

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Vegyészmérnöki mesterképzési szak
Vegyipari és folyamatmérnöki specializáció



Dimetilformamid modell fejlesztése vízzel való elegyedés alapján

TDK dolgozat

Szerző(k): Honti Barbara

Vegyészmérnöki mesterképzési szak, MSc, (2022-ben végzett)

Témavezető(k): Dr. Jedlovsky Pál

Egyetemi magántanár

Lezárva: 2022. június 16.

Tartalmi összefoglaló.

Az N,N-dimetilformamid és víz elegyedését vizsgáltam Monte Carlo szimulációk segítségével, háromféle vízmodell és 5 db DMF modell 15 kombinációját alkalmazva. Jelen dolgozatban termodinamikai integrálás segítségével számoltam az elegyedés során fellépő energiaváltozást, Helmholtz szabadenergia változást, illetve az entrópia megváltozását, a teljes tartományban, tiszta víztől tiszta DMF-ig. A modellkombinációkat két szempont alapján értékeltem, mivel az elegyedési energia, szabadenergia és entrópia értékei is rendelkezésre állnak kísérleti adatok alapján. [D. R. V. M. Cilense, A.V. Benedetti, "Thermodynamic Properties of Liquid Mixtures.," *Elsevier Sci. Publ. Co.*, 1983, **63**, 151–156.] Egyik szempontként vizsgáltam, hogy milyen pontosan adják vissza a kísérleti eredményeket a számított értékek, illetve tanulmányoztam, hogy tudják-e a modellek reprodukálni a teljes elegyedést az egész koncentrációs tartományban. Az eredményeink azt mutatják, hogy a DMF és a víz elegyedése erősen nem ideális. Híg oldatokban mindkét molekula a fő komponens szerkezeti rendezettségét okozza, amit az entrópia csökkenése alátámaszt. A vizsgált 15 modellkombináció közül csak 4 képes a teljes elegyedést reprodukálni és ezek közül is 3 erősen eltúlozza az elegyedés termodinamikai hajtóerejét (D paraméter). Így a DMF-víz elegy tulajdonságait a CS2 [Chalaris, M.; Samios, J. *J. Chem. Phys.* 2000, **112**, 8581-8594.] DMF modell és a TIP4P/2005 vízmodell [Abascal, J. L. F.; Vega, C. *J. Chem. Phys.* 2005, **123**, 234505-1-12.] reprodukálja legjobban. Az eredményeink azt is szemléltetik, hogy egy részleges negatív töltés áthelyezése a N atomról az O atomra a DMF molekulán belül, növelve annak dipólusmomentumát, javítja az adott modell vízzel való elegyedését. A CS2 modellből kiindulva, az áthelyezendő töltést optimalizálva egy új DMF modellt javaslok, mely nagyon pontosan reprodukálja a vizes DMF elegyedési Helmholtz-i szabadenergiáját a teljes összetétel-tartományon, illetve a tiszta DMF belső energiáját, TIP4P/2005 vízmodellel kombinálva.

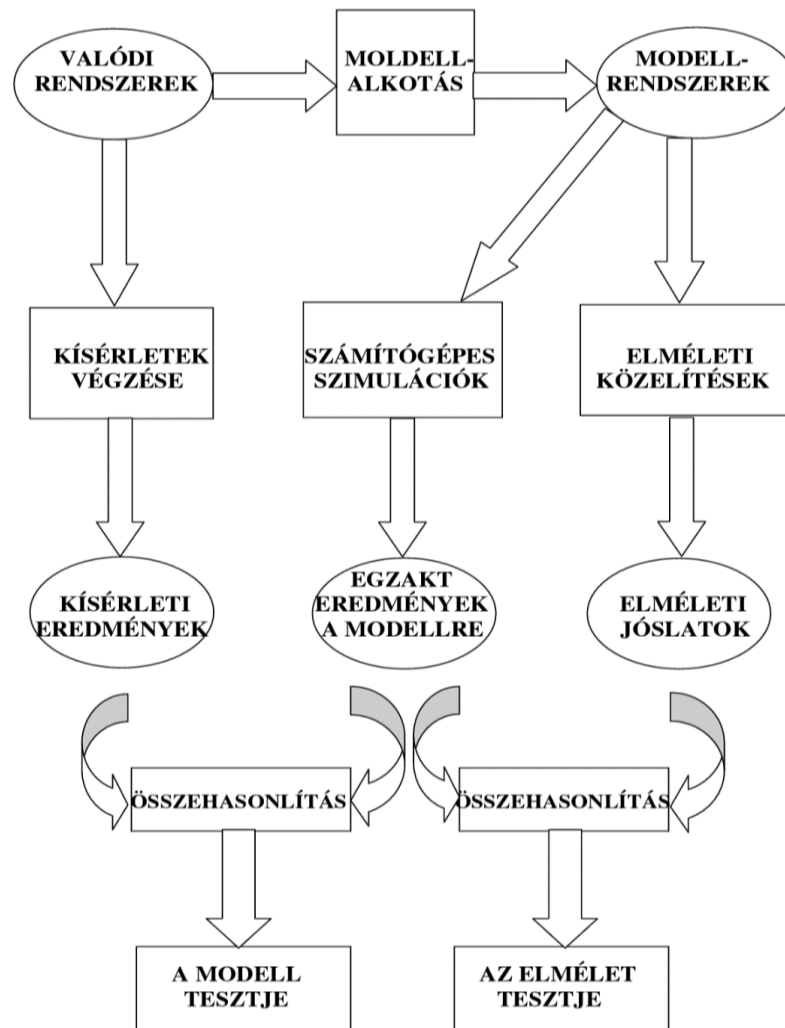
Tartalomjegyzék

1	Bevezetés	4
2	Az N,N-dimetilformamid-víz rendszer	6
3	Célkitűzés	7
4	Irodalmi és elméleti áttekintés.....	8
4.1	A számítógépes szimulációk alapjai	8
4.2	Termodinamikai sokaságok	8
4.3	A Monte Carlo módszer alapjai [31].....	9
4.4	Az elegyedés termodinamikája	13
4.5	Termodinamikus integrálás.....	15
5	Az elvégzett munka részletezése	18
5.1	Szimulációs hőmérséklet és doboz élhossz.....	18
5.2	Alkalmazott modellek.....	20
6	Eredmények és értékelésük	26
6.1	Teljes energia	26
6.2	Szabad energia	27
6.3	Entrópia.....	29
6.4	Az elegyedés termodinamikája	31
6.5	Az új DMF modell parametrizálása	36
7	Összefoglalás.....	41
8	Irodalomjegyzék.....	43

1 Bevezetés

Világunk folyamatosan gyorsuló fejlődése, és hogy ezen változás fenntartható módon menjen végbe azt eredményezi, hogy egyre fontosabb tudományterületté válik a számítási kémia. A számítógépes szimulációk segítséget nyújtanak, hogy kis és nagy rendszerek esetén is megvalósulhassanak a zöld kémia alapelvei. Erre kiváló példa a kevesebb oldószer- és energiafelhasználás, ami mellett fontos, hogy kockázatmentesen és biztonságos környezetben tudjuk elvégezni a közelítő kísérleteket.

Ezekon felül több olyan a természetben lejátszódó folyamat megismerésére vágyunk, melyeket kísérleti úton nem, vagy csak nagyon drágán és nehézkesen tudnánk elvégezni. Beszélhetünk itt extrém hőmérséklet és nyomás értékekről az űrbéli folyamatok feltárása esetén vagy akár fehérjékben, membránokban végbemenő folyamatok tanulmányozásáról az emberi test kísérletileg (például a felmerülő komoly etikai problémák miatt) nehezen biztosítható körülményei között. Ilyen esetekben különösen előnyös a számítógépes kísérletek alkalmazása, például a mellékhatások vizsgálatára. A számítógépes szimulációk olyan mélyebb, molekuláris szintű betekintést biztosítanak nekünk a tanulmányozott rendszer alkalmasan választott modelljének tulajdonságaiba, melyeket kísérletekkel nem tudunk elérni.



1.1. ábra A valódi kísérletek, az elméleti modellek és a számítógépes kísérletek közötti kapcsolatokat feltáró ábra [1]

A kísérleti problémákra megoldás lehet feltételezések és elméleti modellek megalkotása, azonban ezek ellenőrzése elengedhetetlen. A valódi kísérletek tudják bizonyítani mind a számítógépes kísérletek, mind az elméleti modellek helyességét. Eme három módszer közötti kapcsolatot a következő ábrarendszer (1.1. ábra) mutatja.

Egy valódi rendszer tulajdonságait és viselkedését tanulmányozva felépíthetünk modellrendszereket, melyekből végül elméleti úton megjósolhatjuk egy-egy fizikai mennyiség várható értékét egy folyamatban. A probléma ezzel a módszerrel az, hogy nem igazán ismerjük az eredmény hibáját, így mindenképpen szükség van egy ellenőrző rendszerre is. A számítógépes szimulációk eredményeit összevetve az elméleti eredményekkel tesztelhetjük az elmélet helyességét. Viszont arra sincs garancia, hogy a megalkotott modellrendszer helyes, a szimulációs eredményeket kísérleti eredményekkel összehasonlítva igazolhatjuk, hogy a modellrendszer megfelelő.

2 Az N,N-dimetilformamid-víz rendszer

Az N,N-dimetilformamid (továbbiakban DMF) egy erősen poláris molekula (dipólusmomentuma gázfázisban 3,9 D), [2] ezáltal a szintén poláris vízzel minden arányban elegyedik. Nagy dipólusmomentuma ellenére a tiszta folyadékfázisú DMF dielektromos állandója csak 40 [3], mivel a DMF molekulák nem képesek egymással hidrogénkötéseket kialakítani. Összehasonlításképpen a formamid, a DMF kettősen demetilezett analógja, folyadékfázisban valamivel kisebb dipólusmomentummal (3,7 D), viszont 109 [4] nagyságú dielektromos állandóval rendelkezik. A DMF vizes oldatában képes H-kötés akzeptorként viselkedni. Létrejöhetnek továbbá gyenge C-H donált H-kötések a DMF CHO hidrogénje és a víz oxigén atomja között. [5][6] Ezen kívül a hidrofób metilcsoportok jelenléte hidrofób domének kialakulásához vezet és ezáltal mikroheterogenitások alakulhatnak ki a vizes DMF oldatokban. [7] Ezen felsorolt okok miatt a DMF-víz elegyet erősen nemideális elegynek tekintjük. [8][9]

Nyilvánvaló, hogy ezeknek a keverékeknek a szerkezeti és termodinamikai tulajdonságaik a hasonló, illetve nem hasonló molekulapárok közötti kölcsönhatásoktól, a van der Waals, a dipól-dipól és a H-kötések közötti kölcsönhatások összjátékától függenek. Ezen kívül a DMF a legkisebb peptidkötéssel rendelkező molekula, ezért vizes oldatai hidratált fehérjék biomimetikus modelljeiként is használhatók. [10][11]

A dimetilformamid komoly jelentőséggel bír szinte az egész vegyipar számára. Széleskörben alkalmazzák oldószerként, reagensként vagy katalizátorként mind laboratóriumi, mind pedig ipari munkák során. Polimerek előállítása során fontos oldószer, mert oldja a poli(vinil-klorid)-ot, a poliamidokat és a peptideket, a poliuretánokat és az epoxigyantákat is. Jól oldódik poliakrilonitrilben, ezért akrilszálak előállítására is használják. A petrokémiai iparban acetilén elválasztásra használják etiléntől és butadiéntől a C4 áramból. Az acetilén biztonságos komprimálását is DMF jelenlétében lehet megvalósítani. Aromás vegyületek elválasztására is alkalmas az alifás szénhidrogénektől. A gyógyszeripar főleg kristályosításra használja. Használják még festékek hordozójaként is szövetszálak színezésekor. [12] Alkalmazzák például erős töltéssel rendelkező fémionok hidrolitikus reakcióiban [13] és különböző szerves kémiai szintézisekben [14][15][16], mint a mikrohullámmal végzett reakciókban [17][18], az elektrokémiai reakciókban [8][19][20], a nanorészecskék szintéziséhez [21][22][23][24] és az elektrosztatikus szálképzés során is. [24][25]

3 Célkitűzés

A dimetilformamid-víz elegy előbb bemutatott tulajdonságai és érdekes viselkedése miatt fontosnak gondolom a rendszer jobb megismerését a kémiai számítógépes szimulációk terén.

A korábbi évtizedekben több modellt is javasoltak tiszta dimetilformamid illetve víz szimulációjára, melyeket teszteltek is a tiszta folyadékokban. Az elegyedés vizsgálatához azonban szükséges, de nem elégséges feltétel, hogy ismerjük a tiszta anyagokra jól alkalmazható modelleket.

Három széleskörben alkalmazott vízmodell és öt DMF modell lehetséges kombinációinak helyességét vizsgáltam különböző fizikai mennyiségek kiszámításával, majd kísérleti eredményekkel összevetve értékeltem a modelleket. Az elegyedés vizsgálatához mind a 15 modell-kombinációban elvégeztem ugyanazokat a számításokat, mint a tiszta komponenseknél. Jelen dolgozatomban termodinamikus integrálás segítségével számoltam az elegyedés során fellépő energiaváltozást, a szabadenergia változást, illetve az entrópia megváltozását, a teljes összetétel tartományban, tiszta víztől tiszta DMF-ig.

A modellkombinációkat két szempont alapján értékeltem. Az elegyedési energia, szabadenergia és entrópia értékei is rendelkezésre állnak kísérleti adatok alapján [26], ezért egyik szempontként vizsgáltam, hogy milyen pontosan adják vissza a kísérleti eredményeket a számított értékek, illetve tanulmányoztam, hogy tudják-e a modellek reprodukálni a teljes elegyedést az egész koncentrációs tartományban.

Ezekon felül a munkám fő célja volt a legjobbnak bizonyuló modell-kombináció kiválasztása és továbbfejlesztése Vasudevan és Mushrif korábbi kezdeményezése alapján, ugyanis több modell [27][28][29] esetén felmerült az a probléma, hogy 0,3 DMF mólszázalék alatt szételegyedést tapasztalunk. [30] Ennek elkerülésére javasolták, hogy részleges negatív töltést helyezzünk át a DMF molekula N atomjáról az O atomjára, növelve a dipólusmomentumot.

4 Irodalmi és elméleti áttekintés

4.1 A számítógépes szimulációk alapjai

A rendezetlen anyagi rendszereket alapvetően kétféle módon lehet szimulálni. Az egyik módszer a molekuláris dinamika (MD) a másik pedig a Monte Carlo módszer (MC). A két módszer között a legfontosabb különbség, hogy a molekuláris dinamikával időfüggő folyamatokat is lehet számítani, míg a Monte Carloval nem. A MD során felírjuk egy adott rendszer részecskéinek a mozgásegyenleteit és ezeket megoldjuk minden részecskére kis időlépésenként (1-2 fs). A módszer determinisztikus, mivel a klasszikus mechanika mozgásegyenletei bármely időpontban pontosan meghatározzák egy adott rendszer helyét a fázistérben, ha ismerjük a rendszer kezdeti helyzetét. Így molekuláris dinamikával hely- és időfüggéseket is számíthatunk, mert a rendszer kezdeti feltételek által már eleve meghatározott trajektóriáját számítjuk ki. A számítás eredményeként a makroszkópikus mennyiségeket időátlagként kapjuk meg.

Ezzel szemben a Monte Carlo szimulációk sztochasztikusak, mert a számítás során a fázistér pontjai közül *véletlenszerűen* mintát veszünk és ezzel állítjuk elő a különböző mikroállapotok sokaságát, azaz nem egyetlen rendszer trajektóriáját követjük végig. Ezáltal a kapott sokaság különböző rendszerek egy-egy időpillanatbeli képe, és nem egyetlen rendszer több különböző időpontban kapott képe, mint a MD számítások esetén. Ezek alapján belátható, hogy a MC nem alkalmas időfüggések meghatározására, csak helyfüggéseket számíthatunk vele. Így csak a helykoordináták által meghatározott konfigurációs térből veszünk mintát, hiszen a részecskék impulzuskoordinátáit nem tudjuk figyelembe venni Monte Carloval. Ilyen módon viszont számottevően csökkenthetjük a számítás időigényét. A MC szimulációk eredményeként a makroszkópikus mennyiségeket sokaságátlagként kapjuk meg.

A továbbiakban csak a Monte Carlo módszert ismertetem bővebben, mert munkám során kizárólag ezt a módszert alkalmaztam.

4.2 Termodinamikai sokaságok

Egy atomokból álló rendszert a klasszikus mechanikában egy adott időpillanatban egyértelműen jellemezhető a részecskéinek helyzetével és sebességével. Ezt nevezzük a rendszer mikroállapotának. Egy rendszernek azonban van makroállapota is, amelyet makroszkópikus paraméterekkel adhatunk meg. Ilyen például a rendszer energiája (E), a térfogat (V), a részecskeszám (N), a hőmérséklet (T), a nyomás (p) és a kémiai potenciál (μ). Egy egyensúlyi makroszkópikus rendszer a mikroállapotok sokaságának adott arányú megvalósulása.

Bizonyos termodinamikai sokaságokat kiemelünk aszerint, hogy mely makroszkópikus állapotjelzői állandók. Ha egy rendszer zárt és izolált a környezettől, azaz állandó térfogatú, illetve a környezettel sem hőcsere, sem pedig részecskecsere nem lehetséges, akkor mikrokanonikus sokaságról (N, V, E) beszélünk. Ezen körülmények között tehát a rendszer teljes energiája állandó. Ezt a gyakorlatban nehezen lehet megvalósítani, emiatt fontos sokaság a kanonikus sokaság (N, V, T) , mikor a környezettel hőcsere valósulhat meg, így fenntartva a hőmérséklet állandóságát, miközben továbbra is zárt és állandó térfogatú rendszerről beszélünk. Nem izolált, de zárt rendszer lehet mechanikailag nyitott rendszer is, amikor a térfogat változhat, ezzel tartva állandó nyomást és hőmérsékletet. Ezt izoterm-izobár sokaságnak (N, p, T) nevezzük. Fontos sokaság továbbá a nagykanonikus sokaság (μ, V, T) , amikor a rendszer nyílt, tehát részecske és hőcsere is megvalósulhat. Ebben az esetben a térfogat és a hőmérséklet állandósága mellett a kémiai potenciál is állandó.

Ezen sokaságok idealizált állapotokat írnak le, ezért egy-egy gyakorlati probléma vizsgálatához, a vizsgált rendszerre leginkább jellemző sokaságot kell választani. Az általam vizsgált DMF-víz rendszert kanonikus sokaságként szimuláltam.

4.3 A Monte Carlo módszer alapjai [31]

Monte Carlo szimulációk esetén a részecskék termodinamikai szempontból fontos elrendeződéseit állítjuk elő véletlenszerűen, és az ergodicitásnak (az általános M mennyiség $\langle M \rangle$ várható értékének időbeli és sokaságtárgya határesetben megegyezik) megfelelően számítjuk ki a várható értéket. Ha egy egyensúlyban lévő rendszer extenzív paraméterei (N, V, E) rögzítettek (mikrokanonikus sokaság), akkor minden ezeket megvalósító mikorállapot azonos valószínűséggel fordul elő. Így egy általános M fizikai mennyiség makroszkópikus (várható) értéke a következő egyenlettel írható le:

$$\langle M \rangle = \int M(v) P(v) dv. \quad (4.1)$$

Látható, hogy $M(v)$ a rendszer v mikroállapotának függvénye. $P(v)$ jelöli a v mikroállapot megvalósulásának valószínűségét. Ez a valószínűség egyszerűen felírható a mikroállapotok számának $(\Omega(N, V, E))$ függvényében:

$$P_v = \frac{1}{\Omega(N, V, E)}. \quad (4.2)$$

Ekkor levezethető [32], hogy

$$P_v = \frac{1}{\Omega(E)} * P(E) = \frac{\exp(-\beta E)}{\sum_v \exp(-\beta E)}, \quad (4.3)$$

ahol $P(E)$ az E energiájú mikroállapot megvalósulásának valószínűsége, E a rendszer teljes energiája, valamint

$$\beta = \frac{1}{k_B T}. \quad (4.4)$$

A (4.3)-as egyenletet fogalmazza meg a Boltzmann törvény, miszerint kanonikus sokaság esetén egy adott mikroállapot megvalósulásának valószínűsége a mikroállapot negatív energiájával exponenciálisan arányos.

A P_v sűrűségfüggvény nevezőjében szereplő tag a Q kanonikus állapotösszeg, melyből egyensúly esetén egy rendszer minden termodinamikai függvénye származtatható. [32]

$$Q = \sum_v \exp(-\beta E) \quad (4.5)$$

Az M mennyiség várható értékét tehát kifejezhetjük a rendszer energiájának függvényében:

$$\langle M \rangle = \sum M_v P_v = \frac{\sum_v M_v * \exp(-\beta E)}{\sum_v \exp(-\beta E)} = \frac{1}{Q} \sum_v M_v * \exp(-\beta E). \quad (4.6)$$

Egy mikroállapotot, ha érvényesek rá a klasszikus mechanika összefüggései, $3N$ számú részecske esetén hely- ($\underline{q}^N = q_1; q_2; \dots; q_N$) és ugyanennyi impulzuskoordinátával ($\underline{p}^N = p_1; p_2; \dots; p_N$) jellemezhetünk:

$$\langle M \rangle = \iint M(\underline{q}^N; \underline{p}^N) P(\underline{q}^N; \underline{p}^N) d\underline{q}^N d\underline{p}^N. \quad (4.7)$$

A rendszer teljes energiája is felbontható a hely- és impulzuskoordináták szerint, azaz kinetikus és potenciális tagokra. A kinetikus energia a részecskék impulzusától, míg a potenciális energia a helyüktől függ.

$$E(\underline{q}^N; \underline{p}^N) = E_{pot}(\underline{q}^N) + E_{kin}(\underline{p}^N) \quad (4.8)$$

Ezek alapján a kanonikus állapotösszegben szereplő exponenciális tagot szétválaszthatjuk kinetikus és potenciális tagokra:

$$\exp\left(-\beta E(\underline{q}^N; \underline{p}^N)\right) = \exp\left(-\beta E_{pot}(\underline{q}^N)\right) \exp\left(-\beta E_{kin}(\underline{p}^N)\right). \quad (4.9)$$

Így az állapotösszeget is felbonthatjuk kinetikus és potenciális tagokra:

$$Q = \sum_{q,p} \exp(-\beta E) = \sum_q \exp\left(-\beta E_{pot}(\underline{q}^N)\right) \sum_p \exp\left(-\beta E_{kin}(\underline{p}^N)\right) = Q_{pot} * Q_{kin}. \quad (4.10)$$

A Q_{pot} tagban az összegzést integrálással helyettesítve kapjuk a konfigurációs integrált.

Az $E(\underline{q}^N; \underline{p}^N)$ energia szétválasztását követően egy általános, csak helykoordinátáktól függő M mennyiség makroszkópikus értéke a következő formára egyszerűsödik:

$$\langle M \rangle = \frac{\int M(\underline{q}^N) \exp\left(-\beta E_{pot}(\underline{q}^N)\right) d\underline{q}^N}{\int \exp\left(-\beta E_{pot}(\underline{q}^N)\right) d\underline{q}^N}. \quad (4.11)$$

Látható, hogy az egyenletben nincs benne a kinetikus energia tag és a $\underline{p}$ függés, így időfüggő folyamatokat nem tudunk vizsgálni Monte Carlo szimulációk segítségével.

A kinetikus energia a sebességnek egy egyszerű függvénye, analitikusan kiszámolható, azonban a potenciális energia bonyolult függvény, melynek hely szerinti integrálását Monte Carlo módszerrel kell, hogy elvégezzük.

Az i -dik előállított állapot termodinamikai valószínűsége P_i , egy adott fizikai mennyiség értéke ugyanebben az állapotban pedig M_i :

$$\langle M \rangle = \sum_{i=1}^n M_i P_i = \frac{\sum_{i=1}^n M_i \exp\left(-\frac{E_{pot,i}}{kT}\right)}{\sum_{i=1}^n \exp\left(-\frac{E_{pot,i}}{kT}\right)}. \quad (4.12)$$

Mivel csak néhány véletlenszerűen kiválasztott mikroállapottal közelítjük a mikroállapotok sokaságát felvetődik a minta reprezentativitásának problémája. Erre megoldásként szolgál, ha súlyozott mintavételt alkalmazunk. Mivel $P(\underline{q}^N)$ értéke $E_{pot}(\underline{q}^N)$ növekedésével exponenciálisan csökken csak a néhány alacsonyabb energiájú állapot járul hozzá érdemlegesen az összegzéshez. Ilyenkor az egyenletes mintavételezést és Boltzmann faktorról súlyozott átlagolást helyettesítjük súlyozott mintavételezéssel és súlyozatlan átlagolással. Ezt a Metropolis-féle Monte Carlo [1][33] módszerrel tehetjük meg, így elkerülhetjük a nagy számú, kis Boltzmann faktorról rendelkező és nagy energiájú szerkezet generálását, illetve a számunkra fontos, kis energiákkal rendelkező rendszereket vehetjük figyelembe. Jelentősen csökkentve ezáltal a számítás idő-, illetve memóriaigényét.

Az átlagolás elvégzésekor a mintavételezésnél alkalmazott súlyozást természetesen kompenzálni kell, így az M mennyiség várható értéke a következő formában írható fel:

$$\langle M \rangle \approx \frac{\frac{\sum_{i=1}^n M_i \exp\left(-\frac{E_{pot,i}(\underline{q}^N)}{kT}\right)}{w_i(\underline{q}^N)}}{\frac{\sum_{i=1}^n \exp\left(-\frac{E_{pot,i}(\underline{q}^N)}{kT}\right)}{w_i(\underline{q}^N)}}. \quad (4.13)$$

Ha az i -edik pontot w_i valószínűséggel választjuk ki, akkor ennek a konfigurációnak az átlaghoz való hozzájárulását $w_i(\underline{q}^N)$ -vel kell osztani. A Boltzmann-faktorról való súlyozott mintavétel szerint továbbá $w_i(\underline{q}^N)$ legyen,

$$w_i(\underline{q}^N) = \exp\left(-\frac{E_{pot,i}(\underline{q}^N)}{kT}\right). \quad (4.14)$$

Ez alapján a (4.12)-es egyenlet jelentős mértékben egyszerűsödik:

$$\langle M \rangle \approx \frac{\sum_{i=1}^n M_i(\underline{q}^N)}{n}. \quad (4.15)$$

ahol n a mintakonfigurációk száma.

Ezt a mintavételezést technikailag a következő módon valósíthatjuk meg. [33]

N részecskét elhelyezünk egy V térfogatú dobozban. A részecskék véletlenszerű elrendezését szokásos használni kiindulási konfigurációnak. A szimuláció során véletlenszerű változást hozunk létre a konfigurációban (egy véletlenszerűen kiválasztott részecske véletlenszerű elmozdításával) és kiszámítjuk az $E_{pot,i}(\underline{q}^N)$ (a továbbiakban rövidítve $U(\underline{q}^N)$) konfigurációs energiát. Amennyiben az új szerkezet potenciális energiája kisebb, mint a kiindulási szerkezeté ($\Delta U = U_{új} - U_{régi} \leq 0$), a változtatást elfogadjuk. Ha az új szerkezet energiája nagyobb ($\Delta U = U_{új} - U_{régi} > 0$), az új konfigurációt $\exp\left(-\frac{\Delta U}{k_B T}\right)$ valószínűséggel fogadjuk el és $1 - \exp\left(-\frac{\Delta U}{k_B T}\right)$ valószínűséggel vetjük el. A megkísérelt mozdítást tehát a következő valószínűséggel fogadjuk el:

$$P_{elf} = \min\left(1, \exp\left(-\beta \Delta U(\underline{q}^N)\right)\right). \quad (4.16)$$

Ha az új konfigurációt elfogadtuk, akkor azt megtesszük kiindulási konfigurációnak és újra megismétljük a bemutatott eljárást. Kezdetben a potenciális energia rohamos csökkenése várható, majd beáll az egyensúly, azaz egy bizonyos érték körül fluktuál az energia. Ekkor lehet elkezdni a mintavételezést. Megemlíteném, hogy molekuláris rendszerek esetén nem csak a részecskék translációja szükséges, hanem az orientációjuk véletlenszerű megváltoztatása is.

4.4 Az elegyedés termodinamikája

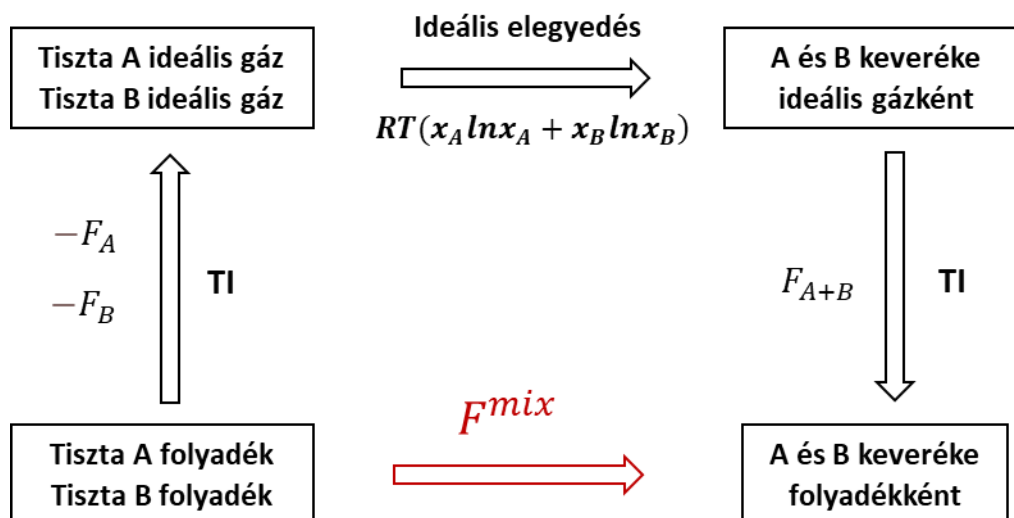
Különböző kémiai minőségű komponensek összekeverésekor változás történik a molekulák elrendeződésében, illetve a közöttük lévő kölcsönhatásokban. Ezek a változások a termodinamikai mennyiségekben is változást okoznak a kiindulási értékükhöz képest.

Két tiszta folyadék elegyedésének termodinamikai feltétele kifejezhető a következő egyenlőtlenséggel a $0 < x_A < 1$ összetétel tartományon,

$$D = 1 + x_A x_B \frac{\partial^2 \frac{F^{ex}}{RT}}{\partial^2 x_A} > 0, \quad (4.17)$$

ahol x_A és x_B a két folyadék móltörtje, R az egyetemes gázállandó, T a hőmérséklet és F^{ex} a többlet moláris szabadenergia. Utóbbi felírható az elegyedési szabadenergia (F^{mix}) segítségével is:

$$F^{ex} = F^{mix} - RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B). \quad (4.18)$$



4.1. ábra Termodinamikusan körfolyamat sematikus ábrája

Az elegyedési szabadenergia a 4.1. ábrán látható termodinamikai körfolyamat figyelembevételével számítható ki két tiszta folyadék keveredése esetén.

A tiszta komponenseket (A és B) folyadék halmazállapotból ideális gázzá alakítjuk izochor körülmények között, majd a két komponenst ideális gázként elegyítjük. A 2. lépés analitikusan is kiszámítható szabadenergia változással jár, mely felírható $RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$ formában. Végül az elegyet szintén izochor körülmények mellett visszahozzuk folyadék halmazállapotba. Az 1. és a 3. lépést kísérő szabadenergia változás termodinamikusan integrálással számítható. A körfolyamat alapján a teljes elegyedési szabadenergia felírható a következő egyenlettel:

$$F^{mix} = F_{A+B} - x_A F_A - x_B F_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B), \quad (4.19)$$

F_A , F_B és F_{A+B} a tiszta A folyadék, a tiszta B folyadék és az elegyük ideális gázhoz viszonyított szabadenergiái.

Megjegyezném, hogy az elegyedési szabadenergia negatív értéke a vizsgált elegyítési tartományon szükséges, de nem elégséges feltétele a teljes elegyedésnek. Erre szolgál a korábban említett D paraméter, mely szigorúbb feltételt jelent, mint az $F^{mix} < 0$ egyenlőtlenség. Míg az utóbbi egyenlőtlenség csak azt jelzi, hogy az elegy termodinamikailag stabilabb, mint a két tiszta komponens, a (4.17)-es egyenlőtlenség garantálja, hogy az elegy termodinamikailag stabilabb bármely különböző vegyes fázisokból álló kétfázisú rendszernél is. Tehát bármely keverék, amely az $F^{mix} < 0$ egyenlőtlenséget teljesíti, de a (4.17)-es egyenlőtlenséget nem, szételegyedést fog mutatni eltérő összetételeknél.

Figyelembe véve, hogy az ideális gázállapotban az elegyedés nem jár energiaváltozással, az elegyedési energia U^{mix} is felírható:

$$U^{mix} = U_{A+B} - x_A U_A - x_B U_B. \quad (4.20)$$

Végül az elegyedés során bekövetkező entrópiaváltozás egyszerűen kiszámítható a következő egyenlet szerint:

$$S^{mix} = \frac{U^{mix} - F^{mix}}{T}. \quad (4.21)$$

4.5 Termodinamikus integrálás

A szabadenergia (F) szimulációkból nehezen meghatározható, ugyanis értéke a teljes állapotösszegetől függ és nem sokaságátlagként számítható. [32]

Termodinamikus integrálás során a szabadenergia különbség (ΔF) számítható a kezdeti és a végállapot között, ha egy alkalmasan megválasztott csatolási paraméterrel (λ) definiálunk egy folytonos utat közöttük. A két állapot X és Y, ahol esetünkben X az ideális gázt, mint referencia állapotot, míg Y a folyadékot jelöli.

$$\Delta F = F_Y - F_X = \int_0^1 \left(\frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda} \right) d\lambda, \quad (4.22)$$

ahol λ jellemzi a választott útvonalat a két állapot között, értéke az ideális gáz állapotban (X) $\lambda=0$, míg a folyadék állapotban (Y) $\lambda=1$. Fontos megjegyezni, hogy az út egyes pontjainak nincs valós fizika tartalma, viszont a két végpontnak van. A szabadenergia változása ugyanis csak a kezdeti és a végállapottól függ, az őket összekötő úttól nem. Ezért a kezdeti és a végállapotot összekötő λ út a $0 < \lambda < 1$ tartományon szabadon megválasztható, és így a módszer alkalmazható a számítások kivitelezéséhez. Tekintve, hogy $F = -k_B T \ln Q$ és $Q = \int \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) dq^N$, a szabadenergia-változás felírható a következő alakban:

$$\frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda} = -k_B T \frac{1}{Q(\lambda)} \frac{\partial Q(\lambda)}{\partial \lambda} = \frac{\int \frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda} \exp((- \beta U(\lambda)) dq^N}{\int \exp((- \beta U(\lambda)) dq^N} = \langle \frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda} \rangle_\lambda, \quad (4.23)$$

ahol Q a konfigurációs integrál, q^N szolgáltatja az N darab részecske $3N$ koordinátáját és $\langle \dots \rangle_\lambda$ a sokaságátlag jelölése adott λ érték mellett. Ahhoz, hogy X állapotból Y állapotba juttassuk a rendszert és

hogy megbecsüljük a sokaságátlagot, definiálni kell az $U(\lambda)$ függvényt. Ezt egy bizonyos polinomiális úttal szokás megtenni:

$$U(\lambda) = \lambda^k U_Y + (1 - \lambda)^k U_X. \quad (4.24)$$

Ha az energia páronként additív és a párpotenciál leggyorsabban lecsengő tagja arányos r^{-12} -nel, akkor a $k \geq 4$ választás szükséges ahhoz, hogy elkerüljük a divergencia kialakulását [34]. U_Y a folyadék belső energiája és U_X pedig az ideális gáz belső energiája, ami egyenlő nullával, figyelembe véve, hogy az ideális gáz potenciális energiája 0. Ezek alapján az $U(\lambda)$ függvénye tovább egyszerűsödik az:

$$U(\lambda) = \lambda^k U_Y \quad (4.25)$$

alakra, így a szabadenergia is a (4.23-4.25) egyenletek segítségével felírható a következő egyszerűbb alakban:

$$\Delta F = \int_0^1 \left\langle \frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda d\lambda = \int_0^1 4\lambda^3 \langle U_Y \rangle_\lambda d\lambda. \quad (4.26)$$

A (4.23)-as egyenletben lévő Boltzmann-faktor, azaz a sokaságátlag minden lépésben számolható Monte Carlo szimulációval a következő módon:

$$\exp\left(-\frac{U_Y(\lambda)}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{\lambda^4 U_Y}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{U_Y}{k_B \left(\frac{T}{\lambda^4}\right)}\right) = \exp\left(-\frac{U_Y}{k_B T^*}\right). \quad (4.27)$$

ahol $T^* = T/\lambda^4$. A két állapotot λ mentén összekötő útvonal felírható a potenciális energia fokozatos nulláig való csökkentésével, viszont ennek a módszernek a segítségével ezt helyettesíthetjük a hőmérséklet végtelenig tartó fokozatos növelésével. Így az ideális gázállapotot egyszerűen végtelen kinetikus energia szerint definiáljuk, nem pedig zéró potenciális energia szerint.

Technikailag ekkor az adott T hőmérsékleten $U(\lambda)$ potenciállal végzett szimuláció azonos a T^* hőmérsékleten a teljes U_Y potenciállal végzett szimulációval. [35]

Ha a sokaságátlagot különböző λ (vagy T^*) értékeknél kiszámítjuk, akkor már felírhatjuk a (4.26) egyenletben szereplő integrált és kiszámolhatjuk ΔF értékét.

Ahhoz, hogy kiszámítsuk F_A , F_B és F_{A+B} értékét a (4.19) egyenlet szerint, a termodinamikus körfolyamatnak megfelelően, Monte Carlo szimulációkat végeztem a λ értékeknek megfelelő 6 különböző virtuális hőmérsékleten. λ értékeit a következő táblázatban foglaltam össze.

4.1. táblázat A λ csatolási paraméter értékei

λ értékei					
0,046911	0,230765	0,5	0,769235	0,953089	1

Az első öt λ érték megfelel az ötpontos Gauss-kvadrátúrának [36], míg $\lambda=1$ esetén végzett szimulációkkal a valós hőmérsékleten végezhető számítások U_A , U_B és U_{A+B} értékeinek meghatározásához. A Gauss-kvadrátúra pontjainak használatát indokolja, hogy így minimalizálható az integrációs hiba. Resat és Mezei bemutatta, hogy az ötpontos Gauss-kvadrátúra mellett további λ pontok alkalmazása nem vezet számottevő változáshoz a kiszámított szabadenergia értékekben. [37]

5 Az elvégzett munka részletezése

A DMF-víz elegy Monte Carlo elegyedési termodinamikáját 11 különböző összetétel esetén vizsgáltam kanonikus sokaságon a DMF móltörtjének (x_{DMF}) függvényében. A DMF móltörtek a következők voltak: 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1.

5.1 Szimulációs hőmérséklet és doboz élhossz

A számítógépes szimulációt elvégeztem 6 különböző hőmérsékleten, melyből 5 csak virtuális hőmérséklet érték. A hőmérséklet értékeit a λ értékek segítségével számoltam ki az alábbi módon:

$$T^* = 298,15/\lambda^4. \quad (5.1)$$

Kiemelném, hogy a tényleges szimulációs hőmérséklet 298,15 K volt és a virtuális hőmérséklet értékek csak a végtelen kinetikus energia elérésére szolgálnak.

A számolt hőmérsékleteket az 5.1 táblázatban foglaltam össze.

A számolt rendszer minden esetben 500 molekulából állt. A szimulációs doboz élhosszát (L) a rendszer kísérleti sűrűségének [38] alapján számítottam ki az egyes összetételeknél. Kísérleti sűrűség adatsor (298,15 K, 1 bar) alapján extrapoláltam a sűrűséget a DMF-víz rendszerre az egyes DMF móltört értékekhez. A számított értékeket az 5.2.-es táblázatban foglaltam össze.

5.1. táblázat A számolt virtuális hőmérséklet értékek

λ	$T^* \text{ [K]}$
0,046911	61565307
0,230765	105136,9
0,5	4770,4
0,769235	851,5275
0,953089	361,3275
1	298,15

5.2. táblázat Az extrapolált sűrűség adatai, illetve az átlagos móltört értékek

x(DMF)	ρ Sűrűség [g/cm³]
0	0,997
0,1	0,997
0,2	0,995
0,3	0,99
0,4	0,983
0,5	0,975
0,6	0,967
0,7	0,96
0,8	0,954
0,9	0,948
1,0	0,943

A V a szimulációs doboz térfogata a sűrűségből számítható 500 db molekula esetén:

$$V = \frac{\bar{M}}{\rho * N_A} * 500, \quad (5.2)$$

ahol ρ a 5.2. táblázatban feltüntetett sűrűség, N_A az Avogadro szám ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ 1/mol) és $\bar{M}$ az elegy átlagos móltömege. Utóbbi a DMF ($M_{DMF} = 73,09$ g/mol) és a víz ($M_{víz} = 18$ g/mol) moláris tömegéből számolható az alábbi módon.

$$\bar{M} = x(DMF) * M_{DMF} + (1 - x(DMF)) * M_{víz} \quad (5.3)$$

5.3. táblázat Számított átlagos móltömeg és doboz élhossz (L) értékek

x(DMF)	$\bar{M}$ Átlagos móltömeg [g/mol]	L Élhossz [Å]
0	18	24,656
0,1	23,509	26,955
0,2	29,018	28,926
0,3	34,527	30,703
0,4	40,036	32,335
0,5	45,545	33,846
0,6	51,054	35,254
0,7	56,563	36,571
0,8	62,072	37,806
0,9	67,581	38,972
1,0	73,09	40,075

5.2 Alkalmazott modellek

Az elegyedés vizsgálatához az öt DMF és három víz modellnek mind a 15 lehetséges kombinációjával elvégeztem a szimulációkat.

A víz leírására a leggyakrabban alkalmazott vízmodelleket, azaz a három kölcsönhatási helyet tartalmazó SPC/E [39], illetve a négy kölcsönhatási helyet tartalmazó TIP4P [40] és TIP4P/2005 [41] modelleket választottuk. Az ebben a kutatási munkában használt DMF modellek között szerepelt úgynevezett egyesített atom (united-atom, UA) és minden atomot explicit módon figyelembe vevő (all-atom, AA) modell is.

„United-atom” DMF modellek:

- ❖ JS: Jorgensen és Swenson [2]
- ❖ SM: Schoester *et al.* [42]
- ❖ CS2: Chalaris és Samios [43]

„All-atom” DMF modellek:

- ❖ VM: Vasudevan és Mushrif [30]
- ❖ OPLS: Optimized Potentials for Liquid Simulations-All Atom [44], Yang és munkatársai által módosítva [9]

A „united-atom” modellek a DMF molekulák metilcsoportjait egy-egy egyesített atomként kezelik, míg az „all-atom” modellek külön figyelembe veszik a metilcsoportok hidrogén atomjait is. Továbbá a JS modell a CH₃ csoport mellett még a CH csoportot is egyesített atomként kezeli.

Minden molekulát merev objektumként kezeltünk, melynek atomjai síkalkatú elrendezésben vannak (a DMF molekula metilcsoportjainak hidrogén atomjai kivételével). Az alkalmazott modellek mindegyike a páronkénti additív energia közelítést használja, más szóval, a rendszer teljes potenciális energiája az összes molekulapár hozzájárulásának összegéből adódik.

A párkölcsönhatási energiát i és j molekula között u_{ij} írja le, mely minden kölcsönhatási hely Lennard-Jones és Coulomb-kölcsönhatásának összege:

$$u_{ij} = \sum_{A=1}^{n_i} \sum_{B=1}^{n_j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_A q_B}{r_{iA,jB}} + 4\epsilon_{AB} \left[\left(\frac{\sigma_{AB}}{r_{iA,jB}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{AB}}{r_{iA,jB}} \right)^6 \right], \quad (5.4)$$

ahol az összegzés n_i és n_j kölcsönhatási helyeken fut végig i és j molekulák esetében, ϵ_0 a vákuum permittivitást jelöli, q_A és q_B a kölcsönhatási helyek részleges töltése, ϵ_{AB} az energia paraméter és σ_{AB} a távolság paraméter a Lennard-Jones potenciálban A és B a kölcsönhatási helyek között, míg $r_{iA,jB}$ az i molekula A kölcsönhatási helye és a j molekula B kölcsönhatási helye közötti távolság.

A DMF modellekben atomra központosított kölcsönhatások vannak, a „united-atom” modellekben ezt a tulajdonságot a CH- vagy CH₃-csoportok helyett a C-atom hordozza. A vízmodellekben azonban a Lennard-Jones kölcsönhatás csak az O-atomon található, míg a H-atomok részleges pozitív töltést hordoznak q_H formájában. Az SPC/E modell a H-atomok részleges pozitív töltésének semlegesítésére $-2q_H$ részleges negatív töltést alkalmaz az O-atomon. Ezzel szemben a négy kölcsönhatási helyet tartalmazó modellek ezt a részleges negatív töltést nem egy adott atomon centrálva tartalmazzák, hanem egy az O-atom közelében elhelyezkedő M helyen, mely a H-O-H kötés szögfelezője mentén található, d_{OM} távolságra az oxigéntől.

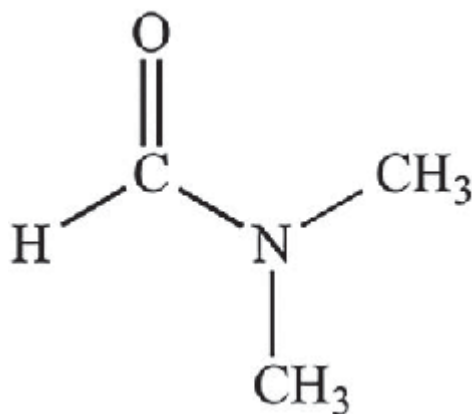
A DMF modellek kölcsönhatási paramétereit (ϵ , σ , q) [43] a következő táblázatban foglaltam össze.

5.4. táblázat Az alkalmazott DMF modellek kölcsönhatási paramétereit

	JS	SM	CS2	VM	OPLS
ϵ N [kcal/mol]	0,1699	0,1944	0,1589	0,1698	0,1697
σ N [nm]	0,325	0,3647	0,32	0,325	0,325
q N (e)	-0,57	-0,43	-0,57	0,04	-0,14
ϵ C(C=O) [kcal/mol]	0,1049	0,1032	0,0993	0,1049	0,1048
σ C(C=O) [nm]	0,375	0,3375	0,37	0,375	0,375
q C(C=O) (e)	0,5	0,54	0,45	0,5	0,5
ϵ C(Me) [kcal/mol]	0,1699	0,1944	0,1589	0,0659	0,0690
σ C(Me) [nm]	0,38	0,3807	0,38	0,35	0,35
q C(Me) (e)	0,285	0,215; 0,205	0,28	-0,11	-0,11
ϵ O [kcal/mol]	0,2099	0,2354	0,1986	0,0301	0,0300
σ O [nm]	0,296	0,3405	0,296	0,296	0,296
q O (e)	-0,5	-0,51	-0,5	0,06	0,06
ϵ H [kcal/mol]	0,0301	0,0194	0,0159	0,2097	0,2097
σ H [nm]	0,25	0,22	0,22	0,25	0,245
q H (e)	0	-0,02	0,06	-0,68	-0,5

A DMF geometriai adatait az egyes DMF-modellekben alkalmazott kötőszögek és kötéstávolságok segítségével határoztam meg, ugyanis a az N,N-dimetilformamid planáris helyzetű molekula. Az AA-modellek esetén *Chem3D Pro 12.0* programot használtam a térkoordináták meghatározásához.

A következő képen a DMF szerkezeti rajzát láthatjuk, hogy segítse a térkoordináták meghatározását.



5.1. ábra N,N-dimetilformamid

5.5. táblázat Az egyes DMF modellek geometriai adatai

Modell	Kötés	Kötéshossz [Å]	Szög	Kötésszög [°]
JS	CH=O	1,229	N-CH=O	112,9
	N-CH	1,335	CH-N-CH ₃	119,8*
	-	-	-	118,3**
SM	N-CH ₃	1,449	-	-
	C=O	1,230	N-C=O	123,0
	C-H	1,100	N-C-H	114,0
	N-C	1,335	C-N-CH ₃	118,0
CS2	N-CH ₃	1,460	-	-
	C=O	1,230	N-C=O	123,0
	C-H	1,123	N-C-H	114,5
	N-C	1,330	C-N-CH ₃	121,0*
	-	-	-	119,0**
VM OPLS	N-CH ₃	1,440	-	-
	C=O	1,229	N-C=O	122,9
	C(f)-H	1,090	N-C(f)-H	116,6
	N-C(f)	1,335	C(f)-N-CH ₃	121,9
	N-C(m)	1,449	H-C(m)-H	107,8
	C(m)-H	1,090	-	-

* cisz helyzetű metil-csoport, ** transz helyzetű metilcsoport, C(f) formil részhez tartozó szén atom, C(m) metil-csoportoz tartozó szén atom

5.6. táblázat UA-modellek számolt térkoordinátái

	JS			SM			CS2		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z
N	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C(C=O)	1,33500	0	0	1,23000	0	0	1,23000	0	0
H	1,69867	1,02725	0	1,67720	1,00464	0	1,69548	1,02162	0
O	2,00226	-1,03156	0	1,89960	-1,03123	0	1,89960	-1,03123	0
C1 (Me)	-0,68663	1,27544	0	-0,68511	1,28873	0	-0,71967	1,24669	0
C2 (Me)	-0,71978	-1,25701	0	-0,68511	-1,28873	0	-0,69780	-1,25908	0

5.7. táblázat Az „AA”-modellek számolt térkoordinátái

	VM			OPLS-AA		
	x	y	z	x	y	z
C(O)	-1,3350	0,0000	0,0000	-1,3350	0,0000	0,0000
N	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
C1(Me)	0,7657	0,0000	1,2302	0,7657	0,0000	1,2302
C2(Me)	0,7657	0,0123	-1,2301	0,7657	0,0123	-1,2301
O	-2,0026	0,0000	-1,0319	-2,0026	0,0000	-1,0319
H(C=O)	-1,8275	0,0000	0,9920	-1,8275	0,0000	0,9920
H1(C1)	0,0857	0,0000	2,0820	0,0857	0,0000	2,0820
H2(C1)	1,3870	-0,8946	1,2720	1,3870	-0,8946	1,2720
H3(C1)	1,3870	0,8946	1,2720	1,3870	0,8946	1,2720
H1(C2)	0,0715	0,0423	-2,0996	0,0715	0,0423	-2,0996
H2(C2)	1,4157	0,9155	-1,2541	1,4157	0,9155	-1,2541
H3(C2)	1,3843	-0,9109	-1,2920	1,3843	-0,9109	-1,2920

A víz egyes modelleihez szükséges adatainak és geometriájának meghatározásához Kiss s munkatársai cikkét használtam fel. [45]

5.8. táblázat Alkalmazott vízmodellek kölcsönhatási paraméterei

	SPC/E	TIP4P	TIP4P/2005
ϵ [kJ/mol]	0,650	0,649	0,775
σ [Å]	3,1660	3,1540	3,1589
q_H (e)	0,4238	0,5200	0,5564

5.9. táblázat Az egyes vízmodellek geometriai adatai

	O-H kötéstávolság [Å]	d_{OM} [Å]	H-O-H kötészög [°]
SPC/E	1,000	0	109,47
TIP4P	0,9572	0,15000	104,52
TIP4P/2005	0,9572	0,1546	104,52

5.10. táblázat A TIP4P/2005 vízmodell térkoordinátái

	TIP4P/2005		
	x	y	z
O	0	0	0
H1	0,58588	0,75695	0
H2	0,58588	-0,75695	0
M	0,15460	0	0

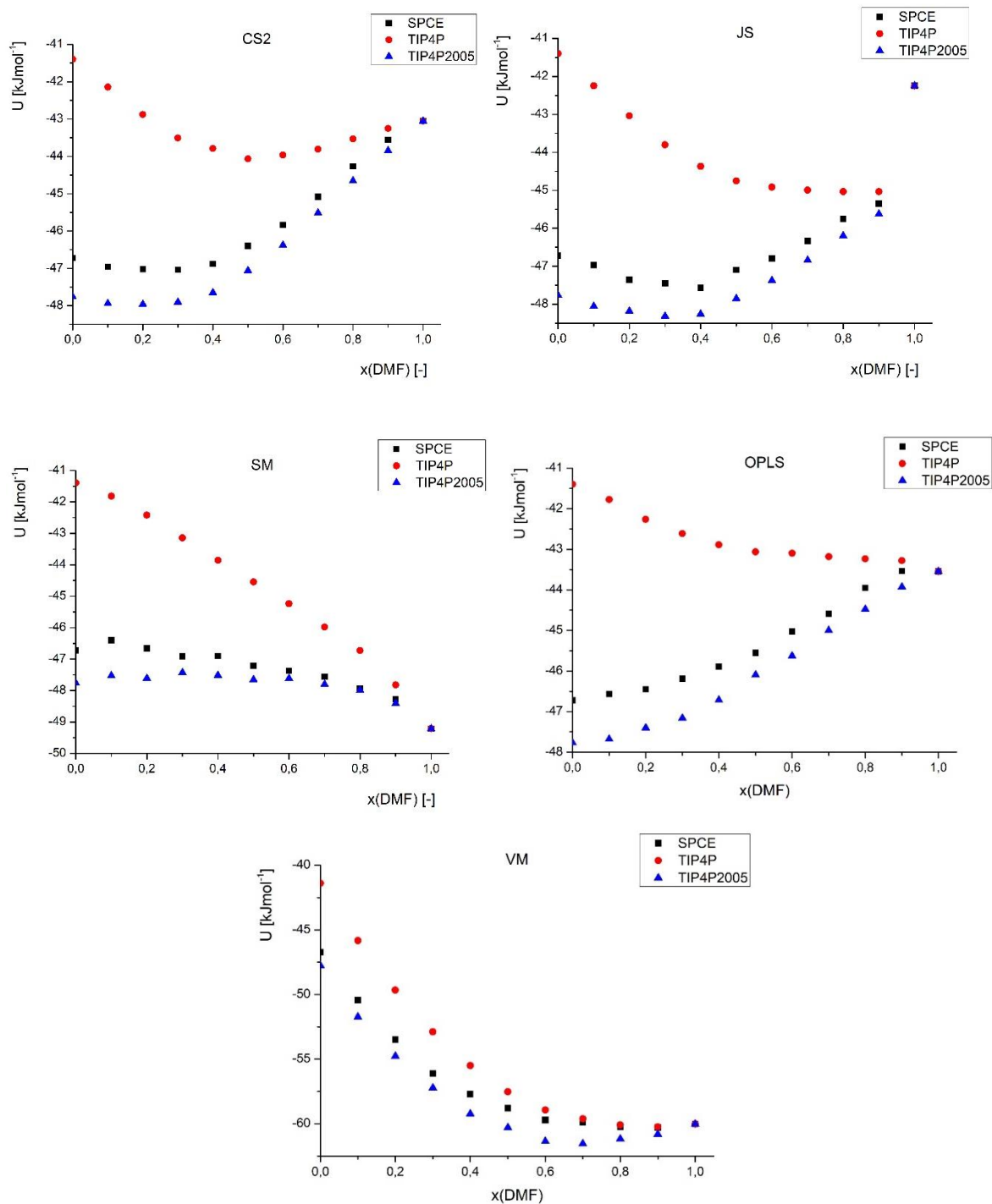
A szimulációk kivitelezéséhez a szabadon hozzáférhető MMC programot alkalmaztam. [46] Egy Monte Carlo lépés során egy véletlenszerűen kiválasztott molekulát melyet véletlenszerűen elmozdítottunk maximum $0,25 \text{ \AA}$ távolságra és elforgattuk egy szintén véletlenszerűen kiválasztott, térben rögzített tengely körül valamekkora szöggel, mely nem volt több, mint 10° . Ilyen módon a végrehajtott mozgásoknak legalább az egyharmada sikeresnek bizonyult. A $12 \text{ \AA}$ -nél távolabbi molekulapárok közötti kölcsönhatást a számítás során nullának tekintettük, az elektrosztatikus kölcsönhatás hosszútávú járulékát a reakcióter-korrekciós módszer segítségével vettük figyelembe végtelen dielektromos állandót alkalmazva. [1][47][48]

A szimulációt a valós, $298,15 \text{ K}$ hőmérsékleten kezdtem véletlenszerű konfigurációból kiindulva, majd a λ paraméter csökkenésével megegyező sorrendben (illetve a virtuális hőmérséklet növekedésének sorrendjében) végeztem el a további szimulációkat. Minden szimuláció a korábbi λ értéknek megfelelő szimuláció végső konfigurációjából indult ki. A rendszerben $5 \cdot 10^7$ Monte Carlo lépés alatt állt be az egyensúly, ekkor az értékek egy bizonyos érték körül oszcilláltak. A sokaságátlagként kapott belső energia értékeket ($\langle U_Y \rangle_\lambda$) (4.27) további 10^8 Monte Carlo lépés hosszú egyensúlyi trajektória alapján kaptuk meg.

6 Eredmények és értékelésük

6.1 Teljes energia

Az egyes szimulált elegyek teljes energiája a móltört függvényében a 298,15 K hőmérsékleten számolt energiaértékekből meghatározható. Ezek láthatók a következő ábrákon.



6.1. ábra Teljes energia a DMF móltörtjének függvényében

A 6.1. ábrán látható, hogy a görbék alakja erősen eltér a lineáristól, ami azt jelzi, hogy a formamiddal [45][49] ellentétben a DMF vízzel való elegyedése kifejezetten nemideális. A CS2, JS és VM modellek esetében megfigyelhető, hogy minimum ponton haladnak át a görbék. Látható, hogy az OPLS modell hasonló energiaértékeket eredményez, mint a „united-atom” CS2 és JS modellek, azonban monoton változást mutat a DMF móltört függvényében (az SPC/E és a TIP4P/2005 vízmodellekkel kombinálva növekvő, TIP4P esetén csökkenő értékekkel). Kiemelendő, hogy a VM modell nagyjából 15 kJ/mol-lal alacsonyabb energiát számolt a többi modellhez képest, a DMF-ben dús tartományokban. Fontos továbbá, hogy ilyen erős összetétel-függés a többi modell esetén nem figyelhető meg. A belső energia kísérleti értéke tiszta DMF esetén -44,4 kJ/mol [50], mely szintén alátámasztja, hogy a VM modell e tekintetben kevésbé alkalmas, mint a korábban említett három másik (CS2, JS, OPLS) modell. A VM modellel a tiszta DMF energiája -60,0 kJ/mol-nak adódik, mely polarizációkorrekció nélkül körülbelül 35%-kal, míg polarizáció korrekciót alkalmazva 18%-kal becsüli túl a kísérletileg meghatározott értéket. A polarizáció korrekció a folyadékfázisú molekulák dipólusmomentumának a gázfázisú értékhez viszonyított növekedésének energiaköltségét veszi figyelembe a következő egyenlet szerint:

$$U_{pol} = \frac{(\mu - \mu_0)^2}{2\alpha} \quad (6.1)$$

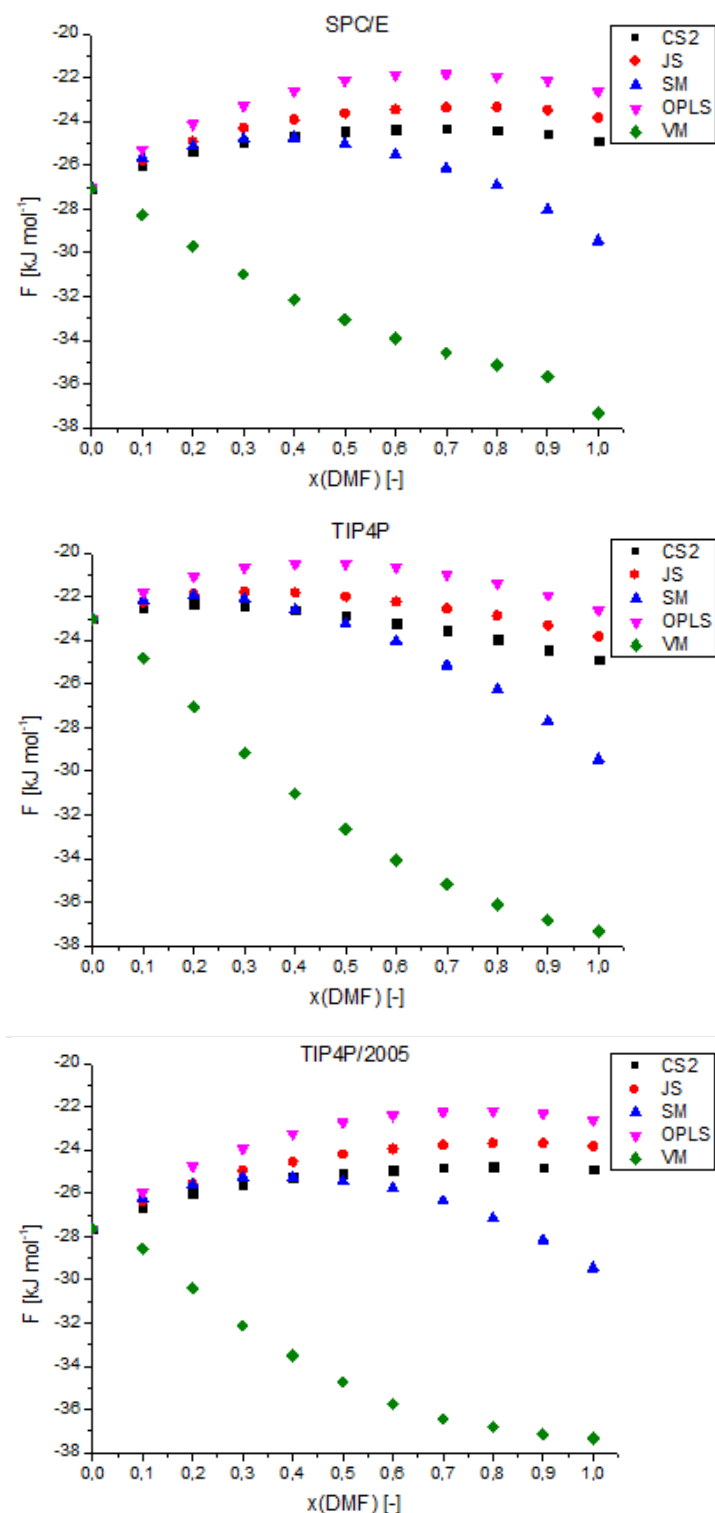
ahol μ a DMF modellben alkalmazott dipólusmomentum, μ_0 és α a gázfázisú DMF dipólusmomentuma és polarizálhatósága, melyek értéke 3,9 D [2] és 7,86 Å³. [39]

Az SM modell a fent látható görbék szerint valamelyest eltérően viselkedik a többi modelltől. Ebben az esetben a rendszer energiája egyértelműen csökken a DMF móltört növekedése esetén, illetve magasabb DMF koncentrációknál meredekebb csökkenés figyelhető meg. A kísérleti adatok ezt a modellt sem támasztják alá, hiszen tiszta DMF esetén a kísérletinél körülbelül 10%-kal alacsonyabb energia értéket kaptunk. (Mivel a SM modellben alkalmazott dipólusmomentum megegyezik a gázfázisú DMF molekula dipólusmomentumával, itt nem kell polarizáció korrekcióval számolnunk.)

6.2 Szabad energia

Ahhoz, hogy a termodinamikusan integrálással meghatározzam a szabadenergia értékeit a $4\lambda^3 \langle U_Y \rangle_\lambda$ formára alakítottam át a kapott belső energia értékeket. A számolt értékeket ábrázoltam λ függvényében és negyedfokú polinomot illesztettem rá, majd az illesztett polinomot a [0,1] tartományban integrálva kaptam a szabadenergia értékeket.

A 6.2. ábrán a számolt szabadenergia értékeket ábrázoltam a móltört függvényében.



6.2. ábra Szabadenergia a móltört függvényében

Amint az ábrán látható, az egyes rendszerek szabadenergiája egy maximum értéken halad át majdnem mindegyik modellkombináció esetén. Újra a VM modell emelhető ki, ez tér el leginkább a

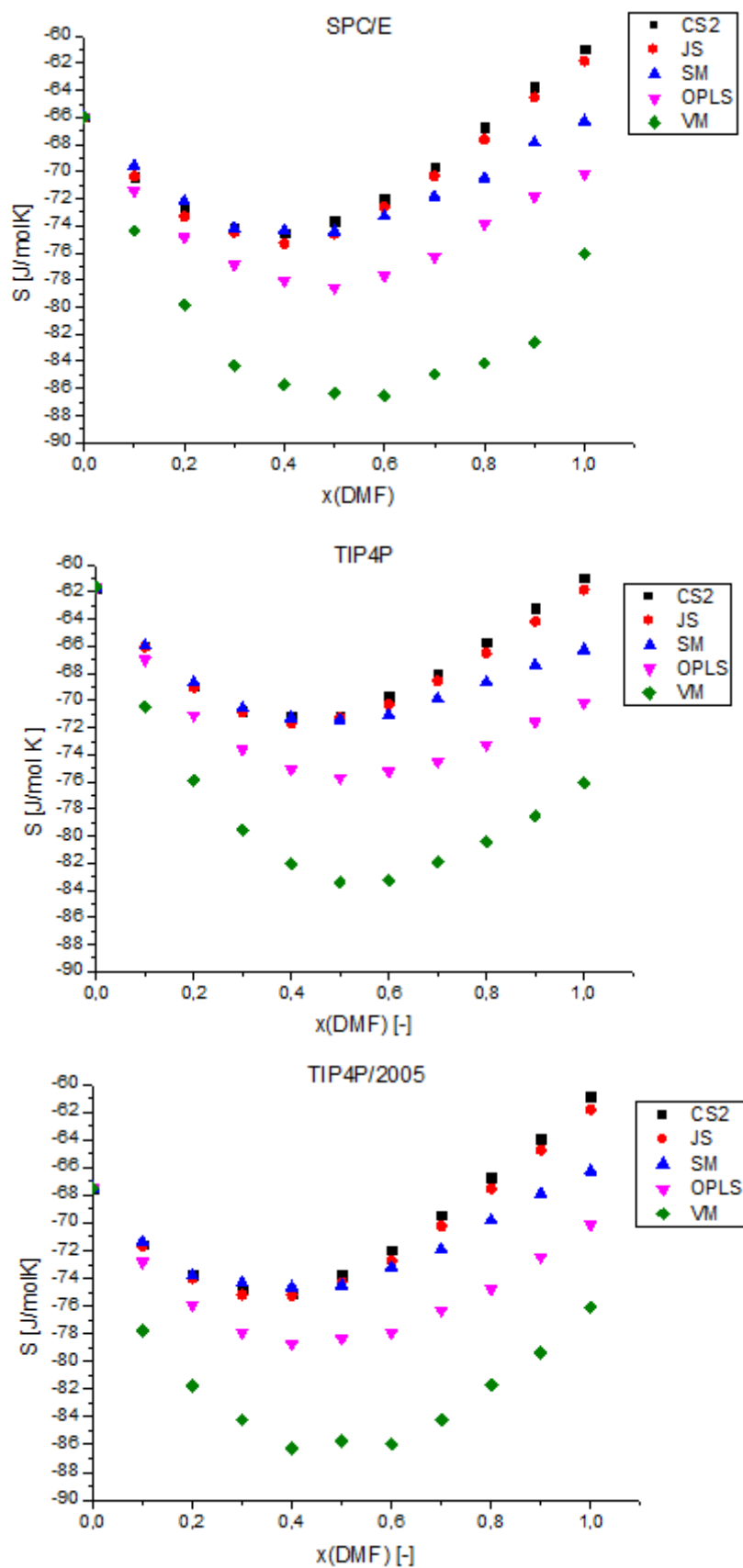
többtől. S mivel sokkal negatívabb szabadenergiaértékeket mutat, mint a többi modell, illetve a szabadenergia - $x(\text{DMF})$ függvényében mindhárom vízmodellel kombinálva monoton csökken.

A vízmodellek között is felfedezhető némi különbség, ugyanis az SPC/E és a TIP4P/2005 modellek kicsit negatívabb szabadenergiaértéket (kb. -27 kJ/mol) eredményeztek, mint a TIP4P modell (kb. -23 kJ/mol). Ezáltal a TIP4P vízmodellel kombinált „united-atom” DMF modellek esetében a görbék maximuma alacsonyabb DMF koncentrációk felé tolódott el.

6.3 Entrópia

A DMF-víz rendszerek entrópiáját a móltört függvényében ábrázoltam a 6.3. ábrán.

Az egyes modellek esetében az entrópia összetételfüggése hasonlít a szabadenergia összetételfüggéséhez, ugyanis a görbéknek a 6.3. ábrán láthatóan 0,4 DMF móltört esetén van egy minimuma. Az „all-atom” modellek minimuma kicsi magasabb koncentráció esetén figyelhető meg mindhárom vízmodell esetén. A minimum ponttal rendelkező entrópia- $x(\text{DMF})$ görbék azt jelzik, hogy bármely molekulát a másik molekulát többségben tartalmazó vagy tiszta folyadékjába beletéve az elegy rendezettsége nő. Ezt a rendeződést vízben gazdag rendszerek esetén az okozza, hogy a DMF molekulák metilcsoportjainak hidrofób hidratációja rendezi a szomszédos vízmolekulák orientációját. [41] Másrészt, víz hozzáadása a DMF-ben gazdag rendszerekhez rendezi a DMF molekulákat, melyek H-akceptor helyekkel rendelkeznek, így H-kötés tud létrejönni a DMF molekula oxigén atomja és a vízmolekula H-atomja között. [51]



6.3. ábra Entropia a móltört függvényében

6.4 Az elegyedés termodinamikája

A számított elegyedési szabadenergia értékeket a korábbiakhoz hasonlóan ábrázoltam a DMF móltört függvényében a 6.4. ábrán. A diagramokon összehasonlításképpen feltüntettem az ideális elegyedéshez tartozó értékeket és a kísérletileg meghatározott értékeket [26] is.

Az ideális elegyedési szabadenergiát

$$F_{mix}^{id} = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (6.2)$$

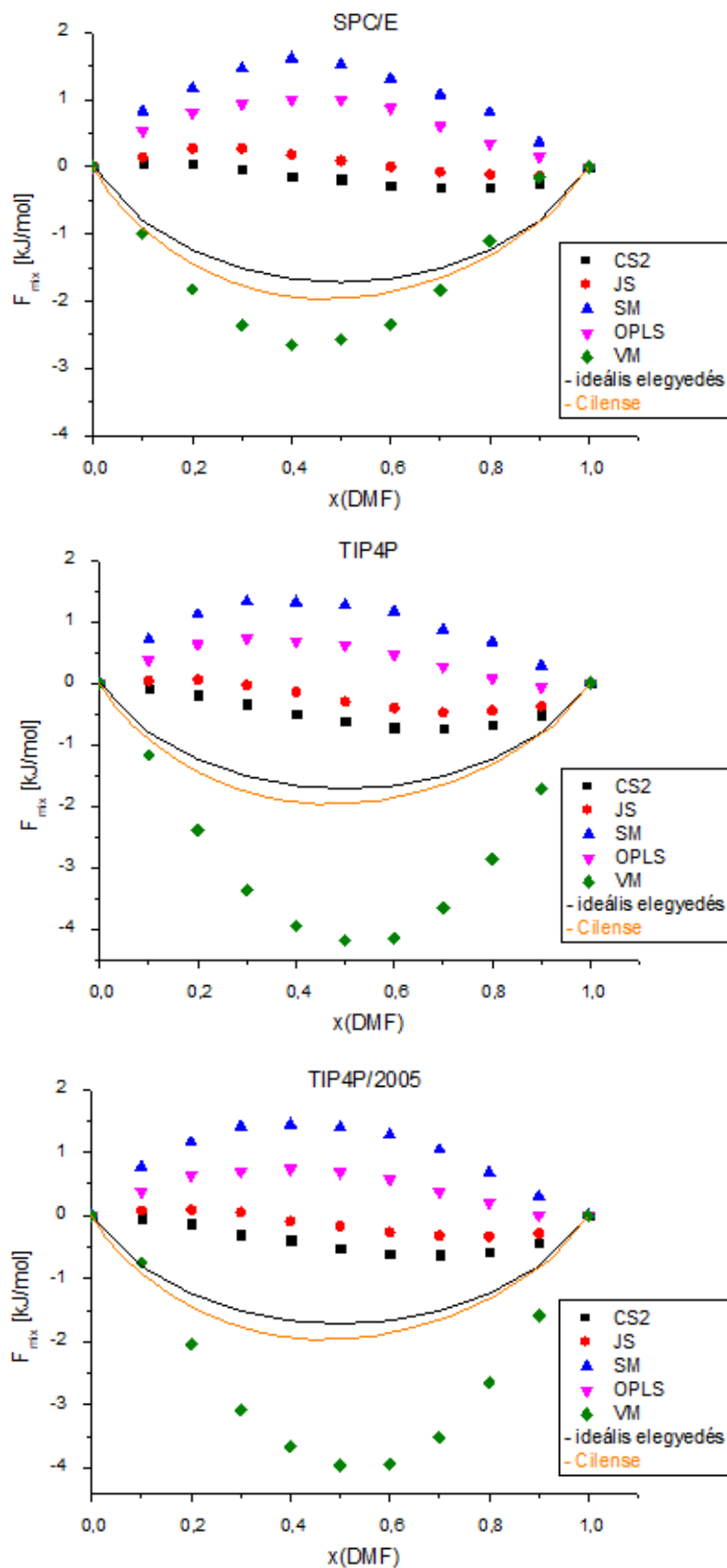
egyenlet segítségével számíthatjuk. Ideális elegyedés esetén $U_{mix} = 0$, míg az entrópia értéke:

$$S_{mix}^{id} = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (6.3)$$

A 6.4. ábrán látható, hogy az SM és az OPLS modellek pozitív elegyedési szabadenergia értékeket eredményeznek mindhárom vízmodell esetén, illetve görbéik maximum ponton haladnak át. Egy zárt, állandó hőmérsékletű és térfogatú rendszer spontán módon a szabadenergiájának a minimumára törekszik, így az SM és az OPLS modell szerint a víz és a DMF nem elegyedik.

Érdekes módon az OPLS modell teljes energia értékei (6.1. ábra) hasonlítanak a CS2 és a JS modellekhez, azonban a szabadenergia értékei (6.2. ábra) már jelentősen magasabbak. Ennek a pozitív szabadenergiának és a nemelegyedésnek az az oka, hogy az OPLS modell bőven túlbecsüli az entrópia csökkenését (6.3. ábra), azaz a szerkezeti rendezettséget ebben az esetben a szomszédos molekulák idézik elő.

Látható továbbá, hogy a CS2 az SPC/E és a TIP4P vízmodellekkel kombinálva, illetve a JS modell minden esetben pozitív elegyedési szabadenergiát mutatnak alacsony DMF móltörteknél. Ez arra utal, hogy korlátlan elegyedés helyett, a víz és DMF ezen modelljei egymással csak részlegesen elegyednek.



6.4. ábra Elegyedési szabadenergia a móltört függvényében kísérleti adatokkal (Cilense és munkatársai [26]) összevetve

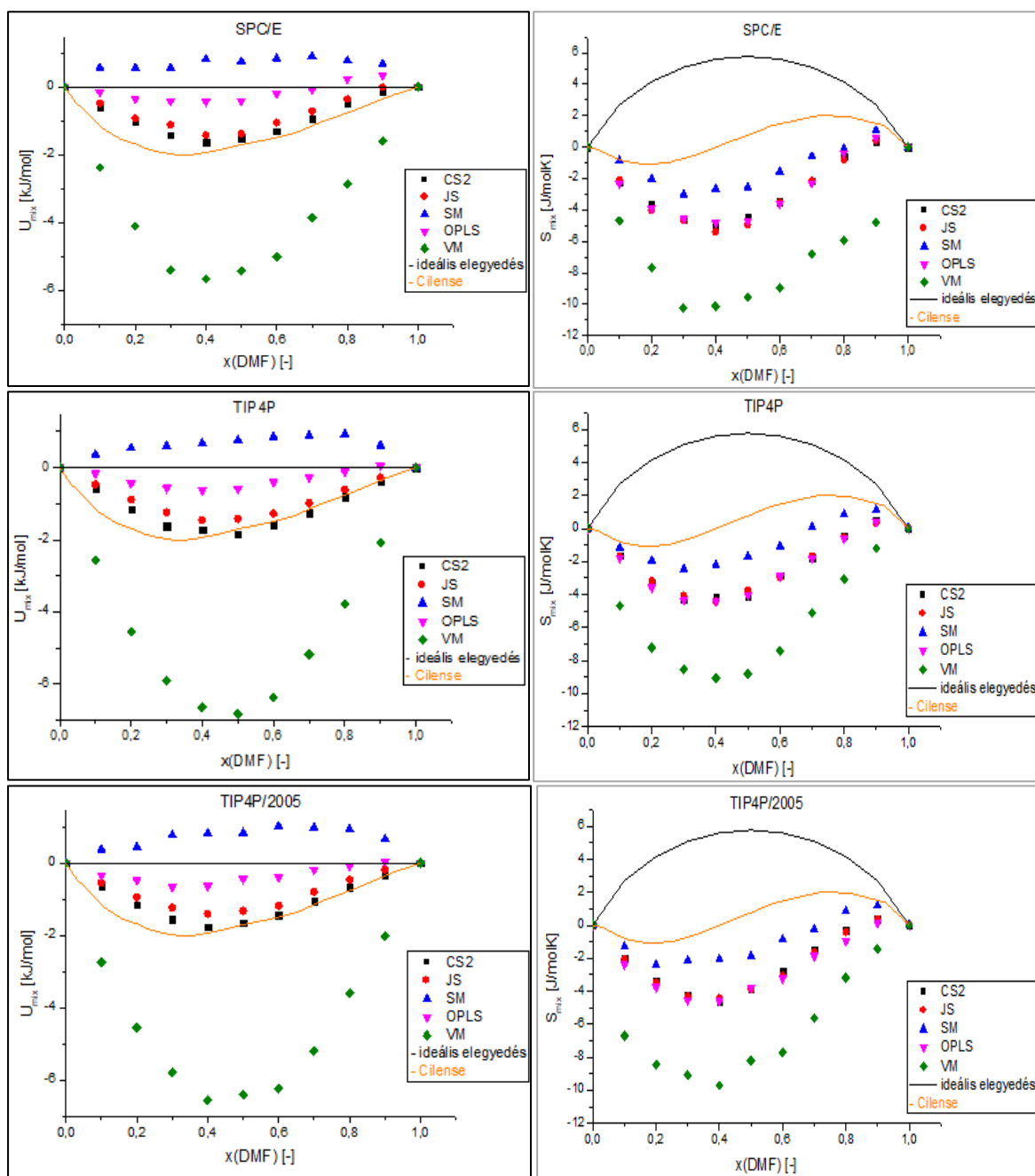
A VM modell minden esetben jóval negatívabb elegyedési szabadenergiát eredményezett, mint a többi modell, jelezvén, hogy ezek az elegyek termodinamikailag stabilabbak, mint az adott tiszta rendszer. A CS2 és TIP4P/2005 modellkombináció is hasonló eredményt ad. A kísérleti adatokhoz a VM-SPC/E modellkombináció van a legközelebb. A kísérleti adatok ebben az esetben ideális elegyedést mutatnak, mely csak egy energia és entrópia kompenzáció miatt jött létre, azonban korábban már említettem, hogy a DMF-víz rendszer nemideálisan elegyedik.

A 6.5. ábrán az elegyedési teljes energiát és entrópiát ábrázoltam a móltört függvényében. Ebben az esetben is feltüntettem a diagramon a kísérletileg meghatározott adatokat Cilense és munkatársai szerint és az ideális elegyedés esetét.

A VM modell minden esetben alulbecsüli az elegyedési energia és entrópia eredményeit a többi modellhez és a kísérleti eredményekhez képest is. A víz-DMF elegy elegyedési energiájára például ~ 4 kJ/mol-lal negatívabb értékeket kapunk, ami jelentős eltérés, ugyanis a molekulák átlagos kinetikus energiája egy szabadsági fok mentén $RT/2 \approx 1,24$ kJ/mol. Az elegyedési entrópia értékeit is hasonló módon messze alulbecsüli.

Az SM modell az egyetlen mely a teljes tartományon pozitív elegyedési energiaértékeket eredményez, ráadásul maximumos görbén keresztül, emellett az OPLS modell átlép a pozitív oldalra magas DMF koncentrációk esetén.

A CS2 és JS modell görbéi közel vannak egymáshoz minden esetben, illetve pontosan becsülik a kísérleti elegyedési energiát is. Az elegyedési energiákat összehasonlítva a CS2-TIP4P/2005 modellkombináció mutatkozik a legjobbnak. Ez utóbbi kombináció 0,5 kJ/mol eltéréssel belül becsüli a kísérleti adatokat minden összetétel esetén.



6.5. ábra Elegyedési belső energia (fekete keretben) és elegyedési entrópia (szürke keretben) a móltört függvényében, összevetve az ideális elegyedés esetével, illetve kísérleti adatokkal [26]

A kísérleti elegyedési entrópia értékeket jobban reprodukálta a CS2-TIP4P/2005 modellkombináció, mint bármely VM modellkombináció, ugyanis a korábbi modellel az eltérés nem több, mint 4,5 J/molK, a VM modellel az eltérés lehet akár 10 J/molK is. A kísérleti $S_{mix}(x_{DMF})$ görbe alacsony DMF móltörtök esetén negatív értékeket vesz fel, majd a koncentráció növekedésével átvált pozitív értékekre. Ez a viselkedés azt jelzi, hogy ellentétben a görbe vízgazdag részével, az entrópia csökkenés – mely a fő komponenshez hozzáadott másik komponens miatt létrejövő fentebb tárgyalt

szerkezeti rendezettség miatt jön létre – a DMF-ben gazdag tartományokban túl van kompenzálva az entrópia ideális elegyedési tagja által. Ezt a viselkedést a CS2-TIP4P/2005 modellkombináció többé-kevésbé reprodukálja ($x_{DMF}=0,9$ -nél már pozitív S_{mix}), míg a VM modell egyáltalán nem.

Ahhoz, hogy ellenőrizsem, hogy a modellkombinációk valóban teljesítik-e a kísérletekből megismert korlátlan elegyedést a víz és a DMF között, kiszámítottam a D paraméter értékét az összetétel függvényében (4.17-es egyenlet) azon rendszerek esetén, ahol az elegyedési szabadenergia a teljes összetétel tartományon negatívnak adódott. Az elegyedési szabadenergia negatív értéke ugyanis csak szükséges, de nem elégséges feltétele a korlátlan elegyedésnek.

Ennek meghatározásához az 5 paraméteres Margules-egyenletet illesztettem a kiszámolt $F_{ex}/RT - x_{(DMF)}$ adatsorra.

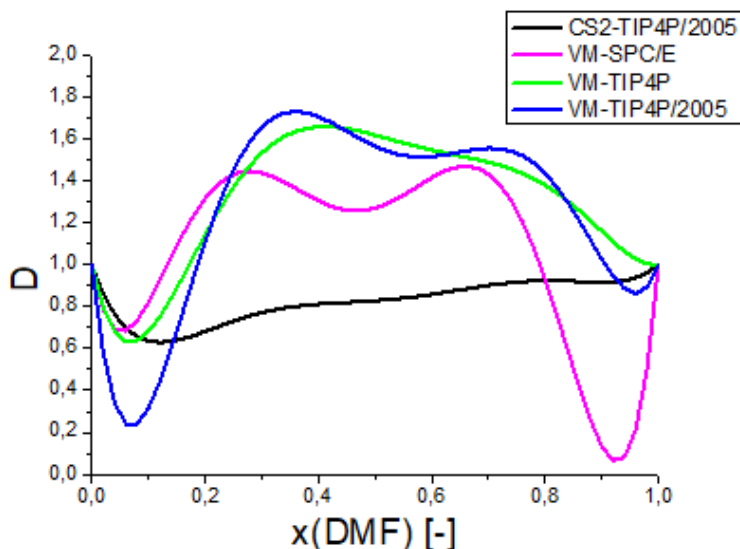
$$\frac{F_{ex}}{RT} = x_{DMF}(1 - x_{DMF})[A_{12}x_{DMF} + A_{21}(1 - x_{DMF}) - (C_{12}x_{DMF} + C_{21}(1 - x_{DMF}))x_{DMF}(1 - x_{DMF}) + Bx_{DMF}^2(1 - x_{DMF})^2], \quad (6.4)$$

ahol F_{ex} a többlet szabadenergia [kJ/mol], $T=298,15$ K és A_{12} , A_{21} , C_{12} , C_{21} , illetve B a Margules paraméterek, illetve

$$F_{ex} = F_{mix} - RT(x_{DMF}\ln x_{DMF} + (1 - x_{DMF})\ln(1 - x_{DMF})). \quad (6.5)$$

A kapott A_{12} , A_{21} , C_{12} , C_{21} , B paraméterek segítségével kiszámoltam $\Delta x=0,02$ lépésközzel az $y = F_{ex}/RT$ értékeket, majd numerikusan kétszer deriváltam a függvényt.

(4.17)-es egyenlet szerint kiszámítottam a D paramétert és a 6.6. ábrán ábrázoltam a DMF móltört függvényében.



6.6. ábra A D paraméter értékei a DMF móltört függvényében

A termodinamikai elegyedés elégséges feltétele, a (4.17)-es egyenlet szerint, ha a D paraméter csak pozitív értékeket vesz fel a teljes összetétel tartományon. A 6.6. ábrán látható, hogy mind a négy modellkombináció kielégíti ezt a feltételt.

Összességében elmondható, hogy azon modellek között, melyek a DMF és a víz teljes elegyedését biztosítani tudták, a CS2-TIP4P/2005 modellkombináció tudta reprodukálni a tiszta DMF energiáját és az elegyedési energiát, illetve az elegyedési entrópiát is jelentős mértékben jobban reprodukálta, mint a VM modell. Mindent összevetve, a vizsgált 15 modellkombináció közül a legjobb DMF modellnek a CS2, a legjobb vízmodellnek pedig messze a TIP4P/2005 bizonyult.

6.5 Az új DMF modell parametrizálása

A munkám során kapott eredmények lehetőséget adtak arra, hogy az egyik DMF modellt továbbfejlesszem úgy, hogy még pontosabban reprodukálja a vízzel való elegyedési szabadenergiát. Ennek érdekében a korábban már említett Vasudevan és Mushrif munkáját érdemes figyelembe venni. Ők az OPLS modellt módosították azáltal, hogy egy részleges negatív töltést ($q=-0,18$ e) áthelyezték a DMF molekula N atomjáról az O atomjára, így növelve annak dipólusmomentumát és javítva a vízzel való elegyedést. [30] A megközelítés mögött rejlő fizikai megfontolás, hogy a DMF molekula dipólusmomentuma várhatóan nagyobb lesz vizes környezetben, melyet meglehetősen nagy dielektromos állandó jellemez, mint tiszta DMF-ben. A kapott eredmények a következőt mutatják. Bár ez a módszer minőségileg sikeres volt, azaz a vízzel nem elegyedő OPLS modellből létrehozták a korlátlanul elegyedő

VM modellt, mindez az elegyedés termodinamikai hajtóerejének komoly eltúlzásához vezetett. A töltéseloszlás megváltoztatása a tiszta DMF belső energiájának jelentős csökkenéséhez vezetett, pedig ezt a mennyiséget használják a létező DMF modellek többségében, így az OPLS-ben is a paraméterek optimalizálásához.

A saját munkám eredményeként a CS2 DMF modell, TIP4P/2005 vízmodellel kombinálva bizonyult a legalkalmasabbnak, így egy új modell kifejlesztéséhez ezt a DMF modellt vettem alapul. A modellfejlesztés stratégiája a következő volt.

(i) Mozdítsunk el egy részleges negatív töltést a N atomról az O atomra és finom hangoljuk a töltés nagyságát egy kísérleti adat reprodukálásához. Ez a kísérleti adat az $x_{\text{DMF}} = 0,5$ összetételhez tartozó elegyedési szabadenergia, melynek értéke $-1,96 \text{ kJ/mol}$. [26]

(ii) Az így megkapott részleges töltéseket skálázzuk egy adott skálafaktorral és ezt a skálafaktort állítsuk be úgy, hogy megőrizzük a modellnek azt a jó tulajdonságát, miszerint 298 K-en megfelelően reprodukálja a tiszta DMF belső energiáját, ami $-44,4 \text{ kJ/mol}$. [50]

(iii) A tiszta DMF belső energiájának a számítását pontosíthatjuk a polarizációkorrekció figyelembevételével, mellyel ellensúlyozhatjuk azt a dipólnövekményt, amit a gázfázisból a folyadékfázisba való átmenet okoz.

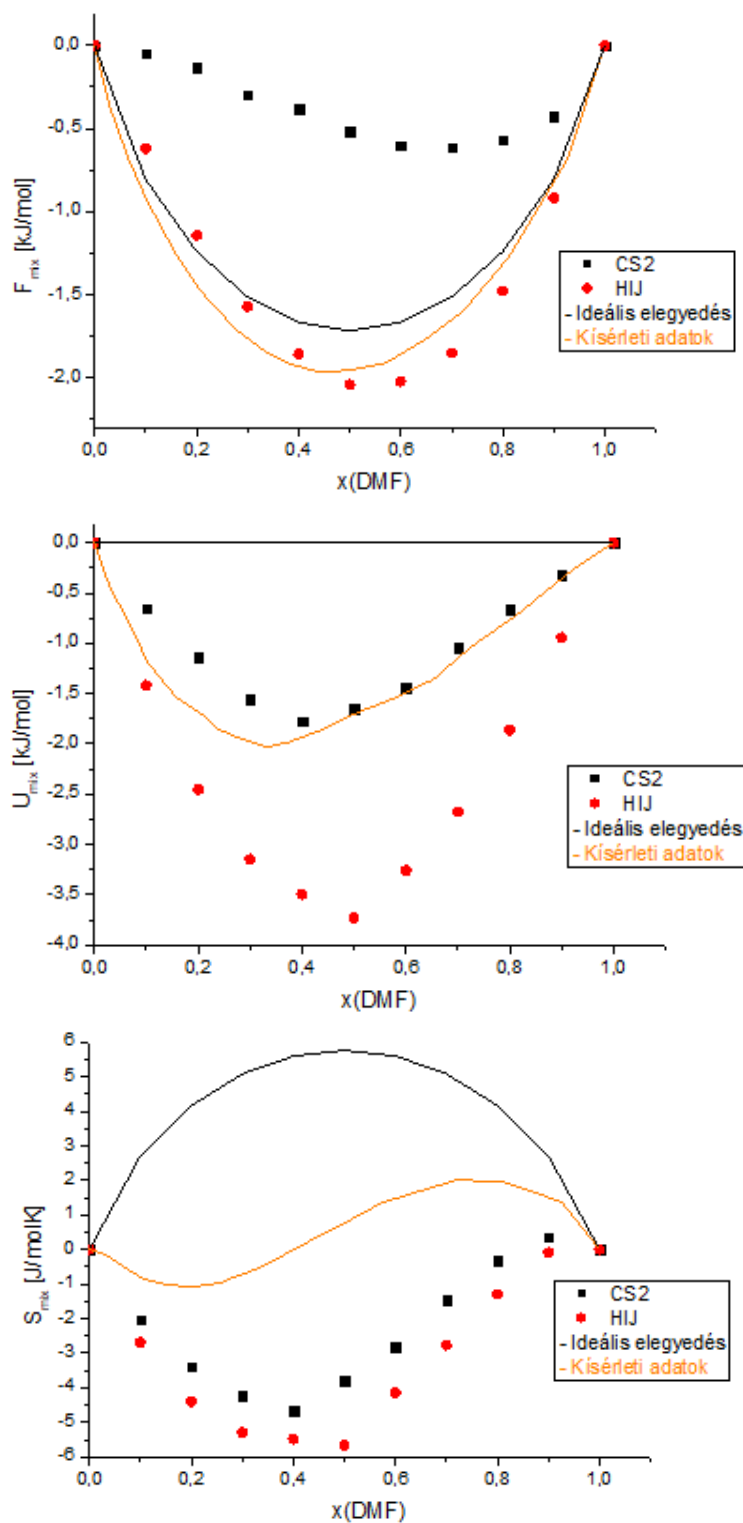
A számítások eredményeként kiderült, hogy az elegy szabadenergiájának reprodukálásához $-0,06 e$ töltés átvitelére van szükség a N atomról az O atomra. Kiderült továbbá, hogy a részleges töltések skálázására nincs szükség a polarizációkorrekció figyelembevétele mellett.

A későbbiekben az új, továbbfejlesztett DMF modellre HIJ modellként fogok hivatkozni. A kölcsönhatási paramétereit a következő táblázatban foglaltam össze.

6.1. táblázat Az új modell (HIJ) kölcsönhatási paramétereit

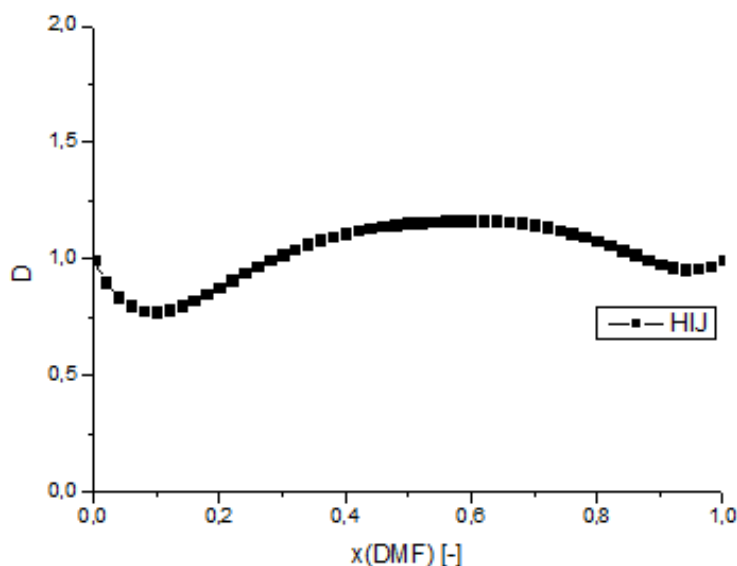
	$\sigma [\text{\AA}]$	$\epsilon [\text{kJ/mol}]$	$q [e]$
N	3,20	0,6507	-0,51
O	2,96	0,9134	-0,56
C	3,70	0,4067	0,45
H	2,20	0,0651	0,06
CH3	3,80	0,6507	0,28

A 6.7-es ábrán a HIJ és a CS₂ modell elegyedési mennyiségeit ábrázoltam.



6.7. ábra A HIJ-TIP4P/2005 és a CS₂-TIP4P/2005 modellkombináció elegyedési értékeinek összehasonlítása kísérleti adatokkal (narancssárga vonal) [26] és az ideális viselkedéssel (fekete vonal)

A 6.7. ábrán látható, hogy az elegyedési szabadenergiát sokkal jobban becsüli a HIJ-TIP4P/2005, mint a CS2-TIP4P/2005 modellkombináció. Az elegyedési energia és entrópia értékeit már nem reprodukálja pontosabban az új modell, viszont hasonló viselkedést mutat a görbék alakja. A 6.8. ábrán láthatjuk, hogy a HIJ modell is képes a DMF-víz rendszer teljes elegyedésének reprodukálására.



6.8. ábra A fejlesztett modell D értéke a DMF móltört függvényében

Az alapmodell (CS2) és a továbbfejlesztett modell (HIJ) összehasonlításához izoterm-izobár (NpT) sokaságon további számításokat végeztem két hőmérsékleten, 298 K és 373,15 K-en 1 bar nyomáson. Ezekben a szimulációkban minden 500 részecske mozdítási lépés után egy térfogatváltoztatási lépés következett. Az egyensúlykeresési szakasz $2 \cdot 10^8$ Monte Carlo lépésből állt, a keresett mennyiségek értéke az ezt követő, szintén $2 \cdot 10^8$ Monte Carlo lépésből álló szimuláció során nyert egyensúlyi konfigurációk átlagaként adódott. Az (NpT) szimuláció minden más tekintetben hasonlóan működött, mint a korábban ismertetett kanonikus szimulációk.

Az izobár hőkapacitást (C_p) és az izoterm kompresszibilitás (κ) értékét a megfelelő fluktuációs képlet segítségével számítottuk ki. [1] A dielektromos állandót (ϵ) a GROMACS 4.6.5 programcsomag [52] segítségével számítottuk Dominguez és Pizio [53] által leírt számítási beállításokkal.

Az összehasonlításhoz meghatározott termodinamikai paramétereket a 6.2. táblázatban tüntettem fel.

6.2. táblázat A CS₂ és a HIJ modellek termodinamikai paramétereinek összehasonlítása kísérleti értékekkel

	CS ₂	HIJ	Kísérleti érték
μ [D]	4,31	4,92	
U_{pol} [kJ/mol]	0,66	4,04	
U [kJ/mol]	-42,4 (-38,4)	-44,2 (-40,9) ^a	-44,4 ^{a,b} (-40,4) ^c
ρ [g/cm ³]	0,956	0,978	0,945 ^d
C_p [J/molK]	83,8	84,5	145,05 ^e
κ [10 ⁻⁴ MPa ⁻¹]	5,7	5,3	6,5 ^f
ϵ	25,7	35,1	39,88 ^g

^aA párolgási hőből becsült érték, melyben a gázfázisra az ideális gáz vonatkozik. ^b[50] ^c[43] ^d[54] ^e[55] ^f[56] ^g[3]. A zárójelben feltüntetett értékek a 373,15 K hőmérsékletéhez tartoznak.

A 6.2. táblázatban látható, hogy a belső energia értékét a HIJ modell nagyon pontosan becsüli, mind 298,15 K, mind 373,15 K hőmérsékleten. A CS₂ modellről a HIJ modellre való váltásnál a dipólusmomentum növekedése nagyban javítja a dielektromos állandó reprodukálhatóságát. A kísérleti érték és a modellbeli dielektromos állandó közötti eltérés ezáltal 36 %-ról 12 %-ra csökken. A hőkapacitás értékét a HIJ modell kevéssel jobban becsüli, azonban a sűrűség és a kompresszibilitás értékeire valamivel rosszabb eredményt kapunk a fejlesztett modellel.

7 Összefoglalás

Dolgozatomban a DMF vízzel való elegyedése során fellépő változásokat vizsgáltam a szabadenergiában, a belső energiában, illetve az entrópiában. A számítások kivitelezéséhez Monte Carlo szimulációt és a termodinamikai integrálás módszerét alkalmaztam. Az elegyedés vizsgálatához öt DMF modell és három vízmodell 15 lehetséges kombinációját vettem figyelembe.

Az eredmények egyértelműen mutatják, hogy a DMF és víz elegyedése erősen nemideális. Ennek oka, hogy a DMF két apoláris metil-csoportot tartalmaz és nincs átadható H-atomja. Az elegyedés során valamely komponens túlsúlya esetén entrópia csökkenést figyelhetünk meg, melyet az eközben létrejövő szerkezeti rendezettség okoz.

A különböző modellkombinációk határozottan eltérő eredményeket mutatnak az elegyedési szabadenergia értékeinek reprodukálásakor. Az SM és az OPLS_AA DMF modellek esetében arra az eredményre jutunk, hogy a DMF és a víz nem is elegyedik, így ezeket a modelleket nem célszerű alkalmazni. A JS modell csak részleges elegyedést eredményez, hasonlóan a CS2-SPC/E és CS2-TIP4P modellkombinációkhoz. A VM modell minden esetben, illetve a CS2-TIP4P/2005 modellkombináció reprodukálja a kísérletileg ismert korlátlan elegyedést. A CS2-TIP4P/2005 modellkombináció az elegyedési belső energiát és a tiszta DMF belső energiáját is pontosan becsüli, míg a VM modell minden esetben erősen eltúlozva számítja az elegyedési értékeket. Ezek alapján a CS2-TIP4P/2005 mondható a legjobb modellkombinációnak.

Munkám során igazolódott, hogy javítja az elegyedést, ha részleges töltést helyezünk át a DMF molekula N atomjáról az O atomjára, ahogyan azt Vasudevan és Mushrif is tette az OPLS_AA DMF modell esetében. Ez a fajta változtatás a DMF molekulák polarizációját írja le a szomszédos vízmolekulák jelenléte miatt. Vasudevan és Mushrif nem optimalizálták az áthelyezett töltés mennyiségét, így eredmények erősen eltúlozzák a termodinamikai hajtóerő mértékét.

A kutatásom során hasonló megközelítést alkalmaztam az elegyedés leírásának javítására, azonban én a meghatározott legjobb modellkombináció alapján, a CS2 DMF modellt fejlesztettem tovább. Javasoltam egy új DMF modell használatát, melyet HIJ modellnek neveztem el. A HIJ-TIP4P/2005 modellkombináció pontosan reprodukálja az elegyedési szabadenergiát a teljes összetétel tartományon, illetve a tiszta DMF belső energia értékét. A HIJ modell továbbá jobban becsüli a kísérleti dielektromos állandót is, mint a CS2 modell. A javítások ellenére a HIJ modell rosszabbul becsüli az elegyedési energia (az eltérés a kísérleti adatoktól kevesebb, mint 2 kJ/mol) és a sűrűség értékét, mint a CS2 modell. Ezek az eredmények és az OPLS_AA és a VM modellt eredményei (hasonló kapcsolatban állnak, mint a CS2 és a

HIJ modellek) azt sugallják, hogy az elegyedési szabadenergia és belső energia pontos meghatározása ilyen egyszerű modellekkel egyszerre nem lehetséges.

8 Irodalomjegyzék

- [1] D. J. Allen, M.P., Tildesley, *Computer simulation of liquids*, 1987.
- [2] W. L. Jorgensen and C. J. Swenson, “Optimized Intermolecular Potential Functions for Amides and Peptides. Structure and Properties of Liquid Amides,” *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 569–578.
- [3] A. C. Kumbharkhane, S. M. Puranik, and S. C. Mehrotra, “Dielectric relaxation studies of aqueous N,N-dimethylformamide using a picosecond time domain technique,” *J. Solution Chem.*, 1993, **22**, 219–229.
- [4] C. Landolt-Brönstein, “Static Dielectric Constants of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures - Supplement to IV/6 | Christian Wohlfarth | Springer,” *Springer*, 1991. [Online]. Available: <https://www.springer.com/gp/book/9783540755050>. [Accessed: 09-Aug-2021].
- [5] Z. Xu, H. Li, C. Wang, H. Pan, and S. Han, “The Methyl C-H Blueshift in N,N-Dimethylformamide-Water Mixtures Probed by Two-Dimensional Fourier-Transform Infrared Spectroscopy,” *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 244502-1-244502-10.
- [6] Y. Lei, H. Li, H. Pan, and S. Han, “Structures and Hydrogen Bonding Analysis of N , N - Dimethylformamide and N,N-Dimethylformamide– Water Mixtures by Molecular Dynamics Simulations,” *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 1574–1583.
- [7] L. Zoranić, R. Mazighi, F. Sokolić, and A. Perera, “Concentration fluctuations and microheterogeneity in aqueous amide mixtures,” *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 124315-124312.
- [8] B. Honti, A. Idrissi, and P. Jedlovszky, “Calculation of the Free Energy of Mixing as a Tool for Assessing and Improving Potential Models: The Case of the N, N-Dimethylformamide-Water System,” *J. Phys. Chem. B*, 2021, **125**, 4819–4830.
- [9] L. Yang, K. Huang, and X. Yang, “Dielectric properties of N, N-dimethylformamide aqueous solutions in external electromagnetic fields by molecular dynamics simulation,” *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 1185–1190.
- [10] E. S. Eberhardt and R. T. Raines, “Amide-Amide and Amide-Water Hydrogen Bonds: Implications for Protein Folding and Stability,” *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 2149–2150.
- [11] R. Vargas, J. Garza, D. a Dixon, B. P. Hay, and P. O. Box, “How Strong Is the C α -H...OC Hydrogen Bond ?,” *Quantum*, 2000, **122**, 4750–4755.

- [12] “Eastman | Dimethylformamide (DMF).” [Online]. Available: [https://www.eastman.com/Pages/ProductHome.aspx?product=71103587&pn=Dimethylformamide+\(DMF\)](https://www.eastman.com/Pages/ProductHome.aspx?product=71103587&pn=Dimethylformamide+(DMF)). [Accessed: 16-Aug-2021].
- [13] S. P. Ergin, “The effect of temperature on association constants and conductivities of ferrous chloride and ferric chloride in DMF-water mixtures,” *Eur. J. Chem.*, 2012, **3**, 399–403.
- [14] N. Grosjean, C. Descorme, and M. Besson, “Catalytic wet air oxidation of N,N-dimethylformamide aqueous solutions: Deactivation of TiO₂ and ZrO₂-supported noble metal catalysts,” *Appl. Catal. B Environ.*, 2010, **97**, 276–283.
- [15] X. Yang and A. E. Clark, “Preferential solvation of metastable phases relevant to topological control within the synthesis of metal-organic frameworks,” *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 8930–8940.
- [16] S. Ghosh *et al.*, “Access to Multifunctional AEEgens via Ru(II)-Catalyzed Quinoxaline-Directed Oxidative Annulation,” *ACS Omega*, 2019, **4**, 5565–5577.
- [17] K. Desai and K. Desai, “A facile microwave enhanced synthesis of sulfur-containing 5-membered heterocycles derived from 2-mercaptobenzothiazole over ZnCl₂/DMF and antimicrobial activity evaluation,” *J. Sulfur Chem.*, 2006, **27**, 315–328.
- [18] S. Caddick and R. Fitzmaurice, “Microwave enhanced synthesis,” *Tetrahedron*, 2009, **65**, 3325–3355.
- [19] G. Farnia, A. Romanin, G. Capobianco, and F. Torzo, “Electrochemical reduction mechanism of phthalimide and some of its N-derivatives in DMF,” *J. Electroanal. Chem.*, 1971, **33**, 31–44.
- [20] S. A. Pandit, M. A. Rather, S. A. Bhat, R. Jan, G. M. Rather, and M. A. Bhat, “An Insight into a Fascinating DMF-Water Mixed Solvent System: Physicochemical and Electrochemical Studies,” *ChemistrySelect*, 2017, **2**, 5115–5127.
- [21] G. Rodríguez-Gattorno, P. Santiago-Jacinto, L. Rendon-Vázquez, J. Németh, I. Dékány, and D. Díaz, “Novel Synthesis Pathway of ZnO Nanoparticles from the Spontaneous Hydrolysis of Zinc Carboxylate Salts,” *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 12597–12604.
- [22] A. Vázquez-Olmos *et al.*, “One-step synthesis of Mn₃O₄ nanoparticles: Structural and magnetic study,” *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, **291**, 175–180.
- [23] M. E. Aguirre, H. B. Rodríguez, E. S. Román, A. Feldhoff, and M. A. Grela, “Ag@ZnO core-shell

nanoparticles formed by the timely reduction of Ag⁺-ions and zinc acetate hydrolysis in N,N-dimethylformamide: Mechanism of growth and photocatalytic properties,” *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 24967–24974.

- [24] D. Barczikai, V. Kacsari, J. Domokos, D. Szabó, and A. Jedlovszky-Hajdu, “Interaction of silver nanoparticle and commonly used anti-inflammatory drug within a poly(amino acid) derivative fibrous mesh,” *J. Mol. Liq.*, 2021, **322**, 114575.
- [25] K. Molnar, A. Jedlovszky-Hajdu, M. Zrinyi, S. Jiang, and S. Agarwal, “Poly(amino acid)-Based Gel Fibers with pH Responsivity by Coaxial Reactive Electrospinning,” *Macromol. Rapid Commun.*, 2017, **38**, 1–5.
- [26] M. Cilense, A.V. Benedetti, D.R. Vollet, “Thermodynamic Properties of Liquid Mixtures. II. Dimethylformamide-Water,” *Thermochim. Acta*, 1983, **63**, 151–156.
- [27] C. Desfrancois, V. Périquet, S. Carles, J. P. Schermann, and L. Adamowicz, “Neutral and negatively-charged formamide, N-methylformamide and dimethylformamide clusters,” *Chem. Phys.*, 1998, **239**, 475–483.
- [28] C. Zhang, Z. Ren, L. Liu, and Z. Yin, “Modelling hydrogen bonds in N N-dimethylformamide,” *Mol. Simul.*, 2013, **39**, 875–881.
- [29] C. Caleman, P. J. V. Maaren, M. Hong, J. S. Hub, L. T. Costa, and D. V. D. Spoel, “Force Field Benchmark of Organic Liquids: Density, Enthalpy of Vaporization, Heat Capacities, Surface Tension, Isothermal Compressibility, Volumetric Expansion Coefficient, and Dielectric Constant,” *J. Chem. Theory Comput.*, 2012, **8**, 61–74.
- [30] V. Vasudevan and S. H. Mushrif, “Force field parameters for N,N-Dimethylformamide (DMF) revisited: Improved prediction of bulk properties and complete miscibility in water,” *J. Mol. Liq.*, 2015, **206**, 338–342.
- [31] T. Höltzl and T. Veszprémi, “Kémiai szimulációk az atomoktól a vegyipari reaktorokig - KÉMIAI SZIMULÁCIÓK AZ ATOMOKTÓL A VEGYIPARI REAKTOROKIG - MeRSZ,” 2019.
[Online]. Available: https://mersz.hu/hivatkozas/m483ksaaavr_book1. [Accessed: 15-Jun-2020].
- [32] T. M. Reed and K. E. Gubbins, *Gázok és folyadékok statisztikus termodinamikája*. Budapest: Műszaki Könyvkiadó, 1978.

- [33] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, "Equation of state calculations by fast computing machines," *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1087–1092.
- [34] M. Mezei and D. L. Beveridge, "Free Energy Simulations," *Ann. NY Acad. Sci.*, 1986, **482**, 1–23.
- [35] M. Mezei, "Direct calculation of the excess free energy of the dense lennard-jones fluid," *Mol. Simul.*, 1989, **2**, 201–207.
- [36] I. Davis, Philip J.; Polonsky, *Numerical Interpolation, Differentiation and Integration. In Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Matematical Tables Abramowitz, M., Stegun, I.* 1972.
- [37] H. Resat and M. Mezei, "Studies on free energy calculations. I. Thermodynamic integration using a polynomial path," *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**, 6052–6061.
- [38] P. Scharlin, K. Steinby, and U. Domańska, "Volumetric properties of binary mixtures of N, N-dimethylformamide with water or water-d2 at temperatures from 277.13 K to 318.15 K," *J. Chem. Thermodyn.*, 2002, **34**, 927–957.
- [39] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma, "The missing term in effective pair potentials," *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**, 6269–6271.
- [40] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, and M. L. Klein, "Comparison of simple potential functions for simulating liquid water," *J. Chem. Phys.*, 1983, **79**, 926–935.
- [41] J. L. F. Abascal and C. Vega, "A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005," *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 1–12.
- [42] Schoester, P. C.; Ziedler, M. D.; Radnai, T.; Bopp, P. A. "A Comparison of the Structure of Liquid Amides as Determined by Diffraction Experiments and Molecular Dynamics Simulation," *Zeitschrift für Naturforsch. - Sect. A J. Phys. Sci.*, 1995, **50a**, 38–50.
- [43] M. Chalaris and J. Samios, "Systematic molecular dynamics studies of liquid N,N-dimethylformamide using optimized rigid force fields: Investigation of the thermodynamic, structural, transport and dynamic properties," *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, 8581–8594.
- [44] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, and J. Tirado-Rives, "Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids," *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 11225–11236.

- [45] B. Kiss, B. Fábián, A. Idrissi, M. Szöri, and P. Jedlovsky, “Miscibility and Thermodynamics of Mixing of Different Models of Formamide and Water in Computer Simulation,” *J. Phys. Chem. B*, 2017, **121**, 7147–7155.
- [46] “MMC page.” [Online]. Available: <https://mezeim01.u.hpc.mssm.edu/mmc/>. [Accessed: 12-Oct-2021].
- [47] R. O. Barker, J. A.; Watts, “Monte Carlo Studies of the Dielectric Properties of Water-Like Models,” *Mol. Phys.*, 1973, **26**, 789–792.
- [48] M. Neumann, “The dielectric constant of water. Computer simulations with the MCY potential,” *J. Chem. Phys.*, 1984, **82**, 5663–5672.
- [49] B. Kiss, B. Fábián, A. Idrissi, M. Szöri, and P. Jedlovsky, “Erratum: Correction to ‘Miscibility and Thermodynamics of Mixing of Different Models of Formamide and Water in Computer Simulation’ (The journal of physical chemistry. B (2017) 121 29 (7147-7155)),” *J. Phys. Chem. B*, 2017, **121**, 9319.
- [50] D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 78th Edition. *CRC Press Inc., Boca Raton*, 1988.
- [51] J. M. M. Cordeiro and L. C. G. Freitas, “Study of water and dimethylformamide interaction by computer simulation,” *Zeitschrift fur Naturforsch. - Sect. A J. Phys. Sci.*, 1999, **54**, 110–116.
- [52] B. Hess, C. Kutzner, D. Van Der Spoel, and E. Lindahl, “GRGMACS 4: Algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation,” *J. Chem. Theory Comput.*, 2008, **4**, 435–447.
- [53] H. Dominguez and O. Pizio, “On the composition dependence of the microscopic structure, thermodynamic, dynamic and dielectric properties of water-dimethyl formamide model mixtures. Molecular dynamics simulation results,” *Condens. Matter Phys.*, 2017, **20**, 1–15.
- [54] J. M. Bernal-García, A. Guzmán-López, A. Cabrales-Torres, A. Estrada-Baltazar, and G. A. Iglesias-Silva, “Densities and viscosities of (N,N-dimethylformamide + water) at atmospheric pressure from (283.15 to 353.15) K,” *J. Chem. Eng. Data*, 2008, **53**, 1024–1027.
- [55] J. P. E. Grolier, G. Roux-Desgranges, M. Berkane, E. Jiménez, and E. Wilhelm, “Heat capacities and densities of mixtures of very polar substances 2. Mixtures containing N, N-

dimethylformamide,” *J. Chem. Thermodyn.*, 1993, **25**, 41–50.

- [56] P. García-Giménez, L. Gil, S. T. Blanco, I. Velasco, and S. Otín, “Densities and isothermal compressibilities at pressures up to 20 MPa of the systems 1-methyl-2-pyrrolidone + 1-chloroalkane or + α,ω - dichloroalkane,” *J. Chem. Eng. Data*, 2008, **53**, 66–72.