitt.

Masteroppgave i prosessteknologi

av

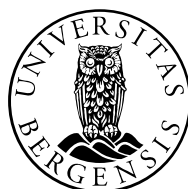
Jan Thore Vassdal

2010

Institutt for fysikk og teknologi

Universitetet i Bergen

Juni, 2010



UNIVERSITETET I BERGEN
Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet

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 Martin Haynes, mine medstudenter på rom 395; Jan-Erik Hope, Eirik Matre og Lars A. Lågeide og for oppmuntring og motivering gjennom disse lange semestrene. Jeg vil og takke Bjørnar Jensen for uvurderlig hjelp med å komme i gang med simuleringene og vitenskapelig assistanse.

Jan Thore Vassdal

Innholdsfortegnelse

Forord	2
Sammendrag	6
1. Innledning	8
2. Materialer og problembeskrivelse	9
2.1. Jernoksid og hydroksid	9
2.2. Hydrat	11
2.2.1. Struktur	11
2.3. Vannpotensial	12
3. Termodynamikk og faseovergangskinetikk	13
3.1. Adsorpsjon	13
3.1.1. Selektivitet	13
3.1.2. Brunauer klassifikasjon av isotermer	14
3.1.3. Langmuir Isoterm	15
3.1.4. BET Isoterm	15
3.2. Faseoverganger	16
3.2.1. Nukleasjon (Kjernerdannelse)	17
3.2.2. Klassisk nukleasjonsteori	18
3.2.3. Homogen nukleasjon og vekst	19
3.2.4. Heterogen nukleasjon	20
3.2.5. Induksjonstid	21
3.2.6. Faseovergang for hydrat	21
4. Statistisk mekanikk, termodynamikk og numeriske metoder	24
4.1. Grunnleggende statistisk mekanikk og termodynamikk	24
4.1.1. Ensemble	26
4.2. Molekyldynamikk for simulering av molekylsystemer	29
4.2.1. Verletalgoritmen	32
4.2.2. Periodic boundary conditions (Pbc)	34
4.2.3. Radial distribution function	35
4.2.4. Ergodisitet	35
4.2.5. Usikkerhet i MD	36

4.2.6.	Nosè-Hoover Termostat	36
4.2.7.	Quaternion	39
4.3.	Metoder for evaluering av kjemisk potensial.....	40
4.3.1.	Particle Insertion Method (Partikkel innsettelsesmetode).....	40
4.3.2.	Termodynamisk integrering	42
5.	Potensialer	44
5.1.	Intermolekylære påvirkninger	44
5.1.1.	Effektive parpotensialer for kortrekkeviddekrefter.....	44
5.1.2.	Dipol-dipolbindinger	45
5.1.3.	Polarisering.....	45
5.1.4.	Londonkrefter.....	45
5.1.5.	Lennard-Jones potensialet	46
5.1.6.	Buckingham potensial	47
5.1.7.	Coulomb Interaksjoner.....	47
5.2.	Kvantemekanisk modellering	48
5.2.1.	Atomorbital	48
5.2.2.	Molekylorbital	48
5.2.3.	Bølgefunksjoner	48
5.2.4.	Basisfunksjoner/set	48
5.2.5.	Hartree-Fock.....	49
5.2.6.	Density Functional Theory.....	50
5.2.7.	B3LYP.....	50
6.	Resultater.....	51
6.1.	Bygging av liten hematittkrystall	51
6.2.	Ladninger	53
6.2.1.	Valg av kvantemekanisk programvare	53
6.2.2.	Estimering av ladninger ved hjelp av Jaguar.	54
6.3.	Valg av kortrekkevidde parametre	55
6.4.	Molekylærdynamiske simuleringer	56
6.4.1.	MD systemer	56
6.5.	System med stor hematittkrystall og vann.....	73
6.5.1.	System med stor krystall og vann	73

6.5.2.	Tetthetsprofiler for systemet	75
6.5.3.	Orientering av vannmolekyl mot overflaten til hematitt.....	79
6.5.4.	Beregning av excess energi for systemet.....	86
7.	Diskusjon.....	89
8.	Konklusjoner	91
8.1	System med liten krystall og vann.....	91
8.2	System med stor krystall og vann.....	91
9.	Forslag til videre arbeid	93
	Referanser	94

Sammendrag

I denne oppgaven ser en på hva som skjer på overflaten av en hematittstruktur som blir utsatt for vann. Hematitt er en av strukturene mellom jern og oksygen som i dagliglivet omtales som rust. Sammenlignet med andre jernoksyder i rust er den dominerende i mengde og stabilitet og derfor valgt som representativ enkeltkomponent. Rusten kan en finne igjen overalt på f.eks innsiden av gasstransportør i industrien. Dette er et interessant å se på da en ut i fra en kondensert vannfase på røroverflaten i et rør som transporterer naturgass kan få hydratdannelse. I begynnelsen måtte en finne en hematittstruktur som en kunne bygge videre på. Det ble forsøkt å bygge en struktur fra bunn av men en fant ut etter hvert ved litt søk på internett at en kunne benytte seg av en struktur av en enhetscelle funnet ved American mineralogist crystal structure database^{xiii}. Den videre byggingen av hematitt-krystallen ble utført ved hjelp av et program som heter CrystalMaker^{xiv}. Her måtte en kjøpe en studentlisens. I denne oppgaven har en benyttet seg av kvantemekaniske beregninger for å kunne produsere de ladningene som hematittstrukturen måtte ha for å kunne simulere et så reelt system som mulig. Det ble forsøkt litt forskjellige programpakker for å komme frem til den som fungerte best, som i dette tilfellet var et program som Jaguar^{xv}. Maestro^{xvi} er et grafisk fremstillingsprogram der Jaguar er det man benytter til de kvantemekaniske beregningene. Etter at krystallen var blitt som en ønsket det, og ladningene til atomene var funnet gikk en så videre med et program som het MD43^{xviii}. Dette programmet mates med en input fil som tok for seg hematitt og vann, og som er skrevet etter de resultatene en ønsker å produsere. MD43 er et simuleringsprogram som kjører forsøkene for oss. Dette er ganske tidkrevende men nødvendig da disse resultatene skulle brukes videre til den termdynamiske integreringen som igjen skulle gi ut kjemisk potensial for vann ved ønsket temperatur. I tillegg var det her også ønskelig å ta for seg en del RDF for noen utvalgte temperaturer for å se på fordelingen av atomer i forhold til andre atomer. Resultatene her skulle sammenlignes med de som Haynes kom frem til i sin oppgave hva angår dette med kjemisk potensial for vann i systemet [29]. Han hadde benyttet seg av en litt annen innfallsvinkel for å finne ladningene til atomene i hematitten.

Videre i oppgaven tok en for seg en mye større krystall. Den ble laget til for at en skulle kunne simulere et system bestående av vann og en hematittkrystall, der begge systemene hadde bulkeegenskaper. Krystallen ble også her bygd ved hjelp av CrystalMaker og en benyttet seg av de samme ladningene som var funnet ved hjelp av Jaguar for den lille hematittkrystallen. En ønsket å se på hvordan vann ble omstrukturert på hematittkrystallen samt at en ønsket også å se om vann hadde noen innvirkning på hematitten. Dette kunne en gjøre ved å ta i bruk tetthetsprofiler for systemet. Ved hjelp av grafisk fremstilling i VMD samt noen RDF vil en se på hvordan vannmolekylene strukturerer seg rundt hematittkrystallen. I tillegg ville en også finne excess og adsorbsjonsenergi for dette store systemet. Programmet som ble benyttet i denne omgang var også MD43. Før en kunne komme frem til noen fornuftige resultater ble det prøvd og feilet en del med systemet men

etter hvert klarte en å finne det en var på jakt etter. Systemet er stort så det tok en del uker med simulering før en kom i mål med dette. Noen av resultatene her skulle sammenlignes med resultater produsert av andre og som er publisert i artikler.

Oppgaven ble delvis utført i samarbeid med medstudent Martin Haynes. Teoridelen i kapitler 1-5, 6.1, 6.2.1, 6.3 og innledning i kap 6.4 ble skrevet i lag med Martin Haynes. Jeg stod for de kvantemekaniske og molekylær-dynamiske forsøkene, samt analysering og diskutering av resultatene, utredning av konklusjonene og forslag til videre arbeid.

1. Innledning

Hver dag blir MSm^3 av gass transportert fra offshore installasjoner og til landanlegg for behandling. Den samlede produksjon av petroleum på norsk sokkel var i 2009 på 238,6 MSm^3 o.e. Gassens andel av den samlede produksjonen var i samme år på 43 %, og totalt volum gass levert i landføringsterminalene i Europa var på 96,6 mrd Sm^3 [xiii]. 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 tilfredsstiller 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. 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 i molfraksjon er i størrelsesorden $10^{-5} \sim 10^{-6}$ av total gassmengde i rørene og med MSm^3/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. Leveringstrykket for gassen ut fra gassbehandlingsanlegget ligger normalt i størrelsesorden 150-190 barⁱ. 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 hydratdannelse, og i lys av det totale vanninnholdet som følger de store gasstrømmene gjennom transportrørene kan det dannes store mengder hydrater i rørene. Denne hydratdannelsen 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 molekylene i rustoverflaten kan gjøre at kondensering av vann på en rustoverflate inntreffer ved en høyere temperatur enn duggpunktstemperatur ved aktuelt trykk. Den dominerende komponenten i rust 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 hydratdannelse 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 .



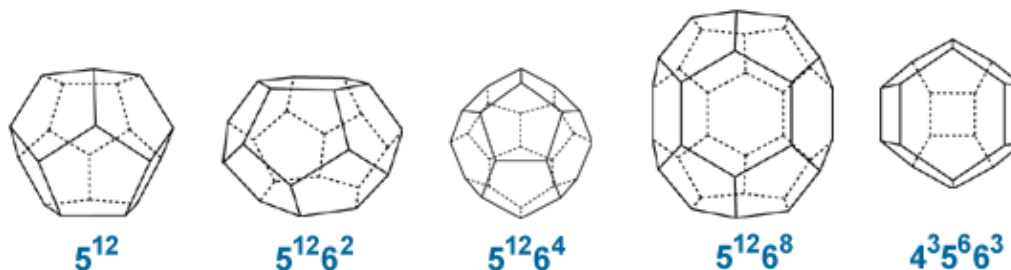
Figur 1. Rustne rør til bruk i industrien.

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.

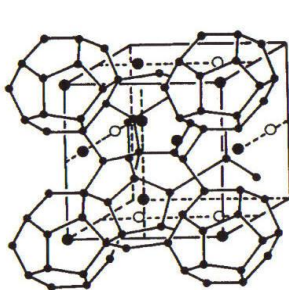
2.2.1. Struktur

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 3-5.

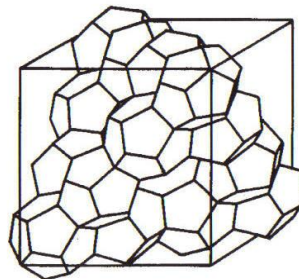


Figur 2: Hulrom i hydratstrukturer

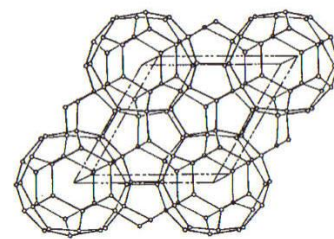
Geometrien til en enhetscelle for forskjellige strukturer er vist i Figur 3-Figur 5.



Figur 3: Hydrat Type I



Figur 4: Hydrat Type II



Figur 5: 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 (Ψ (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 (Ψ_s) (solut potensial i. *solutus* - fri, løs) som skyldes oppløste stoffer. Det osmotiske potensialet Ψ_s er synonymt med Ψ_p . I noen bøker brukes begrepet osmotisk trykk (p) i stedet for osmotisk potensial, men disse har bare forskjellig fortegn ($\Psi_s = -p$). Osmotisk trykk kan måles i et osmometer.
- 2) Trykkpotensial (Ψ_p), også kalt hydrostatisk trykk.
- 3) Høydepotensial (Ψ_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

Separasjon kan defineres som en prosess der en blanding av komponenter blir delt opp til to eller flere komponenter med forskjellig sammensetning. Prosessen er vanskelig pga at den er det motsatte av miksing, som er en prosess som er favorisert av termodynamikkens 2. lov. Som en konsekvens av dette vil separasjon også være en av de mest kostbare prosessene i kjemisk og petrokjemisk industri.

Overflaten til et fast stoff representerer et avbrudd fra stoffets struktur. Kraftene som virker på overflaten er ofte umettet, slik at når det faste stoffet blir utsatt for f. eks gass vil gasmolekylet danne bånd og feste seg på overflaten av det faste stoffet. Det er dette fenomenet som kalles for adsorpsjon. 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 derimot, er en prosess hvor et stoff tas opp inni strukturen til materialet.ⁱⁱⁱ

Direkte bruk av denne typen separasjon var i starten begrenset inntil man i 1960 årene begynte å rense luft og gasser fra industrien. Siden den gang har bildet forandret seg drastisk hovedsakelig av to grunner. En tenker da spesielt på utviklingen av nye adsorbenter og utvikling av nye prosesser innenfor industrien. Nyvinning innenfor disse to feltene de siste årtiene har vært med på at adsorpsjon har blitt en viktig del innenfor gasseparasjon i kjemisk og petrokjemisk industri.

3.1.1. Selektivitet

De viktigste kravene for en økonomisk god separasjonsprosess der en benytter seg av adsorpsjon, er at adsorbenten har tilstrekkelig selektivitet, kapasitet og levetid. Selektiviteten avhenger i hovedsak av differansen i adsorpsjonskinetikken og adsorpsjonslikevekten til systemet. Ser en for seg en slik type prosess er det nyttig å definere en separasjonsfaktor:

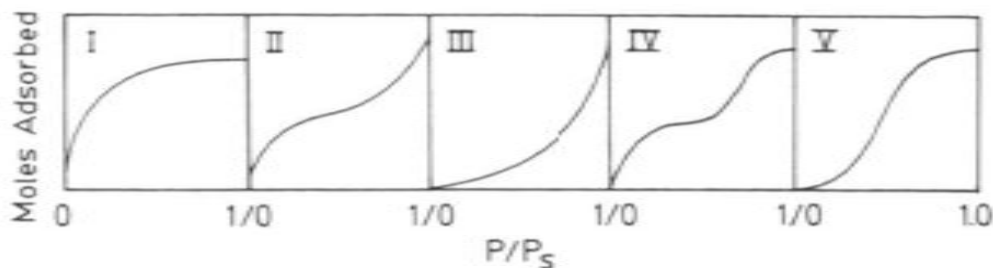
$$\alpha_{AB} = \frac{X_A/X_B}{Y_A/Y_B} \quad (3.1)$$

der X_A og Y_A er molfraksjon av komponent A i adsorbent fase og i gass fase ved likevekt. Formulert slik vil separasjonsfaktoren være direkte analog til den relative flyktigheten som måler hva som skal til for å få separert komponentene ved hjelp av destillasjon. Analogien er her rent formell og det finnes ingen kvantitative forhold mellom separasjonsfaktoren og den relative flyktigheten. Slik at for to komponenter vil den relative flyktigheten være fiksert mens separasjonsfaktoren vil variere mye avhengig av hvilken adsorbent som er brukt. På tross av de fordelene som finnes ved bruk av destillasjon som separasjonsmetode vil det alltid være en energikrevende prosess. Det betyr at det vil være interessant å se på alternative metoder til destillasjon. Kvalitative kriterier som evt. favoriserer adsorpsjon som en metode kan være følgende:

- Den relative flyktigheten mellom komponentene som skal separeres er i størrelsesorden 1,2 til 1,5 eller mindre.
- Bulkfasen til føden er av relative lave verdier, høyflyktige komponenter, og produktet man er interessert i finnes i relativt lave konsentrasjoner. I disse situasjonene vil en være avhengig av store reflux-mengder i en destillasjonsprosess og derav vil en få store energibehov.
- Hvis de to komponentene som skal separeres har overlappende koketemperaturer, vil en ha behov for flere destillasjonskolonner. Denne typen separasjon kan effektivt gjøres ved hjelp av adsorpsjon hvis de to komponentene består av kjemisk og geometrisk forskjellige molekyler, dvs. høy separasjonsfaktor.
- Hvis en trenger lave temperaturer og høye trykk for å kondensere komponentene.

3.1.2. Brunauer klassifikasjon av isotermer

Brunauer har delt isotermer for fysisk adsorpsjon inn i fem klasser, som illustrert i Figur 6. Isothermer for mikroporøse adsorbenter, der porestørrelsen ikke er mye større enn molekylediameteren på det adsorberende stoffet, er av type I. Ved denne typen adsorbent vil metningsgraden korrespondere til en total oppfylling av mikroporene. Av og til hvis intermolekylære attraksjonskrefter er store vil en observere isotermer av type V. En isoterm av typen IV antyder at man har adsorbent to lag med molekyler, enten på den jevne overflaten av adsorbenten eller på veggen i en pore som er mye større enn molekylet som adsorberer. Isothermer av typen II og III finnes generelt bare på adsorbenter der det er forskjellig størrelse på porene. I disse systemene er det en kontinuerlig utvikling fra monolag til multilag adsorpsjon og så videre til kapillær kondensering.



Figur 6. Brunauer klassifisering av isotermer.

3.1.3. Langmuir Isoterm

I 1916 publiserte Irving Langmuir en ny modell for en isoterm for gasser adsorbent på faste overflater [30]. Dette er en semi-empirical isoterm som er utledet fra foreslått kinetisk mekanisme. Den er basert på følgende fire antagelser:

- Overflaten til adsorbenten er jevn og homogen, dvs. at alle posisjonene som det kan adsorberes på er like.
- Adsorberte molekyler vil ikke påvirke hverandre.
- All adsorpsjon foregår ved hjelp av samme mekanisme.
- Ved maksimum adsorpsjon vil det bare dannes et monolag av molekyler. Molekyler adsorberer ikke opp på allerede adsorberte molekyler på overflaten, bare på ledige posisjoner på overflaten.

Disse fire antagelsene blir ikke alltid tatt hensyn til da det alltid vil være urenheter på overflaten som gjør at den ikke blir jevn og homogen. Adsorberte molekyler er ikke alltid stabile, og mekanismen for adsorpsjon er ikke den samme for det første molekylet som fester seg som for det siste. Den siste antagelsen er den som forvolder størst problemer da det som regel vil feste seg flere molekyler på monolaget. Dette problemet blir omtalt og tatt hånd om av det som kalles en BET isoterm for relativt jevne overflater. Langmuir isotermen er allikevel det første valget en gjør for de fleste modellene som omhandler adsorpsjon, og har mange anvendelsesområder innenfor overflate-kinetikk og adsorpsjons-termodynamikk.

3.1.4. BET Isoterm

Siden praktisk talt alle viktige adsorbenter er faste porøse stoffer, vil den spesifikke overflaten være en av de viktigste parameterne for det faste stoffet. Den spesifikke overflaten til et stoff med mikroporer vil være veldig stor og verdier som strekker seg opp mot flere hundre kvadratmeter pr. gram vil ikke være unormalt. Eksakte målinger av overflaten til et fast stoff med mikroporer var en stor utfordring for studier innen adsorpsjon i de tidligste årene. Det er åpenbart at hvis evnen til fysisk adsorpsjon er begrenset til et tettpakket monolag, bestemt ut i fra en metningsgrense fra en empirisk isoterm der molekyll

med en kjent størrelse ble brukt, kan en finne en ganske enkel måte for å beregne det spesifikke arealet en er ute etter. Det største problemet med dette er at innen kjemisorpsjon er posisjonene for feste vanligvis spredd utover overflaten slik at en metningsgrense for en isoterm ikke direkte kan knyttes mot spesifikt areal. En metode for dette er ved fysisorpsjon. Her vil dannelsen av videre lag ut på monolaget starte ved trykk lavere enn hva som er nødvendig for å danne monolaget, slik at det ikke er åpenbart hvordan en kan nytte seg av informasjon fra en isoterm som er eksperimentelt fremkommet. Dette problemet ble først løst av Brunauer, Emmet og Teller (BET) som utviklet en enkel modell for en isoterm som tar hensyn til multilag adsorpsjon og bruke denne videre til å hente ut informasjon til bruk for et monolag og videre til å finne den spesifikke overflaten [31]. Et antall forbedringer er gjort for å utvikle BET-modellen, men den grunnleggende BET-modellen fremstår fortsatt som den mest brukte teknikken for målinger av spesifikt areal.

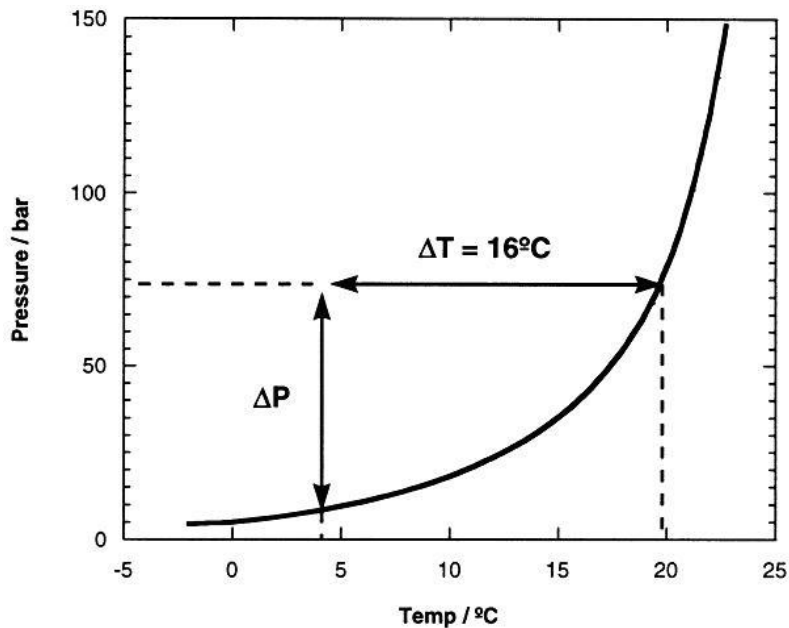
3.2. Faseoverganger

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 7 viser et typisk fasediagram for et gashydrat system.



Figur 7: Typisk fasediagram for hydrat.

Den heltrukne linjen i Figur 7 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.

Merk også at det todimensjonale stabilitetsområdet avhenger av at systemet kan oppnå likevekt i henhold til Gibbs faseregulering. For vann og en hydratdanner i separat gass eller væskeform har systemet 1 frihetsgrad og fiksering av temperatur gir grunnlag for måling av en kurve som vist i Figur 7.

I et transportrør er både trykk og temperatur gitt ved de fluidmekaniske transportligningene. I dette tilfellet er systemet overbestemt mht Gibbs faseregulering og minimal mulig fri energi lokalt vil bestemme hvilke fase som til enhver tid er tilstede.

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 fase(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, hvoretter 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:

$$W_{CNT} = \kappa_{CNT}(R^3\Delta g + R^2\gamma) \quad (3.2)$$

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 (3.2) 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 (3.2).

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 (3.2) og sette den lik 0. Dette gir da den kritiske radiusen for et kulerundt hydrat:

$$R_{CNT}^* = \frac{-2\gamma}{\Delta g} \quad (3.3)$$

Ved å sette denne kritiske radiusen inn i ligning **Feil! Fant ikke referansekilden.** gir det kritiske arbeidet:

$$W_{CNT}^* = \frac{16}{3\pi\gamma^3\Delta g^{-2}} \quad (3.4)$$

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.

Kjernedannelsesraten er gitt som:

$$J_{CNT} = J_0 e^{-W_{CNT}^*/kT} \quad (3.5)$$

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

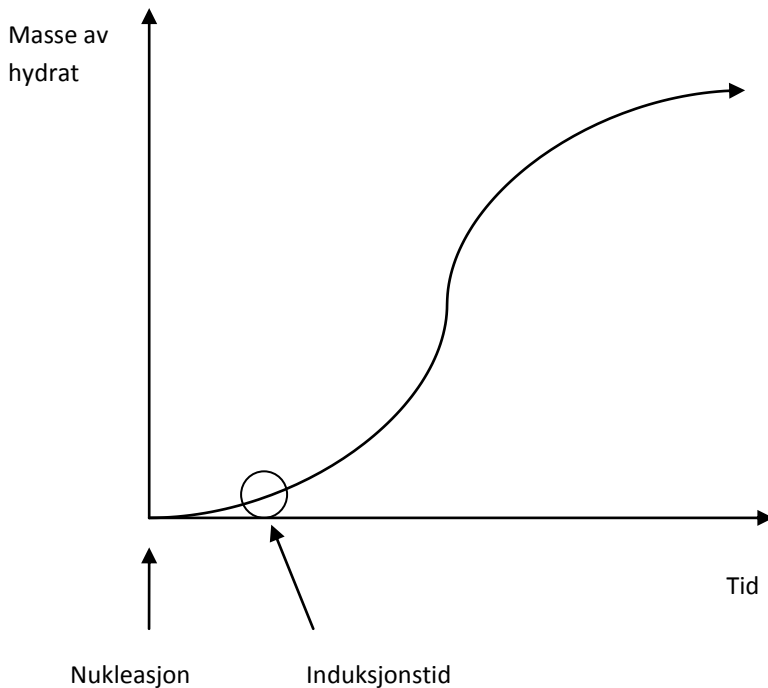
Nukleasjon som inntreffer på grenseflaten mellom to gamle faser får betegnelsen heterogen nukleasjon. Lokaltetter passelig for denne type nukleasjon er gass-væske, væske-væske eller væske-fastfase grenseflater.

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 duggpunktsmengden 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 8: 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:

$$\Delta G = \underbrace{\Delta G^{f\text{aseovergang}} \cdot \rho_N \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}_{\text{Benefit}} + \underbrace{\gamma \cdot 4\pi r^2}_{\text{Penalty}} \quad (3.6)$$

Benefit(gevinst):

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

$$\Delta G^{f\text{aseovergang}} * \rho_N * \frac{4}{3} \pi r^3$$



Volumet av en ny
sfærisk partikkel

Penalty(straff):

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

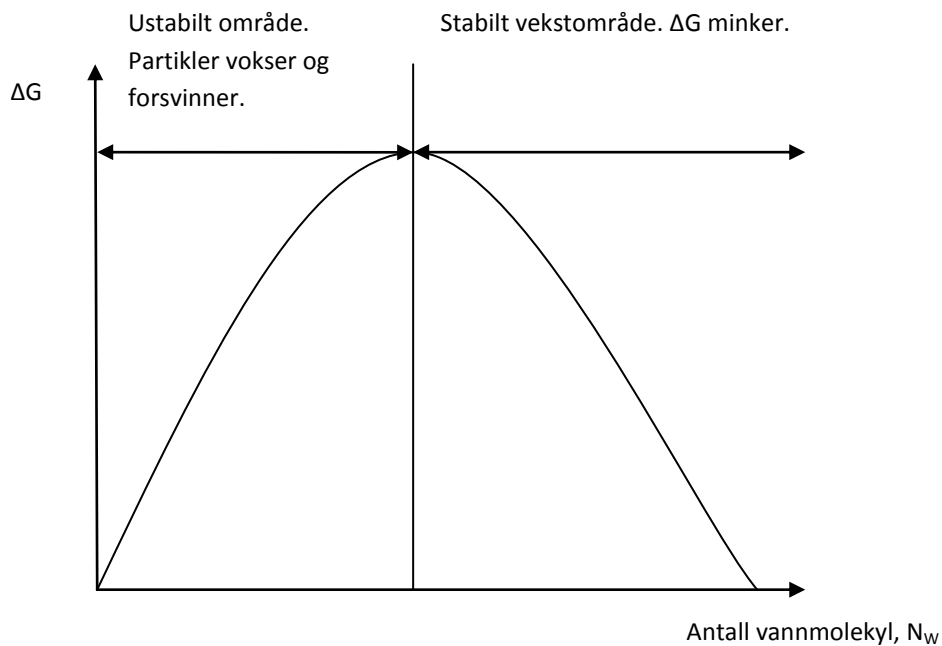
$$\gamma * 4\pi r^2$$



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 9: 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:

$$H_{p\ddot{a}virkning} = H_{p\ddot{a}virkning}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)$$
$$H_{kinetisk} = H_{kinetisk}(|\vec{p}_1|, |\vec{p}_2|, |\vec{p}_3|, \dots, |\vec{p}_N|)$$

der N vil være et meget stort tall for praktisk/industrielle systemer. (1 mol består 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 nøyaktig de samme fysiske makroskopiske egenskapene som temperatur, tetthet, antall atomer etc. Siden en vanligvis er interessert i bulkeegenskapene til hele systemet, vil det ikke være nødvendig å reproducere de samme mikroskopiske egenskapene. Med andre ord kan en si at de reproduserte 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 molekylerne).

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 makrostorelser. For å definere et statistisk system som en kan jobbe med, må man definere et verden eller en modell av verdenen. Deretter avgrensar 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, $U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$, 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:

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

eller oversatt ved hjelp av kartesiske koordinater:

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

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:

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



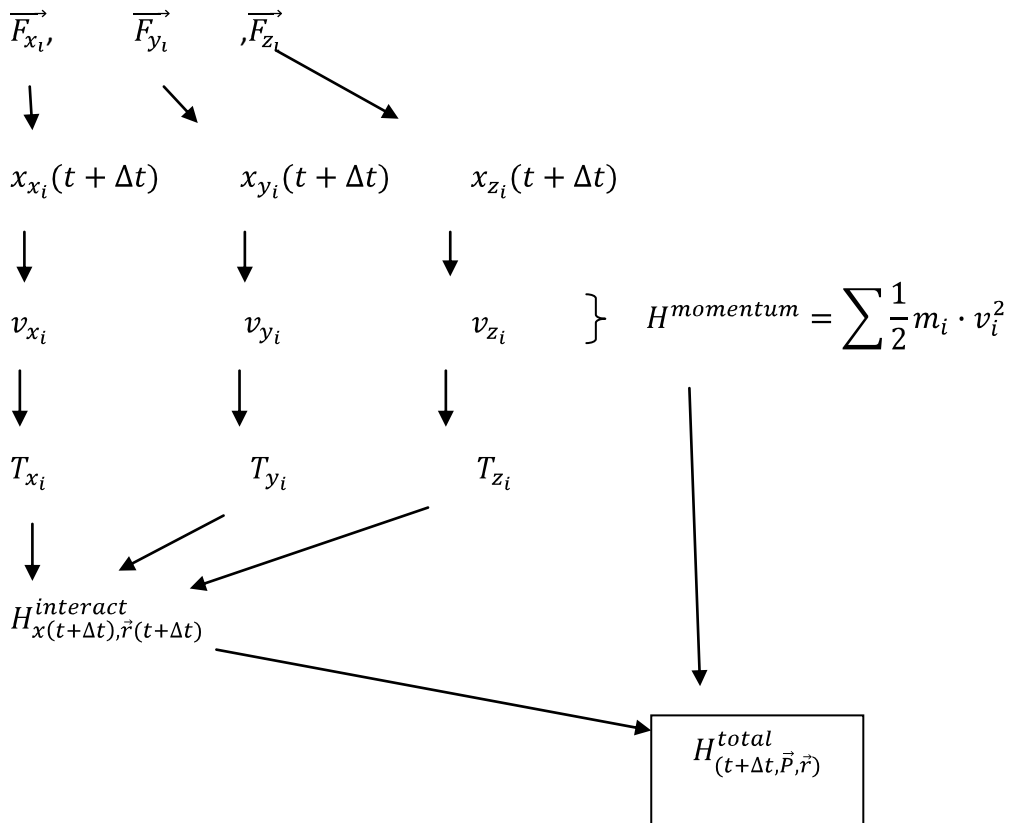
Akselerasjon

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:

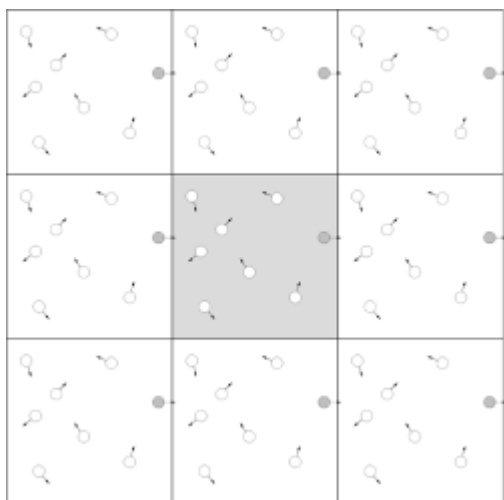
Hvis gjennomsnittlig T er akseptabel stabil har en nådd U .

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 10. 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".

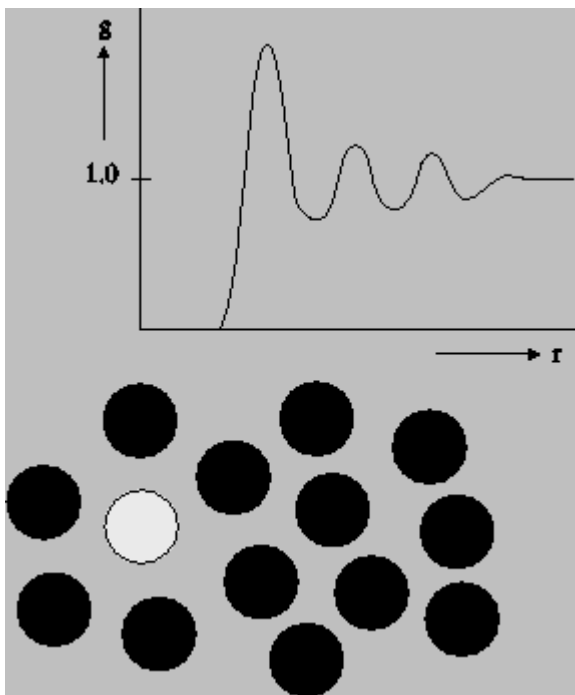
I et periodisk system, som her er beskrevet, må en ikke bare tenke på krefter mellom en bestemt partikkel og alle andre partikler innenfor samme boks. En må også se på kreftene mellom den bestemte partikkelen og alle partiklene i alle de periodiske boksene. Dette kan summeres opp til et uendelig antall 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 10: 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 11: 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. Usikkerhet i MD

Den relative variansen i et MD system er gitt ved :

$$\frac{\sigma^2(A)}{\langle A \rangle^2} \approx \left(\frac{2t_A^c}{\tau} \right) \frac{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}{\langle A \rangle^2} \quad (4-14)$$

Der A er en dynamisk størrelse i molekyl-dynamiske simuleringer, τ er varigheten av sampling i simuleringen og t er utfadingstiden. Ligning (X.X) viser at gjennomsnittlig feil i A_t er proporsjonal med $\sqrt{t_A^c/\tau}$. Det betyr at variansen i en målt størrelse er invers proporsjonal til et antall av ukorrelerte målinger. Hvis en videre ser på variansen i blokkgjennomsnittet for en gitt variabel. Et blokkgjennomsnitt er egentlig bare et gjennomsnitt av tiden over en begrenset tidsperiode:

$$\sigma^2(\bar{A}_B) = \frac{1}{n_B} \sum_{b=1}^{n_B} (\bar{A}_B - \langle A \rangle)^2 \quad (4.15)$$

Denne metoden å analysere blokkgjennomsnitt er et viktig verktøy for å kunne bestemme om simuleringen har gått lenge nok til å kunne finne et pålitelig estimat til en bestemt måling [33]. Denne oppgaven brukte en lengde i tid på 1ps med 2000 blokkgjennomsnitt à 0,5fs.

4.2.6. 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:

$$\Delta T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \frac{m_i (\lambda v_i)^2}{N_{df} k_B} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \frac{m_i v_i^2}{N_{df} k_B} \quad (4.16)$$

$$\Delta T = (\lambda^2 - 1) T(t) \quad (4.17)$$

$$\lambda = \sqrt{T_0 / T(t)} \quad (4.18)$$

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} .

$$d\tilde{t} = \tilde{s} dt \quad (4.19)$$

Atomkoordinatene er identisk i begge systemene og fører dermed til:

$$\tilde{r} = r, \dot{\tilde{r}} = \tilde{s}^{-1} \dot{r}, \tilde{s} = s \text{ og } \dot{\tilde{s}} = \tilde{s}^{-1} \dot{s} \quad (4.20)$$

Lagrangen for systemet er dermed valgt til:

$$\mathcal{L} = \sum_i \frac{m_i}{2} \tilde{s}^2 \dot{\tilde{r}}_i^2 - U(\tilde{r}) + \frac{1}{2} Q \dot{\tilde{s}}^2 - g k_b T_0 \ln \tilde{s} \quad (4.21)$$

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.

$$\ddot{\tilde{r}} = \frac{\tilde{F}_i}{m_i \tilde{s}^2} - \frac{2 \dot{\tilde{s}} \dot{\tilde{r}}_i}{\tilde{s}} \quad (4.22)$$

$$\ddot{\tilde{s}} = \frac{1}{Q \tilde{s}} \left(\sum_i m_i \tilde{s}^2 \dot{\tilde{r}}_i^2 - g k_b T_0 \right) \quad (4.23)$$

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:

$$\begin{aligned} s &= \tilde{s}, \dot{s} = \tilde{s}\dot{\tilde{s}}, \ddot{s} = \tilde{s}^2\ddot{\tilde{s}} + \tilde{s}\dot{\tilde{s}}^2, \\ r &= \tilde{r}, \dot{r} = \tilde{s}\dot{\tilde{r}}, \ddot{r} = \tilde{s}^2\ddot{\tilde{r}} + \tilde{s}\dot{\tilde{r}}^2 \end{aligned} \quad (4.24)$$

Og ved å substituere:

$$\gamma = \frac{\dot{s}}{s} \quad (4.25)$$

Så kan Lagrange ligningen for bevegelse skrives som:

$$\ddot{r}_i = \frac{F_i}{m_i} - \gamma r_i \quad (4.27)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{-k_B N_{df}}{Q} T(t) \left(\frac{g}{N_{df}} \frac{T_0}{T(t)} - 1 \right) \quad (4.28)$$

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:

$$\dot{\gamma} = -\frac{1}{\tau_{NH}} \left(\frac{g}{N_{df}} \frac{T_0}{T(t)} - 1 \right) \quad (4.29)$$

Med den effektive avspenningstiden:

$$\tau_{NH}^2 = \frac{Q}{N_{df} k_B T_0} \quad (4.30)$$

[4]

4.2.7. 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.

$$\begin{aligned}\mu &= \left(\frac{\delta G}{\delta N}\right)_{PTN_{b \neq a}} \\ &= \left(\frac{\delta F}{\delta N}\right)_{VTN_{b \neq a}} \\ &= -T \left(\frac{\delta S}{\delta N}\right)_{VEN_{b \neq a}}\end{aligned}\tag{4.31}$$

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" approach) 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):

$$\begin{aligned}
 F(N, V, T) &= -k_B T \ln Q \\
 &= -k_B T \ln \left(\frac{V^N}{\Lambda^{dN} N!} \right) - k_B T \ln \left\{ \int dS^N e^{-\beta U(s^N; L)} \right\} \\
 &= F_{ideell}(N, V, T) + F_{excess}(N, V, T)
 \end{aligned} \tag{4.32}$$

Hvor:

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

Fra ligning (4.32) ser en at for et stort nok system blir ligningen:

$$\mu = -k_B T \ln (Q_{N+1}/Q_N) \tag{4.33}$$

Hvis en bruker den eksplisitte formelen, ligning (4.33), finner en at:

$$\begin{aligned}
 \mu &= -k_B T \ln (Q_{N+1}/Q_N) \\
 &= -k_B T \ln \left(\frac{\frac{V}{\Lambda^d}}{N+1} \right) - k_B T \ln \left\{ \frac{\int dS^{N+1} e^{-\beta U(s^{N+1})}}{\int dS^N e^{-\beta U(s^N)}} \right\} \\
 &\equiv \mu_{id}(\rho) + \mu_{ex}
 \end{aligned} \tag{4.34}$$

I den siste linjen av ligning (4.34) 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:

$$\mu_{\text{excess}} = -k_B T \ln \int ds_{N+1} \langle e^{-\beta\Delta\mathcal{U}} \rangle_N \quad (4.35)$$

Hvor uttrykket inne $\langle \dots \rangle$ representerer her kanoniske ensemble gjennomsnitt over konfigurasjonsrommet av N-partikkel systemet. Ligning (4.35) 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 (4.35). 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 (4.35).

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 (4.36) fra Frenkel og Smit[13]).

$$\left(\frac{\partial F/T}{\partial 1/T} \right)_{NV} = E \quad (4.36)$$

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.

$$F(\lambda = 1) - F(\lambda = 0) = \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} d\lambda \left\langle \frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} \quad (4.37)$$

[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. Intermolekylære påvirkninger

Alle atomer, og molekyler, vil ha intermolekylære 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. 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 begrensede 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

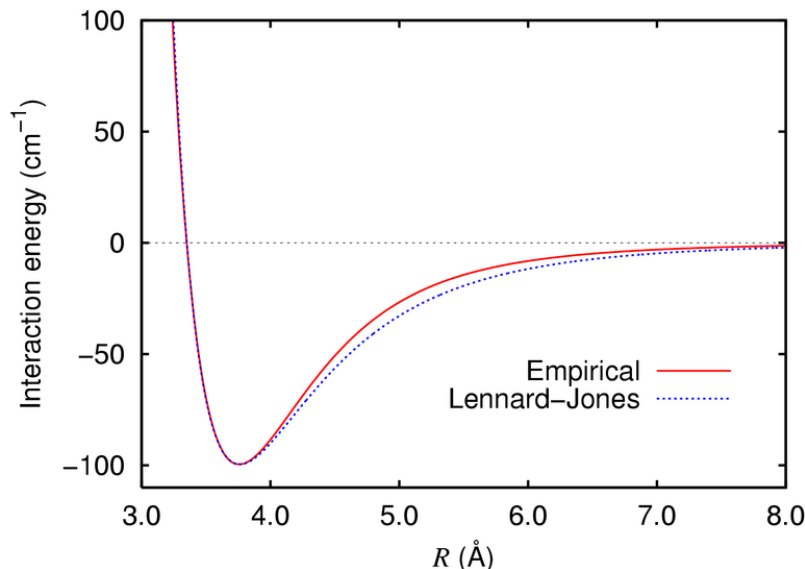
Dersom en permanent dipol kommer i nærheten av et annet molekyl, vil dette molekylet bli polarisert. Det vil si at ladningsfordelingen i molekylet forskyves. På denne måten kan et upolart molekyl bli en induert dipol. Det er lettest å induere dipolmoment i atomer med mange elektroner.

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 induere 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 frastøtningskraft 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 12: Lennard-Jones potensial har imidlertid vist seg å kunne reprodusere strukturen av enkle monoatomiske molekyler via molekyllære 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 12: Lennard-Jones potensial ^{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 molekyllene 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 fallende 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 unnlåtelsen 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 hematitt 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]

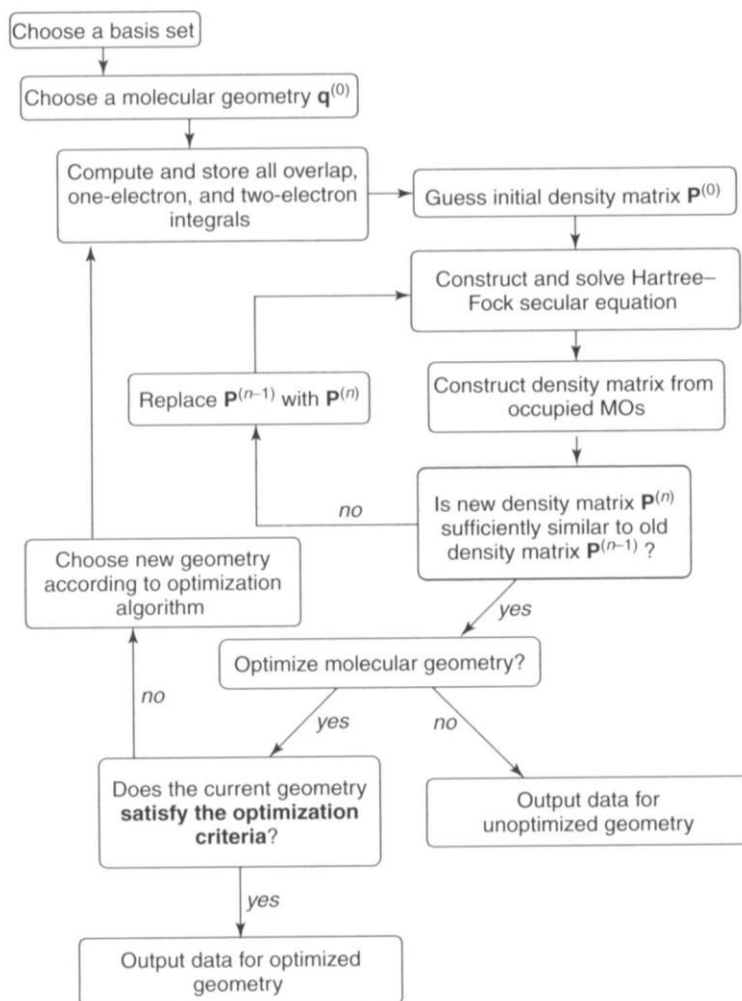
5.2.3. Bølgefunksjoner

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 13: 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

Hoveddelen av oppgaven bestod i å få bygd en hematittstruktur som var fornuftig å bruke til beregningene ved de forskjellige temperaturene. En måtte også finne ladningene til atomene ved hjelp av programvare. Kjøring av de molekylærdynamiske forsøkene kom i neste rekke for så å avslutte med analysering av resultatene.

6.1. Bygging av liten hematittkrystall

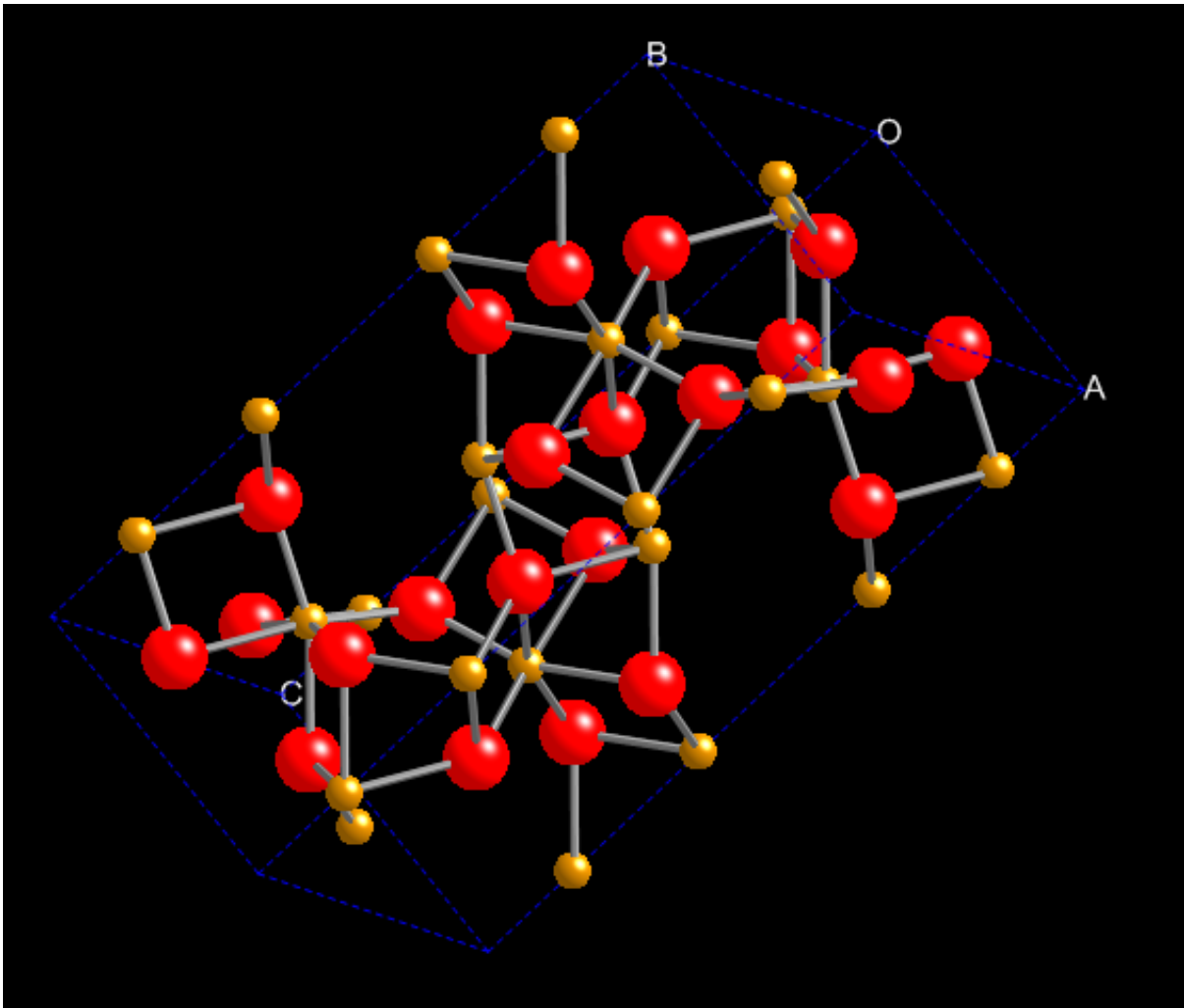
For å kunne utføre molekylærdynamiske simuleringer trengte vi koordinater, ladninger og kortrekkevidde parametere for alle atomene som ble brukt i systemet.

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. En måtte kjøpe en studentlisens fra CrystalMaker før en kunne ta i bruk programmet.

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 14 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 14: 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 hematittkrystallen. Estimeringen av ladninger ble gjennomført ved hjelp av et kvantemekanisk program.

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^{xix} og er et grafisk brukergrensesnitt til kjemiberegningspakker som Gamess^{xx}, Gaussian^{xxi}, Molcas^{xxii}, Molpro^{xxiii}, MPQC^{xxiv}, OpenMopac^{xxv}, PCGamess^{xxvi} og Q-Chem^{xxvii}.

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.

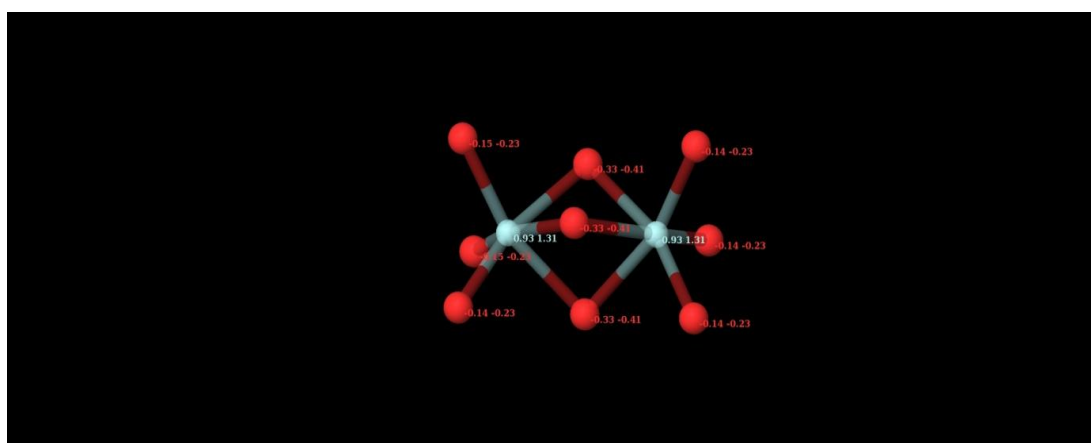
Wingamess^{xx} er et konkurrerende program til Pcgamess. Dessverre så viste det seg at dette programmet hadde de samme problemene når det gjaldt "transition metals" og fungerte dermed heller ikke for systemet vårt.

Det neste programmet ut var Maestro og det skulle vise seg å gi lovende resultater. I Maestro finnes et kvantemekanisk beregningsprogram som heter Jaguar.

6.2.2. Estimering av ladninger ved hjelp av Jaguar.

Jaguar er en ab initio quantum kjemisk pakke for beregning av systemer bestående av både gass og væske. Den er spesielt god for behandling av systemer bestående av metaller.

Det første som ble gjort var å prøve å finne ladningene på Hematittstrukturen som bestod av 24 Fe-atomer og 22 O-atomer. Jaguar ble bedt om å gjøre en Single point energiberegning. For å klare dette må koeffisientene i de molekylære orbitalene tilpasses slik at inn orbitalet er lik ut orbitalet i henhold til SCF metode. Basert på disse orbitalene kan da ladningene estimeres. Det ble brukt DFT(B3Lyp) som quantum mechanics metode, og 6-31g(tm)** som basis-set. Det ble i tillegg lagt inn informasjon om at dette skulle beregnes i et løsemiddel, i dette tilfellet vann. Etter flere forsøk med disse betingelsene ville ikke Jaguar konvergere og en fikk ikke produsert noen ladninger. Det ble også forsøkt å lempe på antall basis-set, men det lot seg ikke konvergere. Videre ble det fjernet atomer fra den opprinnelige Hematittstrukturen. Hematitt er en krystall der symmetri er gjeldende, og ved å fjerne atomer kom en frem til en struktur som en kunne rettferdiggjøre bruken av symmetri. Man antar da at ladningene også vil opptre ut i fra en tanke om symmetri. Se Fig 15.



Figur 15. Symmetrisk Hematittstruktur der jern er lyseblå og oksygen er røde.

Fra Figur 15 ser en at en har to jernatomer som er bundet til tre felles oksygen atomer, mens det er tre oksygenatomer som er kun bundet til et jernatom hver. Ved å bruke de samme betingelsene for dette krystallet, konvergente beregningen og ga ut resultat for ladninger til jern og oksygen. For at krystallen her skulle komme ut nøytralt, ga Jaguar ut følgende ladninger:

Fe	1,31e
O bundet til to Fe	-0,41e
O bundet til ett Fe	-0,23e

Brukte så ladningen funnet for jern videre i oppgaven for å finne de mest korrekte ladningene som en skulle bruke til den opprinnelige hematittstrukturen. En tok utgangspunkt i at et hematittmolekyl består av to jernatomer og tre oksygenatomer. Ladningene til oksygenatomene i bulk for opprinnelig hematittstruktur fant en da på følgende måte:

$$1,31 \cdot \frac{2 Fe}{3 O} = \underline{0,8733e}$$

Siden oksygen er negativt ladd blir da ladningen til oksygenet $-0,8733e$. Når en videre så på antall jern og oksygen som den opprinnelige hematittstrukturen bestod av kom en frem til følgende ladning som måtte brukes for jernatomene for at krystallen skulle bli nøytral. Opprinnelig hematittstruktur bestod av 24 jernatomer og 22 oksygenatomer:

$$0,8733e \cdot \frac{22O}{24Fe} = \underline{0,8005e}$$

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 (CaCO_3 , Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})$, ...). 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 1: 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
$\text{Fe}^{3+}-\text{O}_w^{0,8-}$	441.0	42550	0.3299	3.0312	0.0	0.0
$\text{O}^{2-}-\text{O}^{2-}$	22764.0	2196391.5	0.1490	6.7114	27.88	2690.012
$\text{O}^{2-}-\text{O}_w^{0,8-}$	22764.0	2196391.5	0.1490	6.7114	28.92	2690.012
$\text{Fe}^{3+}-\text{H}_w$	7.6768	740.6984	0.5535	1.8067	0.0	0.0
$\text{O}^{2-}-\text{H}_w$	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 2: 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)	$1/\rho$ (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. Molekylærdynamiske simuleringer

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 simuleringsspakke. Visual Molecular Dynamics (VMD, [27]^{xii}), 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".

6.4.1. MD systemer

To forskjellige systemer ble anvendt i simuleringene. Det første systemet bestod av en Hematitt omgitt av vann, det andre systemet bestod av vann i form av en kluster som en referanse for modell vann væske.

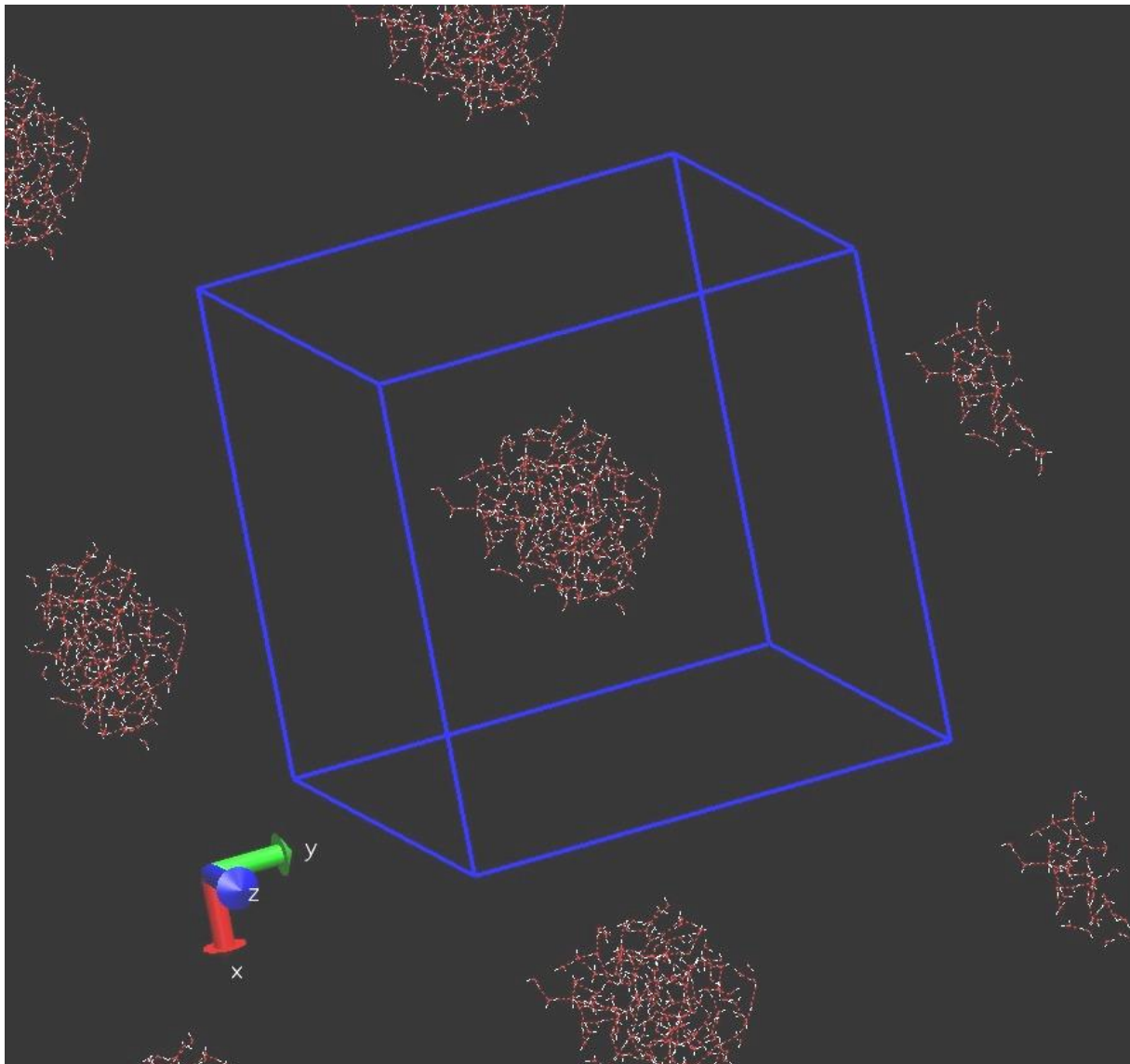
6.4.1.1. Vannkluster

Vannklusteret ble brukt for å finne en referansetilstand i forhold til et system bestående av vann og Hematittkrystallen. 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.

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 disse systemer er begrenset i forhold til virkeligheten, derfor brukte en vannkluster og ikke bulk vann som referansesystem.

Systemet bestod av 200 vannmolekyler i et volum på $60 \times 60 \times 60 \text{ \AA}$ i pbc. Se figur 16. Lennard-Jones 12-6 parametre ble her fortsatt brukt i stedet for Buckingham for å finne potensialene.

Det ble satt i gang en simulering, ved 278K, for å sammenligne den potensielle energien funnet ved simulering utført i en mindre boks, gjort av Martin Haynes i 2009. Hvis disse to var like kunne en anta at den simuleringen gjort her med en større boks ikke ga noen endrede resultater for de andre temperaturene og at en videre kunne bruke de simuleringene som var utført av Haynes[29] i en box med størrelse $45 \times 45 \times 45 \text{ \AA}$. Resultatet viste at den nye energien funnet ved simulering gjort i en større boks kom ut likt med det som ble gjort i boksen med størrelse $45 \times 45 \times 45 \text{ \AA}$. Det ble i tillegg satt i gang simulering for temperaturene 245K og 260K til bruk i den termodynamiske integrasjonen.



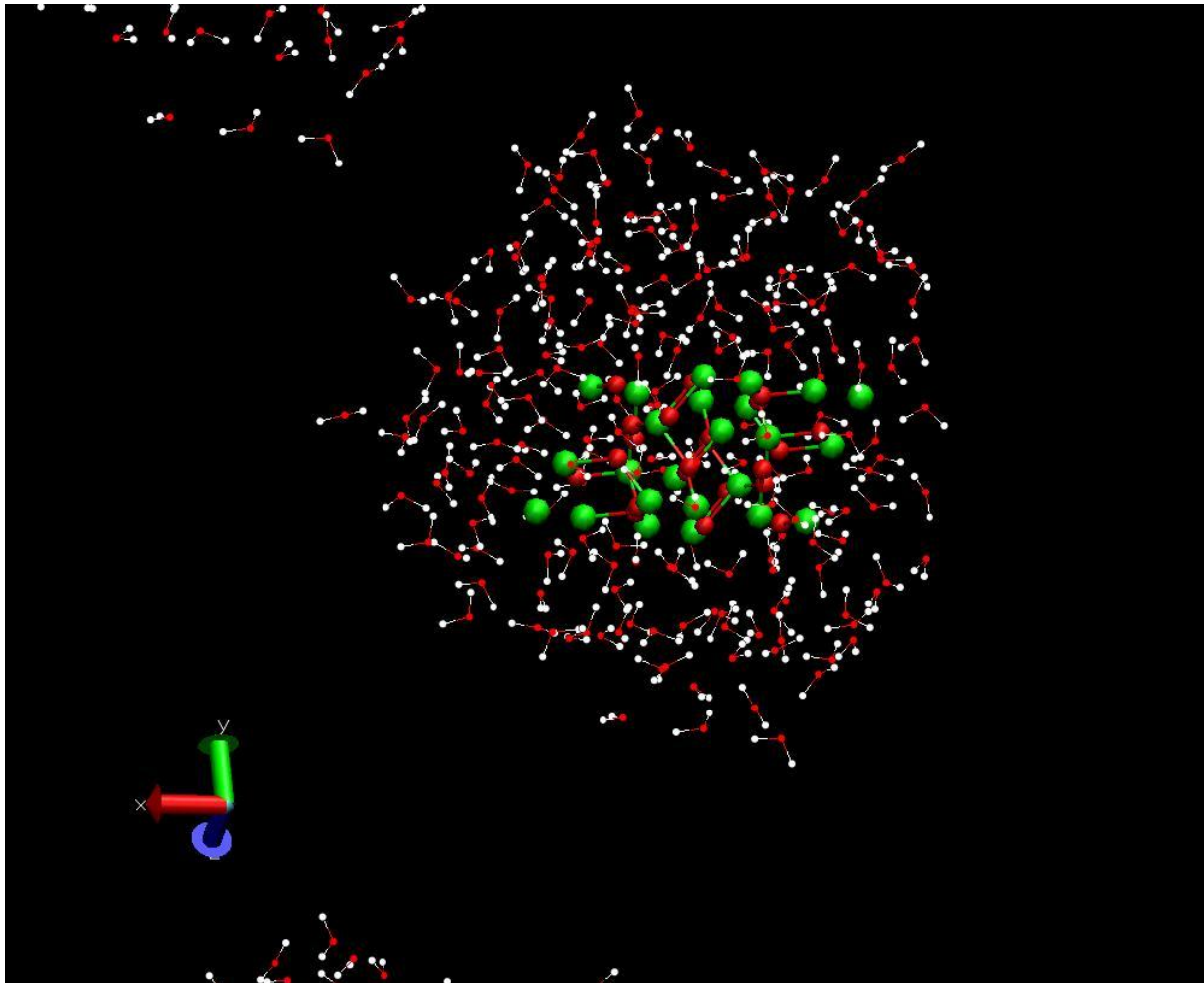
Figur 16: Vannkluster med boksstørrelse $60 \times 60 \times 60 \text{ \AA}$.

6.4.1.2. Hematittkrystall + vann

Systemet ble satt opp i en inputfil i MD43. Her ble det matet inn informasjon om hvilke molekyler som det skulle beregnes energier for. 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 1 og tabell 2 fra kapittel 6.3.

En satte inn filen for hematittkrystallen, Hem4 og en fil for det vannet en skulle bruke, H2O_BLI. Videre ble det definert hvor mange molekyler en skulle ha med i simuleringen. Det ble da en hematittkrystall og 200 vannmolekyler. Simuleringscellen ble satt til en størrelse på 60x60x60Å i pbc i alle retninger. Denne størrelsen ble valgt for å være sikker på at vannmolekylene ikke vekselvirket med andre vannmolekyler i naboboksene bestemt ut i fra periodiske grensebetingelser (pbc). Tidssteget ble satt til $1 \cdot 10^{-15}$ s (femtosekund) noe som er vanlig for slike systemer. Systemet ble simulert ved 17 forskjellige temperaturer i et intervall som strakk seg i fra 245K til 3690K. 245K kan tenkes å simulere hvordan vann vil opptre på tundraen i arktiske strøk, mens ved 3690K vil en kunne anta at vann vil opptre tilnærmet som i et ideelt system. Temperaturer rundt 278K-298K vil en kunne finne i gasstransportør i havet. De resterende temperaturene ble valgt ut i fra hva som ville være hensiktsmessig i forhold til den termodynamiske integrasjonen som skal gjøres for å finne det kjemiske potensialet for vann i dette systemet. Temperatur-kontroll 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.

Alle beregningene måtte ha et par dager på seg for å kunne se om en fikk en konvergering mot en energi ut i fra at en hadde satt at simuleringen skulle kunne gå i 1000000 tidssteg. Det ble først satt i gang simulering for systemet gitt ved 1970K. Når denne var ferdig simulert, og en så ut i fra feilmarginene at den energien som hadde blitt produsert her var akseptabel, kunne en så gå videre med noen flere simuleringer. Man valgte da å gå videre med å simulere for systemer med temperaturer ned mot 589K og for systemet på 3690K. Dette ble gjort for at ikke nedkjølingen og videre oppvarming skulle bli for brå. Når en så var fornøyd med disse simuleringene ble så de siste startet og en kunne tilslutt finne den totale energien for vann i simuleringene ved de forskjellige temperaturene. Til slutt ble alle simuleringene startet på nytt for å ta med seg beregninger for rdf. Dette ble gjort så sent i simuleringen for at det ville tatt for lang tid skulle en tatt hensyn til rdf helt fra starten av.

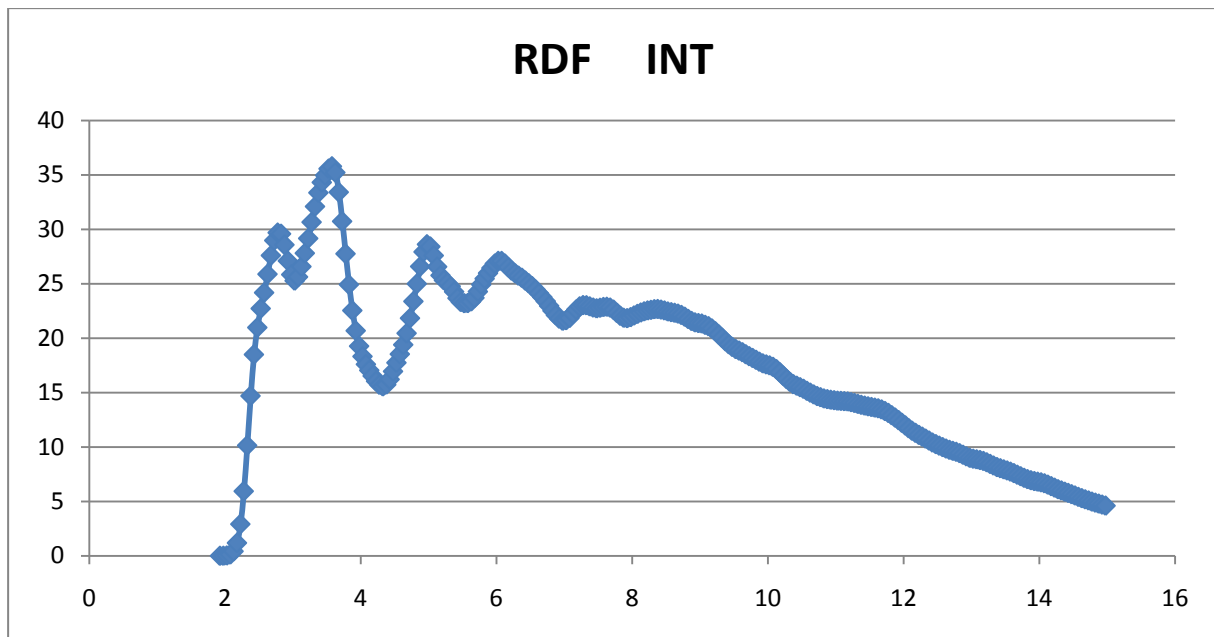


Figur 17. Viser vann rundt hematittetter en tid ved 245K

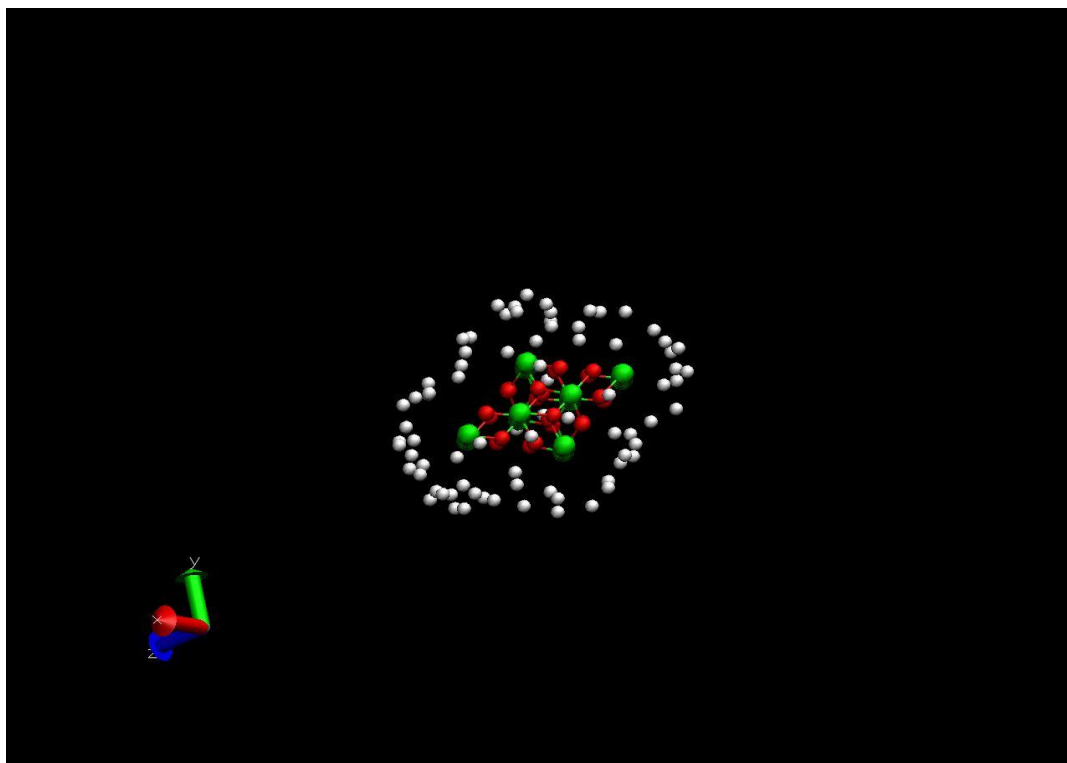
Figur 17 viser en typisk fordeling av vannmolekyler rundt hematitt. Vann begynner å omstrukturere seg rundt hematittkrystallen.

6.4.1.3. Utvalgte RDF for vann og hematitt ved 245K.

Her vil en se på radial distribution function for noen utvalgte fordelinger mellom atomer i hematittstrukturen og atomer i vannfasen. En begynner med å se på fordelingen av hydrogenatomer i vann skjer rundt hematittstrukturen. Ut i fra plottet som vises i figur 18, ser en at en har to toppe på rundt 3-3,5Å. I figur 19 ser en den samme fordelingen presentert grafisk ved hjelp av programmet VMD. Slik det ser ut så organiserer hydrogenatomene seg inn mot jernatomene (vist som grønne atomer) i hematittstrukturen. Man kan her anta at siden begge atomene er positivt ladd så vil den fordelingen av hydrogenatomer oppstå på grunn av frastøtende krefter mellom hydrogen og jern. Tettheten av hydrogenatomer rundt hematittstrukturen avtar ved økende avstand, noe som indikerer at vannmolekylene totalt sett er tiltrukket hematittkrystallen.

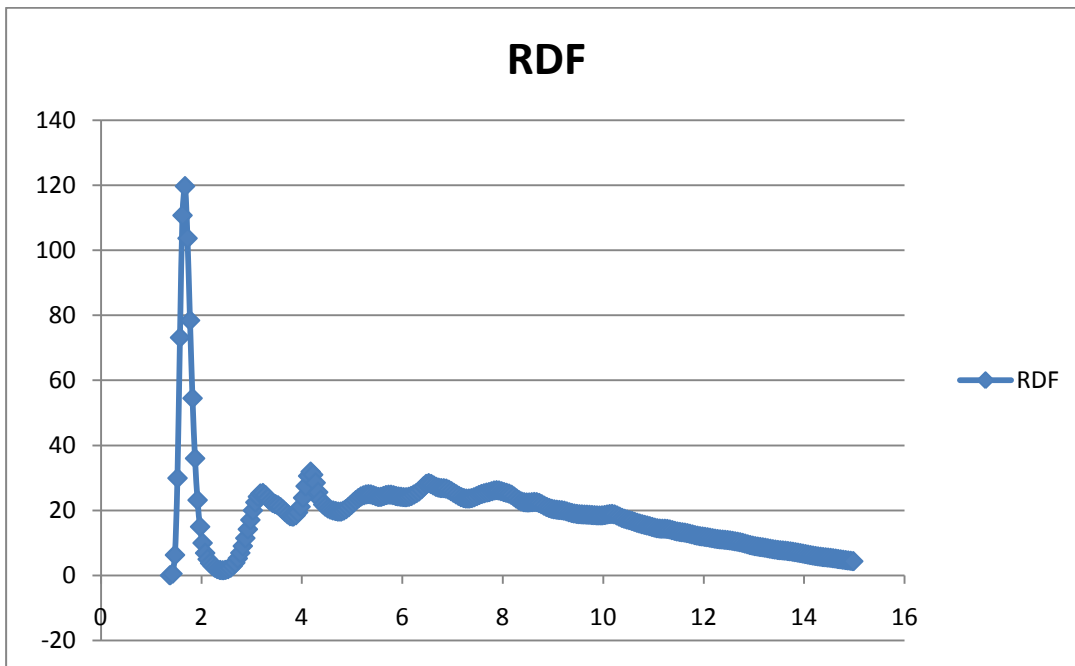


Figur 18. RDF for jern i hematitt-hydrogen i vann.

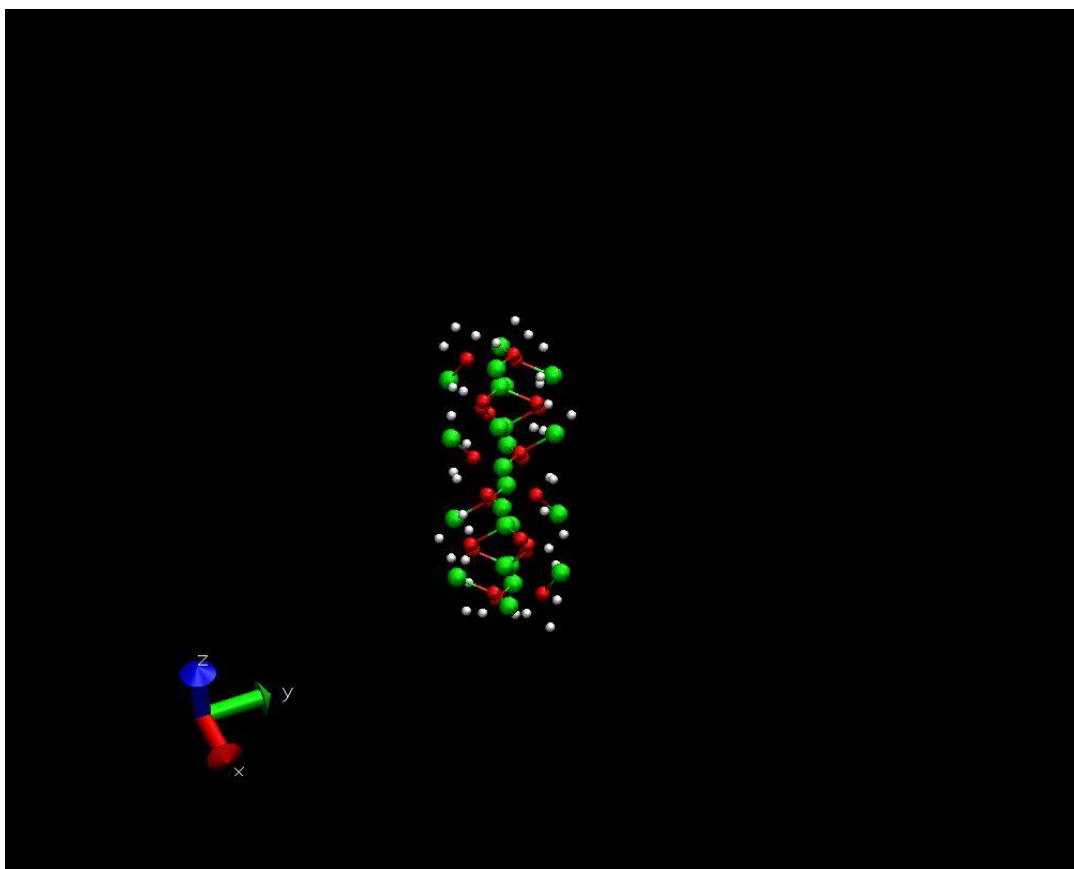


Figur 19. Fordeling av hydrogen i vannmolekyl rundt hematittstruktur mellom 3.0 og 4.0Å ved 245K.

Ser en videre på radial distribution function for oksygen i hematitt og hydrogen i vann ser en fra figur 20 at toppen kommer ved rundt 2Å. Disse to atomene har motsatt ladning og vil være utsatt for van der Waalske krefter. En kan se ut i fra figur 21 at hydrogen i vann har en viss affinitet mot hematittstrukturen pga tiltrekning til oksygen. Også her ser en at tettheten av hydrogenatomer synker med økende avstand fra hematittkrystallen.

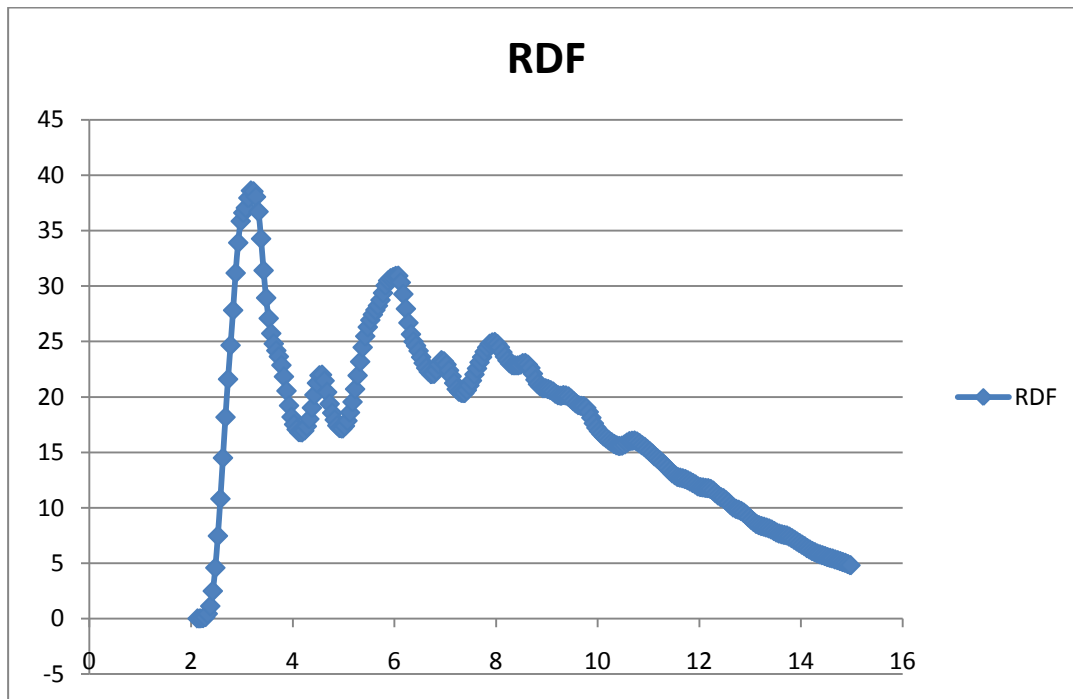


Figur 20.RDF for Oksygen i Hematitt og Hydrogen i vann ved 245K.



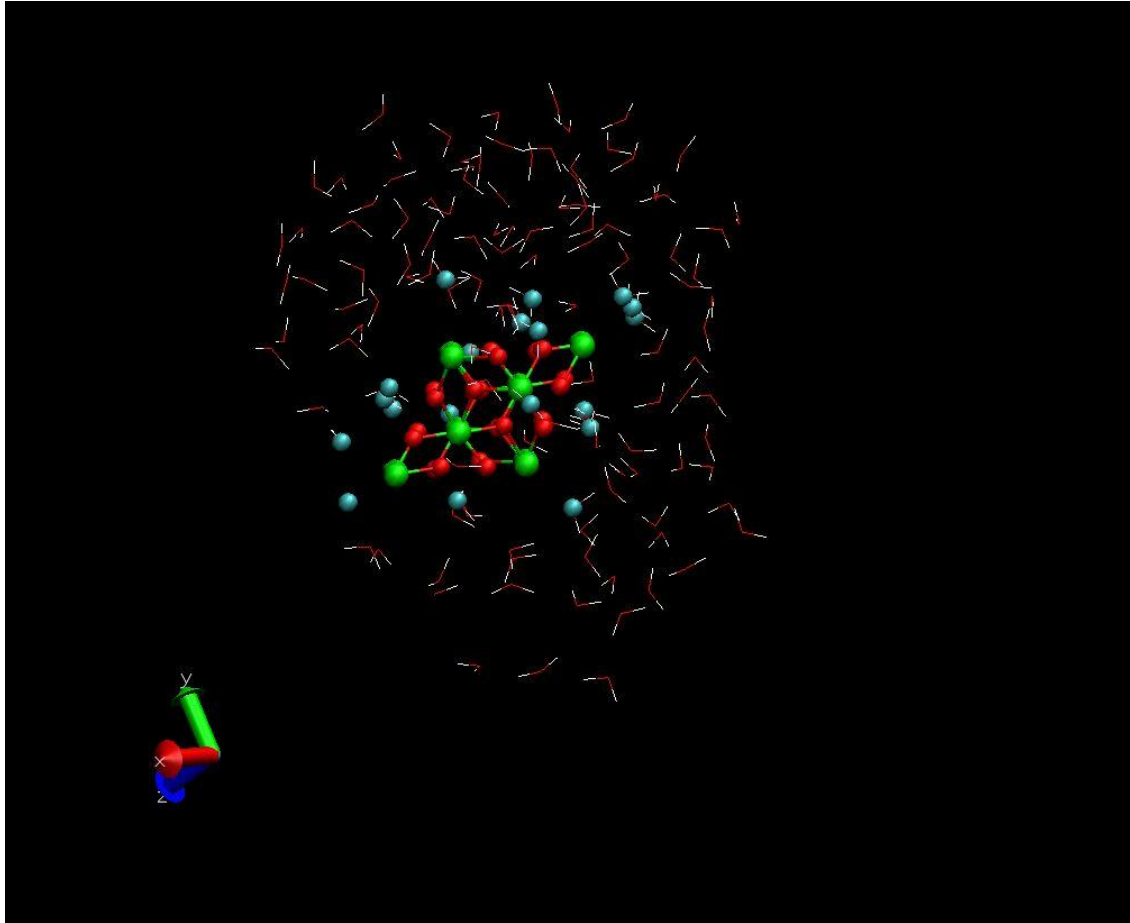
Figur 21.Fordeling av hydrogenatom i vann rundt hematittstruktur vist ved avstand på ca 2Å ved 245K.

Ser en videre på fordelingen av oksygen i vann rundt jern i hematittkrystallen ser en at en har høyest tetthet av oksygenatomer i en avstand på rundt 3Å. En har også en topp som kommer ved en avstand på ca 6Å fra krystallen. Se figur 22. Figur 23 viser grafisk hvordan oksygenatomene fordeler seg rundt hematittkrystallen ved en avstand på ca 3Å. En ser også her at tettheten faller i takt med økende avstand fra krystallen.



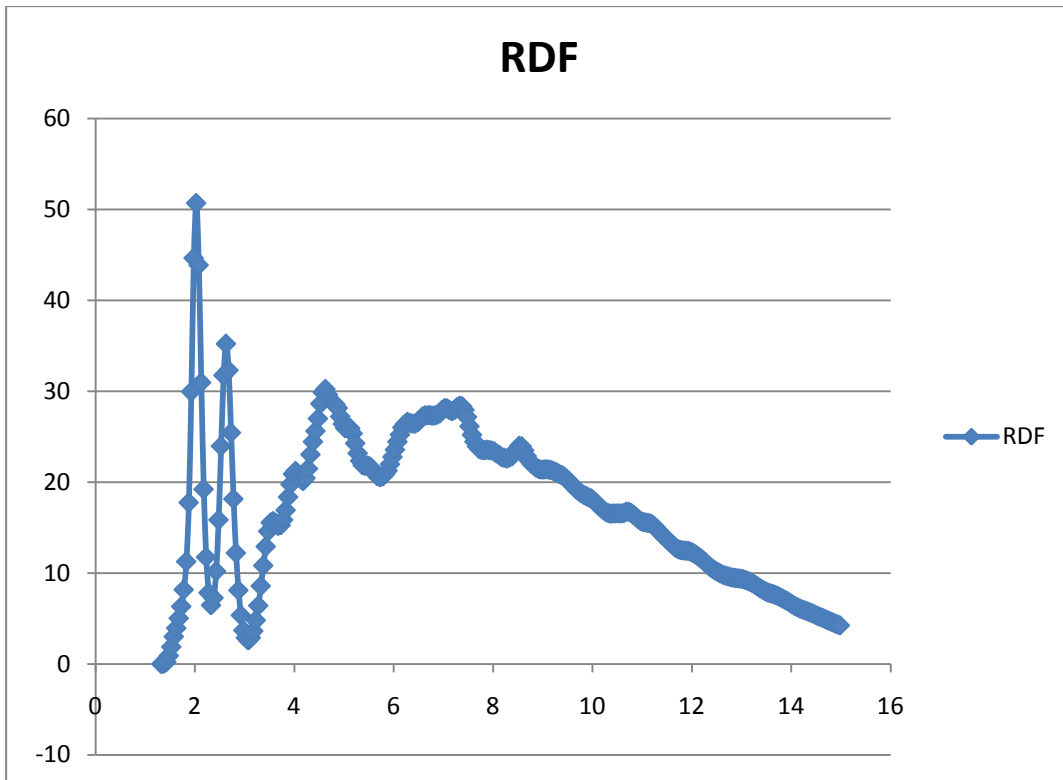
Figur 22. RDF for Jern i Hematitt og Oksygen i vann ved 245K.

Her ser det ut for å være en veldig spesifikk strukturering av vannet der den lille toppen i midten er sannsynligvis dominert av indirekte korrelasjoner til hydrogen (jfr. avstand mellom hovedtopp og bindingslengde) og nesten samme effekt på neste topp (avstand mellom lille topp og neste store topp).

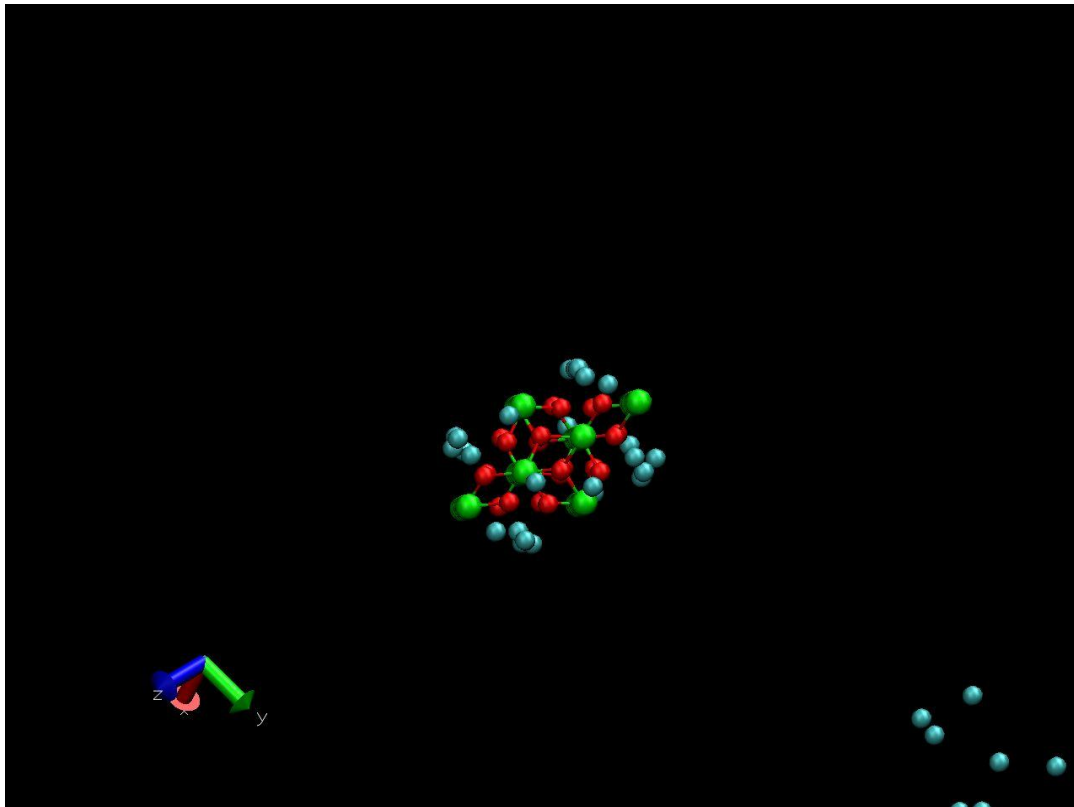


Figur 23. Distribusjon av oksygenatomer rundt hematitt innen en avstand på 3,0Å ved 245K.

Til slutt ser en på hvordan oksygen i hematitt og oksygen i vann fordeler seg rundt hverandre. Fra figur 24 ser en at ved ca 2Å og 3Å i avstand fra hverandre. I tillegg ser en at en har en topp ved ca 4,5Å avstand og en ved ca 7Å avstand fra hverandre. Dette indikerer at en har oksygenatomene i vann periodevist fordelt slik at tettheten mellom disse periodene er ganske lave. Tettheten av oksygen i vann som påvirker oksygen i hematitten avtar ved økende avstand fra hematitten, noe som igjen indikerer at det meste av vannmolekylene har en affinitet mot hematittstrukturen som igjen vil føre til en kondensering av vann på overflaten. I figur 25 ser en grafisk hvordan oksygenatomene er fordelt på hematittstrukturen ved en avstand på til og med 3,2Å fra hematitten.



Figur 24. RDF for oksygen i hematitt og oksygen i vann ved 245K.



Figur 25. Grafisk fremstilling av oksygen i vann mot hematittstruktur i en avstand på 3,2Å ved 245K.

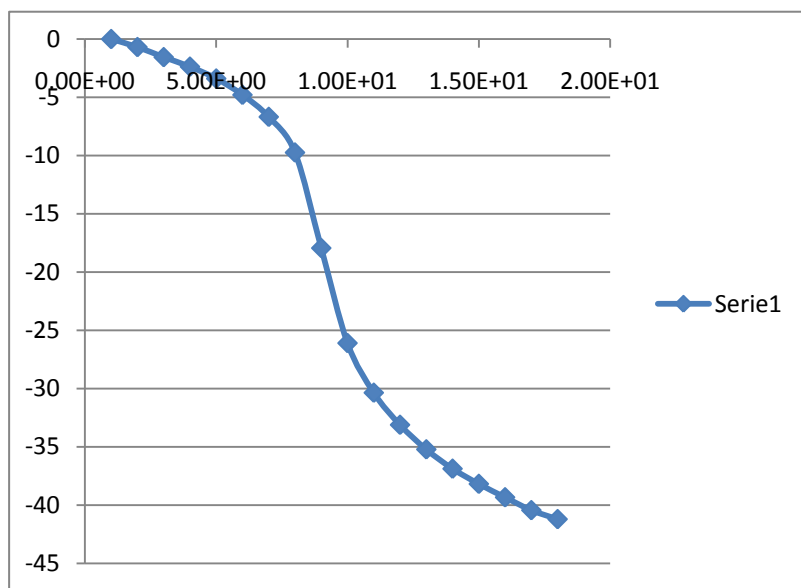
6.4.1.4. Termodynamisk integrering

Det ble brukt en enkel termodynamisk integreringsmetode basert på formell **Feil! Fant ikke referanseilden.** til å finne kjemisk potensial til vann i kontakt med hematitt. I Tabell 3 under vises verdier til potensiell energi funnet pr vannmolekyl i kluster og pr vannmolekyl i hematittsystemet ved de aktuelle temperaturene det ble simulert ved. Feilmarginene som er vist i tabellen er beregnet ved hjelp av blokkgjennomsnitt med 1ps per blokk. Alle beregningene som er gjort for hematitt-vann systemet og de tre siste for vannklusteret er gjort av mine beregninger i denne opppgaven. Skalaen $1/T$ gjør numerisk integreringen mer nøyaktig. H2O_EE-H2O_EE viser vann-vann interaksjonsenergiene fra vannklusteret, der Lennard-Jones vekselvirkning ble brukt. For "Totalenergi pr vannmolekyl i hematittsystem" så refereres det her til den energien en finner når en ser på interaksjonsenergi mellom vannmolekylene nær og på overflaten til hematittstrukturen. Fra resultatene i Tabell 3 kunne en så utvikle to plott, der disse ble brukt som grunnlag for den termodynamiske integrasjonen. Ved hjelp av programmet MatLab kunne en gjøre en tilpasning av kurvene som ble funnet, dette for at integrasjonen skulle bli mer nøyaktig. For systemet som viser vann i kluster måtte en tilpasse kurven ved hjelp av to funksjoner, mens for systemet med vann og hematitt måtte en utvikle 3 funksjoner for at en skulle kunne beskrive systemet mest mulig nøyaktig. Til slutt måtte en multiplisere med den aktuelle temperaturen en ønsket å finne kjemisk potensial for å få resultatet ut i kJ/mol. I dette tilfellet ønsket man å se på kjemisk potensiale for vann ved 245K og 278. Ved å summere bidragene for energi som kommer fra vannkluster og systemet bestående av vann og hematitt, kommer en frem til excess-bidraget for kjemisk potensiale til vann. For å finne det ideelle bidraget for kjemisk potensiale til vann ved aktuell temperatur måtte en finne det reelle volumet som de 200 vannmolekylene hadde å bevege seg på slik at en kunne finne tettheten. Dette brukte man så videre i en Fortran rutine som ga ut det ideelle gassbidraget til kjemisk potensiale for vann. Summert i lag med excess-bidraget kom en så frem til det totale kjemiske potensialet for vann ved ønsket temperatur.

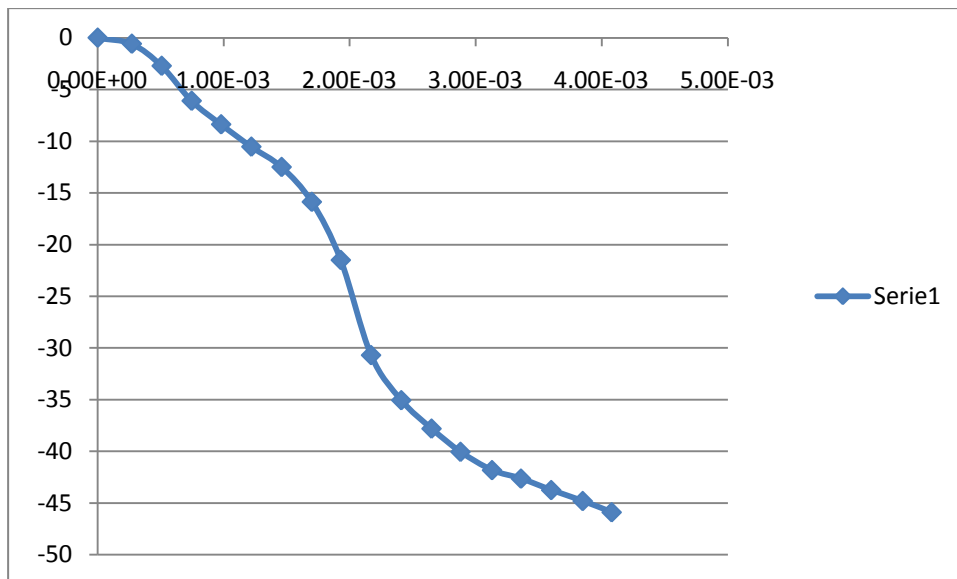
Tabell 3.Data til bruk i den termodynamiske integrasjonen.

Temperatur (K)	1/T	Total energi pr vannmolekyl i hematittsystem. (kJ/mol)	Total energi pr vannmolekyl i klustersystem (H2O_EE-H2O_EE) (kJ/mol)
Ekstrapolert	0.00E+00	0	0
3690	2.71E-04	-0.5(8) \pm 3	-0.6872
1970	5.08E-04	-2.7(2) \pm 5	-1.5526
1340	7.46E-04	-6.1(0) \pm 6	-2.3708

1020	9.80E-04	-8.3(8) \pm 6	-3.3896
819	1.22E-03	-10.5(4) \pm 7	-4.7923
685	1.46E-03	-12.(5) \pm 1	-6.6807
589	1.70E-03	-15.(9) \pm 1	-9.7407
517	1.93E-03	-21.(5) \pm 1	-17.9434
460	2.17E-03	-30.(7) \pm 2	-26.1031
415	2.41E-03	-35.(0) \pm 2	-30.364
378	2.65E-03	-37.(8) \pm 2	-33.1209
347	2.88E-03	-40.(0) \pm 2	-35.2285
320	3.13E-03	-41.(8) \pm 2	-36.8884
298	3.36E-03	-42.(6) \pm 2	-38.1908
278	3.60E-03	-43.(7) \pm 2	-39.3(2) \pm 2
260	3.85E-03	-44.(8) \pm 2	-40.4(5) \pm 1
245	4.08E-03	-45.(9) \pm 2	-41.2(2) \pm 1



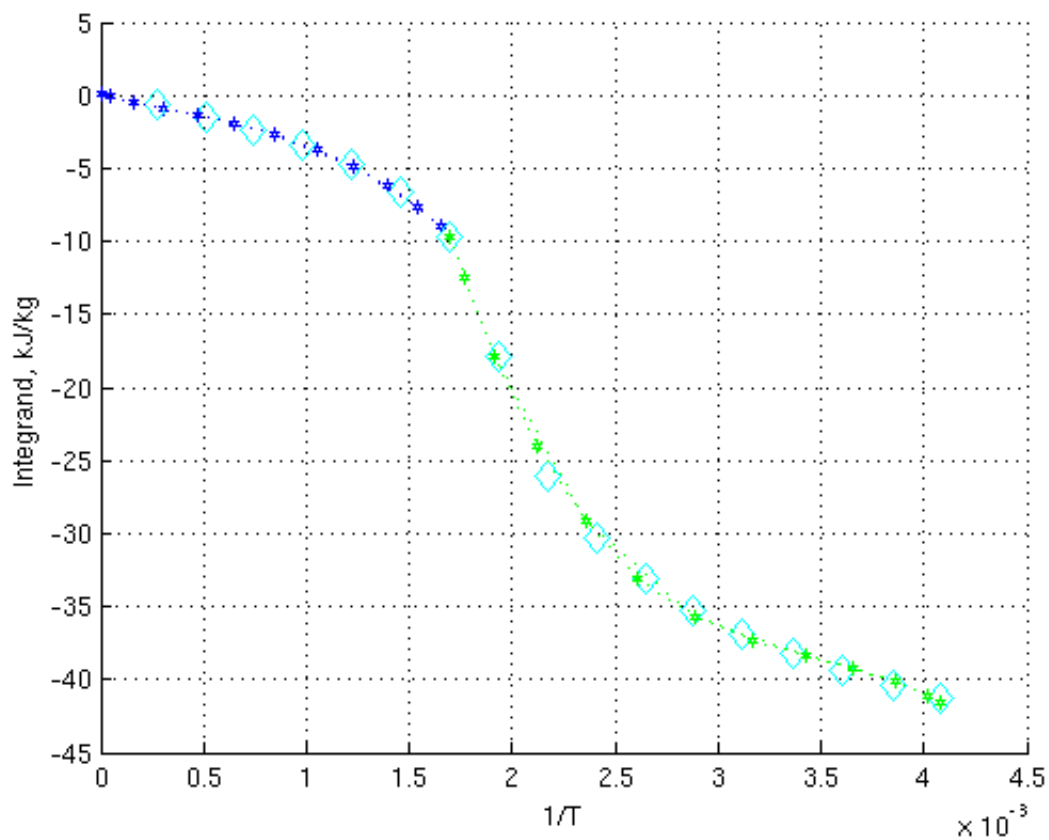
Figur 26. Viser energi for vann-vann interaksjoner i kluster (H2O_EE-H2O_EE)



Figur 27. Viser energi for vann-vann interaksjoner i vann-hematitt system.

6.4.1.5. Utregning av excess kjemisk potensial til vann i klusteret

Figur 26 fremstiller potensiell energi av vann i vannkluster som en funksjon av invers temperatur. Siden potensiell energi for vannklustersystem ikke var beregnet for systemer ved 1K benyttet en seg av en ekstrapolering inn i origo. 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 og så benyttet en seg av en funksjon i MatLab som heter polyfit. Den gjør en best mulig tilpasning av kurvene slik at en får de mest nøyaktige funksjonene å jobbe videre med.



Figur 28. Viser tilpasning av kurve for vann-vann system gjort i MatLab. Ser at det består av 2 funksjoner.

Fra MatLab fikk en følgende funksjoner som måtte integreres:

$$Y_1 = -0,4286X^3 - 1,0296X^2 - 2,5226X - 2,7600$$

$$\int Y_1 = -0,1072X^4 - 0,3432X^3 - 1,2613X^2 - 2,7600X$$

$$Y_2 = -2,0752X^3 + 4,4719X^2 - 5,9137X - 35,7375$$

$$\int Y_2 = -0,5188X^4 - 1,4906X^3 - 2,9569X^2 - 35,7375X$$

Kjemisk potensiale for vann funnet i vannkluster for temperaturene 245K ble da funnet ut i fra MatLab ved hjelp av en funksjon som heter qudl:

$$\mu_{\text{vann i kluster ved 245K}} = \mu_{Y_1} + \mu_{Y_2} = -1,421 \text{ kJ/mol} - 18,914 \text{ kJ/mol} =$$

$$\underline{\underline{-20,3350 \text{ kJ/mol}}}$$

Når en skulle finne kjemisk potensiale for vann i vannkluster ved 278K benyttet MatLab seg av en litt finere justering (polyfit) for funksjonen som utgjør Y_2 . Dette medførte at følgende funksjoner skulle integreres:

$$Y_1 = -0,4286X^3 - 1,0296X^2 - 2,5226X - 2,7600$$

$$\int Y_1 = -0,1072X^4 - 0,3432X^3 - 1,2613X^2 - 2,7600X$$

$$Y_2 = -1,5861X^3 + 4,2129X^2 - 6,9016X - 33,3950$$

$$\int Y_2 = -0,3965X^4 + 1,4043X^3 - 3,4508X^2 - 33,3950X$$

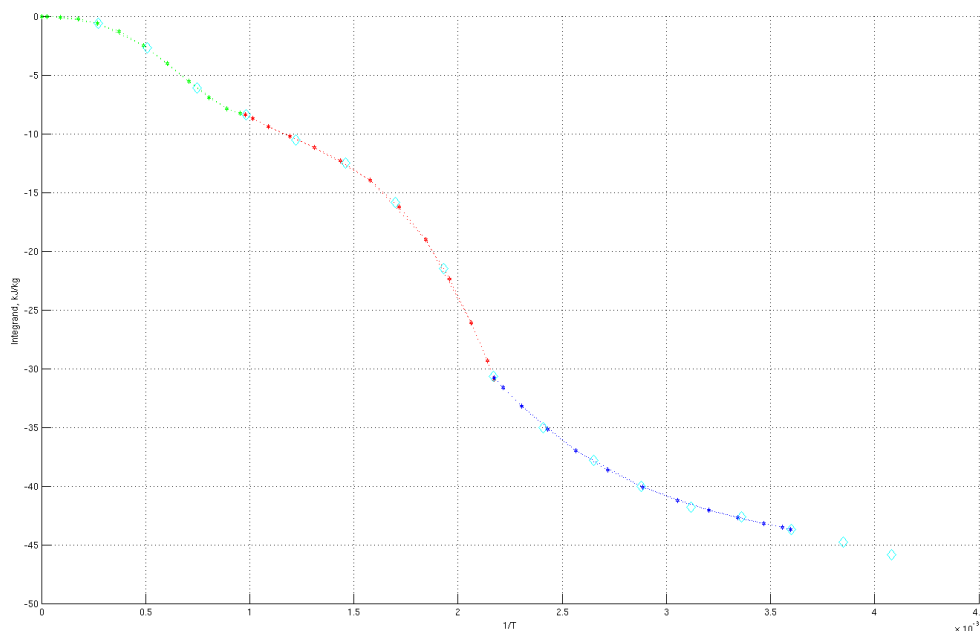
Kjemisk potensiale for vann funnet i vannkluster for temperaturene 278K ble da funnet ut i fra MatLab ved hjelp av en funksjon som heter quadl:

$$\mu_{\text{vann i kluster ved 278K}} = \mu_{Y_1} + \mu_{Y_2} = -1,421 \text{ kJ/mol} - 16,0684 \text{ kJ/mol} = \underline{\underline{-17,5 \text{ kJ/mol}}}$$

Sammenligner en her resultatet med det Haynes kom frem til i sin oppgave i 2009[29], $-17,286 \text{ kJ/mol}$, ser en at resultatet i denne oppgaven ble ca -0,2 kJ/mol lavere.

6.4.1.6. Utregning av excess kjemisk potensial til vann i hematittsystem

Figur 29 viser tilpasning av kurve gjort for vann-hematittsystem ved hjelp av funksjonen polyfit i MatLab. Kurven hadde også her tatt formen som en hypertangent slik at det heller ikke her var mulig å tilpasse med et polynom. En måtte utvikle 3 separate funksjoner i dette tilfellet, og en gjorde samme tilpasningen med å ekstrapolere inn i origo.



Figur 29. Viser tilpasning av kurve for vann-hematittsystem gjort i MatLab. Ser at det består av 3 funksjoner.

En fikk følgende funksjoner gitt fra MatLab:

$$Y_1 = 0,6013X^4 + 0,9237X^3 - 1,9401X^2 - 4,7879X - 2,6332$$

$$\int Y_1 = 0,1203X^5 + 0,2309X^4 - 0,6467X^3 - 2,3940X^2 - 2,6332X$$

$$Y_2 = -1,2772X^3 - 3,1321X^2 - 6,0687X - 13,9729$$

$$\int Y_2 = -0,3193X^4 - 1,0440X^3 - 3,0344X^2 - 13,9729X$$

$$Y_3 = 0,0421X^4 - 0,7615X^3 + 1,4777X^2 - 3,5797X - 41,6326$$

$$\int Y_3 = 8,42 \cdot 10^{-3}X^5 - 0,1904X^4 + 0,4926X^3 - 1,7899X^2 - 41,6326X$$

Kjemisk potensiale for vann funnet i systemet bestående av vann og hematitt for temperaturene 245K ble da funnet ut i fra MatLab ved hjelp av en funksjon som heter quadl:

$$\begin{aligned}\mu_{\text{vann i system med vann og hematitt ved 245K}} &= \mu_{Y_1} + \mu_{Y_2} + \mu_{Y_3} \\ &= -0,784 \text{ kJ/mol} - 4,6305 \text{ kJ/mol} - 18,963 \text{ kJ/mol} = \underline{-24,4 \text{ kJ/mol}}\end{aligned}$$

Når en skulle finne kjemisk potensiale for vann funnet i systemet bestående av vann og hematitt ved 278K ble det også her gjort en justering for den ene funksjonen i MatLab. Dette medførte at det ble en justering i Y_3 slik at den fikk formen:

$$Y_3 = 0,0239X^4 - 0,3811X^3 + 1,4430X^2 - 3,9289X - 40,0844$$

Den integrert for Y_3 ble da:

$$\int Y_3 = 4,78 \cdot 10^{-3}X^5 - 0,0953X^4 + 0,4810X^3 - 1,9645X^2 - 40,0844X$$

De samme funksjonene for Y_1 og Y_2 ble brukt også for temperatur 278K. Dette ga da følgende for kjemisk potensiale for vann funnet i systemet bestående av vann og hematitt:

$$\begin{aligned}\mu_{\text{vann i system med vann og hematitt ved 278K}} &= \mu_{Y_1} + \mu_{Y_2} + \mu_{Y_3} \\ &= -0,784 \text{ kJ/mol} - 4,6305 \text{ kJ/mol} - 15,484 \text{ kJ/mol} = \underline{-20,9 \text{ kJ/mol}}\end{aligned}$$

6.4.1.7. Beregning av det ideelle bidraget til kjemisk potensiale.

Først måtte en finne det reelle volumet som vannmolekylene hadde å bevege seg på i systemet. Dette volumet fant en ved å subtrahere vekk volumet av krystallen fra systemet bestående av et volum på 60x60x60Å. Subtraheringen av disse to volumene ga da en tetthet for vannmolekylene på 28,3354 kg/m³. Ved hjelp av en Fortran rutine kom en da frem til at energibidraget for ideelle system ved 245K og 278K ble:

$$\mu_{\text{ideell ved 245K}} = \underline{-30,3201 \text{ kJ/mol}}$$

$$\mu_{\text{ideell ved 278K}} = \underline{-35,2802 \text{ kJ/mol}}$$

6.4.1.8. Beregning av totalt kjemisk potensiale for vann.

Ut i fra ligning 4.34 får en da følgende beregning av totalt kjemisk potensiale for vann ved 245K og 278K:

$$\mu_{total} = \mu_{ideell} + \mu_{excess}$$

$$\mu_{total} \text{ for vann i kluster ved } 245K = -30,3201 \text{ kJ/mol} - 20,3350 \text{ kJ/mol} = \underline{\underline{-50,7 \text{ kJ/mol}}}$$

$$\mu_{total} \text{ for vann i vann+ hematitt ved } 245K = -30,3201 \text{ kJ/mol} - 24,3780 \text{ kJ/mol} = \\ \underline{\underline{-54,7 \text{ kJ/mol}}}$$

$$\mu_{total} \text{ for vann i kluster ved } 278K = -35,2802 \text{ kJ/mol} - 17,4894 \text{ kJ/mol} = \underline{\underline{-52,8 \text{ kJ/mol}}}$$

$$\mu_{total} \text{ for vann i vann+ hematitt ved } 278K = -35,2802 \text{ kJ/mol} - 20,8990 \text{ kJ/mol} = \\ \underline{\underline{-56,2 \text{ kJ/mol}}}$$

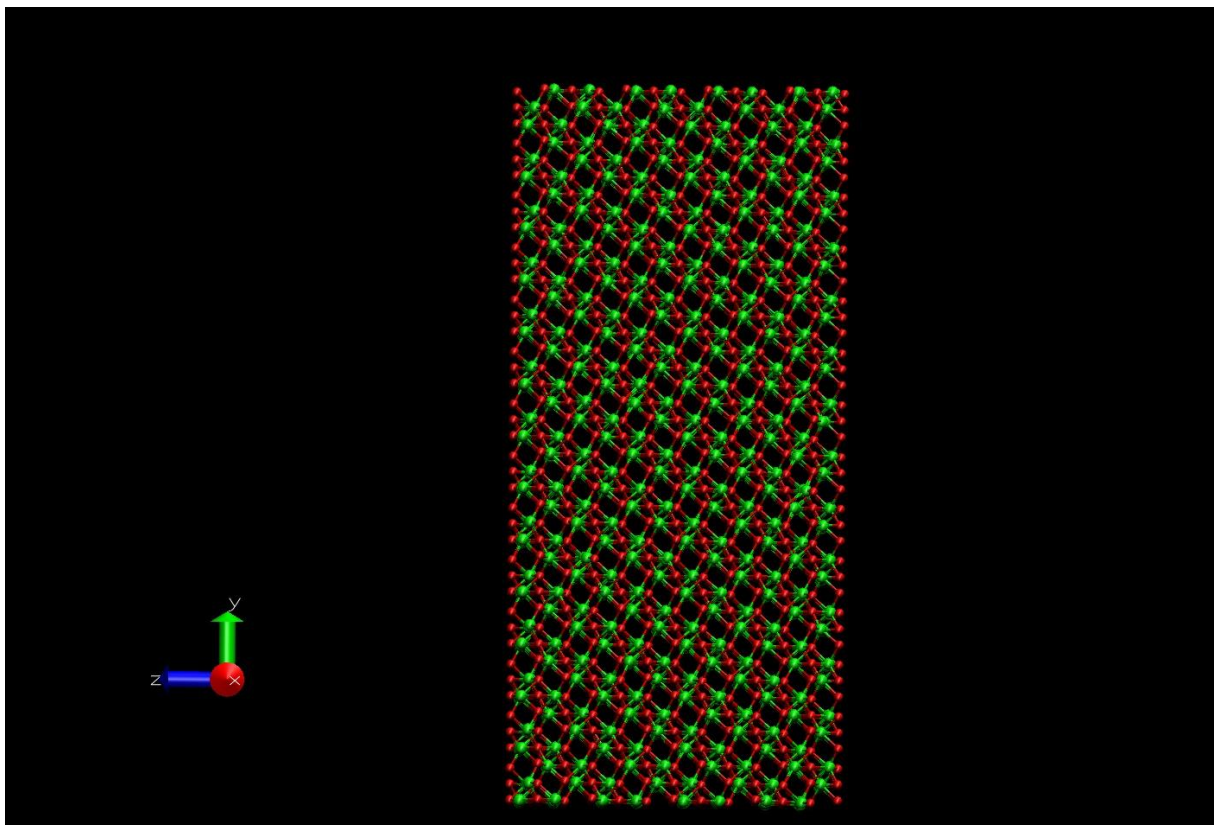
Ut i fra den termodynamiske integrasjonen, utført av Martin Haynes i 2009, ser en at han fikk et kjemisk potensiale på -52,526 kJ/mol ved 278K [29]. En ser da at i mitt tilfelle får man et litt høyere kjemisk potensiale for et system bestående av vann og hematitt.

6.5. System med stor hematittkrystall og vann.

For å få testet omstrukturering av vann på hematittkrystall der en også kunne få se et system med bulkfase bestående av vann og hematitt ble det laget til en ny krystall. Denne var mye større og skulle etter hvert bestå av 6720 atomer i hematittkrystallen, 2688 jernatomer og 4032 oksygenatomer, mens systemet også bestod av 3298 vannmolekyler.

6.5.1. System med stor krystall og vann

Som utgangspunkt for bygging av hematittkrystall ble det brukt en krystall fra en enhetscelle på $1 \times 1 \times 1$ til en krystall bestående av $16 \times 16 \times 2$ enhetsceller. Denne krystallen hadde fortsatt formen rombohedral, men en ønsket her å se på en krystall som var helt tetragonal. Byggingen av denne store krystallen ble utført ved hjelp av programmet CrystalMaker. Å klippe til krystallen slik at den ble tetragonal ble utført i et program som heter HyperChem, og for at en skulle unngå problemet med overlappende atomer ved bruk av pbc måtte krystallen innom programmet VMD. Her kunne en ta vekk de atomene en ønsket ved hjelp av en enkel kommando. Se figur 30.



Figur 30. Stor hematitt bestående av 6720 atomer.

Størrelsen på boksen til vann var satt til $40,350 \times 61,1215 \times 40 \text{Å}$ siden vannboksen måtte dele det samme tverrsnitt som med hematittkrystallen. 40Å i z-retning ble valgt pga at en ønsket

å ha vann i en uforstyrret bulktilstand i midten mellom to faseoverganger mellom hematitt og vann. For å finne ut hvor mange vannmolekyler som skulle tilsettes systemet måtte en finne det på følgende måte:

$$N_{\text{vannmolekyl}} = \frac{\rho_{\text{vann}} \cdot \text{Volum}}{\text{molmasse}_{\text{vann}}} \cdot N_{\text{avogadros}}$$

$$N_{\text{vannmolekyl}} = \frac{1 \text{ g/cm}^3 \cdot 9,865 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^3}{18,015 \text{ g/mol}} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ molekyl/mol}$$

$$N_{\text{vannmolekyl}} = \underline{\underline{3298 \text{ molekyl}}}$$

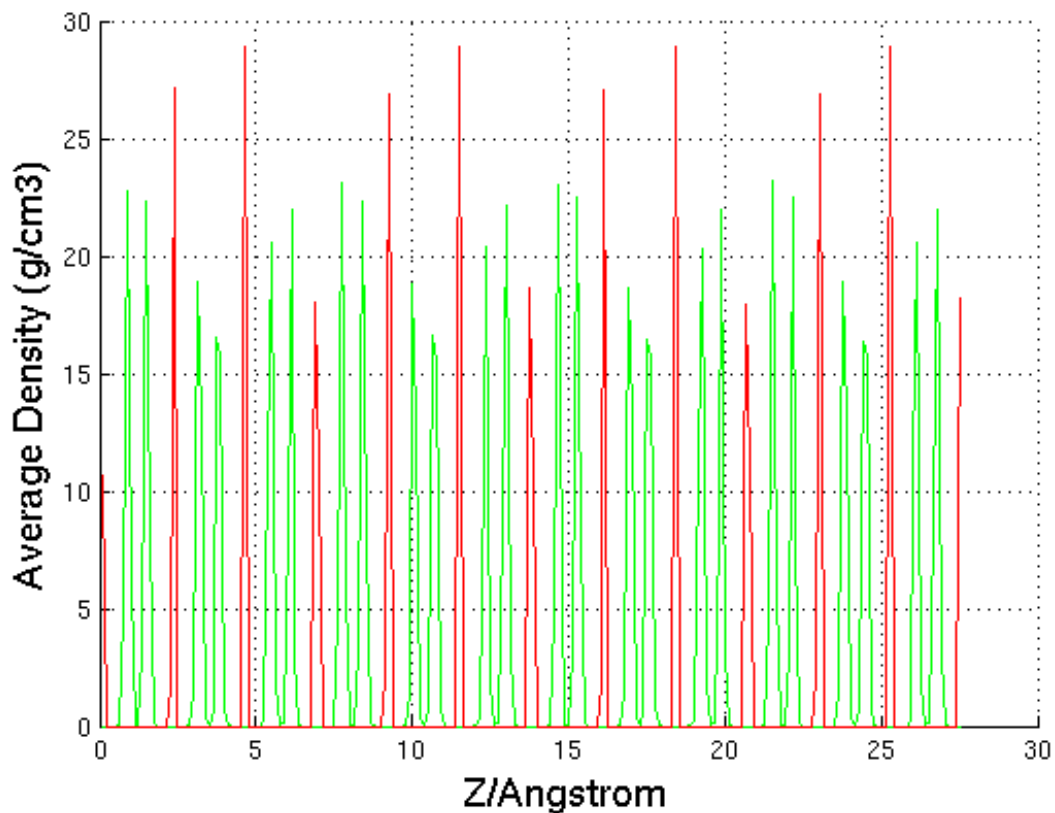
For å unngå overlapper mellom vann og hematitt, satt vi 1 Å mellomrom i Z-retning ved hver kontaktflate. Hematittkrystallen hadde en størrelse på 40,350x61,1215x27,544Å. Størrelsen som systemet måtte ha ble da funnet til å være 40,35x61,1215x69,544Å.

Dette systemet ble simulert ved hjelp av MD43. Først ble inputfilen matet med de formelle ladningene som jern og oksygen har. Det ble brukt et tidssteg på 1×10^{-15} sekund. Jern ble i dette tilfellet sluppet løs slik at disse atomene kunne bevege på seg, mens vannmolekylene ble hold fast i sine posisjoner i xyz-retning gitt fra CrystalMaker. Det viste seg etter en viss tid med simulering at dette ikke lot seg gjøre siden hele krystallen ble skjev. Det hadde sin årsak i at kreftene ble for store med denne ladningen og dette tidssteget. Tidssteget ble deretter satt til 1×10^{-16} sekund uten at dette hadde noen positiv innvirkning på simuleringen. Etter dette ble det bestemt at en skulle prøve å bruke ladningen funnet for jern i den lille krystallen. Den var funnet til å være 1,31e. Når en så balanserte ut krystallen til å være nøytral måtte ladningen for oksygen være -0,8733e. Det ble med denne forandringen prøvd å simulere systemet med et tidssteg på 1×10^{-15} sekund, men en måtte sette det tilbake til 1×10^{-16} sekund for at simuleringen skulle fungere. Simuleringen ble kun kjørt ved 278K.

6.5.2. Tetthetsprofiler for systemet

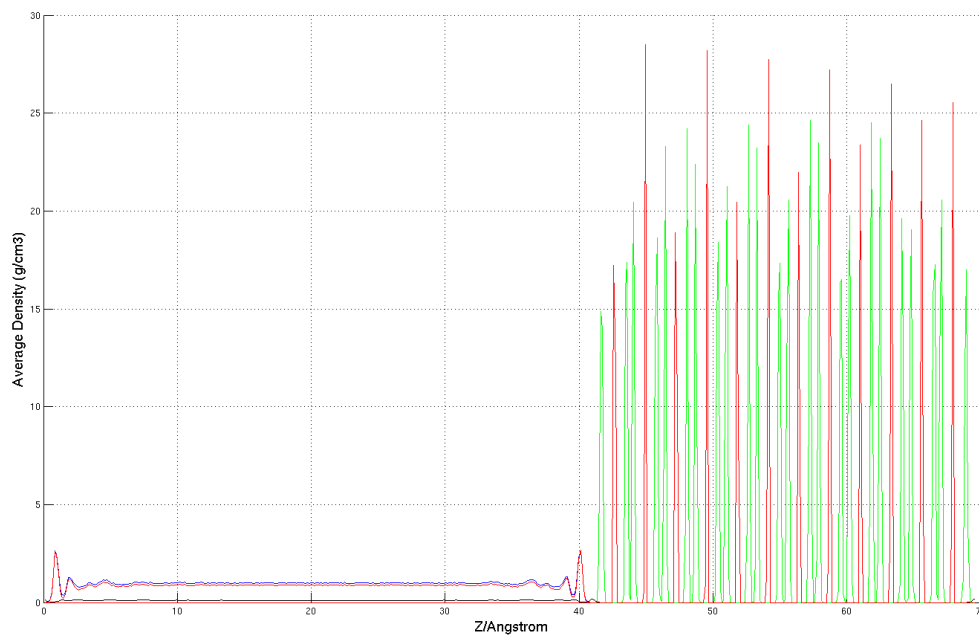
For at en skulle kunne produsere disse tetthetsprofilene måtte en dele opp bredden på hematittstrukturen i 220 seksjoner der en kun ser på bulksystemet for hematitt alene. For systemet bestående av vann og hematitt ble det her delt opp i 560 seksjoner. Det betyr at bredden på et lag i systemet var på 0,1252Å. Tetthetsprofilene er laget på grunnlag av 236 snapshots av systemet underveis i kjøringen der en snapshot er tatt etter $1 \cdot 10^{-12}$ sekunder.

Tetthetsprofilen for hematittstrukturen i bulk, altså kjørt alene uten vann, indikerer at gitterstrukturen ikke forandrer seg underveis i kjøringen. Fordelingen av jern i hematitten holder seg jevnt fordi om jernatomene ble sluppet fri slik at de kunne bevege seg. Se fig 31.



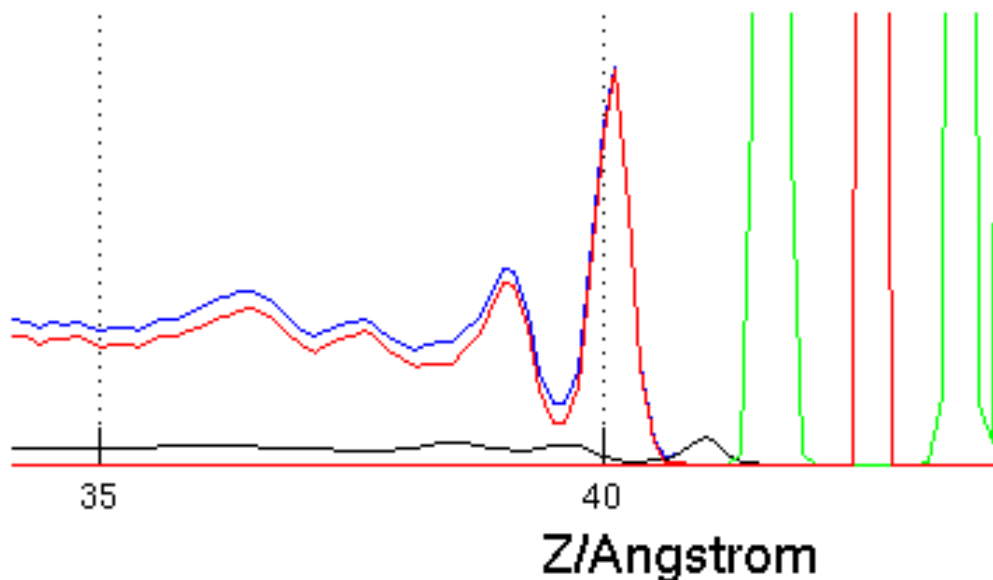
Figur 31. Tetthetsprofil for jern og oksygen i hematitt, bulksystem.

Fra tetthetsprofilen til det sammensatte systemet kan en også se på hvordan avstandene mellom jernatomene og oksygenatomene er i overflate og i bulk. I overflaten kan en måle seg frem til at de to første toppene, som indikerer jern og osygen, ligger med en avstand til hverandre på 0,993Å. I bulkfasen kan en måle seg frem til at avstanden mellom samme type atomer er på 0,745Å. Dette indikerer at siden jernatomene var sluppet fri i simuleringen vil vannmolekylene og jernatomene ha innbyrdes innvirkning på hverandre i overflaten og et av resultatene er at vann drar på jernatomene i hematitten. Se figur 32. I bulkfasen til hematitt ser en ingen slik påvirkning mellom vann og jern.



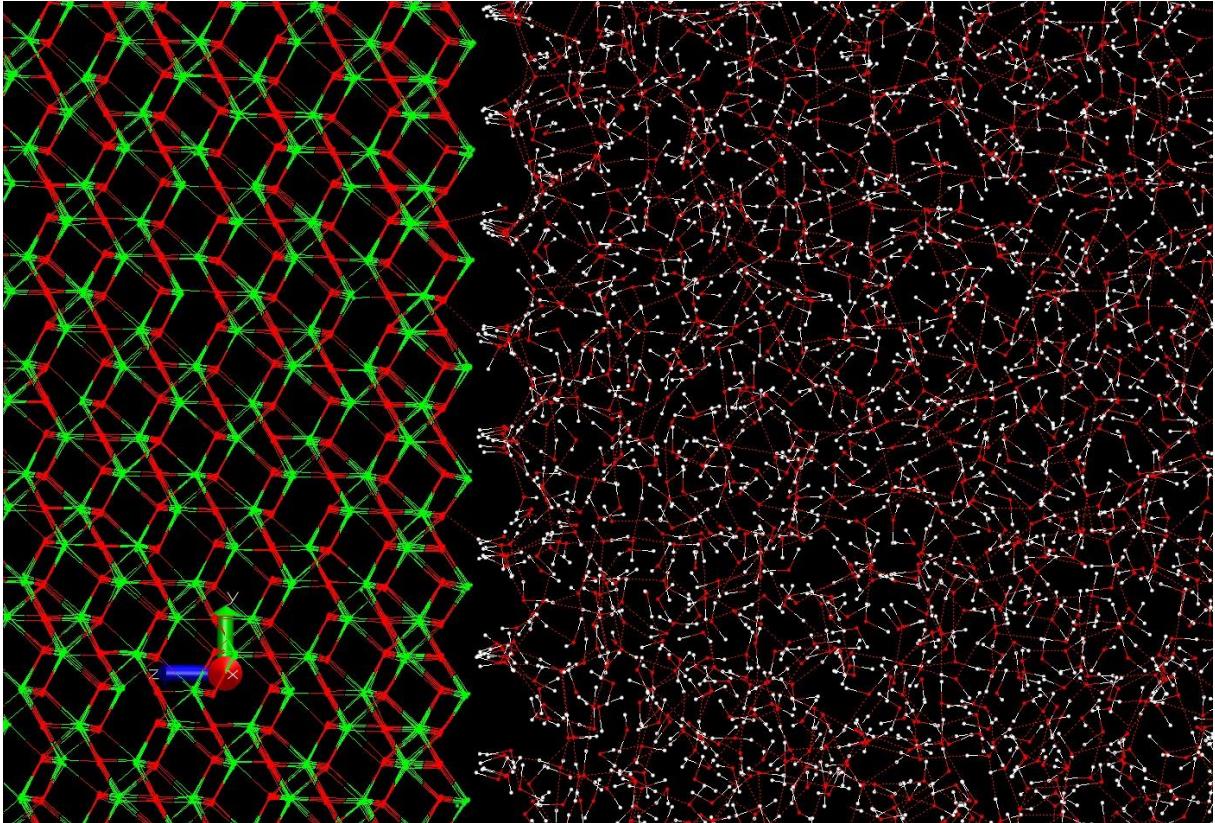
Figur 32.Tetthetsprofilen til det sammensatte systemet av vann og hematitt.

Det neste en ønsket å se på var tetthetsprofilene til systemet bestående av vann og hematitt. Dette på grunn av at i en artikkel av de Leeuw og Parker, 1998[34] sier at det er vist i studier ved hjelp av molekylodynamikk på overflater av MgO vil det være en klar forskjell mellom det monolaget av vann som er adsorbent på overflaten av et mineral og det vannet som befinner seg i bulkfasen. Det nevnes videre at det at en har fått et monolag med vann som har adsorbent på overflaten av et mineral vil gjøre at dette monolaget vil forstyrre strukturen til vann i bulkfasen. Dette ser en ved at en får et område der tettheten av vann mellom den jevne fordelingen i bulk og på overflaten vil være lav. Samme oppførsel var også nylig testet på calciumcarbonat (Kerisit og Parker, 2004[35]) og α -kvarts overflater (Du og de Leeuw [36]). De antok da videre at dette vil være generelt i tilfeller for overflater som inneholdt ioner[25]. Ser en da på tetthetsprofilen for systemet ved 278K ser en ved rundt 40Å i Z-retning begynner en å få to merkbare topper i tetthetsprofilen for vann. Dette indikerer en opphopning av vannmolekyler mot hematittoverflaten enn tettheten av vann er i bulkfase. Bulkfasen med vann begynner ved 0Å og en møter hematittstrukturen ved ca 42Å. Mellom disse to merkbar toppene av vann ser en at en har en jevn tetthet av vannmolekyler, noe som ble nevnt i artikkelen av de Leeuw og Parker fra 1998[34]. Forskjellen her er at en får to topper med høyere tetthet av vannmolekyler i forhold til en topp nevnt i artikkelen. Den lille toppen, markert med svart kurve, indikerer at det er hydrogen som ligger nærmest hematittstrukturen. Se figur 33.



Figur 33. Tetthetsprofil til vann og hematitt. Grønn kurve indikerer jern. Rød indikerer oksygen. Blå er vann. Sort er hydrogen.

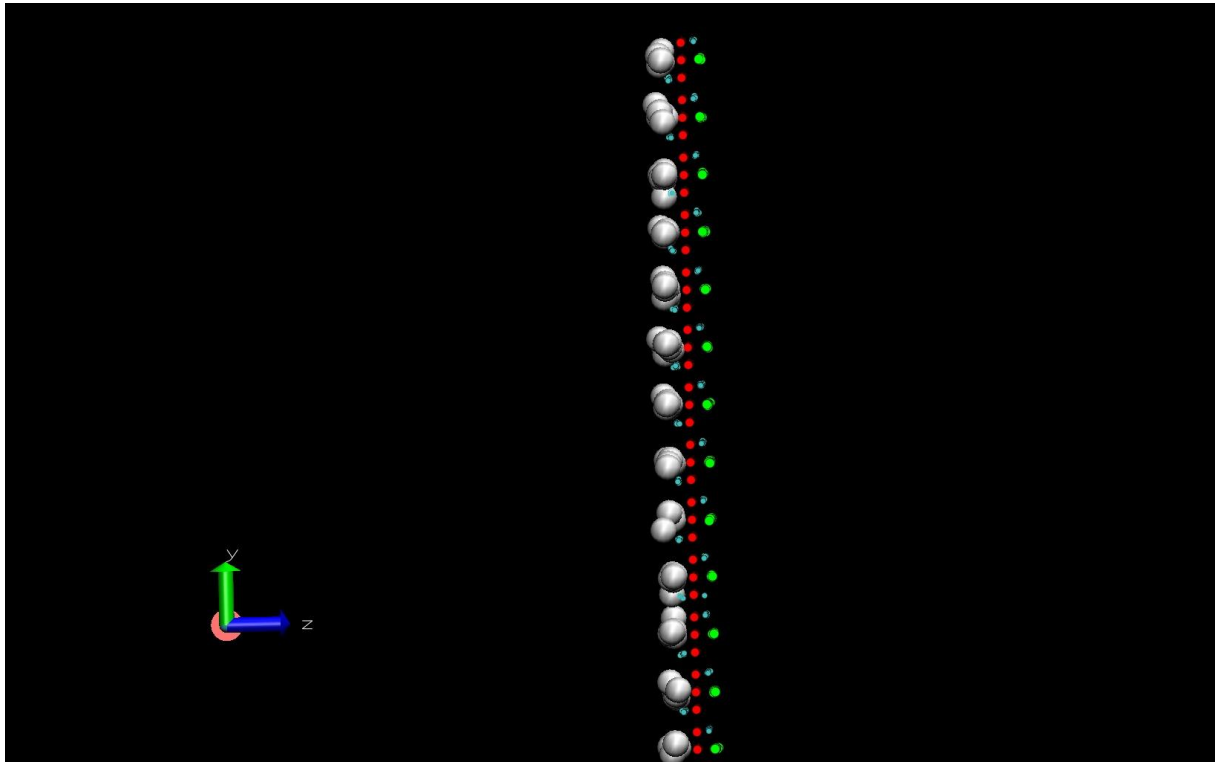
Ser en litt nøyere på tetthetsprofilen til hydrogenatomene ser en ved en grafisk fremstilling i VMD at de orienterer seg mot oksygenatomene i hematittstrukturen og ikke mot jern. Dette rimer da hydrogen og oksygen har motsatt ladning og derfor har en viss affinitet mot hverandre. Se fig.34.



Figur 34. Viser hvordan vannmolekylene orienterer seg mot hematitt. De hvite hydrogenatomene orienterer seg i størst grad mot de røde oksygenatomene i hematitt.

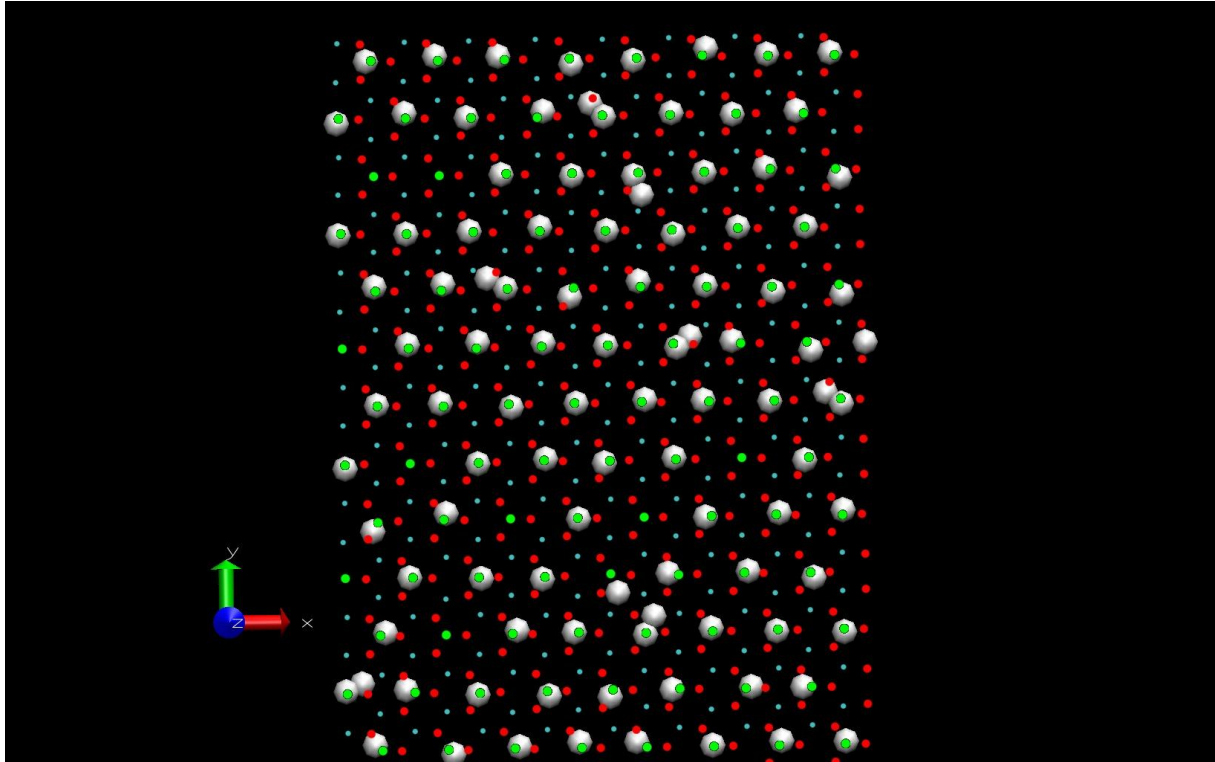
6.5.3. Orientering av vannmolekyl mot overflaten til hematitt.

Hvis en ser på struktureringen av hydrogen fra vann mot jern i hematitten, ser en i figur 32 at hydrogen strekker seg mot oksygen i hematitten. I figur 35 ser en at hydrogen er orientert mot oksygen og mot jern i hematitten.



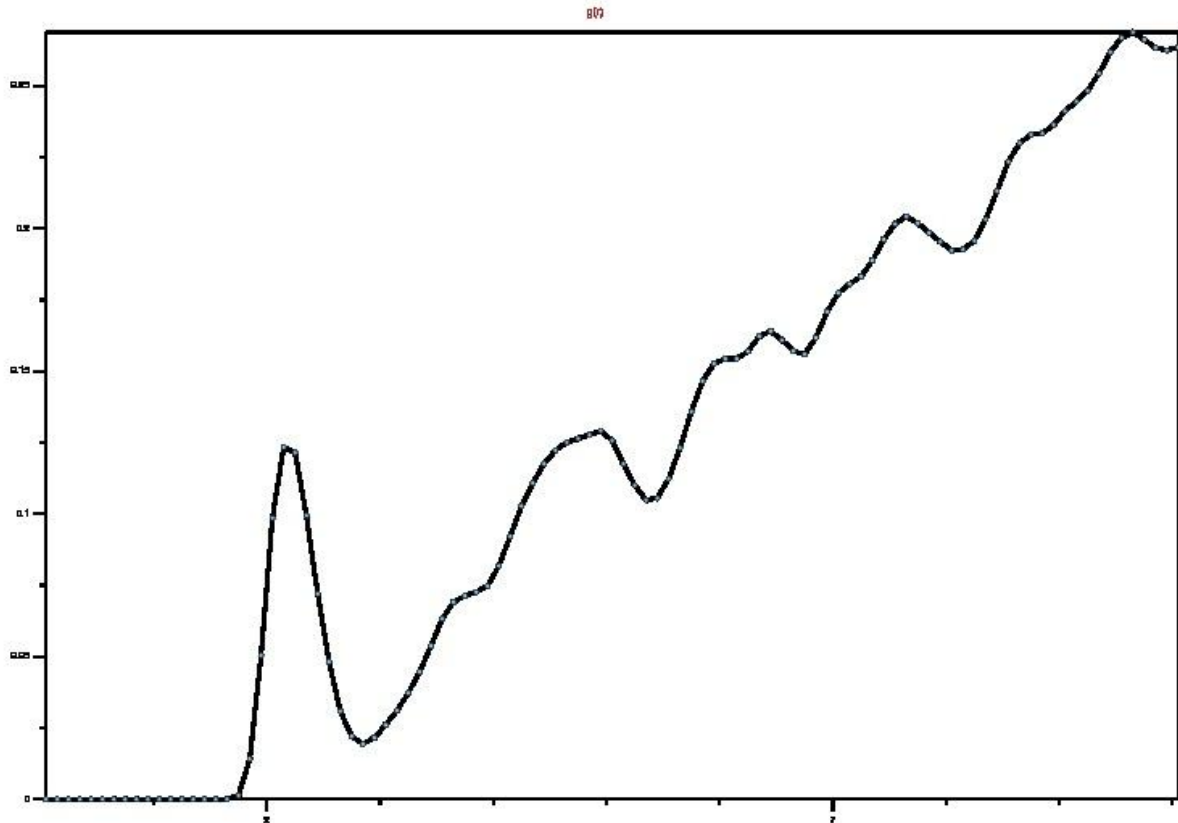
Figur 35. Viser hvordan hydrogen er orientert mot overflaten til hematitt i YZ-plan. Grå er hydrogen, røde er oksygen i hematitt, blå er jern fra ytterste lag mens lysegrønn er jern i andre rad i krystallen.

Hvis en ser på det i fra xy- plan ser en det samme. Se figur 36. Her ser en litt bedre at hydrogenatomene er orientert rett over jernatomene i krystallen. Grunnen til dette er at de er påvirket av 3 oksygenatomer i umiddelbar nærhet slik at det kan se ut som de orienterer seg inne i et triangel laget av oksygenatomer. Disse tre oksygenatomene trekker likt på dette ene hydrogenatomet. Hydrogenatomet inntar samme krystallinske posisjoner som gjør at det blir symmetri i forhold til oksygen og jern i hematitten. Dette er den beste strukturen i forhold til den elektrostatiske energien for systemet.



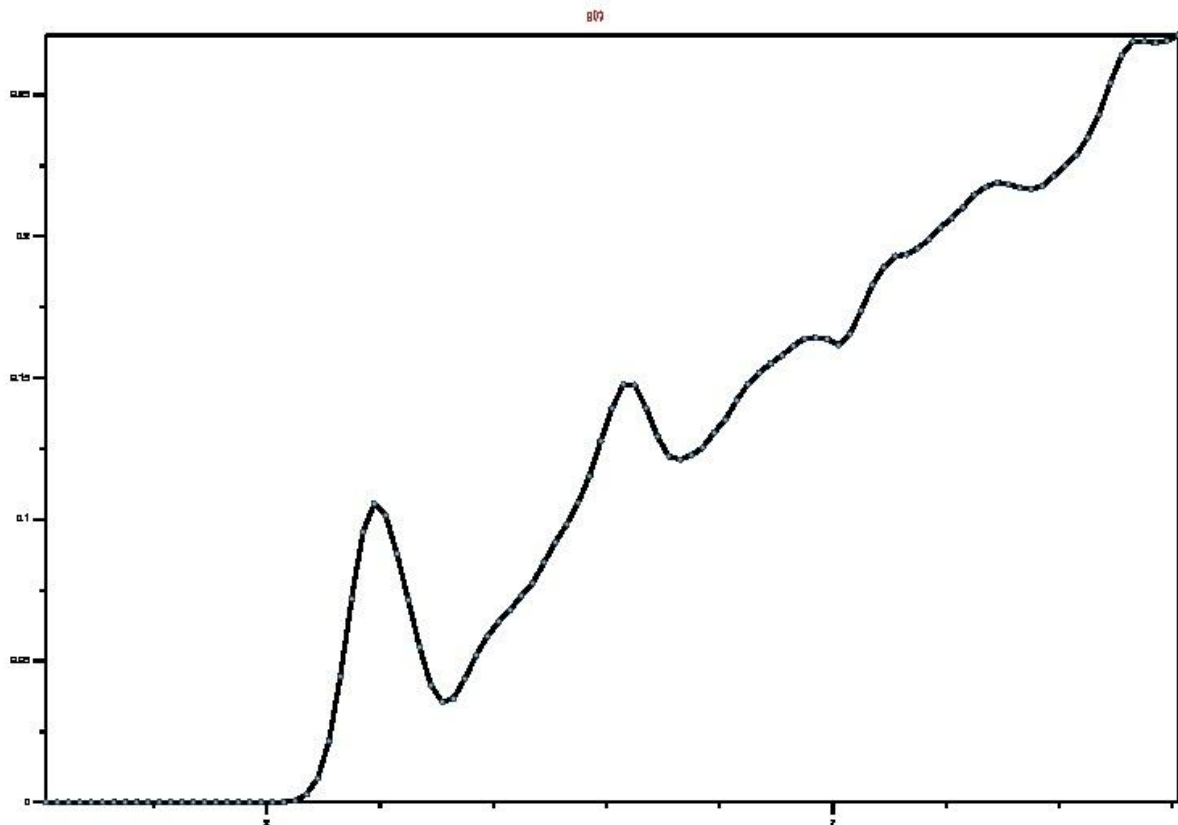
Figur 36. Viser hydrogenatomer orienter rett inn mot jern i hematitt. Oksygen lager en trekant som binder hydrogenatomene. Grå er hydrogen, røde er oksygen i hematitt, blå er jern fra ytterste lag mens lysegrønn er jern i andre rad i krystallen.

Fra RDF plottet mellom hydrogen i vann og oksygen i hematitt ser en at en har en tydelig topp rundt 2Å. Se figur 37. Dette viser det første laget av hydrogen i vann fra overflaten til hematitt. Den grafiske fremstillingen gjort i VMD i figur 34 viser det samme. Den andre toppen indikerer oksygen bundet i strukturen til hematitt.



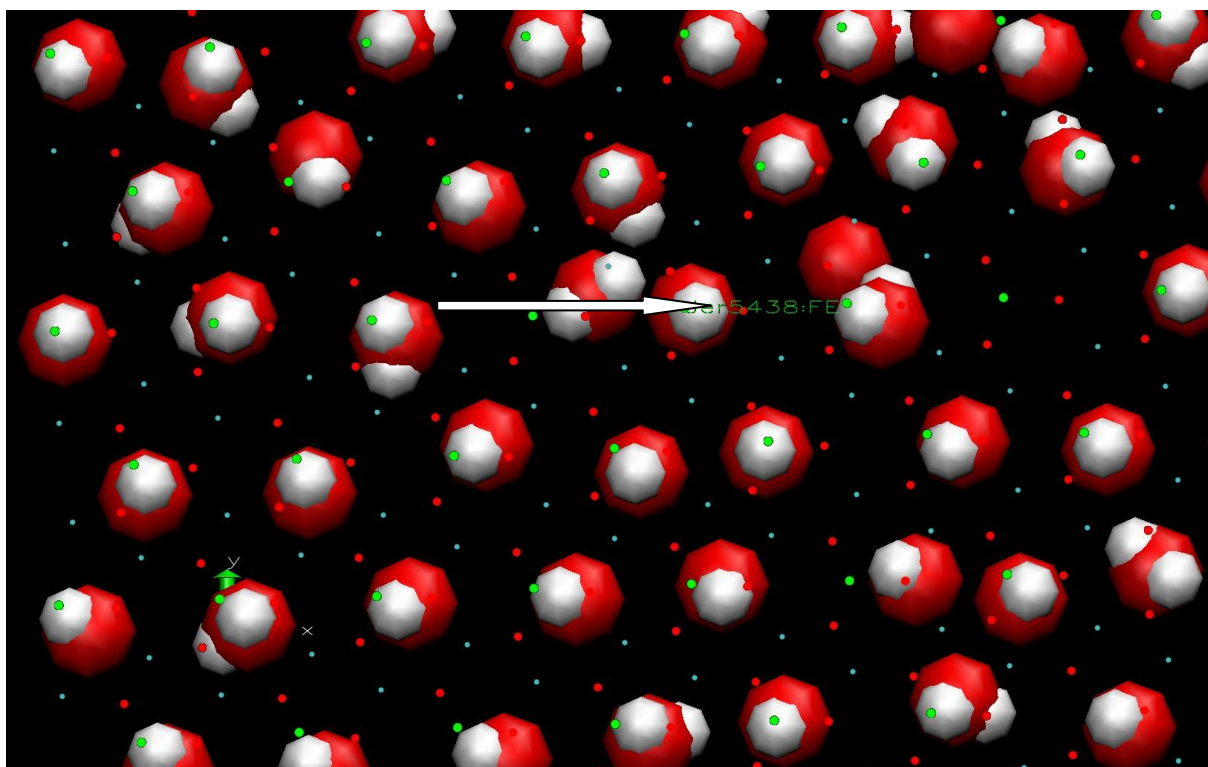
Figur 37. RDF mellom hydrogen nær overflaten på hematitt og oksygen i hematitt.

Fra RDF plottet mellom oksygen i vann og oksygen i hematitt, se figur 38, ser man en tydelig topp ved ca 3Å. Denne viser interaksjoner mellom et oksygen i vann nær overflaten til hematitt med andre oksygenatomer i samme lag. Den andre toppen ved ca 5Å indikerer høyere sannsynlighet for å finne oksygen i en avstand på 5Å fra oksygen i vann nær overflaten til hematitt og oksygen videre i hematittstrukturen.

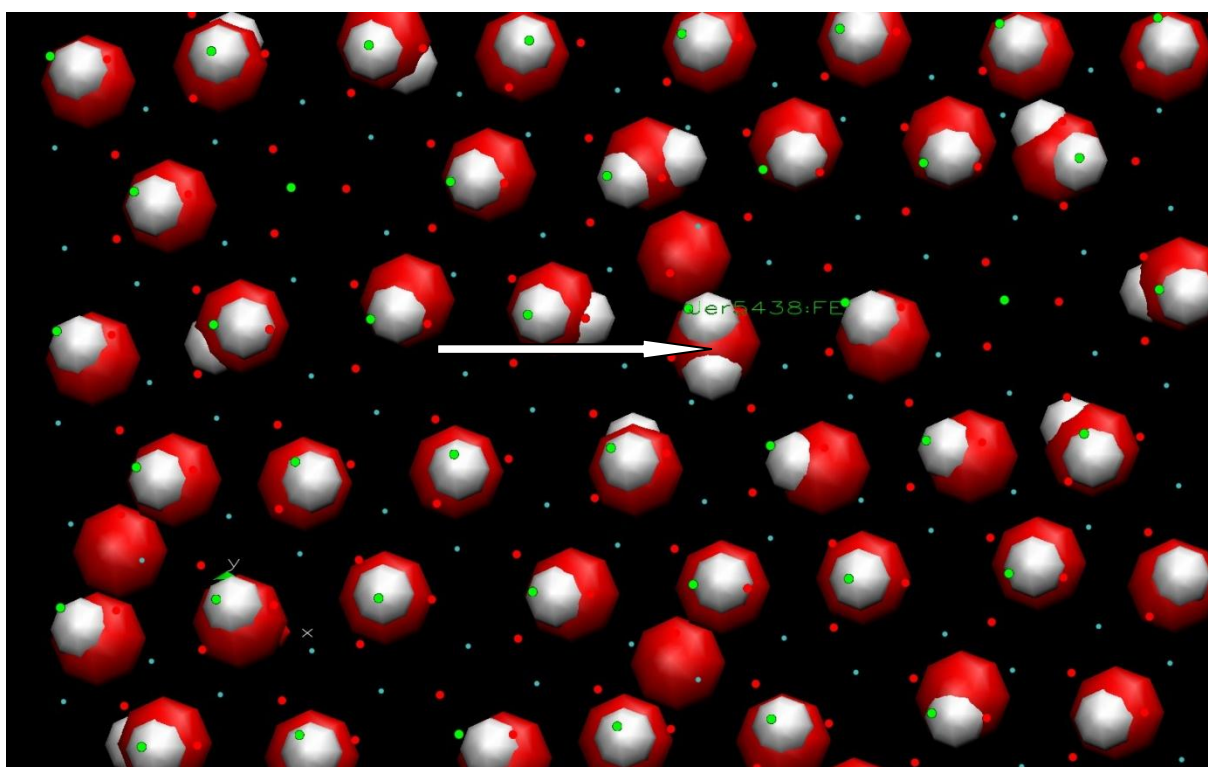


Figur 38. RDF mellom oksygen i vann og oksygen i hematitt.

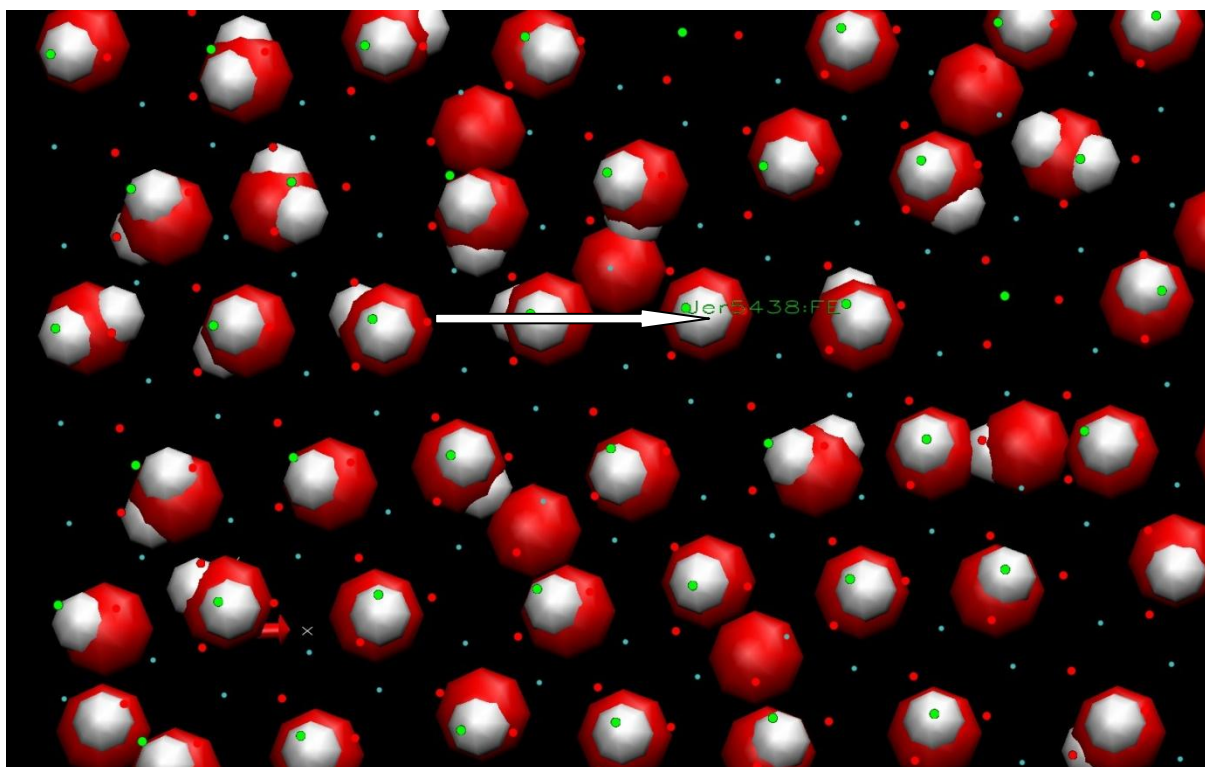
Ved å følge dynamikken til systemet gjort over tid kan en ut i fra grafisk fremstilling i VMD følge oppførselen til et vannmolekyl nær overflaten til hematitt. I figurene 39-42 ser en hvordan et vannmolekyl beveger seg i forhold til et valgt jernatom, samtidig som en også ser hvordan vannmolekylene beveger seg i forhold til hverandre i systemet nær overflaten av hematitt. En ser at hydrogenatomet alltid orientere seg inn mot jernatomet noe som gjør at dette beveger seg minst. Oksygenatomet og det andre hydrogenatomet beveger seg i mye større grad rundt. Dette viser også figur 43 der vi plottet RDF mellom jern og alle oksygenatomene i systemet. Den første toppen indikerer avstanden til både oksygen i hematitt og andre vannoksygenatomer og tilsvarer den første toppen i tetthetsprofilen i figur 33. Den andre, mye bredere toppen ved ca 3.3 til 4Å avstand, indikerer avstanden til hematitt i det andre lag. Da disse ikke har noen klar strukturering mot jern men beveger seg mer, blir toppen veldig bred.



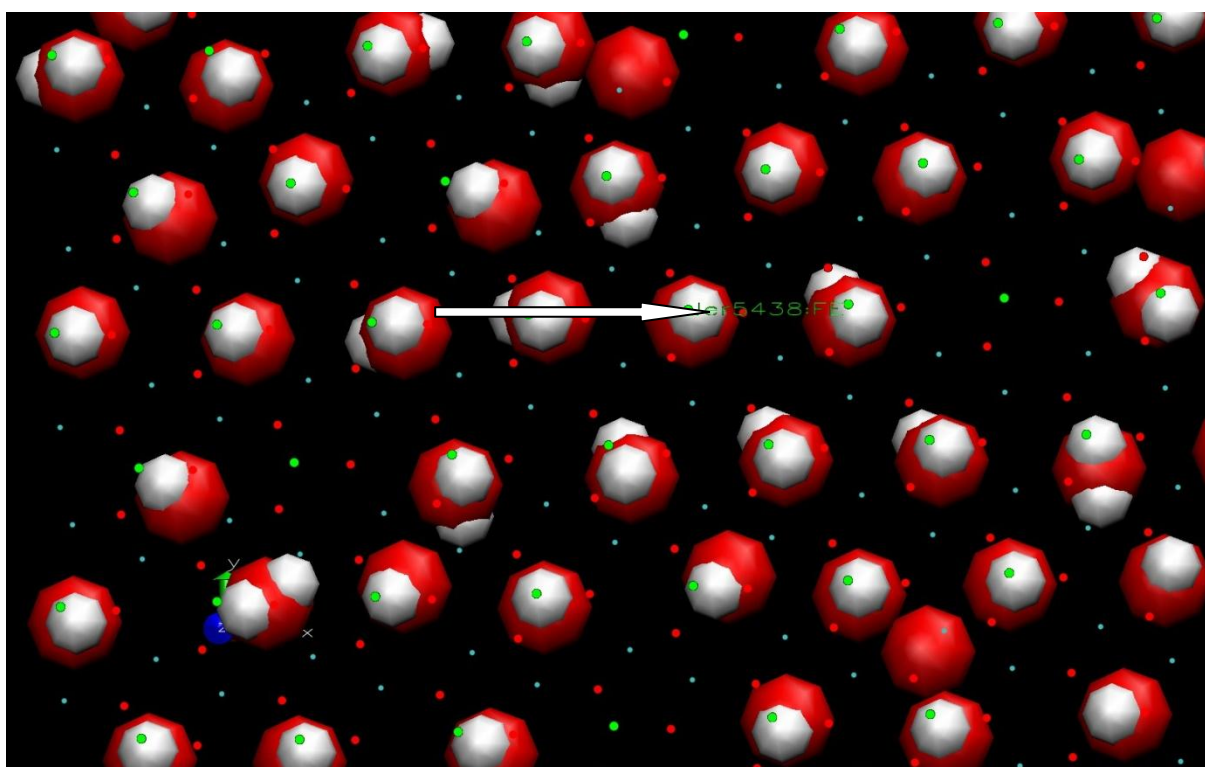
Figur 39. Posisjon til vannmolekyl i forhold til jernatom ved startposisjon.



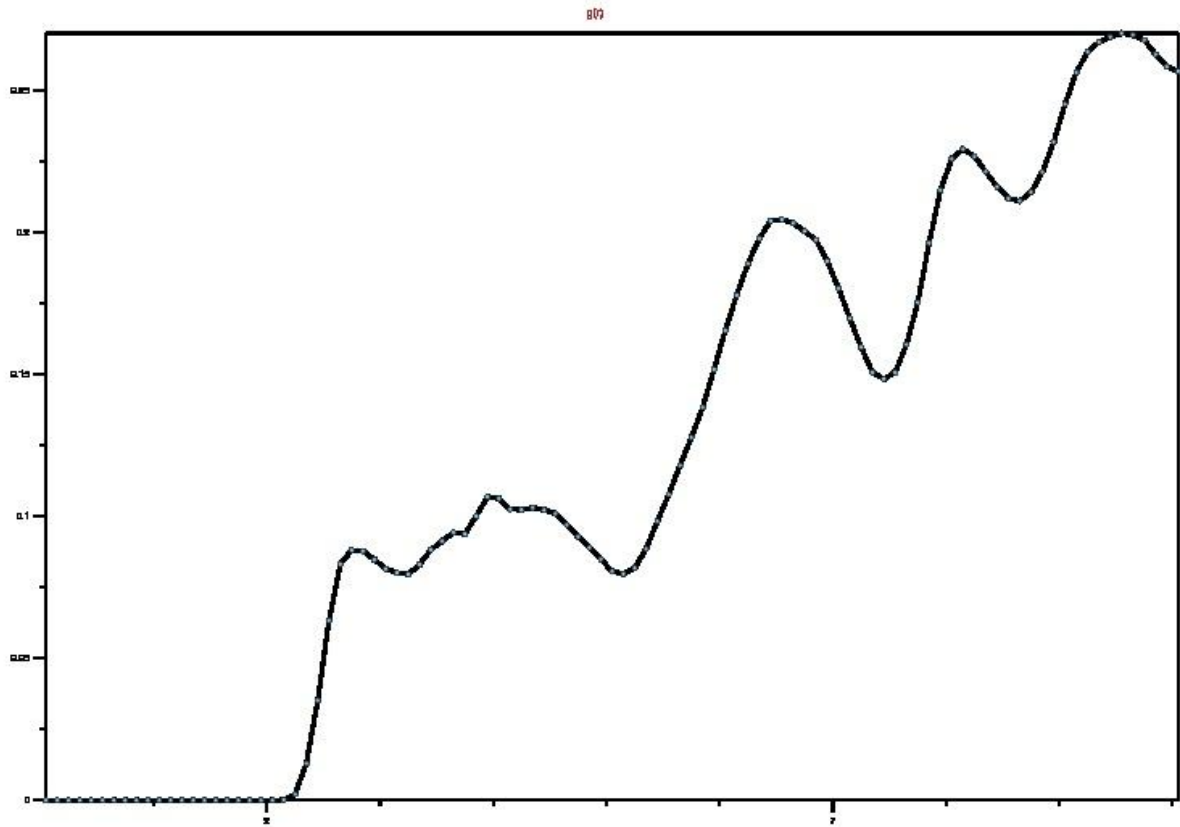
Figur 40. Posisjon til vannmolekyl i forhold til jernatom etter 3 ps.



Figur 41. Posisjon til vannmolekyl i forhold til jernatom etter 6 ps.



Figur 42 Posisjon til vannmolekyl i forhold til jernatom etter 9 ps.



Figur 43. RDF mellom jern og oksygen i systemet.

6.5.4. Beregning av excess energi for systemet.

Det siste en ønsket å undersøke var excess energi for systemet der den ble bestemt ut i fra differansen mellom systemet bestående av hematitt og vann og begge bulksystemene. De potensielle energiene for systemet og begge bulksystemene ble gitt ut i fra simuleringene som ble gjort for systemene i MD43. Beregningene er gjort for 6720 atomer fra hematitt og 3298 vannmolekyler:

$$E_{\text{pot for systemet}} = \underline{-299,5 \text{ kJ/mol}}$$

$$N_{\text{antall for systemet}} = 6720 \text{ atom fra hematitt} + 3298 \text{ vannmolekyl} = \underline{10018}$$

$$U_{\text{kombinert system}} = -299,5 \text{ kJ/mol} \cdot 10018 = \underline{-3,0 \cdot 10^6 \text{ kJ/mol}}$$

$$E_{\text{pot bulk vann pr vannmolekyl}} = \underline{-44,6 \text{ kJ/mol}}$$

$$N_{\text{vann}} = \underline{3298 \text{ molekyler}}$$

$$U_{\text{bulk vann}} = -44,6 \text{ kJ/mol} \cdot 3298 \text{ molekyler} = \underline{-1,471 \cdot 10^5 \text{ kJ/mol}}$$

$$E_{\text{pot bulk hematitt pr hematittatom}} = \underline{-423,3 \text{ kJ/mol}}$$

$$N_{\text{i hematitt}} = \underline{6720 \text{ atomer}}$$

$$U_{\text{bulk hematitt}} = -423,3 \text{ kJ/mol} \cdot 6720 \text{ atomer} = \underline{-2,844 \cdot 10^6 \text{ kJ/mol}}$$

$$\begin{aligned} \Delta U_{\text{excess energi}} &= U_{\text{kombinert system}} - (U_{\text{bulk vann}} + U_{\text{bulk hematitt}}) \\ &= -3,0 \cdot 10^6 \text{ kJ/mol} - (-1,471 \cdot 10^5 \text{ kJ/mol} + (-2,844 \cdot 10^6 \text{ kJ/mol})) \\ &= \underline{-8900 \text{ kJ/mol}} \end{aligned}$$

Videre ønsket en å se på overflateenergien for dette systemet i XY-planet. Overflaten i XY-plan er på følgende:

$$\text{Areal} = 40,350 \times 61,1215 \text{ \AA} = 2,46 \cdot 10^3 \text{ \AA}^2 = \underline{2,46 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2}$$

$$\gamma^E = \frac{\Delta U_{\text{excess energi}}}{2 \cdot A \cdot N_A} = \frac{-8900 \text{ kJ/mol}}{2 \cdot 2,46 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}} = \underline{\underline{-0,300 \text{ J/m}^2}}$$

En ser her at overflateenergien er negativ noe som indikerer at hydrering av hematittoverflaten er god. Sammenligner man resultatet av overflateenergi ved hydrering av vann på en overflate av kalsitt fra artikkel utgitt av Kvamme m.fl [32] der overflateenergien var positiv ser en der at omstruktureringen av vann ikke var så god nær overflaten som i dette tilfellet.

Ser en på total potensiell energi til vann i systemet og sammenligner det med total potensiell energi for vann når vann er i bulkfase vil en ut i fra dette resultatet kunne si noe om hvordan preferansen til vann er.

-Total potensiell energi for vann i bulkfase hentes fra informasjonen som kom i utfilen til det systemet som kun inneholdt vann, som ble kjørt i MD43. Denne energien var funnet til å være:

$$E_{\text{pot bulk vann pr vannmolekyl}} = \underline{\underline{-44,6 \text{ kJ/mol}}}$$

-Total potensiell energi for vann i et system med hematitt ble funnet på følgende måte:

Potensiell energi mellom jern i hematitt og vann ble funnet fra utfilen til systemet som ble kjørt i MD43. Den var på 104,600 kJ/mol pr jernatom. For å finne energien pr vannmolekyl måtte en multiplisere med antall jernatomer og deretter dividere på antall vannmolekyler. Potensiell energi pr vannmolekyl ble da 85,253 kJ/mol.

Potensiell energi pr vannmolekyl gitt mellom oksygen i hematitt og vann ble funnet direkte fra utfilen til å være -86,079 kJ/mol.

Potensiell energi pr vannmolekyl mellom vann og hematitt i systemet ble da:

$$85,253 \text{ kJ/mol} - 86,079 \text{ kJ/mol} = \underline{\underline{-0,826 \text{ kJ/mol}}}$$

Potensiell energi for interaksjoner mellom vannmolekyler i systemet som en fant ut i fra utfilen produsert i MD43 var på -44,69 kJ/mol

-Totalt potensiale for vann pr vannmolekyl i et system som inneholdt hematitt ble da som følger:

$$-44,69 \text{ kJ/mol} - 0,826 \text{ kJ/mol} = \underline{\underline{-45,51 \text{ kJ/mol}}}$$

Sammenligner en så dette resultatet for energi til vann i et system bestående av vann og hematitt (-45,51 kJ/mol) mot et system som kun består av vann i bulk (-44,6 kJ/mol) ser en at en her har en lavere potensiell energi enn når en kun ser på vann alene. Dette betyr at vann inntar en lavere energitilstand på overflaten av hematitt enn det har i bulk vann. En hydrasjon av vannmolekyler har funnet sted på overflaten av hematitt. Dette kan man videre definere som at en har fått en adsorpsjon av vann på hematitt.

Ser en på tetthetsprofilen i figur 33 kan en se at en har to topper i vannfasen inn mot hematittstrukturen. Dette viser en økt tetthet av vannmolekyler i nærheten til hematittstrukturen. En ønsker nå å se på den totale energien for disse to lagene med vann i systemet og avgrensner de til 5Å fra hematitten.

Antall vannmolekyler i dette sjiktet er funnet i VMD til å være på 467 molekyler.

Antall vannmolekyler i hele systemet var på 3298 molekyler.

Antall vannmolekyler som en nå kan regne som bulkmolekyler blir da:

$$3298 - 467 = \underline{2831 \text{ molekyler}}$$

-Total energi for alle vannmolekylene i systemet er funnet til:

Totalt potensiale for vann pr vannmolekyl x antall vannmolekyl

$$= -45,51 \text{ kJ/mol} \cdot 3298 \text{ molekyler} = \underline{-1,5010 \cdot 10^5 \text{ kJ/mol}}$$

-Total energi til vann uforstyrret av hematitt er funnet til:

$E_{\text{pot bulk vann pr vannmolekyl}} \cdot \text{antall vannmolekyler}$

$$= -44,6 \text{ kJ/mol} \cdot 2831 \text{ molekyler} = \underline{-1,2626 \cdot 10^5 \text{ kJ/mol}}$$

-Energi pr vannmolekyl adsorbent på overflaten blir da:

$$\frac{-1,5010 \cdot 10^5 \text{ kJ/mol} - (-1,2626 \cdot 10^5 \text{ kJ/mol})}{467 \text{ H}_2\text{O molekyler}} = \underline{-51,04 \text{ kJ/mol}}$$

Sammenlignet med frigjort energi for associative adsorpsjon i artikkel utgitt av de Leeuw og Cooper, 2007, [25], ser en at dette stemmer ganske bra med de resultatene som er presentert der. I artikkelen er energien oppgitt i avgitt energi (40 til 85 kJ/mol) som gjør at fortegnet er motsatt til resultat presentert i denne oppgaven, men størrelsen er omtrent den samme.

Sammenlignes resultatet med den energien en finner for bulk vann, $-44,6$ kJ/mol, ser en i dette tilfellet at det er en fordel for vannet å adsorbere seg på hematitten.

Omstruktureringen av vann skjer fordi at systemet vil innta en tilstand med lavest mulig fri energi, og det får systemet hvis vann adsorberes på overflaten til hematitt. Siden vann nå er adsorbent på overflaten og dermed begrenset i bevegelsene vil entropi gå ned. Dette bidrar energimessig i ugunstig retning til fri energi, slik at bidraget fra overflateenergien må reduseres ganske mye i potensiell energi for å motvirke tap i entropi for systemet.

7. Diskusjon

For systemet som bestod av den lille hematittkrystallen og vann ser en at en i mitt tilfelle får man et litt høyere kjemisk potensiale i fra den termodynamiske integrasjonen enn det Martin Haynes fikk i sin oppgave i 2009 [29]. Han fikk i sin oppgave $-52,526$ kJ/mol, mens jeg fikk $-52,2$ kJ/mol. Grunnen til at det er forskjell på mine resultater kontra tidligere resultater, er at det kan finnes feilkilder som har oppstått i utvikling av ladningene til atomene i krystallen. Feil i ladningene tar en videre med seg inn i inputfilen som er brukt i simuleringene i MD43. Videre vil det eksistere feil i forhold til de energiene som er beregnet til bruk i den termodynamiske integrasjonen for å finne kjemisk potensiale til vann.

Tilpasningen av kurvene som ble gjort i MatLab er også en feilkilde i denne beregningen. I selve integrasjonen vil det også være feilkilder i det at kurvene ble delt opp i flere funksjoner som skulle integreres i MatLab. For hver eneste beregning gjort i MD43 ved hjelp av datamaskiner på UiB, vil det være en akkumulering av feil gjennom i hele den tiden simuleringene pågår. Til slutt kan man nevne at det vil være feilkilder i valg av algoritme en har brukt til å finne det kjemiske potensialet for vann i systemet, og at en hele tiden kan ha feil i avrundinger som er gjort gjennom beregningene.

For det store systemet så en på tetthetsprofilene til systemet bestående av vann og hematitt. I en artikkel av de Leeuw og Parker, 1998 [34] sier de at det er vist i studier ved hjelp av molekylodynamikk på overflater av MgO vil det være en klar forskjell mellom det monolaget av vann som er adsorbent på overflaten av et mineral og det vannet som befinner seg i bulkfasen. Det nevnes videre at det at en har fått et monolag med vann som har adsorbent på overflaten av et mineral vil gjøre at dette monolaget vil forstyrre strukturen til vann i bulkfasen. Dette ser en ved at en får et område der tettheten av vann mellom den

jevne fordelingen i bulk og på overflaten vil være lav. Samme oppførsel var også nylig testet på calciumcarbonat (Kerisit og Parker, 2004 [35]) og α -kvarts overflater (Du og de Leeuw [36]). De antok da videre at dette vil være generelt i tilfeller for overflater som inneholdt ioner[25]. Ser en da på tetthetsprofilen for systemet ved 278K ser en ved rundt 40Å i Z-retning begynner en å få to merkbare topper i tetthetsprofilen for vann. Dette indikerer en opphopning av vannmolekyler mot hematittoverflaten enn tettheten av vann er i bulkfase. En får da altså samme oppførsel av vann nær overflaten til hematitt i denne oppgaven, slik som det ble påstått i artiklene.

I det tilfellet en ønsket å se på totalt potensiale for vann pr vannmolekyl i et system som inneholdt hematitt (-45,51 kJ/mol), ble dette sammenlignet mot et system som kun består av vann i bulk (-44,6 kJ/mol) Her ser en at en her har en lavere potensiell energi enn når en kun ser på vann alene. Dette betyr at vann inntar en lavere energitilstand på overflaten av hematitt enn det har i bulk vann. En hydrasjon av vannmolekyler har funnet sted på overflaten av hematitt. Dette kan man videre definere som at en har fått en adsorpsjon av vann på hematitt.

Ser en på den totale energien (-51,04 kJ/mol)for de to lagene med vann i systemet, som er avgrenset til 5Å fra hematitten, og sammenligner resultatet med frigjort energi for associative adsorpsjon i artikkel utgitt av de Leeuw og Cooper,2007,[25], ser en at dette stemmer ganske bra med de resultatene som er presentert der (40-85 kJ/mol). I artikkelen er energien oppgitt i avgitt energi som gjør at fortegnet er motsatt til resultat presentert i denne oppgaven, men størrelsesordenen er den samme.

Feilkilder som her er viktig å nevne er feilkilder i ladningene som er benyttet i simuleringene, usikkerhet i de verdiene som er brukt for å finne totalt potensiale for vann pr vannmolekyl. Akkumulering av feil i maskinberegningen for de beregningene som er gjort er også viktig, samt at datamaskinene som er brukt til simuleringene og beregningene er også en kilde til feil.

8. Konklusjoner

8.1 System med liten krystall og vann.

Et system bestående av en hematittkrystall og vann ble utviklet med utgangspunkt i enhetscellen til hematitt. En måtte finne ladningene til atomene i krystallen på nytt da årsaken til dette var at ladningene fra tidligere utgivelser sprikte for mye og var veldig usymmetrisk. Ladningene ble funnet for en symmetrisk hematittkrystall, som var klippet til, ved hjelp av det kvantekjemisk programmet Jaguar. Dette programmet er godt egnet for transisjonsmetall. De nye ladningene var symmetriske og ellers fornuftige til bruk for videre simulering. Det ble påvist videre ved å bruke av disse i bulk hematittsystem. Ved å bruke den formelle ladningen til atomene i hematitt ble strukturen ødelagt, selv når en brukte et tidssteg på $1 \cdot 10^{-16}$ s. Anvendelse av nye ladninger tillot oss å slippe jern fritt og at vi derfor kunne komme et steg nærmere det virkelige systemet.

Simuleringene gikk greit når en fikk startet disse i det molekylodynamiske programmet MD43. Man fikk her gode data slik at en kunne se på struktur i vann omkring hematitten og utføre en termodynamisk integrasjon. Oksygenatomene i vann hadde en affinitet mot jernatomene i hematittkrystallen, og en kunne ut i fra disse RDF konkludere med at vann omstrukturerte seg betydelig rundt hematittstrukturen. De nye ladningene ga oss et kjemisk potensiale som var litt lavere enn det Martin Haynes fant i sin oppgave i 2009[29]. Etter at en hadde beregnet kjemiske potensialet til vann i hematittsystem og i vannklusteret konkluderte vi med at det blir en termodynamisk fordel for vann å adsorbere seg på overflaten av hematitt. Dette viser at det finnes en drivende kraft som gjør at en kan få utfelling av vann på røroverflater tidligere enn ved duggpunktstemperatur.

8.2 System med stor krystall og vann.

Ved utvikling av systemet som bestod av den store hematittkrystallen og vann, brukte man enhetscellen for den lille hematitten i CrystalMaker, et program som viste seg å virke utmerket til dette formålet. De samme ladningene som var funnet for den lille krystallen fungerte utmerket for den store krystallen.

Ved å se på tetthetsprofilene i det store systemet kunne man tydelig se at tettheten av vannmolekyler i nærheten av overflaten til hematitten økte dramatisk i forhold til dens bulkverdi. Dette skjedde for to lag med vann, noe som indikerte at en hadde fått adsorpsjon av vann på overflaten av hematitt med tilsvarende omstrukturering.

Både ut i fra plott med parkorrelasjoner mellom hydrogen i vann og oksygen i hematitt, så vi at hydrogenatomene lå over jernatomene i krystallen. Hydrogenatomet visste seg å innta samme krystallinske posisjoner som gjør at det blir symmetri i forhold til oksygen og jern i hematitten. Dette er den beste strukturen i forhold til den elektrostatiske energien for systemet. Ut i fra grafisk fremstilling gjort i VMD, kunne en også konkludere med at hydrogenatomet i vannmolekylet adsorbent på hematitten bevege seg minst mens resten av vannmolekylet opprettholdte mer bevegelsesfrihet og bidro til entropi.

Til slutt beregnet vi energien for vann i nærheten av hematitt. Man fikk som resultat at vann har en preferanse mot overflaten av hematitt da systemet inntar en mye lavere energetisk tilstand som er mer gunstig enn hvis vann hadde vært alene som bulk. Resultatet ble sammenlignet med det som var tidligere publisert og resultatene stemte overens.

9. Forslag til videre arbeid

- Tilføre CO₂ og/eller CH₄ til vann i systemet og se hvordan preferansen til disse molekylene er. Vil de gå mot overflaten til hematitt eller vil de heller foretrekke bulkvann. Bruke particle insertion method til å beregne kjemisk potensiale til alle komponentene i systemet både ved overflate og i bulk.
- Se på hva som skjer hvis en slipper løs oksygen i stedet for jern
- Sjekk om en klarer å slippe løs både jern og oksygen der en prøver å unngå å få en krystall som går i oppløsning, ved å bytte ut Coloumb-potensial med core-shell potensiale
- Lage til en krystall der overflaten består av oksygenatomer ytterst. Kan bruke de samme ladningene og se hvordan vannmolekylene orienterer seg på hematitten i dette tilfellet.

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. -.

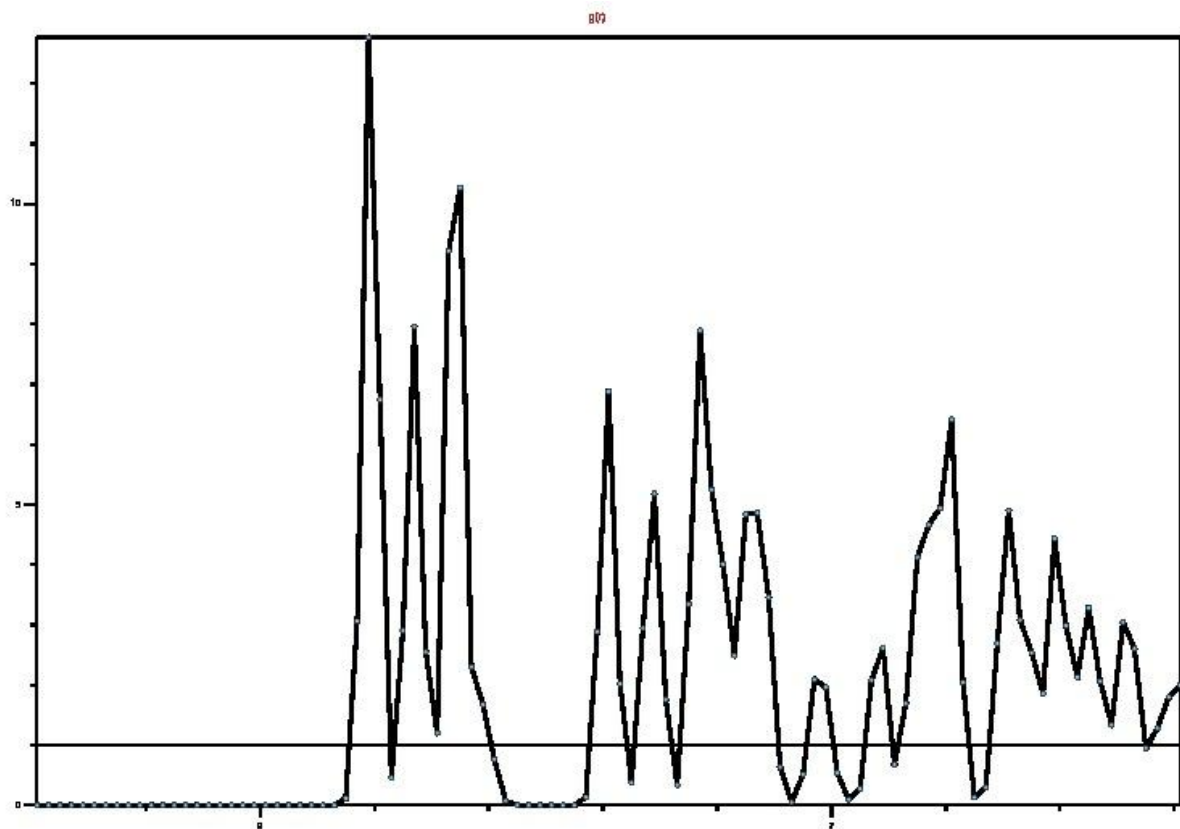
22. Tunega, D., M.H. Gerzabek, and H. Lischka, *Ab initio molecular dynamics study of a monomolecular water layer on octahedral and tetrahedral kaolinite surfaces*. Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(19): p. 5930-5936.
23. Duckworth, O.W. and S.T. Martin, *Dissolution rates and pit morphologies 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.
29. Martin Haynes: Master i prosessteknologi: Vannutfelling på rustoverflater i gassrør, 2009.
30. I.Langmuir, J. Chem. Soc. 40, 1361 (1918).
31. S.Brunauer, P.H.Emmet and E.Teller, J.Am.Chem. Soc. 60, 309 (1938).
32. Modelling excess surface energy in dry and wetted calcite systems.
33. Understanding Molecular Simulation, Daan Frenkel & Berend Smit.
34. de Leeuw and Parker, Molecular-dynamics simulation of MgO surfaces in liquid water using a shell-model potential for water, Pages: 13901-13908 (NOV 15 1998).
35. Kerisit and Parker, Computer modeling of the free energy of adsorption at the mineral - aqueous interface, Pages: A127-A127 (2004).
36. Du and de Leeuw, Molecular dynamics simulations of hydration, dissolution and nucleation processes at the alpha-quartz (0001) surface in liquid water, Pages: 2623-2634 (2006).

-
- ⁱ http://www.gassco.no/wps/wcm/connect/535756804aa81b48a3ddbbb2cce17733/gass_og_sikkerhet_nordro_galand.pdf?MOD=AJPERES&CACHEID=535756804aa81b48a3ddbbb2cce17733
- 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.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>
- ^{xiii} <http://www.gassco.no/wps/wcm/connect/Gassco-NO/gassco/home/norsk-gass/Verdikjede>
- ^{xiv} <http://www.crystalmaker.com/>
- ^{xv} <http://www.schrodinger.com/products/14/7/>
- ^{xvi} <http://www.schrodinger.com/products/14/12/>
- ^{xvii} <http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>
- ^{xviii} A.P.Lyubartsev, A.Laaksonen, *MDynaMix - A scalable portable parallel MD simulation package for arbitrary molecular mixtures*" Computer Physics Communications, **128**, 565-589 (2000).
- ^{xix} <http://gabedit.sourceforge.net/>
- ^{xx} <http://www.msg.ameslab.gov/games3/>
- ^{xxi} <http://www.gaussian.com/>
- ^{xxii} <http://www.teokem.lu.se/molcas/>
- ^{xxiii} <http://www.molpro.net/>
- ^{xxiv} <http://www.mpgc.org/>
- ^{xxv} <http://openmopac.net/>
- ^{xxvi} <http://classic.chem.msu.su/gran/games3/index.html>
- ^{xxvii} <http://www.q-chem.com/>

APPENDIX.

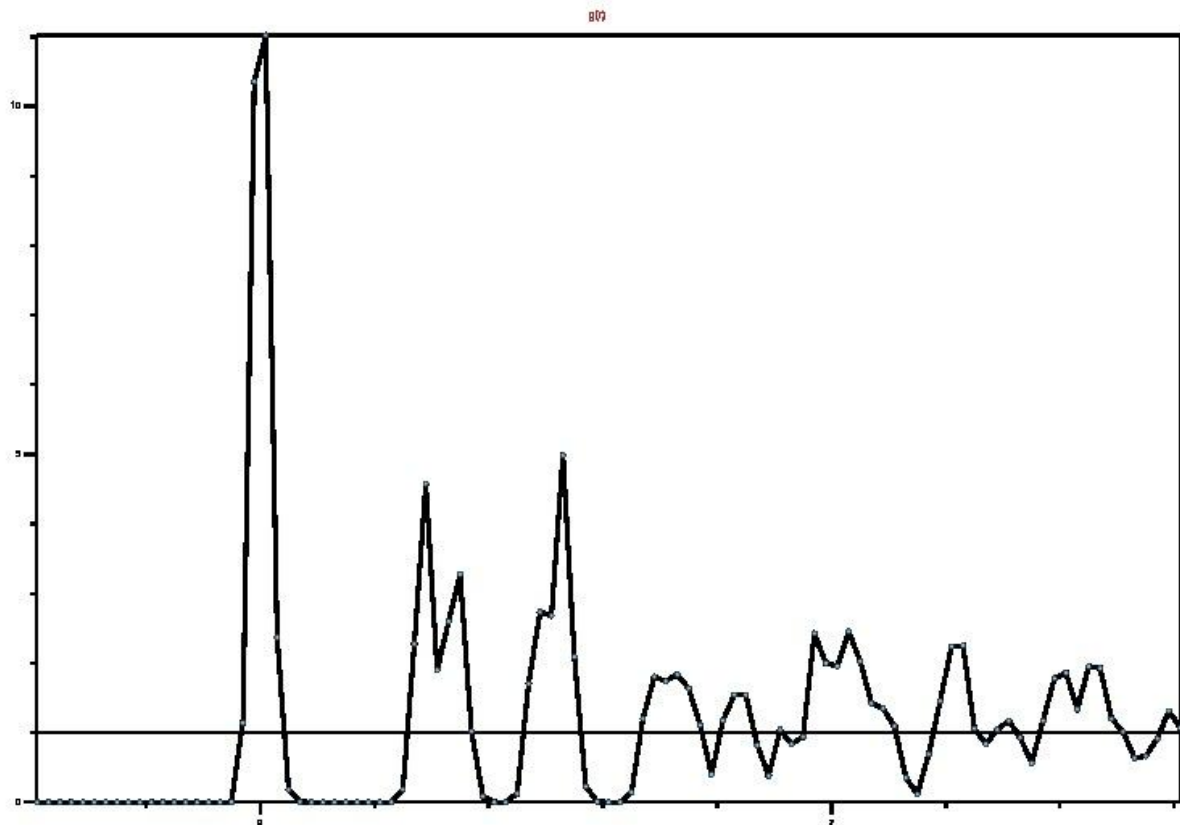
Utvalgte RDF for system med hematitt og vann.

Videre ser en nå på RDF for noen av parkorrelasjonene i det store systemet. Hvis en ser først på om jern i hematitten omstruktureres i et system med vann og hematitt. I figur 34 ser en at RDF for jern-jern inntar en funksjon som er normal å finne i en krystall. En ser at en har en periodisk fordeling av andre jernatomer i krystallen.



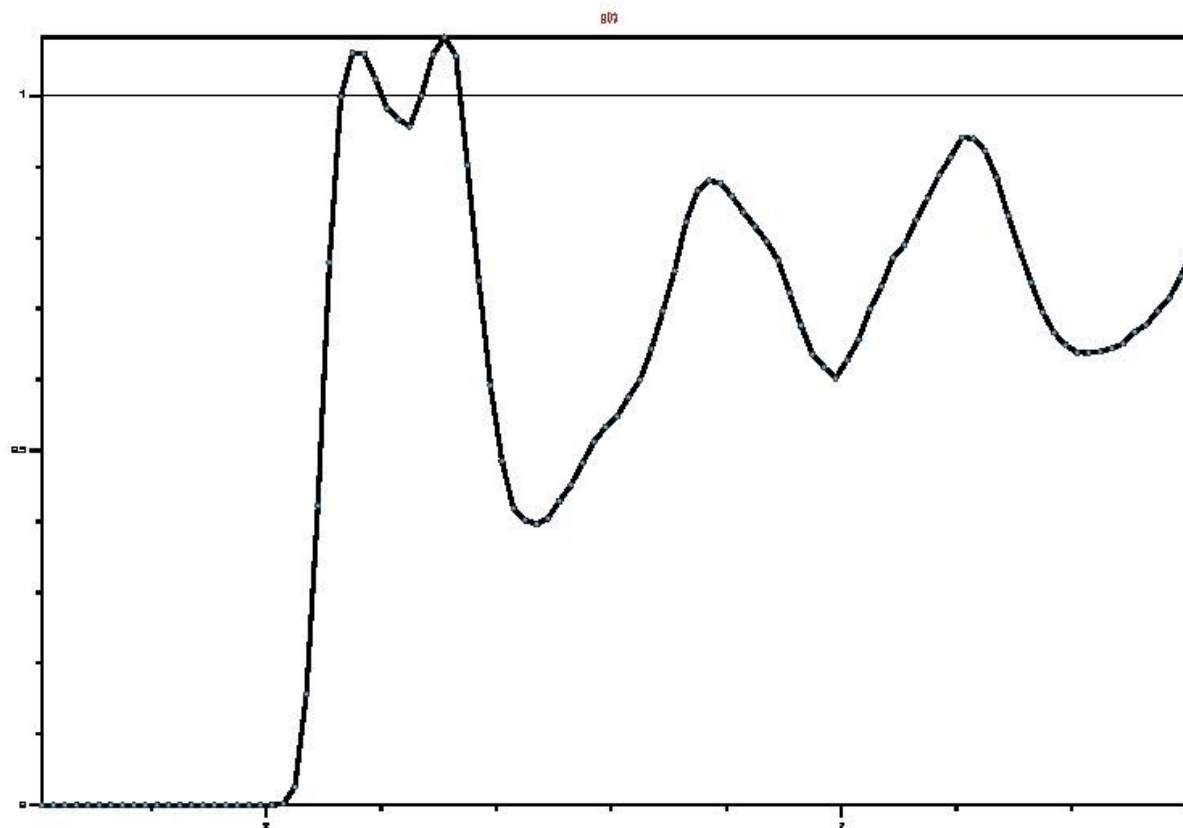
Figur Feil! Bare hoveddokumentet.. RDF for jern-jern interaksjoner i hematitt.

I figur 35, som viser parkorrelasjonen mellom jern i hematiten og oksygen i hematitten, ser en at en har en topp rundt 2Å. Dette indikerer at sannsynligheten for å finne oksygenatomer i denne avstanden fra jernatomet er høy. En finner en ny topp mellom 3Å og 4Å som indikerer lag to rundt jernatomet og et lag med oksygenatomer ved ca 4,5Å fra jernatomet.



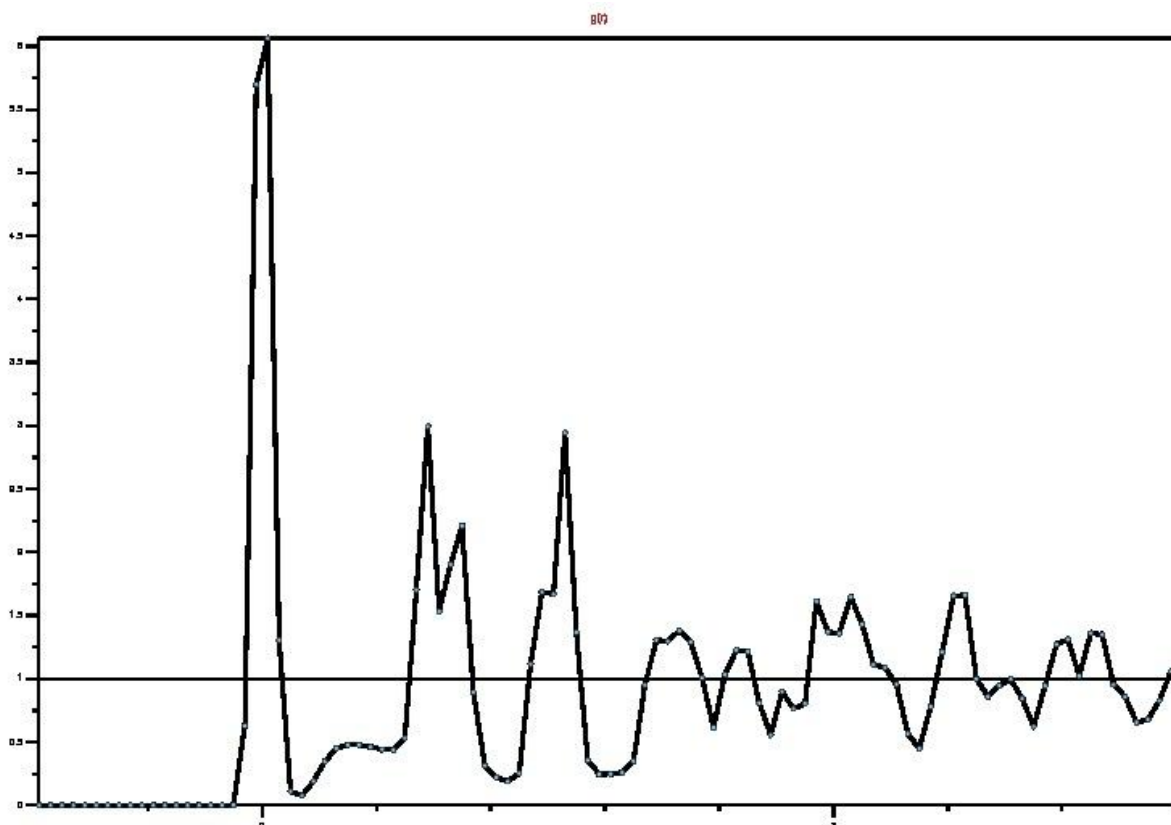
Figur Feil! Bare hoveddokumentet.. RDF for jern i hematitt og oksygen i hematitt.

I figur 36 ser en på parkorrelasjonen mellom jern i hematitt og oksygen i vann. Her ser en at en har en sannsynlighet for å finne oksygenatomer i en avstand på litt i underkant av 3Å og litt i overkant av 3Å fra jernatomet.



Figur Feil! Bare hoveddokumentet.. RDF for jern i hematitt og oksygen i vann.

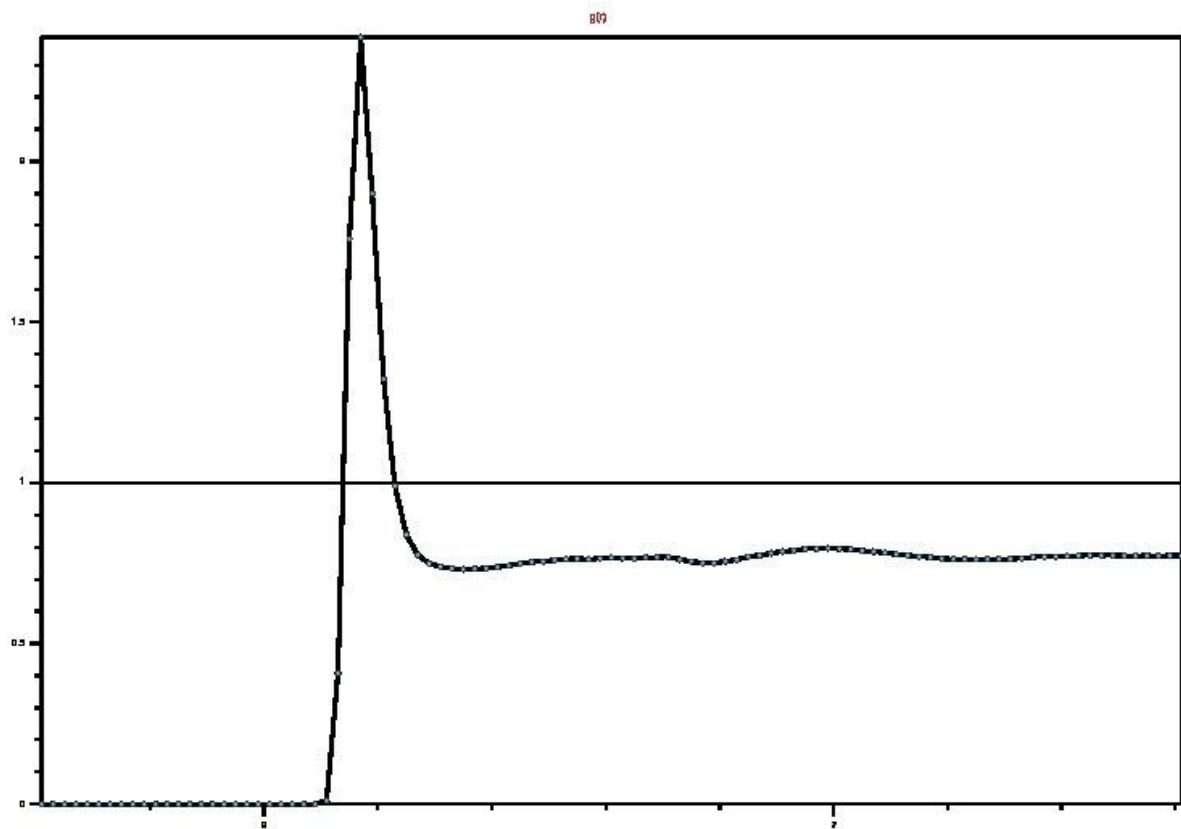
I figur 37 tar en og ser på hvordan fordelingen av oksygen fra hele systemet er rundt jernatomet i hematitten. Man finner igjen den markerte toppen ved ca 2Å som viser bidraget av oksygenatomer rundt jernatomet fra plottet i figur 35 som viste jern i hematiten og oksygen i hematitten. Det samme gjelder for toppene i en avstand mellom ca 3Å og 4Å, og ved ca 4,5Å. Den svake toppen ved ca 2,8Å er det bidraget som kommer fra fordelingen av oksygen i vann rundt jernatomet, vist i figur 36.



Figur Feil! Bare hoveddokumentet.. RDF for oksygen fra hele systemet rundt jernatomet i hematitt.

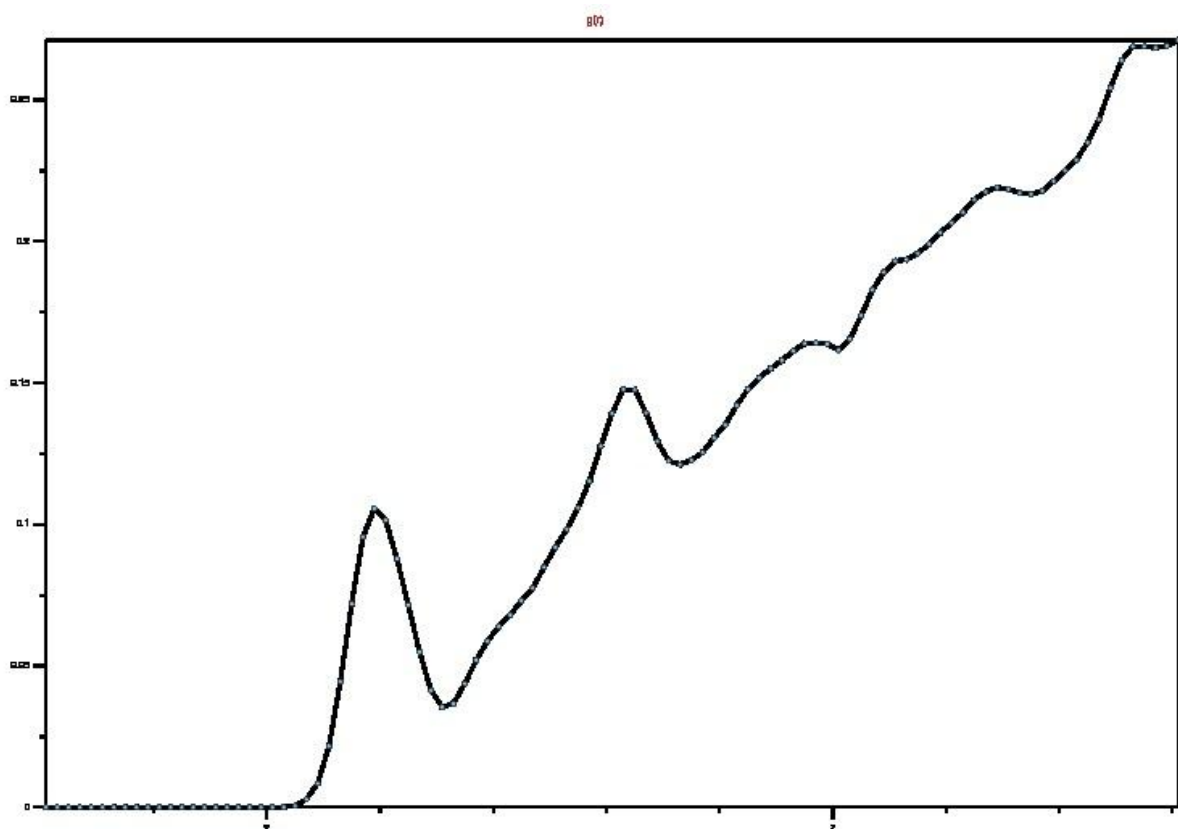
Totalt sett for dette systemet ser en at oksygen fra vann ikke forandrer mye på fordelingen av oksygen rundt jern fra resten av systemet. Man kan se at bidraget fra oksygen i vann ligger rundt 2,8Å som også ble vist i figur 36.

Ser en videre på fordelingen av oksygenatomer i systemet kan man først se på fordelingen av oksygen i vann sin bulkfase mot oksygen i vann generelt. Se figur 38. Her ser man en markert topp i underkant av 3Å. Dette er som forventet ut i fra at man har en fordeling av andre oksygenatomer i vann fasen rundt et oksygenatom i bulkfasen.



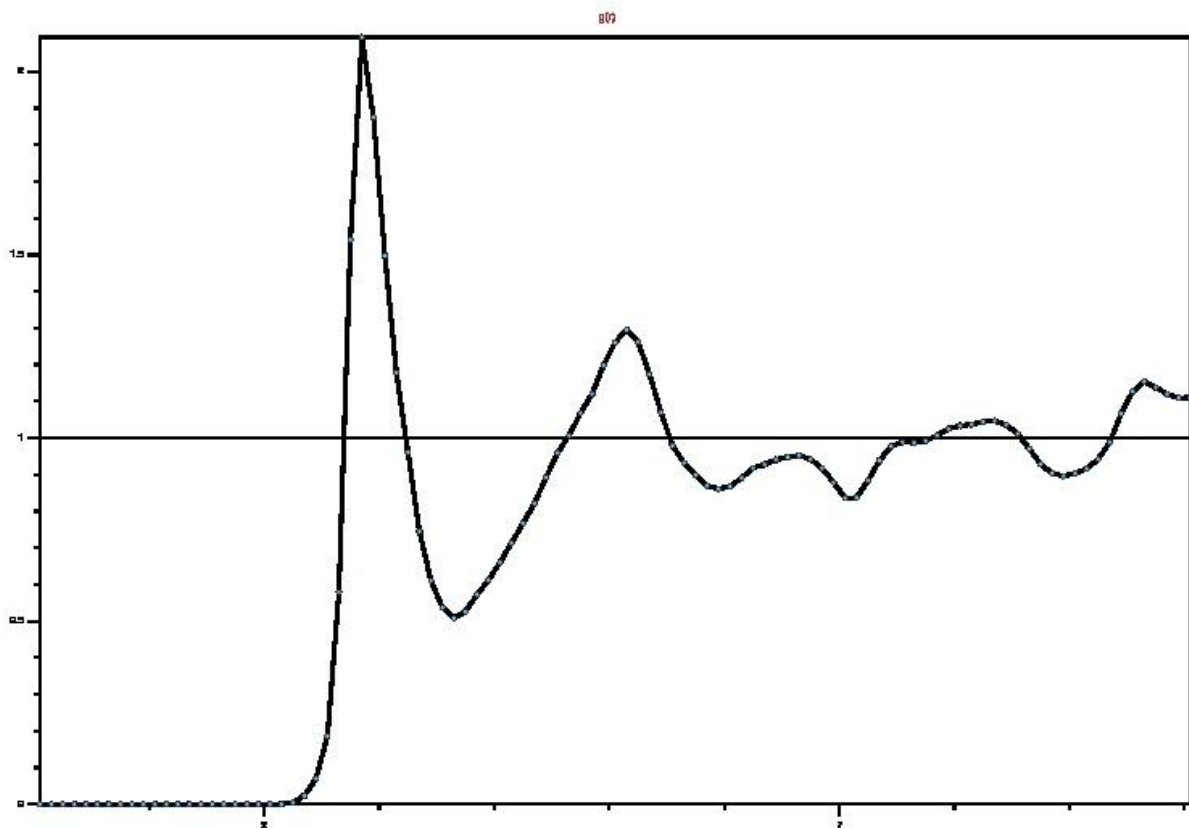
Figur Feil! Bare hoveddokumentet.. RDF for oksygen i vann sin bulkfase mot oksygen i vann generelt.

Ser en på fordelingen av oksygenatomer som kommer fra hemititten og hvordan disse fordeler seg rundt et oksygenatom fra vannfasen ser en at en har en topp rundt i underkant av 3Å også her. Den neste toppen kommer ved ca 5Å og indikerer da det neste laget av oksygen i hematittstrukturen. Se figur 39.



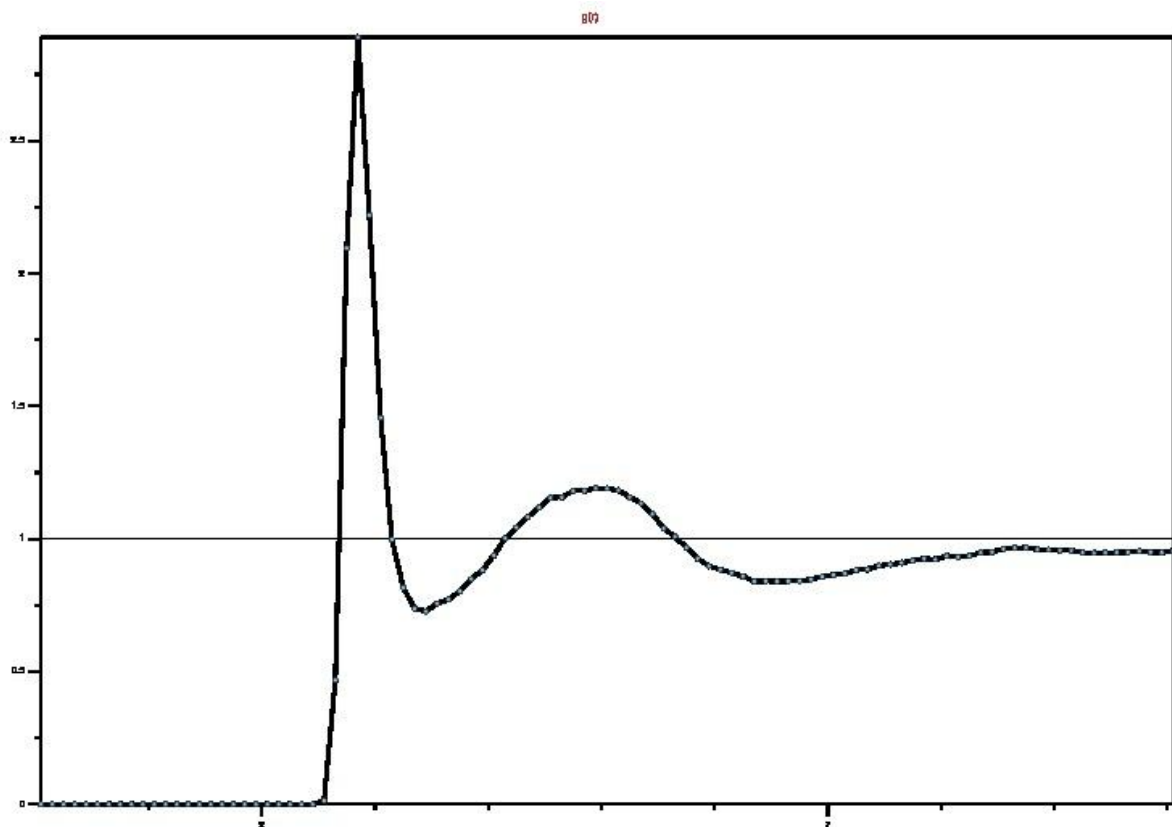
Figur Feil! Bare hoveddokumentet.. RDF for oksygenatomer fra hemititten og oksygenatom fra vannfasen.

I det neste tilfellet ser man på oksygenatomer i en overflate som er begrenset til 3,3Å i vannfasen fra det første laget av oksygen i hematitten. I figur 40 ser man først på oksygen i overflaten mot andre oksygenatomer i systemet. Oksygenatomer ved en avstand i underkant av 3Å markerer den første toppen mens oksygenatomer ved en avstand på ca 5Å indikerer den andre toppen.

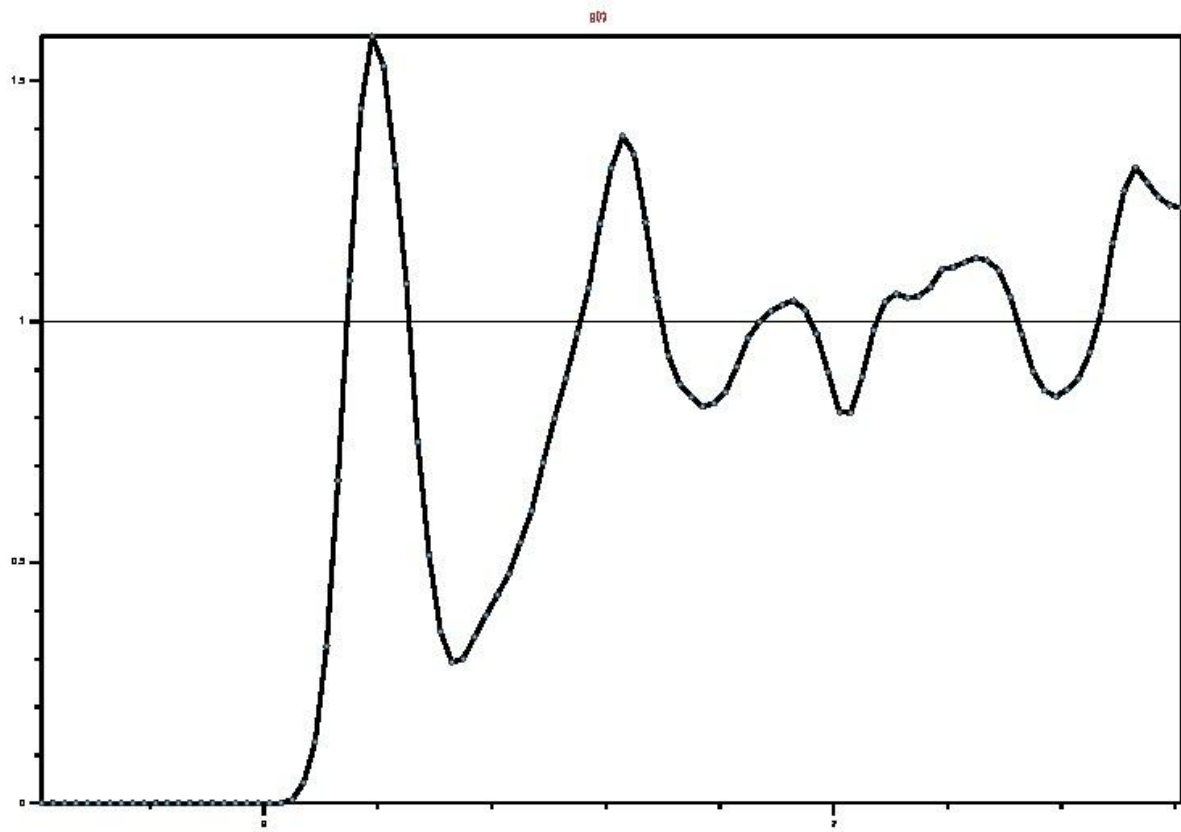


Figur Feil! Bare hoveddokumentet.. RDF for oksygen i overflaten mot andre oksygenatomer i systemet.

Oksygenatomer som indikerer den første toppen i figur 40 kan tenkes å vise at denne fordelingen stammer mest fra den fordelingen som overflateoksygen vil ha i forhold til oksygenatomer i vannfasen, se figur 41. Fordelingen rundt den første toppen som stammer fra overflateoksygen sin fordeling rundt oksygenatomer i hematitten er vist i figur 42.



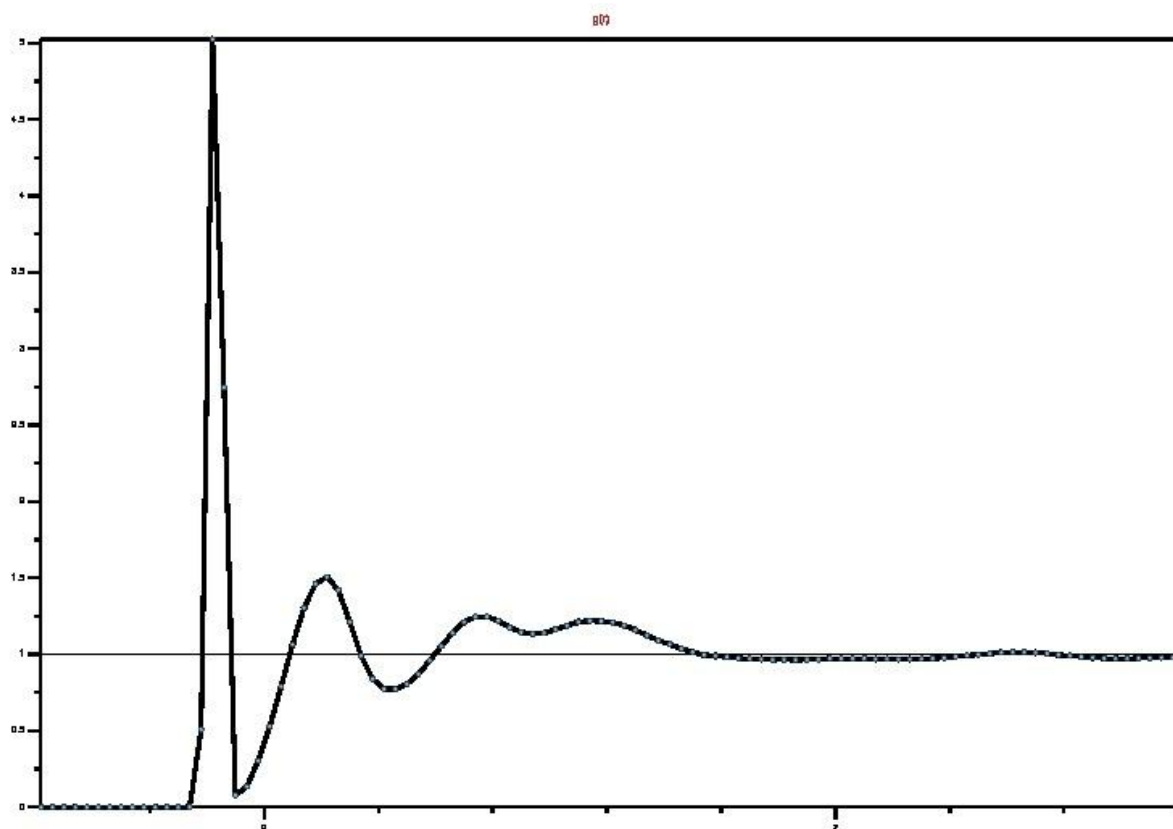
Figur Feil! Bare hoveddokumentet.. RDF for overflateoksygen i forhold til oksygenatomer i vannfasen.



Figur Feil! Bare hoveddokumentet.. RDF for overflateoksygen rundt oksygenatomer i hematitten.

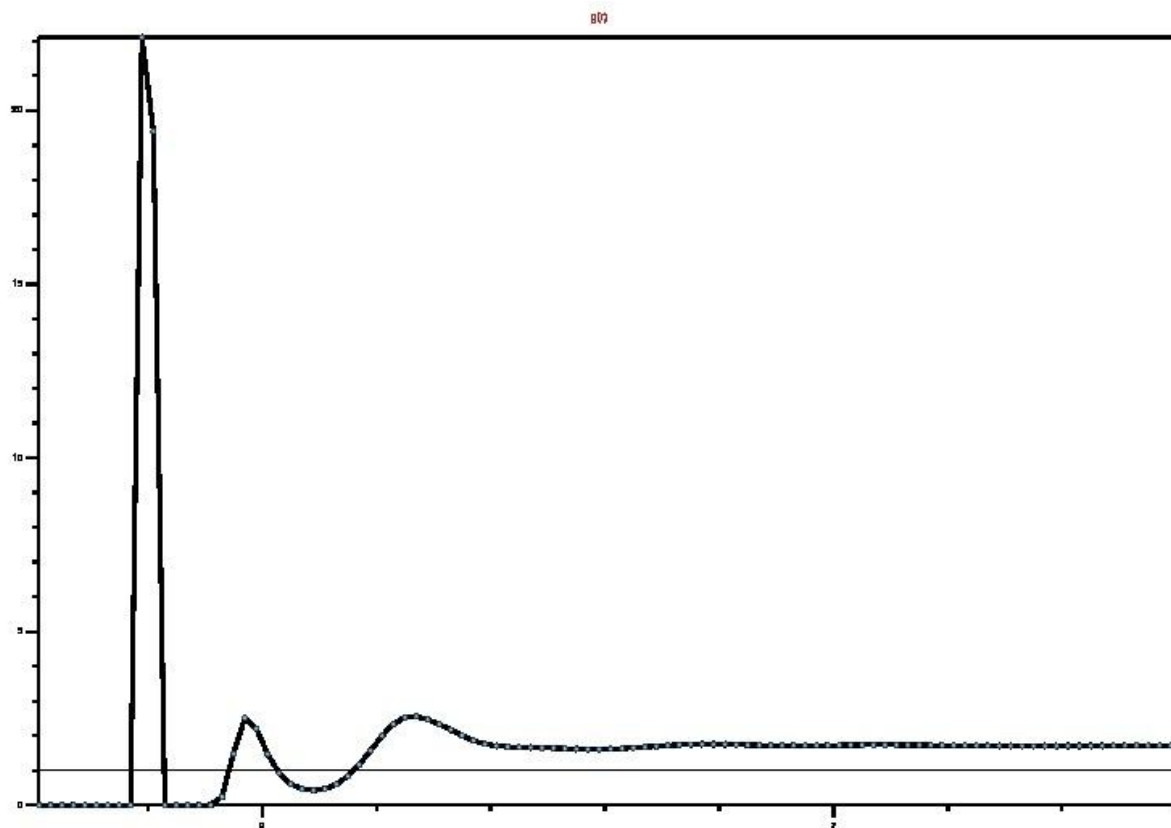
Første lag indikerer at en har en god struktur i systemet og at en har en hydrasjon på overflaten av hematitt. Den er til en viss grad kraftig da vann strukturerer seg godt inn mot krystallstrukturen.

Ser en videre på RDF for hydrogenatomer i systemet kan en begynne med å se på hvordan fordelingen hydrogen er rundt hydrogenatomer i bulkfasen til vann. Se figur 43. Den første toppen som vises her ved en avstand på ca 1,5Å er andre hydrogenatomer internt i vannmolekylet det tilhører. Toppene som en finner videre i plottet viser en normal fordeling av hydrogen i vann rundt et hydrogenatom i bulk.



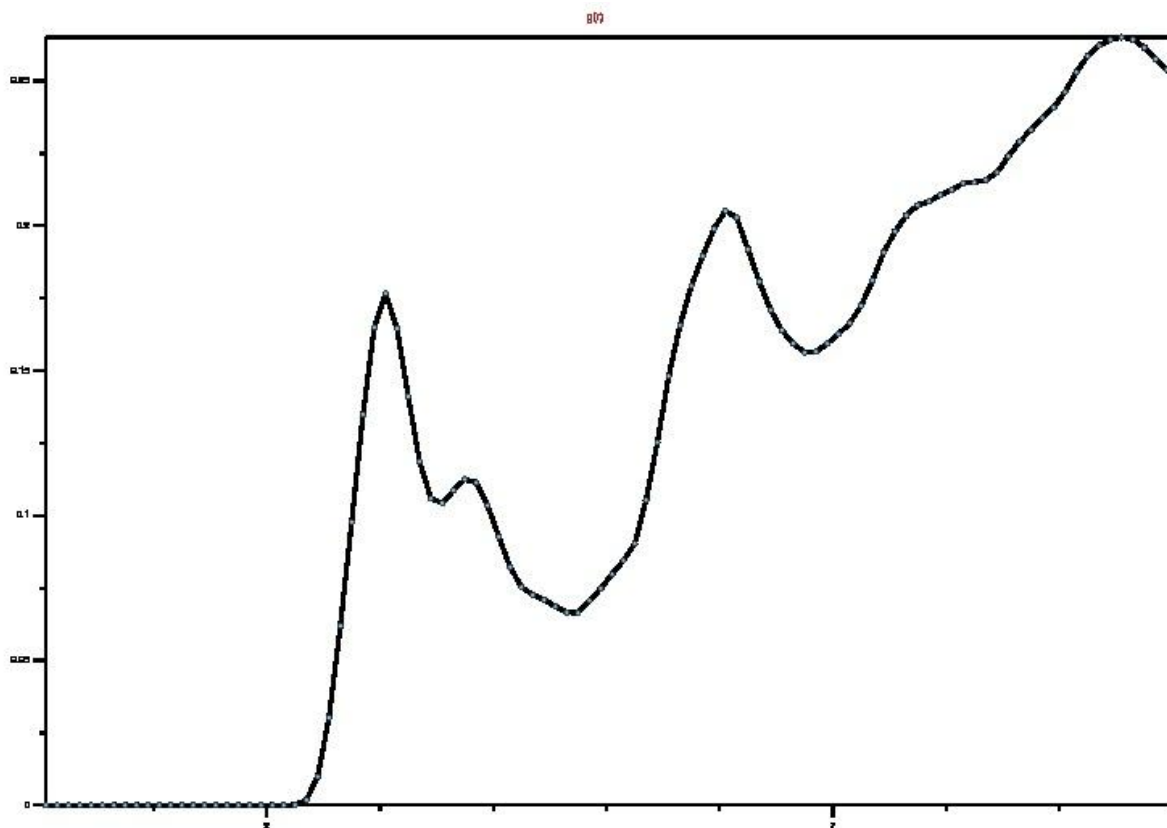
Figur Feil! Bare hoveddokumentet.. RDF for hydrogen rundt hydrogenatomer i bulkfasen til vann.

I figur 44 ser en på fordelingen av oksygen som foreligger som bulkatomer i vann mot hydrogen i vannfasen. Denne viser mye det samme som for hydrogen i bulk. Den første toppen indikerer hydrogen rundt oksygenet innen samme molekyl og fordelingen ellers opptrer som normalt.



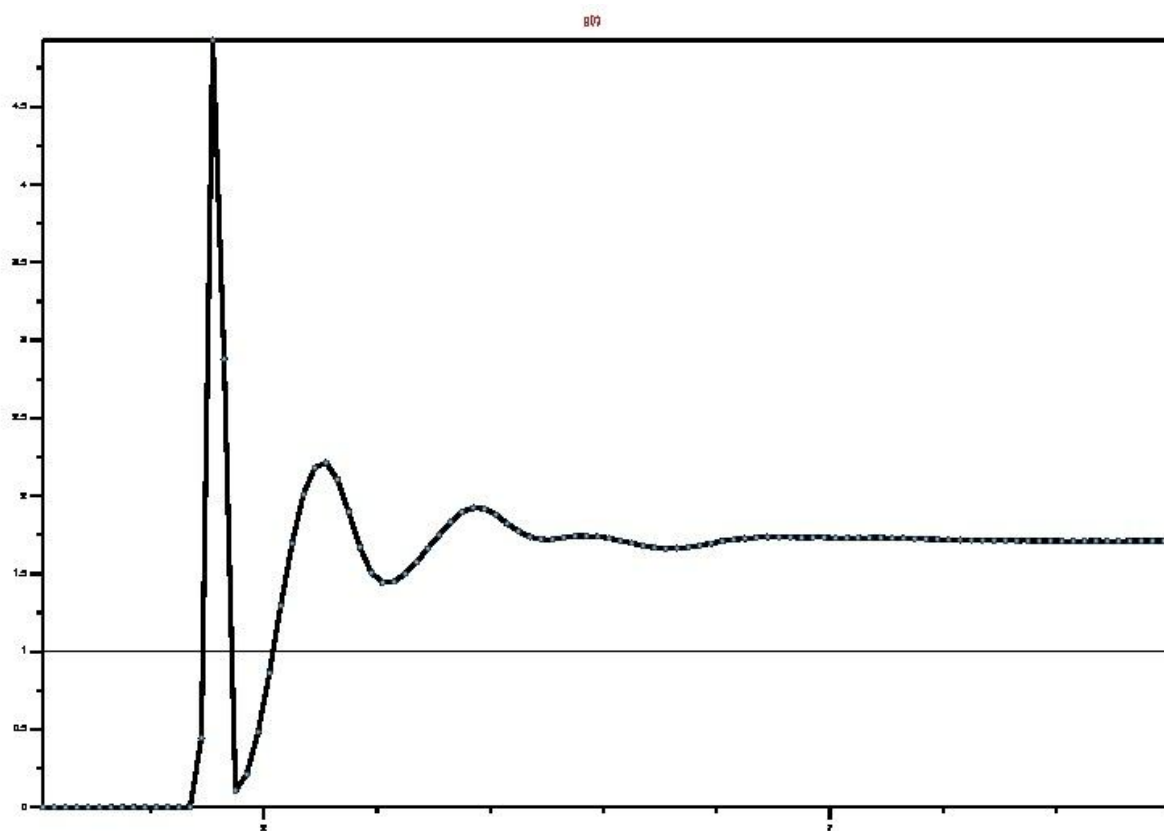
Figur Feil! Bare hoveddokumentet.. RDF for oksygen som foreligger som bulkatomer i vann mot hydrogen i vannfasen.

I tilfellet der en ser på fordelingen av hydrogen i vann mot jern i hematitten ser en en topp på ca 3Å. Denne indikerer en strukturering av hydrogen mot overflaten som ligger ved denne avstanden. Se figur 45.



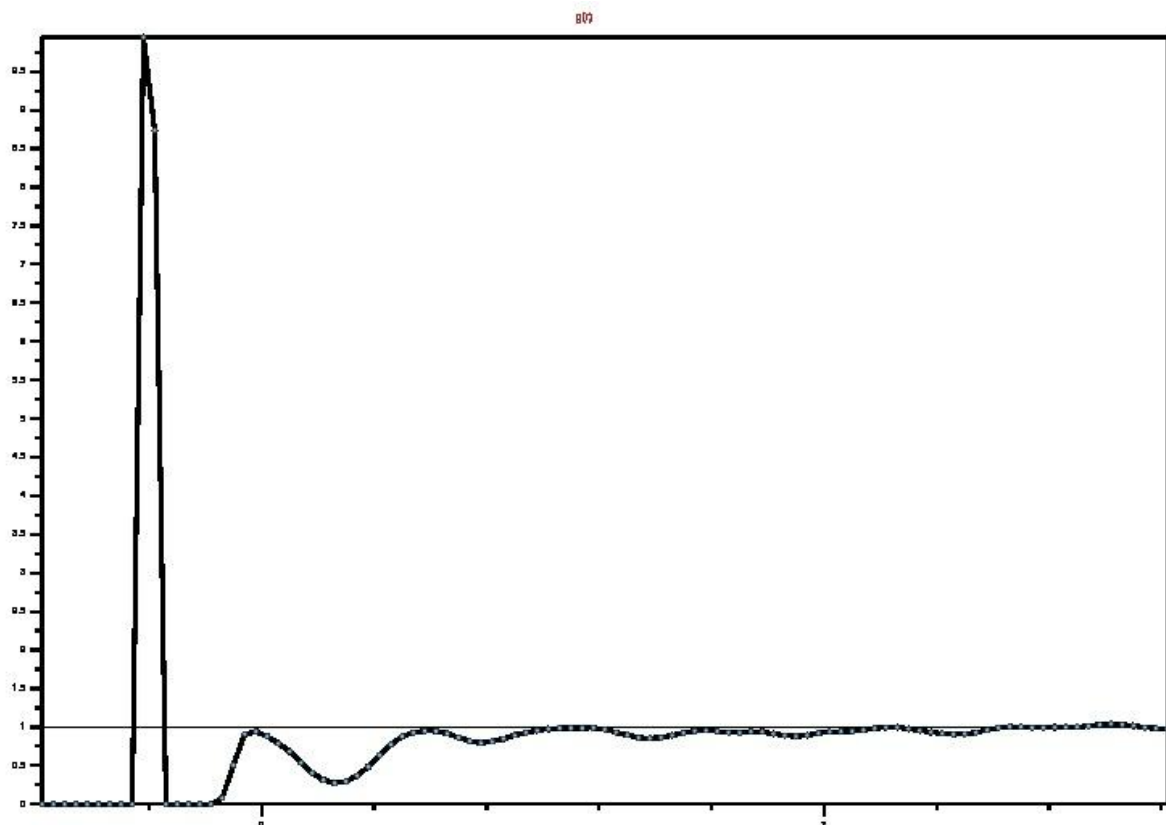
Figur Feil! Bare hoveddokumentet.. RDF for hydrogen i vann mot jern i hematitt.

Hvis en tenker seg at en vil se på hva som skjer med omstruktureringen av hydrogen nær overflaten av hematitt kan man se på fordelingen innen et begrenset område i grenseflaten mellom vann og hematitt. I figur 46 ser en på RDF av hydrogen i vann innenfor en distanse på 4Å fra jern i overflaten på hematitt mot hydrogen i vann generelt. Her ser man en kraftig topp ved ca 1,5Å og en ny topp ved ca 2,5Å. Disse indikerer at hydrogen fra vann blir strukturert inn mot overflaten av hematitt.



Figur Feil! Bare hoveddokumentet.. RDF av hydrogen i vann innenfor en distanse på 4Å fra jern i overflaten på hematitt mot hydrogen i vann generelt.

I figur 47 ser en på RDF av hydrogen i vann innenfor en distanse på 4Å fra jern i overflaten på hematitt mot alle oksygenatomene i systemet. Plottet i figuren viser stor sannsynlighet for hydrogen i en vstand på 1Å fra oksygenatomet, noe som igjen indikerer at en har med et oksygen og et hydrogen innen samme molekylet å gjøre.



Figur Feil! Bare hoveddokumentet.. RDF av hydrogen i vann innenfor en distanse på 4Å fra jern i overflaten på hematitt mot alle oksygenatomene i systemet.