

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



Πτυχιακή εργασία

ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΤΑΣΗΣ ΚΑΙ
ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΣΕ
ΝΕΦΟΣΤΑΓΟΝΙΔΙΑ ΜΕΣΩ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΩΝ
ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

ΦΛΩΡΑ ΒΟΡΚΑ

Λεμεσός 2016

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Πτυχιακή εργασία

ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΤΑΣΗΣ ΚΑΙ
ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΣΕ
ΝΕΦΟΣΡΑΓΟΝΙΔΙΑ ΜΕΣΩ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΩΝ
ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Φλώρα Βορκά

Σύμβουλος καθηγητής
Δρ. Ευάγγελος Δασκαλάκης

Λεμεσός 2016

Πνευματικά δικαιώματα

Copyright © Φλώρα Βορκά, 2016

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Η έγκριση της πτυχιακής εργασίας από το Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του Τεχνολογικού Πανεπιστημίου Κύπρου δεν υποδηλώνει απαραίτητως και αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα εκ μέρους του Τμήματος.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο ερευνητικό εργαστήριο Υπολογιστικής Χημείας του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος, του Τεχνολογικού Πανεπιστημίου Κύπρου. Πριν την παρουσίαση των αποτελεσμάτων, αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω ορισμένους από τους ανθρώπους που έχω γνωρίσει και συνεργάστηκα μαζί τους αυτόν τον χρόνο οι οποίοι συνέλαβαν με τον δικό τους τρόπο στην διεκπεραίωση της εργασίας αυτής.

Με την ολοκλήρωση της πτυχιακής μου εργασίας λοιπόν, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέπων καθηγητή μου Δρ. Ευάγγελο Δασκαλάκη, για την ευκαιρία που μου έδωσε να συνεργαστώ μαζί του σε ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα καθώς και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε. Η συνεχής καθοδήγηση, υπομονή και υποστήριξη του όλο αυτό το διάστημα, ήταν καθοριστικοί παράγοντες στην ολοκλήρωση του ερευνητικού θέματος. Του οφείλω, λοιπόν ένα μεγάλο ευχαριστώ για όλα όσα με έχει διδάξει, τα οποία είναι αδύνατον να χωρέσουν στις σελίδες αυτής της διπλωματικής εργασίας.

Οφείλω να ευχαριστήσω την διδακτορικό Αναστασία Σαλάμεχ, τόσο για την πολύτιμη βοήθεια της στην εκπόνηση της μελέτης, όσο και για το ευχάριστο κλίμα το οποίο επικρατούσε κατά την διάρκεια της μελέτης. Όποτε χρειάστηκα την βοήθεια της ήταν παρόν, παρά τον φόρτο της δικής της εργασίας. Δεν θα μπορούσα να παραλείψω τον διδακτορικό Σωτήρη Παπαδάτο για την δική του συνεισφορά και ενδιαφέρον που έδειξε στην πρόοδο της μελέτης.

Επί της ευκαιρίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον συμφοιτητή μου Αντρέα Χαραλάμπους για την συνεργασία που είχαμε κατά την διάρκεια ολοκλήρωσης των εργασιών μας.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θέλω να εκφράσω στην οικογένεια μου και στους φίλους μου για την στήριξη και την κατανόηση που μου έδειξαν όλο αυτό τον καιρό.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ανάμεσα στους βασικότερους παράγοντες που μελετούνται με απώτερο σκοπό την ερμηνεία της μικροφυσικής των σύννεφων αλλά και την δυναμική συμπίκνωση και εξάτμιση των ατμοσφαιρικών σωματιδίων, συγκαταλέγονται οι ιδιότητες της διεπαφής υγρού-αερίου. Οι ιδιότητες αυτές τροποποιούνται παρουσία επιφανειοδραστικής οργανικής ύλης με επακόλουθο τη μείωση της επιφανειακής τάσης. Θα άξιζε όμως να αναρωτηθεί κανείς για το πως μπορούν να προκληθούν αλλαγές στο εσωτερικό ενός σταγονιδίου με τις μεταβολές που προκαλούνται εξαιτίας της παρουσίας επιφανειοδραστικής ύλης. Η σημασία που δίνεται στο ερώτημα αυτό έγκειται στο γεγονός ότι το νερό αποτελεί το βασικότερο συστατικό των σωματιδίων της ατμόσφαιρας και είναι ικανό να αυξάνει την πολυπλοκότητα των αλληλεπιδράσεων καθορίζοντας αρκετές από τις ιδιότητες των συστημάτων. Στην παρούσα εργασία εφαρμόστηκαν οι Προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής για την μελέτη της συσχέτισης της επιφανειακής τάσης με την στατική διηλεκτρική σταθερά, σε ατμοσφαιρικά σταγονίδια νερού. Σε πρώτο στάδιο, προσομοιώθηκαν, με την χρήση εξειδικευμένου λογισμικού, τα σταγονίδια αυτά, τα οποία μπορούν να συμβάλουν στην δημιουργία νέων ατμοσφαιρικών σωματιδίων όπου σε μεταγενέστερο στάδιο θα οδηγήσουν στην ενεργοποίηση των πυρήνων συμπίκνωσης νεφών (CCN). Στην περίπτωση αυτή τα σωματίδια αποτελούνταν από νερό, άλας (όξινο θειικό αμμώνιο) και επιφανειοδραστική οργανική ύλη (μεθυλογλυοξάλη ή / και ακεταλδεύδη). Για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων του νερού, κατά την προσομοίωση, έχει επιλεγεί το δυναμικό TIP4P. Έπειτα, σε μεταγενέστερο στάδιο, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα βασισμένα στο θεωρητικό υπόβαθρο το οποίο ερμηνεύει τις ιδιότητες καθώς και τα δυναμικά χαρακτηριστικά του συστήματος. Συμπερασματικά, έχει καταστεί σαφές πως με την παρουσία της επιφανειοδραστικής οργανικής ύλης στην επιφάνεια των σταγονιδίων μεταβάλλονται οι ιδιότητες του διαλύτη που στην προκειμένη περίπτωση ήταν το νερό. Όπως έχει προκύψει, εξίσου σημαντικός είναι ο ρόλος που διαδραματίζει η οργανική ύλη στη διεπαφή υγρού-αερίου καθώς και στην διαμόρφωση της δομής του άλατος που βρίσκεται στο σταγονίδιο.

Λέξεις κλειδιά: Επιφανειακή τάση, στατική διηλεκτρική σταθερά, διεπαφή υγρού – αερίου, επιφανειοδραστική οργανική ύλη, όξινο θειικό αμμώνιο, σταγονίδια νερού, ακεταλδεύδη, μεθυλογλυοξάλη.

ABSTRACT

Surfactant organic matter controls the properties of the liquid-gas interface and the reduction of the surface tension as a result. The latter is among the main factors being studied in order to interpret the microphysics of clouds – the dynamic condensation and evaporation of atmospheric particles. However, one could ask whether changes in the bulk of the droplet, could be also due to the presence of surface-active material. The importance of this question lies in the fact that water is the main constituent of the air particles, which is capable of increasing the complexity of the interactions, defining at the same time a number of crucial system properties. In the present work, Molecular Dynamics simulations are employed, in order to study the correlation between the surface tension and a bulk property, like the static dielectric constant in atmospheric water droplets. The water clusters – droplets, which can contribute to the new atmospheric particle formation (NPF) that subsequently will lead to the activation of cloud condensation nuclei (CCN) are simulated using specialized software. In this case, the particles contain water, salt (ammonium bisulfate) and surfactant organic material (methylglyoxal and / or acetaldehyde). In order to describe the water interactions during the simulation, the widely used water potential TIP4P was selected. To conclude, it becomes clear that the presence of surfactant organic material in the droplets' surface, causes a change in the bulk properties of the solvent (water). As a result, the importance of organic matter in the liquid-gas interface and the morphology of the salt structure within could be considered equally important.

Keywords: Surface tension, static dielectric constant, liquid-gas interface, surface active organic matter, ammonium bisulfate, water droplet, acetaldehyde, methylglyoxal.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	iv
ABSTRACT	v
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ	vi
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	viii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	ix
ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ.....	xi
ΑΠΟΔΟΣΗ ΟΡΩΝ.....	xii
1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	xiii
1.1 Πυρήνες Συμπύκνωσης Νεφών (CCN)	xv
1.1.1 Προέλευση σωματιδίων στην ατμόσφαιρα	xv
1.1.2 Δημιουργία Πυρήνων Συμπύκνωσης Νεφών - CCN	xvii
1.1.3 Παρουσία και Συμπεριφορά Θεικών στην Ατμόσφαιρα.....	xix
2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ – ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	1
2.1 Μοριακός Μοντελισμός & Υπολογιστικές Προσομοιώσεις.....	1
2.1.1 Μοριακή Δυναμική.....	1
2.1.2 Δυναμικά Πεδία – Αλληλεπιδράσεις.....	3
2.1.3 Ελαχιστοποίηση Δυναμικής Ενέργειας	4
2.1.4 Σύνολα Θερμοδυναμικών Παραμέτρων - Θερμοστάτης.....	5
2.2 Επιφανειακή Τάση.....	6
2.2.1 Επιφανειοδραστικές ουσίες	8
2.3 Διηλεκτρική Σταθερά	9
3 ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	11
3.1 Προετοιμασία Συστήματος.....	11

3.2	Δυναμικό Πεδίο	12
3.3	Προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής	13
3.4	Υπολογισμός της Επιφανειακής Τάσης.....	14
3.5	Υπολογισμός της Συνεισφοράς του Νερού στη Στατική Διηλεκτρική Σταθερά.....	15
4	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	17
4.1	Κατανομές Πυκνότητας.....	17
4.2	Η Επιφανειακή Τάση των Σφαιρικών Σταγονιδίων	19
4.3	Η συμβολή του νερού στην στατική διηλεκτρική σταθερά	21
4.4	Συσχέτιση	24
4.5	Επιπτώσεις της συσχέτισης	25
5	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	27
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	28

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Τα συστατικά των δειγμάτων που ετοιμάστηκαν με τις ακτίνες Laplace RS να παρουσιάζονται στις αγκύλες όπου είναι εκφρασμένες σε nm. Όλα τα δείγματα περιέχουν 6907 μόρια νερού TIP4P. Ο αριθμός που βρίσκεται έξω από την παρένθεση πολλαπλασιάζεται με το κάθε στοιχείο της παρένθεσης. 12

Πίνακας 2: Στις αγκύλες παρουσιάζονται οι τιμές της επιφανειακής τάσης που έχουν υπολογιστεί για όλα τα δείγματα που ετοιμάστηκαν, σε mN / m ή σε mJ / m². Οι τιμές που ορίζονται με αστερίσκο (*) υποδηλώνουν ότι η αρχική production trajectory για την επεξεργασία των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων έγινε με την μέθοδο PME, ως αναφορά. Στα δείγματα που περιείχαν υψηλά ποσοστά άλατος ή OM (σημειωμένα με έντονα γράμματα στον Πίνακα 2), ασκείται μικρότερη επιφανειακή τάση σε σύγκριση με το νερό. 20

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Εικόνα 1: Αναπαράσταση δημιουργίας νεφών από τη συμβολή ανθρωπογενών και φυσικών πηγών αερολυμάτων. Επίσης, απεικονίζεται η ανακλαστικότητα των σύννεφων (Albedo) (Heller 2003)	xviii
Εικόνα 2: Κινήσεις των ατόμων που συμβάλουν στην συνολική ενέργεια του μορίου	4
Εικόνα 3: Εναλλακτικές διαδρομές που οδηγούν μέσα από τα ενεργειακά φράγματα στην ελάχιστη δυναμική ενέργεια του συστήματος (Ben D. MacArthur 2009)	5
Εικόνα 4: Η διαφορά των δυνάμεων που ασκούνται στα σωματίδια της επιφάνειας σε αντίθεση με την ομοιόμορφη κατανομή τους στο εσωτερικό του υγρού (Silberberg 2009)	7
Εικόνα 5: Ο χημικός τύπος και η δομή της μεθυλογλυοξάλης (αριστερά) (O’Neil 2001) και της ακεταλδεΐδης (δεξιά) (Κ.Ευσταθίου 2013)	9
Σχήμα 1: Στα Γραφήματα Α, C-F παρουσιάζεται για όλα τα δείγματα, στον αριστερό άξονα η κατανομή των ακτινών από το κέντρο μάζας (COM) του νερού, στον δεξιό άξονα τα μόρια του αλατιού και της οργανική ύλης. Στο πάνω αριστερό Γράφημα Α, παρουσιάζεται η σύγκριση των κατανομών κατά την ηλεκτροστατική επεξεργασία μέσα από τις μεθόδους Reaction Field (RF) και Particle-Mesh-Ewald (PME) για τα δείγματα που επιλέχθηκαν. Στο Γράφημα Β εμφανίζεται το σύμπλεγμα στο οποίο εμπεριέχονται η σφαιρική δομή του νερού (κόκκινο - άσπρο χρώμα), η οργανική ύλη (πράσινο) και το άλας του διθεικού (μωβ) αμμώνιου (πορτοκαλί).....	16
Σχήμα 2: Συνάρτηση ακτινικής κατανομής αζώτου (N) – θείου (S), για τα δείγματα που περιείχαν μεγάλες συγκεντρώσεις άλατος (1.0 M NH ₄ HSO ₄) για το χρονικό διάστημα 80 – 100 ns της τροχιάς	19
Σχήμα 3: Η εφαπτομενική P _T (r) και η ακτινική P _Π (r) συνιστώσα πίεσης, εκφρασμένες σε συνάρτηση της απόστασης από το κέντρο του σταγονιδίου. Αυτό έγινε για το καθαρό νερό και για το δείγμα που περιείχε την υψηλότερη συγκέντρωση άλατος και οργανικής ύλης. Στον άξονα Y της πίεσης παρουσιάζονται θετικές και αρνητικές τιμές οι οποίες ήταν απαραίτητες για τον υπολογισμό της επιφανειακής τάσης, σύμφωνα με την εξίσωση (5). Πρακτικά όμως οι τιμές εκφράζονται σε απόλυτη τιμή	20

Σχήμα 4: Παρουσιάζεται η σύγκλιση της στατικής διηλεκτρικής σταθεράς ϵ_1 για τις τροχιές όλων των δειγμάτων (Γράφημα Α). Το Γράφημα Β αφορά τις τιμές της $\epsilon_1(r_1)$ για το καθαρό νερό. Έχουν επιλεγεί ορισμένα δείγματα για την επεξεργασία των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων με τις μεθόδους RF και PME, όπου παρατηρείται μικρή διαφορά στον μέσο όρο των τιμών ϵ_1 . Τελικά επιλέγεται η μέθοδος RF και αργότερα υπολογίζεται η ποσοστιαία μεταβολή της μέσης τιμής της ϵ_1 (Γραφήματα C – F). Στις τιμές των Γραφημάτων εκτός από τον χρόνο, αναγράφεται και το σφάλμα της κάθε μέτρησης..... 22

Σχήμα 5: Η συσχέτιση των δύο ιδιοτήτων (επιφανειακή τάση και διηλεκτρική σταθερά) των υδάτινων σταγονιδίων που μελετήθηκαν. Στο αριστερό γράφημα είναι οι απόλυτες τιμές και στο γράφημα που βρίσκεται στα δεξιά, είναι οι ποσοστιαίες (%) μεταβολές με βάση ένα δείγμα αναφοράς (ref). Έχει υπολογιστεί η κλίση της κάθε ευθείας και οι τιμές αναγράφονται με κανονικούς χαρακτήρες για τις συνεχόμενες γραμμές και με πλάγιους για τις διακεκομμένες 23

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

A	Acetaldehyde
AM	Acetaldehyde & Methylglyoxal
CCN	Cloud Condensation Nuclei
LTS	Local Stress Tensor
M	Methylglyoxal
MC	Monde Carlo
NPF	New Particle Formation
OM	Organic Matter
PME	Particle Mesh Ewald
RF	Reaction Field
S	Salt (NH_4HSO_4)
SA	Simulated Annealing
MD	Molecular Dynamics

ΑΠΟΔΟΣΗ ΟΡΩΝ

$C_3H_4O_2$ Μεθυλογλυοξάλη

CH_3CHO Ακεταλδεΐδη

H_2O Νερό

H_2SO_4 Θειικό Οξύ

NH_4 Αμμώνιο

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ατμόσφαιρα της Γης αποτελείται από μία εκτεταμένη ζώνη αερίων η οποία καθίσταται απαραίτητη για την ανάπτυξη της ζωής σε αυτή. Εξίσου σημαντικός είναι ο ρόλος των ποσοτήτων του νερού που απαντώνται στην ατμόσφαιρα αλλά και στα βιολογικά συστήματα. Αναμφίβολα το νερό είναι το μοναδικό στοιχείο του οποίου συνυπάρχουν όλες οι μορφές του στον ατμοσφαιρικό αέρα. Υπάρχει ως αέριο υπό μορφή υδρατμών, ως υγρό υπό μορφή σταγόνων βροχής και ως στερεό με την μορφή των παγοκρυστάλλων. (Kim et al. 2002)

Χάρη στη χημική του σύνθεση και στις φυσικές του ιδιότητες το νερό, καθίσταται πολικός διαλύτης. (Nymeyer & Zhou 2008) Ανάμεσα στις ιδιότητες του εμπίπτουν η επιφανειακή τάση και η στατική διηλεκτρική σταθερά, οι οποίες αποδεδειγμένα, επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την δομή και τη δυναμική των ιόντων καθώς και του νερού στα διαλύματα όπου υπάρχουν. (Daskalakis et al. 2015) Το ερώτημα που τίθεται είναι εάν η πολικότητά του, μπορεί να μεταβληθεί σε περίπτωση που επηρεαστούν οι δύο σημαντικές ιδιότητές που μόλις αναφέρθηκαν, με την παρουσία επιφανειοδραστικών οργανικών υλών κατά την διεπαφή υγρού – αερίου. Το ερώτημα αυτό συναντάται κατά τις ατμοσφαιρικές διαδικασίες, όπως η δημιουργία και το μέγεθος κατανομής των Πυρήνων Συμπύκνωσης Νεφών (CCN), κατά την εκτόξευση αλατισμένου νερού από την επιφάνεια των ωκεανών, σε περιοχές που υπάρχει οργανικό ή βιολογικό φορτίο. (O'Dowd et al. 2004)

Από την μια οι ιδιότητες και από την άλλη η πολυπλοκότητα που παρουσιάζει το νερό, εντείνουν το ενδιαφέρον για περαιτέρω ερευνητικές μελέτες. Συγχρόνως, το ίδιο ενδιαφέρον φαίνεται να παρουσιάζει η πρόβλεψη των αλληλεπιδράσεων του σε μεγάλα συστήματα, γιατί μέσα από τη μελέτη τους μπορεί να γίνει κατανοητή η σχέση ανάμεσα στην επιφάνεια και τις φυσικές ιδιότητες, βιολογικών και ηλεκτροχημικών συστημάτων. (Gavish & Promislow 2012) Όπως έχει αποδειχθεί, από το θεωρητικό υπόβαθρο, είναι δύσκολη η εκτίμηση των ιδιοτήτων του γιατί πρόκειται για σύνολο αλληλεπιδράσεων. Η στατική διηλεκτρική σταθερά του διαλύτη, που στην προκειμένη περίπτωση ήταν το νερό, αντιπροσωπεύει το συντελεστή με τον οποίο το ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ δύο φορτίων μειώνεται σε σχέση με το κενό. Ουσιαστικά χαρακτηρίζει την τοπική πόλωση του μέσου ως αντίδραση στο εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Συνέπεια της συμπεριφοράς αυτής είναι η μείωση της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μεταξύ των ιοντικών ζευγών, με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται η δομή τους. Αν και η επιφανειακή τάση σε αλμυρό και σε καθαρό νερό έχει εξεταστεί, όπως και η

στατική διηλεκτρική σταθερά έχει χαρακτηριστεί σε ιοντικά διαλύματα διαφόρων συγκεντρώσεων, (Levy et al. 2012) εν τούτοις δεν έχει γίνει κάποια συσχέτιση με την επιφανειακή δραστηριότητα. Προφανώς με την συσχέτιση των ιδιοτήτων που αναφέρθηκαν μπορούν να καθοριστούν οι ιδιότητες της διεπαφής υγρού-αερίου, η στατική διηλεκτρική σταθερά για πολικούς διαλύτες και γενικότερα για υδατικά διαλύματα.

Με αφορμή λοιπόν την παραπάνω συσχέτιση, ένα ιδανικό σύστημα με το οποίο μπορεί να μελετηθεί, είναι ένα ατμοσφαιρικό σωματίδιο το οποίο αποτελείται από νερό, αλάτι και επιφανειοδραστική οργανική ύλη (OM). Καθοριστικός παράγοντας για την δημιουργία των CCN, είναι τα ποσοστά του νερού και το μέγεθος των σωματιδίων, ενώ η επίδραση της επιφανειοδραστικής οργανικής ύλης αμφισβητείται ακόμη. (Facchini et al. 1999) (Prisle et al. 2008) Έχει βρεθεί ότι τα θειικά ή τα όξινα θειικά ανιόντα όταν συνδυαστούν με την αμμωνία ή με είδη αμίνης στην ατμόσφαιρα συμβάλουν στην σταθεροποίηση μικρών συστάδων και ενισχύουν τις διαδικασίες Σχηματισμού Νέων Σωματιδίων (NPF). (Kurtén et al. 2008) Με δεδομένη την χαμηλή μεταβλητότητα που εμφανίζουν οι αέριες ενώσεις των αλάτων αμμωνίας, ο σχηματισμός τέτοιων σωματιδίων ευνοείται. Με την συμπίκνωση των υδρατμών στην επιφάνεια του άλατος, το μέγεθος του αυξάνεται και προβαίνει στον σχηματισμό CCN και τελικά στην δημιουργία νεφοσταγονιδίων. Σχετικά με την παρουσία οργανικού είδους (OM), από πρόσφατα πειράματα που έγιναν, έχει παρατηρηθεί ότι η συχνή παρουσία και πρόσληψη αερίων μεθυλογλυοξάλης και ακεταλδεϋδης, ενισχύει την δραστηριότητα των CCN, αφού μειώνουν την κρίσιμη διάμετρο ενεργοποίησης τους σε μια κρίσιμη τιμή υπερκορεσμού. Η επίδραση των ειδών αυτών μπορεί να λάβει χώρα στο εσωτερικό ή την επιφάνεια ενός υγρού ατμοσφαιρικού αερολύματος με την αναλογία παρουσίας τους σε επιφάνεια / εσωτερικό να εξαρτάται από το μέγεθος και την σύσταση του αερολύματος. (Nozière et al. 2014) Επομένως, για να γίνουν κατανοητές οι διεργασίες αλλαγής φάσης και δημιουργίας πυρήνων, είναι απαραίτητη η γνώση των ιδιοτήτων του αερολύματος, δηλαδή η επιφανειακή τάση και η διηλεκτρική σταθερά, αλλά και ο τρόπος με τον οποίο η επιφανειακή τάση επηρεάζει τη δυναμική του αερολύματος.

Έτσι, στην παρούσα μελέτη, αποσαφηνίζεται ο ρόλος της επιφανειοδραστικής οργανικής ύλης και η επίδραση του νερού στις ιδιότητες του συσσωματώματος μορίων νερού, την κατανομή του μεγέθους και την περιεκτικότητα. Μελετήθηκαν δύο ζωτικής σημασίας παράμετροι για την κατανόηση της δημιουργίας CCN, η επιφανειακή τάση και η στατική διηλεκτρική σταθερά. Συγκεκριμένα, προσομοιώθηκαν σφαιρικά συσσωματώματα που

περιείχαν νερό, το άλας (όξινο θειικό αμμώνιο) να βρίσκεται στο εσωτερικό και η οργανική ύλη (μεθυλογλυοξάλη και ακεταλδεΰδη) στην επιφάνεια. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ως μια συσχέτιση μεταξύ της επιφανειακής δραστηριότητας και της συμβολής του νερού στη στατική διηλεκτρική σταθερά. Για την εξαγωγή τους χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Προσομοίωσης Μοριακής Δυναμικής (MD). Αυτό που παρατηρήθηκε είναι ότι η μείωση στην τιμή της επιφανειακής τάσης που οφείλεται στην παρουσία της επιφανειοδραστικής οργανικής ύλης οδηγεί σε αύξηση της στατικής διηλεκτρικής σταθεράς που οφείλεται στη συνεισφορά του νερού. Το γεγονός αυτό σχετίζεται με τις αλλαγές που συμβαίνουν στον προσανατολισμό του μορίου του νερού καθώς και στις αλλαγές που υφίσταται η δομή του άλατος που περιέχεται στο σταγονίδιο. Στα επόμενα κεφάλαια που ακολουθούν γίνεται αναλυτική περιγραφή των ατμοσφαιρικών συστημάτων που προσομοιώθηκαν.

1.1 Πυρήνες Συμπύκνωσης Νεφών (CCN)

1.1.1 Προέλευση σωματιδίων στην ατμόσφαιρα

Η σύσταση της ατμόσφαιρας, (N_2 , O_2 , Ar, CO_2 , Ne, He, CH_4) παραμένει σταθερή μέχρι τα 80 km (μεσόπλευση) και σε αυτήν δεν συμπεριλαμβάνονται οι υδρατμοί και τα αιωρούμενα σωματίδια, επειδή τα ποσοστά τους μεταβάλλονται συνεχώς ανάλογα με τον χώρο και τον χρόνο. Τα σωματίδια που καταλήγουν στην ατμόσφαιρα διαφέρουν κυρίως στο μέγεθος και απαντώνται σε τρεις καταστάσεις. Την κατάσταση της πυρηνοποίησης ($< 0,1 \mu m$) όπου εμπίπτουν τα σωματίδια που δημιουργούνται λόγω των αέριων ρύπων που έχουν εκλυθεί στην ατμόσφαιρα, στην κατάσταση της προσαύξεσης ($0,1 - 2 \mu m$) όπου συμπυκνώνονται οι υδρατμοί πάνω σε σωματίδια, που είναι στο στάδιο της πυρηνοποίησης, αυξάνοντας το μέγεθος τους και στην τραχιά κατάσταση ($> 2 \mu m$) όπου υπάρχουν τα σωματίδια που προκύπτουν από τις μηχανικές διεργασίες. (Mather et al. 2003)

Πολλές φορές είναι δύσκολο να προσδιοριστεί η προέλευση ορισμένων αερίων γιατί δεν γίνεται κατευθείαν εκπομπή τους στην ατμόσφαιρα, αλλά σχηματίζονται αφού αντιδράσουν με άλλα αέρια που ήδη υπάρχουν σε αυτήν. Επομένως, υπάρχουν τα πρωτογενή και τα δευτερογενή αερολύματα, φυσικά και μη, των οποίων η συγκέντρωσή τους εξαρτάται από τις αντιδράσεις αυτές. Τα φυσικά και ανθρωπογενή αερολύματα τα οποία συνυπάρχουν στην ατμόσφαιρα αναμιγνύονται και αντιδρούν μεταξύ τους. (Dusek et al. 2006) Αναμφίβολα η παρουσία των αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα μειώνει την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας που φτάνει στην Γη. Συνέπεια αυτού είναι η θέρμανση της

ατμόσφαιρας αλλά η μείωση της θέρμανσης της επιφάνειας της Γής. (Bell n.d.) Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα πρωτογενή αερολύματα έχουν καθοριστικό ρόλο στην δημιουργία των πυρήνων συμπύκνωσης, επειδή με την εκπομπή τους αυξάνεται κατευθείαν η συγκέντρωση των σωματιδίων. (Adams & Seinfeld 2003) Τα δευτερογενή αερολύματα πιθανό να αποτελούνται από θειικά (SO_4^{-2}) και νιτρικά (NO_3^-) αφού οξειδωθούν τα SO_2 και NO_2 αντίστοιχα. (Ρεμουντάκη 2012)

Φυσικές αιτίες είναι η σκόνη από το έδαφος και τις ερήμους, οι ηφαιστειακές εκρήξεις, οι φωτιές όπου ελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα ρύποι, άκαυστοι υδρογονάνθρακες και ιπτάμενη τέφρα. Επίσης ανάμεσα στις φυσικές πηγές συγκαταλέγεται η φυσική μετατροπή ενός υλικού σε αέριο, ή από την χημική μετατροπή ενός αερίου σε ατμούς με χαμηλή πτητικότητα, καθώς επίσης και τα σταγονίδια από την επιφάνεια των ωκεανών, τα οποία περιέχουν χλωριούχο νάτριο. Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελούν τα θειικά προερχόμενα από ενώσεις του θείου που διαφεύγουν από την επιφάνεια των ωκεανών. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να σημειωθεί ότι, τα σωματίδια του θαλάσσιου αλατιού, λόγω της πρόσληψης υδρατμών διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην δημιουργία νεφών αφού είναι αποτελεσματικοί πυρήνες συμπύκνωσης. Το μεγάλο μέγεθος που καλύπτουν οι ωκεανοί στον πλανήτη, καθιστά σημαντική την επίδραση του θαλασσινού αλατιού στην δημιουργία νεφών. Επίσης τα σωματίδια που προέρχονται από την θάλασσα είναι η κύρια χημική δεξαμενή για το διοξείδιο του θείου (SO_2) στο συννεφιασμένο θαλάσσιο οριακό στρώμα. (Sun et al. 2012)

Σίγουρα, η συμβολή του ανθρώπου στη δημιουργία αιωρούμενων σωματιδίων στον ατμοσφαιρικό αέρα είναι αρκετά μεγάλη. Η κυριότερη πηγή είναι η βιομηχανία με την επεξεργασία πρώτων υλών για την παραγωγή ενέργειας και προϊόντων. Εκτός από την βιομηχανία, σημαντικές ποσότητες προέρχονται από τις μεταφορές, την μεταλλουργία και τις καύσεις. Η επίδραση διαφόρων παραγόντων ταυτόχρονα καθιστά δύσκολη την μελέτη τους και την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων. (Ρεμουντάκη 2012)

Ανάλογα με τη σύσταση τους τα σωματίδια διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, τα ανόργανα και τα οργανικά. Μέσα από την διάκριση αυτή η μελέτη των ιδιοτήτων τους γίνεται πιο εύκολη. Όπως έχει αποδειχθεί από μελέτες που έχουν γίνει, η παρουσία των οργανικών μεθυλογλυοξάλης και ακεταλδεύδης σε αέρια συμβάλει στην αύξηση της δραστηριότητας των πυρήνων συμπύκνωσης κάτω από τις κατάλληλες συνθήκες υγρασίας. (Daskalakis et al. 2015)

1.1.2 Δημιουργία Πυρήνων Συμπύκνωσης Νεφών - CCN

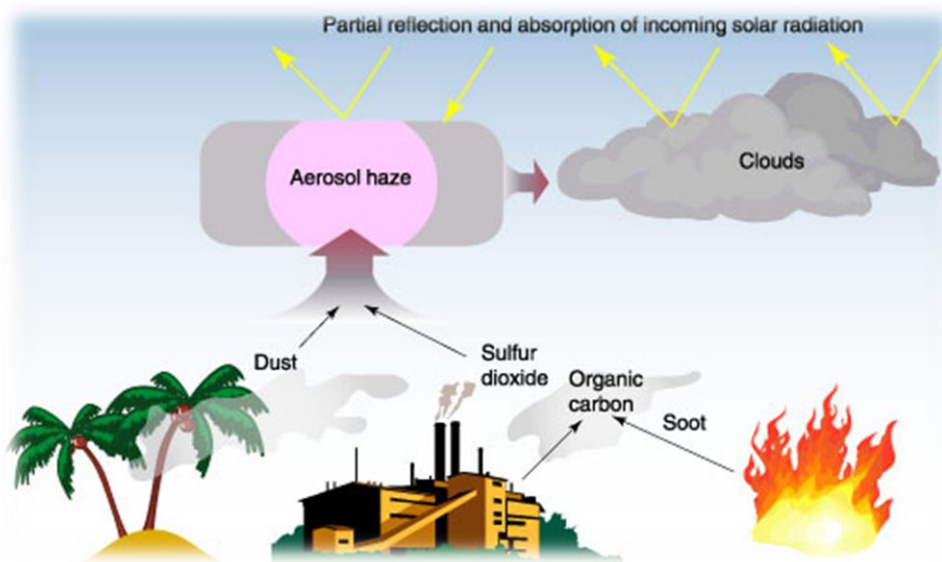
Όταν στην ατμόσφαιρα δεν υπάρχουν αερολύματα, για τη συμπύκνωση μιας σταγόνας και την καθίζηση της αργότερα λόγω βαρύτητας, απαιτούνται μεγάλα ποσά σχετικής υγρασίας, μέχρι και 400 %. Κάτι το οποίο σε συνθήκες περιβάλλοντος δεν είναι εφικτό. Επομένως η αιτία σχηματισμού των νεφών δεν στηρίζεται αποκλειστικά σε αυτό το μηχανισμό. Αναμφισβήτητα ο μηχανισμός που λαμβάνει χώρα οφείλεται στα αιωρούμενα σωματίδια που απαντώνται στην ατμόσφαιρα και λειτουργούν ως πυρήνες συμπύκνωσης νεφών (CCN). Εκτός από αυτό, ταυτόχρονα καθορίζουν ιδιότητες των νεφών, όπως η ανακλαστικότητα και η διάρκεια παραμονής τους στην ατμόσφαιρα. Πρόκειται για μικροσκοπικά σωματίδια των οποίων η σύσταση διαφέρει και παρουσιάζουν διαφορετικές ιδιότητες και συμπεριφορά. (Daskalakis et al. 2015) Επιπλέον, όταν συσσωματωθούν δύο πυρήνες συμπύκνωσης προκύπτει ένας νέος πυρήνας συμπύκνωσης και έτσι μειώνονται και τα σωματίδια αλλά και οι πυρήνες συμπύκνωσης. (Andreae & Rosenfeld 2008)

Ένα από τα χαρακτηριστικά που παρουσιάζουν τα σωματίδια είναι ο μεγάλος λόγος επιφάνειας προς την μάζα. Η μεγάλη επιφάνεια τους, τα καθιστά πολύ ενεργά σε αρκετές αντιδράσεις που γίνονται ανάμεσα στα μόρια του αέρα και υγρών ή και στερεών σωματιδίων. (Am & Soc 2002) Η λειτουργία ενός σωματιδίου ως πυρήνας συμπύκνωσης και η αποτελεσματικότητά του, εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες όπως είναι το μέγεθος του σωματιδίου, η χημική του σύνθεση, το περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται και η κατάσταση ανάμιξης. (Andreae & Rosenfeld 2008) Έχει παρατηρηθεί ότι η ενεργοποίηση και η ανάπτυξη των νεφοσταγονιδίων επιταχύνονται όταν οι πρωτογενείς πυρήνες προέρχονται από θειικά, νιτρικά, σκόνη, μαύρο και οργανικό άνθρακα. Το μέγεθος και η χημική τους σύσταση, επηρεάζουν επίσης την επιφανειακή τάση. (McFiggans et al. 2005) Όπως έχει αναφερθεί από τους Andreae και Rosenfeld, μικρή ποσότητα θεικών σε ένα σωματίδιο που περιέχει μαύρο άνθρακα (αιθάλη) μπορεί να είναι καθοριστική στο αν θα δημιουργηθεί ή όχι CCN.

Αυτό που καθιστά τα αερολύματα κατάλληλα για πυρήνες συμπύκνωσης είναι το μέγεθος των σωματιδίων που εμπεριέχονται σε αυτά και η συμπεριφορά που εκδηλώνουν κατά την παρουσία νερού. Συγκεκριμένα, αερολύματα που έχουν κάποια πολικότητα και είναι υδρόφιλα, δηλαδή είναι ικανά να διαλυθούν στο νερό, έχουν καθοριστικό ρόλο στην δημιουργία των νεφών. Τέτοια σωματίδια είναι αυτά που περιέχουν ανόργανα άλατα, όπως θειικό νάτριο, χλωριούχο νάτριο, χλωριούχο μαγνήσιο κλπ. Χαρακτηριστικό παράδειγμα

είναι διάφορες ενώσεις του θείου ((NH₄)₂SO₄) και το χλωριούχο νάτριο (NaCl) όπου εκδηλώνουν αύξηση της ακτίνας τους, κατά αρκετές τάξεις μεγέθους, όταν βρίσκονται σε κορεσμένη από υδρατμούς ατμόσφαιρα. (Kim et al. 2002) Τα αέρια όπως το θειικό οξύ ή διάφορες οξειδωμένες οργανικές ενώσεις ή οξεοβασικά σύμπλοκα (αμμωνιακά άλατα), όπου παρουσιάζουν χαμηλή πτητικότητα, πολλές φορές είναι το έναυσμα για τη δημιουργία σταθερών ομάδων. Αφού σχηματιστεί ένα σταθερό σύμπλεγμα ακολουθεί η αύξηση του μέσω της διαδικασίας της συμπύκνωσης. (Daskalakis et al. 2015)

Την ίδια ώρα που πραγματοποιείται η διαδικασία της εξάτμισης όπου τα μόρια από την υγρή πηγαίνουν στην αέρια φάση, ταυτόχρονα κάποια μόρια από την αέρια φάση επιστρέφουν στην υγρή. Αυτή η αντίστροφη διεργασία είναι η συμπύκνωση κατά την οποία απελευθερώνεται θερμότητα. Σε περίπτωση που ο αέρας είναι κορεσμένος, δηλαδή δεν μπορεί να συγκρατήσει περαιτέρω υδρατμούς, όταν ένα μόριο νερού εξατμίζεται τότε ένα άλλο συμπυκνώνεται επιστρέφοντας στην υγρή κατάσταση. (Μαυροματίδης 2010)



Εικόνα 1: Αναπαράσταση δημιουργίας νεφών από τη συμβολή ανθρωπογενών και φυσικών πηγών αερολυμάτων. Επίσης, απεικονίζεται η ανακλαστικότητα των σύννεφων (Albedo) (Heller 2003)

Ανάλογα με την χημική σύσταση και τις ιδιότητες των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων μπορούν να επηρεάσουν το ισοζύγιο ακτινοβολίας, τα χαρακτηριστικά των νεφών και τις κατακρημνίσεις. Αυτό μπορεί να γίνει άμεσα, μέσω της ανάκλασης και απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας, είτε έμμεσα, με την μεταβολή δηλαδή στον χρόνο ζωής και τις οπτικές ιδιότητες των νεφών. Ένα ποσοστό των σωματιδίων ανακλά μέρος από την ηλιακή

ακτινοβολία (λευκαύγεια ή *albedo*) πίσω στο διάστημα. Έτσι η Γη δέχεται λιγότερη ενέργεια με αποτέλεσμα να μειώνεται η θερμοκρασία της. (Ρεμουντάκη 2012)

1.1.3 Παρουσία και Συμπεριφορά Θεικών στην Ατμόσφαιρα

Στην κατηγορία των αερολυμάτων εμπίπτουν και τα θεικά τα οποία αποτελούνται από σωματίδια θεικών οξέων όπου είναι αδρανοποιημένα μερικώς ή ολικά από την αμμωνία. Συνήθως εκδηλώνονται ως υγρά σταγονίδια ή μερικώς κρυσταλλοποιημένα. Η δημιουργία τους είναι αποτέλεσμα των αντιδράσεων μεταξύ της υγρής φάσης και των σταγονιδίων, της οξειδωσης του διοξειδίου του θείου (SO_2) αφού αντιδράσει με τα υδροξύλια που υπάρχουν στην αέρια φάση καθώς επίσης και από την αύξηση του μεγέθους αφού συμπυκνωθούν με άλλα κοντινά σωματίδια που υπάρχουν. Η παρουσία των θεικών στην ατμόσφαιρα οφείλεται κυρίως στην εκπομπή SO_2 από τις καύσεις ορυκτών που περιέχουν θείο, ενώ την ίδια ώρα μπορεί να έχει φυσική προέλευση (Εικόνα 1). Σήμερα με τη βελτίωση της ποιότητας των καυσίμων (αποθείωση) έχουν μειωθεί αρκετά οι εκπομπές του. Συγκεκριμένα με την αύξηση της ηλιακής ακτινοβολίας διεγείρεται η ανάπτυξη του φυτοπλαγκτόν στους ωκεανούς η οποία με την σειρά της δημιουργεί διμεθυλοσουλφίδιο ως προϊόν διάσπασης, που στην συνέχεια μετατρέπεται σε θεικό αεροζόλ καθώς επίσης και από τις ηφαιστειακές δραστηριότητες όπου εκλύεται ένα μικρότερο ποσοστό. (Sun et al. 2012) Ακόμα και από τα μη ενεργά ηφαιστεια, όπου έχει σχηματιστεί λίμνη, απελευθερώνονται ατμίδες και εκλύονται στην ατμόσφαιρα μεγάλες ποσότητες θειούχων αερίων. Αυτά με τη σειρά τους θα αντιδράσουν με άλλα στοιχεία της ατμόσφαιρας σχηματίζοντας θεικά αερολύματα. (IPCC 2007)

Τα αερολύματα που περιέχουν θεικά ιόντα μπορούν να επηρεάσουν το κλίμα γιατί πρόκειται για μεγάλες συγκεντρώσεις. Πηγή προέλευσής τους είναι τα αέρια οξείδια του θείου τα οποία αφού αντιδράσουν με τους υδρατμούς παράγονται θεικά ιόντα και έτσι απαντώνται σε μορφή σταγονιδίων θειικού οξέος ή σε μορφή σωματιδίων που περιέχουν θεικά ιόντα. Πρόκειται για πολύ μικρά σωματίδια της τάξης του 0,1 μm . Τα αερολύματα αυτά μπορούν να φτάσουν σε υψηλότερα στρώματα στην ατμόσφαιρα και με μεγάλους χρόνους παραμονής. Αυτό δικαιολογείται από το μικρό μέγεθος των σωματιδίων, την ευστάθεια που παρουσιάζει η στρατόσφαιρα και από το γεγονός ότι απουσιάζουν οι κατακρημνίσεις. (Ρεμουντάκη 2012) Η παρουσία του όζοντος (O_3), των υπεροξειδίων (R-O-O) και των ριζών υδροξυλίου ($\text{OH}\cdot$) οδηγούν στην οξειδωση του SO_2 , μετατρέποντας το σε θεικά ιόντα (SO_4^{-2}). Όταν αυτά τα ιόντα διαλυθούν στο νερό μετατρέπονται σε θεικό οξύ

(H₂SO₄) με συνέπεια την καταστροφή δασικών εκτάσεων, την αύξηση της οξύτητας των λιμνών επηρεάζοντας τους υδρόβιους οργανισμούς. (Βασιλική 2008) Σύμφωνα με μελέτες, έχει αποδειχθεί ότι τα θειικά αεροζόλ είναι σκεδαστικά στο ηλιακό φάσμα ενώ ταυτόχρονα παρουσιάζουν μικρό βαθμό απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας. (IPCC 2007)

Χαρακτηριστικό επίσης των σωματιδίων της ατμόσφαιρας, είναι η ικανότητα τους να προσροφούν νερό. Επομένως η συνολική μάζα του αερολύματος αυξάνεται με αποτέλεσμα η ηλιακή ακτινοβολία να εξασθενεί. Συγκεκριμένα για ποσοστό σχετικής υγρασίας 90 % το θειικό αμμώνιο σκεδάζει 5 φορές περισσότερο σε σχέση με ένα ξηρό περιβάλλον. (Malm & Day 2001) Όταν τα σωματίδια προέρχονται από ατελή καύση βιομάζας ή ορυκτών καυσίμων, δηλαδή περιέχουν μαύρο άνθρακα, τείνουν να απορροφούν την ακτινοβολία και να θερμαίνουν την Γη. Αντίθετη συμπεριφορά εκδηλώνουν τα θειικά αερολύματα και τα δευτερογενή σωματίδια οργανικού άνθρακα τα οποία σκεδάζουν την ηλιακή ακτινοβολία και έτσι συνεισφέρουν στην ψύξη του πλανήτη. (Andreae et al. 2008)

2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ – ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

2.1 Μοριακός Μοντελισμός & Υπολογιστικές Προσομοιώσεις

2.1.1 Μοριακή Δυναμική

Μέσα από την μέθοδο της Μοριακής Δυναμικής (MD) πραγματοποιούνται προσομοιώσεις των μορίων σύμφωνα με τη σύσταση των αερολυμάτων, με απώτερο σκοπό την κατανόηση των αλληλεπιδράσεων και ιδιοτήτων του συστήματος. Παρακολουθείται η φυσική χρονική εξέλιξη κάποιου συστήματος όπως γίνεται κατά τη διάρκεια μιας πειραματικής διαδικασίας. Αυτή η μεθοδολογία είναι σχετικά πρόσφατη, όμως παρόλα αυτά κερδίζει συνεχώς έδαφος στον τομέα των επιστημών, κάτι το οποίο την καθιστά κοινά αποδεκτή από την επιστημονική κοινότητα. Αντιπροσωπεύει ένα καλό συμπλήρωμα για τις πειραματικές τεχνικές και ταυτόχρονα λειτουργεί ως γέφυρα μεταξύ θεωρητικής και πειραματικής προσέγγισης. Με την βοήθεια των ηλεκτρονικών υπολογιστών γίνονται αρκετά ικανοποιητικές προσομοιώσεις, με απλουστευμένο τρόπο, των διαφόρων δομών. Αν και η απόδοση των σημερινών υπολογιστών είναι αρκετά υψηλή εν τούτοις τα συστήματα εξακολουθούν να χρειάζονται μεγάλο χρόνο υπολογισμού. Πολλές φορές η μελέτη των φαινομένων είναι αρκετά περίπλοκη και για τον λόγο αυτό κατά την υπολογιστική προσομοίωση λαμβάνουν χώρα αρκετές παραδοχές ούτως ώστε να απλοποιηθεί η επίλυση του συστήματος και να προσδιοριστούν τα ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά του. Οι προσομοιώσεις δίνουν ακριβείς απαντήσεις για τα προβλήματα που έχουν μελετηθεί στις συγκεκριμένες συνθήκες. Με την χρήση ενός ρεαλιστικού ατομικού μοντέλου μπορούν να περιγραφούν και να μελετηθούν πολύπλοκα χημικά συστήματα. (Κουκούλας 2012)

Μελετώντας τις ατομικές θέσεις και ταχύτητες στον μικρόκοσμο, κατανοούνται συμπεριφορές και ερμηνεύονται οι ιδιότητες των συστημάτων στον μακρόκοσμο. Αρκετές είναι οι περιπτώσεις όπου τα μοριακά μοντέλα βρίσκουν εφαρμογή στον σχεδιασμό και έλεγχο νέων υλικών για την πρόβλεψη των φυσικών ιδιοτήτων των ρεαλιστικών συστημάτων. (Allen 2004) Σύμφωνα όμως με την αρχή της απροσδιοριστίας, υπάρχει μία αβεβαιότητα ή αοριστία στην πρόβλεψη της συμπεριφοράς ενός συστήματος. Αυτή η απροσδιοριστία είναι μία έμφυτη ικανότητα του κάθε συστήματος που καθιστά τη γνώση για την πραγματικότητα περιορισμένη. Αναντίρρητα, η ακρίβεια των αποτελεσμάτων σχετίζεται με την ακρίβεια των δεδομένων και των περιορισμών που ισχύουν.

Φυσικά υπάρχουν και περιπτώσεις όπου η τεχνική της MD αδυνατεί να περιγράψει την μελέτη της δυναμικής των συστημάτων με αποτέλεσμα να μην εφαρμόζεται πάντα. Σε ατομικό επίπεδο τα συστήματα ερμηνεύονται μέσα από τους κβαντομηχανικούς Νόμους και περιγράφονται από την εξίσωση του Schrodinger. Για τον έλεγχο των ορίων όπου εφαρμόζεται η κλασική μηχανική χρησιμοποιείται το μήκος κύματος (Λ) de Broglie.

$$\Lambda = \left(\frac{2\pi h^2}{MkBT} \right)^{1/2}$$

Όπου, M είναι η ατομική μάζα, T η θερμοκρασία h η σταθερά του Planck και k η σταθερά Boltzmann. Όταν η απόσταση των πλησιέστερων γειτόνων είναι πολύ μεγαλύτερη από το μήκος κύματος Λ τότε ικανοποιείται η κλασική προσέγγιση. Όπως φαίνεται και από την εξίσωση, το μήκος κύματος είναι αντιστρόφως ανάλογο με τη θερμοκρασία. Επομένως για πολύ χαμηλή θερμοκρασία ή μικρές μάζες, οι προσομοιώσεις MD δεν βρίσκουν εφαρμογή.

Ένας ακόμα περιορισμός που συναντά κανείς κατά την προσομοίωση είναι το μέγεθος των συστημάτων. Το μέγεθος των κελιών θα πρέπει να είναι πολύ μεγαλύτερο από την μέση απόσταση από άκρο σε άκρο ούτως ώστε να μην επηρεάζονται τα αποτελέσματα από το καθορισμένο μέγεθος του συστήματος. (Κουκούλας 2012)

Πλεονέκτημα της μεθόδου αποτελεί το γεγονός, ότι τα αποτελέσματα που προκύπτουν, μπορούν να συγκριθούν με άλλα πειραματικά που ήδη υπάρχουν. Έτσι θα διαφανεί κατά πόσο το μοντέλο προσομοίωσης που έχει εφαρμοστεί, περιγράφει σωστά το πραγματικό σύστημα. Όπως σε ένα πείραμα τα σφάλματα μπορούν να περιοριστούν με την ακρίβεια των μετρήσεων και με την επανάληψη τους, το ίδιο ισχύει και στις μοριακές προσομοιώσεις. Στα αρχικά στάδια (εξισορρόπησης δυνάμεων, χαλάρωσης), επιλέγεται το σύστημα που αποτελείται από N σωματίδια, με τους συγκεκριμένους περιορισμούς και ακολουθεί αριθμητική επίλυση των εξισώσεων κίνησης του Νεύτωνα μέχρι όλες οι ιδιότητες του συστήματος να μην μεταβάλλονται με το πέρασμα του χρόνου. Από την Κλασική Μηχανική ($F = m \cdot a$) ισχύει ότι εάν ασκηθεί μια δύναμη F σε ένα σώμα μάζας m , το οποίο βρίσκεται σε μια θέση X_0 , τότε αυτό θα κινηθεί προς μια θέση X_1 σε χρονικό διάστημα dt , αποκτώντας ταχύτητα U_1 . Αυτό περιγράφεται από τις ακόλουθες εξισώσεις, και με την επίλυσή τους προκύπτουν οι τροχιές των σωμάτων (θέση και ταχύτητα) στον χρόνο, με την προϋπόθεση ότι είναι γνωστή η συνολική δύναμη που ασκείται στο σωματίδιο.

$$X_i = X_{i-1} + U_i dt$$

$$U_i = U_{i-1} + F \frac{dt}{m}$$

$$t_i = t_{i-1} + dt$$

Για σταθερή ενέργεια και για τις ίδιες αρχικές συνθήκες, η μέθοδος είναι ντετερμινιστική. Δηλαδή προκύπτουν πάντα τα ίδια αποτελέσματα. Πλεονέκτημα αποτελεί και η δυνατότητα επανάληψης και διόρθωσης των υπολογισμών καθώς και η παρακολούθηση των αποτελεσμάτων με μικρό κόστος. Ακόμα υπάρχει η δυνατότητα προσομοίωσης και μελέτης κάτω από ακραίες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, κάτι το οποίο στο εργαστήριο είναι δύσκολο ή και αδύνατο να πραγματοποιηθεί. Αν αναλογιστεί κανείς την δυσκολία μελέτης των πυρήνων κάτω από ένα μικροσκόπιο, αντιλαμβάνεται πως οι υπολογιστικές μελέτες σε ατομικό επίπεδο καθίστανται απαραίτητες. (Καροζης 2013)

2.1.2 Δυναμικά Πεδία – Αλληλεπιδράσεις

Η προσέγγιση της συμπεριφοράς των συστημάτων βασίζεται στις αρχές της στατιστικής μηχανικής αλλά και σε κάθε πληροφορία που σχετίζεται με την γεωμετρία και το είδος των αλληλεπιδράσεων που εμφανίζονται στο σύστημα. Οι αλληλεπιδράσεις σχετίζονται με τα άτομα που συνδέονται μεταξύ τους με χημικό δεσμό (δεσμικές αλληλεπιδράσεις) είτε με άτομα που δεν είναι συνδεδεμένα (μη-δεσμικές αλληλεπιδράσεις). Για τον ορισμό τους χρησιμοποιούνται οι εξισώσεις της ενέργειας που αφορούν τα άτομα αυτά, και η συνολική δυναμική ενέργεια ισούται με το άθροισμα όλων των επιμέρους δυνάμεων που ασκούνται κάθε φορά (Εικόνα 2). Οι δεσμικές εξαρτώνται από την συνεισφορά των αλληλεπιδράσεων έκτασης, κάμψη, στρέψη των δεσμών. Η έκταση αφορά την αρμονική ταλάντωση μεταξύ δύο ατόμων γύρω από μία θέση ισορροπίας, η κάμψη αφορά την ταλάντωση της γωνίας, μεταξύ δύο διαδοχικών δεσμών γύρω από την θέση ισορροπίας και τέλος η στρέψη σχετίζεται με την περιστροφή τεσσάρων ατόμων που ορίζουν δύο επίπεδα. Επομένως, η συνάρτηση της δυναμικής ενέργειας για τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις θα είναι το άθροισμα των δυναμικών που έχουν αναφερθεί. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις παρουσιάζονται όταν οι δεσμοί είναι ομοιοπολικοί. Από το άθροισμα των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων Coulomb, που αναπτύσσονται μεταξύ δύο φορτισμένων σωματιδίων, και των αλληλεπιδράσεων Van Der Waals, που περιγράφουν τις ασθενείς ελκτικές και απωστικές δυνάμεις, προκύπτουν οι μη-δεσμικές αλληλεπιδράσεις. Αυτό το είδος αλληλεπιδράσεων σχετίζεται με την απόσταση που υπάρχει μεταξύ των σωμάτων που αλληλεπιδρούν. Άρα η συνολική ενέργεια (σχέση 3) του συστήματος εκφράζεται από το άθροισμα των σχέσεων (1) και (2), όπου παρουσιάζεται το σύνολο των αλληλεπιδράσεων. Επίσης, σύμφωνα με την έκφραση (4), η συνολική δυναμική

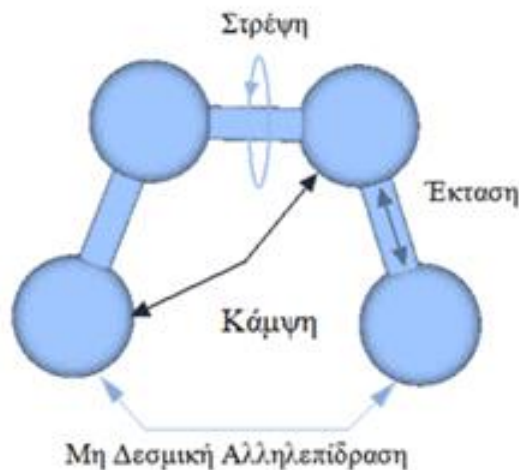
ενέργεια μπορεί να οριστεί και ως η αρνητική παράγωγος της συνάρτησης του δυναμικού $V(x_1, x_2, \dots, x_n)$ ως προς τα διανύσματα της θέσης.

$$E_{\text{Δεσμικών}} = E_{\text{Έκτασης Δεσμών}} + E_{\text{Κάμψης Δεσμών}} + E_{\text{Στρέψης Δεσμών}} + E_{\text{Διέδρων Γωνιών}} \quad (1)$$

$$E_{\text{Μη-Δεσμικών}} = E_{\text{Coulomb}} + E_{\text{Van Der Waals}} \quad (2)$$

$$E_{\text{Ολική}} = E_{\text{Δεσμικών}} + E_{\text{Μη-Δεσμικών}} \quad (3)$$

$$E_{\text{Ολική}} = - \frac{\partial V}{\partial X_n} \quad (4)$$

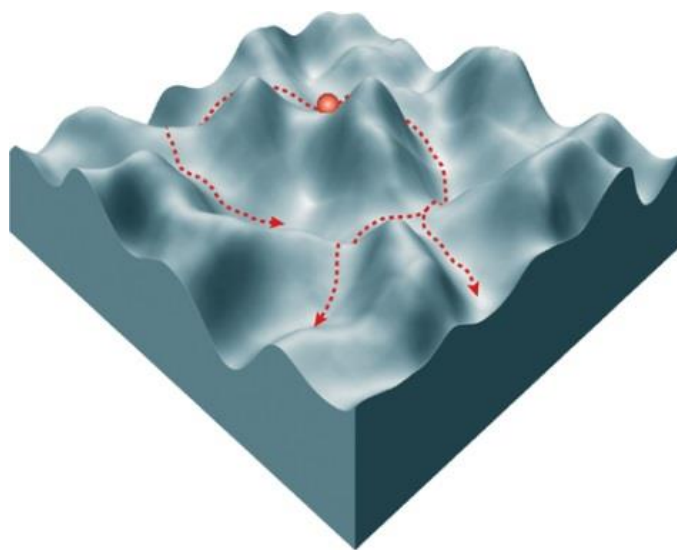


Εικόνα 2: Κινήσεις των ατόμων που συμβάλουν στην συνολική ενέργεια του μορίου

2.1.3 Ελαχιστοποίηση Δυναμικής Ενέργειας

Κατά την αναπαράσταση των συντεταγμένων των ατόμων με τη δυναμική ενέργεια, παρουσιάζονται τοπικά ελάχιστα (κοιλιάδες) και τοπικά μέγιστα (κορυφές). Στα σημεία που εμφανίζεται κοιλιάδα πρόκειται για τοπικά σταθερή κατάσταση του συστήματος. (Μηχανική 2001) Σε περίπτωση όπου η αρχική απεικόνιση απομακρύνεται από την ισορροπία, σημαίνει ότι οι δυνάμεις είναι υπερβολικά μεγάλες με αποτέλεσμα η συνολική ενέργεια του συστήματος να αυξάνεται και τελικά η προσομοίωση να αποτύχει. Για τον λόγο αυτό η ελαχιστοποίηση της ενέργειας του συστήματος είναι απαραίτητη. Ελαχιστοποιώντας την ενέργεια, τα σωματίδια που αρχικά είχαν έρθει αρκετά κοντά, λόγω λανθασμένης αρχικής απεικόνισης, μετακινούνται σύμφωνα με τις παραμέτρους που ορίζονται μέσα από τις συνθήκες του μοντέλου. (Καρόζης 2013) Η σταθερή διαμόρφωση του μορίου είναι αρκετά σημαντική γιατί μέσα από αυτήν μπορούν να χαρακτηριστούν αρκετές από τις ιδιότητες του και ειδικότερα η δομή του σε κατάσταση ισορροπίας. Έτσι λοιπόν, για την σταθεροποίηση

αυτή απαιτείται η ελαχιστοποίηση του δυναμικού της ενέργειας. Όπως είναι γνωστό, κάθε σύστημα, μεταβαίνει από το ένα ενεργειακό επίπεδο στο άλλο (Εικόνα 3), επιδιώκοντας να φτάσει στο χαμηλότερο, όπου θα εξασφαλίσει σταθερή θερμοδυναμική κατάσταση. (Cheung & Shen 2014)



Εικόνα 3: Εναλλακτικές διαδρομές που οδηγούν μέσα από τα ενεργειακά φράγματα στην ελάχιστη δυναμική ενέργεια του συστήματος (Ben D. MacArthur 2009)

2.1.4 Σύνολα Θερμοδυναμικών Παραμέτρων - Θερμοστάτης

Για να καταφέρει ένα σύστημα να φτάσει στην προαναφερθείσα κατάσταση ελάχιστης δυναμικής ενέργειας, υπακούει σε διάφορα θερμοδυναμικά σύνολα ανάλογα με τους περιορισμούς της κάθε προσομοίωσης. Αυτό γίνεται για να μπορέσουν μέσα από την στατιστική μηχανική, τα αποτελέσματα να αναχθούν σε μακροσκοπικές ιδιότητες του συστήματος που έχει προσομοιωθεί. Τα θερμοδυναμικά σύνολα τα οποία υπάρχουν είναι το αδιαβατικό Microcanonical (NVE), κατά το οποίο παραμένουν σταθερά ο αριθμός των ατόμων, ο όγκος και η ολική ενέργεια, το Isothermal-Isobaric (NPT) όπου μεταβάλλεται μόνο ο όγκος, το Grand Canonical (μVT) όπου παραμένει σταθερό το χημικό δυναμικό, ο όγκος και η θερμοκρασία και το Canonical (NVT), κατά το οποίο διατηρούνται σταθερά ο αριθμός των ατόμων, ο όγκος και η θερμοκρασία. (Kelly 2002)

Το τελευταίο από τα σύνολα που αναφέρθηκαν προηγουμένως επιλέχθηκε για τις απαιτήσεις της παρούσας εργασίας. Η ρύθμιση της θερμοκρασίας γίνεται με την διαδικασία της θερμοστάτησης, ούτως ώστε να κυμαίνεται στα επιθυμητά επίπεδα. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας είναι απαραίτητος κατά την εξισορρόπηση του συστήματος και κατά την

πιθανή θέρμανση του από τις μη ισορροπημένες δυνάμεις. Αφού αφηθεί να εξελιχτεί για λίγο το σύστημα, χωρίς ισχυρό περιορισμό στη θερμοκρασία, στην συνέχεια η θερμοκρασία σταδιακά επιβάλλεται να φτάσει την επιθυμητή τιμή.

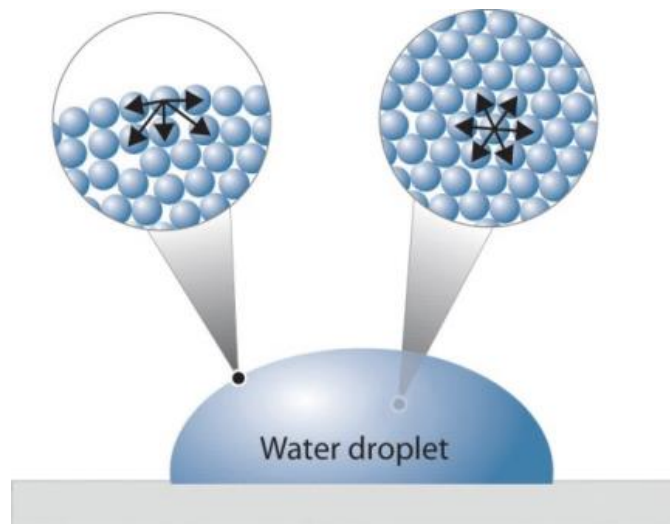
Μέχρι σήμερα έχουν εξελιχθεί αρκετοί αλγόριθμοι με τους οποίους επιτυγχάνεται η θερμοστάτηση. Τέτοιοι αλγόριθμοι είναι οι Berensen, Velocity rescaling, Nose-Hoover. Ο τρόπος με τον οποίο ο κάθε θερμοστάτης ρυθμίζει την θερμοκρασία διαφέρει. Για τις ανάγκες της μελέτης αυτής χρησιμοποιήθηκε ο αλγόριθμος θερμοστάτησης Nose-Hoover, που θεωρείται από τους πιο σταθερούς και εφαρμόζεται συχνά στη βιβλιογραφία.

Η λογική της μεθόδου αυτής βασίζεται στην εισαγωγή ενός «εικονικού συνόλου μορίων» στο σύστημα το οποίο θα αλληλοεπιδρά με τα υπόλοιπα μόρια. Το σύνολο αυτό δεν προστίθεται στα συνολικά μόρια του συστήματος. Αποτέλεσμα αυτού, είναι να επηρεάζονται η κινητική και η δυναμική ενέργεια του συστήματος και τελικά, η κινητική ενέργεια που αποκτούν τα μόρια να συνεισφέρει στην ρύθμιση της θερμοκρασίας. (Καροζης 2013) Οι παραπάνω προσομοιώσεις είναι δυνατόν να αναπαράγουν μακροσκοπικές ιδιότητες του συστήματος, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, και συγκεκριμένα της επιφανειακής τάσης ή της διηλεκτρικής σταθεράς ενός συστήματος.

2.2 Επιφανειακή Τάση

Η επιφανειακή τάση είναι μια από τις σημαντικότερες φυσικοχημικές ιδιότητες που επηρεάζει την διαδικασία μεταφοράς θερμότητας και μάζας σε ένα διάλυμα. Επομένως τόσο η μελέτη όσο και ο προσδιορισμός της είναι αρκετά χρήσιμα εργαλεία. Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, ανάμεσα στα μόρια νερού αναπτύσσονται ελκτικές δυνάμεις. Η επιφανειακή τάση λοιπόν προέρχεται από τις δυνάμεις συνοχής μεταξύ των μορίων μιας ουσίας. Σε ένα υγρό τα μόρια που βρίσκονται στο εσωτερικό με τα μόρια που υπάρχουν στην διεπιφάνεια δέχονται διαφορετικές δυνάμεις. Οι δυνάμεις που ασκούνται στα μόρια του εσωτερικού είναι ίσες προς όλες τις διευθύνσεις με συνισταμένη μηδέν, (δηλαδή το εσωτερικό είναι ομογενοποιημένο, έστω και με την ύπαρξη διαφορετικών ουσιών) ενώ σε αυτά της επιφάνειας παρουσιάζεται μια συνισταμένη των δυνάμεων προς το εσωτερικό (Εικόνα 4). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα επιφανειακά μόρια έλκονται μόνο μεταξύ τους και από τα γειτονικά τους. Επίσης τα μόρια του αέρα ασκούν μικρότερες δυνάμεις συνοχής με αποτέλεσμα η έλξη που ασκείται να είναι ελάχιστη και έτσι η συνισταμένη των δυνάμεων τείνει να τα μετακινήσει προς το κέντρο. Αποτέλεσμα αυτού είναι τα μόρια να

έλκονται κατά κάποιο τρόπο προς τα πλάγια ή το κέντρο, χωρίς να παρουσιάζεται τάση κίνησης προς τα πάνω. Φυσικά το τελευταίο εξαρτάται σημαντικά από τη θερμοκρασία. Αναμφίβολα τα μόρια της επιφάνειας έχουν μεγαλύτερη ενέργεια από αυτά του εσωτερικού. Το ότι σχεδόν απουσιάζουν οι ελκτικές δυνάμεις από τα μόρια του αέρα, θεωρητικά εξακριβώνει ότι υπάρχει αποταμιευμένη ενέργεια στην επιφάνεια. Επομένως όσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια τόσο μεγαλύτερη θα είναι η επαφή με τον αέρα άρα και μεγαλύτερα ποσά ενέργειας στην επιφάνεια. Για την μετακίνηση ενός μορίου από το εσωτερικό του υγρού στην επιφάνεια χρειάζεται να καταναλωθεί ενέργεια ούτως ώστε να υπερνικηθούν οι δυνάμεις που ασκούνται προς το κέντρο. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, κάθε σύστημα τείνει να μειώσει την ενέργεια του, έτσι και εδώ προκειμένου να υλοποιηθεί αυτό, προκαλείται συστολή της επιφάνειας. Αυτό το φαινόμενο ερμηνεύει και την τάση που έχουν οι σταγόνες και οι φυσαλίδες να αποκτήσουν σφαιρικό σχήμα γιατί η επιφάνεια της σφαίρας είναι η μικρότερη δυνατή για δεδομένο όγκο. (Μαστραγγέλη 2013)



Εικόνα 4: Η διαφορά των δυνάμεων που ασκούνται στα σωματίδια της επιφάνειας σε αντίθεση με την ομοιόμορφη κατανομή τους στο εσωτερικό του υγρού (Silberberg 2009)

Η σημαντική αυτή ιδιότητα των υγρών επιφανειών συχνά αποκαλείται και ως ελεύθερη επιφανειακή ή διεπιφανειακή ενέργεια. Εκφράζεται ως η δύναμη που ασκείται ανά μήκος επιφάνειας (mN / m), το έργο δηλαδή που χρειάζεται για την ισόθερμη και αντιστρεπτή αύξηση του εμβαδού ανά μονάδα επιφάνειας ($\text{Joule} / \text{m}^2$). Οι δυνάμεις στις οποίες οφείλεται η επιφανειακή τάση είναι οι van der Waals, δυνάμεις διασποράς London, οι δυνάμεις λόγω των δεσμών υδρογόνου και των δεσμών που υπάρχουν μεταξύ των μορίων.

Το νερό παρουσιάζει επιφανειακή τάση 0.074 N / m σε θερμοκρασία δωματίου, η οποία είναι μεγάλη και αυτό οφείλεται στους δεσμούς υδρογόνου.

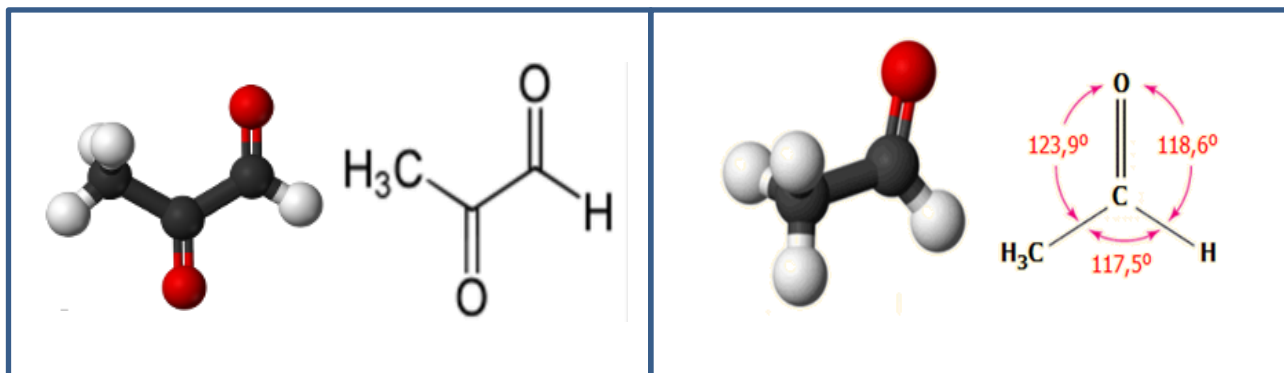
Η επιφανειακή τάση μεταβάλλεται σημαντικά με την παρουσία ξένων προς το υγρό σωματιδίων στην επιφάνεια του. Ένα παράδειγμα αποτελεί η μελέτη που έγινε από τους Sun et al., όπου απέδειξαν ότι η παρουσία των αλογονιδίων του νατρίου σε υδατικά διαλύματα οδηγεί στην αύξηση της επιφανειακής τάσης. Στα περισσότερα υγρά η επιφανειακή τάση μειώνεται καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, σχεδόν γραμμικά. Αυτό συμβαίνει γιατί οι ενδομοριακές ελκτικές δυνάμεις ελαττώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Όταν οι ελκτικές δυνάμεις είναι πολύ μικρές, εμφανίζεται μικρή επιφανειακή τάση. (Φλυτζανής 2013) Έχει βρεθεί ότι η επιφανειακή τάση σε ένα σύμπλεγμα, παρουσιάζει μια ευαισθησία στην ακτίνα αποκοπής που χρησιμοποιείται κατά την προσομοίωση για να αποκόπτει τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων. Έτσι για καλύτερη ακρίβεια των αποτελεσμάτων προτιμάται μεγάλη ακτίνα αποκοπής για να συμπεριλαμβάνονται περισσότερα ζεύγη αλληλεπιδράσεων. (Sun et al. 2012)

2.2.1 Επιφανειοδραστικές ουσίες

Πρόκειται για μια ξεχωριστή ομάδα χημικών οργανικών ενώσεων και σύμφωνα με την ετοιμολογία της λέξης είναι ουσίες που δρουν πάνω στην επιφάνεια. Χαρακτηριστικό αυτών των ενώσεων είναι η ικανότητά τους για σύζευξη με επιφάνειες μεταβάλλοντας τα φυσικά χαρακτηριστικά και την ενέργεια της επιφάνειας τους, δημιουργώντας συσσωματώματα. Συνέπεια της δράσης τους είναι η μείωση της επιφανειακής τάσης μεταξύ δύο φάσεων και ως επακόλουθο αυτού είναι οι δύο φάσεις που αρχικά δεν αναμιγνύονταν, τώρα ευνοείται η ανάμειξή τους. Η συμπεριφορά αυτή που εκδηλώνουν οφείλεται στην δομή των μορίων τους. Πρόκειται για αμφίφιλα μόρια, δηλαδή το μόριο τους χωρίζεται σε δύο τμήματα, ένα που διαλύεται στο νερό (υδρόφιλο τμήμα - κεφαλή), που συνήθως είναι καρβοξύλιο ή υδροξύλιο, και ένα που είναι αδιάλυτο στο νερό (υδρόφοβο τμήμα - ουρά), όπως μακριές υδρογονανθρακικές αλυσίδες. (Μαστραγγέλη 2013) Όταν παρευρεθούν σε ένα περιβάλλον όπου υπάρχει πολική (π.χ νερό) και μη πολική (π.χ αέρας) φάση, τότε προσανατολίζονται έτσι ώστε το πολικό μέρος τους να βρίσκεται στην πολική φάση και αντίστοιχα το μη πολικό τμήμα να βρίσκεται στην μη πολική φάση. Οι κατηγορίες των επιφανειοδραστικών ουσιών (ανιοντικές, κατιοντικές, μη ιονισμένες) καθορίζονται από το φορτίο της πολικής κεφαλής. (Φουντουλάκη 2005) Από την άλλη το μη πολικό, υδρόφοβο τμήμα τους, καθορίζει το μήκος και την διακλάδωση της υδρογονανθρακικής αλυσίδας και

τον βαθμό κορεσμού. Επιπλέον, το υδρόφιλο τμήμα του μορίου τείνει να έλκει ολόκληρο το μόριο προς τον όγκο του διαλύματος ασκώντας επίδραση διαλυτοποίησης. Όμως η υδροφοβικότητα του άλλου τμήματος αντιτίθεται στην κίνηση αυτή, και τελικά η ουσία παραμένει στην επιφάνεια του υγρού, όμως προσανατολισμένο ανάλογα με την συγγένεια της πολικότητας του κάθε τμήματος με το περιβάλλον στο οποίο βρίσκεται. (Assem 2011)

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής οι επιφανειοδραστικές οργανικές ενώσεις που μελετήθηκαν ήταν η μεθυλογλυοξάλη και η ακεταλδεΐδη (Εικόνα 5). Η μεθυλογλυοξάλη είναι οργανική ένωση με χημικό τύπο $C_3H_4O_2$, και προέρχεται από την χρήση των υδρογονανθράκων στις βιομηχανίες καταλήγοντας ως δευτερογενής ρύπος στην ατμόσφαιρα. Χρησιμοποιείται συχνά ως αντιδραστήριο για οργανική σύνθεση και ως παράγοντας γεύσης. (Sareen et al. 2009) Η ακεταλδεΐδη (CH_3CHO) ή αλλιώς αιθανάλη είναι η απλούστερη αλδεΐδη μετά το πρώτο μέλος της ομόλογης σειράς τη φορμαλδεΐδη ($HCHO$). Αυτή η ουσία είναι άχρωμη και εξαιρετικά πτητική με δακρυγόνες ιδιότητες. Συνολικά ετησίως παράγονται περισσότερο από ένα εκατομμύριο τόνοι ακεταλδεΐδης για χρήση της στην σύνθεση άλλων οργανικών προϊόντων. Η παρουσία της στην ατμόσφαιρα οφείλεται σε ατελείς καύσεις, όπως η καύση των ξύλων και ο καπνός του τσιγάρου. Και οι δύο ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν είναι διαλυτές στο νερό.



Εικόνα 5: Ο χημικός τύπος και η δομή της μεθυλογλυοξάλης (αριστερά) (O'Neil 2001) και της ακεταλδεΐδης (δεξιά) (Κ.Ευσταθίου 2013)

2.3 Διηλεκτρική Σταθερά

Τα άτομα του συστήματος, επηρεάζονται από το τοπικό ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται στο χώρο που τα περιβάλλει λόγω της κίνησης άλλων ατόμων. Αυτή η επίδραση μπορεί να εκφραστεί με το μέτρο της διηλεκτρικής σταθεράς. Ουσιαστικά χαρακτηρίζει την τοπική πόλωση του μέσου ως αντίδραση στο εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Συνέπεια της συμπεριφοράς αυτής είναι η μείωση της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης

μεταξύ των ιοντικών ζευγών, με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται η δομή τους. Η πόλωση που δημιουργείται έχει να κάνει με το είδος των ιόντων καθώς και με το περιβάλλον στο οποίο βρίσκονται όπου τελικά συμβάλει στην μεταβολή της στατικής διηλεκτρικής σταθεράς των σταγονιδίων. (Levy et al. 2012) Η διηλεκτρική σταθερά ενός διηλεκτρικού υλικού δίνεται από την σχέση $\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0$ και είναι ένας καθαρός αριθμός ο οποίος εκφράζει πόσες φορές μεγαλύτερη είναι η διηλεκτρική σταθερά του υλικού από αυτήν του κενού. Το μέτρο της εξαρτάται από το είδος του διηλεκτρικού υλικού, τη θερμοκρασία και την συχνότητα του ηλεκτρικού σήματος που διαπερνά το υλικό. Για μια συγκεκριμένη θερμοκρασία θ_0 η διηλεκτρική σταθερά παίρνει τη μέγιστη τιμή της, και μειώνεται όταν αυξηθεί ή όταν μειωθεί η θερμοκρασία. (Κουτσοκώστας 2006)

Σύμφωνα με τον Νόμο του Coulomb, η αλληλεπίδραση που υπάρχει μεταξύ δύο φορτισμένων σωματιδίων είναι ανάλογη των ηλεκτρικών τους φορτίων. Και όπου ϵ , η διηλεκτρική σταθερά του μέσου στο οποίο παρευρίσκονται τα φορτία q_i και q_j . Με ϵ_0 συμβολίζεται η διηλεκτρική σταθερά του κενού και ισούται με $8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 / (\text{Nm}^2)$. (Θεοδωράτου 2010)

$$V_{\text{Coulomb}} = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

3 ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Προετοιμασία Συστήματος

Δημιουργήθηκαν πυρήνες οι οποίοι αποτελούνταν από μόρια άλατος θειικού αμμωνίου και επιφανειοδραστική οργανική ύλη (OM), η οποία ήταν είτε μεθυλογλυοξάλη, είτε ακεταλδεΰδη ή συνδυασμός των δύο. Ο γενικός τύπος των πυρήνων είχε την ακόλουθη μορφή $[(\text{NH}_4^+\text{HSO}_4^-)_x(\text{OM})_y]$. Χρησιμοποιήθηκε η πρωτονιωμένη μορφή των θεικών για την εξασφάλιση του ουδέτερου φορτίου της ένωσης σε αναλογία αρνητικού-θετικού 1:1, κάτι το οποίο απλοποιεί το μοντέλο και δίνει αποτελέσματα ανεξάρτητα από την αναλογία των φορτίων. Τα x και y στην έκφραση του γενικού τύπου αντιπροσωπεύουν τον αριθμό των μορίων και μπορούν να πάρουν τιμές μεταξύ 0 - 128 και 0 - 240 αντίστοιχα. Στην συνέχεια κατασκευάστηκε το κελί προσομοίωσης, με διαστάσεις $15 \times 15 \times 15 \text{ nm}^3$, όπου προστέθηκαν οι πυρήνες και 6907 μόρια νερού της μορφής TIP4P. (Jorgensen et al. 1983) Τελικά τα συσσωματώματα απέκτησαν το γενικό τύπο $[(\text{NH}_4^+\text{HSO}_4^-)_x(\text{OM})_y(\text{H}_2\text{O})_{6907}]$, με συγκέντρωση άλατος 0.0 - 1.0 M και οργανικής ύλης 0.0 - 2.0 M. Το μικρό μέγεθος των μορίων, οδήγησε στην ανάγκη για αύξηση της συγκέντρωσης στην οποία χρησιμοποιήθηκαν, ούτως ώστε να ενισχυθεί η επίδραση του κάθε ενός και να παρατηρηθεί η επίδραση αυτή σε συντομότερο υπολογιστικό χρόνο. (Sareen et al. 2013) Κατά την διάρκεια της προσομοίωσης δημιουργούνται μικρότερες συστάδες φορτισμένες είτε θετικά είτε αρνητικά όμως το συνολικό άθροισμα των φορτίων παραμένει μηδέν. Στο σύνολο ετοιμάστηκαν δεκαέξι (16) δείγματα, των οποίων η σύσταση καθώς και οι ακτίνες Laplace RS παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Τα συστατικά συμβολίζονται με S, A, M και AM, και αναλογούν σε συγκεντρώσεις 0,25 M άλατος, 0,25 M ακεταλδεΰδης, 0,25 M μεθυλογλυοξάλης και 0,5 M οργανικής ύλης αντίστοιχα.

Πίνακας 1: Τα συστατικά των δειγμάτων που ετοιμάστηκαν με τις ακτίνες Laplace RS να παρουσιάζονται στις αγκύλες όπου είναι εκφρασμένες σε nm. Όλα τα δείγματα περιέχουν 6907 μόρια νερού TIP4P. Ο αριθμός που βρίσκεται έξω από την παρένθεση πολλαπλασιάζεται με το κάθε στοιχείο της παρένθεσης.

S=0,25M NH₄HSO₄	A=0,25M ακεταλδεΰδη	M=0,25M μεθυλογλυοξάλη	AM=0,25M ακεταλδεΰδη + 0,25M μεθυλογλυοξάλη
Καθαρό νερό [3.57]	AM [3.60]	2(AM) [3.62]	4(AM) [3.71]
S [3.60]	SA [3.56]	SM [3.56]	SAM [3.60]
2S [3.59]	2(SA) [3.64]	2(SM) [3.62]	2(SAM) [3.63]
4S [3.67]	4(SA) [3.65]	4(SM) [3.72]	4(SAM) [3.79]

3.2 Δυναμικό Πεδίο

Για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων επιλέχθηκε το δυναμικό πεδίο OPLS-AA (FF) ως έχει, (Banks et al. 2005) Το συγκεκριμένο δυναμικό έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στη Μοριακή Δυναμική για τη μελέτη συσσωματωμάτων αλογονιδίου και υδατικών διαλυμάτων. (Heyda et al. 2010) Έχει βρεθεί πως σε συνδυασμό με το μοντέλο νερού TIP4P, αναπαράγει σωστά αποτελέσματα για την ενέργεια διαλυτοποίησης του συστήματος, αφού συμπεριλαμβάνονται σωστές παράμετροι που σχετίζονται με τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις. Επιπλέον, έχει χρησιμοποιηθεί για περιγραφή των αλληλεπιδράσεων μεταξύ μεθυλογλυοξάλης, ακεταλδεΰδης, εστέρων, νιτριλίων και νιτρικών ενώσεων με το νερό.

Η θερμοκρασία η οποία επιλέχθηκε κατά την προσομοίωση ήταν 278 K, καθώς αυτή η τιμή είναι ιδιαίτερα σημαντική κατά τους υπολογισμούς της επιφανειακής τάσης, του σχηματισμού νέων σωματιδίων ή την δημιουργία πυρήνων συμπύκνωσης (CCN). (Facchini et al. 1999) Θα πρέπει να σημειωθεί ότι σε χαμηλές τιμές της θερμοκρασίας όπως αυτή, η συνεισφορά των αλληλεπιδράσεων των Van der Waals και της πόλωσης είναι λιγότερο σημαντικές, χωρίς να επηρεάζουν τις φυσικές ιδιότητες του υγρού. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, η πειραματική τιμή της επιφανειακής τάσης ενός σταγονιδίου νερού (75,4 mN / m σε 275K) αναπαρίσταται καλύτερα με την χρήση του μοντέλου νερού TIP4P (Chen & Smith 2007) σε αντίθεση με τη μη ακριβή προσέγγιση της τιμής της στατικής διηλεκτρικής

σταθεράς ($\epsilon_1=71,7$ σε 300 K) (Vega & Abascal 2011), παρέχοντας όμως μια ικανοποιητική ακρίβεια στην εξάρτηση της από την θερμοκρασία (Elton & Fernandez-Serra 2014). Αναμφίβολα, η εύρεση ενός μοντέλου ικανού να αναπαράγει ταυτόχρονα με ακρίβεια την επιφανειακή τάση και το μέτρο της διηλεκτρικής σταθεράς, είναι αρκετά δύσκολη. Επομένως για τις όχι και τόσο απαιτητικές υπολογιστικές ανάγκες της παρούσας μελέτης έχει επιλεγθεί το TIP4P σε συνδυασμό με το δυναμικό OPLS-AA (FF).

Αναμένεται ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων – νερού και του νερού – επιφανειοδραστικών οργανικών ενώσεων, καθώς και οι δεσμοί υδρογόνου, που σχετίζονται με την επίδραση των ιδιοτήτων όπως η επιφανειακή τάση και η διηλεκτρική σταθερά, αναπαράγονται σε ικανοποιητικό επίπεδο χρησιμοποιώντας αυτό το μοντέλο. (Daskalakis et al. 2015) Ως εκ τούτου δεν προκύπτουν συμπεράσματα σχετικά με τις απόλυτες τιμές της επιφανειακής τάσης, ή της στατικής διηλεκτρικής σταθεράς, αλλά μάλλον σχετικές μεταβολές αυτών των παραμέτρων κατά τη μεταβολή της συγκέντρωσης του αλατιού και της οργανικής ουσίας στα σταγονίδια νερού που έχουν ανιχνευθεί.

3.3 Προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής

Τα μοντέλα $[(\text{NH}_4^+\text{HSO}_4^-)_x(\text{OM})_y(\text{H}_2\text{O})_{6907}]$, προσομοιώνουν τις μικρές σταγόνες νερού με ή χωρίς την παρουσία επιφανειοδραστικών ουσιών. Οι αρχικές δειγματοληψίες έγιναν με την μέθοδο Simulated Annealing (SA).

Για να δημιουργηθούν οι αρχικές δομές έτσι ώστε να «τρέξουν» στους 278 K, χρησιμοποιήθηκε το πρωτόκολλο όπως περιγράφεται στην βιβλιογραφία. (Daskalakis et al. 2015) Κατά την προσομοίωση η θερμοκρασία του συνόλου (NVT) ρυθμίζεται με θερμοστάτη Nosé-Hoover (Hoover 1985), και ένα κελί με διαστάσεις $(15 \times 15 \times 15 \text{ nm}^3)$ προσομοιώνει τα σφαιρικά σταγονίδια νερού που περιείχαν το άλας. Η σταθερά σύζευξης της θερμοκρασίας έχει ρυθμιστεί στα 0,2 ps για να διατηρηθεί σταθερή η θερμοκρασία του συστήματος στους 278 K με απόκλιση (RMSD) 1,8 και σφάλμα 0,032 K. Για την αποφυγή των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των γειτονικών κελιών, έπρεπε τα μόρια να βρίσκονται τουλάχιστον σε απόσταση 4,0 nm από τις πλευρές του κελιού προσομοίωσης. Η επίλυση τέτοιων συστημάτων στηρίζεται στην εφαρμογή των εξισώσεων κίνησης του Νεύτωνα που ολοκληρώθηκαν για 100 ns.

Όλα τα στάδια της προσομοίωσης (εξισορρόπηση, χαλάρωση, SA και παραγωγή) εκτελέστηκαν με την χρήση του προγράμματος Gromacs 5.0.4 MD. (Berendsen et al. 1995)

Για την επεξεργασία των αλληλεπιδράσεων Coulomb εφαρμόστηκε η μέθοδος Reaction Field (RF) ενώ για τις αλληλεπιδράσεις Van der Waals εφαρμόστηκε ακτίνα αποκοπής (cut-off) στα 1,4 nm. Η μέθοδος (RF) χρησιμοποιήθηκε λόγω του υπολογιστικού της πλεονεκτήματος και η μεταβολή του δυναμικού στο σύστημα περιγράφεται από τον αλγόριθμο Velocity - Verlet με την ακρίβεια των τιμών της ενέργειας να επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας διορθώσεις διασποράς. Η παρουσία αρκετών μορίων νερού (6907) επιβάλλει την ύπαρξη μεγάλου εσωτερικού όγκου, όπου η μέθοδος RF, δίνει σωστή σύγκλιση σε μια τιμή για τη διηλεκτρική σταθερά. (G. A Cisneros, M. Karttunen 2014) Στα συστήματα που έτρεξαν με την εφαρμογή του αλγόριθμου ολοκλήρωσης Velocity - Verlet έχει επιλεγεί χρονικό βήμα 1,0 fs. Παράλληλα, με την εφαρμογή του αλγόριθμου SETTLE απαλείφθηκαν οι κινήσεις και τα κβαντικά φαινόμενα, αφού ενσωματώθηκαν περιορισμοί που αφορούν την τάση μεταξύ των δεσμών C-H, O-H και τις γωνίες του μορίου του νερού (HOH). Τέλος με τον αλγόριθμο LINCS περιορίστηκαν οι δεσμοί υδρογόνου για τα υπόλοιπα μόρια, αφού προηγουμένως εφαρμόστηκε σταθερή δύναμη και ίση με $1000 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{nm}^{-2}$. (Hess et al. 1997)

3.4 Υπολογισμός της Επιφανειακής Τάσης

Η επιφανειακή τάση γ των σταγονιδίων του νερού υπολογίστηκε με την χρήση του κώδικα Local Stress Tensor (LTS) (Vanegas et al. 2014). Ένα χρονικό «παράθυρο» των 5 ns από κάθε υπολογισμό χρησιμοποιήθηκε και ένα cut-off 2,0 nm στον LTS για να υπολογιστεί η εφαπτομενική $P_T(r)$ και η ακτινική $P_r(r)$ συνιστώσα της πίεσης. Το μικρό χρονικό διάστημα των 5 ns επιλέχθηκε γιατί τόσο οι θέσεις όσο και οι ταχύτητες έπρεπε να καταγράφονται για κάθε σωματίδιο στον υπολογισμό έτσι ώστε να υπολογιστούν οι $P_T(r)$ και $P_r(r)$ μέσω του κώδικα LTS. Η διαδικασία αυτή οδηγεί στην παραγωγή μεγάλου όγκου δεδομένων αυξάνοντας έτσι τις υπολογιστικές απαιτήσεις του υπολογισμού, για αυτό και το μικρό χρονικό «παράθυρο» που χρησιμοποιήθηκε είναι ικανοποιητικό αφού επιτυγχάνεται η σύγκλιση των τιμών.

Η τιμή της επιφανειακής τάσης δίνεται από την έκφραση (5α), (Ollila et al. 2012), όπου r είναι η απόσταση από την αρχή των συντεταγμένων του συστήματος (το κέντρο του σφαιρικού σταγονιδίου) και R_S είναι η ακτίνα Laplace (έκφραση 5β).

$$(5\alpha) \quad \gamma = - \int_0^{\infty} \left(\frac{r}{R_S}\right)^2 [p_r(r) - p_{rr}(r)] dr$$

$$(5\beta) \quad R_S^3 = \frac{\int_0^{\infty} r^2 [p_r(r) - p_{rr}(r)] dr}{\int_0^{\infty} r^{-2} [p_r(r) - p_{rr}(r)] dr}$$

Πρακτικά, θεωρείται ότι σε κάθε σταγονίδιο ισχύει $P_T(r) - P_{IT}(r) = 0$. (Ollila et al. 2009) Τα ολοκληρώματα της πιο πάνω σχέσης υπολογίζονται για τιμές που αντιπροσωπεύουν ακτίνες μεταξύ 2,4 και 7,0 nm. Η τιμή 7,0 nm πλησιάζει την τιμή του μισού του μήκους του κελιού που χρησιμοποιήθηκε (7,5 nm) και στις τρεις διαστάσεις x, y και z. Τα αποτελέσματα δεν επηρεάζονται όταν τα όρια αλλάζουν από 0,0 μέχρι 7,5 nm.

3.5 Υπολογισμός της Συνεισφοράς του Νερού στη Στατική Διηλεκτρική Σταθερά

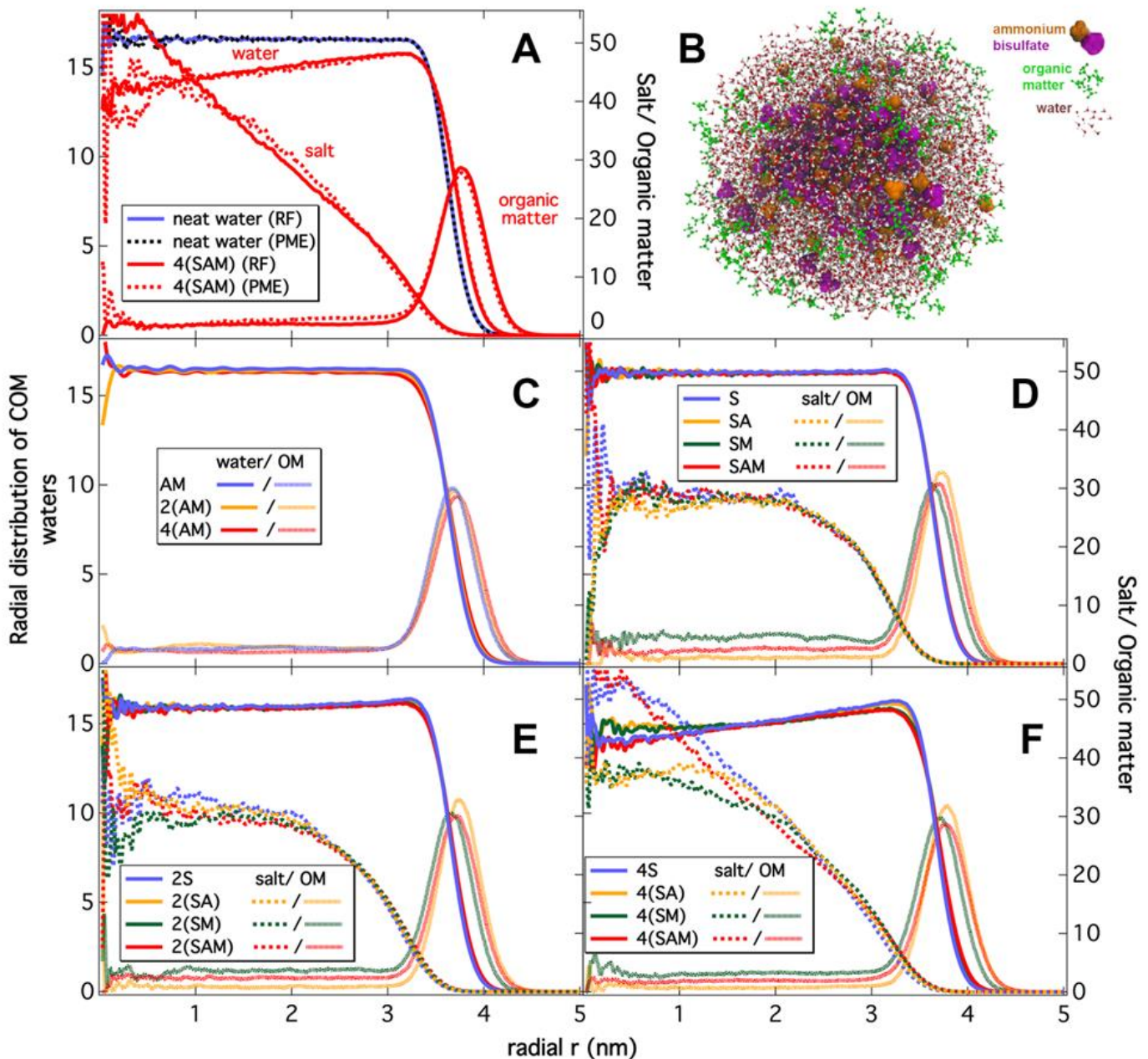
Μια άλλη ιδιότητα που έχει μελετηθεί στα συγκεκριμένα συστήματα, είναι η στατική διηλεκτρική σταθερά (ϵ). Οι υπολογισμοί της διηλεκτρικής σταθεράς υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας την μέθοδο που περιέγραψε ο T. Simonson (Simonson T. 1996) η οποία στηρίζεται στην υπόθεση ότι στο εσωτερικό κάθε σταγονιδίου περιέχεται μια σφαιρική κοιλότητα ακτίνας r_1 με το εξωτερικό περίβλημα να έχει ακτίνα R . Επίσης θεωρείται ότι ο χώρος που περιβάλλει την σφαίρα είναι κενός. Η μέση τιμή του διπόλου της εσωτερικής περιοχής $\langle M_1^2 \rangle$ σχετίζεται με την διηλεκτρική σταθερά τόσο της εσωτερικής (ϵ_1) όσο και της εξωτερικής (ϵ) περιοχής και εκφράζεται από την σχέση (6) που ακολουθεί, όπου k_B η σταθερά Boltzman και T η θερμοκρασία κατά την προσομοίωση, που στην περίπτωση αυτή ισούται με 278 K.

$$(6) \quad \frac{\langle M_1^2 \rangle}{k_B T r_1^3} = \frac{(\epsilon_1 - 1) \left[(1 + 2\epsilon)(2 + \epsilon) - 2(r_1 / R)^3 (1 - \epsilon)^2 \right]}{(\epsilon_1 + 2\epsilon)(2 + \epsilon) - 2(r_1 / R)^3 (1 - \epsilon)(\epsilon_1 - \epsilon)}$$

Για κάθε σφαιρικό σταγονίδιο επιλέχθηκε ακτίνα r_1 ανάμεσα στο εύρος 0,8 – 2,7 nm για κάθε 0,1 nm, και πραγματοποιήθηκε ο αντίστοιχος υπολογισμός του $\epsilon_1(r_1)$ για τα χρονικά πλαίσια που επιλέχθηκαν. Από τα αποτελέσματα της ϵ_1 που προκύπτουν σε συνάρτηση με τον χρόνο, για τον υπολογισμό της μέσης τιμής του $\langle M_1^2 \rangle$, χρησιμοποιήθηκαν μόνο οι τιμές που εμπίπτουν σε χρονικό διάστημα 60 – 100 ns, ώστε να έχουμε εξισορρόπηση των συστημάτων, με τυπική απόκλιση που θα παρουσιάζει το σφάλμα.

Η επιλογή της τιμής της ακτίνας r_1 δεν πρέπει να συμπίπτει με την τιμή της ακτίνας R του σταγονιδίου, έτσι ώστε να είναι διακριτές οι διπολικές διακυμάνσεις. Όπως διαπιστώνεται, για τιμές της $r_1 < 0,8$ nm συμπεριλαμβάνονται πολύ λίγα μόρια νερού με συνέπεια να μην εξάγονται αξιόπιστα αποτελέσματα, ενώ για τιμές $r_1 > 2,7$ nm οι τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς φαίνεται να αποκλίνουν σημαντικά από τις περιπτώσεις όπου η εσωτερική ακτίνα κυμαίνεται μεταξύ 0,8 με 2,7 nm. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στο ότι το

εξωτερικό κέλυφος είναι αρκετά λεπτό, δηλαδή δεν περιέχει αρκετά μόρια, και αδυνατεί να θεωρηθεί ως συνεχές. Σε γενικές γραμμές για την επίλυση της προηγούμενης εξίσωσης, έγινε η υπόθεση ότι $\epsilon_1 = \epsilon$. Ουσιαστικά η τιμή που θα επιλεγεί για το ϵ δεν επηρεάζει και τόσο τις τιμές του ϵ_1 (Simonson T. 1996) αν η ακτίνα του r_1 διατηρηθεί μικρή σε σχέση με την R .



Σχήμα 1: Στα Γραφήματα A, C-F παρουσιάζεται για όλα τα δείγματα, στον αριστερό άξονα η κατανομή των ακτινών από το κέντρο μάζας (COM) του νερού, στον δεξιό άξονα τα μόρια του αλατιού και της οργανική ύλης. Στο πάνω αριστερό Γράφημα A, παρουσιάζεται η σύγκριση των κατανομών κατά την ηλεκτροστατική επεξεργασία μέσα από τις μεθόδους Reaction Field (RF) και Particle-Mesh-Ewald (PME) για τα δείγματα που επιλέχθηκαν. Στο Γράφημα B εμφανίζεται το σύμπλεγμα στο οποίο εμπεριέχονται η σφαιρική δομή του νερού (κόκκινο - άσπρο χρώμα), η οργανική ύλη (πράσινο) και το άλας του διθειικού (μωβ) αμμωνίου (πορτοκαλί)

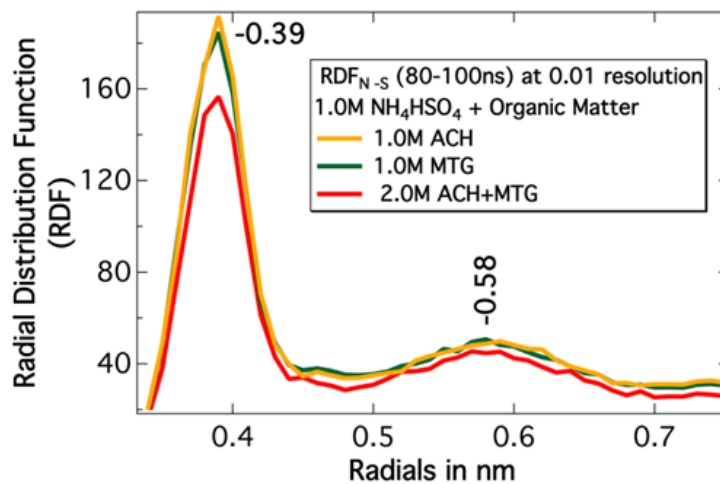
4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Κατανομές Πυκνότητας

Τα δείγματα που είχαν μελετηθεί εμπεριέχονταν σε ένα μεγάλο κύβο NVT με διαστάσεις $15 \times 15 \times 15 \text{ nm}^3$, όπου ελαχιστοποιήθηκαν οι αλληλεπιδράσεις με τα είδωλά τους και έτσι δημιουργήθηκε η σφαιρική δομή του συστήματος. (Daskalakis et al. 2015) Αρχικά, πριν αρχίσουν οι υπολογισμοί η σφαίρα μεταφέρθηκε στο κέντρο του κάθε κελιού προσομοίωσης όπως φαίνεται στο Σχήμα 1 (πάνω δεξιά δομή). Επιπλέον, στα γραφήματα A και C-F παρουσιάζονται οι κατανομές της ακτίνας του κέντρου μάζας όπως ανιχνεύτηκαν για το σύνολο των στοιχείων της σφαίρας. Ορισμένα μόρια νερού ή και οργανικής ουσίας μετακινήθηκαν από τα όρια της υγρής σφαίρας προς την αέρια φάση για να διατηρηθεί η δυναμική ισορροπία του συστήματος. Όπως έχει αναφερθεί στην διαδικασία της προσομοίωσης προστέθηκαν σε όλα τα δείγματα 6907 μόρια νερού. Αυτό εξασφαλίζει κατά κάποιο τρόπο μια σταθερή ακτίνα της σφαίρας, με μικρή απόκλιση. Η μέση ακτίνα όπως υπολογίζεται από τον Πίνακα 1, είναι $3,63 \pm 0,06 \text{ nm}$ και ο μέσος όγκος της σφαίρας $200,4 \pm 9,9 \text{ nm}^3$. Την μεγαλύτερη απόκλιση παρουσίασαν τα δείγματα που περιείχαν μεγάλη συγκέντρωση οργανικής ύλης. Συνήθως η παρουσία ιόντων, (όπως τα άλατα αλογονιδίου, π.χ. NaCl) συμβάλει στην συμπύκνωση των σφαιρικών σωματιδίων (L. Sun et al). Όμως λόγω του μεγάλου μεγέθους του όξινου θεικού αμμωνίου και της παρουσίας της επιφανειοδραστικής OM, αναμένεται απόκλιση από τον κανόνα που μόλις αναφέρθηκε. Η απόκλιση αυτή φαίνεται από τις τιμές του Πίνακα 1. Όσο περισσότερη οργανική ύλη υπήρχε τόσο μεγαλύτερη ήταν η ακτίνα.

Μελετώντας την σφαίρα του Σχήματος 1 και τις κατανομές, διαπιστώνεται ότι τα μόρια της OM σε όλες τις περιπτώσεις, ακόμα και χωρίς την παρουσία άλατος, βρίσκονται στην επιφάνεια της και ακολουθούν την κατανομή Gauss. Ενδεχομένως η παρουσία του άλατος μειώνει την διαλυτότητα της OM και έτσι εξηγείται η κατανομή Gauss και η παρουσία της στην επιφάνεια. Το γεγονός ότι τα μόρια της OM βρίσκονται στην επιφάνεια ακόμα και στις περιπτώσεις που απουσιάζει το άλας, αποδεικνύει την επιφανειακή τους ενεργότητα. Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 1, οι ακτίνες Laplace ταιριάζουν με τις ακτίνες που παρατηρούνται στο Σχήμα 1. Τα δείγματα που μελετήθηκαν περιείχαν ίσο αριθμό μορίων νερού και παρατηρείται όμοια ακτινική κατανομή με τα δείγματα που περιείχαν $0,25 - 0,5 \text{ M}$ άλατος.

Ενώ για συγκέντρωση άλατος 1 M παρατηρείται διαφορά στην ακτινική κατανομή, και το άλας βρίσκεται κυρίως στο κέντρο της σφαίρας δημιουργώντας ένα πυρήνα. Συγκεκριμένα για συγκεντρώσεις άλατος μεταξύ 0,25 και 0,5 M παρατηρείται μια ομοιόμορφη κατανομή στα μόρια νερού και άλατος για την ακτινική περιοχή της σφαίρας 0,0 - 2,7 nm. Αντίθετα για συγκεντρώσεις άλατος 1 M εμφανίζεται μεγαλύτερη ανομοιογένεια στην κατανομή, όπου για την ίδια ακτινική περιοχή με προηγουμένως, η συγκέντρωση του άλατος μειώνεται και τα μόρια του νερού αυξάνονται. Η επεξεργασία των ηλεκτροστατικών δυνάμεων έγινε με τις μεθόδους RF και PME, αφού δεν επηρεάζουν σημαντικά την ακτινική κατανομή, και οι δομές που ανιχνεύτηκαν για επιλεγμένα δείγματα φαίνονται στο Σχήμα 1Α. Για την σύγκριση αυτή έχουν επιλεγεί δυο ακραίες περιπτώσεις των δειγμάτων, δηλαδή το καθαρό νερό και το δείγμα που περιείχε την μεγαλύτερη συγκέντρωση άλατος και OM. Τελικά επιλέχθηκε η μέθοδος RF λόγω υπολογιστικού πλεονεκτήματος. Όπως αποδεικνύεται από το Σχήμα 1F, η επίδραση της οργανικής ύλης στην δομή του άλατος είναι σημαντική όταν η συγκέντρωση του είναι 1 M. Είναι προφανές ότι και τα δυο είδη επιφανειοδραστικής OM που χρησιμοποιήθηκαν, προκαλούν αλλαγές στην μορφολογία του άλατος που περιέχεται στο σταγονίδιο. Στα δείγματα 4(SA) και 4(SM) (Σχήμα 1F, πράσινη και πορτοκαλί διακεκομμένη αντίστοιχα) φαίνεται ότι το άλας είναι διαλυμένο στο σταγονίδιο, με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια πιο ομοιόμορφη κατανομή σε σύγκριση με το δείγμα 4S όπου εμφανίζεται πιο ευδιάκριτα, στο κέντρο της σφαίρας, ο σχηματισμός ενός πυκνού πυρήνα άλατος που διαλύεται και αυτός σταδιακά (μπλε διακεκομμένη γραμμή). Με την επιπλέον αύξηση της συγκέντρωσης OM από 4(SA) ή 4(SM) μέχρι 4(SAM) φαίνεται να μην ισχύει το ίδιο με πριν, αλλά θα πρέπει να ληφθούν υπόψη τα μεγαλύτερα ποσοστά OM που εμπεριέχονται στο δείγμα 4(SAM), γιατί μπορούν να μεταβάλουν την αναλογία όγκου – επιφάνειας και να επηρεάσουν την κατανομή του άλατος διαταράσσοντας την μορφολογία. (Wanger K. Et al 1998) Από το δείγμα αυτό υπολογίστηκαν οι ακτινικές συναρτήσεις κατανομής αζώτου – θείου (R_{N-S}) για το χρονικό διάστημα 80 - 100 ns, ώστε να επέλθει η ισορροπία στην μορφολογία του άλατος (Σχήμα 2). Έτσι λοιπόν παρατηρείται λιγότερη τάξη στην υψηλή συγκέντρωση άλατος και OM (κόκκινη γραμμή) σε αντίθεση με τα δείγματα που περιείχαν υψηλά ποσοστά άλατος αλλά χαμηλά ποσοστά OM (πράσινη – μεθυλογλυοξάλη, πορτοκαλί – ακεταλδεΐδη).

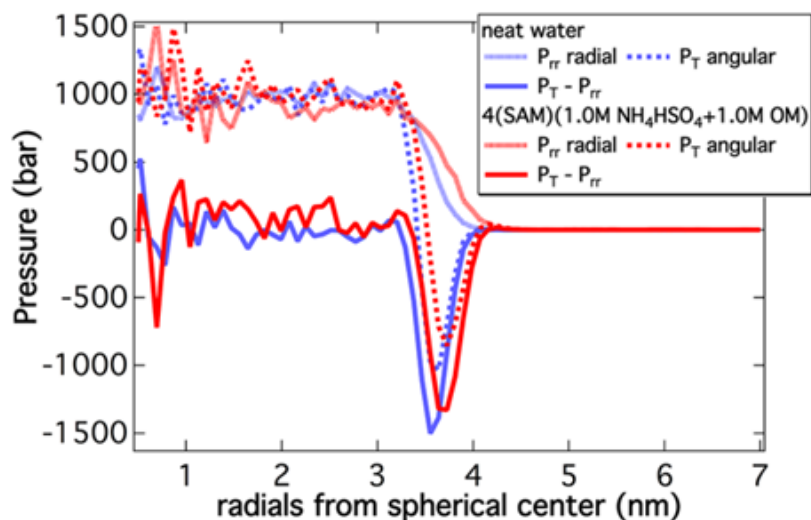


Σχήμα 2: Συνάρτηση ακτινικής κατανομής αζώτου (N) – θείου (S), για τα δείγματα που περιείχαν μεγάλες συγκεντρώσεις άλατος (1.0 M NH_4HSO_4) για το χρονικό διάστημα 80 – 100 ns της τροχιάς

4.2 Η Επιφανειακή Τάση των Σφαιρικών Σταγονιδίων

Είναι γνωστό ότι η επιφανειακή τάση στα σταγονίδια δρα κατά τέτοιο τρόπο ούτως ώστε να ελαχιστοποιεί την επιφάνεια επαφής που υπάρχει ανάμεσα στην σταγόνα και στο μέσο που την περιβάλλει. Ως επακόλουθο αυτού, είναι το σφαιρικό σχήμα που αποκτούν τα σταγονίδια. Ο προσδιορισμός της επιφανειακής τάσης των σταγονιδίων έγινε χρησιμοποιώντας την εξίσωση (5). Χρησιμοποιήθηκαν οι εφαπτομενικές $P_T(r)$ και ακτινικές $P_r(r)$ συνιστώσες της πίεσης που προέρχονται από τις τροχιές της Μοριακής Δυναμικής, όπως περιγράφονται με συγκεκριμένη παραμετροποίηση. (Ollila et al. 2009) Στο Σχήμα 3 που ακολουθεί απεικονίζεται η συνιστώσα της πίεσης σε συνάρτηση της απόστασης από το κέντρο του σταγονιδίου. Η αναπαράσταση αφορά το σταγονίδιο που περιείχε καθαρό νερό και το σταγονίδιο που περιείχε την υψηλότερη συγκέντρωση άλατος και OM.

Στο εσωτερικό του σταγονιδίου οι P_r / P_T πρέπει να είναι σχεδόν σταθερές. Οι απόλυτες τιμές και οι διακυμάνσεις των P_r / P_T θα πρέπει να μειώνονται καθώς το μέγεθος των σταγονιδίων αυξάνεται και η επιφανειακή τάση μειώνεται. Όμως οι διακυμάνσεις εμφανίζονταν ακόμα στις περιπτώσεις που μελετήθηκαν, λόγω του μικρού μεγέθους των σταγονιδίων. Η κορυφή του $P_T - P_r$ που σχηματίστηκε (Σχήμα 3) κοντά στην επιφάνεια του σταγονιδίου ήταν αναμενόμενη επειδή στις συνθήκες που έγινε η προσομοίωση, τα μόρια της επιφάνειας δέχονται ισχυρή ένταση, με το νερό να ασκεί μεγάλη επιφανειακή τάση και να επικρατεί χαμηλή τάση ατμών.



Σχήμα 3: Η εφαπτομενική $P_T(r)$ και η ακτινική $P_{rr}(r)$ συνιστώσα πίεσης, εκφρασμένες σε συνάρτηση της απόστασης από το κέντρο του σταγονιδίου. Αυτό έγινε για το καθαρό νερό και για το δείγμα που περιείχε την υψηλότερη συγκέντρωση άλατος και οργανικής ύλης. Στον άξονα Y της πίεσης παρουσιάζονται θετικές και αρνητικές τιμές οι οποίες ήταν απαραίτητες για τον υπολογισμό της επιφανειακής τάσης, σύμφωνα με την εξίσωση (5). Πρακτικά όμως οι τιμές εκφράζονται σε απόλυτη τιμή

Οι τιμές της επιφανειακής τάσης όπως προέκυψαν από τους υπολογισμούς αναγράφονται στον Πίνακα 2. (Sun et al. 2012)

Πίνακας 2: Στις αγκύλες παρουσιάζονται οι τιμές της επιφανειακής τάσης που έχουν υπολογιστεί για όλα τα δείγματα που ετοιμάστηκαν, σε mN / m ή σε mJ / m^2 . Οι τιμές που ορίζονται με αστερίσκο (*) υποδηλώνουν ότι η αρχική production trajectory για την επεξεργασία των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων έγινε με την μέθοδο PME, ως αναφορά. Στα δείγματα που περιείχαν υψηλά ποσοστά άλατος ή OM (σημειωμένα με έντονα γράμματα στον Πίνακα 2), ασκείται μικρότερη επιφανειακή τάση σε σύγκριση με το νερό

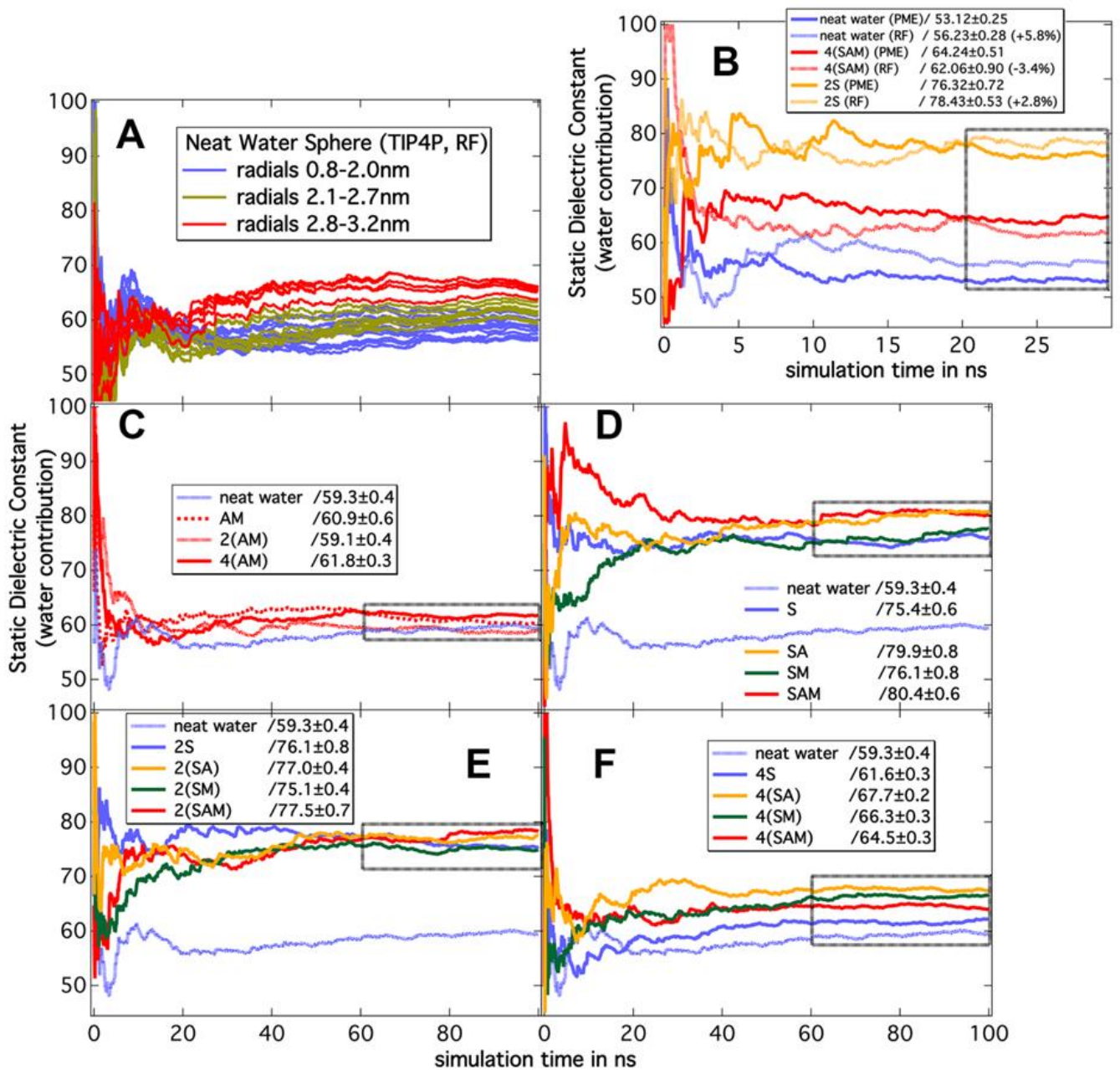
S=0,25M NH ₄ HSO ₄	A=0,25M ακεταλδεϋδη	M=0,25M μεθυλογλυοξάλη	AM=0,25M ακεταλδεϋδη + 0,25M μεθυλογλυοξάλη
Καθαρό νερό [53.9, 54.6*]	AM [53.9]	2(AM) [52.7]	4(AM) [49.3]
S [52.4]	SA [53.8]	SM [56.2]	SAM [52.3]
2S [53.1]	2(SA) [49.6]	2(SM) [53.0]	2(SAM) [50.0]
4S [51.2]	4(SA) [51.2]	4(SM) [47.0]	4(SAM) [47.7, 52.0*]

Είναι φανερό πως η συνεισφορά της επιφανειακής τάσης είναι μικρότερη σε μία σφαίρα από ότι σε μια επιφάνεια, με την επίδρασή της να μειώνεται περαιτέρω όταν πρόκειται για μικρότερες σφαίρες. Από τα πειραματικά δεδομένα η τιμή της επιφανειακής τάσης καθαρού νερού – αερίου προκύπτει μεγαλύτερη (75,4 mN/m στους 275 K) (Chen & Smith 2007) εν τούτοις σε όλα τα μοντέλα της βιβλιογραφίας υπολογίζεται επιφανειακή τάση διαφορετική από τις πειραματικές τιμές. Παρά τις όποιες αποκλίσεις η συμπεριφορά του συστήματος δεν επηρεάζεται. (Hede et al. 2011) Παρ' όλα αυτά, όπως φαίνεται η διαφορά που υπάρχει στην τιμή της επιφανειακής τάσης ενός σταγονιδίου (53,9 mN / m) και μιας επίπεδης επιφάνειας (59,0 mN / m) καθαρού νερού TIP4P, σε θεωρητικό επίπεδο, είναι λογική. (Vega C. et al 2007) Ταυτόχρονα γίνεται η παρατήρηση ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης OM στην επιφάνεια του σταγονιδίου, από το καθαρό νερό στο δείγμα 4(SM) ή 4(SAM), η επιφανειακή τάση μειώνεται μέχρι και 13 %. Αντίστοιχα για τα σταγονίδια που δεν περιείχαν άλας, η μείωση από το καθαρό νερό στο δείγμα 4(AM), υπολογίζεται κάπου στο 8,5 %. Επομένως η μεταβολή της επιφανειακής τάσης στα δείγματα με την υψηλή συγκέντρωση OM (σημειωμένα με έντονα γράμματα στον Πίνακα 2) είναι εμφανές.

4.3 Η συμβολή του νερού στην στατική διηλεκτρική σταθερά

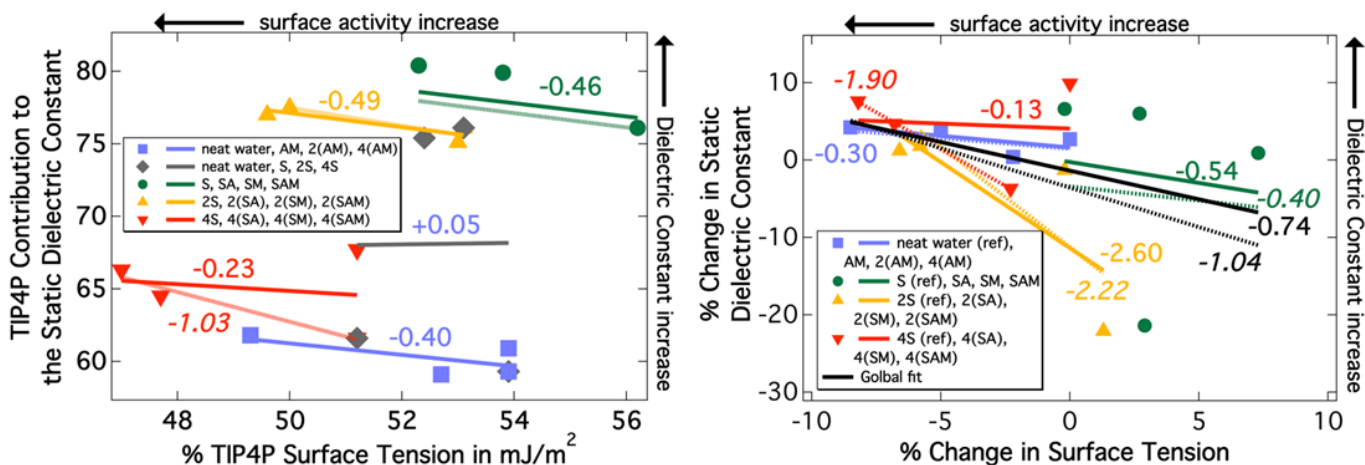
Η σύγκλιση των τιμών της στατικής διηλεκτρικής σταθεράς ϵ_1 , των δειγμάτων που ετοιμάστηκαν για τους σκοπούς της παρούσας μελέτης, παρουσιάζονται στο Σχήμα 4. Στο γράφημα A του Σχήματος 4 απεικονίζεται η σύγκλιση $\epsilon_1(r)$ για διάφορες ακτίνες που εμπίπτουν στο διάστημα 0,8 – 3,2 nm, του καθαρού νερού ως αναφορά. Αυτό που παρατηρήθηκε είναι ότι πλησιάζοντας την επιφάνεια της σφαίρας, δηλαδή για μεγαλύτερες ακτίνες (2,8 – 3,2 nm), αυξάνεται σημαντικά η τιμή της $\epsilon_1(r)$. Οι τιμές της ϵ_1 για το καθαρό νερό (Γράφημα 4B μέχρι 4F, με γαλάζια διακεκομμένη γραμμή), προέκυψαν από το μέσο όρο των τιμών της $\epsilon_1(r)$ οι οποίες αντιστοιχούν στις ακτίνες του διαστήματος 0,8 – 2,7 nm του Γραφήματος 4A. Οι τιμές αυτές καταγράφηκαν κατ' όλη την διάρκεια της τροχιάς, και η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε για όλα τα δείγματα αντίστοιχα. Η στατική διηλεκτρική σταθερά είναι εκφρασμένη σε συνάρτηση με τον χρόνο, στο 4B για το διάστημα 20 - 30 ns και στα 4C μέχρι 4F για το διάστημα 60 – 100 ns, ώστε να εξασφαλιστεί η σύγκλιση. Το σφάλμα των υπολογισμών εκφράζεται μέσα από την τυπική απόκλιση. Η μέθοδος PME είναι πιο απαιτητική από θέμα υπολογιστικής ισχύος και για το λόγο αυτό «έτρεξαν» μερικές μικρότερες τροχιές με την μέθοδο PME. Παρ' όλα αυτά επιλέχθηκαν ορισμένα δείγματα όπου επεξεργάστηκαν και με τις δύο μεθόδους με μικρές διαφορές στα αποτελέσματα

(Γράφημα 4B). Για τα δείγματα του καθαρού νερού η σύγκλιση επιτυγχάνεται και για μικρότερες τροχιές RF.



Σχήμα 4: Παρουσιάζεται η σύγκλιση της στατικής διηλεκτρικής σταθεράς ϵ_1 για τις τροχιές όλων των δειγμάτων (Γράφημα A). Το Γράφημα B αφορά τις τιμές της $\epsilon_1(r_1)$ για το καθαρό νερό. Έχουν επιλεγεί ορισμένα δείγματα για την επεξεργασία των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων με τις μεθόδους RF και PME, όπου παρατηρείται μικρή διαφορά στον μέσο όρο των τιμών ϵ_1 . Τελικά επιλέγεται η μέθοδος RF και αργότερα υπολογίζεται η ποσοστιαία μεταβολή της μέσης τιμής της ϵ_1 (Γραφήματα C – F). Στις τιμές των Γραφημάτων εκτός από τον χρόνο, αναγράφεται και το σφάλμα της κάθε μέτρησης

Οι αποκλίσεις από την υπολογιζόμενη τιμή για το καθαρό νερό TIP4P στους 300 K ($\epsilon_1 = 50$) (Vega C. et al 2011) ήταν αναμενόμενες, αφού οι τιμές της ϵ_1 εξαρτώνται από τον αριθμό των μορίων νερού και από τα υπόλοιπα συστατικά. Εκτός από αυτό, οι υπολογισμοί στο πεπερασμένο σύστημα, πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 278 K, κάτι το οποίο οδηγεί σε μικρή αύξηση της ϵ_1 . Η τιμή της ϵ_1 για το καθαρό νερό, προσεγγίζεται καλύτερα στις περιπτώσεις όπου τα μόρια του νερού αυξάνονται στο σύστημα. Ωστόσο, τα 6907 μόρια νερού που υπάρχουν σε κάθε δείγμα, δίνουν μια λογική τιμή για το καθαρό νερό ($\epsilon_1 = 56,2$ για το διάστημα 20 – 30 ns). Έχει βρεθεί ότι τα ίδια runs που έγιναν με την μέθοδο PME δίνουν καλύτερα αποτελέσματα, με ελάχιστη διαφορά βέβαια, ($\epsilon_1 = 53,1$). Αν και τα αποτελέσματα της PME είναι ελαφρώς καλύτερα, επιλέχθηκε η μέθοδος RF χάρη στις λιγότερες υπολογιστικές της απαιτήσεις. Επακόλουθο του συμβιβασμού αυτού, αποτελεί ένα συστηματικό σφάλμα το οποίο όμως δεν επηρεάζει την εγκυρότητα των αποτελεσμάτων ούτε και τα συμπεράσματα που εξάγονται από αυτά, καθώς μελετώνται σχετικές αλλαγές και όχι απόλυτες τιμές.



Σχήμα 5: Η συσχέτιση των δύο ιδιοτήτων (επιφανειακή τάση και διηλεκτρική σταθερά) των υδάτινων σταγονιδίων που μελετήθηκαν. Στο αριστερό γράφημα είναι οι απόλυτες τιμές και στο γράφημα που βρίσκεται στα δεξιά, είναι οι ποσοστιαίες (%) μεταβολές με βάση ένα δείγμα αναφοράς (ref). Έχει υπολογιστεί η κλίση της κάθε ευθείας και οι τιμές αναγράφονται με κανονικούς χαρακτήρες για τις συνεχόμενες γραμμές και με πλάγιους για τις διακεκομμένες

Αναντίρρητα λοιπόν, η παρουσία OM επηρεάζει τις μέσες τιμές της ϵ_1 μόνο στα σταγονίδια που περιείχαν άλας. Από το γράφημα C του Σχήματος 4, φαίνεται ότι η επίδραση της συγκέντρωση OM στην ϵ_1 του καθαρού νερού είναι ασήμαντη. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η OM είναι συγκεντρωμένη στην επιφάνεια των σταγονιδίων, γίνεται η υπόθεση ότι η συγκέντρωση OM έχει αντίκτυπο στην δομή του άλατος που βρίσκεται στο σταγονίδιο. Με

την μεταβολή της δομής του άλατος προκαλείται πόλωση των μορίων του νερού δημιουργώντας έτσι τοπικό ηλεκτρικό πεδίο στο διάλυμα (Levy et al. 2012) και τελικά επηρεάζεται η στατική διηλεκτρική σταθερά των σταγονιδίων. Όταν η συγκέντρωση του άλατος στο εσωτερικό των σταγονιδίων αυξηθεί αρκετά, παρουσιάζεται μείωση της ϵ_1 κατά 20 %. Συγκεκριμένα από 75,8 (για 0,5 M άλας) μειώνεται στο 61,6 (για 1,0 M άλας). Αυτό πιθανό να οφείλεται στον προσανατολισμό των δίπολων του νερού από το ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργήθηκε χάρη στην αυξημένη συγκέντρωση του άλατος. Μία άλλη εξήγηση που μπορεί να ειπωθεί για το θέμα αυτό, είναι ο μικρός αριθμός των μορίων νερού που είχαν χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό του $\langle M_1^2 \rangle$ λόγω της ανομοιογένειας που δημιουργήθηκε στο σύνολο των σωματιδίων με την αυξημένη συγκέντρωση άλατος (Σχήμα 1 F). Η παρατηρούμενη μείωση της ϵ_1 όταν αυξάνεται το άλας, συμπίπτει με πειραματικές και θεωρητικές τιμές, και δικαιολογείται με την μειωμένη αντίδραση των δίπολων στο εξωτερικό πεδίο. (Levy et al. 2012) Ταυτόχρονα, τα μεγάλα ποσοστά άλατος προκαλούν εξασθένηση των δεσμών υδρογόνου με επακόλουθο την αύξηση της διηλεκτρικής σταθεράς. Έτσι, παρουσιάζονται δύο φαινόμενα που αναιρούν το ένα το άλλο (Elton & Fernandez-Serra 2014) Από τα γραφήματα της σύγκλισης της ϵ_1 διαπιστώνεται η επίδραση της επιφανειοδραστικής οργανικής ύλης με την παρουσία του άλατος (4D – 4F) και χωρίς αυτό (4C).

4.4 Συσχέτιση

Για τα σταγονίδια που έχουν μελετηθεί η συσχέτιση επιφανειακής τάσης και διηλεκτρικής σταθεράς απεικονίζονται στο Σχήμα 5. Τα σημεία του αριστερού γραφήματος αντιπροσωπεύουν τις απόλυτες τιμές για τα ζεύγη επιφανειακής τάσης και στατικής διηλεκτρικής σταθεράς ενώ στο γράφημα που βρίσκεται δεξιά, παρουσιάζονται οι ποσοστιαίες (%) μεταβολές με βάση το δείγμα αναφοράς (ref). Η διαφορά των συνεχόμενων γραμμών με τις διακεκομμένες είναι ότι στις πρώτες εμπεριέχονται όλα τα δείγματα ενώ στις δεύτερες αποκλείονται τα δείγματα SA, 2(SA) και 4(SA). Έχει υπολογιστεί η κλίση της κάθε ευθείας και οι τιμές αναγράφονται με κανονικούς χαρακτήρες για τις συνεχόμενες γραμμές και με πλάγιους για τις διακεκομμένες. Εξετάζοντας τις τιμές των κλίσεων παρατηρείται ότι στις περιπτώσεις που τα σταγονίδια περιείχαν OM η κλίση είναι αρνητική, σε αντίθεση με τις περιπτώσεις που περιείχαν μόνο άλας όπου δεν παρατηρείται κάποια σημαντική συσχέτιση (γκρι γραμμή).

Στενά συνυφασμένη με την επιλογή της μεθόδου RF, για την επεξεργασία της μεγάλης εμβέλειας ηλεκτροστατικών δυνάμεων, ήταν η αδυναμία για κατευθείαν σύγκριση ή συσχετισμού ανάμεσα στα δείγματα με ποικίλες συγκεντρώσεις άλατος. (van der Spoel et al. 1998) Οι απόλυτες τιμές των δύο παραμέτρων που υπολογίστηκαν, διαφέρουν από τις πειραματικές τιμές όσο αφορά το καθαρό νερό ($\gamma = 75,4 \text{ mN / m}$ σε 275 K και $\epsilon_1 = 71,7$ σε 300 K). (Vega & Abascal 2011) Έτσι χρησιμοποιήθηκαν οι ποσοστιαίες μεταβολές ούτως ώστε να απαλλαγούν οι τιμές από το συστηματικό σφάλμα λόγω του μοντέλου νερού που έχει επιλεχθεί (TIP4P) ή τη μέθοδο RF. Τώρα, όσο αφορά τις τιμές των ποσοστιαίων μεταβολών, φαίνεται ότι η μεγαλύτερη αρνητική συσχέτιση αφορά τις περιπτώσεις που είχαν αποκλειστεί τα SA, 2(SA) και 4(SA), οι διακεκομμένες γραμμές δηλαδή. Η αρνητική αυτή συσχέτιση γίνεται ακόμα πιο αντιληπτή για τα δείγματα που περιείχαν υψηλή συγκέντρωση άλατος αλλά και OM (Σχήμα 5, γράφημα δεξιά – κόκκινη διακεκομμένη γραμμή).

Ως εκ τούτου εξάγεται το συμπέρασμα ότι η επιφανειακή τάση μειώνεται περισσότερο με την παρουσία της μεθυλογλυοξάλης, ή με το συνδυασμό μεθυλογλυοξάλης και ακεταλδεΐδης. Για να παρατηρηθεί η αντίστοιχη συμπεριφορά από πλευράς της ακεταλδεΐδης με την παρουσία των δειγμάτων SA, 2(SA) και 4(SA), απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα οργανικού υλικού. Σε αυτήν την περίπτωση η μείωση της επιφανειακής τάσης είναι λιγότερο έντονη και συνδέεται με την υψηλότερη τάση ατμών που εκδηλώνουν τα μόρια της ακεταλδεΐδης. (Daskalakis et al. 2015) Αναντίρρητα, η συσχέτιση αυτή μπορεί να μεταβληθεί όταν στο περιβάλλον αυτό ενταχθούν άλλα είδη, οργανικά και μη, που δεν παρουσιάζουν επιφανειοδραστική συμπεριφορά.

4.5 Επιπτώσεις της συσχέτισης

Τα σφαιρικά σταγονίδια που ετοιμάστηκαν και μελετήθηκαν, αναπαριστούν τα ατμοσφαιρικά σωματίδια τα οποία κατά κύριο λόγο περιέχουν υδατικό διάλυμα αλατιού καλυμμένο με οργανικές ενώσεις. Στα σωματίδια αυτά συμπυκνώνονται υδρατμοί προς σχηματισμό νεφοσταγονιδίων και η διαδικασία που λαμβάνει χώρα στηρίζεται στην θερμοδυναμική ισορροπία που προτάθηκε το 1936 από τον Kohler. (Kohler H, 1936) Η δυναμική σχετίζεται με την επιφανειακή τάση και τον Νόμο Raoult's όπου συνδέεται η τάση κορεσμένων ατμών του νερού με τις διαλυμένες ουσίες. Επομένως, με την αυξημένη συγκέντρωση της OM, η επιφανειακή τάση των σωματιδίων καθώς και η τάση ατμών που χρειάζεται για την ενεργοποίηση των CCN αργότερα, μπορούν να μειωθούν. (Sareen et al.

2013) Τα μικρότερα σε μέγεθος νεφροσταγονίδια μπορούν να ευνοηθούν κάτω από ορισμένες περιστάσεις. (Facchini et al. 1999) Επίσης με την παρουσία ΟΜ μεταβάλλεται το μέγεθος της στατικής διηλεκτρικής σταθεράς, με αποτέλεσμα να αλλάζει η ικανότητα διάλυσης διαφόρων ατμοσφαιρικών ειδών που στην συνέχεια θα δώσουν αντιδράσεις στην υδατική φάση. Κάτι τέτοιο μπορεί να αλλάξει την αναλογία συγκέντρωσης στην επιφάνεια της ΟΜ ως προς το εσωτερικό (Nozière et al. 2014), έχοντας αντίκτυπο στον όρο Raoult της θεωρίας του Kohler. (Kohler H, 1936) Γίνεται επομένως αντιληπτή η σημασία της κατάστασης του μίγματος των σωματιδίων που βρίσκονται σε ένα αερόλυμα. Η σύσταση τους μπορεί να επηρεάσει σε μεγάλο βαθμό την δημιουργία των νεφροσταγονιδίων. Το αν μια ξένη ουσία μπορεί να διαλυθεί στο νερό, καθορίζεται από την δυνατότητα της να σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου και από την ικανότητα της να αλληλεπιδρά με το δίπολο του μορίου του νερού. Αν όμως το δίπολο του νερού βρίσκεται σε ισχυρή αλληλεπίδραση με τα άλατα στο εσωτερικό, όπως φαίνεται από τη μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς παρουσία επιφανειοδραστικής οργανικής ύλης, επηρεάζεται παράλληλα και η διαθεσιμότητά του (η ενεργότητά του) νερού. Σύμφωνα με τον όρο της ενεργότητας στη θεωρία Kohler, έστω και με ελάχιστη συσχέτιση πιθανό να υπάρχει σημαντική επίδραση στην αλληλεπίδραση του νερού με την διαλυμένη ουσία. (Li et al. 2011) Άρα, όταν το νερό αλληλεπιδρά με τα άλατα, δεν είναι διαθέσιμο για άλλες αλληλεπιδράσεις. Επομένως, η παρουσία ΟΜ στα σταγονίδια επηρεάζει την δομή του άλατος που περιέχεται σε αυτά με αποτέλεσμα να επηρεάζεται και ο προσανατολισμός των μορίων του νερού και τελικά να μεταβάλλεται η τιμή της στατικής διηλεκτρικής σταθεράς των σταγονιδίων. Ζωτικής σημασίας είναι λοιπόν η μελέτη της συσχέτισης της στατικής διηλεκτρικής σταθεράς με την επιφανειακή δραστηριότητα για την εκτίμηση της δημιουργίας νέων σωματιδίων προς σχηματισμό πυρήνων συμπύκνωσης νεφών.

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στη μελέτη αυτή παρουσιάστηκε μια συσχέτιση μεταξύ επιφανειακής τάσης και διηλεκτρικής σταθεράς σε σφαιρικά ατμοσφαιρικά αερολύματα. Τα σωματίδια που περιέχονται στα αερολύματα αυτά, μπορούν να συμβάλουν στην δημιουργία νέων ατμοσφαιρικών σωματιδίων όπου σε μεταγενέστερο στάδιο θα οδηγήσουν στην ενεργοποίηση των πυρήνων συμπύκνωσης νεφών. Η συσχέτιση που έγινε αφορά σε δύο από τις σημαντικότερες παραμέτρους στη θεωρία Kohler. Αυτή της επιφανειακής τάσης παρουσία οργανικών ειδών και της ενεργότητας του νερού στο αερόλυμα. Κρίνεται πως η συσχέτιση αυτή οδηγεί σε αντιπαράθεση τη βιβλιογραφία, καθώς με την παρουσία επιφανειοδραστικών ουσιών οι δύο παράμετροι αλληλεπιδρούν και δεν μπορούν να υπολογίζονται ανεξάρτητα. Επομένως για την ολοκληρωμένη αξιολόγηση και κατανόηση των δυναμικών ιδιοτήτων ενός συστήματος θα πρέπει να εξετάζονται ταυτόχρονα οι δύο αυτές πτυχές. Εν κατακλείδι υπογραμμίζεται ότι, η υδατική χημεία στο εσωτερικό των αερολυμάτων επηρεάζεται σημαντικά, καθώς η διαθεσιμότητα του νερού μεταβάλλεται στην παρουσία επιφανειοδραστικών οργανικών ειδών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Adams, P.J. & Seinfeld, J.H., 2003. Disproportionate impact of particulate emissions on global cloud condensation nuclei concentrations. *Geophysical Research Letters*, 30(5), pp.1–4.
2. Allen, M., 2004. Introduction to molecular dynamics simulation. *Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to* 23(2), pp.1–28. Available at: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.93.3254&rep=rep1&type=pdf> \n <http://dasher.wustl.edu/chem478/reading/md-intro-2.pdf>.
3. Am, J. & Soc, M., 2002. Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications. Second Edition Edited by Paul A. Baron (National Institute for Occupational Safety and Health) and Klaus Willeke (University of Cincinnati). Wiley-Interscience: New York. 2001. xxiv + 1132 pp. *Journal of the American Chemical Society*, 124(18), pp.5251–5251. Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja015375e>.
4. Andreae, M.O. & Rosenfeld, D., 2008. Aerosol-cloud-precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols. *Earth-Science Reviews*, 89(1-2), pp.13–41.
5. Assem, T., 2011. Προσρόφηση Μη Ιοντικών Τασιενεργών Σε Μembrάνες Υπερδιήθησης. In pp. 1–97.
6. Banks, J.A.Y.L. et al., 2005. Integrated Modeling Program, Applied Chemical Theory (IMPACT). *Journal of computational chemistry*, 26(16), pp.1752–1780.
7. Bell, T.L., Midweek increase in U.S. summer rain and storm heights suggests air pollution invigorates rainstorms. *Geophysical Research*.
8. Berendsen, H.J.C., van der Spoel, D. & van Drunen, R., 1995. GROMACS: A message-passing parallel molecular dynamics implementation. *Computer Physics Communications*, 91(1-3), pp.43–56.
9. Chen, F. & Smith, P.E., 2007. Simulated surface tensions of common water models. *Journal of Chemical Physics*, 126(22).
10. Ben D. MacArthur, A.M. & I.R.L., 2009. Systems biology of stem cell fate and cellular reprogramming.

11. Daskalakis, V. et al., 2015. Surface-active organic matter induces salt morphology transitions during new atmospheric particle formation and growth. *RSC Adv.*, 5(78), pp.63240–63251. Available at: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA09187J>.
12. Dusek, U. et al., 2006. Size matters more than chemistry for cloud-nucleating ability of aerosol particles. *Science (New York, N.Y.)*, 312(5778), pp.1375–8. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16741120>.
13. Elton, D.C. & Fernandez-Serra, M. V., 2014. Polar nanoregions in water: A study of the dielectric properties of TIP4P/2005, TIP4P/2005f and TTM3F. *Journal of Chemical Physics*, 140(12), pp.1–13.
14. Facchini, M.C. et al., 1999. Cloud albedo enhancement by surface-active organic solutes in growing droplets. *Nature*, 401(6750), pp.257–259. Available at: <http://www.nature.com/nature/journal/v401/n6750/abs/401257a0.html>.
15. G. A Cisneros, M. Karttunen, P.R., 2014. Classical Electrostatics for Biomolecular Simulations. , 72(2), pp.181–204.
16. Gavish, N. & Promislow, K., 2012. Dependence of the dielectric constant of electrolyte solutions on ionic concentration. *Arxiv*, (2), pp.1–5. Available at: <http://arxiv.org/abs/1208.5169>.
17. Hede, T. et al., 2011. Model HULIS compounds in nanoaerosol clusters - Investigations of surface tension and aggregate formation using molecular dynamics simulations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(13), pp.6549–6557.
18. Heller, A., 2003. Finding the Missing Piece in the Climate Change Puzzle. , (April), pp.4–12.
19. Hess, B. et al., 1997. Lincs: a Linear Constraint Solver for Molecular Simulations. *J. Comput. Chem.*, 18(12), pp.1463–1472.
20. Heyda, J. et al., 2010. Reversal of Hofmeister ordering for pairing of NH₄⁺ vs alkylated ammonium cations with halide anions in water. *Journal of Physical Chemistry B*, 114(33), pp.10843–10852.
21. Hoover, W.G., 1985. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions.
22. Jorgensen, W.L. et al., 1983. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *The Journal of Chemical Physics*, 79(2), p.926. Available at: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/79/2/10.1063/1.445869>
<http://link.aip.org/link/?JCPA6/79/926/1>.
23. Kelly, J.J., 2002. Ensembles from Statistical Physics using Mathematica © James J.

- Kelly, 1996-2002. *Entropy*, pp.1996–2002.
24. Kim, D., Benjamin, S.G. & Brown, J.M., 2002. Cloud / Hydrometeor Initialization in the 20-km RUC Using Radar and GOES Data. , pp.1–5.
 25. Kurtén, T. et al., 2008. Amines are likely to enhance neutral and ion-induced sulfuric acid-water nucleation in the atmosphere more effectively than ammonia. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 8, pp.7455–7476.
 26. Levy, A., Andelman, D. & Orland, H., 2012. The Dielectric Constant of Ionic Solutions : A Filed-Theory Approach. , pp.1–5.
 27. Li, X. et al., 2011. Glycine in aerosol water droplets: A critical assessment of Köhler theory by predicting surface tension from molecular dynamics simulations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(2), pp.519–527.
 28. Mather, T. a., Pyle, D.M. & Oppenheimer, C., 2003. Tropospheric volcanic aerosol. *Volcanism and the Earth's*, pp.189–212.
 29. McFiggans, G. et al., 2005. The effect of physical and chemical aerosol properties on warm cloud droplet activation. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 5(5), pp.8507–8646.
 30. Nozière, B., Baduel, C. & Jaffrezo, J.-L., 2014. The dynamic surface tension of atmospheric aerosol surfactants reveals new aspects of cloud activation. *Nature communications*, 5, p.3335. Available at: <http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=3948073&tool=pmcentrez&rendertype=abstract>.
 31. Nymeyer, H. & Zhou, H.-X., 2008. A method to determine dielectric constants in nonhomogeneous systems: application to biological membranes. *Biophysical journal*, 94(4), pp.1185–1193. Available at: <http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=2212679&tool=pmcentrez&rendertype=abstract>.
 32. O'Dowd, C.D. et al., 2004. Biogenically driven organic contribution to marine aerosol. *Nature*, 431(7009), pp.676–680.
 33. O'Neil, M.J., 2001. Methylglyoxal.
 34. Ollila, O.H.S. et al., 2009. 3D Pressure Field in Lipid Membranes and Membrane-Protein Complexes. *Physical Review Letters*, 102(7), pp.1–4.
 35. Ollila, O.H.S. et al., 2012. Interfacial tension and surface pressure of high density lipoprotein, low density lipoprotein, and related lipid droplets. *Biophysical Journal*,

- 103(6), pp.1236–1244. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bpj.2012.08.023>.
36. Prisle, N.L. et al., 2008. Surfactant partitioning in cloud droplet activation: A study of C8, C10, C12 and C14 normal fatty acid sodium salts. *Tellus, Series B: Chemical and Physical Meteorology*, 60 B(3), pp.416–431.
37. Sareen, N. et al., 2009. Secondary organic material formed by methylglyoxal in aqueous aerosol mimics – Part 2: Product identification using Aerosol-CIMS. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 9, pp.15567–15594.
38. Sareen, N. et al., 2013. Surfactants from the gas phase may promote cloud droplet formation. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110(8), pp.2723–8. Available at: <http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=3581933&tool=pmcentrez&rendertype=abstract>.
39. Silberberg, M.S., 2009. Principles of General Chemistry., p.915.
40. van der Spoel, D., van Maaren, P.J. & Berendsen, H.J.C., 1998. A systematic study of water models for molecular simulation: Derivation of water models optimized for use with a reaction field. *Journal of Chemical Physics*, 108(24), pp.10220–10230.
41. Sun, L. et al., 2012. Molecular dynamics simulations of the surface tension and structure of salt solutions and clusters. *Journal of Physical Chemistry B*, 116(10), pp.3198–3204.
42. Vanegas, J.M., Torres-Sánchez, A. & Arroyo, M., 2014. Importance of Force Decomposition for Local Stress Calculations in Biomembrane Molecular Simulations. *Journal of chemical theory and computation*, 10(2), pp.691–702.
43. Vega, C. & Abascal, J.L.F., 2011. Simulating water with rigid non-polarizable models: a general perspective. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(44), p.19663.
44. Wanger K., Friese T., Schulz S., Ulbig P., 1998. Solubilities of sodium chloride in organic and aqueous-organic solvent mixtures.
45. Θεοδωράτου, Α., 2010. ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΦΗ ΑΛΓΟΡΙΘΜΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΣΤΑΤΙΚΩΝ ΔΥΝΑΜΕΩΝ ΣΕ ΜΟΡΙΑΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ.
46. Κ.Ευσταθίου, Θ.Β., 2013. Η χημική ένωση του μήγα - Ακεταλδεύδη.
47. Καροζης, Σ.Ν., 2013. Πρόβλεψη θερμοδυναμικών ιδιοτήτων υγρών μιγμάτων με μοριακή προσομοίωση.
48. Κουκούλας, Α., 2012. σε τήγματα πολυμερικών δακτυλίων του αιθυλενοξειδίου

Περιεχόμενα.

49. Κουτσοκόστας, Κ.Α., 2006. Διηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Μιγμάτων Διοξειδίου του Τιτανίου και Τριοξειδίου του Σαμαρίου.
50. Μαστραγγέλη, Α., 2013. Οι επιφανειοδραστικές ουσίες στα καλλυντικά προϊόντα. In p. 201.
51. Μαυροματίδης Η. και Κατσαφάδος Π., 2010. Αρές Μετεωρολογίας - Κλιματολογίας.
52. Φουντουλάκη, Μ.Σ., 2005. Τύχη και Επίδραση Ξενοβιοτικών Ουσιών στην Αναερόβια Χωνευση Υγρών Αποβλήτων και Ιλύος.