

Fluktuacije gustoće kao mjera heterogenosti molekularnih mješavina

Paljetak, Nikoleta

Undergraduate thesis / Završni 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:166:886867>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2026-09-02**



Repository / Repozitorij:

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



Dabar

Sveučilište u Splitu
Prirodoslovno-matematički fakultet

**Fluktuacije gustoće kao mjera heterogenosti
molekularnih mješavina**

Završni rad

Nikoleta Paljetak

Split, rujan 2025.

Temeljna dokumentacijska kartica

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

Završni rad

Fluktuacije gustoće kao mjera heterogenosti molekularnih mješavina

Nikoleta Paljetak

Sveučilišni prijediplomski studij Matematika i fizika

Sažetak:

U ovom radu analizirana je lokalna gustoća različitih fizičkih sustava s ciljem ispitivanja prostornih i strukturnih fluktuacija. Razmatranja su provedena na Lennard-Jonesovom sustavu tetraklormetana te na mješavinama etanola s vodom i benzenom, pri čemu je za svaki sustav promatrano jedno mikroskopsko stanje u ravnoteži. Prostorna raspodjela čestica u svakom je sustavu ispitivana preko raspodjele nasumično postavljenih sfera prema broju obuhvaćenih atoma. Za svaku sferu određivao se broj atoma unutar nje, a na temelju toga računala se pripadna raspodjela. Analiza dobivenih raspodjela uključivala je usporedbu s poznatim teorijskim modelima te izračun statističkih značajki poput varijance, asimetrije i zaobljenosti.

Rezultati za Lennard-Jonesov sustav pokazali su karakteristike homogene raspodjele atoma, dok su rezultati za mješavine ukazali na specifična ponašanja povezana s prostornom i strukturnom organizacijom molekula, uzrokovana složenim međumolekularnim interakcijama.

Ključne riječi: lokalna gustoća, heterogenost, fluktuacije, mješavine, prostorna skala, raspodjela atoma

Rad sadrži: iv stranice s općim podacima, 30 stranica, 30 slika, 2 tablice, 10 literaturnih navoda.

Mentor: prof. dr. sc. Larisa Zoranić, *Prirodoslovno-matematički fakultet u Splitu*

Povjerenstvo za ocjenu i obranu završnog rada:

prof. dr. sc. Larisa Zoranić, *Prirodoslovno-matematički fakultet u Splitu*,
izv. prof. dr. sc. Željana Bonačić Lošić, *Prirodoslovno-matematički fakultet u Splitu*,
izv. prof. dr. sc. Petar Stipanović, *Prirodoslovno-matematički fakultet u Splitu*

Datum obrane: 24. 9. 2025.

Rad je napisan na hrvatskom jeziku i pohranjen u repozitoriju Prirodoslovno–matematičkog fakulteta u Splitu, koji je dio nacionalnog repozitorijskog sustava Dabar.

Basic documentation card

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

Bachelor thesis

Density fluctuations as a measure of the heterogeneity of molecular mixtures

Nikoleta Paljetak

University undergraduate study Mathematics and Physics

Abstract:

In this thesis, the local density of various physical systems was analyzed to characterize spatial and structural fluctuations. The analysis was conducted on the Lennard-Jones system of carbon tetrachloride, as well as on mixtures of ethanol with water and benzene, with one equilibrium microstate observed for each system. The spatial distribution of particles within each system was examined by randomly placing spheres and counting the number of atoms they contained. For each sphere, the number of atoms inside was determined, and the corresponding distribution was computed. The obtained distributions were then analyzed by comparing them with known theoretical models and by calculating statistical properties such as variance, skewness, and kurtosis.

The results for the Lennard-Jones system exhibited characteristics of a homogeneous atom distribution, while the results for the mixtures indicated specific behaviors related to the spatial and structural organization of molecules, driven by complex intermolecular interactions.

Keywords: local density, heterogeneity, fluctuations, mixtures, spatial scale, atom distribution

Thesis contains: iv general information pages, 30 pages, 30 figures, 2 tables, 10 references.

Supervisor: prof. dr. sc. Larisa Zoranić, *Faculty of Science in Split*

Thesis defence and evaluation committee:

Prof. Dr. Larisa Zoranić, *Faculty of Science in Split*,
Assoc. Prof. Dr. Željana Bonačić Lošić, *Faculty of Science in Split*,
Assoc. Prof. Dr. Petar Stipanović *Faculty of Science in Split*

Defence date: 9 24, 2025

The thesis is written in Croatian and archived in the repository of the Faculty of Science, University of Split, which is part of the national repository system DABAR.

IZJAVA

o samostalnoj izradi rada

Izjavljujem s punom materijalnom i moralnom odgovornošću da sam završni rad s naslovom „Fluktuacije gustoće kao mjera heterogenosti molekularnih mješavina” izradila samostalno pod mentorstvom prof. dr. sc. Larise Zoranić.

U radu sam primijenila metodologiju znanstveno-istraživačkog rada i koristila literaturu koja je navedena na kraju završnog rada. Tuđe spoznaje, stavove, zaključke, teorije i zakonitosti koje sam izravno ili parafrazirajući navela u diplomskom radu na uobičajen, standardan način citirala sam i povezala s korištenim bibliografskim jedinicama. Rad je pisan u duhu hrvatskog jezika.

studentica Nikoleta Paljetak

Sadržaj

1	Uvod	1
2	Temelji opisa višestetičnih sustava	3
2.1	Termodinamika i statistička fizika	3
2.1.1	Fluktuacije u termodinamičkom sustavu u ravnoteži	4
2.2	Brownovo gibanje i fluktuacije	4
3	Teorija vjerojatnosti i matematički opis gustoće čestica	5
3.1	Statistički opis	6
4	Analiza raspodjele molekula	8
4.1	Simulacija sustava i obrada podataka	8
4.2	Lennard - Jonesov sustav tetraklormetana	9
4.3	Mješavine etanola s vodom i benzenom	9
5	Rezultati	10
5.1	Lennard-Jonesov sustav	10
5.2	Mješavine etanola s vodom i benzenom	16
6	Zaključak	23
7	Literatura	25
A	Glavni dijelovi koda u Pythonu	26
B	Dodatne vizualizacije rezultata	28

1 Uvod

Čovjekova percepcija postojanosti i stabilnosti opaženih fenomena uvelike ovisi o vremenskom intervalu promatranja. Pojave koje se na kraćim vremenskim skalama čine stabilnima i trajnima, na duljoj skali mogu se pokazati kao privremene fluktuacije ili relativno kratka, prijelazna stanja. Izbor vremenske skale stoga je vrlo važan pri provođenju eksperimenta i za ispravnu interpretaciju ponašanja sustava. Slična razmatranja mogu se primijeniti i na prostornu skalu.

Heterogenost fizičkog sustava opisuje odstupanje od prostorne jednodolnosti u strukturi ili raspodjeli čestica koje ga sačinjavaju. Prostorna heterogenost odnosi se na razlike u gustoći ili sastavu među različitim dijelovima sustava, dok strukturna heterogenost podrazumijeva razlike u mikroskopskoj organizaciji čestica.

Savršeno homogen sustav bi za bilo koji izbor skale pokazivao jednodolnost u rasporedu čestica. Međutim, za stvarne sustave svojstva homogenosti i heterogenosti ovisna su o prostornoj razini. Kao što interpretacija neke zapažene pojave ili točnost mjerenja ovisi o vremenskom intervalu, tako i opažanje prostorne (ne)ujednačenosti ovisi o odabranoj prostornoj skali.

U ovom radu analizirat će se po jedno mikroskopsko stanje za različite fizičke sustave u ravnoteži. Za svaki sustav promatrat će se prostorna raspodjela atoma pomoću statističke analize broja atoma unutar nasumično postavljenih sfera jednakog volumena. Proučavanjem fluktuacija u svojstvima gustoće za različite vrste atoma na različitim skalama moguće je steći uvid u prostornu i strukturnu heterogenost sustava.

Općenito, riječ fluktuacija ima širok raspon značenja. Ona vuče korijene iz latinskog glagola *fluctuare* koji znači bibati se, talasati se [1]. Pretežno označava određenu vrstu promjene, primjerice promjenu razine i toka vode ili porast i pad temperature zraka tijekom nekog vremenskog razdoblja. U ekonomiji određuje kolebanja unutar gospodarskih pojava i procesa raznim terminima kao što su *fluktuacija ponude* i *potražnje*, *fluktuacija cijena*, *fluktuacija zaposlenosti* i sl. [2] U primijenjenoj matematici može označavati odstupanje vrijednosti promatrane varijable od njezine očekivane vrijednosti. Pojam fluktuacija javlja se i u mnogim drugim područjima ljudske djelatnosti. Kao što i samo porijeklo riječi ukazuje, općenito se odnosi na pojmove vezane za nepostojanost, promjenjivost neke veličine ili pojave.

Fluktuacija je višeznačna riječ i unutar prirodnih znanosti, poglavito fizike. U okviru ovog rada, fokusirat ćemo se na fluktuacije kao varijacije u prostornoj raspodjeli čestica u fizičkim sustavima te na njihovu povezanost s unutarnjom strukturom sustava.

U idućem poglavlju iznesene su osnove termodinamike i statističke fizike, teorija koje opisuju višestručne sustave, te su opisani neki od fenomena fluktuacija koji se javljaju u različitim fizičkim sustavima. Treće poglavlje daje kratki uvod u teoriju vjerojatnosti i karakteristike statističkog opisa koji se koristio u analizi. U poglavljima koja slijede opisani su razmatrani sustavi i korištena metoda te su predstavljeni rezultati u obliku vizualizacija i statističkih podataka. Na kraju su istaknuti glavni rezultati rada, a u dodacima su priloženi temeljni dio programskog koda koji se koristio u obradi podataka te dodatne vizualizacije rezultata.

2 Temelji opisa višestetičnih sustava

2.1 Termodinamika i statistička fizika

Termodinamika je disciplina fizike koja na makroskopskoj razini proučava fizičke sustave s velikim brojem unutarnjih stupnjeva slobode. Glavni objekt njezina promatranja naziva se termodinamičkim sustavom. Termodinamika tumači izmjenu energije i entropije te drugih ekstenzivnih veličina između termodinamičkog sustava i njegove okoline. S obzirom na to da je zasnovana na opažanju i eksperimentu, ona je fenomenološka i empirijska teorija. Njezin ubrzani razvitak odvijao se tijekom XIX. stoljeća, a bio je potaknut razvojem toplinskih strojeva koji je započeo u prvoj industrijskoj revoluciji.

Termodinamičko stanje sustava dano je vrijednostima relevantnih makroskopskih veličina [3]. To su fizičke veličine koje se odnose na sustav u cjelini, npr. tlak, temperatura, volumen i broj čestica. Jednadžbom stanja, funkcijom nezavisnih termodinamičkih parametara, opisuje se stanje termodinamičkog sustava. Termodinamički opis ne sadrži informacije o procesu dolaska sustava u određeno stanje, tj. o slijedu stanja koja su mu prethodila.

Klasična termodinamika počiva na trima zakonima. Prvi zakon termodinamike zapravo je jedan oblik zakona očuvanja energije: do promjene unutarnje energije sustava dolazi zbog predaje ili primanja topline te zbog toga što sustav vrši rad ili se nad njime vrši rad. Drugi postulat tvrdi da se u toplinski izoliranom sustavu entropija ne mijenja ukoliko se radi o povratnom procesu, a raste ukoliko se radi o nepovratnom. U slučaju da sustav nije izoliran, moguće je *lokalno* smanjenje entropije. Dakle, entropija može nastati, ali ne može nestati. Prema trećem zakonu termodinamike, entropija sustava čija temperatura teži apsolutnoj nuli iščezava.

Termodinamika opisuje sustav na makroskopskoj razini i ne uzima u obzir čestičnu prirodu sustava. Budući da se čestice u termodinamičkom sustavu stalno gibaju i sudaraju, postoji velik, ali konačan broj mikroskopskih stanja koja makroskopski sustav može ostvariti.

U statističkoj fizici termodinamički se sustavi opisuju putem koncepta ansambla, skupa svih mikroskopskih replika sustava s istim vrijednostima makroskopskih veličina. Ansambli modeliraju termodinamičke sustave u različitim vrstama kontakta s okolinom. Primjerice, kanonski ansambl opisuje sustav konstantnog volumena i broja čestica koji s okolinom ostvaruje termički kontakt.

Mikroskopsko stanje sustava u potpunosti je određeno položajem i količinom gibanja svih čestica koje ga čine. Svaki ansambl opisan je funkcijom raspodjele i proučava se u faznom prostoru, gdje svaka točka predstavlja jedno mikroskopsko stanje. Statistička mehanika opisuje sustav preko funkcije raspodjele i particijske funkcije, na temelju kojih se mogu izračunati prosječne vrijednosti makroskopskih veličina [4]. Na taj način statistička fizika

pruža mikroskopsku osnovu termodinamici.

2.1.1 Fluktuacije u termodinamičkom sustavu u ravnoteži

Kažemo da se termodinamički sustav nalazi u ravnotežnom stanju ako ne dolazi do spontane promjene njegova stanja. Za sustav koji je u ravnoteži, ili dovoljno blizu ravnoteže, makroskopske su veličine dobro definirane, stoga se može uvesti pojam fluktuacije neke termodinamičke veličine kao njezino odstupanje od ravnotežne vrijednosti.

Fluktuacije nisu sastavni dio ravnotežne termodinamike jer je stanje sustava u termodinamici određeno prosječnim vrijednostima makroskopskih parametara. Suprotno tomu, one su u samim temeljima statističke fizike jer se sustav u tom okviru opisuje kao skup mikroskopskih realizacija, koje mogu dovesti do različitih vrijednosti makroskopskih veličina. Fluktuacije su prirodno uključene u statistički opis putem vjerojatnosne raspodjele mikroskopskih stanja sustava, a moguće ih je kvantificirati raznim statističkim veličinama, npr. standardnom devijacijom.

Dokaz čestične prirode tvari, kao i različiti teorijski opisi fluktuacija, temelji se na fenomenu Brownova gibanja.

2.2 Brownovo gibanje i fluktuacije

Svaki proces za koji vrijedi da je sljedeće stanje promatranog objekta (sustava) ovisno isključivo o njegovu trenutnom stanju naziva se Markovljevim procesom. Jedan od takvih procesa je Brownovo gibanje. Dobilo je ime po škotskom botaničaru Robertu Brownu koji je 1827. godine mikroskopom proučavao ponašanje čestica cvjetnog praha raspršenih u vodi i uočio da se neprestano nepravilno gibaju [5]. Prema kinetičkoj teoriji plinova, molekule fluida nasumično se gibaju i pritom sudaraju s česticom peludi. Kako je čestica dovoljno mala, neprestani sudari rezultiraju pojavom efektivne sile koja u kratkim vremenskim intervalima mijenja smjer i iznos. Ta nasumična sila molekula vode uzrokuje specifično ponašanje čestice koje je karakterizirano time da je prosječni kvadrat pomaka čestice proporcionalan vremenu [6]. Česticu koja izvodi Brownovo gibanje naziva se Brownovom česticom. Osim peludne čestice u vodi, neki od primjera Brownove čestice su kapljica tinte u tekućini i čestica dima u zraku. Brownovo gibanje manifestacija je termičkih fluktuacija u sustavu i ono potvrđuje kinetičku teoriju plinova.

3 Teorija vjerojatnosti i matematički opis gustoće čestica

Teorija vjerojatnosti je grana matematike koja proučava slučajne događaje (pokuse).

Za slučajni pokus definira se neprazan skup svih mogućih ishoda Ω koji nazivamo prostorom elementarnih događaja. Svaki element tog skupa naziva se elementarnim događajem. Dakle, kod slučajnog pokusa unaprijed su definirani svi mogući ishodi, ali se ne zna koji će od njih biti ishod pojedinog vršenja pokusa.

Slučajni pokusi koje teorija vjerojatnosti razmatra i opisuje matematičkim modelima moraju se moći ponoviti pod istim uvjetima proizvoljan broj puta. Također mora vrijediti i tzv. statistička stabilnost relativnih frekvencija (omjera frekvencije svakog događaja i ukupnog broja ponavljanja pokusa) [7].

Za prostor elementarnih događaja Ω uvodi se familija njegovih podskupova $\mathcal{F}$ sa sljedećim svojstvima:

- $\mathcal{F}$ sadrži prazan skup,
- zatvorena je na komplementiranje,
- zatvorena je na prebrojive unije.

Familija $\mathcal{F}$ naziva se σ -algebrom na Ω i predstavlja familiju događaja pokusa.

Za realnu funkciju $P : \mathcal{F} \rightarrow \mathbb{R}$ kaže se je vjerojatnost na $\mathcal{F}$ ako je nenegativna, normirana i ima svojstvo σ -aditivnosti, tj. za svaki niz (A_n) međusobno disjunktnih skupova $A_n \in \mathcal{F}$ vrijedi:

$$P\left(\bigcup_{n=1}^{\infty} A_n\right) = \sum_{n=1}^{\infty} P(A_n).$$

Neka je $\mathcal{F}$ σ -algebra na nepraznom skupu Ω , a P vjerojatnost na Ω . Uređena trojka $(\Omega, \mathcal{F}, P)$ naziva se vjerojatnosnim prostorom, a svaka realna funkcija na Ω slučajnom varijablom.

Funkcijske vrijednosti slučajne varijable možemo povezati s određenim (numeričkim) karakteristikama ishoda pokusa. U slučaju prebrojavanja atoma unutar sfera koje su nasumično postavljene u fizičkom sustavu, elementarni događaj može reprezentirati položaj središta sfere, a njegova će slika, tj. vrijednost slučajne varijable, biti broj atoma koji je tom sferom obuhvaćen. Brojanje atoma unutar svake sfere (uzorka) možemo poistovjetiti s ponavljanjem pokusa. Kvantitativni opis raspodjele atoma možemo analizirati preko broja ili udjela sfera koje sadrže točno k atoma ($k = 0, 1, 2, \dots$). Na taj se način svakom elementarnom događaju pridruži numerička karakteristika, čime se dobije empirijska distribucija broja atoma po sferi. Ona služi kao procjena stvarne raspodjele i toj se raspodjeli, prema zakonu velikih brojeva, približava povećanjem broja ponavljanja pokusa. Na sličan se način može uvesti i matematički model u kojemu nasumično postavljanje N sfera predstavlja jedno vršenje pokusa.

Ako pretpostavimo jednoliki raspored atoma u sustavu, tada se broj atoma unutar sfere

određenog volumena može aproksimirati Poissonovom distribucijom, statističkom raspodjelom vjerojatnosti za diskretnu slučajnu varijablu [2]. U tom slučaju, vjerojatnost P_k da sfera sadrži točno k atoma bila bi dana izrazom:

$$P_k = \frac{\lambda^k e^{-\lambda}}{k!},$$

gdje je λ Poissonov parametar koji predstavlja očekivani broj atoma u jednoj sferi. Za velike vrijednosti parametra λ , raspodjela se može aproksimirati normalnom (Gaussovom) distribucijom. Raspodjela podataka u tom je slučaju opisana preko funkcije gustoće vjerojatnosti f :

$$f(k) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{k-\mu}{\sigma}\right)^2},$$

gdje su μ i σ parametri raspodjele, a k realni broj.

3.1 Statistički opis

Raspodjelu atoma u fizičkom sustavu kvantitativno možemo opisati pomoću karakterističnih statističkih mjera slučajne varijable kao što su očekivana vrijednost, varijanca, koeficijent asimetrije te koeficijent zaobljenosti. Očekivana vrijednost slučajne varijable X obično se označava s $\mathbb{E}[X]$. U slučaju diskretne varijable računa se prema formuli

$$\mathbb{E}[X] = \sum_i x_i \cdot P(X = x_i),$$

gdje su x_i vrijednosti koje X može poprimiti, a $P(X = x_i)$ pripadne vjerojatnosti. Centralni moment n -tog reda μ_n definira se kao

$$\mu_n = \mathbb{E}[(X - \mathbb{E}[X])^n].$$

Centralni moment drugog reda naziva se varijanca i označava mjeru raspršenosti zabilježenih podataka. Njezin pozitivni korijen σ naziva se standardna devijacija i mjeri odstupanje od očekivane vrijednosti. Pomoću centralnog momenta trećeg reda definira se koeficijent asimetrije

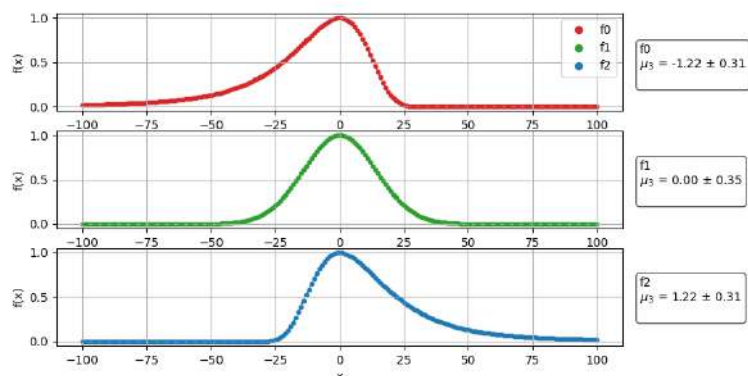
$$\frac{\mu_3}{\sigma^3},$$

a moment četvrtog reda definira koeficijent zaobljenosti

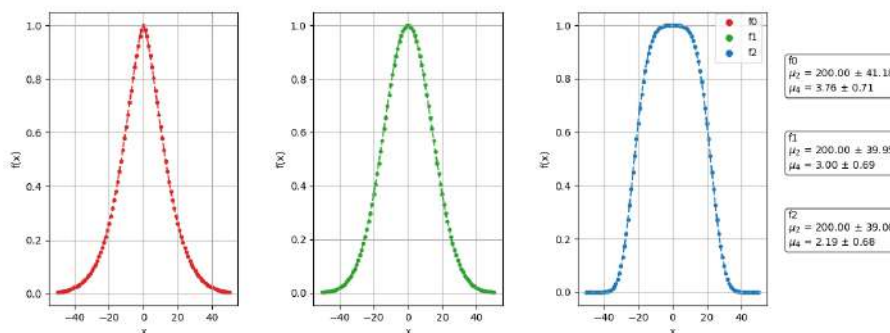
$$\frac{\mu_4}{\sigma^4}.$$

U daljnjem tekstu koeficijente asimetrije i zaobljenosti označavat ćemo redom s μ_3 i μ_4 zbog poveznice s centralnim momentima. Njihove vrijednosti za raspodjele koje ćemo promatrati

korisno je usporediti s vrijednostima koje koeficijenti poprimaju u slučaju normalne raspodjele. Primjeri raspodjela različitih koeficijenata μ_3 i μ_4 prikazani su na slikama 1 i 2.



Slika 1: Krivulje s različitim koeficijentima asimetrije μ_3 . Gornji graf prikazuje distribuciju s negativnim μ_3 , koja ima rep na lijevoj strani distribucije. Na donjem grafu prikazana je krivulja s pozitivnim μ_3 i repom na desnoj strani, a na središnjem grafu je simetrična distribucija ($\mu_3 = 0$).



Slika 2: Krivulje s istom varijancom μ_2 i različitim koeficijentima zaobljenosti μ_4 . Krivulja u sredini predstavlja raspodjelu s $\mu_4 = 3$, što odgovara zaobljenosti Gaussove krivulje. Lijeva krivulja ima koeficijent zaobljenosti manji od 3, a desna veći od 3.

4 Analiza raspodjele molekula u ravnotežnom termodinamičkom sustavu

4.1 Simulacija sustava i obrada podataka

Razmatrat će se tri termodinamička sustava: sustav od 2048 molekula tetraklormetana, sustav od ukupno 2000 molekula etanola i vode te sustav koji čine 2000 molekula etanola i benzena. Za svaki od njih analizirat će se jedan snimljeni trenutak ravnotežnog stanja, tj. jedno mikroskopsko stanje koje makroskopski odgovara ravnotežnom stanju sustava.

Simulacijski podaci položaja i brzine svakog od atoma određuju promatrano mikroskopsko stanje i dobiveni su pomoću GROMACS-a, programskog paketa za molekularnu dinamiku. Molekularna dinamika računalna je metoda kojom se simulira ponašanje sustava s velikim brojem atoma, odnosno molekula. Ukupna sila na svaki atom ovisi o njegovom relativnom položaju u odnosu na ostale atome i opisana je tzv. poljima sila [8]. Razlikujemo doprinose koji definiraju sile unutar molekule, odnosno unutrašnje stupnjeve slobode, te sile između atoma različitih molekula koje opisuju međumolekularne interakcije. Za zadane početne položaje i brzine svih atoma u sustavu, svakom je atomu pridružena njegova Newtonova jednačba gibanja koja se rješava numeričkim metodama. Na taj se način dobivaju vremenske ovisnosti položaja i brzine svakog atoma, odnosno njegova trajektorija kroz vrijeme.

Dio prostora koji sustav zauzima možemo zamisliti kao kutiju kojom se određuje granica između sustava i okoline. Prije početka simulacije, definiraju se ulazni parametri i uvjeti termodinamičkog stanja. U program se unose broj čestica, temperatura te volumen i oblik kutije. Moguće je zadati i fiksnu vrijednost tlaka. Sustav se na početku postavi u neko neravnotežno stanje, a potom on spontanom procesom postiže ravnotežno stanje (ekvilibracija). Ukoliko se simuliraju uvjeti konstantnog volumena i temperature, volumen sustava ostaje jednak prvotno zadanome, dok u slučaju izotermno-izobarnog procesa simulacijska kutija zadržava oblik, ali mijenja volumen. Nakon postizanja ravnoteže, može se nastaviti promatrati vremenska evolucija sustava, odnosno različita mikroskopska ostvarenja ravnotežnog stanja. U ovom radu analizirat ćemo samo jedno mikroskopsko stanje. Podaci koji definiraju to mikroskopsko stanje spremeni su u datoteke gro formata. U datotekama se nalaze i informacije o duljinama stranica kutije koja je kockastog oblika za svaki promatrani sustav.

Podaci o položaju atoma analizirat će se za nekoliko odabranih fizičkih sustava. Cilj je ispitati njihovu prostornu raspodjelu kako bi se dobio uvid u lokalnu gustoću čestica, fluktuacije gustoće te prostornu heterogenost sustava. Analiza se temelji na nasumičnom smještanju sfera jednakog radijusa unutar simulacijske kutije i na njezinim ploham. Za svaku sferu bilježi se broj atoma koji se nalazi unutar nje, a na temelju toga određuje se udio sfera koje sadrže određeni broj atoma, odnosno pripadna raspodjela. Daljnja obrada uključuje

usporedbu s poznatim teorijskim raspodjelama te analizu pripadajućih statističkih značajki.

Za čitanje gro datoteka te vizualizaciju i statističku obradu podataka korišten je kod u programskom jeziku Python. Svakim pokretanjem koda središta N sfera radijusa R nasumično se razmještaju unutar kutije i po njezinim stranicama, a zatim se računa udio sfera s određenim brojem atoma. Zbog primjene periodičnih rubnih uvjeta u kodu, prilikom brojenja atoma koji su unutar sfera koje prelaze granice kutije, uzimaju se u obzir i slike atoma iz susjednih kutija. Time se smanjuju rubni efekti i poboljšava reprezentativnost uzorka. Kod omogućuje i praćenje raspodjele samo odabrane vrste atoma.

U sljedećim su potpoglavljima kratko opisani promatrani fizički sustavi.

4.2 Lennard - Jonesov sustav tetraklormetana

Prvo ćemo promatrati sustav koji se sastoji isključivo od molekula tetraklormetana (CCl_4), nepolarne molekule u obliku tetraedra koju tvore središnji atom ugljika i četiri atoma klora na koje je vezan. Međudjelovanje dvaju atoma iz različitih molekula modelirano je Lennard-Jonesovom potencijalnom energijom V_{LJ} :

$$V_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (4.1)$$

gdje je r udaljenost između atoma, a ε i σ eksperimentalno određeni parametri koji ovise o vrsti atomskog para.

Lennard-Jonesov (LJ) sustav jednostavan je model na kojem se lako mogu ispitati povoljni načini prikaza vjerojatnosne raspodjele broja atoma po sferama. Svojstva i rezultati analize ovog sustava poslužiti će kao referenca za proučavanje složenijih sustava koji posjeduju veću razinu heterogenosti na različitim skalama, npr. smjese etanola i vode ili etanola i benzena.

Istovrsne molekule koje čine ovaj LJ sustav nasumično su podijeljene u dvije skupine, u datotekama označene s CCL i DDL, kako bi se kvalitetnije ispitala homogenost sustava. Omjeri CCL i DDL molekula u datotekama su 20 : 80, 50 : 50 i 80 : 20. Očekujemo da će sustav biti homogen te da će se to svojstvo moći uočiti i na manjoj prostornoj skali. S obzirom na to da nema razlika u fizičkim svojstvima između dviju skupina, pretpostavljamo da će rezultati u slučaju omjera 20:80 biti istovjetni onima gdje je omjer 80:20.

4.3 Mješavine etanola s vodom i benzenom

Drugi sustav koji razmatramo smjesa je alkohola etanola ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) i vode (H_2O). Etanol je molekula koja sadrži hidrofobni etilni dio, ali i hidrofilnu hidroksilnu skupinu -OH koja

se vodikovim vezama može povezivati s molekulama vode, koje su polarne. Vodikove veze ostvaruju se i između molekula vode te između molekula etanola preko hidroksilnih skupina.

Treći primjer termodinamičkog sustava bit će smjesa etanola i benzena (C_6H_6). Benzen je nepolarna molekula sastavljena od šest atoma ugljika povezanih u pravilni šesterokut (tzv. benzenski prsten), pri čemu je na svaki od tih atoma vezan po jedan vodikov atom.

Osim međudjelovanja koja se mogu modelirati Lennard-Jonesovom potencijalnom energijom, u ovim se dvama sustavima javljaju i kompleksnije međumolekulske interakcije, poput dipol–dipol interakcije i stvaranja vodikovih veza, te induciranih dipolnih sila u slučaju interakcije etanola i benzena. Dipol-dipol interakcija odnosi se na međudjelovanje polarnih molekula, a modelira se elektrostatskim silama. Klasični opis uključuje suprotne parcijalne naboje na atomima dviju molekula, čime se objašnjava privlačna priroda njihove interakcije. Vodikove veze primjer su vrlo usmjerene dipol-dipol interakcije. Između dviju molekula vode vodikova veza ostvaruje se preko atoma kisika na kojemu se nalazi parcijalni negativni naboj i atoma vodika koji ima parcijalni pozitivni naboj. Slično tome, vodikove veze koje etanol ostvaruje s drugim molekulama nastaju između njegovih kisikovih atoma s parcijalnim negativnim nabojem i vodikovih atoma tih molekula, koji imaju parcijalni pozitivni naboj.

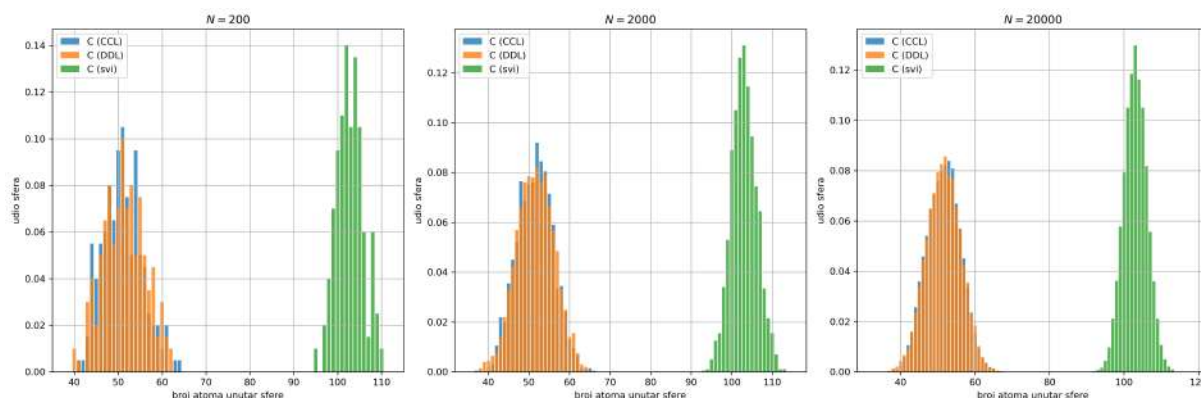
5 Rezultati

5.1 Lennard-Jonesov sustav

Kao prvi važni rezultat proučavanja jednog mikroskopskog stanja LJ sustava izdvojiti ćemo razliku u kvaliteti vizualizacije raspodjele atoma te pouzdanosti statističke obrade za različiti broj uzoraka, tj. generiranih sfera. Nakon toga dan je primjer prilagodbe podataka na normalnu raspodjelu. Na kraju analize naglasak je stavljen na ovisnost očekivane vrijednosti, varijance, koeficijenta asimetrije i koeficijenta zaobljenosti o radijusu sfera te na njihovu povezanost sa svojstvima raspodjele.

Na slici 3 histogramima je prikazana raspodjela sfera s obzirom na to koliko atoma ugljika obuhvaćaju. Predočene su razlike u rezultatima za tri različita broja N (200, 2000 i 20000) uz stalni radijus od 1,6 nm. Za svaki N prikazane su pojedinačno raspodjele atoma ugljika koji pripadaju molekulama iz CCL i iz DDL skupine te zajednička raspodjela kada se ne uzima u obzir pripadnost umjetno stvorenim skupinama. Sve tri raspodjele već na $N=2000$ pokazuju simetričan oblik oko svoje srednje vrijednosti.

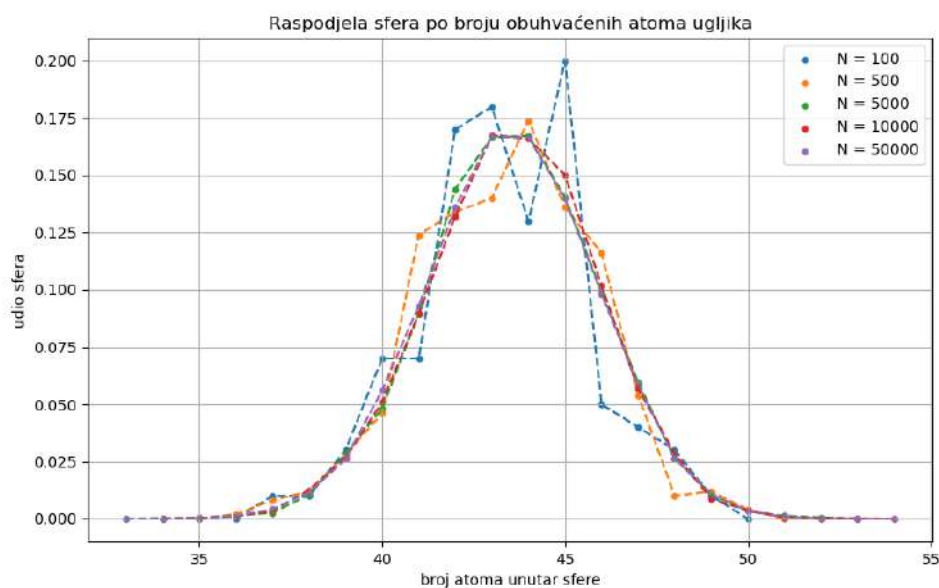
Raspodjele za CCL i DDL molekule očekivano se dobro poklapaju za $N = 2000$ i $N = 20000$, dok se analiza rasporeda čestica sa samo 200 sfera pokazala manje uspješnom u prikazivanju homogenosti sustava na lokalnoj skali reprezentiranoj s $R = 1,6$ nm. Volumen



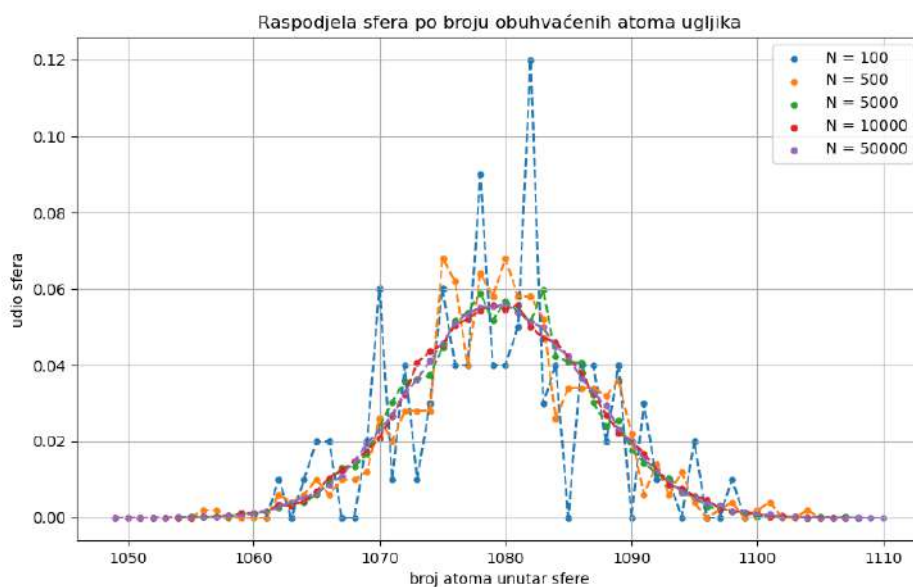
Slika 3: Grafički prikaz raspodjele atoma ugljika za Lennard - Jonesov sustav u slučaju jednakog broja molekula u objema skupinama. Broj generiranih sfera slijeva na desno je 200, 2000 i 20000, a radijus svake sfere je 1,6 nm.

kocke približno je 341 nm^3 , stoga bi za idealno jednoliku raspodjelu molekula brojčana gustoća ugljika bila oko 6 molekula/nm^3 . Kako je u ovom primjeru volumen jedne sfere približno 17 nm^3 , prosječan broj ugljikovih atoma unutar svake sfere bio bi 103, što se dobro slaže s podacima na histogramima.

Iz grafičkih prikaza na slici 4, koja prikazuje gustoću na relativno maloj skali ($R = 1,2 \text{ nm}$), i slici 5, koja prikazuje raspodjelu na znatno većoj skali ($R = 3,5 \text{ nm}$), vidljivo je da veći broj sfera rezultira glađom i stabilnijom distribucijom. Prema zakonu velikih brojeva, statistička obrada podataka pouzdanija je kad se uzima veći broj uzoraka, u ovom slučaju sfera. Time se smanjuje utjecaj pojedinog uzorka i dobiva stvarnija slika (lokalne) gustoće sustava. Ponovo su dobivene simetrične raspodjele s dobro definiranim maksimumima, osim za $N = 100$ i $N = 500$ za koje se uočavaju značajnije oscilacije. U preostalim su slučajevima rezultati međusobno vrlo slični. Povećanje radijusa smanjuje fluktuacije u broju atoma na sličan način kao povećanje broja uzorka, ali nauštrb mogućnosti ispitivanja lokalnih varijacija i mikroskopskih specifičnosti sustava.



Slika 4: Ovisnost raspodjele sfera po broju atoma ugljika cijelog Lennard-Jonesova sustava o broju uzoraka N za radijus 1,2 nm. Omjer CCL i DDL molekula je 50:50.

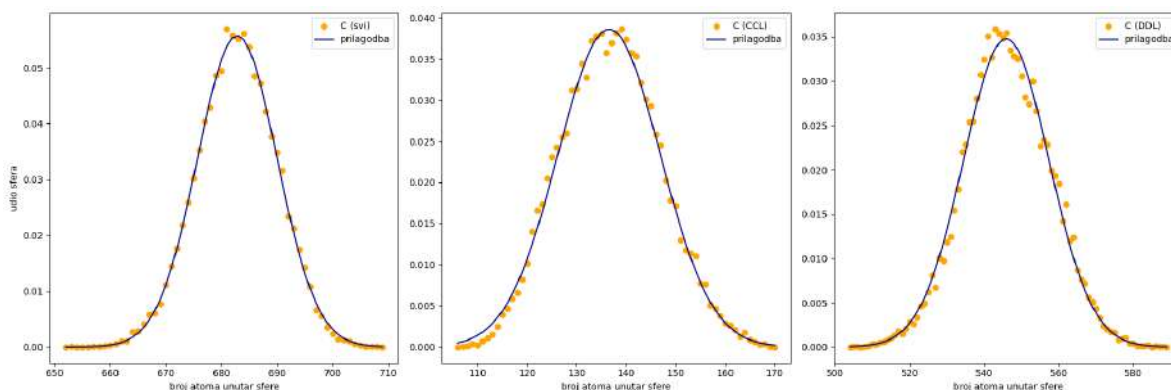


Slika 5: Ovisnost raspodjele sfera po broju atoma ugljika cijelog Lennard-Jonesova sustava o broju uzoraka N za radijus 3,5 nm. Omjer CCL i DDL molekula je 50:50.

U sljedećem primjeru analiziran je sustav kojemu je omjer molekula iz CCL i DDL skupina jednak 20:80. Slika 6 prikazuje podatke dobivene za ugljikove atome pri generiranju 20000 sfera radijusa 3 nm te njihove prilagodbe na normalnu (Gaussovu) raspodjelu. Prvi graf slijeva odnosi se na raspodjelu svih atoma ugljika, dok su srednji i desni graf raspodjele atoma isključivo iz jedne od dviju skupina. Srednji broj atoma ugljika po sferi u svakoj od iteracija iznosio je približno 137 za molekule označene s CCL, 546 za one označene s DDL te 683 za slučaj kada molekule nisu podijeljene u dvije skupine. Ti su rezultati u skladu s ukupnim

brojem molekula i udjelima pojedinih skupina. Osim očekivane vrijednosti, korištenjem standardnih formula, koje su uvedene u poglavlju 3, računala se i standardna devijacija te koeficijenti asimetrije i zaobljenosti. Primjer rezultata jedne od iteracija nalazi se u tablici 1. Na temelju statističkih mjera i njihovih pripadnih pogrešaka može se zaključiti da raspodjela ugljikovih atoma pokazuje relativno visoku homogenost. Koeficijenti asimetrije vrlo su bliski nuli, što upućuje na simetriju oko očekivane vrijednosti. S druge strane, koeficijenti zaobljenosti pokazuju nešto značajnija, ali ipak blaga odstupanja od 3, vrijednosti karakteristične za idealnu Gaussovu raspodjelu. U sva tri slučaja ti su koeficijenti manji od referentne vrijednosti, što je obilježje plosnatijih (platikurtičnih) raspodjela. Očekivana vrijednost μ i standardna devijaciju σ iz tablice 1 dobro se slažu s parametrima normalne razdiobe μ_n i σ_n u tablici 2 koji su rezultat prilagodbe podataka na Gaussovu krivulju. Zbog veličine očekivanih vrijednosti, u ovim primjerima nije korištena Poissonova raspodjela kojom se modeliraju diskretne slučajne varijable.

Podaci su na isti način obrađeni i za omjer molekula 80:20. Rezultati upućuju na vrlo homogenu raspodjelu i nisu uočene posebnosti u odnosu na omjer 20:80, što je i očekivano s obzirom na to da je metoda uključivala umjetno razdvajanje istovrsnih molekula u dvije skupine. Ipak, detaljnijom analizom ovisnosti koeficijenata asimetrije i zaobljenosti o radijusu sfera uočene su blage razlike između koncentracija. Vizualizacije tih rezultata prikazane su u dodatku B, na slikama 26 i 27. Mogući uzrok primjećenim odstupanjima mogla bi biti neka specifičnost ili pravilo u kategoriziranju molekula u dvije skupine, ili pak ograničenja programa u simuliranju nasumičnosti.



Slika 6: Raspodjela i prilagodba dobivenih podataka na normalnu raspodjelu u jednoj od iteracija za Lennard-Jonesov sustav u kojemu je 20 posto molekula iz skupine CCL, a 80 posto iz DDL.

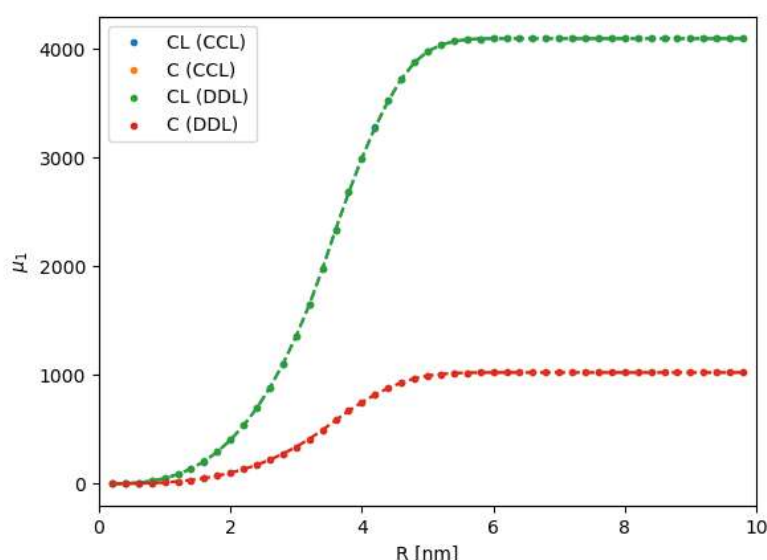
Tablica 1: Statistički koeficijenti i pripadne pogreške za raspodjelu ugljikovih atoma cijelog sustava i za raspodjele atoma koji pripadaju CCL te DDL skupini.

	obje skupine	CCL skupina	DDL skupina
očekivana vrijednost μ	682,5 $\pm$ 1,42	136,68 $\pm$ 1,67	545,91 $\pm$ 1,79
standardna devijacija σ	7,18 $\pm$ 0,04	9,99 $\pm$ 0,08	11,38 $\pm$ 0,09
koeficijent asimetrije μ_3	-0,02 $\pm$ 0,48	0,14 $\pm$ 0,41	0,07 $\pm$ 0,39
koeficijent zaobljenosti μ_4	2,87 $\pm$ 0,9	2,73 $\pm$ 0,82	2,89 $\pm$ 0,77

Tablica 2: Rezultati prilagodbe podataka za LJ sustav na normalnu razdiobu u slučaju omjera 20:80.

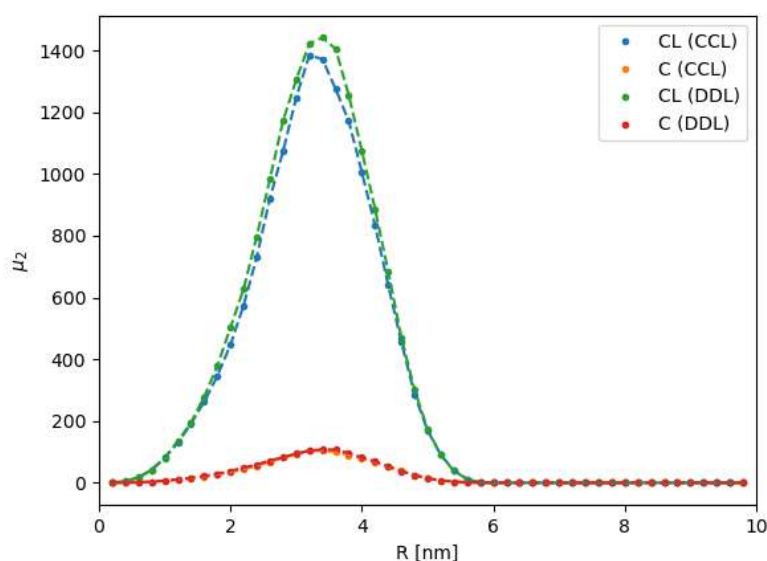
parametri normalne razdiobe	obje skupine	CCL skupina	DDL skupina
očekivana vrijednost μ_n	682,75 $\pm$ 0,04	136,40 $\pm$ 0,01	545,67 $\pm$ 0,11
standardna devijacija σ_n	7,30 $\pm$ 0,04	10,29 $\pm$ 0,08	11,35 $\pm$ 0,09

Naposljetku obrade podataka za Lennard-Jonesov sustav tetraklormetana promatrana je ovisnost statističkih mjera. Podaci o statističkim mjerama računali su se za odabrane radijuse i pohranjivali u tekstualne datoteke pomoću koda u Pythonu kako bi s kasnije mogli grafički prikazati. Na slikama koje slijede vizualizirani su podaci za sustav u kojemu polovina molekula pripada CCL skupini i polovina DDL skupini. Točakama su označeni brojevi atoma klora i ugljika po sferi koji su dobiveni nasumičnim generiranjem 10 000 sfera. Razmak između podataka je 0,2 nm, a isprekidane linije dodane su radi lakšeg uočavanja trenda i ne predstavljaju prilagodbu poznatim raspodjelama.



Slika 7: Ovisnost očekivane vrijednosti μ_1 o radijusu sfera R za Lennard - Jonesov sustav s omjerom 50:50.

Očekivane (srednje) vrijednosti μ_1 atoma ugljika i atoma klora neovisne su o tome kojoj molekuli atomi pripadaju, kao što je vidljivo na slici 7 (krivulje istovrsnih atoma se poklapaju).



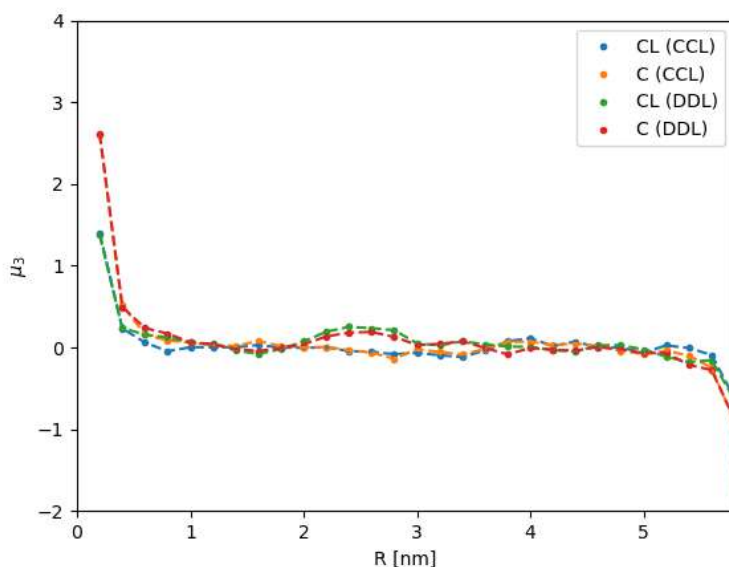
Slika 8: Ovisnost varijance μ_2 o radijusu sfera R za Lennard - Jonesov sustav s omjerom 50:50 .

Za obje vrste atoma očekivana vrijednost raste s povećanjem radijusa sfera i približava se konačnoj vrijednosti koja je jednaka ukupnom broju tih atoma u sustavu. Funkcija ovisnosti varijacije μ_2 o radijusu također se vrlo slično ponaša za istovrsne atome, neovisno o pripadnosti CCL ili DDL skupini. Njezin grafički prikaz dan je na slici 8. U slučaju atoma iz CCL skupine maksimum se postiže za radijus $R = 3,2$ nm, dok je za atome iz DDL skupine najveća vrijednost zabilježena za sfere radijusa $R = 3,4$ nm. Dijametar potonjih sfera blizak je duljini stranice kutije (kocke), a njihov je volumen otprilike dvostruko manji od volumena same kutije.

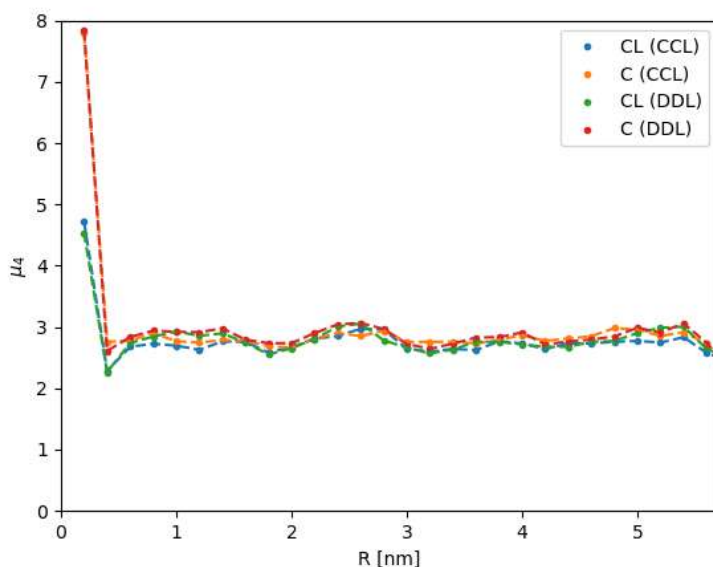
Vrijednosti koeficijenta asimetrije μ_3 za različite radijuse R , prikazane na slici 9, uglavnom osciliraju oko nule. Iznimke su područja radijusa blizu nule te relativno veliki radijusi. Za vrlo male radijuse često se događa da sfere ne obuhvate nijedan atom ili tek vrlo mali broj atoma što dovodi do raspodjele koja ima rep prema većim vrijednostima (pozitivan koeficijent asimetrije). Očekivana vrijednost tada je manja nego što bi bila u slučaju simetrične (npr. normalne) raspodjele. Suprotno tome, za velike radijuse koeficijent asimetrije postaje negativan, a očekivana vrijednost veća je nego kod simetrične raspodjele. Ovakvo ponašanje može se objasniti činjenicom da sfere dovoljno velikog radijusa mogu obuhvatiti (gotovo) cijeli sustav. Tada prevladavaju sfere s velikim brojem atoma, dok poneke sfere s manjim brojem uzrokuju rep prema manjim vrijednostima. Osim graničnih područja, izdvaja se i interval između 2 i 3 nm unutar kojeg dolazi do većih odstupanja između koeficijenata asimetrije za atome iz različitih skupina molekula.

Posljednja statistička mjera koju promatramo jest koeficijent zaobljenosti μ_4 , a njegova ovisnost o radijusu sfera prikazana je na slici 10. Vrijednosti su većinom nešto niže od 3, što ukazuje na raspodjelu blago plosnatiju od Gaussove. Za male radijuse koeficijent naglo raste, što možemo povezati s malom vrijednosti varijance μ_2 u tom području, čiji se kvadrat

pojavljuje u nazivniku izraza za μ_4 .



Slika 9: Ovisnost koeficijenta asimetrije μ_3 o radijusu sfera R za Lennard - Jonesov sustav s omjerom 50:50.



Slika 10: Ovisnost koeficijenta zaobljenosti μ_4 o radijusu sfera R za Lennard - Jonesov sustav s omjerom 50:50.

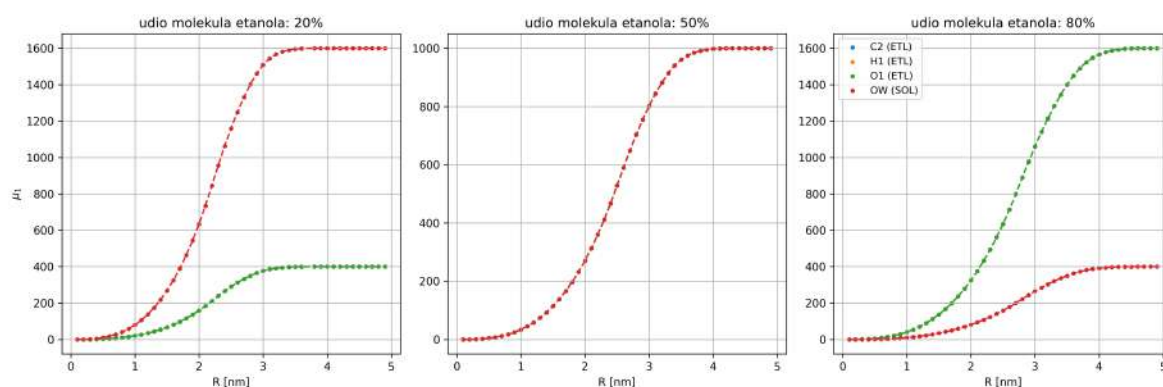
5.2 Mješavine etanola s vodom i benzenom

Analizu nastavljamo vizualizacijama rezultata za razmatrane mješavine. Rezultati se temelje na praćenju raspodjele atoma kisika (oznaka O1) i atoma vodika (oznaka H1) iz etanolove hidroksilne skupine te raspodjela metilne skupine CH_3 , odnosno atoma ugljika, u gro

datotekama označenog s C2. Raspodjela molekula vode pratila se preko raspodjele njezina atoma kisika OW, a u slučaju mješavine s benzenom promatrana je raspodjela ugljikovih atoma (označeni s C). Na grafovima koji slijede prikazane su ovisnosti statističkih mjera o radijusu sfera za sustav etanola i vode te etanola i benzena. Razmak između susjednih radijusa koji su korišteni za izračun momenata i koeficijenata iznosi 0,1 nm. Kao i za LJ sustav, generirano je 10000 sfera te su isprekidane linije između izračunatih vrijednosti dodane radi lakšeg praćenja trenda.

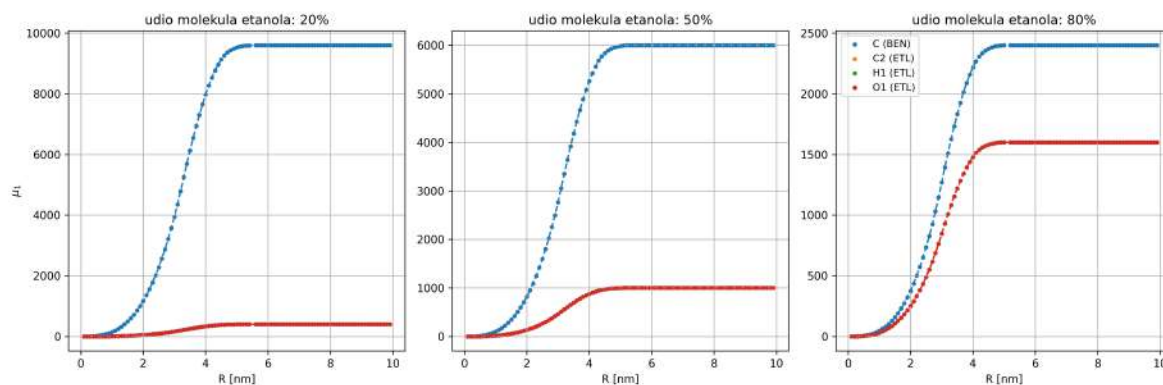
Za svaki omjer etanola i vode, funkcije očekivane vrijednosti μ_1 pokazuju isto ponašanje za ugljik, vodik i kisik molekula etanola (na slici 11 grafovi tih se funkcija preklapaju). Isto vrijedi i u slučaju mješavine etanola s benzenom, što je prikazano na slici 12. U oba slučaja, srednja vrijednost broja pojedine vrste atoma očekivano raste porastom radijusa sfera te se približava ukupnom broju tih atoma u sustavu. U dodatku B prikazana je usporedba dobivenih očekivanih vrijednosti s očekivanim brojem čestica u slučaju idealno homogene raspodjele, za različite radijuse sfera (slike 28, 29 i 30).

Vrijednosti varijance μ_2 u ovisnosti o radijusu R grafički su prikazane za mješavinu etanola i vode na slici 13, a za mješavinu etanola i benzena na slici 14. Sve funkcije pokazuju vrlo slično ponašanje, usporedivo s varijancom u LJ sustavu: maksimalna vrijednost varijance postiže se za radijus koji je približno jednak duljini stranici kutije, neovisno o tome kojem je atomu ta varijanca pridružena. Na primjer, kada udio molekula etanola u smjesi s benzenom iznosi 20 %, najveća vrijednost varijance za sva četiri promatrana atoma postignuta je za sfere radijusa 2,2 nm. Dijametar takvih sfera blizak je duljini stranice kocke koja iznosi 4,39 nm, a volumen joj je otprilike dvostruko manji od volumena same kutije.

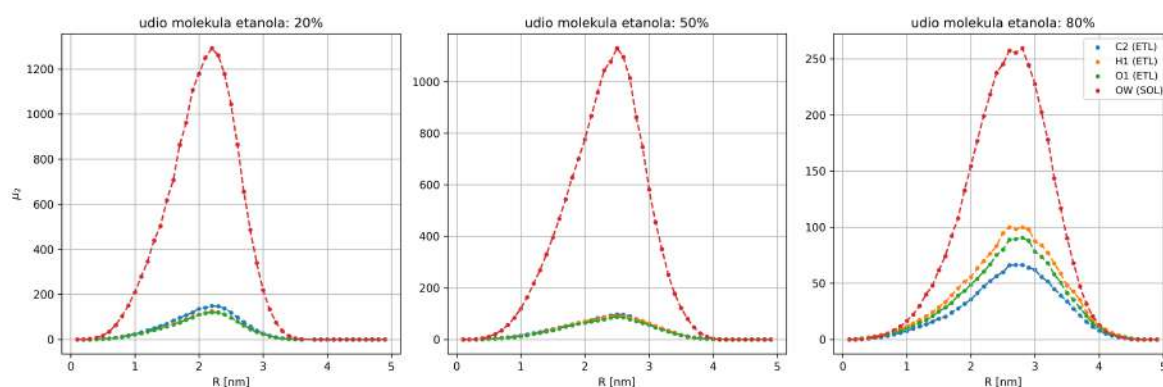


Slika 11: Ovisnost očekivane vrijednosti μ_1 o radijusu sfera R za različite udjele molekula etanola u mješavini etanola i vode.

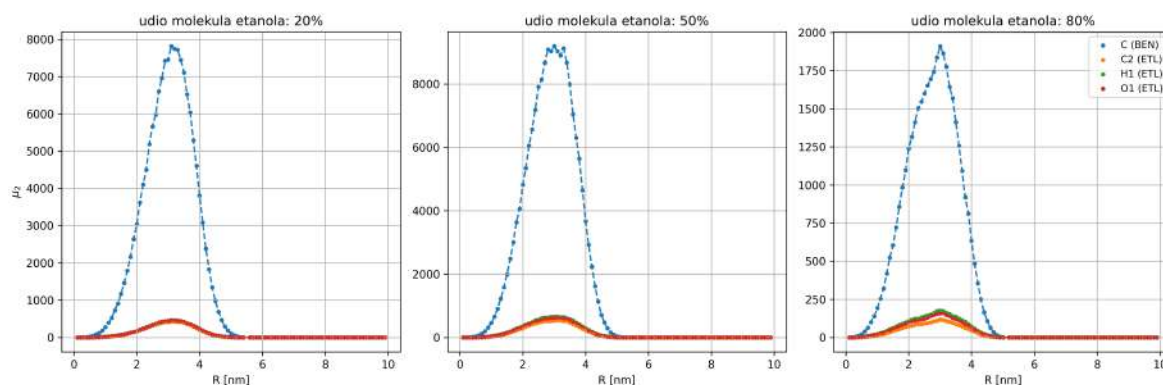
Slika 15 prikazuje kako se koeficijent asimetrije mijenja s porastom radijusa sfera za četiri promatrana atoma u mješavini etanola i vode. U granicama malih radijusa te pri velikim radijusima, gdje sfere mogu obuhvatiti cijeli sustav, prisutno je slično ponašanje kao u LJ sustavu (slika 9). Krivulje atoma koji pripadaju molekuli etanola uglavnom prate jedna drugu i osciliraju oko nule, uz manja odstupanja u usporedbi s krivuljom za kisik iz vode.



Slika 12: Ovisnost očekivane vrijednosti μ_1 o radijusu sfera R za različite udjele molekula etanola u mješavini etanola i benzena.



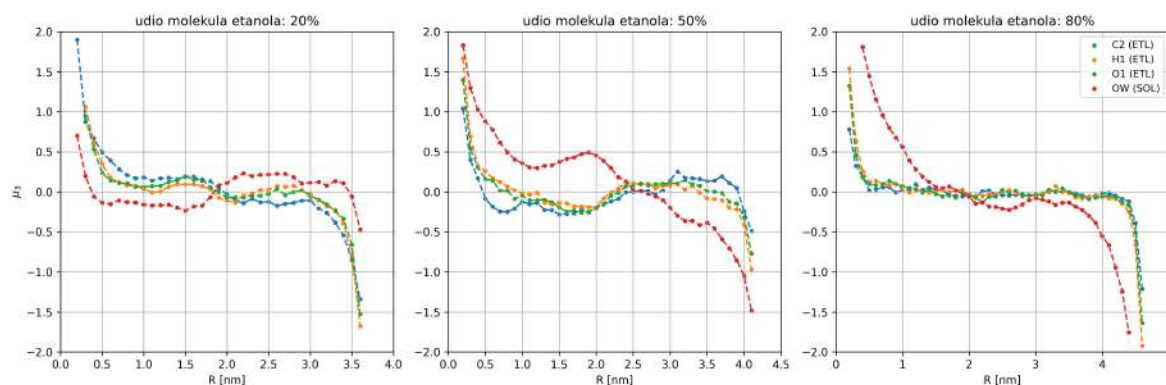
Slika 13: Ovisnost varijance μ_2 o radijusu sfera R za različite udjele molekula etanola u mješavini etanola i vode.



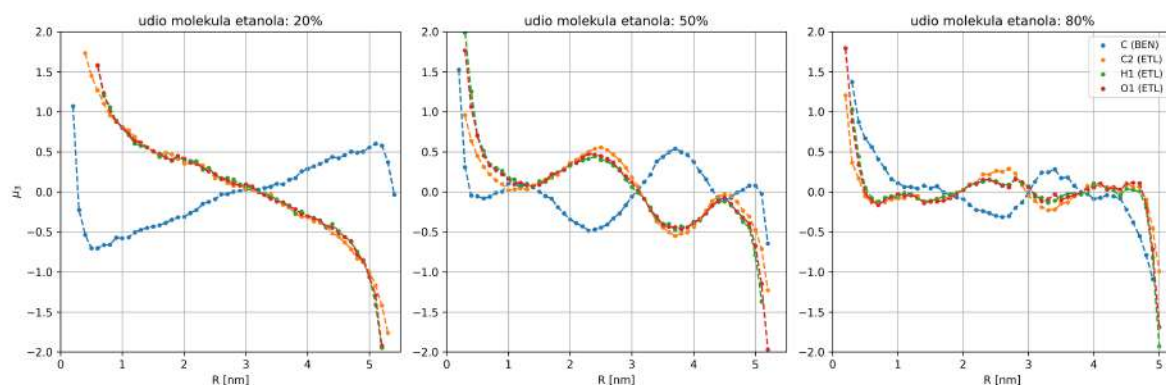
Slika 14: Ovisnost varijance μ_2 o radijusu sfera R za različite udjele molekula etanola u mješavini etanola i benzena.

Za omjer molekula 20:80, u intervalu između $R = 1,2$ nm i $R = 2,2$ nm uočava se da koeficijent asimetrije za atome kisika OW ima suprotan predznak i monotonost od koeficijenata preostalih atoma. Slične razlike u trendovima među krivuljama vidljive su za omjer 50:50, pri čemu se posebno ističe radijus $R = 1,9$ nm, kod kojeg μ_3 za atom OW dostiže lokalni maksimum vrijednosti 0,5. Raspodjela za taj radijus prikazana je na slici 20 te detaljnije opisana

kasnije u tekstu. Za omjer 80:20 razlike među krivuljama koeficijenata asimetrije su manje. I u ovom slučaju, μ_3 za sve promatrane atome molekule etanola blaže oscilira oko nule kroz cijelo područje, izuzev graničnih radijusa.



Slika 15: Ovisnost koeficijenta asimetrije μ_3 o radijusu sfera R za različite udjele molekula etanola u mješavini etanola i vode.



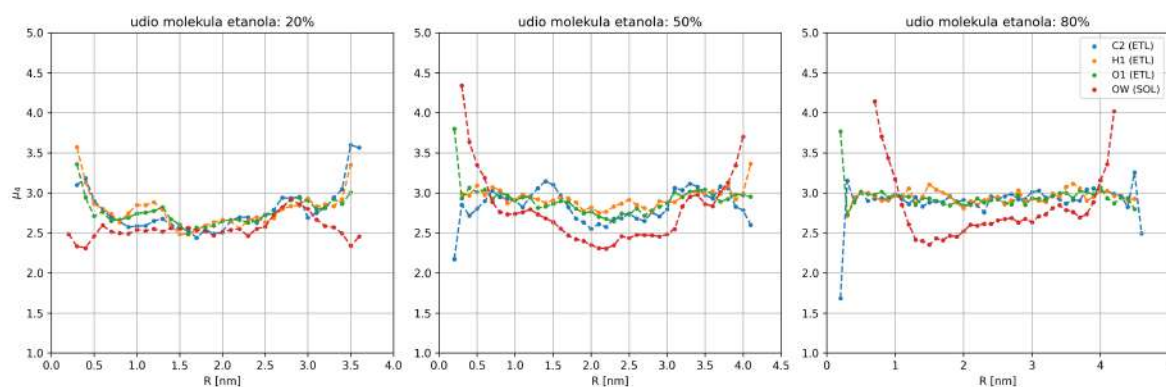
Slika 16: Ovisnost koeficijenta asimetrije μ_3 o radijusu sfera R za različite udjele molekula etanola u mješavini etanola i benzena.

Koeficijenti asimetrije u sustavu etanola i benzena za omjer molekula 20:80 značajno odstupaju od onih u LJ sustavu te u sustavu etanola i vode. Njihov grafički prikaz dan je na slici 16. Za atome C2, H1 i O1 funkcija je na cijelom intervalu radijusa monotonno padajuća, dok je za ugljik C rastuća, osim pri rubovima gdje pokazuje očekivan porast prema nuli i pad za velike radijuse. Funkcije se između 3,1 i 3,2 nm sijeku te poprimaju vrijednost nula, što je karakteristično za raspodjele simetrične oko očekivane vrijednosti. Za sustav s jednakim brojem molekula etanola i benzena, u središnjem dijelu intervala radijusa nalaze se nultočke funkcije μ_3 , uz istovremeno prisutna relativno velika odstupanja od nule. U točkama lokalnih maksimuma koeficijenata asimetrije za atome iz etanola, javljaju se lokalni minimumi za atome iz benzena, i obrnuto. Na primjer, u točki $R = 3,7$ nm lokalni je maksimum za atom OW koji iznosi $\mu_3 = 0,54$ i ukazuje na rep na desnoj strani distribucije. Za isti radijus, ostale raspodjele postižu lokalni minimum približno jednak $\mu_3 \approx -0,55$, što implicira rep s lijeve strane. Omjer 20:80 pokazuje najmanja odstupanja koeficijenata asimetrije od nule, uz suprotne monotonosti funkcija u sredini intervala.

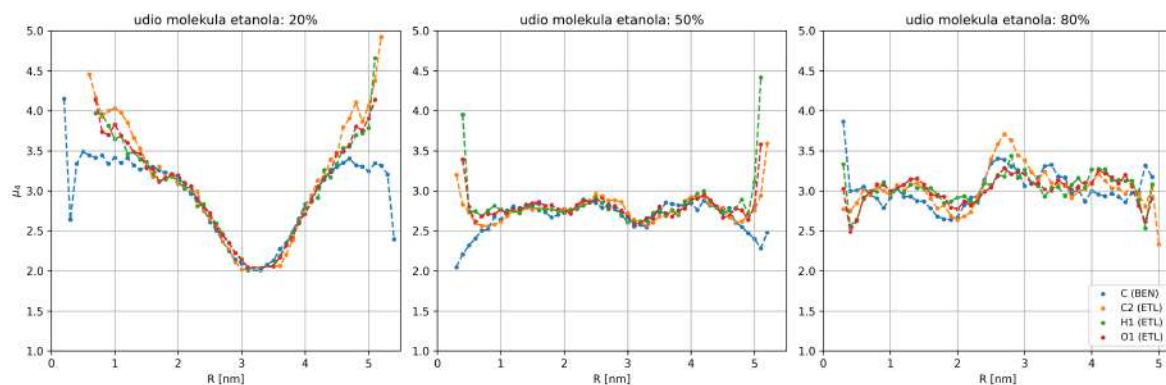
Od izračunatih statistički mjera preostaje promotriti koeficijente zaobljenosti u obje mješavine, čije su funkcijske ovisnosti o R prikazane na slikama 17 i 18.

Za sustav etanola i vode, raspodjela kisika OW pokazuje najveće varijacije između različitih koncentracija. Za omjer molekula 20:80, kada su molekule vode u manjini, koeficijent zaobljenosti ukazuje na spljoštenost raspodjele i za veliko područje radijusa iznosi otprilike 2,5. Spljoštenost je manje izražena u rasponu između 2,6 i 3 nm. Za omjere 50:50 i 80:20 koeficijent asimetrije za OW također je manji od 3 približno za radijuse između 0,6 i 3,6 te 1,1 i 4 redom, dok uz granice intervala naglije raste i prelazi 3.

U obradi podataka za koeficijent zaobljenosti u sustavu etanola i benzena, najviše se istaknuo rezultat za omjer molekula 20:80. Kako je vidljivo na lijevom grafu slike 18, koeficijenti zaobljenosti svih raspodjela gotovo se preklapaju za radijuse između 2 nm i 4,4 nm. Posebno se ističe i minimum koji funkcije postižu za 3, 2 nm. Taj je slučaj detaljnije prikazan na slici 21 i obrađen kasnije u tekstu.

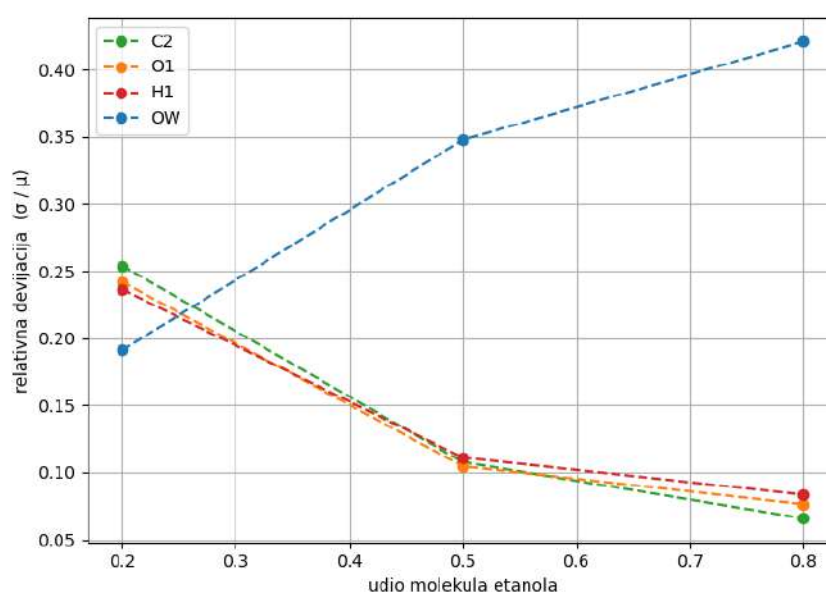


Slika 17: Ovisnost koeficijenta zaobljenosti μ_4 o radijusu sfera R za različite udjele molekula etanola u mješavini etanola i vode.



Slika 18: Ovisnost koeficijenta zaobljenosti μ_4 o radijusu sfera R za različite udjele molekula etanola u mješavini etanola i benzena.

Za radijus jednak 1 nm zabilježena su relativne devijacije u raspodjeli atoma za tri omjera molekula etanola i vode. Podaci su na prikazani na slici 19. Uočeno je da se relativna devijacija za molekule vode povećava, a za atome iz molekula etanola smanjuje s porastom udjela molekula etanola u smjesi. To može biti posljedica sve ravnomjernije raspodjele etanola u sustavu pri višim koncentracijama, ali i većeg srednjeg broja čestica u sferi, što prirodno smanjuje relativne fluktuacije. Na sličan način možemo opisati i rezultate za vodu. Porast relativne devijacije očekuje se zbog manjeg broja molekula, ali veća relativna fluktuacija također može upućivati na neravnomjernu prostornu raspodjelu vode u smjesi s visokim udjelom etanola. Za jasnije razgraničenje između statistički očekivanih fluktuacija i onih uzrokovanih fizičkim interakcijama bila bi potrebna dodatna analiza.

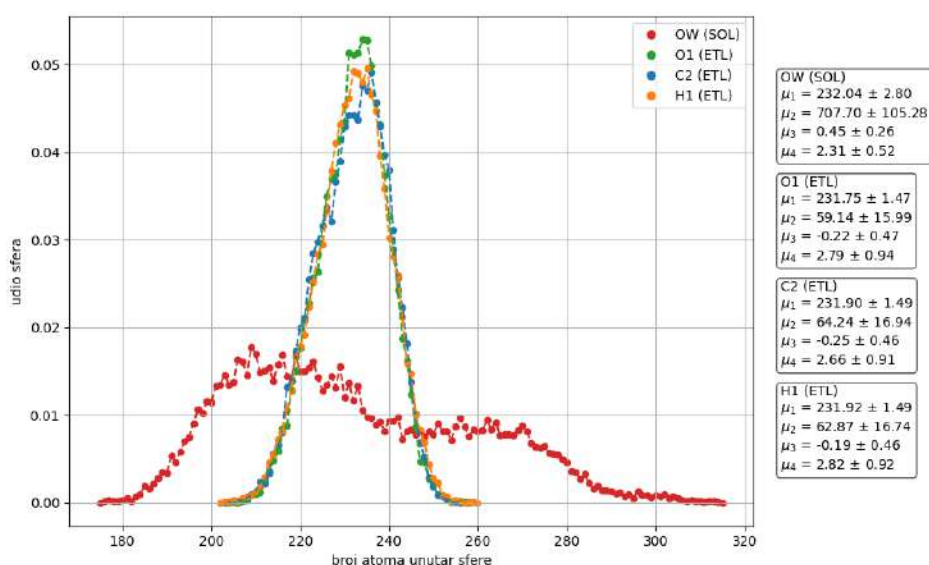


Slika 19: Relativna devijacija broja atoma po sferi za tri različita udjela molekula etanola u mješavini s vodom u slučaju sfera radijusa $R = 1$ nm. Generirano je 10000 sfera.

Na kraju su izdvojeni primjeri nekih raspodjela koje su se istaknule svojim statističkim mjerama.

Na slici 20 prikazana je raspodjela atoma u mješavini etanola i vode pri omjeru 50:50 i radijusu od 1,9, nm, za koji koeficijent asimetrije kisika OW postiže lokalni maksimum. Omjer volumena jedne sfere i cijele kutije iznosi približno 0,23%. Očekivane vrijednosti raspodjela poklapaju se s brojem atoma koji bi sfere obuhvatile u slučaju jednolike raspodjele. Varijanca za kisik OW znatno je veća od ostalih varijanci, a OW pokazuje izraženiju pozitivnu asimetriju, dok je koeficijent asimetrije za C2, H1 i O1 blago negativan. Sve četiri raspodjele imaju koeficijent zaobljenosti manji od 3, pri čemu se OW ponovno izdvaja kao raspodjela s najvećim odstupanjem od normalne.

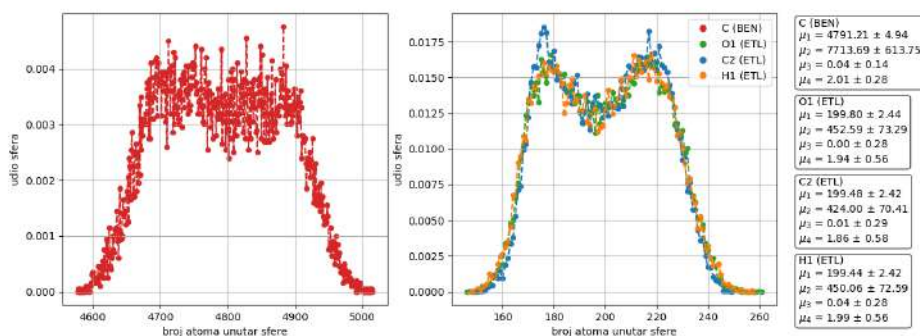
U raspodjeli za kisik OW ističu se dva područja broja atoma s većim udjelom sfera, što se može protumačiti putem dva moguća načina organizacije molekula vode. Naime, voda može stvarati vodikove veze s molekulama etanola, ali i s drugim molekulama vode. Uzimajući u obzir omjer molekula u ovoj mješavini, može se pretpostaviti da se lijevi lokalni maksimum i područje s povećanim udjelom sfera odnosi na molekule vode koje su ostvarile vodikove veze s molekulama etanola. Desno područje raspodjele u kojem su također zabilježeni povišeni udjeli sfera može se povezati s lokalnim povećanjem koncentracije molekula vode koje međusobno ostvaruju vodikove veze. Iako se takva organizacija javlja rjeđe od onih gdje su prisutne i molekule etanola, njihov doprinos raspodjeli ukazuje na određenu tendenciju lokalnog grupiranja molekula vode unutar smjese.



Slika 20: Raspodjela atoma mješavine 1000 molekula etanola i 1000 molekula vode u slučaju generiranja 20000 sfera radijusa $R = 1,9$ nm.

Slika 21 prikazuje raspodjelu benzenovih ugljika C (lijevo) te raspodjelu atoma C2, H1 i O1 iz molekule etanola (desno) za omjer molekula etanola od 20 %. Volumen korištenih sfera približno je dva puta manji od volumena cijele kocke. Očekivane vrijednosti za sve raspodjele dobro se slažu s brojem čestica u slučaju konstantne gustoće. Koeficijenti asimetrije zanemarivo su iznad nule, dok su koeficijenti zaobljenosti izraženo manji od 3. Među atomima etanola, varijanca i pripadajuća greška najmanji su za C2.

Velika spljoštenost raspodjele atoma C mogla bi se objasniti raspodjelom etanolnih molekula koje tvore lančaste klastere ([9]) i time narušavaju homogenost rasporeda benzenovih prstena. Za atome koji pripadaju molekulama etanola uočavaju se dva područja visokih udjela sfera, između kojih postoji lokalni minimum. Oni također imaju plosnatiju raspodjelu. Mogući razlog tomu jest klasteriranje etanola. Kako molekule etanola prevladavaju u sustavu i nemaju značajnije interakcije s benzenom, njihovi lančasti klasteri protežu se kroz sustav te sfere volumena dvostruko manjeg od kutije često obuhvaćaju približno pola jednog takvog klastera.



Slika 21: Raspodjela benzenskih ugljikovih atoma C (lijevi graf) te atoma C2, O1 i H1 (desni graf) prema broju atoma unutar sfera za mješavinu etanola i benzena. Pripadne statističke mjere prikazane su u kućicama desno od grafova. Omjer broja molekula iznosi 20:80, a generirane sfere imaju radijus 3,2 nm.

6 Zaključak

U ovom radu analizirale su se lokalna gustoća i njezine fluktuacije za fizičke sustave na više prostornih razina. Putem raspodjele sfera prema broju obuhvaćenih atoma ispitivala se prostorna raspodjela atoma u sustavu. Brojanje atoma unutar pojedine sfere predstavljalo je mjerenje lokalne gustoće na skali definiranoj radijusom sfere, dok je ponavljanje tog postupka za veći broj sfera istog radijusa mjerilo fluktuacije gustoće na toj skali. Analiza je provedena za LJ sustav tetraklormetana, mješavinu etanola i vode te mješavinu etanola i benzena.

Gustoća čestica sustava analizirana je na temelju podataka o položajima atoma dobivenih metodama molekularne dinamike, i to za jedno mikroskopsko stanje sustava u ravnoteži. Ponavljanjem simulacije pri istim termodinamičkim parametrima dobila bi se dodatna mikrostanja koja pripadaju istom makroskopskom ravnotežnom stanju, što bi omogućilo statistički reprezentativniju analizu heterogenosti sustava.

U prvom dijelu obrade podataka naglasak je bio na odabiru prikladnih načina prikazivanja i uspoređivanja raspodjela te na važnosti korištenja dovoljno velikog broja sfera kako bi postigao pouzdan opis sustava. Drugi dio obrade uključivao je analizu lokalne gustoće preko statističkih svojstava dobivenih raspodjela.

Raspodjela broja atoma u nasumično postavljanim sferama ovisi o odabranom radijusu sfere, odnosno o veličini prostorne jedinice za koju se računaju lokalne gustoće. Razumijevanje prostorne skale na kojoj fluktuacije gustoće postaju značajne ključno je za ispravnu interpretaciju strukture sustava. Izražene fluktuacije na manjim skalama mogu upućivati na lokalnu heterogenost, ali i odražavati statističke varijacije. Kako se skala povećava, statistički šum se smanjuje, pa prisutnost značajnih fluktuacija na većim razinama ukazuje na makroskopsku heterogenost u rasporedu čestica.

Ako je sustav na promatranoj skali homogen, raspodjela broja atoma imat će dobro definiranu srednju vrijednost i malu varijancu. Fluktuacije gustoće za tu su skalu zanemarive, tj. homogenost cijelog sustava moguće je uočiti već i na toj razini. Veća odstupanja od Poissonove ili Gaussove funkcije upućuju na lokalnu heterogenost.

Rezultati za mješavine pokazali su kako omjer broja molekula etanola i vode, odnosno etanola i benzena, može značajno utjecati na međumolekularne interakcije, a posljedično i na prostornu raspodjelu i organizaciju molekula. Heterogenost u promatranim mješavinama dobro je poznata te se kvantitativno istražuje i opisuje veličinama poput Kirkwood–Buffovih integrala i strukturnog faktora [10]. Ova analiza pokazala je da se i jednostavnim konceptima poput lokalne gustoće i njezinih fluktuacija može steći vrijedan uvid u prostornu organizaciju sustava.

7 Literatura

- [1] Mirko Divković: *Latinsko-hrvatski rječnik*, Dunja, Bjelovar, 2006.
- [2] *Hrvatska enciklopedija*, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2013. – 2025., mrežno izdanje
URL: <https://www.enciklopedija.hr/clanak/fluktuacija> (14. 8. 2025.),
<https://enciklopedija.hr/clanak/poisson-simeon-denis> (14. 9. 2025.)
- [3] A. Bilušić: skripta iz kolegija *Termodinamika*, Prirodoslovno-matematički fakultet u Splitu, 2024.
- [4] L. Zoranić: skripta iz kolegija *Statistička fizika*, Prirodoslovno-matematički fakultet u Splitu, 2024.
- [5] R. Brown: *A Brief Account of Microscopical Observations made in the Months of June, July, and August, 1827, on the Particles contained in the Pollen of Plants; and on the General Existence of Active Molecules in Organic and Inorganic Bodies*, Philosophical Magazine, **4** (21), str. 161–173, 1828. DOI: <https://doi.org/10.1080/14786442808674769>
- [6] Denis Sunko: *Statistička fizika i termodinamika*, Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2003.
- [7] Nikola Sarapa: *Teorija vjerojatnosti – udžbenik*, Školska knjiga, Zagreb, 2002.
- [8] G. Wiecek, D. Niedzialek: *Molecular Dynamics*, eLS, John Wiley & Sons, Ltd, 2025.
DOI: <https://doi.org/10.1002%2F9780470015902.a0003048.pub>
- [9] M. Požar, J.-B. Segulier, J. Guerche, R. Mazighi, L. Zoranić, M. Mijaković, B. Kežić-Lovrinčević, F. Sokolić, A. Perera, *Simple and complex disorder in binary mixtures with benzene as a common solvent*, Phys. Chem. Chem. Phys., **17** (15), 9885–9898 (2015).
DOI: <https://doi.org/10.1039/C4CP05970K>
- [10] T. Primorac, M. Požar, F. Sokolić, L. Zoranić, *The influence of binary mixtures' structuring on the calculation of Kirkwood-Buff integrals: A molecular dynamics study*, Journal of Molecular Liquids, **324**, 2021.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114773>

A Glavni dijelovi koda u Pythonu

```

1 def histogram_pbc(file_path, target_molecule, target_atom, radius, num_of_spheres):
2     with open(file_path, "r") as f:
3         lines = f.readlines()
4         cell_size=float(lines[-1].strip()[0:7])
5         data_lines = lines[2:-1]
6
7         x, y, z = [], [], []
8         for line in data_lines:
9             molecule = line[5:10].strip()
10            atom = line[10:15].strip()
11            if (target_molecule == "All" or molecule == target_molecule)
12            and (target_atom == "All" or atom in target_atom):
13                x.append(float(line[20:28]))
14                y.append(float(line[28:36]))
15                z.append(float(line[36:44]))
16        atoms = np.array([x, y, z]).T
17
18        centers = np.random.uniform(0, cell_size, size=(num_of_spheres,3))
19
20        diff = atoms[:, None, :] - centers[None, :, :]
21        diff -= cell_size * np.round(diff / cell_size)
22        dist2 = np.sum(diff**2, axis=2)
23
24        counts = np.sum(dist2 <= radius**2, axis=0)
25
26        min_atoms = max(counts.min()-1,0)
27        max_atoms = counts.max()+1
28        nums = list(range(min_atoms,max_atoms+1))
29        hist = np.zeros(len(nums), dtype=int)
30        for c in counts:
31            hist[c - min_atoms] += 1
32        fraction_of_spheres = hist / num_of_spheres
33
34        return nums, fraction_of_spheres

```

Slika 22: Funkcija *histogram* korištena za računanje raspodjele atoma.

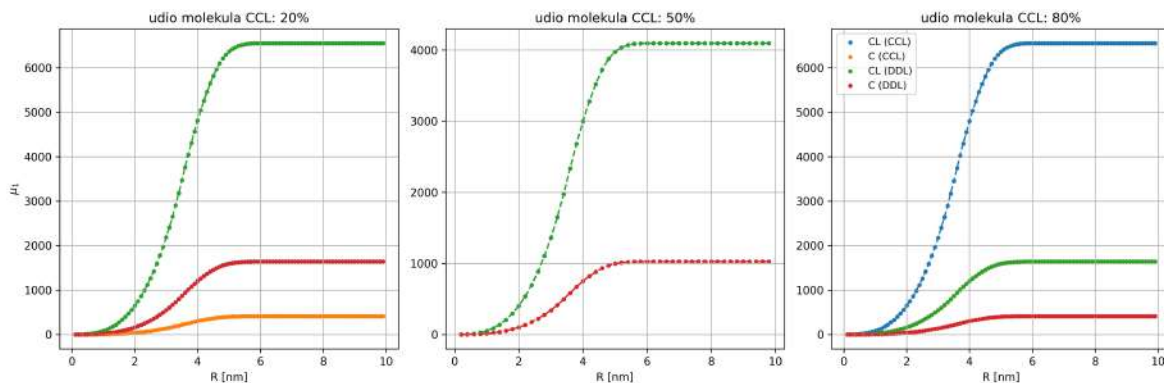
```

37 def histogram_plot(ax, file_path, target_molecule, target_atom, radius, num_of_spheres,
38     nums, fraction_of_spheres = histogram_pbc(file_path, target_molecule, target_atom, r
39     ax.bar(nums, fraction_of_spheres, label=label if label else str(target_atom), alpha
40     ax.set_xlabel("broj atoma unutar sfere")
41     ax.set_ylabel("udio sfera")
42     ax.legend()
43     ax.grid(True)
44
45 def moments(x, y):
46     y = y / np.sum(y)
47     n = 1 / np.sum(y**2)
48     mu = np.sum(x * y)
49     var = np.sum((x - mu)**2 * y)
50     sigma = np.sqrt(var)
51     if sigma == 0 or np.isnan(sigma):
52         m3 = np.nan
53         m4 = np.nan
54         m3_err = np.nan
55         m4_err = np.nan
56         print("sigma je 0 ili NaN, koeficijent m3 i m4 nisu definirani")
57     else:
58         m3 = np.sum((x - mu)**3 * y) / sigma**3
59         m4 = np.sum((x - mu)**4 * y) / sigma**4
60         m3_err = np.sqrt(6 / n)
61         m4_err = np.sqrt(24 / n)
62     mu_err = sigma / np.sqrt(n)
63     var_err = var * np.sqrt(2 / n)
64
65     return mu, mu_err, var, var_err, m3, m3_err, m4, m4_err

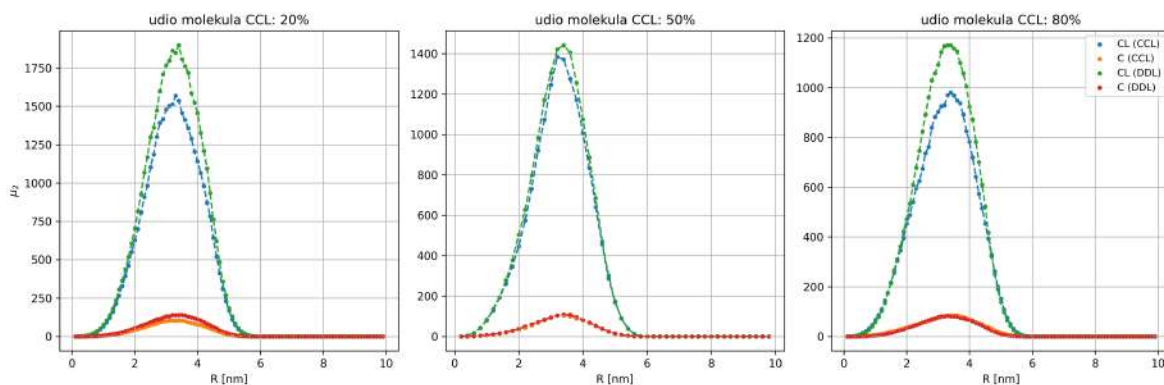
```

Slika 23: Funkcija `histogram_plot` za prikaz raspodjele broja atoma po sferi u obliku histograma i funkcija `moments` za računanje statističkih mjera.

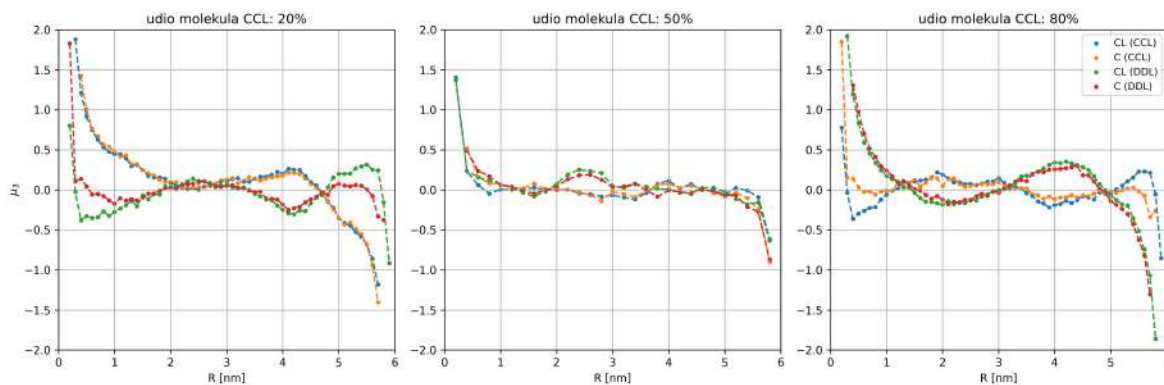
B Dodatne vizualizacije rezultata



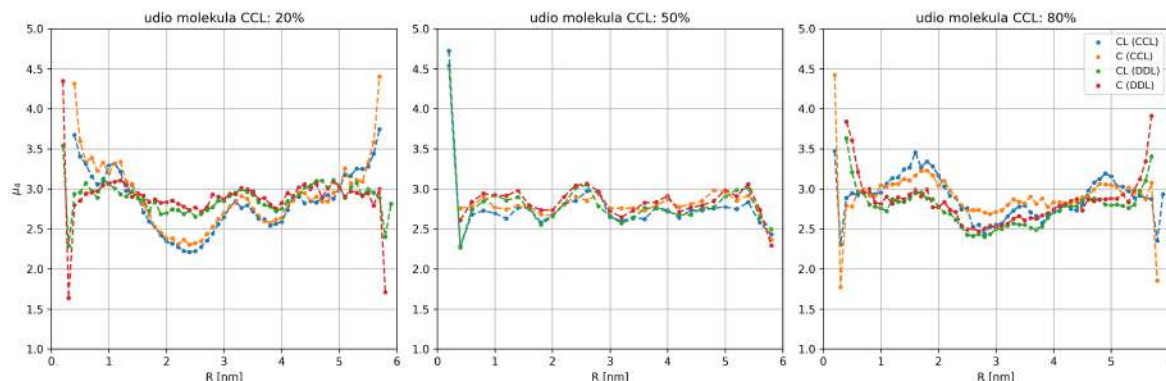
Slika 24: Ovisnost očekivane vrijednosti μ_1 o radijusu sfera R za različite omjere molekula tetraklormetana iz CCL i DDL skupine.



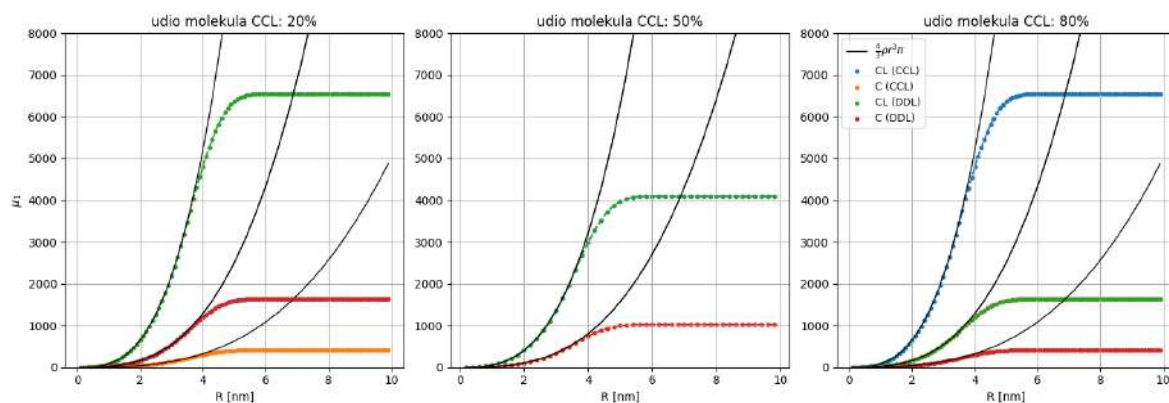
Slika 25: Ovisnost varijance μ_2 o radijusu sfera R za različite omjere molekula tetraklormetana iz CCL i DDL skupine.



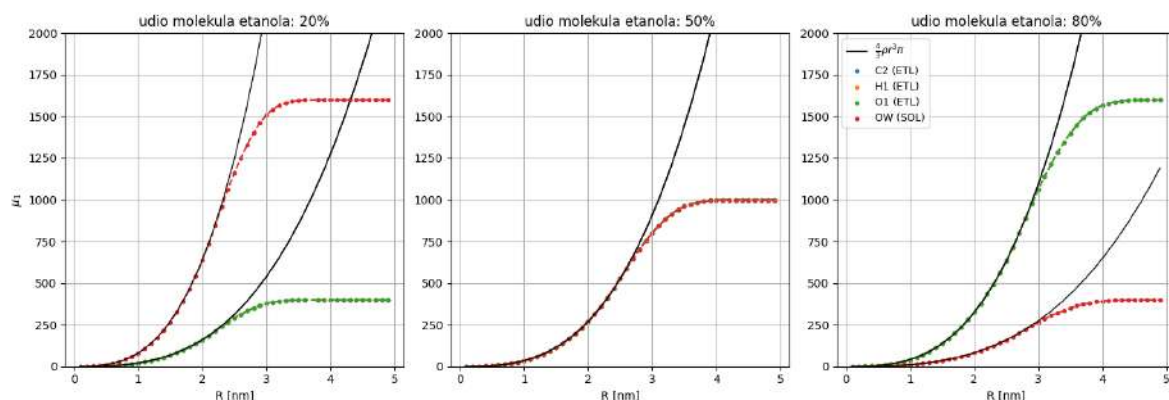
Slika 26: Ovisnost koeficijenta asimetrije μ_3 o radijusu sfera R za različite omjere molekula tetraklormetana iz CCL i DDL skupine.



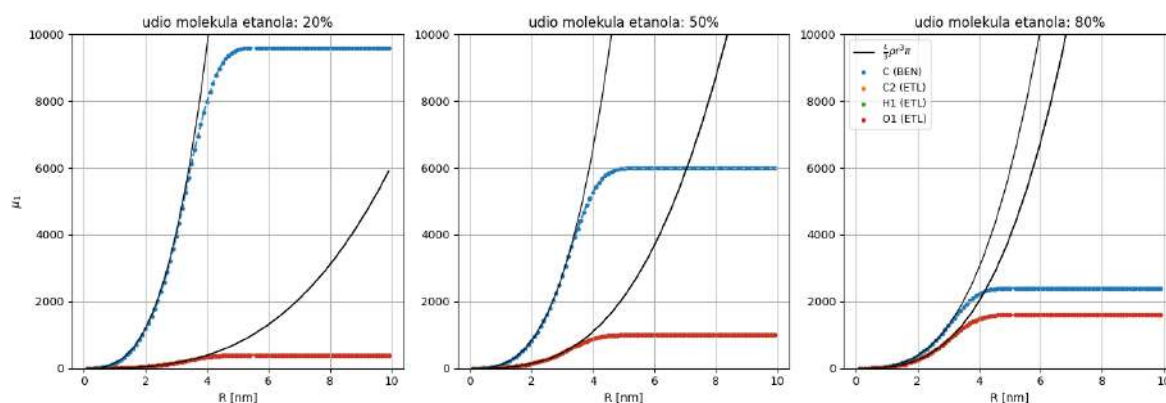
Slika 27: Ovisnost koeficijenta zaobljenosti μ_4 o radijusu sfera R za različite omjere molekula tetraklormetana iz CCL i DDL skupine.



Slika 28: Usporedba krivulje koja opisuje ovisnost broja obuhvaćenih čestica o radijusu sfere R za jednoliko raspoređene čestice (crna linija) i empirijski dobivenih krivulja za očekivanu vrijednost μ_1 u LJ sustavu. Prikazana su sva tri omjera broja molekula iz CCL i DDL skupine.



Slika 29: Usporedba krivulje koja opisuje ovisnost broja obuhvaćenih čestica o radijusu sfere R za jednoliko raspoređene čestice (crna linija) i empirijski dobivenih krivulja za očekivanu vrijednost μ_1 u mješavini etanola i vode. Prikazani su svi promatrani slučajevi omjera broja raznovrsnih molekula.



Slika 30: Usporedba krivulje koja opisuje ovisnost broja obuhvaćenih čestica o radijusu sfere R za jednoliko raspoređene čestice (crna linija) i empirijski dobivenih krivulja za očekivanu vrijednost μ_1 u mješavini etanola i benzena. Prikazani su svi promatrani slučajevi omjera broja raznovrsnih molekula.