

Dinamička svojstva primarnih alkohola

Mihaljević, Drago

Master's thesis / Diplomski rad (sveučilišni)

2025

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Science / Sveučilište u Splitu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:166:159550>

Rights / Prava: [Zaštićeno autorskim pravom.](#) / [In copyright.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2026-09-07**



Repository / Repozitorij:

[Digital Repository of Faculty of Science in Split / Digitalni repozitorij Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Splitu](#)



Sveučilište u Splitu
Prirodoslovno-matematički fakultet

Dinamička svojstva primarnih alkohola

Diplomski rad / Master thesis

Drago Mihaljević

Split, svibanj 2025.

Temeljna dokumentacijska kartica

Sveučilište u Splitu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Odjel za fiziku
Ruđera Boškovića 33, 21000 Split, Hrvatska

Diplomski rad

Dinamička svojstva primarnih alkohola

Drago Mihaljević

Fizika, Diplomski smjer: Računarska fizika

Sažetak:

U ovom radu analizirana su dinamička svojstva primarnih alkohola koristeći simulacije molekularne dinamike u programskom paketu GROMACS. Fokus je bio na proučavanju vodikovih veza, rotacijskih autokorelacijskih funkcija, difuzije i autokorelacijskih funkcija brzine. Pokazano je da duljina alkilnog lanca značajno utječe na stabilnost vodikovih veza i dinamiku molekula. Kraći alkoholi pokazuju veću pokretljivost, dok duži alkoholi imaju stabilnije, ali rjeđe vodikove veze. Rezultati pokazuju konzistentnost s eksperimentalnim podacima, što smo vidjeli kod izračuna koeficijenta difuzije (D). Izračunom veličina poput vremena života vodikove veze, broja vodikovih veza, rotacijskih autokorelacijskih funkcija i autokorelacijskih funkcija brzine, omogućeno je kvantitativno praćenje molekularne dinamike kroz slikovite grafičke prikaze. Dobiveni rezultati potvrđuju važnost simulacija molekularne dinamike u razumijevanju mikroskopskih procesa u tekućim organskim sustavima.

Ključne riječi: primarni alkoholi, molekularna dinamika, vodikova veza, struktura, autokorelacijska funkcija, difuzija

Rad sadrži: 37 stranica, 30 slika, 8 tablica, 24 literaturna navoda.

Mentor: izv. prof. dr. sc. Martina Požar

Ocjenjivači: izv. prof. dr. sc. Martina Požar
izv. prof. dr. sc. Bernarda Lovrinčević
dr. sc. Nikola Vukman

Rad prihvaćen: 14. srpnja 2025.

Rad je pohranjen u knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilišta u Splitu.

Basic documentation card

University of Split
Faculty of Science
Department of Physics
Ruđera Boškovića 33, 21000 Split, Croatia

Master thesis

Dynamic properties of primary alcohols

Drago Mihaljevic

Physics, Graduate course: Computational physics

Abstract:

In this thesis, we analyzed the structural and dynamic properties of primary alcohols using molecular dynamics simulations performed with the GROMACS software package. The focus was placed on studying hydrogen bonds, rotational autocorrelation function, diffusion, and velocity autocorrelation functions. We have shown that length of the alkyl chain significantly affects the stability of hydrogen bonds and molecular dynamics. Shorter alcohols exhibit higher mobility, while longer alcohols form more stable and less frequent hydrogen bonds. Results are showing consistency with experimental data, particularly shown in calculation of the diffusion coefficient (D). By calculating parameters such as hydrogen bond lifetime, number of hydrogen bonds, rotational autocorrelation function and velocity autocorrelation function, molecular dynamic was quantitatively monitored and visually represented through graphical plots. Obtained results confirm the importance of molecular dynamics simulations in understanding microscopic processes in liquid organic systems.

Keywords: primary alcohols, molecular dynamics, hydrogen bond, structure, autocorrelation function, diffusion

Thesis consists of: 37 pages, 30 figures, 8 tables, 24 references

Supervisor: Associate Professor Martina Pozar, PhD

Reviewers: Associate Professor Martina Pozar, PhD
Associate Professor Bernarda Lovrinevic, PhD
Senior Research Assistant Nikola Vukman, PhD

Thesis accepted: July 14., 2025.

Thesis is deposited in the library of the Faculty of Science, University of Split.

Izjavljujem pod punom materijalnom i moralnom odgovornošću da sam ovaj rad izradio samostalno te da u njemu nema kopiranih ili prepisanih dijelova teksta tuđih radova, a da nisu propisano označeni kao citati s navedenim izvorom iz kojeg su preneseni.

Htio bih posebno zahvaliti svojoj mentorici izv.prof.dr.sc Martini Požar na strpljenju, i jako korisnim savjetima i pomoći u pisanju ovog diplomskog rada. Također zahvaljujem svim kolegama i kolegicama, te svojoj obitelji bez čije pomoći i podrške ne bih došao tu gdje sad jesam.

Sadržaj

1	Uvod	1
2	Materijali i metode.....	5
2.1	Molekularna dinamika	5
2.2	Programski paket Gromacs	9
2.3	Izračunate veličine	10
3	Rezultati	19
3.1	Grafički prikazi	19
3.2	Dinamika vodikove veze	23
3.3	Rotacijske autokorelacijske funkcije	26
3.4	Difuzijski koeficijent	29
3.5	Autokorelacijske funkcije brzine	31
4	Zaključak	34
5	Literatura.....	36

1 Uvod

Primarni alkoholi predstavljaju važnu skupinu organskih spojeva koji u svom sastavu sadrže hidroksilnu (-OH) skupinu, koja je vezana na primarni atom ugljika, točnije na ugljik koji je povezan najviše jednim drugim ugljikom. U ovu skupinu ubrajaju se metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol i njihovi viši homolozi. Zbog prisutnosti polarnog hidroksilnog kraja i nepolarnog ugljikovodičnog lanca, primarni alkoholi pokazuju amfipatska svojstva, tj. imaju sposobnost da molekule istovremeno pokazuje i hidrofilna (privlači vodu) i hidrofobna (odbija vodu) svojstva. Te ih karakteristike čine posebno zanimljivima u kontekstu međumolekularnih interakcija, otapala i površinski aktivnih tvari.

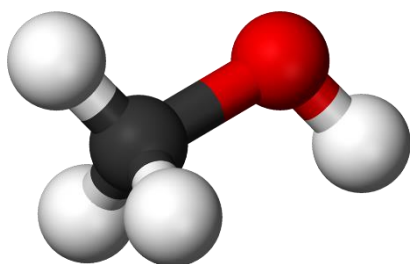
Značaj primarnih alkohola odražava se u njihovoj širokoj primjeni u industriji i znanosti. Metanol je vrlo važan prilikom transporta vodika, jer radi svoje dobre sposobnosti apsorpcije energije, jako je dobar za stabilizaciju osjetljivog vodika. [1] Metanol se može koristiti u kemijskoj industriji kao otapalo i kao C1 građevni blok za proizvodnju međuspojeva i sintetičkih ugljikovodika, uključujući polimere i jednostanične proteine [2]. Viši alkoholi poput butanola i pentanola često su predmet proučavanja kao potencijalna biogoriva nove generacije, upravo zahvaljujući njihovoj visokoj energetske vrijednosti i manjoj točki isparavanja u odnosu na niže homologne spojeve [3]. Osim tih karakteristika, njihova sposobnost da formiraju vodikove veze čini ih relevantnima i u biokemiji, farmaciji i znanosti o materijalima.

Ključna kemijska važnost ovih spojeva je prisutnost hidroksilne skupine, koja osim što povećava topljivost u vodi i drugim polarnim otapalima, dodatno omogućuje i formiranje vodikovih veza – i među molekulama vode i s drugim molekulama. Vodikova veza je vrsta slabe međumolekularne sile koja se pojavljuje između atoma vodika kovalentno vezanog za elektronegativni atom (npr. kisik) i drugog elektronegativnog atoma. U slučaju primarnih alkohola, atom kisika djeluje kao akceptor, a vodik iz -OH skupine kao donor. Ova interakcija ima ključnu ulogu u određivanju fizikalno-kemijskih svojstava alkohola, uključujući točke taljenja i vrelišta, viskoznost, topljivost i toplinu isparavanja [4].

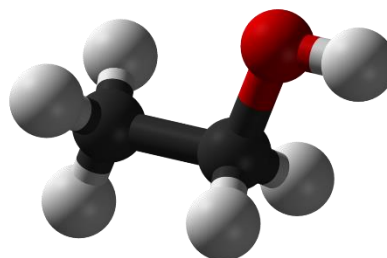
Vodikove veze omogućuju formiranje lančanih i mrežastih struktura između molekula alkohola. U tekućoj fazi, osobito pri nižim temperaturama, molekule alkohola se često organiziraju u dinamične strukture, u kojima jedna molekula može istodobno sudjelovati u više vodikovih veza. Eksperimentalne metode poput IR spektroskopije i NMR-a, kao i računalne simulacije molekularne dinamike, potvrđuju postojanje takvih struktura i ukazuju na njihovu ovisnost o duljini alkilnog lanca i temperaturi sustava [5]. Primjerice, kraći alkoholi poput metanola i etanola tvore visoko mobilne, ali i stabilne vodikove mreže, dok kod duljih alkohola dominiraju hidrofobne interakcije lančanih struktura, što rezultira složenijim i rjeđe povezanim strukturama [6].

Razumijevanje ponašanja primarnih alkohola na molekularnoj razini ključno je za pravilnu interpretaciju njihove dinamike i međumolekularnih interakcija. Upravo zbog toga, računalne simulacije molekularne dinamike predstavljaju moćan alat za proučavanje njihovih strukturnih i dinamičkih svojstava. One omogućuju detaljan uvid u gibanje atoma i molekula u vremenu, formiranje i prekidanje vodikovih veza, rotacijsku i translacijsku dinamiku te kolektivna ponašanja, čija su eksperimentalna mjerenja posebno teška i manje precizna. Osobito važna je mogućnost analize veličina poput autokorelacijske funkcije brzine, rotacijske autokorelacijske funkcije, trajanja vodikovih veza i broja akceptorskih atoma po molekuli, koji pružaju kvantitativne informacije o mikroskopskoj dinamici alkohola u tekućem stanju [7].

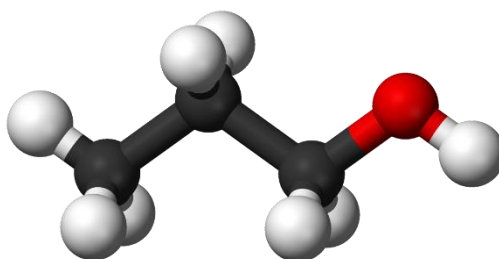
U nastavku ćemo imati prikaz izgleda molekula danih primarnih alkohola, od metanola do oktanola, da dobijemo jasnu sliku o kakvom obliku molekula se tu radi, i na koji način dodatak ugljikovog atoma na svaki alkohol mijenja strukturu molekule.



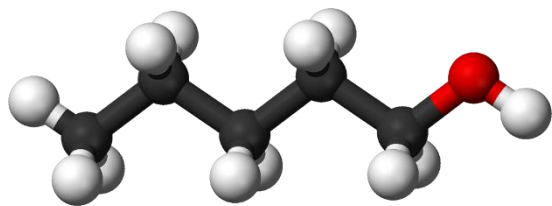
Slika 1.1 Prikaz molekule metanola. Bijele kuglice predstavljaju atome vodika H, siva je za atom ugljika C, a crvena za atom kisika O. Slika je preuzeta iz [17].



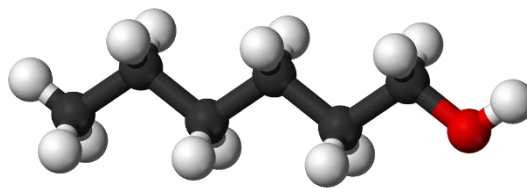
Slika 1.2 Prikaz molekule etanola. Boje kuglica odgovaraju određenim atomima, kao u opisu Slike 1.1. Slika je preuzeta iz [18].



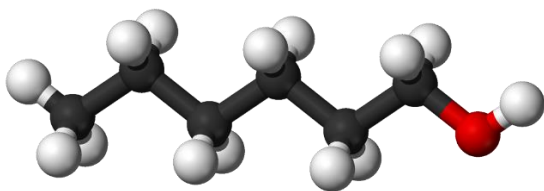
Slika 1.3 Prikaz molekule propanola. Boje kuglica odgovaraju određenim atomima, kao u opisu Slike 1.1. Slika je preuzeta iz [19].



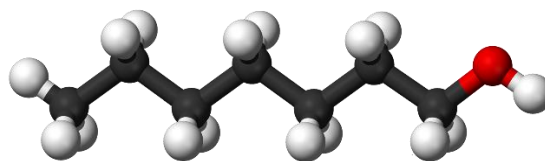
Slika 1.4 Prikaz molekule butanola. Boje kuglica odgovaraju određenim atomima, kao u opisu Slike 1.1. Slika je preuzeta iz [20].



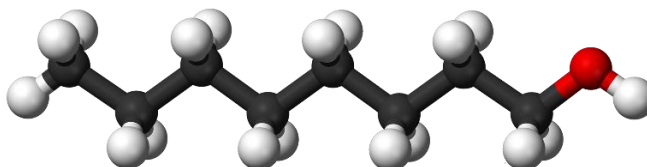
Slika 1.5 Prikaz molekule pentanola. Boje kuglica odgovaraju određenim atomima, kao u opisu Slike 1.1. Slika je preuzeta iz [21].



Slika 1.6 Prikaz molekule heksanola. Boje kuglica odgovaraju određenim atomima, kao u opisu Slike 1.1. Slika je preuzeta iz [22].



Slika 1.7 Prikaz molekule heptanola. Boje kuglica odgovaraju određenim atomima, kao u opisu Slike 1.1. Slika je preuzeta iz [23].



Slika 1.8 Prikaz molekule oktanola. Boje kuglica odgovaraju određenim atomima, kao u opisu Slike 1.1. Slika je preuzeta iz [24].

Cilj ovog rada je pokazati da korištenjem simulacija molekularne dinamike možemo analizirati međumolekularne interakcije i dinamiku u nizu primarnih alkohola s obzirom na njihovu sposobnost formiranja vodikovih veza i utjecaj duljine alkilnog lanca na ponašanje

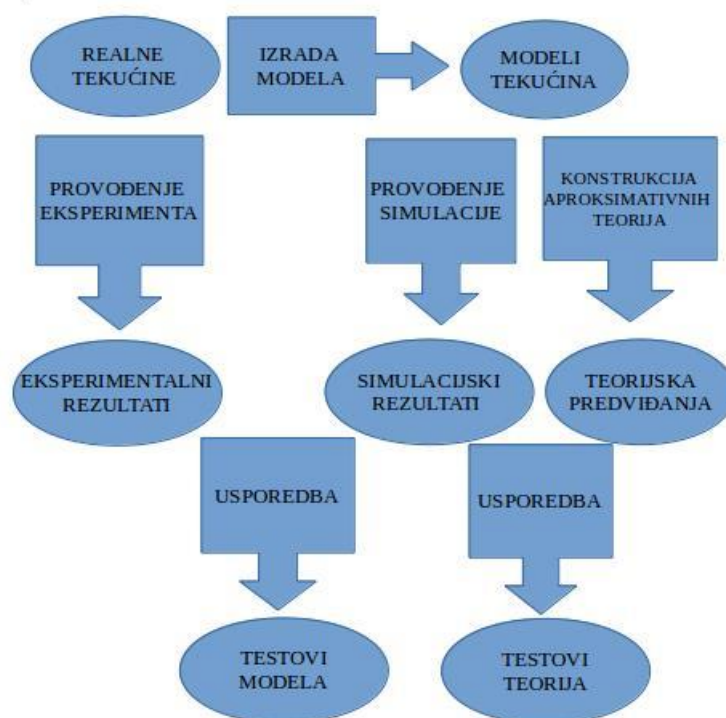
molekula. Kombinacijom teorijskih principa i numeričkih metoda, istražuje se kako struktura molekula odražava makroskopska svojstva, s posebnim naglaskom na dinamiku vodikovih veza, rotacijsku autokorelacijsku funkciju, autokorelacijsku funkciju brzine i difuziju.

2 Materijali i metode

2.1 Molekularna dinamika

Molekularna dinamika (MD) je numerička metoda koja se koristi za simulaciju gibanja atoma i molekula u vremenu. MD se temelji na klasičnoj mehanici (Newtonovi zakoni), gdje se interakcije među česticama definiraju pomoću potencijalnih funkcija.

Cilj simulacija molekularne dinamike je proučavanje ponašanja složenih molekularnih sustava (npr. proteina, fluida, krutina) na razini atoma. Veza između teorije, eksperimenta i računalnih simulacija se shematski može prikazati kao na Slici 2.1



Slika 2.1 Shematski prikaz veze između eksperimenta, teorije i računalnih simulacija. Slika preuzeta iz [8].

Osnovna ideja iza molekularne dinamike je korištenje Newtonove jednažbe gibanja:

$$\mathbf{F}_i = m_i \cdot \mathbf{a}_i = m_i \cdot \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (2.1)$$

gdje je:

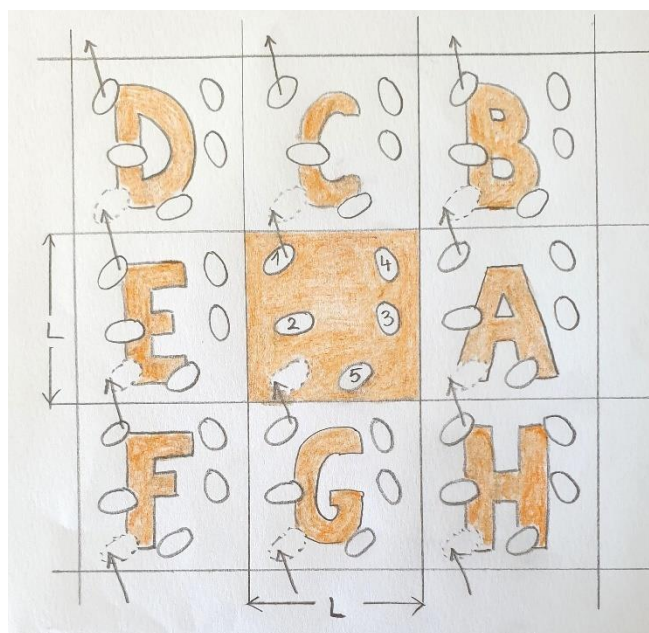
- $\mathbf{F}_i$ – sila na i -tu česticu,
- m_i – masa čestice,
- $\mathbf{r}_i$ – položaj čestice,
- $\mathbf{a}_i$ – akceleracija čestice.

Sile se računaju iz gradijenta potencijalne energije:

$$F_i = -\nabla_{r_i} U(r_1, r_2, \dots, r_n) \quad (2.2)$$

U računalnim simulacijama, tako i u Molekularnoj dinamici, može sudjelovati ograničen broj molekula koji je svakako manji od Avogadrovog broja ($N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$), a danas su najčešće simulacije s nekoliko desetaka tisuća atoma (ili molekula). Ključan faktor su brzina računala i dostupna memorija za pohranu velikih količina podataka. Stoga, treba voditi računa o utjecaju granica simulacijske kutije (zidova) jer na čestice u blizini zidova djeluju znatno drugačije sile od onih koje djeluje na čestice daleko od njih. Taj se problem rješava korištenjem tzv. Periodičnih rubnih uvjeta. U osnovi se radi o tome da se oko centralne simulacijske kutije naprave njezine replike (identične kopije) u svim smjerovima kako bi se dobila beskonačno velika mreža. Tijekom simulacije, čestica će napustiti centralnu kutiju, a njezina će se kopija pomaknuti u istom smjeru u svakoj od susjednih kutija [8].

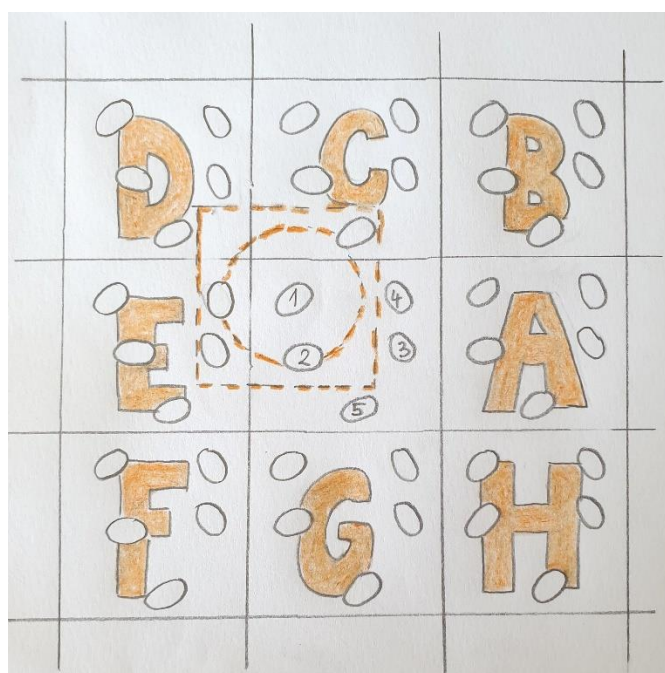
Dakle, kako čestica napusti kutiju, tako će jedna od njezinih kopija ući u tu kutiju s nasuprotne strane. Budući da kutija nema zidova, tako nema ni njezinog međudjelovanja s česticama. Nije potrebno čuvati koordinate svih čestica u svim kutijama, nego samo onih u centralnoj. Međutim, nameće se pitanje: možemo li smatrati da je beskonačno velik sustav sastavljen od replika, u osnovi malog sustava, dobar model za reprezentaciju makroskopskog sustava? Odgovor na ovo pitanje ovisi o osobinama samog sustava i o dosegu međučestičnih interakcija. U slučaju Lennard-Jones fluida, ako je simulacijska kutija dovoljno velika (duljina brida $L \approx 6\sigma$, gdje σ predstavlja promjer čestice u L-J potencijalu), onda neće biti interakcije s njenim kopijama iz susjednih kutija, odnosno bit će sačuvana izotropnost sustava. Zato se kod dugodosežnih potencijala (između iona i/ili polarnih molekula) koriste složenije metode [8].



Slika 2.2: Shematski prikaz periodičnih rubnih uvjeta. Narančasto obojena kutija je centralna, a njezine identične kopije su označene slovima od A do H. Slika preuzeta iz[8].

Nadalje, periodični rubni uvjeti onemogućuju pojavu fluktuacija dugih valnih duljina. Ako je duljina brida kutije L , to znači da neće biti moguće "uhvatiti" fluktuacije u gustoći čestica koje su veće od L . Zato ne možemo napraviti simulaciju tekućine u blizini kritične točke, gdje se javljaju makroskopske fluktuacije. Ta se pojava u termodinamici naziva kritična opalescencija – fluktuacije postaju usporedive s valnom duljinom vidljive svjetlosti, događa se difrakcija na tekućini pa ona od prozirne poprima "mliječnu" boju. U praksi se pokazalo da periodični rubni uvjeti imaju malo utjecaja na ravnotežne termodinamičke veličine i strukturna svojstva fluida daleko od faznih prijelaza te u kojima čestice djeluju kratko-dosežnim interakcijama. Zbog svoje geometrijske jednostavnosti, najčešće se koristi kubična simulacijska kutija, odnosno kocka [8].

Jedan od glavnih zadataka bilo koje računalne simulacije, bilo da se radi o Monte Carlo simulaciji ili simulaciji Molekularne Dinamike, je izračun ukupne potencijalne energije pojedine konfiguracije čestica (molekula). Razmotrimo kako bismo izračunali ukupnu silu koja djeluje na molekulu 1 sa Slike 2.2, odnosno potencijalnu energiju svih parova koji uključuju molekulu 1. Ako je u kutiji ukupno N molekula, tada imamo ukupno $N - 1$ članova u sumi. Međutim, trebamo uključiti i sve interakcije između molekule 1 i slika u susjednim kutijama (i_A , i_B , itd.) pa tako dolazimo do beskonačnog broja članova, što nije moguće izračunati u praksi standardnih simulacija Molekularne Dinamike. Zato se koristi aproksimacija koju nazivamo pravilo minimalne slike (eng. minimum image convention). Oko molekule 1 nacrtajmo kutiju iste veličine i oblika kao što je naša originalna kutija. Molekula 1 međudjeluje sa svim molekulama čiji centri leže unutar ovog prostora, odnosno sa najbližim periodičnim slikama ostalih $N - 1$ molekula.



Slika 2.3: Shematski prikaz izračuna potencijalne energije u simulaciji. Oko molekule 1 nacrtana je kružnica radijusa r_c pa se računaju doprinosi unutar kružnice. Slika preuzeta iz [8].

Na Slici 2.3, molekula 1 međudjeluje s molekulama 2, 3_E, 4_E i 5_C. Prema ovom pravilu, izračun potencijalne energija uključuje sumu od ukupno $\frac{1}{2}N(N-1)$ članova, što je još uvijek prilično veliko (pogotovo za veliki broj čestica). Stoga se koristi još jedna aproksimacija [8].

Kako najveći doprinos ukupnoj potencijalnoj energiji dolazi od čestica koje su prostorno najbliže, u praksi se najčešće koristi sferni cut-off radijus r_c oko promatrane molekule. To znači da se interakcija među molekulama zanemaruje (tj. $U(r) = 0$) ako je njihova međusobna udaljenost r veća od r_c . Na primjeru prikazanom na Slici 2.3, iscrtkan krug označava radijus r_c . Molekule 2 i 4_E nalaze se unutar tog područja i zato ostvaruju međudjelovanje s molekulom 1, dok molekule 3_E i 5_E, čiji se centri nalaze izvan kruga, nemaju direktan utjecaj. Važno je da vrijednost r_c bude dovoljno velika da obuhvati većinu značajnih interakcija, ali ne smije prelaziti $\frac{L}{2}$ (polovicu duljine simulacijske kutije), u skladu s pravilom minimalne slike. Doprinosi koji se izostave ovim pristupom obično su mali i tretiraju se kao korekcije. Međutim, kada se računaju termodinamička svojstva, rezultati se mogu razlikovati ovisno o tome koristi li se cut-off aproksimacija. Stoga je potrebno uključiti i korekciju za dugodosežne interakcije, osobito ako se želi postići veća preciznost [8].

Osnova MD simulacije je rješavanje jednadžbi gibanja, odnosno ukupno $3N$ diferencijanih jednadžbi drugog reda. One se moraju riješiti numerički, tj. metodama konačnih razlika, što neizbježno vodi do grešaka u trajektorijama čestica. Jedan od najjednostavnijih i najuspješnijih algoritama je tzv. Verletov algoritam. Uz njega, imamo i druge primjere algoritama, poput Leap-frog algoritma ili prediktor-korektor algoritma.

Neka su $\mathbf{r}_i(t)$, $\dot{\mathbf{r}}_i(t) = \mathbf{v}_i(t)$ i $\ddot{\mathbf{r}}_i(t) = \mathbf{a}_i(t)$ koordinate, brzina i akceleracija čestice i u vremenu t , redom. Tada se koordinate u vremenu $t \pm \Delta t$ mogu napisati preko razvoja u Taylorov red po t oko $\dot{\mathbf{r}}_i(t)$:

$$\mathbf{r}_i(t \pm \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \mathbf{a}_i(t) + O(\Delta t^3) \quad (2.3)$$

Ako zbrojimo ova dva razvoja, dobijemo rezultat za koordinate u idućem trenutku $t \pm \Delta t$:

$$\mathbf{r}_i(t \pm \Delta t) = -\mathbf{r}_i(t - \Delta t) + 2\mathbf{r}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{m} \mathbf{F}_i(t) \quad (2.4)$$

gdje je $\mathbf{F}_i(t)$ ukupna sila na česticu i u vremenu t . Greška u procjeni koordinata stoga je reda veličine Δt^4 .

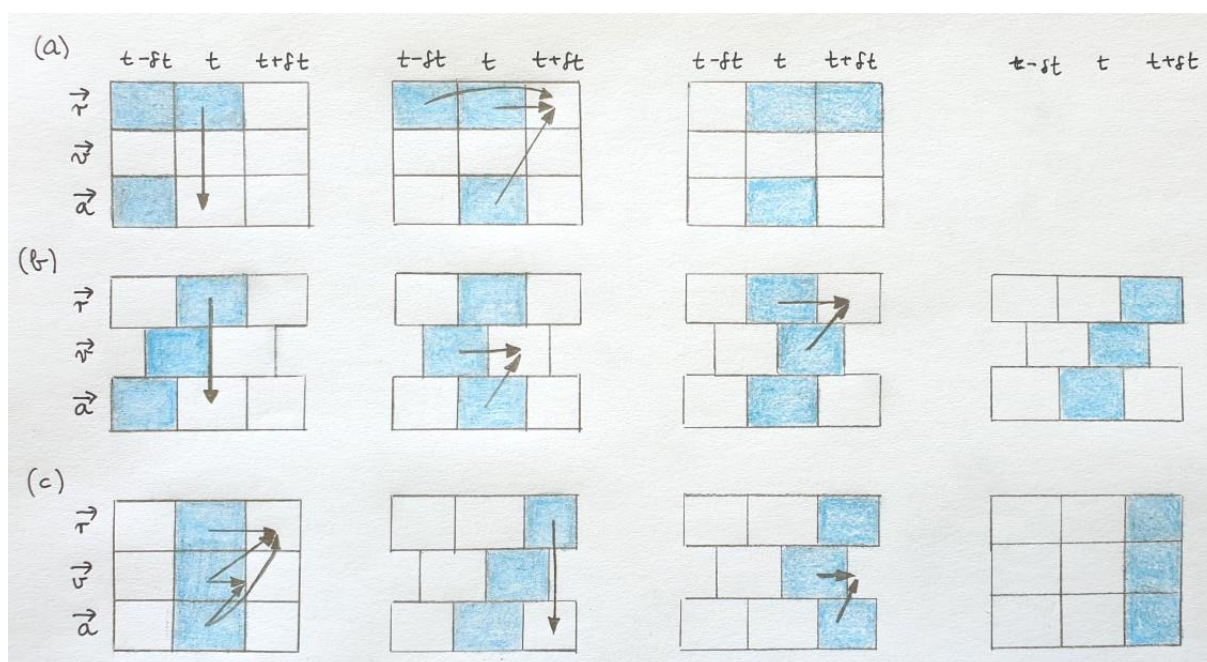
Ako oduzmemo dva razvoja u 2.3 dobit ćemo procjenu brzine čestice i u vremenu t :

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{1}{2\Delta t} [\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)] \quad (2.5)$$

Greška u procjeni brzine je reda veličine Δt^2 [8].

Originalni Verletov algoritam i njegove varijante zadovoljavaju sljedeće uvjete uspješnog simulacijskog algoritma:

1. Brzi su i traže malo računalne memorije;
2. Dozvoljavaju dovoljno dugačak vremenski korak Δt ;
3. Daju trajektoriju gotovo identičnu klasičnoj trajektoriji (egzaktnog rješenja jednadžbi gibanja);
4. Zadovoljavaju zakone sačuvanja energije i količine gibanja te su reverzibilni u vremenu [8];



Slika 2.4 Različiti oblici algoritma za metodu konačnih razlika: (a) originalna Verletova metoda, (b) "Leap-frog" metoda, (c) Velocity Verlet metoda. U svakom od slučajeva, prikazani su uzastopni vremenski intervali, a veličine koje su sačuvane su naznačene plavim kućicama. Slika preuzeta iz [8].

2.2 Programski paket Gromacs

GROMACS je svestran računalni paket namijenjen provođenju simulacija molekularne dinamike, odnosno rješavanju Newtonovih jednadžbi gibanja za sustave koji mogu sadržavati od nekoliko stotina pa sve do milijuna čestica. Razvija ga međunarodna zajednica korisnika i programera. Koristili smo zadnju verziju GROMACS paketa, GROMACS 2025.2 [6]. Iako je GROMACS prvenstveno optimiziran za simulacije biokemijskih molekula kao što su proteini, lipidi i nukleinske kiseline – koje uključuju složene povezane interakcije – njegova iznimna brzina pri računanju nepovezanih (*eng. nonbonded*) interakcija, koje često prevladavaju u

simulacijama, čini ga prikladnim i za proučavanje nebioloških sustava poput polimera ili dinamike fluida [8].

Program podržava sve standardne algoritme Molekularne Dinamike, ali se ističe i nizom dodatnih mogućnosti koje ga razlikuju od drugih sličnih alata. Jedna od njegovih najvažnijih prednosti je iznimna računalna učinkovitost, kojom nadmašuje većinu drugih dostupnih programa u ovom području. Upravo je to razlog odabira prilikom provođenja simulacija na primarnim alkoholima [8].

GROMACS smo koristili za simulaciju dinamike molekula primarnih alkohola u različitim uvjetima. Prilikom pripreme simulacija koristili su se sljedeći moduli i alati unutar GROMACS-a:

- **gmx pdb2gmx** – generiranje topologije iz ulaznih koordinata,
- **gmx editconf** – postavljanje simulacijske kutije,
- **gmx grompp** – predobrada za pokretanje simulacije,
- **gmx mdrun** – pokretanje dinamike,
- **gmx msd**, **gmx hbond** – analiza difuzije i vodikovih veza.

Tijekom simulacija analizirali smo različite veličine, uključujući **koeficijent difuzije (D)**, **autokorelacijske funkcije brzine (VACF)**, **rotacijske autokorelacijske funkcije (ROTACF)** te parametri vezani uz vodikove veze kao što su autokorelacijske funkcije vodikove veze (hbac), duljina života vodikove veze (hblife) i broj vodikovih veza (hbnum).

2.3 Izračunate veličine

Analizirali smo i izračunavali različite fizikalne veličine pomoću GROMACS alata, s ciljem kvantifikacije dinamičkih i strukturnih svojstava primarnih alkohola. Veličine koje su analizirane i izračunate za dane primarne alkohole su:

- Difuzijski koeficijent (D);
- Autokorelacijske funkcije brzine (VACF);
- Rotacijske autokorelacijske funkcije brzine (ROTACF);
- Prosječan broj vodikovih veza po molekuli u svakom trenutku simulacije (hbnum);
- Prosječno trajanje jedne vodikove veze prije pucanja (hblife);
- Broj akceptorskih atoma vodikove veze po molekuli;

Koeficijent difuzije (D). To je faktor proporcionalnosti u Fick-ovu zakonu:

$$N\dot{x} = -D \frac{\partial N}{\partial x} \quad (2.6)$$

gdje je $N = N(x, t)$ broj čestica po jedinici volumena oko točke x u vremenu t , $\dot{x}$ je brzina u točki (x, t) a D je koeficijent difuzije [8].

Dimenzija koeficijenta difuzije u SI sustavu je $\frac{m^2}{s}$. Koeficijent difuzije je fizikalna konstanta koja ovisi o veličini molekule te o temperaturi i tlaku. [8]

Faktor $N\dot{x}$ predstavlja tok. Iz jednadžbe kontinuiteta za broj čestica, imamo

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \frac{\partial(N\dot{x})}{\partial x} = 0 \quad (2.7)$$

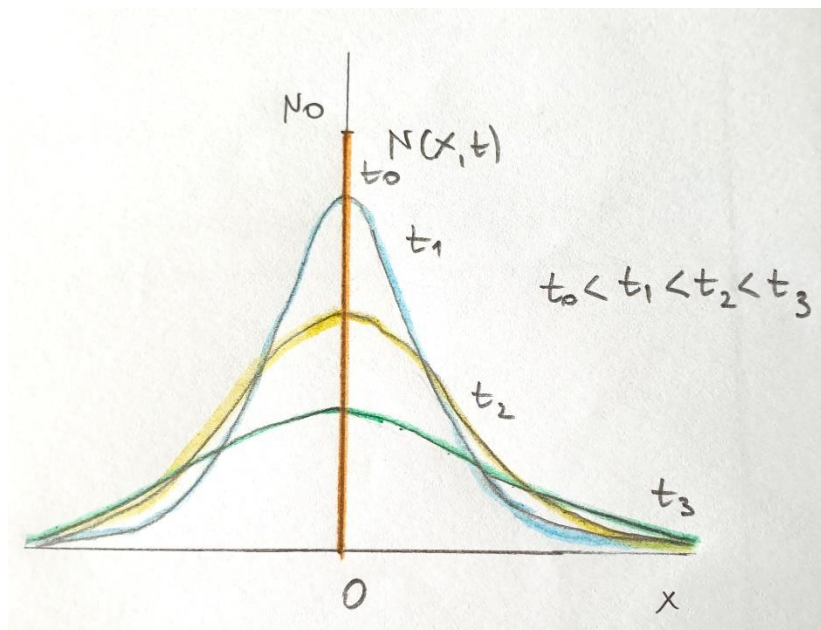
Kombinacijom jedn. 2.6 i 2.7 dobijemo jednadžbu difuzije

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} \quad (2.8)$$

Rješenje gornje jednadžbe je funkcija prostorno-vremenske raspodjele čestica $N(x, t)$ za zadane početne uvjete. Pretpostavimo $N(x, t = 0) = N_0 \delta(x)$ (u početnom trenutku sve su čestice u ishodištu) i $N_0 = \int N(x, t = 0) dx$ (ukupan broj čestica je konstantan). Tada je rješenje

$$N(x, t) = \frac{N_0}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right]} \quad (2.9)$$

Dakle, za bilo koji trenutak $t > 0$ čestice su raspoređene prema Gaussovoj raspodjeli, a kako vrijeme teče, ta raspodjela sve više nestaje (Slika 3.1).



Slika 2.5: Prostorno-vremenska raspodjela čestica $N(x, t)$. Gaussova raspodjela je centrirana u $x=0$, a s vremenom se smanjuje jer se čestice šire u ostale dijelove prostora. Slika preuzeta iz [8].

Slikovito taj proces možemo prikazati ako zamislimo kap tinte ubačenu u posudu napunjenu vodom - kako vrijeme prolazi, mjesto gdje smo ubacili kap se sve više razrijeđuje česticama koje odlaze u druge dijelove posude.

Srednje kvadratno odstupanje (eng. mean square displacement, MSD) služi za određivanje prosječne (kvadratne) udaljenosti koju čestica prijeđe, a u 3D se definira kao

$$MSD(t) = \langle \mathbf{r}^2(t) \rangle = \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle \quad (2.10)$$

gdje je $\mathbf{r}_i(t)$ položaj i -te čestice u trenutku t , a $\langle \rangle$ je usrednjenje po vremenu ili po ansamblu.

Za svaki $t > 0$, vrijedi sljedeća jednačba za MSD u jednoj dimenziji

$$\langle |x_i(t) - x_i(0)|^2 \rangle = \frac{1}{N_0} \int x^2 N(x, t) dx \quad (2.11)$$

Ako izraz 2.9 ubacimo u desnu stranu jedn. 2.11, dobijemo jednostavnu vezu između MSD i difuzijskog koeficijenta D :

$$\langle |x_i(t) - x_i(0)|^2 \rangle = 2Dt \quad (2.12)$$

Navedeni rezultat vrijedi uz uvjet da je vrijeme t mnogo veće od prosječnog vremena koje prođe između sudara dviju čestica.

U tri dimenzije, gornji rezultat postaje poznata Einsteinova jednačba za difuziju

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle}{6t} \quad (2.13)$$

Jedn. 2.12 karakteristična je za model nasumičnog hoda (eng. random walk) u kojem je pomak čestice potpuno nasumičan i ne ovisi o prethodnom pomaku. Budući da je u određenom stanju sustava D konstanta, slijedi da, nakon dovoljnog broja pomaka, srednje kvadratno odstupanje, MSD , linearno raste u vremenu. Ova jednačba je primjer tzv. fluktuacijsko-disipacijskih jednačbi, koje povezuju pojedine transportne koeficijente s odgovarajućim prosječnim vrijednostima veličina u ravnotežnim sustavima.

Autokorelacijska funkcija brzine (VACF). Ona daje uvid u povezanost trenutne brzine čestice s njezinom početnom brzinom, a definira se kao:

$$Z(t) = \frac{1}{3} \langle \mathbf{v}_i(t_0) \cdot \mathbf{v}_i(t_0 + t) \rangle \quad (2.14)$$

Ova jednačba je jedan od oblika Green-Kubo jednačbe. Green je prvi izveo ovaj izraz za termalne transportne koeficijente, a Kubo za električne efekte.

Njezina vrijednost u $t = 0$ može se izračunati preko ekviparticijskog teorema

$$Z(0) = \frac{1}{3} \langle v_i^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} \quad (2.15)$$

Pokažimo sada kako se može uspostaviti općenita jednadžba između fluktuacija bilo koje dinamičke veličine i integrala po vremenskoj korelacijskoj funkciji [8].

Razmotrimo dinamičku veličinu $A(t)$, čija je vremenska derivacija zadana s

$$\dot{A}(t) = \frac{dA}{dt} \quad (2.16)$$

Tada je razlika između $A(t)$ i $A(0)$ zadana s

$$A(t) - A(0) = \int_0^t \dot{A}(t') dt' \quad (2.17)$$

Ako kvadriramo obje strane i usrednjimo po vremenu, dobijemo izraz za fluktuaciju

$$\begin{aligned} \langle |A(t) - A(0)|^2 \rangle &= \int_0^t dt'' \int_0^t dt' \langle \dot{A}(t') \dot{A}(t'') \rangle \\ &= 2 \int_0^t dt'' \int_0^{t''} dt' \langle \dot{A}(t') \dot{A}(t'') \rangle \end{aligned} \quad (2.18)$$

Ovdje smo iskoristili simetričnost integranda u t' i t'' pa dobijemo isti rezultat ako integriramo po jednoj dijagonali kvadrata u ravnini (t', t'') i pomnožimo s faktorom 2. Stacionarne korelacijske funkcije se ne mijenjaju pomakom vremenskog ishodišta u t' , tako da možemo zapisati

$$\langle \dot{A}(t') \dot{A}(t'') \rangle = \langle \dot{A}(t'' - t') \dot{A}(0) \rangle \quad (2.19)$$

Sada uvedimo novu varijablu $\tau = t'' - t'$ pa je $dt' = -d\tau$, a za granice onda dobivamo $\tau_1 = t''$ i $\tau_2 = 0$. Uvrstimo zatim u izraz 3.11 i u konačnici imamo

$$\langle |A(t) - A(0)|^2 \rangle = 2 \int_0^t dt'' \int_0^{t''} d\tau \langle \dot{A}(\tau) \dot{A}(0) \rangle \quad (2.20)$$

Navedeni integral možemo zapisati tako da promijenimo redoslijed integracije, a zatim obavimo parcijalnu integraciju

$$\begin{aligned} \langle |A(t) - A(0)|^2 \rangle &= 2 \int_0^t d\tau \langle \dot{A}(\tau) \dot{A}(0) \rangle \int_\tau^t dt'' \\ &= 2t \int_0^t d\tau \langle \dot{A}(\tau) \dot{A}(0) \rangle \left(1 - \frac{\tau}{t}\right) \end{aligned} \quad (2.21)$$

Konačno dobijemo rezultat

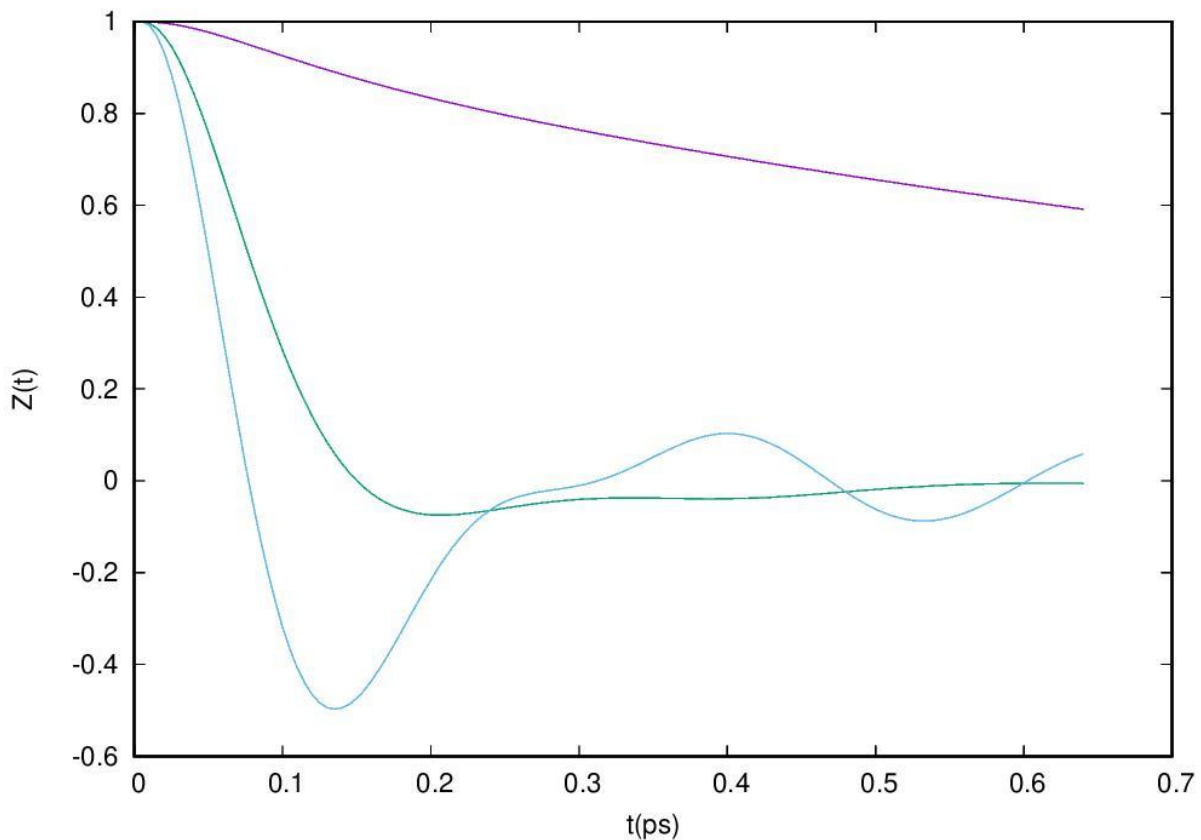
$$\frac{\langle |A(t) - A(0)|^2 \rangle}{2t} = \int_0^t d\tau \langle \dot{A}(\tau) \dot{A}(0) \rangle \left(1 - \frac{\tau}{t}\right) \quad (2.22)$$

U limitu $t \rightarrow \infty$, imamo

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |A(t) - A(0)|^2 \rangle}{2t} = \int_0^\infty d\tau \langle \dot{A}(\tau) \dot{A}(0) \rangle \quad (2.23)$$

Jednadžbe oblika 2.23 nazivaju se Green-Kubo jednadžbe. Green je prvi izveo ovaj izraz za termalne transportne koeficijente, a Kubo za električne efekte.

Autokorelacijska funkcija brzine u limesu $t \rightarrow \infty$ teži u 0, tj. $Z(t \rightarrow \infty) = 0$. U osnovi je oblik funkcije $Z(t)$ definiran termodinamičkim stanjem sustava te se razlikuje u čvrstom, tekućem i plinovitom stanju.



Slika 2.6 Autokorelacijske funkcije brzine, $Z(t)$ za tri agregatna stanja: plinovito (gas) - ljubičasta linija, tekuće (liquid) - zelena linija i kruto (solid) - plava linija. Slika je preuzeta iz [8].

Na Slici 2.6 prikazane su tri funkcije $Z(t)$ za svako agregatno stanje. U plinu, $Z(t)$ eksponencijalno opada u 0, dok u tekućini i krutini ima oscilirajući oblik. U tekućinama se događa mnogo više sudara nego u plinovima pa čestice mijenjaju smjer prilikom elastičnog sudara, što za posljedicu ima negativan dio funkcije $Z(t)$, dok u krutinama, čestica uglavnom vibriraju oko svojih ravnotežnih položaja, što je uzrok oscilacija u $Z(t)$ [8].

Rotacijske autokorelacijske funkcije brzine (ROTACF). Funkcija `gmx rotacf` izračunava rotacijsku korelacijsku funkciju za molekule. Indeksna datoteka je zadana kao trojke atoma (i, j, k), koji definiraju dva vektora: ij i jk , no može biti zadani i preko dvojki atoma. Rotacijska autokorelacijska funkcija računa se kao autokorelacijska funkcija vektora:

$$n = ij \times jk$$

odnosno, vektora koji je definiran kao produkt (vektorski produkt) ta dva vektora. Budući da tri atoma definiraju ravninu, redosljed atoma nije važan.

Opcionalno, ako se koristi opcija `-d`, moguće je izračunati rotacijsku korelacijsku funkciju za linearne molekule tako da se u indeksnoj datoteci specificiraju parovi atoma (i, j).

Dakle, imamo dva načina izračuna rotacijske autokorelacijske funkcije:

1. NAČIN: vektor okomit na trojku atoma

Trojke atoma (i, j, k) moraju biti dane u *index* datoteci, definirajući dva vektora ij i jk . Rotacijska ACF izračunava se kao autokorelacijska funkcija vektora $n = ij \times jk$, tj. kao umnožak dvaju vektora.

Index datoteka se kreira uz pomoć prompta:

```
gmx make_ndx -f run_dyn.gro -o index_ROTACF.ndx
```

gdje nam je ulazna datoteka: `-f :gro` datoteka, jedna konfiguracija sustava a izlazna datoteka: `-o :ndx`, *index* datoteka

Kad se pojavi prompt na zaslonu, treba upisati sljedeću naredbu da se kreira grupa koja će sadržavati tri željena atoma, npr. vodik i kisik iz hidroksilne skupine alkohola (OH) te atom ugljika na koji je pripojen kisik:

```
a H1 | a O1 | a C1
```

Nakon tog upisa, u *index* datoteci će se stvoriti grupa od trojke atoma koja će se dalje koristiti za izračun rotacijskih ACF.

Za izračun *rotacf*, koristi se sljedeći prompt `gmx rotacf`. Za te promptove su nam potrebne sljedeće ulazne datoteke:

`-f` : *.trr* datoteka, bilo duga bilo kratka bilo prorjeđena, nije presudno

`-s` : *.tpr* datoteka, nije važno je li *run_dyn_1.tpr* ili *run_dyn_2.tpr*

`-n` : *index_ROTACF* datoteka, u kojoj imamo željenu trojku atoma

Ali imamo i nekoliko opcija oko kojih trebamo paziti:

`-P`: red Legendreovog polinoma za ACF, može biti 0, 1, 2, 3. najčešće biramo 1 ili 2

`-fitfn`: Fit funkcija: ništa, `exp`, `aexp`, `exp_exp`, `exp5`, `exp7`, `exp9`... Najčešće biramo `exp` (jednostruki eksponencijal) ili `exp_exp` (dvostruki eksponencijal)

-b: vrijeme prvog framea za čitanje iz .trr datoteke, u ps

-e: vrijeme zadnjeg framea za čitanje iz .trr datoteke, u ps

Za slučaj kad želimo izračunati rotacijsku ACF koristeći Legendreov polinom 2. reda uz fit na dvostuki eksponencijal, čitajući od $t = 0$ ps do $t = 300$ ps iz trajektorije:

```
gmx rotacf -f run_dyn.trr -s run_dyn.tpr index _ROTACF.ndx -o rotacf ALKOHOL  
TROJKA.xvg -P 2 -fitfn exp_exp -b 0 -e 300
```

Dakle, sada smo objasnili izračun koristeći trojke atoma, gdje su naravno umjesto naziva ALKOHOL_TROJKA, korišteni nazivi primarnih alkohola. Sada ide objašnjenje preko dvojki atoma [9].

2. NAČIN: vektor u smjeru veze okomit na dvojku atoma

Pozivanjem opcije -d možemo izračunati rotacijsku korelaciju funkciju za linearne molekule navođenjem parova atoma (i,j) u index datoteci.

Ponovno, index datoteka se kreira uz pomoć prompta:

```
gmx make_ndx -f run_dyn.gro -o index_ROTACF.ndx
```

gdje nam je ulazna datoteka:

-f: .gro datoteka, jedna konfiguracija sustava a izlazna datoteka:

-o: .ndx, index datoteka

Kad se pojavi prompt na zaslonu, treba upisati sljedeću naredbu da se kreira grupa koja će sadržavati dva željena atoma, npr. vodik i kisik iz hidroksilne skupine alkohola (OH):

a H1 | a O1

Nakon tog upisa, u index datoteci će se stvoriti grupa od para atoma koja će se dalje koristiti za izračun rotacijskih ACF [9].

Izračun rotacf ide istom logikom kao i za trojke atoma, samo je sada obavezan dodatak -d opcije na kraju prompta:

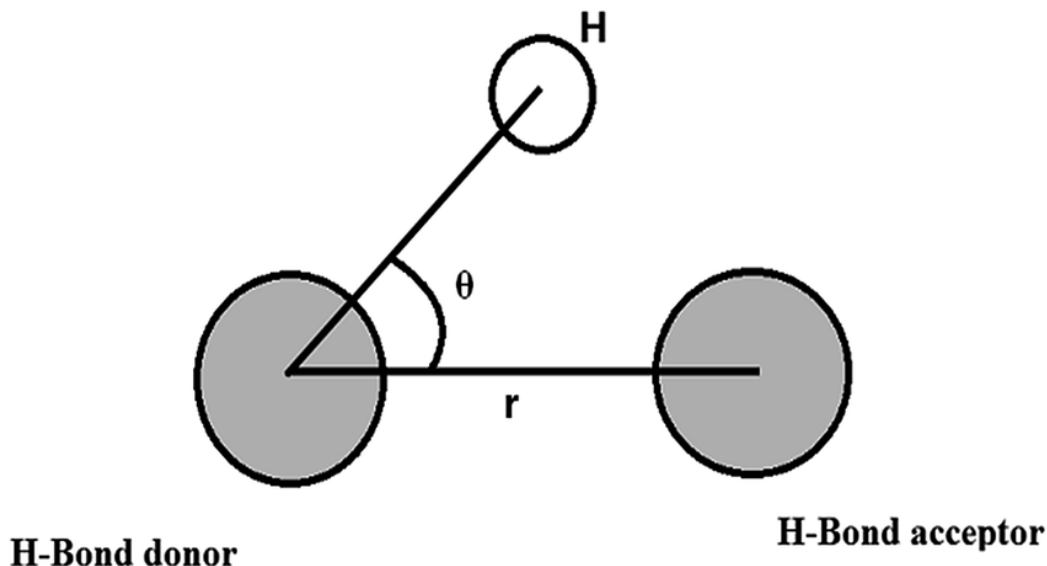
```
gmx rotacf -f run_dyn.trr -s run_dyn.tpr -n index_ROTACF.ndx -o  
rotacf_ALKOHOL_DVOJKA.xvg -P 2 -fitfn exp_exp -b 0 -e 300 -d
```

Prosječan broj vodikovih veza po molekuli u svakom trenutku simulacije (hbnum). To je mjera koja označava prosječan broj vodikovih veza koje u svakom trenutku ostvaruje pojedina molekula tijekom trajanja MD simulacije. Da se odredi postojanje H veze, koristi se geometrijski kriterij:

$$r \leq r_{HB} = 0.35 \text{ nm}$$

$$\alpha \leq \alpha_{HB} = 30^\circ$$

Vrijednost $r_{HB} = 0.35 \text{ nm}$ odgovara prvom minimumu RDF (radijalne distribucijske funkcije) od SPC (specifičnog kapaciteta vode) [6].



Slika 2.7 Geometrijski kriterij vodikove veze. Slika preuzeta iz [10].

Gmx hbond analizira sve postojeće vodikove veze između dvije grupe atoma (koji moraju biti identični ili ne preklapajući) ili između specifičnog donor-akceptor vodikovog tripleta, na idući način:

- Raspodjela donor-akceptor udaljenosti (r) za sve H-veze
- Raspodjela vodikova donor-akceptor kuta (α) za sve H-veze
- Ukupan broj H-veza u svakom vremenskom intervalu
- Broj H-veza u vremenu između ostataka, raspoređenih u dvije grupe n - $n+i$ gdje n i $n+i$ označavaju broj ostataka i a on ide od 0 do 6. Grupa za $i = 6$ uključuje i sve H-veze za $i > 6$. Ove grupe uključuju i n - $n+3$, n - $n+4$ and n - $n+5$ H-veze, koji daju mjeru za formaciju α -spirala ili β -niti.

Prosječno trajanje jedne vodikove veze prije pucanja (hblife). Životni vijek H-veze se računa kao prosjek svih autokorelacijskih funkcija postojećih funkcija (0 ili 1) svih H-veza:

$$C(\tau) = \langle s_i(t)s_i(t + \tau) \rangle \quad (2.24)$$

gdje je $s_i(t) = \{0,1\}$ za H-veze i u vremenu t . Integral $C(\tau)$ daje grubu procjenu prosječnog životnog vijeka H-veze τ_{HB} :

$$\tau_{HB} = \int_0^{\infty} C(\tau) d\tau \quad (2.25)$$

Integral i potpuna autokorelacijska funkcija $C(\tau)$ su izlazne funkcije, tako da će sofisticiranije metode poput multi-eksponencijalnih fitova trebat biti korišteni da se dobije bolja procjena za τ_{HB} [6].

Broj akceptorskih atoma vodikove veze po molekuli. gmx hbond određuje broj vodikovih veza u svakom frame-u i može izračunati funkciju vremenske korelacije postojanja vodikove veze. To nam daje uvid u to kako često donori i akseptori sudjeluju u vezanju vodika. Zato se formula za hbac može smatrati operativnom definicijom, izvedenom iz metode koja uključuje:

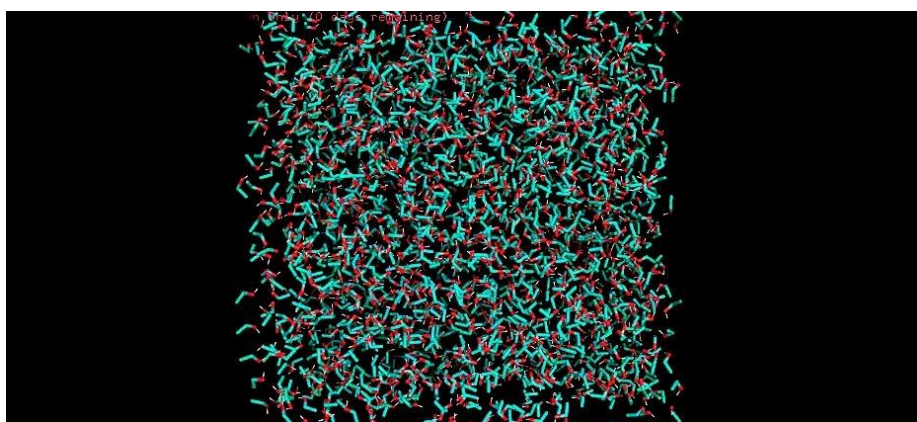
- Broj akceptora koji u svakom trenutku sudjeluju u vodikovim vezama.
- Kako se njihova srednja vrijednost dijeli s ukupnim brojem molekula (ili s brojem akceptorskih centara, ovisno o definiciji) [6].

$$hbac = \frac{\langle N_{acc}(t) \rangle}{N_{mol}} \quad (2.26)$$

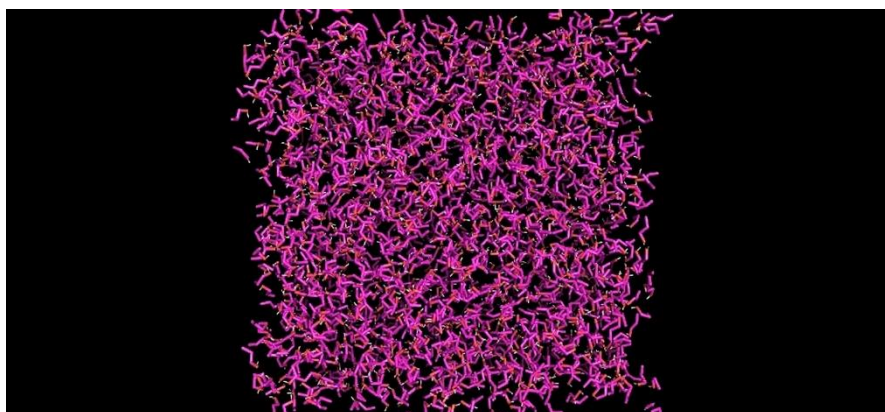
3 Rezultati

3.1 Grafički prikazi

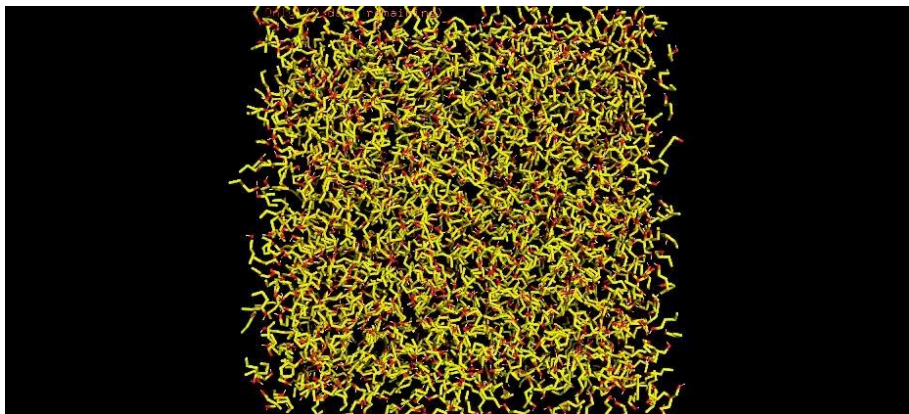
U nastavku ćemo imati grafičke prikaze simulacijskih kutija primarnih alkohola čije smo pridružene *.gro* datoteke prikazivali koristeći Pymol program za simuliranje atoma i lanaca alkohola. Vidjeti ćemo kakvi oblici simulacijskih kutija su bili potrebni za simulacije dinamike vodikove veze, rotacijske autokorelacijske funkcije, autokorelacijske funkcije brzine te difuzijskih koeficijenata.



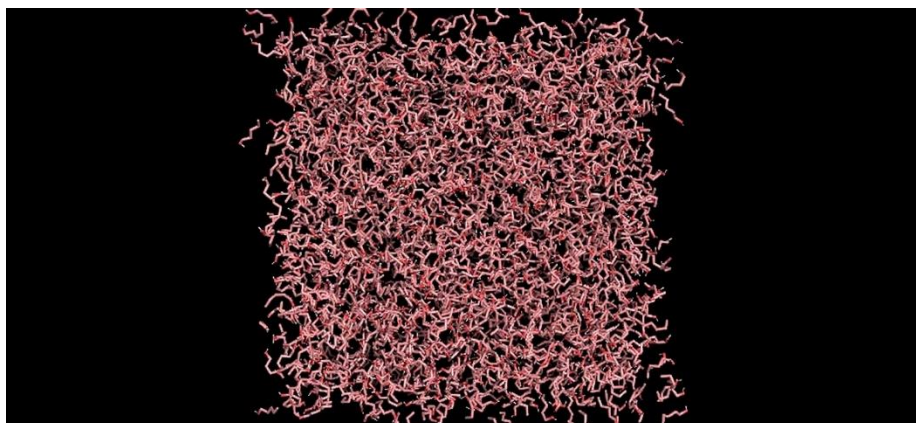
Slika 3.1 Pymol prikaz simulacijske kutije molekule etanola.



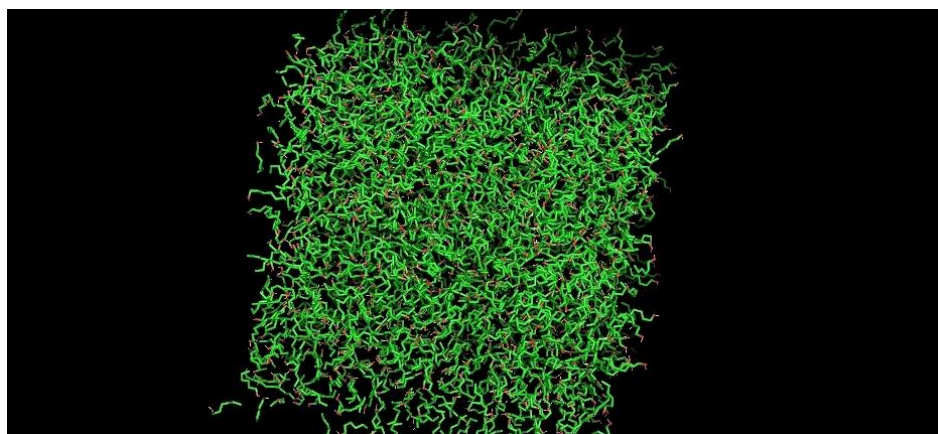
Slika 3.2 Pymol prikaz simulacijske kutije molekule propanola.



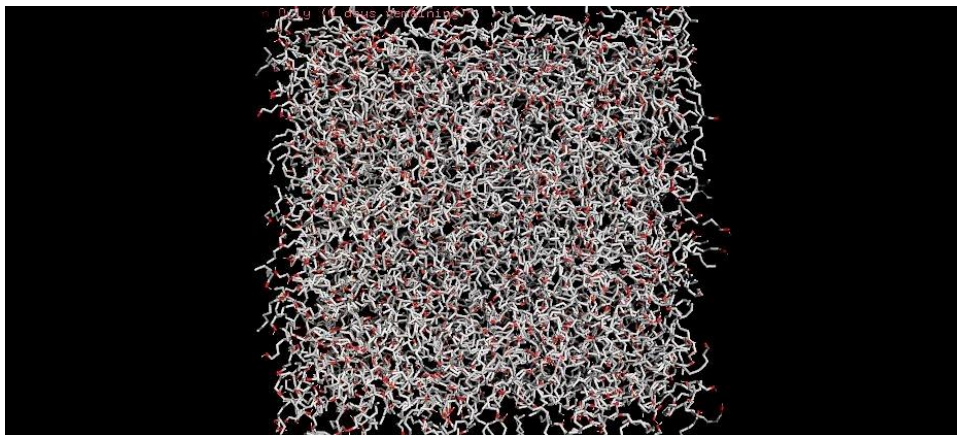
Slika 3.3 Pymol prikaz simulacijske kutije molekule butanola.



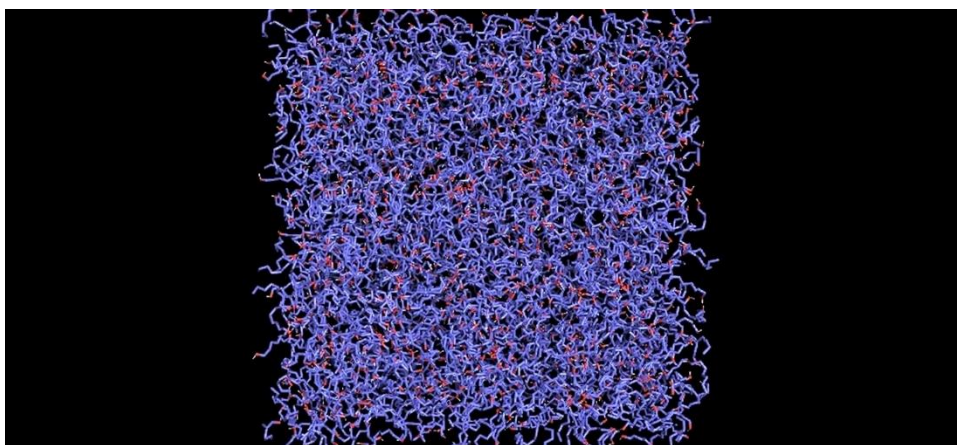
Slika 3.4 Pymol prikaz simulacijske kutije molekule pentanola.



Slika 3.5 Pymol prikaz simulacijske kutije molekule heksanola.



Slika 3.6 Pymol prikaz simulacijske kutije molekule heptanola.



Slika 3.7 Pymol prikaz simulacijske kutije molekule oktanola.

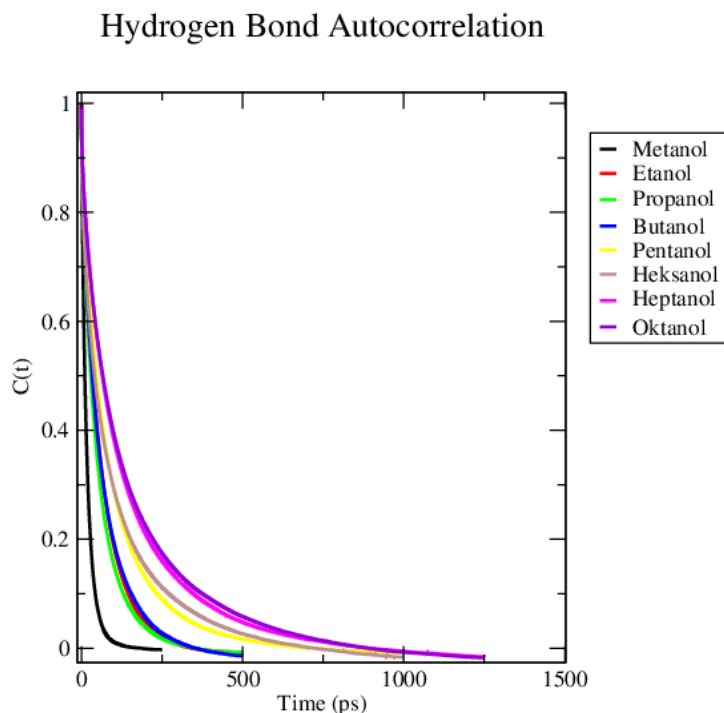
Alkohol	Mr (g/mol)	Duljina ugljkovog lanca	Fleksibilnost molekule	Topljivost u vodi
Metanol	32.04	1 C	Vrlo niska	Potpuna
Etanol	46.07	2 C	Niska	Potpuna
Propanol	60.10	3 C	Umjerena	Vrlo visoka
Butanol	74.12	4 C	Umjerena	Ograničena
Pentanol	88.15	5 C	Visoka	Slaba
Heksanol	102.18	6 C	Visoka	Vrlo slaba
Heptanol	116.21	7 C	Vrlo visoka	Zanemariva
Oktanol	130.23	8 C	Vrlo visoka	Zanemariva

Tablica 3.1 Tablični prikaz fleksibilnosti molekula i topljivosti danih alkohola prema duljini lanca. Informacije o fleksibilnosti i topljivosti molekula su izvučene iz literatura [3] i [4].

Fleksibilnost molekula primarnih alkohola procjenjuje se na temelju broja rotacijskih stupnjeva slobode, što je vezano uz broj C–C ili ugljikovih veza [11].

Topljivost primarnih alkohola u vodi pada s povećanjem duljine alkilnog lanca zbog rasta hidrofobnog karaktera. Eksperimentalne vrijednosti topljivosti su iz literature [12].

3.2 Dinamika vodikove veze

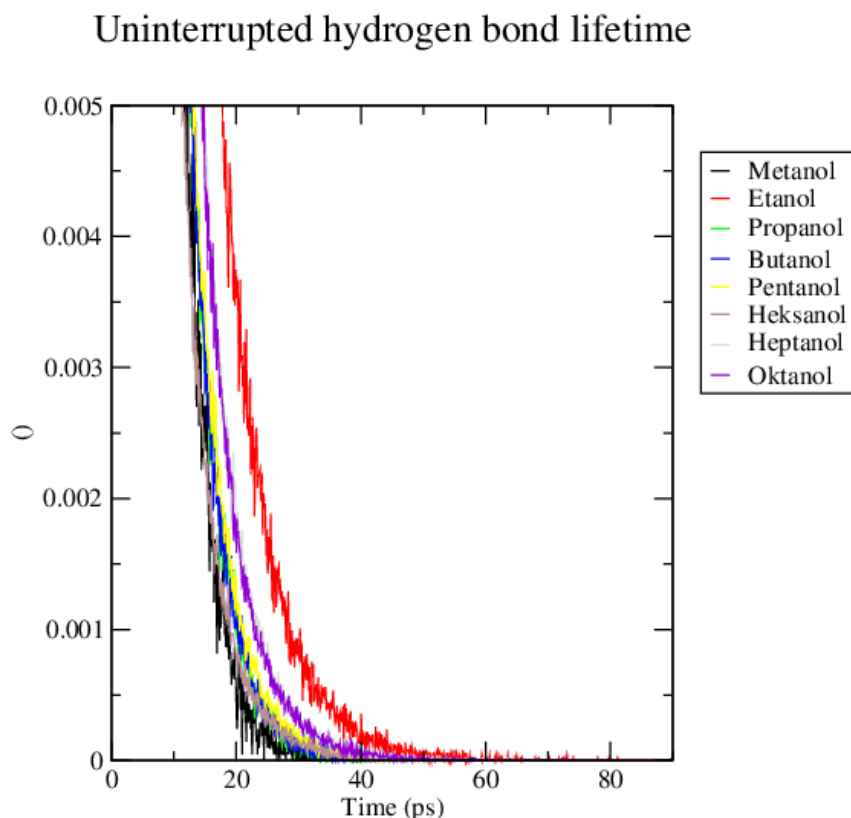


Slika 3.8 Fit autokorelacijske funkcije vodikove veze

Na Slici 3.8 je prikazana autokorelacijska funkcija postojanja vodikovih veza između molekula primarnih alkohola od metanola do oktanola. Vrijednost funkcije na ordinati (y-osi) predstavlja vjerojatnost da vodikova veza koja postoji u vremenu $t = 0$, i dalje postoji u vremenu t , dok apscisa (x-os) označava vrijeme trajanja vodikove veze, u jako kratkim vremenskim intervalima. Krivulje eksponencijalno opadaju s vremenom, što je karakteristično za relaksacijske funkcije, te ukazuju na to koliko dugo, u prosjeku, traje određena H-veza.

Metanol, kao najjednostavniji alkohol koji ima najmanju masu a time i najveću pokretljivost, pokazuje najbrže opadanje funkcije, kao što možemo vidjeti na Slici 3.8. To znači da su njegove vodikove veze kraćeg životnog vijeka. S druge strane, duži alkoholi poput oktanola ili heptanola imaju izraženo sporije opadanje, što implicira dugovječnije i stabilnije vodikove veze. Ova razlika je posljedica veće prostorne zapreke i manjeg stupnja translacijske i rotacijske slobode u većim molekulama, radi dužih lanaca, točnije "repa" koji rezultira većim zakočnim trenjem.

Sličan zaključak navodi i rad [13], gdje je eksperimentalno pokazano da dulji alkoholi formiraju stabilnije međumolekularne interakcije, a samim time se produžuje vrijeme trajanja vodikovih veza.



Slika 3.9 Slika prikazuje fit eksponencijalnog pada autokorelacijske funkcije postojanja vodikovih veza. Opaženi pad funkcija označava postupno prekidanje vodikovih veza, sve dok ne dosegnu određeni vremenski interval prilikom kojeg imaju vrijednost 0.

Slika 3.9 prikazuje eksponencijalni pad autokorelacijske funkcije postojanja vodikovih veza za danih primarnih alkohola. Opaženi pad funkcije označava postupno prekidanje vodikovih veza, jer za razliku od prve slike, ovdje primjećujemo nagle skokove i padove u krivuljama pojedinih alkohola. Ti skokovi i padovi su rezultat trajanja vodikove veze dok ne pukne, pa se nastavlja proces na drugu vodikovu vezu i tako sve dok nema preostalih vodikovih veza.

Etanol i oktanol pokazuju sporiju dinamiku pucanja veza u odnosu na metanol, kao što možemo vidjeti na tablici ispod, što sugerira stabilnije vodikove veze kod duljih alkohola. Točnije, ako pogledamo glatkoću funkcija za metanol i npr. za oktanol, vidimo koliko je funkcija metanola isprekidanija od funkcije oktanola, koja ima puno glađi trend opadanja. Razlog tomu je isti kao i na Slici 3.11., a to je da alkoholi duljeg "repa" pokazuju veću stabilnost u trajanju vodikove veze.

Alkohol	Vrijeme trajanja vodikove veze (ps)
Metanol	2.10
Etanol	3.65
Butanol	2.32
Pentanol	2.40
Heksanol	1.91
Heptanol	2.79
Oktanol	2.75

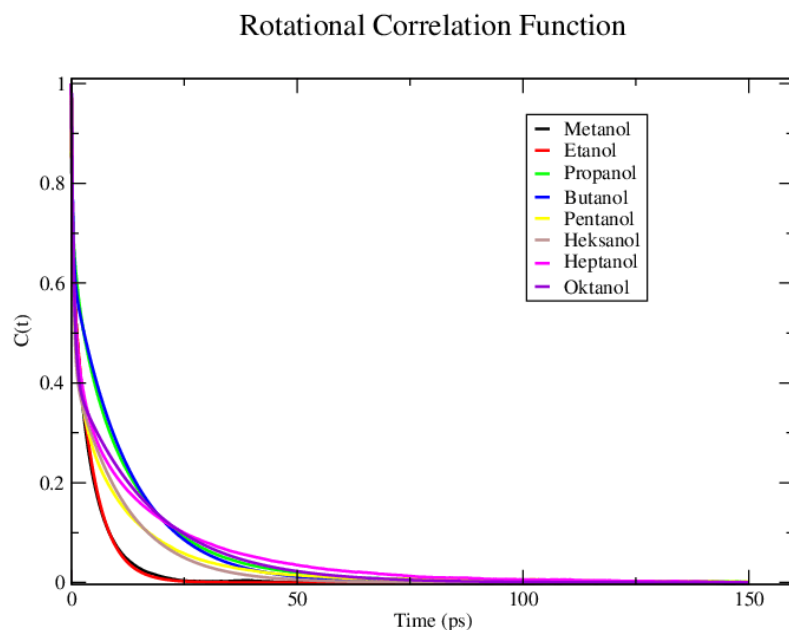
Tablica 3.1 Vrijeme trajanja vodikovih veza za sve molekule.

Alkohol	Prosjeak broja vodikovih veza
Metanol	0.93728914
Etanol	0.95706795
Propanol	0.91702222
Butanol	0.91111284
Pentanol	0.92220189
Heksanol	0.88624497
Heptanol	0.93735039
Oktanol	0.93615566

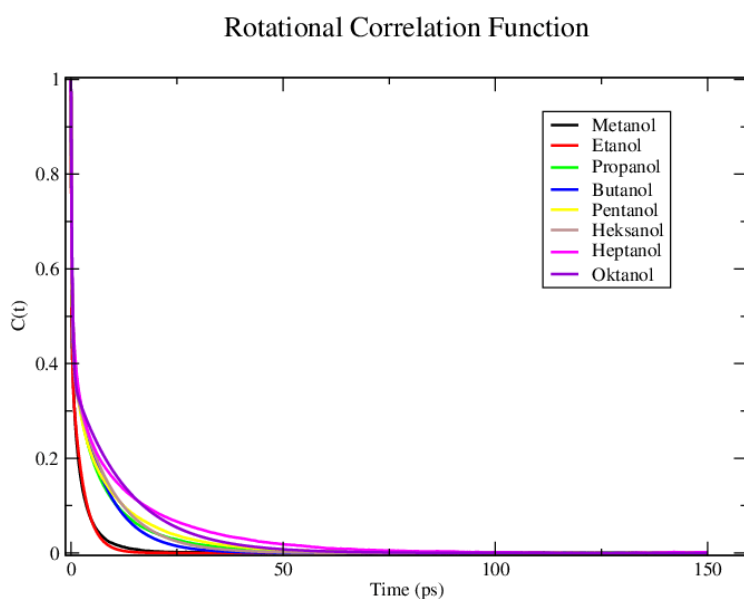
Tablica 3.2 Prikaz prosječnog broja vodikovih veza po molekuli svakog od alkohola.

Na Tablici 3.2 možemo primijetiti kako prosječan broj vodikovih veza slično korelira sa ukupnim trajanjem vodikovih veza s Tablice 3.1, što znači da dulje vrijeme trajanja vodikove veze znači da će u prosjeku biti više vodikovih veza kod duljih molekula.

3.3 Rotacijske autokorelacijske funkcije



Slika 3.10 Fit rotacijske autokorelacijske funkcije "dvojki" alkohola.



Slika 3.11 Fit rotacijske autokorelacijske funkcije "trojki" alkohola.

Na Slikama 3.10 i 3.11 je prikazana rotacijska autokorelacijska funkcija (ROTACF) za molekule primarnih alkohola, koja mjeri kako se orijentacija molekularnog vektora mijenja tijekom vremena. U našem slučaju za dvojke i trojke atoma krivulje opisuju opadanje

vremenske korelacije u orijentaciji definiranog vektora (npr. O-H ili vektor okomit na ravninu tri atoma).

Funkcija opadanja se definira kao:

$$C_2(t) = \left\langle \frac{3}{2} [\vec{e}(t) \cdot \vec{e}(0)]^2 - \frac{1}{2} \right\rangle \quad (3.27)$$

gdje je $\vec{e}(t)$ jedinični vektor orijentacije molekule u trenutku t , a indeks 2 označava korištenje Legendreovog polinoma drugog reda, kako vidimo u uputama GROMACS-a [9], a ista funkcija se koristila i prilikom simuliranja rotacijske autokorelacijske funkcije.

Metanol i etanol pokazuju najbrže gubljenje orijentacije, točnije orijentacijske korelacije, što ukazuje na bržu rotaciju molekula s kraćim lancima. S porastom duljine lanca kompleksnijih molekula (npr. heksanol, heptanol), funkcija opada sve sporije. Time rotacija molekula postaje sve tromija, zbog povećane inercije i hidrofobne interakcije između lančanih dijelova.

Ako rotacijska autokorelacijska funkcija eksponencijalno opada, tada se korelacijsko vrijeme definira kao [4] :

$$\tau_c = \int_0^\infty C(t) dt \quad (3.28)$$

U praksi, često se funkcija aproksimira kao:

$$C(t) = C(0) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \Rightarrow \tau_c = \tau \quad (3.29)$$

Molekula	Korelacijsko vrijeme (ps)
Metanol	3.08445
Etanol	8.36292
Propanol	5.85595
Butanol	8.08476
Pentanol	11.47151
Heksanol	24.77676
Heptanol	14.90576
Oktanol	15.98202

Tablica 3.3 Korelacijska vremena dvojki atoma svih alkohola.

Molekula	Korelacijsko vrijeme (ps)
Metanol	1.29835
Etanol	3.63269
Propanol	3.97204
Butanol	5.51812
Pentanol	7.97764
Heksanol	16.41831
Heptanol	10.14474
Oktanol	10.56460

Tablica 3.4 Korelacijska vremena trojki atoma svih alkohola.

Vrijeme relaksacije (τ) može se odrediti prilagodbom eksponencijalne funkcije:

$$C_2(t) \approx A \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (3.30)$$

Ovakve funkcije koriste se u analizi orijentacijskog relaksacijskog vremena τ_1 (kraće vrijeme relaksacije) i τ_3 (duže vrijeme relaksacije), koje imamo na tablicama ispod, za dvojke i trojke atoma, koje je važno za razumijevanje mikroskopskih faktora rotacijskih stupnjeva slobode, naročito za NMR ili IR spektroskopiju.

Molekula	Relaksacijsko vrijeme τ_1 (ps)	Relaksacijsko vrijeme τ_3 (ps)
Metanol	$1.7129 \cdot 10^{-1}$	$4.2895 \cdot 10^0$
Etanol	$3.1274 \cdot 10^{-1}$	$1.2257 \cdot 10^1$
Propanol	$4.0761 \cdot 10^{-1}$	$1.1094 \cdot 10^1$
Butanol	$5.4540 \cdot 10^{-1}$	$1.6578 \cdot 10^1$
Pentanol	$7.4219 \cdot 10^{-1}$	$2.3854 \cdot 10^1$
Heksanol	$7.2560 \cdot 10^{-1}$	$5.2486 \cdot 10^1$
Heptanol	$7.5475 \cdot 10^{-1}$	$3.4070 \cdot 10^1$
Oktanol	$7.8093 \cdot 10^{-1}$	$3.8078 \cdot 10^1$

Tablica 3.5 Relaksacijska vremena dvojki atoma svih alkohola.

Molekula	Relaksacijsko vrijeme τ_1 (ps)	Relaksacijsko vrijeme τ_3 (ps)
Metanol	$1.3192 \cdot 10^{-1}$	$2.5953 \cdot 10^0$
Etanol	$2.1383 \cdot 10^{-1}$	$7.1823 \cdot 10^0$
Propanol	$2.4473 \cdot 10^{-1}$	$8.7722 \cdot 10^0$
Butanol	$2.9889 \cdot 10^{-1}$	$1.2560 \cdot 10^1$
Pentanol	$3.6911 \cdot 10^{-1}$	$1.7307 \cdot 10^1$
Heksanol	$3.6006 \cdot 10^{-1}$	$3.9245 \cdot 10^1$
Heptanol	$3.9939 \cdot 10^{-1}$	$2.2342 \cdot 10^1$
Oktanol	$4.0594 \cdot 10^{-1}$	$2.4175 \cdot 10^1$

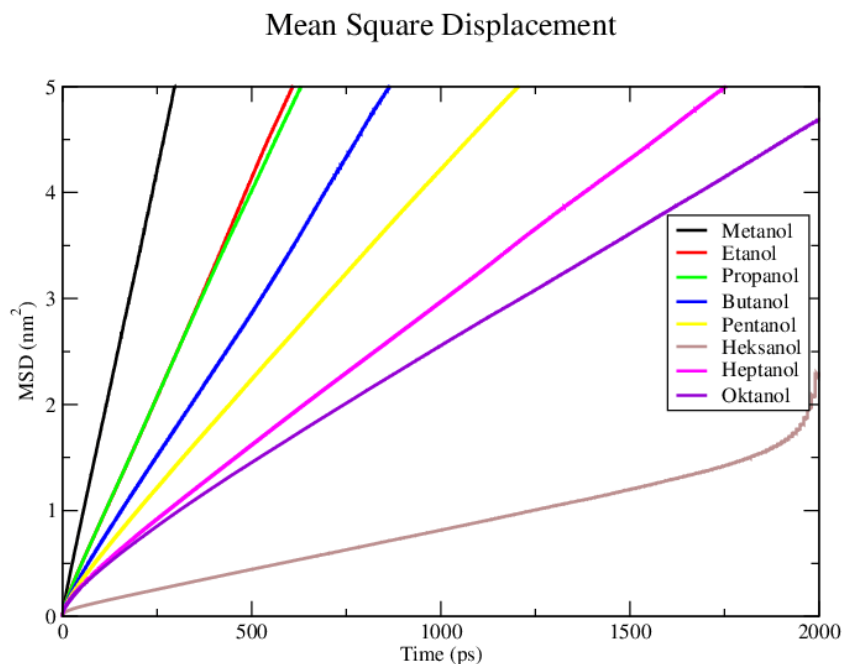
Tablica 3.6 Relaksacijska vremena trojki atoma svih alkohola.

Relaksacijska vremena pokazuju porast u vremenu trajanju s povećanjem alkilnog repa. Jedinu iznimku pokazuje heksanol. Iznimka odstupanja od trenda dolazi zbog njegove veličine, koja mu omogućuje dovoljno snažnu stabilizaciju lanaca vodikovih veza, ali bez prevelike steričke smetnje koja se javlja kod heptanola i oktanol, radi njihovih duljih alkilnih lanaca [14].

3.4 Difuzijski koeficijent

	Teorijski difuzijski koeficijent	Eksperimentalni difuzijski koeficijent
Metanol	$2.7811 (+/- 0.0657) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$1.68 (+/- 0.221) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$
Etanol	$1.3477 (+/- 0.0301) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$1.3 (+/- 0.13) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$
Propanol	$1.2627 (+/- 0.0961) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$1.0 (+/- 0.10) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$
Butanol	$0.9396 (+/- 0.0829) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$0.5 (+/- 0.05) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$
Pentanol	$0.6577 (+/- 0.0059) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$0.52 (+/- 0.05) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$
Heksanol	$0.1275 (+/- 0.0103) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$0.35 (+/- 0.04) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$
Heptanol	$0.4489 (+/- 0.0092) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$0.31 (+/- 0.03) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$
Oktanol	$0.3601 (+/- 0.0098) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	$0.20 (+/- 0.02) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$

Tablica 3.7 Teorijski i eksperimentalni difuzijski koeficijenti primarnih alkohola, u vodi. Eksperimentalni difuzijski koeficijenti su preuzeti iz literature [15] i [12].



Slika 3.12 Fit srednjeg kvadratnog odstupanja primarnih alkohola, od metanola do oktanola.

U analiziranom nizu primarnih alkohola (od metanola do oktanola), vidimo trend opadanja koeficijenta difuzije s porastom duljine alkilnog lanca. Taj trend proizlazi iz povećanja molekularne mase i volumena, veće viskoznosti, jače međumolekularne interakcije (hidrofobne interakcije) te smanjenja translacijskih stupnjeva slobode, radi duljine lanca.

Međutim, heksanol odstupa od ovog trenda i pokazuje nešto veći koeficijent difuzije od očekivanog trenda. Ova iznimka dolazi od toga što se heksanol nalazi na prijelazu između srednjih i dugih alkohola. Njegova veličina omogućuje dovoljno snažnu stabilizaciju lanaca vodikovih veza, ali bez prevelike steričke smetnje koja se javlja kod heptanola i oktanola, radi njihovih duljih alkilnih lanaca. To može dovesti do manje zagušenog lokalnog okruženja koje ima, a i olakšanog translacijskog gibanja [16].

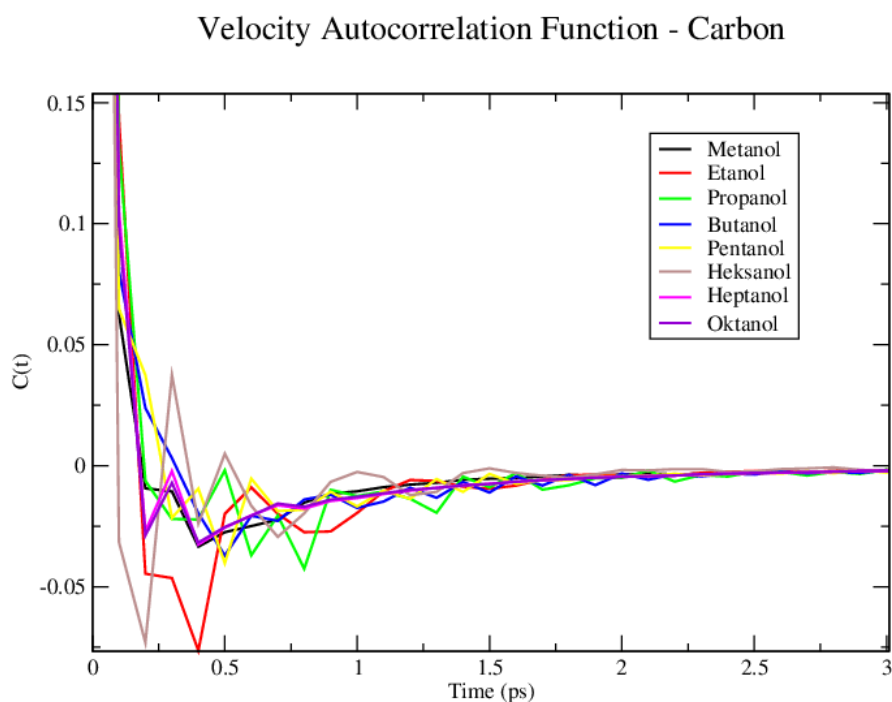
3.5 Autokorelacijske funkcije brzine

Autokorelacijska funkcija brzine $C_v(t)$ je mjera vremenske povezanosti između brzine čestice u početnom trenutku 0 i u kasnijem trenutku t :

$$C_v(t) = \langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(t) \rangle \quad (3.31)$$

gdje je $\vec{v}(t)$ vektor brzine čestice u trenutku t , a $\langle \cdot \rangle$ označava ansamble ili vremenske prosjeke između vremena 0 i vremena t . Ova funkcija omogućuje uvid u dinamičko ponašanje molekula, uključujući njeno gibanje i interakcije s okolinom.

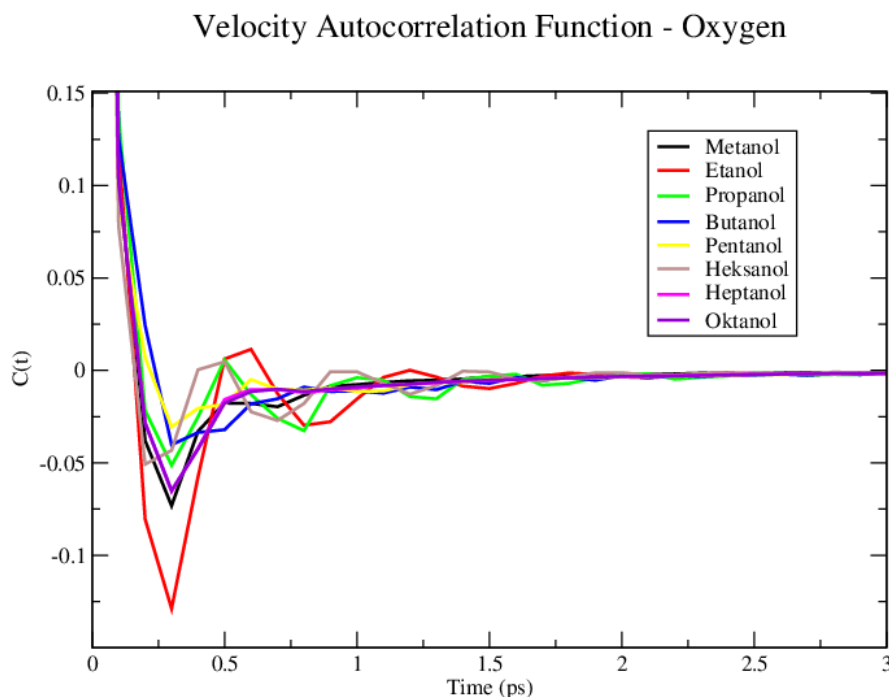
Funkcija VACF se često koristi za izračun difuzijskog koeficijenta putem integracije (Green-Kubo relacija), kao i za analizu lokalnih sudara, trenja i vibracija u molekularnim sustavima.



Slika 3.13 Fit autokorelacijske funkcije brzina za atome ugljika, svih alkohola od metanola do oktanola.

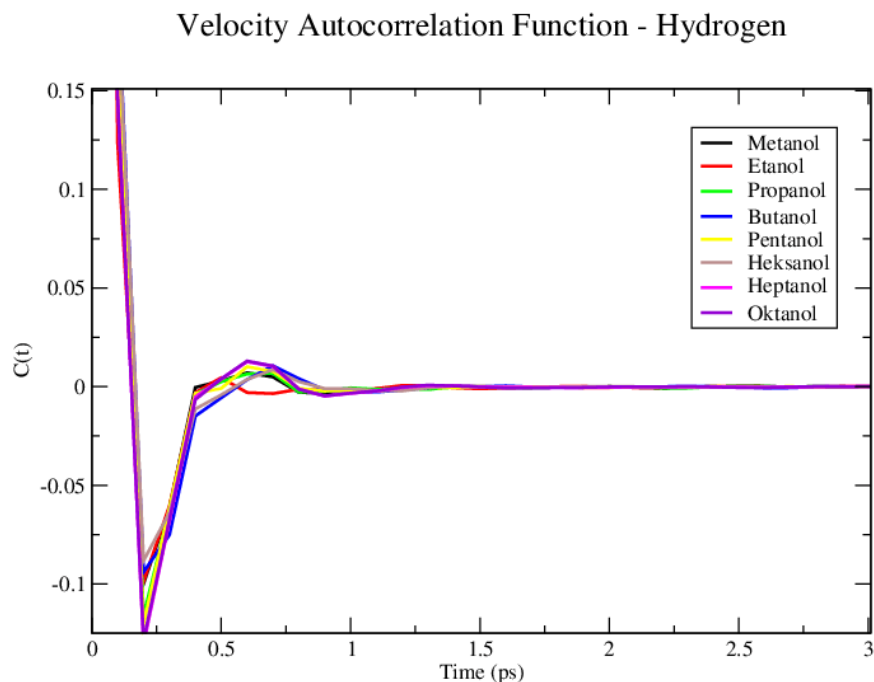
Na Slici 3.13 je prikazana VACF funkcija za atome ugljika u molekulama osam primarnih alkohola. Funkcija naglo pada s pozitivne vrijednosti prema nuli i zatim prelazi u negativno područje. Ta negativna korelacija označava efekt odbijanja, tj. posljedicu međumolekularnih sudara i refleksije molekula unatrag. Izražena oscilatorna promjena također je povezana s najvećom atomskom masom atoma ugljika, za razliku od atoma kisika a posebno drugačije od

atoma vodika, čija mala atomska masa rezultira relativno ujednačenim krivuljama atoma vodika svih danih alkohola. Dulji alkoholi (heptanol, oktanol) pokazuju nešto sporiji pad, što ukazuje na veću inerciju i slabiju oscilaciju zbog većeg broja atoma i hidrofobnih interakcija.



Slika 3.14 Fit autokorelacijske funkcije brzina za atome kisika, svih alkohola od metanola do oktanola.

Na Slici 3.14 se analizira VACF funkcija za atome kisika danih 8 primarnih alkohola. Krivulje imaju sličan oblik kao kod ugljika, ali su odstupanja između alkohola više izražena. To posebno primjetimo kod kraćih lanaca atoma etanola i propanola. Funkcija naglo pada i zatim oscilira oko nule, što je tipično za molekule s jakim međumolekularnim interakcijama. Posebno se vidi da molekule poput etanola i metanola imaju izraženiji negativni minimum – to ukazuje na jače sudare između atoma i povratne sile koje utječu na atome kisika.



Slika 3.15 Fit autokorelacijske funkcija brzina za atome vodika, svih alkohola od metanola do oktanola.

Na Slici 3.15 imamo VACF funkciju za vodikove atome danih 8 primarnih alkohola. Funkcija za sve alkohole pokazuje vrlo sličan obrazac: nagli pad, zatim minimalna negativna vrijednost, nakon čega slijedi stabilizacija. Vodik, kao najlakši atom, pokazuje najbržu promjenu brzine, što se očituje u oštrijem padu VACF-a. Možemo primjetiti da su svi alkoholi gotovo preklopljeni u ovom prikazu, što znači da struktura molekule ima relativno mali utjecaj na dinamiku samog vodikovog atoma.

4 Zaključak

U ovom diplomskom radu analizirali smo strukturna i dinamička svojstva skupine od 8 primarnih alkohola, od metanola do oktanola, korištenjem metode molekularne dinamike koju smo primijenili putem računalnog paketa GROMACS. Cilj rada bio je istražiti kako duljina alkilnog lanca utječe na dinamiku vodikovih veza, rotacijska i translacijska gibanja molekula, kao i na njihovu sposobnost stvaranja stabilnih međumolekularnih interakcija u tekućoj fazi, koja je u našem slučaju bila voda.

Jedan od glavnih fokusa bio je na analizi ponašanja vodikove veze, koja je važan faktor u definiranju fizikalno-kemijskih svojstava alkohola. Rezultati koje smo dobili su pokazali da su molekule kraćih alkohola, poput metanola i etanola, sposobne tvoriti dinamične, ali kratkotrajne vodikove veze, dok duži alkoholi pokazuju tendenciju stvaranja stabilnijih, ali manje brojnih vodikovih veza. Parametri *hbnum*, *hbtime* i *hbac* kvantitativno su potvrđivali ove razlike, pri čemu se prosječno trajanje vodikovih veza (*hbtime*) povećavalo s duljinom lanca, što smo pokazali da je ključno za smanjenu pokretljivost i veću stabilnost međumolekularnih struktura kod viših alkohola.

Osim vodikovih veza, u radu su analizirane i rotacijske autokorelacijske funkcije (ROTACF), koje pružaju uvid u orijentacijsku dinamiku molekula. Rezultati su pokazali da se molekule poput metanola brzo reorijentiraju zbog svoje male mase i jednostavne strukture, dok duži alkoholi imaju izraženiju tromost i dulje relaksacijsko vrijeme. Ova pojava proizlazi iz povećane inercije i veće kohezije među vezama, unutar sustava.

Pored rotacijske autokorelacijske funkcije (ROTACF), promatrali smo i autokorelacijsku funkciju brzine (VACF) za pojedine atome (C, O i H) unutar molekula. VACF analize pokazale su ponašanje koje ide na način da imamo inicijalni pozitivan dio koji brzo opada, negativni minimum koji označava refleksiju gibanja te konačnu stabilizaciju oko nule, što predstavlja prelazak s kontroliranog gibanja na Brownovo gibanje. Ova tranzicija najčešće se dogodila unutar 1-2 pikosekunde, čime se dodatno potvrđuje dinamička priroda sustava i valjanost korištenog modela.

Također smo analizirali i difuzijski koeficijent (*D*) putem Einsteinove relacije, pri čemu se jasno uočila inverzna povezanost između duljine alkilnog lanca i translacijske pokretljivosti. Molekule poput heksanola, heptanola i oktanola pokazale su znatno manju difuzivnost u usporedbi s metanolom, što potvrđuje očekivani trend pada faktora srednjeg kvadratnog odstupanja, koji je temeljen na veličini, masi i međumolekularnim interakcijama. Simulacijski rezultati uspoređeni su s dostupnim eksperimentalnim podacima iz literature, te su pokazali vrlo dobru podudarnost, čime se potvrđuje pouzdanost korištenih simulacijskih metoda i parametara sile.

S obzirom na širinu provedene analize, može se zaključiti da molekularna dinamika predstavlja moćan i precizan alat za proučavanje složenih međumolekularnih interakcija, osobito u sustavima gdje proučavamo vodikove veze i ostala dinamička svojstva. Primjenom GROMACS-a, dobiveni su rezultati koji pružaju detaljnu sliku dinamike alkohola te omogućuju kvantitativnu i kvalitativnu usporedbu između različitih molekula primarnih alkohola od metanola do oktanola. Potvrdili smo da duljina alkilnog lanca značajno utječe na sve analizirane dinamičke parametre, pri čemu postoji jasan trend prema smanjenju pokretljivosti i povećanju relaksacijskih vremena s povećanjem molekulske mase i volumena. Osim toga, potvrđeno je da se molekule alkohola, ovisno o svojoj veličini, organiziraju u kompleksne, ali kratkotrajne strukture koje se kontinuirano formiraju i raspadaju tijekom trajanja simulacije.

U konačnici, rezultati ovog rada mogu doprinijeti boljem razumijevanju ponašanja alkohola u biološkim i industrijskim situacijama, kao i unapređenju već postojećih modela koji se koriste u simuliranju kemijskih procesa nužnih u poljima energetike, farmaceutike i kemijske tehnologije. Nadalje, dana metodologija korištena u ovom radu može se primijeniti i na druge klase molekula koje posjeduju vodikove veze, te na osnovu njihovih rezultata mogu se modelirati potrebni procesi čija primjena seže od molekularnog modeliranja do računalne fizikalne kemije.

5 Literatura

- [1] F. Dalena, A. Senatore, A. Marino, A. Gordano, M. Basile, i A. Basile, „Methanol Production and Applications: An Overview“, u *Methanol: Science and Engineering*, Elsevier, 2018, str. 3–28. doi: 10.1016/B978-0-444-63903-5.00001-7.
- [2] Giulia Bozzano i Flavio Manenti, „Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies, Progress in Energy and Combustion Science“, *ScienceDirect*, sv. 56, izd. ISSN 0360-1285, str. 71–105, srp. 2016, Pristupljeno: 05. srpanj 2025. [Na internetu]. Dostupno na: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.06.001>.
- [3] D. C. Rapaport, „The Art of Molecular Dynamics Simulation“, *Cambridge University Press*, izd. 2nd edition, 2011.
- [4] D. Frenkel i B. Smit, „Understanding molecular simulation_ from algorithms to applications“, *Academic Press*, 2002.
- [5] A. Luzar i D. Chandler, „Hydrogen-bond kinetics in liquid water“, *Nature*, sv. 379, izd. 10.1038/379055a0, str. 55–57, 1996.
- [6] GROMACS development team, „GROMACS 2025.2 Documentation“, 2025.
- [7] GROMACS tutorial team, „Gromacs_tutorial“, 2021.
- [8] izv. prof. dr. sc. Bernarda Lovrinčević, „Dinamika atoma u plinovima i tekućinama“, Split, srp. 2021.
- [9] izv.prof.dr.sc Martina Požar, „GROMACS upute: Dinamika vodikove veze i korisne naredbe“, 2025.
- [10] M. P. Allen i D. J. Tildesley, „Computer_Simulation_of_Liquids“, *Clarendon Press*, 1991.
- [11] Peter Atkins i Julio de Paula, „Physical-Chemistry“, *Oxford University Press*, izd. 9th edition, 2022.
- [12] Samuel H., „Handbook of Aqueous Solubility Data“, *CRC Press*, izd. 2nd edition, 2010.
- [13] Aslan Yu. Tsivadze, „Russian Journal of Physical Chemistry A“, *Springer*, sv. 99, izd. 7, sij. 2025, Pristupljeno: 11. srpanj 2025. [Na internetu]. Dostupno na: <https://link.springer.com/journal/11504>
- [14] J.-P. Hansen i I. R. McDonald, *Theory of simple liquids*. Academic Press, 1990.
- [15] Smith W. M. Ian, Cocktell S. Charles, i Leach Sydney, „Physical Chemistry in Action Molecular Basics offLiquids and Liquid-Based Materials“, 2021. [Na internetu]. Dostupno na: <http://www.springer.com/series/10915>

- [16] R. Ishraaq i S. Das, „All-atom molecular dynamics simulations of polymer and polyelectrolyte brushes“, *Chemical Communications*, sv. 60, izd. 48, str. 6093–6129, svi. 2024, doi: 10.1039/d4cc01557f.
- [17] „Methanol“, Pristupljeno: 07. srpanj 2025. [Na internetu]. Dostupno na: <https://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Methanol>
- [18] „Ethanol“, Pristupljeno: 07. srpanj 2025. [Na internetu]. Dostupno na: <https://commons.wikimedia.org/wiki/Ethanol>
- [19] „Propanol“, Pristupljeno: 07. srpanj 2025. [Na internetu]. Dostupno na: <https://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Propan-1-ol>
- [20] „Butanol“, Pristupljeno: 07. srpanj 2025. [Na internetu]. Dostupno na: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:1-butanol_\(2021\).png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:1-butanol_(2021).png)
- [21] „Pentanol“, Pristupljeno: 07. srpanj 2025. [Na internetu]. Dostupno na: <https://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Pentan-1-ol>
- [22] „Hexanol“, Pristupljeno: 07. srpanj 2025. [Na internetu]. Dostupno na: <https://commons.wikimedia.org/wiki/Category:1-Hexanol>
- [23] „Heptanol“, Pristupljeno: 07. srpanj 2025. [Na internetu]. Dostupno na: <https://commons.wikimedia.org/wiki/Category:1-Heptanol?uselang=bs>
- [24] „Octanol“, Pristupljeno: 07. srpanj 2025. [Na internetu]. Dostupno na: <https://commons.wikimedia.org/wiki/Category:1-Octanol>