

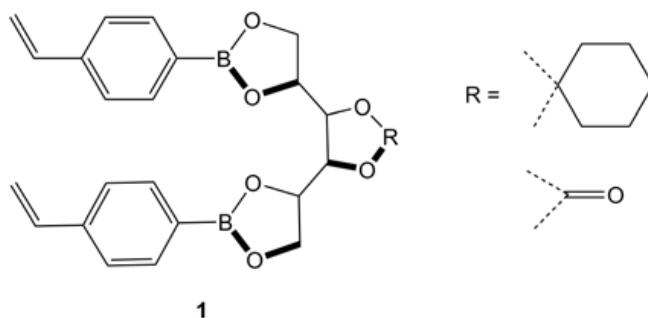


ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ MONTE CARLO ΕΠΙΜΕΡΙΣΜΟΥ ΑΤΑΚΤΙΚΟΥ ΠΟΛΥΣΤΥΡΕΝΙΟΥ ΜΕ ΕΠΙΒΟΛΗ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ



ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ ΦΟΙΤΗΤΗ: Γαβριηλίδης Ανδρέας

Α.Μ ΦΟΙΤΗΤΗ: 05108604

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: Καθηγητής Θεόδωρος Ν. Θεοδώρου

Αθήνα, Μάρτιος 2014

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στην Ομάδα Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Είναι το υπέροχο τέλος σε ένα θαυμάσιο ταξίδι γεμάτο γνώση και εμπειρίες στη Σχολή αυτή και συνάμα η αρχή για κάτι ακόμη μεγαλύτερο. Μέσα από την εργασία αυτή κέρδισα πολύ σημαντικές εμπειρίες και μια πρώτη γεύση από το κομμάτι της έρευνας κάτι το οποίο ελπίζω στο μέλλον να μπορέσω να στηρίξω και να δικαιώσω τους ανθρώπους τους οποίους με καθοδήγησαν σε όλη την εργασία, και οι οποίοι μου εμπιστεύτηκαν το πολύ ενδιαφέρον αυτό θέμα. Με την ευκαιρία αυτή θέλω να ευχαριστήσω μέσα από την καρδιά μου:

Τον Καθηγητή Δώρο Ν. Θεοδώρου, ο οποίος με στήριξε σε όλη τη διάρκεια της διπλωματικής αυτής εργασίας και οι συμβουλές του που σε όλα τα στάδια της εργασίας ήταν καθοριστικές για να φτάσει στην τελική της μορφή. Είναι πραγματικά τιμή για μένα που μου εμπιστεύτηκε ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα και ελπίζω οι μελλοντικές μου πράξεις να δικαιώσουν την επιλογή του αυτή. Πέρα όμως από τα στενά πλαίσια της εργασίας αυτής στο πρόσωπο του κ. Θεοδώρου βρήκα ένα πρότυπο. Με τις γνώσεις που μου μετέφερε και μέσα από τα μαθήματα που δίδαξε στη Σχολή και μέσω της εργασίας, μου έδωσε σημαντικά εφόδια για τη ζωή μετά τις προπτυχιακές σπουδές και το πάθος να συνεχίσω στον τομέα της έρευνας. Η συνεργασία μας ήταν πραγματικά προνόμιο.

Μεγάλη τιμή είχα επίσης να συνεργαστώ στενά με τον υποψήφιο διδάκτορα Γιώργο Βογιατζή, έναν ικανότατο ερευνητή με απίστευτες γνώσεις. Οι πολώρες συζητήσεις μας καθώς και η καίρια πάντα παρέμβαση του στα προβλήματα τόσο στο γράψιμο του κώδικα όσο και στα μετέπειτα αποτελέσματα που εξάχθηκαν ήταν καταλύτης για την ολοκλήρωση της εργασίας αυτής. Είναι ένας άνθρωπος που θεωρώ ότι είναι παθιασμένος με την έρευνα και προνόμιο να συνεργαστείς μαζί του. Τον ευχαριστώ θερμά και είμαι ευγνώμων για ότι μου παρείχε. Τον ευχαριστώ και για την παροχή και επεξήγηση του κώδικα που τροποποιήθηκε.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους φίλους και αγαπημένα πρόσωπα που βρίσκονται στη ζωή μου και διαμόρφωσαν ένα μεγάλο κομμάτι του χαρακτήρα μου και περάσαμε τόσες όμορφες στιγμές. Δεν θα μπορούσα όμως να παραλείψω τους πολυαγαπημένους μου γονείς, καθώς χωρίς την στήριξή τους σε όλους τους τομείς τίποτα δεν θα μπορούσε να είναι εφικτό. Ελπίζω αυτή η εργασία να καταφέρει να εμπνεύσει κάποιον να ασχοληθεί με το κομμάτι της Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών καθώς υπάρχουν πολλά που μπορεί κάποιος να αποκομίσει με την ενασχόληση του.

Περίληψη

Τα χειρόμορφα πολυμερή προσελκύουν το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών λόγω των μοναδικών τους ιδιοτήτων. Η πρόκληση παραμένει στη σύνθεση πολυμερών τα οποία μιμούνται φυσικά πολυμερή όσον αφορά την καταλυτική δραστηριότητα τους ή την ικανότητα μοριακής αναγνώρισης, όπως συμβαίνει στις πρωτεΐνες και τα ένζυμα. Ένα τέτοιο εμπορικό πολυμερές, το πολυστυρένιο του οποίου η αλλαγή στη χειρομορφία μπορεί να οδηγήσει σε πολυστυρένιο για χρήσεις σε πιο εξειδικευμένους τομείς όπως για παράδειγμα η χρήση του σαν στατική φάση σε στήλες HPLC. Η χημική διεργασία κατά την οποία σε ένα μόριο το οποίο έχει περισσότερα από ένα χειρόμορφα κέντρα, γίνεται αλλαγή της χειρομορφίας ονομάζεται επιμερισμός και αυτή η διεργασία έχει προσομοιωθεί στην παρούσα διπλωματική εργασία. Αναπτύχθηκε αλγόριθμος Monte Carlo, ο οποίος στηρίζεται στην κίνηση αλλαγής της χειρομορφίας (ταυτότητας) μίας δυάδας μονομερών στυρενίου. Η αποδοχή της κίνησης αποφασίζεται μέσω ενός τροποποιημένου κριτηρίου Metropolis το οποίο λαμβάνει υπ' όψιν του τη διαφορά χημικού δυναμικού ανάμεσα σε δυάδες τύπου «μέσο» και «ρακέμο». Το αδροποιημένο δυναμικό του πολυστυρενίου που έχει χρησιμοποιηθεί για προσομοιώσεις πολυστυρενίου στο παρελθόν, ευνοεί την εμφάνιση «ρακέμο» δυάδων. Έτσι, αποφασίστηκε η επιβολή μιας διαφοράς χημικού δυναμικού το οποίο ευνοεί τις μέσο δυάδες και μετά από δοκιμή και σφάλμα, βρέθηκε μία ικανοποιητική τιμή η οποία οδηγούσε σε εξισορρόπηση των στατιστικών μεγεθών των κατανομών δυάδων και τριάδων. Τέλος, με μελέτη της πειραματικής βιβλιογραφίας του επιμερισμού έγινε σύγκριση της υπολογισμένης από εμάς επιβολής χημικού δυναμικού με το υπολογισμένο χημικό δυναμικό για αλλαγή της χειρομορφίας.

Abstract

Chiral polymers attract the interest of many researchers due to their unique properties. The challenge remains in the synthesis of polymers which mimic natural polymers concerning their catalytic activity or their molecular recognition property, such as proteins or enzymes. One such commercially used polymer is polystyrene, in which the change in its chirality can lead in its use for more specialized areas such as its use as a static phase in HPLC columns. The chemical process in which a molecule which has more than one chiral centers changes its chirality is called epimerism and it is this process which will be simulated in this thesis. By developing a suitable Monte Carlo algorithm based on the chirality (identity) exchange move of a dyad of polystyrene monomers. The move can be accepted or rejected through a modified Metropolis criterion, which considers the chemical potential difference between the “meso” and “racemo” dyads. The coarse grained potential of polystyrene which was used for past polystyrene simulations favored the development of “raceme” dyads. It was then decided to apply a suitable chemical potential difference to favor the meso dyads and after trying a number of chemical potential differences we found a satisfying difference which balanced the dyads and triads. In the final stage we compared the chemical potential difference derived from the simulation with experimental data on the chemical potential of epimerization.

Πίνακας Περιεχομένων

Περίληψη	4
Πίνακας Περιεχομένων	5
Πίνακας Σχημάτων	6
Πίνακας Πινάκων	7
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή	11
Κεφάλαιο 2: Μεθοδολογία	17
2.1 Θεωρητικά μοντέλα περιγραφής στερεοχημείας	17
2.2 Το δυναμικό του πολυστυρενίου	26
2.3 Κινήσεις Monte Carlo	28
2.4 Απλές κινήσεις Monte Carlo	34
2.5 Σύνθετες κινήσεις Monte Carlo	36
2.6 Ο αλγόριθμος αλλαγής ταυτότητας idexch	42
2.7 Το κριτήριο Metropolis για την κίνηση αλλαγής ταυτότητας (idexch)	44
Κεφάλαιο 3: Αποτελέσματα	47
3.1 Γενικά χαρακτηριστικά προσομοίωσης	47
3.2 Αλλαγή ταυτότητας χωρίς την επιβολή χημικού δυναμικού	50
3.3 Επιλογή κατάλληλου χημικού δυναμικού και επιβολή αυτού για βελτιστοποίηση της κίνησης αλλαγής ταυτότητας και διατήρηση της στερεοχημείας της αρχικής απεικόνισης	57
3.4 Εξαγωγή διαφοράς χημικού δυναμικού $\Delta\mu$ από το κριτήριο Metropolis και σύγκριση με πειραματικά δεδομένα	84
3.5 Στατιστική αξιολόγηση των διάφορων περιπτώσεων επιβολής διαφοράς δυναμικού	86
Κεφάλαιο 4: Συμπεράσματα	91
Βιβλιογραφία	93

Πίνακας Σχημάτων

Σχήμα 1.1. Μέσο και ρακέμο δυνάδες πολυστυρενίου	11
Σχήμα 1.2 Πολυμερισμός στυρενίου μέσω μηχανισμού ελευθέρων ριζών	13
Σχήμα 1.3 Δεδομένα και αποτελέσματα μιας τυπικής μοριακής προσομοίωσης.....	14
Σχήμα 2.1 Στατιστικό συμπολυμερές	18
Σχήμα 2.2 Μηχανισμός Coleman-Fox.....	21
Σχήμα 2.3 Διάγραμμα ροής του αλγόριθμου Metropolis MC	32
Σχήμα 2.4 Ερπυσμός πολυμερικής αλυσίδας	35
Σχήμα 2.5 Περιστροφή άκρου πολυμερικής αλυσίδας.....	35
Σχήμα 2.6 Περιστροφή εσωτερικού ατόμου αλυσίδας.....	36
Σχήμα 2.7 Το γεωμετρικό πρόβλημα της (τριμερούς) γεφύρωσης.....	37
Σχήμα 2.8 Συντονισμένη περιστροφή.....	38
Σχήμα 2.9 Διπλή γεφύρωση.....	40
Σχήμα 2.10 Σχηματική αναπαράσταση τρόπου για να “ευνοηθούν” οι μέσο δυνάδες	45
Σχήμα 3.1 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για τις δυνάδες χωρίς την επιβολή χημικού δυναμικού.....	53
Σχήμα 3.2 Κατανομή μέσο δυνάδων στην εξέλιξη της προσομοίωσης	54
Σχήμα 3.3 Κατανομή ρακέμο δυνάδων στην εξέλιξη της προσομοίωσης	54
Σχήμα 3.4 Κατανομές τριάδων στη διάρκεια της προσομοίωσης	55
Σχήμα 3.5 Κατανομές τετράδων στη διάρκεια της προσομοίωσης	55
Σχήμα 3.6 Ποσοστά δυνάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	62
Σχήμα 3.7 Κατανομές τριάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	63
Σχήμα 3.8 Κατανομές τετράδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	63
Σχήμα 3.9 Κατανομή δυνάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +5.5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	64
Σχήμα 3.10 Κατανομές τριάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +5.5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	66
Σχήμα 3.11 Κατανομές τετράδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +5.5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	66
Σχήμα 3.12 Ποσοστά δυνάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.2 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	69
Σχήμα 3.13 Ποσοστά τριάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.2 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	69
Σχήμα 3.14 Ποσοστά τετράδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.2 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	70
Σχήμα 3.15 Ποσοστά δυνάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	72

Σχήμα 3. 16 Ποσοστά τριάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	73
Σχήμα 3.17 Ποσοστά τετράδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	73
Σχήμα 3.18 Ποσοστά δυάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.9 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	75
Σχήμα 3.19 Ποσοστά τριάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.9 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	76
Σχήμα 3.20 Ποσοστά τετράδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.9 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	76
Σχήμα 3.21 Ποσοστά δυάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.8 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	78
Σχήμα 3.22 Ποσοστά τριάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.8 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	79
Σχήμα 3.23 Ποσοστά τετράδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.8 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	79
Σχήμα 3.24 Ποσοστά δυάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.7 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	81
Σχήμα 3.25 Ποσοστά τριάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.7 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	82
Σχήμα 3.26 Ποσοστά τετράδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.7 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	84
Σχήμα 3.27 Διαφορά χημικού δυναμικού που πρέπει να επιβληθεί για εξισορόπηση των δυάδων και τριάδων.....	85

Πίνακας Πινάκων

Πίνακας 2.1 Πρωτεύουσες αλληλουχίες δυαδικού συμπολυμερούς	18
Πίνακας 2.2 Νόμοι διατήρησης πιθανοτήτων αλληλουχιών	19
Πίνακας 2.3 Πιθανότητες Bernoulli για ιδανικό πολυμερισμό	20
Πίνακας 2.4 Σχέσεις Markov 1ης τάξης	24
Πίνακας 2.5 Σχέσεις που διέπουν τις διεργασίες Markov 2ης τάξης	25
Πίνακας 2.6 Παράμετροι IBI δυναμικού ισοδύναμων δεσμών	27
Πίνακας 2.7 Παράμετροι IBI δυναμικού ισοδύναμων γωνιών.....	27
Πίνακας 3.1 Σενάρια με ποσοστά κινήσεων.....	47
Πίνακας 3.2 Αποτελέσματα για $5 \cdot 10^6$ βήματα των τριών σεναρίων.....	48
Πίνακας 3.3 Αποτελέσματα δυάδων χωρίς την επιβολή χημικού δυναμικού	51
Πίνακας 3.4 Αποτελέσματα τριάδων χωρίς την επιβολή χημικού δυναμικού	52
Πίνακας 3.5 Αποτελέσματα τετράδων χωρίς την επιβολή χημικού δυναμικού	53
Πίνακας 3.6 Στατιστικός έλεγχος για $\mu_r - \mu_m = 0 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ μετά από $1 \cdot 10^8$ βήματα προσομοίωσης.....	56

Πίνακας 3.7 Αποτελέσματα δυνάδων, τριάδων και τετράδων για $\mu_r - \mu_m = +1000 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ μετά από $5 \cdot 10^6$ βήματα προσομοίωσης.....	58
Πίνακας 3.8 Αποτελέσματα δυνάδων, τριάδων και τετράδων για $\mu_r - \mu_m = -1000 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ μετά από $5 \cdot 10^6$ βήματα προσομοίωσης.....	58
Πίνακας 3.9 Αποτελέσματα κατανομών για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +10 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ μετά από $5 \cdot 10^6$ βήματα προσομοίωσης.....	59
Πίνακας 3.10 Αποτελέσματα δυνάδων, τριάδων και τετράδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +1 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ μετά από $5 \cdot 10^6$ βήματα προσομοίωσης.....	60
Πίνακας 3.11 Αποτελέσματα δυνάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	61
Πίνακας 3.12 Αποτελέσματα τριάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	61
Πίνακας 3.13 Αποτελέσματα τετράδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	62
Πίνακας 3.14 Αποτελέσματα δυνάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +5.5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	64
Πίνακας 3.15 Αποτελέσματα τριάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +5.5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	64
Πίνακας 3.16 Αποτελέσματα τετράδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +5.5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	65
Πίνακας 3.17 Αποτελέσματα δυνάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.2 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	67
Πίνακας 3.18 Αποτελέσματα τριάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.2 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	67
Πίνακας 3.19 Αποτελέσματα τετράδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.2 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	68
Πίνακας 3.20 Αποτελέσματα δυνάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	71
Πίνακας 3.21 Αποτελέσματα τριάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	71
Πίνακας 3.22 Αποτελέσματα τετράδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	72
Πίνακας 3.23 Αποτελέσματα δυνάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.9 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	74
Πίνακας 3.24 Αποτελέσματα τριάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.9 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	74
Πίνακας 3.25 Αποτελέσματα τετράδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.9 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	75

Πίνακας 3.26 Αποτελέσματα δυνάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.8 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	77
Πίνακας 3.27 Αποτελέσματα τριάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.8 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	77
Πίνακας 3.28 Αποτελέσματα τετράδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.8 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	78
Πίνακας 3.29 Αποτελέσματα δυνάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.67 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	80
Πίνακας 3.30 Αποτελέσματα τριάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.67 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	81
Πίνακας 3.31 Αποτελέσματα τετράδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.67 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	83
Πίνακας 3.32 Πιθανότητες δυνάδων, τριάδων και τετράδων για όλες τις επιβολές χημικού δυναμικού	88
Πίνακας 3.33 Μεγέθη στατιστικής αξιολόγησης.....	89

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

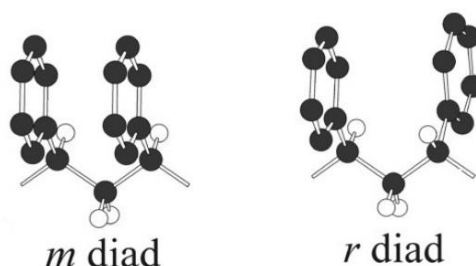
Γενικά στοιχεία [1]

Πολυμερή: ο όρος εισάγεται το 1827 από τον Jöns Jakob Berzelius ως σύνθετη λέξη από τις ελληνικές λέξεις πολύ και μέρος για να δηλωθούν ουσίες μεγάλου μοριακού βάρους που σχηματίζονται από τον πολυμερισμό (συνένωση) μονομερών, δηλ. μορίων με μικρό μοριακό βάρος. Τα πολυμερή αναφέρονται συχνά και ως μακρομόρια. Οι δεσμοί μεταξύ των μονομερών είναι ομοιοπολικοί. Τα μακρομόρια εμφανίζονται άλλοτε με τη μορφή πολύ μακριών αλυσίδων, άλλοτε σαν φύλλα και άλλοτε σαν περίπλοκο τρισδιάστατο δίκτυο.

Το πολυστυρένιο ανακαλύφθηκε το 1839 από τον Eduard Simon, ένα αποθηκάριο στο Βερολίνο. Από το στόμαξ, τη ρητίνη του δέντρου *Liquidambar orientalis*, απόσταξε μια λιπαρή ουσία, ένα μονομερές το οποίο ονόμασε στυρόλιο. Μερικές μέρες αργότερα ο Simon ανακάλυψε ότι το στυρόλιο είχε συμπυκνωθεί, κατά πάσα πιθανότητα από οξείδωση, σε μια γέλη που ονόμασε οξείδιο του στυρολίου (“Styrol oxyd”). Το 1845 ο Άγγλος χημικός John Blyth και ο Γερμανός χημικός August Wilhelm von Hofmann έδειξαν ότι ο ίδιος μετασχηματισμός του στυρολίου λάμβανε χώρα απουσία του οξυγόνου. Ονόμασαν την ουσία τους μεταστυρόλιο. Μετέπειτα αναλύσεις έδειξαν ότι η ουσία τους ήταν χημικά ταυτόσημη με το Styrol oxyd. Το 1866 ο Marcelin Berthelot ορθά ταυτοποίησε το σχηματισμό του μεταστυρολίου/Styrol oxyd από στυρόλιο σαν μια διεργασία πολυμερισμού. Περίπου 80 χρόνια μετά έγινε εμφανές ότι ο βρασμός του στυρολίου ξεκινάει μια αλυσιδωτή αντίδραση οι οποία παράγει μακρομόρια, ακολουθώντας τη θέση του Γερμανού χημικού Hermann Staudinger (1881-1965). Αυτό τελικά οδήγησε την ουσία να πάρει τη σημερινή της ονομασία, πολυστυρένιο.

Επιμερισμός του πολυστυρενίου [2]

Στη χημεία, τα επιμερή είναι στεροϊσομερή τα οποία διαφέρουν στην απεικόνισή τους κατά ένα ασύμμετρο στερεοχημικό κέντρο το οποίο δεν είναι το τελευταίο ασύμμετρο άτομο άνθρακα. Όλη η υπόλοιπη στερεοϊσομέρεια, αν υπάρχει, είναι η ίδια στο καθένα. Τα δύο επιμερή του πολυστυρενίου είναι οι μέσο (meso) και ρακέμο (racemo) δυάδες μονομερών στυρενίου όπως αυτές φαίνονται στο παρακάτω σχήμα 1.1.



Σχήμα 1.1. Μέσο και ρακέμο δυάδες πολυστυρενίου (Τα υδρογόνα των αρωματικών δακτυλίων έχουν παραλειφθεί για λόγους ευκρίνειας)

Επιμερισμός ονομάζεται η χημική διεργασία κατά την οποία σε ένα μόριο το οποίο έχει περισσότερα από ένα χειρόμορφα κέντρα γίνεται αλλαγή της χειρομορφίας. Με τον τρόπο αυτό, αλλάζει η χειρομορφία όλου του μορίου, δημιουργώντας έτσι το αντίστοιχο επιμερές του. Δηλαδή στην περίπτωση του πολυστυρενίου μπορεί να πραγματοποιηθεί αλλαγή μίας μέσο δυνάδας σε ρακέμο και αντίστροφα (για να επιτευχθεί η αλλαγή πρέπει ο φαινυλικός δακτύλιος να βρεθεί από τη μία πλευρά του επιπέδου που ορίζει ο σκελετός της αλυσίδας στην άλλη).

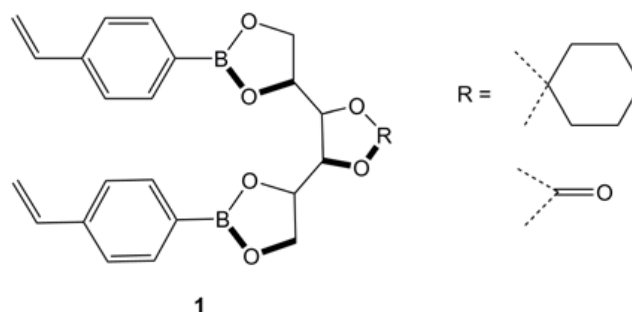
Πειραματικό ενδιαφέρον

Τα χειρόμορφα πολυμερή προσελκύουν το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών λόγω των μοναδικών τους ιδιοτήτων. Η πρόκληση παραμένει στη σύνθεση πολυμερών τα οποία μιμούνται φυσικά πολυμερή όσον αφορά την καταλυτική δραστηριότητα τους ή την ικανότητα μοριακής αναγνώρισης, όπως συμβαίνει στις πρωτεΐνες και τα ένζυμα. Οπτικά ενεργά συνθετικά πολυμερή βρίσκουν εφαρμογές σαν χειρόμορφα υποκατάστατα, χειρόμορφα κέντρα αντιδράσεων ή σαν χειρόμορφες στατικές φάσεις για στήλες υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC). Ο ευκολότερος δρόμος για να συνθέσουμε αυτά τα πολυμερή είναι να πολυμερίσουμε οπτικά ενεργά μονομερή. Μια πιο ευέλικτη, αλλά συνάμα γεμάτη προκλήσεις μέθοδος είναι ο ασύμμετρος πολυμερισμός, στον οποίο οι χειρόμορφες πληροφορίες εισάγονται κατά την διάρκεια της σύνθεσης. Οι Okamoto και συνεργάτες [3] έχουν ταξινομήσει τον ασύμμετρο πολυμερισμό σε τρεις κύριες κατηγορίες, ανάλογα με τη διαδικασία της αντίδρασης και τη δομή του πολυμερούς που λαμβάνεται.

1. Στον **πολυμερισμό ασύμμετρης σύνθεσης** ένα οπτικά ανενεργό προ-χειρόμορφο μονομερές με οπτικά ενεργή βοηθητική ομάδα πολυμερίζεται για να δώσει ένα πολυμερές με χειρόμορφη απεικόνιση της κύριας αλυσίδας. Πολυμερή που λαμβάνονται από βινυλικά μονομερή (1-υποκατάσταση ή 1,1 υποκατάσταση) είναι κρυπτοχειρόμορφα. Ακόμη και ίσο- ή συνδιοτακτικά πολυμερή με χειρόμορφα κέντρα μέσα στην κύρια αλυσίδα περιέχουν ένα επίπεδο κατοπτρισμού που οδηγεί σε C_s συμμετρία και αναστέλλει την οπτική ενεργότητα.
2. Ο **επιλεκτικά ελικοειδής πολυμερισμός** οδηγεί σε οπτικά ενεργά πολυμερή όπου η χειρομορφία προκαλείται από μια ελικοειδή απεικόνιση.
3. Οι **πολυμερισμοί εκλεκτικού εναντιομερούς** στους οποίους ένας αντίποδας ρακεμικού χειρόμορφου μονομερούς εκλεκτικά πολυμερίζεται για να δώσει ένα οπτικά ενεργό πολυμερές. Κινητική οπτική ανάλυση του μονομερούς είναι δυνατή (συγκριτικά στερεοεπιλεκτικός πολυμερισμός είναι ο πολυμερισμός όπου ένα ρακεμικό μονομερές πολυμερίζεται για να δώσει ένα μίγμα δύο πολυμερών το οποίο κατά προτίμηση αποτελείται από τον ένα αντίποδα και από το αντίθετο εναντιομερές).

Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω, όταν πολυμερίζουμε 1-υποκατεστημένα και 1,1-υποκατεστημένα μονομερή, λαμβάνουμε κρυπτοχειρόμορφα πολυμερή. Λόγω της C_s συμμετρίας, δεν ανιχνεύεται καμία οπτική ενεργότητα ακόμα και για ομοχειρόμορφα πολυμερή υψηλής καθαρότητας.

Παρόλα αυτά οπτικά ενεργά πολυμερή μπορούν να παραχθούν από βινυλικά πολυμερή. Οι Wulff και συνεργάτες [4] συνέθεσαν οπτικά ενεργά όμο- και συμπολυμερή του στυρενίου χρησιμοποιώντας πρότυπες χειρόμορφες ομάδες.



Σχήμα 1.2 Πολυμερισμός στυρενίου μέσω μηχανισμού ελευθέρων ριζών

Με τον πολυμερισμό του στυρενίου μέσω μηχανισμού ελευθέρων ριζών, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.2, χειρόμορφες δυνάδες ενσωματώνονται στο πολυμερές. Μετά την αφαίρεση των βορικών κατάλοιπων, σχηματίζονται οπτικά ενεργά oligo- ή πολυστυρένια. Οι χειρόμορφες δυνάδες στυρενίου πλαισιώνονται από ατακτικές ακολουθίες, οι οποίες μειώνουν τον βαθμό της οπτικής ενεργότητας.

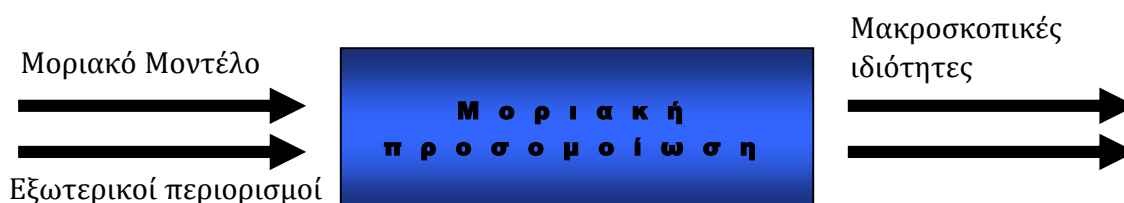
Μια σημαντική εξέλιξη είναι η καταλύτες τιτανίου που εισήγαγαν οι Okuda και συνεργάτες [5] οι οποίοι πολυμέρισαν το στυρένιο ισοτακτικά. Το ισοτακτικό πολυστυρένιο δεν περιέχει σχεδόν καθόλου στερεοχημικά σφάλματα. Οι προαναφερθέντες χειρόμορφοι καταλύτες πολυμερίζουν το στυρένιο δίνοντας ομοχειρόμορφα πολυστυρένια τα οποία δεν δείχνουν καμία οπτική ενεργότητα λόγω κρυπτοχειρομορφίας.

Υπολογιστικό ενδιαφέρον

Τα προαναφερθέντα βινυλικά πολυμερή όπως το πολυπροπυλένιο (PP), το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) και το υπό μελέτη πολυστυρένιο (PS) είναι, εκτός από τις πιο εξειδικευμένες χρήσεις τους, τα πιο κοινά ευρείας χρήσης πολυμερή. Η ανάπτυξη αποδοτικών και αξιόπιστων μοριακών προσομοιώσεων για αυτά τα πολυμερή είναι άκρως επιθυμητή, καθώς θα βοηθούσε στην κατανόηση, την πρόβλεψη και στον έλεγχο των σχέσεων μεταξύ δομής, ιδιοτήτων, επεξεργασίας και απόδοσης των υμενίων, μιγμάτων, σύνθετων και νανοσύνθετων καθώς και άλλων προϊόντων βασισμένων σε αυτά.

Οι δομικές, θερμοδυναμικές και δυναμικές ιδιότητες των πολυμερών στην υγρή φάση κατέχουν ιδιαίτερη σημασία στην επιστήμη και τεχνολογία των υλικών (κατασκευή πλαστικών, μικροηλεκτρονική, βιομηχανία τροφίμων, κλπ.), καθώς και στη μακρομοριακή βιολογία. Η ανάπτυξη μιας αξιόπιστης μεθοδολογίας για την πρόβλεψη των ιδιοτήτων των πολυμερικών τηγμάτων απαιτεί καλή κατανόηση της δομής και της δυναμικής σε ένα ευρύ φάσμα κλιμάκων χρόνου και μήκους, από το μήκος ενός

χημικού δεσμού ως το μέγεθος μιας πολυμερικής αλυσίδας. Οι τεχνικές των μοριακών προσομοιώσεων υποβοηθούμενες κι από τη ραγδαία ανάπτυξη των υπολογιστικών συστημάτων τόσο σε επίπεδο υλικού (*hardware*) όσο και λογισμικού (*software*) που έχει συντελεστεί τις τελευταίες δεκαετίες, προσφέρουν μια εναλλακτική δυνατότητα εξαγωγής των δυναμικών και θερμοδυναμικών ιδιοτήτων και των χαρακτηριστικών δομής και διαμόρφωσης από τη χημική σύσταση των αλυσίδων (Σχήμα 1.3), ενώ συνήθως αποφεύγονται πολλές από τις απαραίτητες παραδοχές και προσεγγίσεις που γίνονται στις θεωρητικές αναλύσεις.



Σχήμα 1.3: Δεδομένα και αποτελέσματα μιας τυπικής μοριακής προσομοίωσης

Υπάρχουν τρεις βασικές κατηγορίες μοριακών προσομοιώσεων: οι μέθοδοι μοριακής μηχανικής (*molecular mechanics*, *MM*), μοριακής δυναμικής (*molecular dynamics*, *MD*) και *Monte Carlo* (*MC*). Η μέθοδος της μοριακής μηχανικής στην ατομιστική προσομοίωση των πολυμερών χρησιμοποιείται συνήθως για τη δημιουργία μιας μηχανικά εξισορροπημένης αρχικής απεικόνισης του υπό μελέτη πολυμερικού συστήματος, ελαχιστοποιώντας τη συνολική δυναμική του ενέργεια ως προς όλους τους βαθμούς ελευθερίας. Οι μέθοδοι μοριακής δυναμικής βασίζονται στην επίλυση των εξισώσεων κίνησης του συστήματος και χρησιμοποιούνται κυρίως για τον υπολογισμό ιδιοτήτων μεταφοράς και συναρτήσεων χρονικής συσχέτισης. Από τη μέθοδο *Monte Carlo* εξάγονται θερμοδυναμικές ιδιότητες και δομικά χαρακτηριστικά ως στατιστικοί μέσοι όροι ενός (επαρκώς) μεγάλου αριθμού απεικονίσεων οι οποίες δειγματοληπτούν στοχαστικά το χώρο των απεικονίσεων (*configuration space*) του συστήματος με βάση την πυκνότητα πιθανότητας ισορροπίας που επιβάλλουν οι εκάστοτε μακροσκοπικοί περιορισμοί.

Μια σημαντική πρόκληση στην προσομοίωση πολυμερών αποτελεί η συνύπαρξη ενός μεγάλου εύρους από κλίμακες μήκους και χρόνου, οι οποίες καθορίζουν τη δομή και τη δυναμική σε πραγματικές εφαρμογές. Σε κατάσταση τήγματος, οι προσομοιώσεις *Monte Carlo* (*MC*) προσφέρουν την δυνατότητα να σχεδιαστούν κινήσεις οι οποίες επιτρέπουν μια αποτελεσματικότερη δειγματοληψία του χώρου απεικονίσεων από ό,τι μας προσφέρει η μοριακή δυναμική (*MD*).

Ο όρος *Monte Carlo* χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τους επιστήμονες John von Neumann, Stanislaw Ulam και Nicholas Metropolis, οι οποίοι εργάζονταν για την ανάπτυξη πυρηνικών όπλων στο Los Alamos National Laboratory τη δεκαετία του 1940 (Manhattan Project) και χαρακτηρίζει μια κατηγορία στοχαστικών αριθμητικών μεθόδων που βασίζονται στην τυχαία δειγματοληψία για την επίλυση ενός μαθηματικού προβλήματος.

Οι μέθοδοι Monte Carlo απαιτούν μια σειρά αριθμητικών και λογικών πράξεων που είναι ιδανικές για εκτέλεση σε ηλεκτρονικούς υπολογιστές, και έτσι δεν είναι καθόλου τυχαίο το γεγονός ότι η ανάπτυξή τους ακολουθεί την εξέλιξη των υπολογιστικών συστημάτων τις δεκαετίες του 1980 και 1990. Χρησιμοποιούνται ευρύτατα στα μαθηματικά για τον υπολογισμό των πολυδιάστατων ορισμένων ολοκληρωμάτων (Monte Carlo integration), στις οικονομικές επιστήμες, στην υπολογιστική φυσικοχημεία, και γενικά στην προσομοίωση συστημάτων με μεγάλο αριθμό βαθμών ελευθερίας, όπου μια ακριβής λύση δεν είναι δυνατό να προκύψει με βάση έναν ντετερμινιστικό αλγόριθμο.

Οι μοριακές προσομοιώσεις Monte Carlo αποτελούν υπολογιστικά 'πειράματα' με δεδομένα εισόδου τη μοριακή γεωμετρία, το δυναμικό αλληλεπίδρασης και τους εξωτερικούς μακροσκοπικούς περιορισμούς (πχ. N , p , T) και αποτελέσματα εξόδου τις μακροσκοπικές ιδιότητες και τη μικροσκοπική δομή του συστήματος. Συνήθως, οι ζητούμενες ιδιότητες και η δομή προκύπτουν από τη στατιστική επεξεργασία (post processing) ενός μεγάλου πλήθους ασυσχέτιστων μεταξύ τους απεικονίσεων του συστήματος, οι οποίες έχουν προκύψει από μια αρχική απεικόνιση. Πιο αναλυτικά, οι τεχνικές Monte Carlo, χρησιμοποιώντας μια γεννήτρια τυχαίων αριθμών, έχουν ως στόχο τη δημιουργία μιας διαδοχής απεικονίσεων που αποτελεί μια (ψευδο)τροχιά (trajectory) στο χώρο των απεικονίσεων του συστήματος, η οποία βέβαια δεν περιέχει δυναμική πληροφορία, αλλά ωστόσο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εξαγωγή στατικών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων.

Ειδικά σχεδιασμένοι αλγόριθμοι Monte Carlo μεταβλητής συνδεσιμότητας, που εκτελούν στοιχειώδεις κινήσεις οι οποίες δρουν είτε σε μεμονωμένες αλυσίδες είτε σε ζεύγη αλυσίδων, είναι το χρησιμότερο εργαλείο μας για να εξισορροπήσουμε τμήματα πολυμερών μεγάλου μοριακού βάρους σε όλες τις κλίμακες μήκους. Ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσουμε στην ισορροπία με αυτούς του αλγόριθμους ως συνάρτηση του μοριακού βάρους των αλυσίδων, είναι πολύ λιγότερος σε σχέση με οποιοδήποτε αλγόριθμο μοριακής δυναμικής. Το γεγονός αυτό μας επιτρέπει να προσομοιώσουμε συστήματα μεγάλου μοριακού βάρους τα οποία είναι κοντά στα εμπορικά πολυμερή και στα πολυμερή που χρησιμοποιούνται στις περισσότερες πειραματικές μελέτες. Με αυτό τον τρόπο εξοικονομούμε όχι μόνο χρόνο, καθώς για να εκτελεσθεί μια ανάλογη προσομοίωση με μοριακή δυναμική χρειάζεται κατά τάξεις μεγέθους περισσότερος υπολογιστικός χρόνος αλλά και γλιτώνουμε το κόστος πολύ μεγαλύτερων υπολογιστικών συστημάτων που επακόλουθα αυξάνουν το κόστος του εξοπλισμού αλλά και της κατανάλωσης πόρων.

Παρόλα αυτά άμεση εφαρμογή των κινήσεων μεταβολής της συνδεσιμότητας για συστήματα που περιέχουν ογκώδεις και άκαμπτες πλευρικές ομάδες, όπως το υπό μελέτη πολυστυρένιο, οδηγούν σε πολύ χαμηλά ποσοστά αποδοχής όταν εφαρμόζονται σε λεπτομερή ατομιστικά μοντέλα. Αυτή η δυσκολία μπορεί να υπερπηδηθεί όταν καταφύγουμε σε αδροποιημένα (Coarse-grained, CG) μοντέλα, τα οποία περιλαμβάνουν λιγότερους βαθμούς ελευθερίας για την αναπαράσταση του υλικού και συνεπώς εφαρμόζουν πιο μαλακές μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις. Κατά συνέπεια, μια πολλά υποσχόμενη στρατηγική έχει αναδυθεί για τέτοια πολυμερή και περιλαμβάνει: (α) τη μετατροπή του ατομιστικού μοντέλου σε αδροποιημένο, (β) εξισορρόπηση στο

αδροποιημένο επίπεδο με τους αλγόριθμους Monte Carlo και (γ) αντίστροφη απεικόνιση από την εξισορροπημένη αδροποιημένη αναπαράσταση στην ατομιστική.

Η αδροποίηση είναι κεντρική στρατηγική στην ιεραρχική προτυποποίηση των πολυμερών για περισσότερο από μια δεκαετία. Πολλές τέτοιες στρατηγικές έχουν δοκιμασθεί. Σε αδροποιημένα μοντέλα του συνεχούς χώρου, διάφορα άτομα ομαδοποιούνται σε “υπεράτομα” τα οποία συνδέονται με ισοδύναμους δεσμούς. Ενδομοριακά και μη δεσμικά δυναμικά πρέπει να καθοριστούν ανάμεσα στα “υπεράτομα” με τέτοιο τρόπο, ώστε το αδροποιημένο μοντέλο να αναπαράγει όσο ακριβέστερα γίνεται τις δομικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες του αρχικού ατομιστικού μοντέλου. Αρκετά αδροποιημένα μοντέλα έχουν προταθεί για το πολυστυρένιο στη βιβλιογραφία. Οι Milano και Müller-Plathe [6] πρότειναν ένα μοντέλο το οποίο διατηρεί πληροφορίες για τη στερεοχημική διαμόρφωση. Μελέτησαν τις δομικές και δυναμικές ιδιότητες του πολυστυρενίου για μοριακές μάζες μέχρι και $36000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$.

Οι Sun και Faller [7] δημιούργησαν ένα αδροποιημένο μοντέλο για το πολυστυρένιο βασισμένο στη μέθοδο της επαναληπτικής αντιστροφή κατά Boltzmann (Iterative Boltzmann Inversion, IBI). Μελέτησαν τη δυναμική του πολυστυρενίου σε διάφορες μοριακές μάζες από 1500 μέχρι $25000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ και εξήγαγαν την δυναμική επικάλυψης μέχρι και την εμφάνιση τοπολογικών περιορισμών (entanglements). Σε αντίθεση με τους Milano και Müller-Plathe [6] δεν έγινε απολογισμός της στερεοχημείας των πολυμερών.

Οι υπολογισμοί μας και το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε είναι βασισμένο σε αυτό των Milano και Müller-Plathe [6], το οποίο θα παρουσιασθεί αναλυτικότερα στο κεφάλαιο της Μεθοδολογίας.

Σκοπός

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η προσομοίωση Monte Carlo αδροποιημένου πολυστυρενίου με μίμηση της διαδικασίας του επιμερισμού. Αυτό θα επιτευχθεί με την προσθήκη στους ήδη αναπτυχθέντες υπολογιστικούς κώδικες της Ερευνητικής Ομάδας Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, μιας σειράς υπορουτίνων, οι οποίες με τη χρήση τυχαίων αριθμών θα οδηγούν στην επιλογή μιας τυχαίας αλυσίδας και στην συνέχεια μιας τυχαίας δυνάδας στην αλυσίδα αυτή. Στην επιλεγμένη δυνάδα θα επιβάλλεται αλλαγή ταυτότητας δηλαδή από μέσο σε ρακέμο και ανάποδα, και τα αποτελέσματα που θα προκύψουν θα αξιολογηθούν κατάλληλα. Στη συνέχεια θα επιβληθεί, όπως θα δούμε, ένα χημικό δυναμικό για να φέρει το σύστημα όσο το δυνατό πιο κοντά στη πειραματικά παρατηρούμενη στερεοχημική απεικόνιση.

Κεφάλαιο 2: Μεθοδολογία

2.1 Θεωρητικά μοντέλα περιγραφής στερεοχημείας

Ανάλογα με τη σύστασή τους τα πολυμερή χωρίζονται σε:

- Ομοπολυμερή, τα οποία είναι πολυμερή που αποτελούνται από ένα είδος μονομερούς
- Συμπολυμερή, τα οποία είναι πολυμερή που αποτελούνται από δύο ή περισσότερα μονομερή

Περαιτέρω στα συμπολυμερή, ανάλογα με την διαδοχή των μονομερών στην αλυσίδα, έχουμε τις εξής περιπτώσεις:

α) Τυχαία συμπολυμερή: -A-B-B-B-A-A-B-A-A-A-B-A-B-B-B-

στα οποία οι ιδιότητες είναι διαφορετικές από αυτές των δύο ομοπολυμερών.

β) Εναλλασσόμενα συμπολυμερή: -A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-

στα οποία οι ιδιότητες είναι και διαφορετικές από αυτές των δύο ομοπολυμερών.

γ) Συσταδικά ή Αδρομερή συμπολυμερή: -A-A-A-A-A-B-B-B-B-B- στα οποία, για κάθε συστάδα, οι ιδιότητες είναι συγγενικές με αυτές των δύο ομοπολυμερών.

δ) Ενοφθαλμισμένα συμπολυμερή στα οποία και πάλι οι συστάδες έχουν ιδιότητες ίδιες με αυτές των δύο ομοπολυμερών

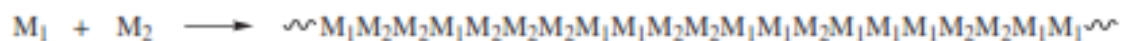
- Μίγματα πολυμερών τα οποία χωρίζονται σε αναμίξιμα και μη αναμίξιμα και έχουν ιδιότητες οι οποίες συνήθως είναι διαφορετικές από αυτές των δύο πολυμερών που το αποτελούν
- Τριπολυμερή τα οποία είναι πολυμερή από τρία διαφορετικά είδη μονομερούς

Λόγω της δυνατότητας ενσωμάτωσης δύο τύπων δυνάδων (meso και racemo) στις αλυσίδες κατά τον πολυμερισμό, το πολυστυρένιο μπορεί να ενταχθεί στην κατηγορία των συμπολυμερών βάσει αυτής της κατάταξης. Ως διαφορετικά μονομερή λογίζονται οι δύο τύποι δυνάδων. Η σύσταση, ή, στην περίπτωση μας η στερεοχημική απεικόνιση ενός πολυμερούς που παράγεται με συμπολυμερισμό μπορεί να περιγραφεί από πολλά μοντέλα, μερικά από τα οποία θα περιγραφούν πιο κάτω και είναι τα πιο συνηθισμένα που απαντώνται στη βιβλιογραφία.

Γενικά για το συμπολυμερισμό

Το συμπολυμερές που απεικονίζεται στο παρακάτω Σχήμα 2.1 αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως στατιστικό πολυμερές. Η κατανομή των δύο μονομερών μονάδων κατά μήκος της αλυσίδας του ακολουθεί κάποιο στατιστικό νόμο, όπως για παράδειγμα την κατανομή Bernoulli (ή αλλιώς Markov μηδενικής τάξης) ή Markov 1^{ης} και 2^{ης}

τάξης. Συμπολυμερή που σχηματίζονται μέσω διεργασιών Bernoulli έχουν δύο μονομερή τα οποία κατανέμονται τυχαία και αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως τυχαία ή ιδανικά πολυμερή. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι η διαφορά μεταξύ των όρων στατιστικό και τυχαίο, η οποία προτάθηκε από την IUPAC [IUPAC, 1991], έχει συχνά αγνοηθεί στη βιβλιογραφία. Οι περισσότερες αναφορές χρησιμοποιούν τον όρο τυχαίο συμπολυμερές ανεξάρτητα από τον τύπο της στατιστικής διεργασίας η οποία έχει ρόλο στη σύνθεση του συμπολυμερούς.



Σχήμα 2.1 Στατιστικό συμπολυμερές

Το απλούστερο σύστημα που μπορούμε να έχουμε είναι αυτό των δύο μονομερών A,B.

Ένα τέτοιο σύστημα διέπεται από τις αλληλουχίες που παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1 Πρωτεύουσες αλληλουχίες δυαδικού συμπολυμερούς

		Αριθμός
Μονάδες	A,B	2
Δυάδες	AA, AB, BB, (BA)	3 (4)
Τριάδες	AAA,AAB,BAB,ABA,BBA,BBB (BAA),(ABB)	6 (8)

Ο γενικός κανόνας που ακολουθείται για τα βινυλικά συμπολυμερή δίνεται από την παρακάτω εξίσωση (2.1)

$$N(x) = 2^{x-1} + 2^{\text{Integer}\left(\frac{x-1}{2}\right)} \approx 2^{x-1}, x \rightarrow \infty \quad (2.1)$$

όπου $N(x)$ ο αριθμός των διαφορετικών μεταξύ τους αλληλουχιών (sequences) και x το θεωρούμενο μήκος της αλληλουχίας ($x = 1, 2, 3, \dots$ για μονάδες, δυάδες, τριάδες, κ.ο.κ.)

Η σχετική συχνότητα με την οποία εμφανίζεται μία συγκεκριμένη αλληλουχία μέσα στις αλυσίδες, ή «πιθανότητα» της αλληλουχίας, θα συμβολίζεται βάζοντας την αλληλουχία σε παρένθεση.

Φυσικά ισχύουν νόμοι διατήρησης οι οποίοι δίνονται στον παρακάτω Πίνακα 2.2

Πίνακας 2.2 Νόμοι διατήρησης πιθανοτήτων αλληλουχιών

Μονάδες	Δυάδες	Τριάδες
$(A) + (B) = 1$	$(AA) + (AB) + (BB) = 1$	$\sum (xyz) = 1$
	$(A) = (AA) + \frac{1}{2}(AB)$	$(AA) = (AAA) + \frac{1}{2}(AAB)$
	$(B) = (BB) + \frac{1}{2}(AB)$	$(AB) = (AAB) + 2(BAB) = (ABB) + 2(ABA)$
		$(BB) = (BBB) + \frac{1}{2}(ABB)$

Να σημειωθεί ότι η δυάδα AB δεν διακρίνεται από τη BA. Η πιθανότητα (AB) αφορά και τις δύο.

Μπορούμε να εξάγουμε τους νόμους που διέπουν τις μεγαλύτερου βαθμού x-άδες ανάλογα.

Υποσημείωση: Από τις πιθανότητες μιας μεγαλύτερου βαθμού x-άδας μπορούμε πάντα να υπολογίσουμε αυτές μιας κατώτερου βαθμού x-άδας.

Στη συνέχεια θα αναλύσουμε τα κυριότερα θεωρητικά μοντέλα περιγραφής της στερεοχημείας ενός συμπολυμερούς.

2.1.1 Ιδανικός Πολυμερισμός (Μοντέλο Bernoulli ή Markov μηδενικής τάξης)

Ο Jacob Bernoulli στο “Ars Conjectandi” το 1713 αναφέρει ότι η εξίσωση

$$(m_n r_q) = \binom{n+q}{n} (m)^n (r)^q \text{ είναι ανάλογη του ριζίσματος ενός μεροληπτικού κέρματος.}$$

Αυτό στην περίπτωση του πολυμερισμού ονομάζεται **Ιδανικός Πολυμερισμός**.

Στην περίπτωση του πολυστυρενίου που εξετάζουμε έχουμε αντί των A και B τις αντίστοιχες μέσο (m) και ρακέμο (r) δυάδες.

Έχουμε λοιπόν τον εξής Πίνακα 2.3 για το μοντέλο Bernoulli:

Πίνακας 2.3 Πιθανότητες Bernoulli για ιδανικό πολυμερισμό

	Ονομασία	Πιθανότητα κατά Bernoulli
Δυάδες	meso, m	P_m
	racemo, r	$(1 - P_m)$
Τριάδες	mm	P_m^2
	mr	$2P_m(1 - P_m)$
	rr	$(1 - P_m)^2$
Τετράδες	mmm	P_m^3
	mmr	$2P_m^2(1 - P_m)$
	rmr	$P_m(1 - P_m)^2$
	mrmm	$P_m^2(1 - P_m)$
	rrmm	$2P_m(1 - P_m)^2$
	rrr	$(1 - P_m)^3$

Συνοψίζοντας έχουμε ότι για ένα πολυμερές που υπακούει στην κατανομή Bernoulli ισχύουν αυτές οι παρακάτω σχέσεις του πίνακα 2.3 που είναι και οι κυριότερες:

$$(mm) = P_m^2 = (m)^2 \quad (2.2)$$

$$(mr) = 2P_m(1 - P_m) = 2(m)(r) \quad (2.3)$$

$$(rr) = (1 - P_m)^2 = (r)^2 \quad (2.4)$$

Για να ελέγξουμε αν ένα μοντέλο όμως υπακούει στην κατανομή αυτή πρέπει να ισχύουν οι ακόλουθοι συσχετισμοί (2.5) και (2.6)¹:

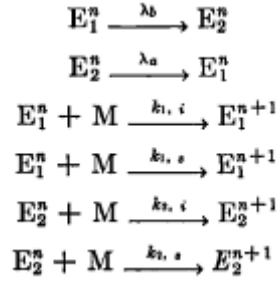
$$\frac{4(mm)(rr)}{(mr)^2} = 1 \quad \left(\begin{array}{l} > 1/2 \\ < 2 \end{array} \right) \quad (2.5)$$

$$\zeta \equiv \frac{2(m)(r)}{(mr)} = 1 \quad \left(\begin{array}{l} > 0.8 \\ < 1.25 \end{array} \right) \quad (2.6)$$

¹ Η ποσότητα ζ που χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση των στατιστικών μοντέλων από εδώ και πέρα θα είναι παντού αυτή που εκφράζεται από τη σχέση (2.6)

2.1.2 Μηχανισμός Coleman-Fox

Ο μηχανισμός αυτός χρησιμοποιεί τη σήμανση Coleman-Fox. [8] Δηλαδή υποδηλώνουμε την κατάσταση ενός πολυμερούς με το σύμβολο E_x^n . Ο εκθέτης n υποδηλώνει το βαθμό του πολυμερισμού και $x=1$ αν το αντιδρών είναι στην κατάσταση $\{1\}$ ενώ $x=2$ αν είναι στην κατάσταση $\{2\}$. Δηλώνοντας το μονομερές με M έχουμε τις εξής χημικές αντιδράσεις:



Σχήμα 2.2 Μηχανισμός Coleman-Fox

Για να ελέγξουμε κατά πόσο το πολυστυρένιό μας ακολουθεί το μηχανισμό αυτό αρκεί να επαληθευθούν οι εξισώσεις (2.7) μέχρι και (2.9):

$$(mm) - (m)^2 = (rr) - (r)^2 \quad (2.7)$$

$$\zeta > 1, \frac{4(mm)(rr)}{(mr)^2} > 1 \quad (2.8)$$

$$n - ads = f([M]), x > 2 \quad (2.9)$$

Δηλαδή όπως φαίνεται και από την εξίσωση (2.9) εκτός από τις προϋποθέσεις που πρέπει να τηρούνται για τις συχνότητες εμφάνισης των δυάδων και τριάδων πρέπει να ισχύει ότι οι n -άδες για πολυμερές που έχει πάνω από δύο καταστάσεις (όπου όλες οι καταστάσεις $\{1\}, \{2\}, \dots, \{N\}$ είναι καταστάσεις του αντιδρώντος άκρου του πολυμερούς που βρίσκονται σε δυναμική ισορροπία και μπορούν να προσθέτουν μονομερή με το δικό τους ρυθμό) πρέπει να είναι συνάρτηση του ολικού ρυθμού πολυμερισμού.

2.1.3 Διεργασίες Markov

2.1.3.1 Γενικά για τις διεργασίες Markov

Τα μοντέλα Markov είναι βαθιά ριζωμένα στη θεωρία πιθανοτήτων. Μπορούν με μεγάλη ακρίβεια να περιγραφούν ως στοχαστικά μοντέλα τα οποία απαραίτητα διαθέτουν μια επιπρόσθετη, θεμελιώδη ιδιότητα – την ιδιότητα Markov που τα κάνει να ξεχωρίζουν από τα υπόλοιπα στοχαστικά μοντέλα. Χωρίς να καταφύγουμε σε μια πιο ειδικευμένη μαθηματική περιγραφή, η ιδιότητα Markov πληρείται όταν η κατάσταση ενός στοχαστικού συστήματος έχει το χαρακτηριστικό της έλλειψης μνήμης (memorylessness), δηλαδή, η παρούσα κατάσταση διατηρεί όλες τις αναγκαίες και σχετικές πληροφορίες για τη μελλοντική εξέλιξη του συστήματος παρόλο που η κατάσταση δεν κωδικοποιεί τις πληροφορίες που περιγράφουν την διαδοχική πρόοδο μέχρι και την παρούσα.

Τα μοντέλα Markov μπορούν να καταταχθούν σε δύο γενικές κατηγορίες: Αλυσίδες Markov και διεργασίες Markov. Οι πρώτη κατηγορία, η οποία είναι και γνωστή ως διακριτές-χρονικές αλυσίδες Markov χρησιμοποιούνται ως μαθηματικά βολικά, πεπερασμένα συστήματα, τα οποία υπόκεινται σε ένα ορισμένο αριθμό βημάτων. Η δεύτερη κατηγορία, οι διεργασίες Markov, είναι το συνεχές ανάλογο των προαναφερθέντων.

Παρακάτω θα αναλυθούν οι διεργασίες Markov 1^{ης} και 2^{ης} τάξης, οι οποίες είναι οι δύο πιο συνηθισμένες όσο αφορά των συμπολυμερισμό, θα αναλυθούν οι βασικές αρχές που τις διέπουν καθώς και οι στατιστικοί έλεγχοι οι οποίοι πρέπει να πληρούνται για να είναι το πολυμερές μας τέτοιας τάξης.

Κάποια γενικά στοιχεία τα οποία διέπουν τις διεργασίες Markov είτε είναι πρώτης είτε δεύτερης τάξης είναι τα εξής:

- (1) Ο στοχαστικός πίνακας είναι ο πίνακας μετάβασης για μια πεπερασμένη αλυσίδα Markov ο οποίος καλείται επίσης πίνακας Markov. Τα στοιχεία αυτού του πίνακα πρέπει να είναι πραγματικοί αριθμοί στο κλειστό διάστημα [0,1] όπως φαίνεται στην εξίσωση (2.10).

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} p_{1,1} & p_{1,2} & \cdots & p_{1,j} & \cdots \\ p_{2,1} & p_{2,2} & \cdots & p_{2,j} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots \\ p_{i,1} & p_{i,2} & \cdots & p_{i,j} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

όπου $p_{i,j}$ είναι η υπό συνθήκη πιθανότητα, αν το σύστημα βρίσκεται στην κατάσταση i σε ένα βήμα, να βρεθεί στην κατάσταση j στο επόμενο βήμα.

(2) Το διάνυσμα πυκνότητας καταστάσεων είναι το εξής: $\mathbf{V} = \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ \vdots \\ V_m \end{pmatrix}$ και έχουμε ότι m

είναι ο αριθμός των καταστάσεων και η πυκνότητα της κάθε κατάστασης i ισούται με V_i και ότι $\sum_i V_i = 1$.

(3) Μια διεργασία Markov ακολουθεί τον κανόνα: $\mathbf{V}_{\text{new}}^T = \mathbf{V}_{\text{old}}^T \mathbf{P}$ και μια συνήθης ερώτηση για οποιοδήποτε πολυμερές είναι αν έχουμε κατάσταση ισορροπίας οπότε και $\mathbf{V}_{\text{new}} = \mathbf{V}_{\text{old}}$.

Η λύση είναι ότι $\mathbf{V}^T = \mathbf{V}^T \mathbf{P} \Rightarrow \mathbf{V}^T (\mathbf{P} - \mathbf{E}) = 0$ όπου $\mathbf{E}$ μοναδιαίος πίνακας (διαγώνιος πίνακας $m \times m$ με όλα τα στοιχεία του ίσα προς τη μονάδα. Θέτοντας $\mathbf{A} = \mathbf{P} - \mathbf{E}$, λαμβάνουμε $|\mathbf{A}| \equiv 0$ το οποίο αντιπροσωπεύει ένα σύνολο γραμμικών εξισώσεων και οδηγούμαστε στην τελική μορφή της εξίσωσης $V_i = \text{const} \cdot \text{cofactor}(\mathbf{A}_{ij})$, όπου ο συμπαράγοντας $(\mathbf{A}_{ij})$ είναι η ορίζουσα που παίρνουμε από τον πίνακα $\mathbf{A}$ με το να πάρουμε την i -οστή σειρά και την j -οστή στήλη, και να τις πολλαπλασιάσουμε με $(-1)^{i+j-1}$

Παρακάτω θα αναλύσουμε για το πολυστυρένιο πώς μπορούμε να κρίνουμε αν ο συμπολυμερισμός του έχει οδηγήσει σε Markov 1^{ης} ή 2^{ης} τάξης, που είναι οι πιο συνηθισμένες περιπτώσεις.

2.1.3.2 Markov 1^{ης} τάξης

Ο στοχαστικός πίνακας διαμορφώνεται ως εξής: $\mathbf{P} = \begin{pmatrix} P_{m/m} & P_{m/r} \\ P_{r/m} & P_{r/r} \end{pmatrix}$ και

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} -P_{m/r} & P_{m/r} \\ P_{r/m} & -P_{r/m} \end{pmatrix}.$$

Για να υπάρξει κατάσταση ισορροπίας πρέπει $\mathbf{V}^T = \mathbf{V}^T \mathbf{P}$ και λαμβάνοντας υπόψη ότι

$$\left. \begin{array}{l} V_1 = (m) = c \cdot P_{r/m} \\ V_2 = (r) = c \cdot P_{m/r} \end{array} \right\} (m) = \frac{P_{r/m}}{(P_{r/m} + P_{m/r})}$$

Και στον Πίνακα 2.4 έχουμε έτσι τις σχέσεις που διέπουν την κατανομή Markov 1^{ης} τάξης:

Πίνακας 2.4 Σχέσεις Markov 1ης τάξης

Δυάδες	$(mm) = P_{mm} = P_m P_{m/m} = (m)(1 - P_{m/r})$
	$P_{m/r} = 1 - \frac{(mm)}{(m)} = \frac{(mr)}{2(mm) + (mr)}$
	$P_{r/m} = 1 - \frac{(rr)}{(r)} = \frac{(mr)}{2(rr) + (mr)}$
Τριάδες	$(mmm) = \frac{(1 - P_{m/r})^2 P_{r/m}}{P_{m/r} + P_{r/m}} \left[= \frac{(mm)^2}{(m)} \right]$
	$(mmr) = \frac{2P_{m/r}(1 - P_{m/r})P_{r/m}}{P_{m/r} + P_{r/m}} \left[= \frac{(mm)(mr)}{(m)} \right]$
	$(mrm) = \frac{P_{m/r}P_{r/m}^2}{P_{m/r} + P_{r/m}} \left[= \frac{(mr)^2}{4(r)} \right]$
	$(mrr) = \frac{2P_{m/r}P_{r/m}(1 - P_{r/m})}{P_{m/r} + P_{r/m}} \left[= \frac{(mr)(rr)}{(m)} \right]$
	$(rmr) = \frac{P_{m/r}^2 P_{r/m}}{P_{m/r} + P_{r/m}} \left[= \frac{(mr)^2}{4(mm)} \right]$
	$(rrr) = \frac{P_{m/r}(1 - P_{r/m})^2}{P_{m/r} + P_{r/m}} \left[= \frac{(rr)^2}{(r)} \right]$

Για να ελέγξουμε αν το μοντέλο πολυστυρενίου που έχουμε ανήκει στην κατηγορία της 1^{ης} τάξης Markov πρέπει να ισχύουν οι παρακάτω σχέσεις (2.11) μέχρι (2.13):

$$\frac{4(mm)(rr)}{(mr)^2} = \frac{P_{m/m}P_{r/r}}{P_{m/r}P_{r/m}} \neq 1 \quad \left(\begin{array}{l} \geq 0 \\ \leq \infty \end{array} \right) \quad (2.11)$$

$$\zeta \equiv \frac{2(m)(r)}{(mr)} = \frac{1}{P_{m/r}P_{r/m}} \neq 1 \quad \left(\begin{array}{l} \geq 1/2 \\ \leq \infty \end{array} \right) \quad (2.12)$$

$$\Omega \equiv \frac{(r)(rrr)}{(rr)^2} = \frac{(m)(mmm)}{(mm)^2} = 1 \quad (2.13)$$

Σημείωση: Για να έχουμε στερεοχημικά ομοιόμορφο πολυστυρένιο (stereoblock) πρέπει να ισχύει: $P_{m/r} < \frac{1}{2}, P_{r/m} < \frac{1}{2}, \zeta > 1$ και για να έχουμε ετεροτακτικό (heterotactic) πολυστυρένιο πρέπει να ισχύει: $P_{m/r} > \frac{1}{2}, P_{r/m} > \frac{1}{2}, \zeta < 1$.

2.1.3.3 Markov 2^{ης} τάξης

Εάν το μοντέλο που έχουμε δεν συμφωνεί ούτε με την κατανομή Bernoulli αλλά ούτε και συνάδει με την Markov 1^{ης} τάξης συνεχίζουμε και εξετάζουμε τις τετράδες που έχουμε για να δούμε αν συμφωνούν με την Markov 2^{ης} τάξης.

Οι σχέσεις που διέπουν την Markov 2^{ης} τάξης δίνονται στον Πίνακα 2.5 αφού πρώτα

$$\begin{aligned} P_{mm/m} &= \alpha & P_{r m' m} &= \gamma \\ P_{mm/r} &= \bar{\alpha} & P_{r m' r} &= \bar{\gamma} \\ P_{mr/m} &= \beta & P_{r r' m} &= \delta \\ P_{mr/r} &= \bar{\beta} & P_{m m' r} &= \bar{\delta} \end{aligned} \quad \text{και ξέροντας ότι ισχύουν οι}$$

σχέσεις (2.14) μέχρι και (2.17)

$$\alpha + \bar{\alpha} = 1 \quad (2.14)$$

$$\beta + \bar{\beta} = 1 \quad (2.15)$$

$$\gamma + \bar{\gamma} = 1 \quad (2.16)$$

$$\delta + \bar{\delta} = 1 \quad (2.17)$$

Πίνακας 2.5 Σχέσεις που διέπουν τις διεργασίες Markov 2ης τάξης

$(m) = \frac{(\bar{\alpha} + \gamma)\delta}{s}$	$(mmm) = \frac{\alpha\gamma\delta}{s}$	$(mmmm) = \frac{\bar{\alpha}^2\gamma\delta}{s}$	$(mrrm) = \frac{\bar{\alpha}\bar{\beta}\delta^2}{s}$
$(r) = \frac{(\bar{\beta} + \delta)\alpha}{s}$	$(mmr) = \frac{2\bar{\alpha}\gamma\delta}{s}$	$(mmrm) = \frac{2\bar{\alpha}\beta\gamma\delta}{s}$	$(mrrr) = \frac{2\bar{\alpha}\bar{\beta}\delta\bar{\delta}}{s}$
$(mm) = \frac{\gamma\delta}{2}$	$(mr m) = \frac{\bar{\alpha}\beta\delta}{s}$	$(mmrr) = \frac{2\bar{\alpha}\bar{\beta}\gamma\delta}{s}$	$(rm m r) = \frac{\bar{\alpha}^2\gamma\delta}{s}$
$(mr) = \frac{2\bar{\alpha}\delta}{s}$	$(mrr) = \frac{2\bar{\alpha}\beta\delta}{s}$	$(mr m r) = \frac{2\bar{\alpha}\bar{\beta}\gamma\delta}{s}$	$(rm r r) = \frac{2\bar{\alpha}\bar{\beta}\gamma\delta}{s}$
$(rr) = \frac{\bar{\alpha}\bar{\beta}}{s}$	$(rmr) = \frac{\bar{\alpha}\gamma\delta}{s}$		$(rrrr) = \frac{\bar{\alpha}\bar{\beta}\delta^2}{s}$
	$(rrr) = \frac{\bar{\alpha}\bar{\beta}\delta}{s}$		

Για να υπακούει το πολυστυρένιο σε αυτό το μοντέλο πρέπει να ισχύουν οι σχέσεις (2.18) μέχρι (2.22):

$$\frac{4(mm)(rr)}{(mr)^2} = \frac{P_{m/m}P_{r/r}}{P_{m/r}P_{r/m}} \neq 1 \quad \begin{pmatrix} \geq 0 \\ \leq \infty \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

$$\zeta \equiv \frac{2(m)(r)}{(mr)} = \frac{1}{P_{m/r}P_{r/m}} \neq 1 \quad \begin{pmatrix} \geq 1/2 \\ \leq \infty \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

$$\Omega \equiv \frac{(r)(rrr)}{(rr)^2} = \frac{(m)(mmm)}{(mm)^2} \neq 1 \quad (2.20)$$

$$\frac{(mmmm)(mm)}{(mmm)^2} = 1 \quad (2.21)$$

$$\frac{(rrrr)(rr)}{(rrr)^2} = 1 \quad (2.22)$$

2.2 Το δυναμικό του πολυστυρενίου

Σε αδροποιημένο επίπεδο, οι αλυσίδες πολυστυρενίου αναπαρίστανται ως αλληλουχίες δυάδων (dyads) οι οποίες αλληλεπιδρούν μεταξύ τους τόσο δεσμικά, όσο και μη δεσμικά. Χρησιμοποιούνται δύο είδη δυάδων όπως προαναφέρθηκε, μέσο (*m*, *meso*) και ρακέμο (*racemo*, *r*), ανάλογα με την τακτικότητα των ατομιστικών απεικονίσεων που αναπαριστούν. Το αδροποιημένο δυναμικό έχει προκύψει από επαναληπτική αναστροφή κατά Boltzmann (Iterative Boltzmann Inversion, IBI) των συναρτήσεων κατανομής ζευγών ολιγομερών του στυρενίου, που προσδιορίστηκαν από ατομιστικές προσομοιώσεις [6]. Τα μήκη ισοδύναμων δεσμών (effective bond lengths) υπακούουν στο δυναμικό:

$$V_b^{\text{IBI}} = -k_B T \ln \left[\sum_{i=1}^n \frac{A_i}{w_i \sqrt{\pi/2}} \exp \left(-\frac{2(l-l_{ci})^2}{w_i^2} \right) \right] \quad (2.23)$$

με τις παραμέτρους οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.6. Οι γωνίες μεταξύ των ισοδύναμων δεσμών (effective bond angles) υπακούουν στο δυναμικό:

$$V_\theta^{\text{IBI}} = -k_B T \ln \left[\sum_{i=1}^n \frac{A_i}{w_i \sqrt{\pi/2}} \exp \left(-\frac{2(\theta-\theta_{ci})^2}{w_i^2} \right) \right] \quad (2.24)$$

με τις παραμέτρους του Πίνακα 2.7. Τέλος, οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις υπολογίζονται με παρεμβολή διακριτών τιμών της ενέργειας αλληλεπίδρασης ως

συνάρτησης της απόστασης. Οι παράμετροι για τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις και οι διακριτές τιμές των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων μπορούν να βρεθούν στην εργασία των Spyriouni και συνεργατών [9].

Πίνακας 2.6 Παράμετροι IBI δυναμικού ισοδύναμων δεσμών

Τύπος δεσμού	n	i	A_i	$w_i [\text{\AA}]$	$l_{ci} [\text{\AA}]$
m-m	1	1	0.015	0.09	2.46
m-r	1	1	0.018	0.09	2.46
r-r	1	1	0.018	0.09	2.46

Πίνακας 2.7 Παράμετροι IBI δυναμικού ισοδύναμων γωνιών

Τύπος δεσμού	n	i	A_i	$w_i [\text{deg}]$	$\theta_{ci} [\text{deg}]$
$m-m-m$	2	1	0.14	14.2	147.3
		2	0.03	15.5	158.0
$m-r-m$	2	1	0.003	13.5	142.3
		2	0.033	15.5	165.5
$r-r-m$	3	1	0.077	23.8	99.6
		2	0.133	14.2	142.1
		3	0.80	15.5	164.4
$r-r-r$	3	1	0.06	12.5	89.4
		2	0.135	12.6	142.0
		3	0.13	15.6	164.2
$r-m-r$	3	1	0.045	10.5	87.1
		2	0.31	17.0	136.6
		3	0.07	10.9	158.8
$m-m-r$	2	1	0.36	15.5	136.0
		2	0.11	16.4	156.5

2.3 Κινήσεις Monte Carlo

2.3.1 Εισαγωγή

Ο όρος Monte Carlo χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τους επιστήμονες John von Neumann, Stanislaw Ulam και Nicholas Metropolis, οι οποίοι εργάζονταν για την ανάπτυξη πυρηνικών όπλων στο Los Alamos National Laboratory τη δεκαετία του '40 (Manhattan Project) και χαρακτηρίζει μια κατηγορία στοχαστικών αριθμητικών μεθόδων που βασίζονται στην τυχαία δειγματοληψία για την εύρεση λύσης ενός μαθηματικού προβλήματος.

Οι μέθοδοι Monte Carlo απαιτούν μια σειρά αριθμητικών και λογικών πράξεων που είναι ιδανικές για εκτέλεση σε ηλεκτρονικούς υπολογιστές, και έτσι δεν είναι καθόλου τυχαίο το γεγονός ότι η ανάπτυξή τους ακολουθεί την εξέλιξη των υπολογιστικών συστημάτων τις δεκαετίες του '80 και '90. Χρησιμοποιούνται ευρύτατα στα μαθηματικά για τον υπολογισμό των πολυδιάστατων ορισμένων ολοκληρωμάτων (Monte Carlo integration), στις οικονομικές επιστήμες, στην υπολογιστική φυσικοχημεία, και γενικά στην προσομοίωση συστημάτων με μεγάλο αριθμό βαθμών ελευθερίας, όπου μια ακριβής λύση δεν είναι δυνατό να προκύψει με βάση έναν ντετερμινιστικό αλγόριθμο.

Οι μοριακές προσομοιώσεις Monte Carlo αποτελούν υπολογιστικά 'πειράματα' με δεδομένα εισόδου τη μοριακή γεωμετρία, το δυναμικό αλληλεπίδρασης και τους εξωτερικούς μακροσκοπικούς περιορισμούς (πχ. N , P , T) και αποτελέσματα εξόδου τις μακροσκοπικές ιδιότητες και τη μικροσκοπική δομή του συστήματος. Συνήθως, οι ζητούμενες ιδιότητες και η δομή προκύπτουν από τη στατιστική επεξεργασία (post processing) ενός μεγάλου πλήθους ασυσχέτιστων μεταξύ τους απεικονίσεων του συστήματος, οι οποίες έχουν προκύψει από μια αρχική απεικόνιση. Πιο αναλυτικά, οι τεχνικές Monte Carlo, χρησιμοποιώντας μια γεννήτρια τυχαίων αριθμών, έχουν ως στόχο τη δημιουργία μιας διαδοχής απεικονίσεων που αποτελεί μια (ψευδο)τροχιά (trajectory) στο χώρο των απεικονίσεων του συστήματος, η οποία βέβαια δεν περιέχει δυναμική πληροφορία, αλλά ωστόσο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εξαγωγή στατικών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων.

Με βάση το θεώρημα του Liouville, η πυκνότητα πιθανότητας ρ των μικροκαταστάσεων ενός κλειστού (απομονωμένου) συστήματος N ατόμων, σε επαρκώς μεγάλο χρονικό διάστημα, αποκτά μια οριακή (σταθερή) τιμή ισορροπίας ρ^{ens} που εξαρτάται αποκλειστικά από τους μακροσκοπικούς του περιορισμούς. Σύμφωνα με την εργοδική υπόθεση, το σύστημα θα περάσει από όλες τις μικροκαταστάσεις που είναι συμβιβάσιμες με τους μακροσκοπικούς περιορισμούς, κι επομένως ο χρονικός μέσος όρος (time average) μιας οποιασδήποτε θερμοδυναμικής ιδιότητας A που εξαρτάται από την απεικόνιση $\mathbf{r} \equiv (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ μπορεί να υπολογιστεί από το μέσο όρο του αντίστοιχου στατιστικού συνόλου (ensemble average) με βάση την παρακάτω σχέση (2.25):

$$\langle A \rangle_{\text{ens}} = \frac{\int A(\mathbf{r}) \rho^{\text{ens}}(\mathbf{r}) d^{3N}r}{\int \rho^{\text{ens}}(\mathbf{r}) d^{3N}r} \quad (2.25)$$

Η μέθοδος ολοκλήρωσης Monte Carlo θα μπορούσε να εφαρμοστεί στον αριθμητή και τον παρονομαστή της σχέσης (2.26), μετατρέποντας τα ολοκληρώματα σε αθροίσματα, και να δώσει έτσι μια προσεγγιστική τιμή του παραπάνω μέσου όρου:

$$\langle A \rangle \simeq \frac{\sum_{m=1}^{N_{\text{trials}}} A_m \rho_m^{\text{ens}}}{\sum_{m=1}^{N_{\text{trials}}} \rho_m^{\text{ens}}}, \quad \rho_m^{\text{ens}} \equiv \rho^{\text{ens}}(\mathbf{r}^{(m)}), \quad A_m \equiv A(\mathbf{r}^{(m)}) \quad (2.26)$$

όπου ο δείκτης m διατρέχει τις N_{trials} τυχαίες απεικονίσεις του συστήματος (σημεία στο χώρο των απεικονίσεων) που έχουν δημιουργηθεί από τη μέθοδο Monte Carlo. Παρά το γεγονός ότι η σχέση (2.26) στο όριο $N_{\text{trials}} \rightarrow \infty$ υπολογίζει σωστά τους ζητούμενους μέσους όρους, στην πράξη δεν προσφέρεται για τέτοιους υπολογισμούς, διότι σε συστήματα με πολλούς βαθμούς ελευθερίας η πυκνότητα πιθανότητας ισορροπίας ρ^{ens} που υπεισέρχεται στις παραπάνω σχέσεις ως στατιστικό βάρος παρουσιάζει οξύτατο μέγιστο, δηλαδή είναι μηδενική παντού εκτός από μια πολύ στενή περιοχή του χώρου των απεικονίσεων, με αποτέλεσμα η μεγάλη πλειοψηφία των απεικονίσεων που παράγονται τυχαία να μη συνεισφέρουν σημαντικά στο παραπάνω άθροισμα.

Έτσι, η απλή δειγματοληψία (*simple sampling*) όπου γίνεται τυχαία επιλογή απεικονίσεων με την ίδια πιθανότητα, συνήθως αποτυγχάνει στον ορθό υπολογισμό των ιδιοτήτων ενός συστήματος στον περιορισμένο χρόνο της προσομοίωσης. Είναι επομένως επιβεβλημένη μια τεχνική στοχαστικής δειγματοληψίας που θα εξασφαλίζει ότι οι απεικονίσεις με τη μεγαλύτερη πιθανότητα στην κατάσταση ισορροπίας του συστήματος θα παράγονται συχνότερα, δηλαδή μια επιλεκτική δειγματοληψία (*importance sampling*). Αν μάλιστα η συχνότητα δειγματοληψίας της κάθε απεικόνισης είναι ανάλογη της πυκνότητας πιθανότητας ισορροπίας ρ^{ens} της συγκεκριμένης απεικόνισης, τότε η σχέση (2.26) εκφυλίζεται σε έναν απλό αριθμητικό μέσο όρο της ιδιότητας A σε όλες τις απεικονίσεις όπως φαίνεται στην σχέση (2.27):

$$\langle A \rangle \simeq \frac{1}{N_{\text{trials}}} \sum_{m=1}^{N_{\text{trials}}} A_m \quad (2.27)$$

2.3.2 Metropolis Monte Carlo

Ιστορικά, ο πρώτος αλγόριθμος επιλεκτικής δειγματοληψίας αναπτύχθηκε από τους N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller και E. Teller το 1953 και είναι γνωστός ως αλγόριθμος Metropolis ή MR^2T^2 [10]. Χρησιμοποιείται ευρύτατα μέχρι σήμερα για τη δειγματοληψία ενός πολυδιάστατου χώρου με βάση μια δεδομένη κατανομή πιθανότητας και κατά συνέπεια για τον υπολογισμό μέσων όρων σύμφωνα

με τη συγκεκριμένη κατανομή. Στις μοριακές προσομοιώσεις έχει ως στόχο τη δημιουργία μιας αλυσίδας Markov απεικονίσεων του συστήματος με οριακή κατανομή την κατανομή πιθανότητας ισορροπίας $\{P_m\}$ του αντίστοιχου στατιστικού συνόλου.

Μια αλυσίδα Markov είναι μια στοχαστική διαδικασία παραγωγής μιας διαδοχής δοκιμών που ικανοποιεί δυο βασικές συνθήκες:

- α) το αποτέλεσμα κάθε δοκιμής ανήκει σε ένα πεπερασμένο σύνολο, τον χώρο των καταστάσεων (*state space*).
- β) το αποτέλεσμα κάθε δοκιμής εξαρτάται αποκλειστικά και μόνον από το αποτέλεσμα της προηγούμενης δοκιμής.

Η δυναμική της εξέλιξης μιας αλυσίδας Markov περιέχεται στον πίνακα μετάβασης (*transition matrix*) με στοιχεία τις πιθανότητες μετάβασης P_{nm} από την κατάσταση m στην κατάσταση n . Ο πίνακας $\mathbf{P}$ είναι στοχαστικός πίνακας, αφού το άθροισμα των στοιχείων κάθε στήλης του ισούται με τη μονάδα. Επίσης, αν κάθε κατάσταση είναι προσιτή σε κάθε άλλη κατάσταση σε πεπερασμένο αριθμό δοκιμών (βημάτων) τότε η αλυσίδα Markov καλείται εργοδική ή μη αναγώγιμη και έχει υποχρεωτικά μια οριακή κατανομή πιθανότητας καταστάσεων, η οποία είναι ιδιοάνυσμα του στοχαστικού πίνακα $\mathbf{P}$ με ιδιοτιμή μονάδα.

Να σημειωθεί ότι ο πίνακας $\mathbf{P}$ του αλγόριθμου Monte Carlo και ο πίνακας $\mathbf{P}$ του μοντέλου Markov πρώτης τάξης είναι ίδιοι καθώς και η μέθοδος MC χρησιμοποιώντας αλυσίδες Markov εμφανίζει το φαινόμενο “απώλειας μνήμης”, αφού η παρούσα κατάσταση του συστήματος διατηρεί όλες τις αναγκαίες και σχετικές πληροφορίες για τη μελλοντική εξέλιξη του συστήματος και δεν εξαρτάται από την προηγούμενη κατάσταση που βρισκόταν το σύστημα μας. [11]

Ο πίνακας μετάβασης της αλυσίδας Markov για τον αλγόριθμο Metropolis ορίζεται από τις παρακάτω σχέσεις (2.28) και (2.29):

$$P_{nm} = a(m \rightarrow n)P_{acc}(m \rightarrow n) = C_{nm} \min\left(1, \frac{P_n}{P_m}\right), \quad m \neq n \quad (2.28)$$

$$P_{nn} = 1 - \sum_{n \neq m} P_{nm} \quad (2.29)$$

όπου $\mathbf{C}$ ο υποκείμενος πίνακας της αλυσίδας Markov, ο οποίος είναι συμμετρικός και στοχαστικός, δηλαδή ικανοποιεί τις παρακάτω σχέσεις (2.30) και (2.31) :

$$C_{nm} = C_{mn}, \quad \forall n, m \quad (2.30)$$

$$\sum_n C_{nm} = 1 \quad (2.31)$$

Από τη σχέση (2.28) προκύπτει ότι η πιθανότητα μετάβασης από την κατάσταση m σε μια (γειτονική) κατάσταση n ισούται με το γινόμενο δύο παραγόντων: ο πρώτος μπορεί να ερμηνευτεί ως την πιθανότητα να επιχειρηθεί η κίνηση (*attempt probability*) $a(m \rightarrow n)$, ενώ ο δεύτερος ως την πιθανότητα αποδοχής της κίνησης (*acceptance probability*) $P_{acc}(m \rightarrow n)$, είναι δηλαδή το κριτήριο επιλογής του αλγόριθμου

Metropolis: μια κίνηση γίνεται πάντα αποδεκτή αν η τελική κατάσταση n είναι πιο πιθανή από την αρχική m , ενώ στην αντίστροφη περίπτωση η κίνηση γίνεται αποδεκτή (κάποιες φορές) με πιθανότητα $\Pi_n / \Pi_m < 1$.

Αξίζει να σημειωθεί ότι στο κριτήριο αποδοχής Metropolis υπεισέρχεται ο λόγος των πιθανοτήτων των δύο καταστάσεων και όχι οι ίδιες οι πιθανότητες που απαιτούν γνώση του ολοκληρώματος των απεικονίσεων (*configurational integral*) του αντίστοιχου στατιστικού συνόλου. Άλλωστε, αν αυτό ήταν γνωστό οι θερμοδυναμικές ιδιότητες του συστήματος θα εξαγόταν εύκολα με τη βοήθεια της Στατιστικής Μηχανικής και δε θα χρειαζόταν να καταφύγουμε σε στοχαστικές μεθόδους MC.

Με βάση τη σχέση (2.29), που είναι μέρος του ορισμού των πιθανοτήτων μετάβασης του αλγόριθμου Metropolis, προκύπτει άμεσα ότι ο πίνακας $\mathbf{P}$ είναι πράγματι στοχαστικός, δηλαδή ισχύει

$$\sum_n P_{nm} = 1 \quad (2.32)$$

Επίσης, από τις σχέσεις (2.28) και (2.30) προκύπτει η πολύ σημαντική συνθήκη της μικροσκοπικής αντιστρεψιμότητας² (*microscopic reversibility*) ή λεπτομερούς ισοζυγίου (*detailed balance*) η οποία εκφράζεται από τη σχέση (2.33):

$$\Pi_m P_{nm} = \Pi_n P_{mn} \quad (2.33)$$

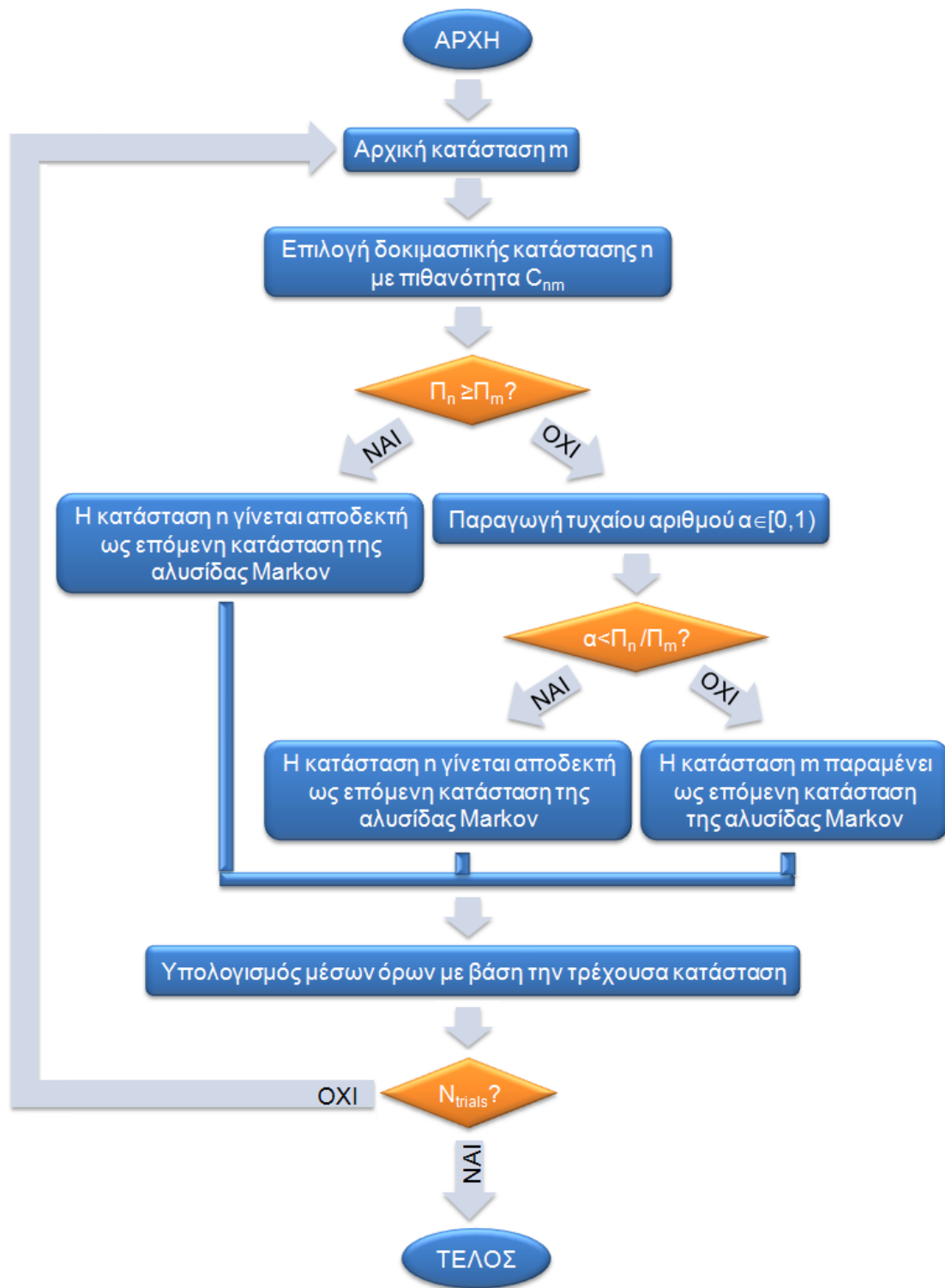
η οποία δηλώνει ότι η συνολική πιθανότητα για μια κίνηση $m \rightarrow n$ στην αλυσίδα Markov ισούται με την πιθανότητα της αντίστροφης κίνησης $n \rightarrow m$. Τέλος, από τις σχέσεις (2.32) και (2.33) εύκολα προκύπτει ότι το άνυσμα $\mathbf{\Pi}$ της κατανομής των πιθανοτήτων είναι ιδιοάνυσμα του πίνακα μετάβασης $\mathbf{P}$ με ιδιοτιμή μονάδα:

$$\mathbf{P}\mathbf{\Pi} = \mathbf{\Pi} \quad (2.34)$$

Η παραπάνω σχέση (2.34) εγγυάται ότι η αλυσίδα Markov των καταστάσεων που δημιουργεί ο αλγόριθμος Metropolis MC δειγματοληπτεί ασυμπτωτικά την κατανομή πιθανότητας $\{\Pi_m\}$, οποιαδήποτε κι αν είναι η αρχική κατάσταση. Στην πράξη, ο αριθμός των βημάτων που απαιτούνται για την προσέγγιση της ζητούμενης κατανομής πιθανότητας, εξαρτάται από την επιλογή του πίνακα $\mathbf{C}$: στόχος είναι η όσο το δυνατόν γρηγορότερη μετακίνηση στο χώρο των καταστάσεων και η εξαφάνιση της μνήμης της αρχικής κατάστασης, καθώς βέβαια και η αποτελεσματική δειγματοληψία των καταστάσεων που έχουν ιδιαίτερα σημαντική πιθανότητα.

Το διάγραμμα ροής του αλγόριθμου Metropolis MC που είναι σχεδιασμένος έτσι ώστε να δειγματοληπτεί μια πολυδιάστατη κατανομή πιθανότητας $\{\Pi_m\}$ και να υπολογίζει μέσους όρους ως προς την κατανομή αυτή, φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 2.3).

² Εδώ, η μικροσκοπική αντιστρεψιμότητα διασφαλίζεται με τη συμμετρικότητα του πίνακα $\mathbf{C}$, όμως είναι δυνατή η σχεδίαση αλγόριθμων MC που να την ικανοποιούν ακόμη και αν ο $\mathbf{C}$ δεν είναι συμμετρικός, με την προϋπόθεση βέβαια ότι οι πιθανότητες αποδοχής θα επαναπροσδιοριστούν.



Σχήμα 2.3: Διάγραμμα ροής του αλγόριθμου Metropolis MC

Στις μοριακές προσομοιώσεις που θα μας απασχολήσουν εδώ, ο αλγόριθμος τροφοδοτείται με μια αρχική απεικόνιση του συστήματος, δημιουργεί μια αλυσίδα Markov απεικονίσεων σύμφωνα με την *a priori* πυκνότητα πιθανότητας ισορροπίας ρ^{ens} που επιβάλλουν οι μακροσκοπικοί περιορισμοί, και τερματίζει όταν έχει παραχθεί ένας προκαθορισμένος αριθμός N_{trials} απεικονίσεων. Το κριτήριο αποδοχής Metropolis της σχέσης (2.28) στην περίπτωση δειγματοληψίας ενός συνεχούς χώρου απεικονίσεων γράφεται:

$$P_{\text{acc}}(m \rightarrow n) = \min\left(1, \frac{\rho_n^{\text{ens}}}{\rho_m^{\text{ens}}}\right) \quad (2.35)$$

2.3.3. Μη αμερόληπτο Monte Carlo

Ο αλγόριθμος Metropolis MC ανήκει στις αμερόληπτες τεχνικές MC, καθώς χρησιμοποιεί ένα συμμετρικό πίνακα $\mathbf{C}$. Έχει όμως διαπιστωθεί ότι η δειγματοληψία του χώρου των απεικονίσεων μπορεί να γίνει αποτελεσματικότερα αν εισαχθεί ένα είδος ‘μεροληψίας’ (bias) στην πιθανότητα C_{nm} επιχείρησης μιας κίνησης που θα καθιστούσε πιο πιθανή την αποδοχή της (πχ. αν $C_{nm} = f(U_n)$, όπου U_n η δυναμική ενέργεια της απεικόνισης n). Στην περίπτωση αυτή, προκειμένου να εξασφαλιστεί η συνθήκη της μικροσκοπικής αντιστρεψιμότητας (2.33), η πιθανότητα αποδοχής της κίνησης $m \rightarrow n$ γίνεται:

$$P_{\text{acc}}(m \rightarrow n) = \min\left(1, \frac{a(n \rightarrow m)\rho_n^{\text{ens}}}{a(m \rightarrow n)\rho_m^{\text{ens}}}\right) \quad (2.36)$$

Αν μάλιστα οι κινήσεις περιλαμβάνουν τυχαίες αλλαγές, όχι στις αρχικές συντεταγμένες ως προς τις οποίες είναι γνωστές οι πυκνότητες πιθανότητας, αλλά σε άλλες γενικευμένες συντεταγμένες που θα συμβολίζουμε με τόνο, τότε το ορθό κριτήριο επιλογής πρέπει να συμπεριλάβει και τις Ιακωβιανές J του μετασχηματισμού από τις γενικευμένες στις αρχικές συντεταγμένες³, προκειμένου να ληφθεί υπόψη το γεγονός ότι ίσοι όγκοι στο χώρο των νέων συντεταγμένων δεν αντιστοιχούν υποχρεωτικά σε ίσους όγκους στο χώρο των παλιών:

$$P_{\text{acc}}(m \rightarrow n) = \min\left(1, \frac{a(n' \rightarrow m')\rho_n^{\text{ens}} |J(n' \rightarrow n)|}{a(m' \rightarrow n')\rho_m^{\text{ens}} |J(m' \rightarrow m)|}\right) \quad (2.37)$$

Οι κινήσεις αλλαγής της συνδετικότητας που θα αναλύσουμε παρακάτω δεν είναι αμερόληπτες και χρησιμοποιούν το κριτήριο αποδοχής της προηγούμενης σχέσης (2.37).

³ Η απόλυτη τιμή της Ιακωβιανής ενός μετασχηματισμού μεταξύ νέων και παλιών συντεταγμένων δίνει το λόγο των στοιχειωδών τους όγκων στο χώρο των απεικονίσεων.

2.4 Απλές κινήσεις Monte Carlo

2.4.1 Ερπυσμός (Reptation)

Ο ερπυσμός (REPT) ως εργαλείο προσομοίωσης πολυμερών στο συνεχή χώρο χρησιμοποιήθηκε αρχικά για την προσομοίωση υγρού C₃₀, και μοιάζει να μιμείται την κίνηση του φιδιού. Μία δοκιμαστική απεικόνιση n δημιουργείται από την απεικόνιση m ως εξής: ένα άκρο μιας τυχαία επιλεγμένης αλυσίδας του συστήματος αποκόπτεται από την αρχική του θέση και στη συνέχεια προστίθεται στο άλλο άκρο της αλυσίδας κρατώντας το μήκος του δεσμού σταθερό και επιλέγοντας τη διέδρη γωνία φ που σχηματίζεται από την προσθήκη του νέου τμήματος με μία ομοιόμορφη κατανομή στο διάστημα $[-\pi, \pi)$, και τη γωνία θ σύμφωνα με την κατανομή Boltzmann της δυναμικής ενέργειας κάμψης της γωνίας δεσμών U_{bend} που ευνοεί τις απεικονίσεις χαμηλής ενέργειας:

$$P(\theta) \propto \sin(\theta) \cdot e^{-\beta U_{\text{bend}}} \quad (2.38)$$

Η ποσότητα β η οποία χρησιμοποιείται στην προσομοίωση Monte Carlo είναι ίση με $\beta = \frac{1}{k_B T}$ όπου $k_B = 0.0019872041 \frac{\text{kcal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ είναι η σταθερά Boltzmann T είναι η θερμοκρασία σε K όπου στη δική μας περίπτωση ισούται με 500 K.

Κατόπιν ελέγχεται αν η νέα θέση του ατόμου που μετακινήθηκε προκαλεί κάποια επικάλυψη (*overlap screening*), δηλαδή αν υπάρχει άτομο της ίδιας ή άλλης αλυσίδας σε απόσταση μικρότερη από σ . Στην περίπτωση επικάλυψης η κίνηση απορρίπτεται, ενώ διαφορετικά υπολογίζονται οι ενέργειες της νέας (δοκιμαστικής) και της παλιάς απεικόνισης. Επειδή η επιλογή της γωνίας θ έγινε μεροληπτικά, το κριτήριο αποδοχής

$$\text{Metropolis της σχέσης } P_{\text{acc}}(m \rightarrow n) = \min \left(1, \frac{a(n' \rightarrow m') e^{-\beta(U_n + PV_n)} |J(n' \rightarrow n)|}{a(m' \rightarrow n') e^{-\beta(U_m + PV_m)} |J(m' \rightarrow m)|} \right)$$

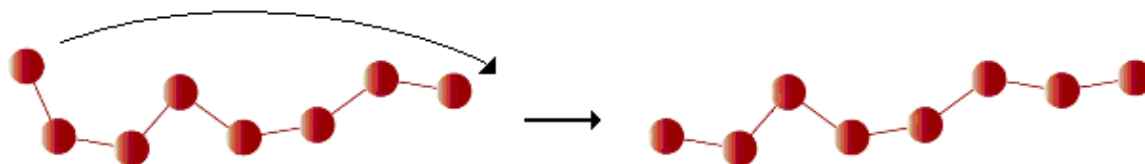
τροποποιείται με βάση τη σχέση (2.38) ως εξής:

$$P_{\text{acc}}(m \rightarrow n) = \min \left(1, e^{-\beta \Delta U'_{m \rightarrow n}} \right) \quad (2.39)$$

$$U' \equiv U_{\text{LJ}} \quad (2.40)$$

Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 2.4) φαίνεται ο ‘ερπυσμός’ μιας πολυμερικής αλυσίδας προς τα δεξιά, ο οποίος προκαλείται από την αποκοπή του πρώτου της ατόμου και την πρόσθεσή του στο τέλος της αλυσίδας. Αξίζει να σημειωθεί ότι η αποτελεσματικότητα του ερπυσμού στη δειγματοληψία του χώρου των απεικονίσεων φθίνει γρήγορα με το μήκος των αλυσίδων. Παρόλα αυτά, η κίνηση χρησιμοποιείται και στις προσομοιώσεις συστημάτων με μεγάλες αλυσίδες, επειδή συνδυάζεται καλά με άλλες κινήσεις (πχ. κίνηση διπλής γεφύρωσης) μειώνοντας τις πιθανότητες της παλινδρόμησης, δηλαδή το σύστημα να γυρίσει πίσω σε προηγούμενη απεικόνισή του (αναιρώντας ουσιαστικά

δύο κινήσεις που έγιναν αποδεκτές) και αυξάνοντας έτσι τη συνολική απόδοση του αλγόριθμου.

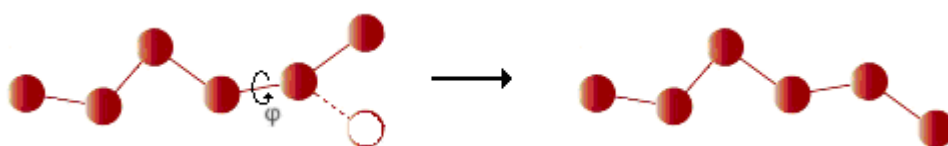


Σχήμα 2.4: Ερπυσμός πολυμερικής αλυσίδας

Επειδή η κίνηση του ερπυσμού επιχειρείται μόνο στα άκρα των αλυσίδων, το ιδανικό ποσοστό της σε έναν αλγόριθμο MC πρέπει να σχετίζεται με τον αριθμό των αλυσίδων στο σύστημα (και όχι το μέγεθός τους), εξαρτάται όμως σε μεγάλο βαθμό και από τις άλλες επιχειρούμενες κινήσεις. Τέλος, να σημειωθεί ότι ενώ ένα μικρό ποσοστό ερπυσμού μπορεί να μειώσει την παλινδρόμηση άλλων κινήσεων, ένα μεγάλο ποσοστό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της παλινδρόμησης του ίδιου του ερπυσμού που δε μεταβάλλει σημαντικά την απεικόνιση του συστήματος, μη συμβάλλοντας έτσι στην πορεία προς την ισορροπία.

2.4.2 Περιστροφή άκρου αλυσίδας (End Rotation)

Η περιστροφή άκρου αλυσίδας (ROT) βασίζεται στην τυχαία επιλογή ενός άκρου μιας πολυμερικής αλυσίδας και την περιστροφή του γύρω από τον προηγούμενο δεσμό κατά μία διεδρική γωνία ϕ που επιλέγεται τυχαία με ίση πιθανότητα στο διάστημα $[-\pi, \pi)$, μεταβάλλοντας ταυτόχρονα και τη γωνία θ σύμφωνα με τη σχέση (2.38) που ευνοεί τις απεικονίσεις χαμηλής ενέργειας. Κατόπιν ακολουθεί και πάλι έλεγχος για πιθανή επικάλυψη ατόμων, υπολογισμός των ενεργειών της παλιάς και νέας απεικόνισης, και τέλος εφαρμόζεται το κριτήριο αποδοχής της σχέσης (2.39). Μια σχηματική αναπαράσταση της κίνησης της περιστροφής άκρου αλυσίδας δίνεται στην παρακάτω εικόνα (Σχήμα 2.5):



Σχήμα 2.5: Περιστροφή άκρου πολυμερικής αλυσίδας

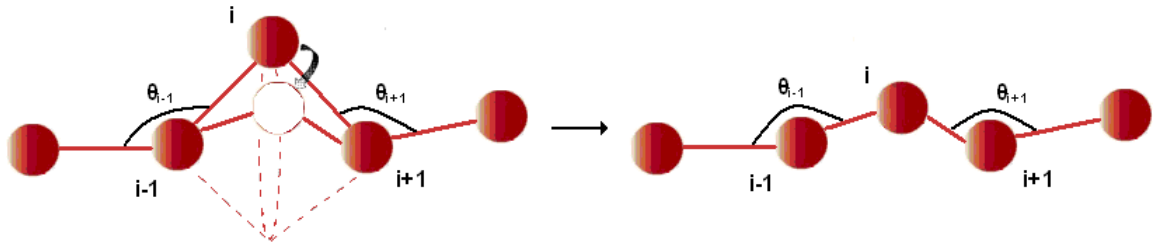
Όπως και στην περίπτωση του ερπυσμού, για το ιδανικό ποσοστό της περιστροφής άκρου σε έναν αλγόριθμο MC πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ο αριθμός των πολυμερικών αλυσίδων του συστήματος. Οι δύο αυτές κινήσεις συνεργάζονται για την εξισορρόπηση των άκρων των αλυσίδων, ενώ η επόμενη κίνηση έχει ως στόχο την εξισορρόπηση των εσωτερικών ατόμων που αποτελούν και τον κύριο όγκο του συστήματος, ειδικά όταν πρόκειται για αλυσίδες μεγάλου μήκους.

2.4.3 Περιστροφή εσωτερικού ατόμου αλυσίδας (Flip)

Η περιστροφή ενός εσωτερικού ατόμου αλυσίδας (FLIP) βασίζεται στην τυχαία επιλογή ενός εσωτερικού σκελετικού δεσμού i μιας αλυσίδας ($2 < i < N_{\text{at}} - 1$, όπου N_{at} ο αριθμός σκελετικών ατόμων κάθε αλυσίδας) και την περιστροφή του γύρω από τον άξονα που σχηματίζεται από τα γειτονικά του άτομα $i-1$ και $i+1$ κατά μια μικρή γωνία τυχαία επιλεγμένη με ίση πιθανότητα στο διάστημα $[-\Delta\varphi_{\text{max}}, \Delta\varphi_{\text{max}}]$, όπου $\Delta\varphi_{\text{max}} = 10^\circ$. Η κίνηση μεταβάλλει δύο γωνίες δεσμών. Μετά τη δημιουργία της (δοκιμαστικής) νέας απεικόνισης, γίνεται έλεγχος επικάλυψης, και στην περίπτωση που το αποτέλεσμα είναι αρνητικό ακολουθεί και πάλι υπολογισμός των ενεργειών της παλιάς m και της νέας n απεικόνισης. Τέλος, εφαρμόζεται το κριτήριο αποδοχής που σε αυτή την περίπτωση τροποποιείται ως εξής:

$$P_{\text{acc}}(m \rightarrow n) = \min\left(1, \frac{\sin\theta_{i-1}^{(n)} \sin\theta_{i+1}^{(n)}}{\sin\theta_{i-1}^{(m)} \sin\theta_{i+1}^{(m)}} e^{-\Delta U_{m \rightarrow n}}\right) \quad (2.41)$$

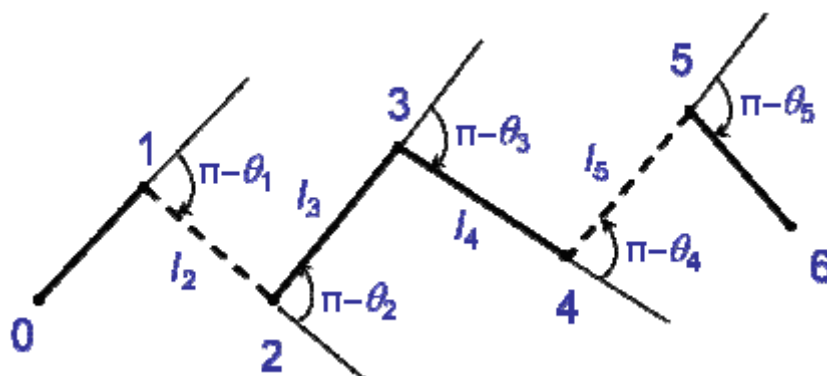
όπου τα ημίτονα των γωνιών των δεσμών των γειτονικών ατόμων υπεισέρχονται λόγω των Ιακωβιανών μετασχηματισμού των συντεταγμένων. Σημειώνεται, επίσης, ότι εδώ δεν υπάρχει μεροληψία στο εγχείρημα της κίνησης κι επομένως η πιθανότητα να επιχειρηθεί η αντίστροφη κίνηση $n \rightarrow m$ ισούται με την πιθανότητα να επιχειρηθεί η κίνηση $m \rightarrow n$. Επειδή η κίνηση αυτή αφορά τα εσωτερικά άτομα των αλυσίδων, το βέλτιστο ποσοστό της σχετίζεται με το μήκος των αλυσίδων. Μια σχηματική αναπαράσταση της περιστροφής εσωτερικού ατόμου αλυσίδας φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 2.6):



Σχήμα 2.6: Περιστροφή εσωτερικού ατόμου αλυσίδας

2.5 Σύνθετες κινήσεις Monte Carlo

Ως σύνθετες χαρακτηρίζουμε τις κινήσεις που μετακινούν ένα σχετικά μεγάλο αριθμό ατόμων (3 – 6) μέσω μιας γεωμετρικής κατασκευής η οποία απαιτεί την αριθμητική επίλυση μιας αλγεβρικής εξίσωσης, καθώς και τον κατάλληλο υπολογισμό Ιακωβιανών λόγω μετασχηματισμού συντεταγμένων που επιβάλλει η μέθοδος αριθμητικής ανάλυσης. Όλες αυτές οι κινήσεις περιλαμβάνουν την κατασκευή (τουλάχιστον) μιας γέφυρας τριμερούς που συνδέει δύο διμερή που ανήκουν στην ίδια ή σε διαφορετικές πολυμερικές αλυσίδες.



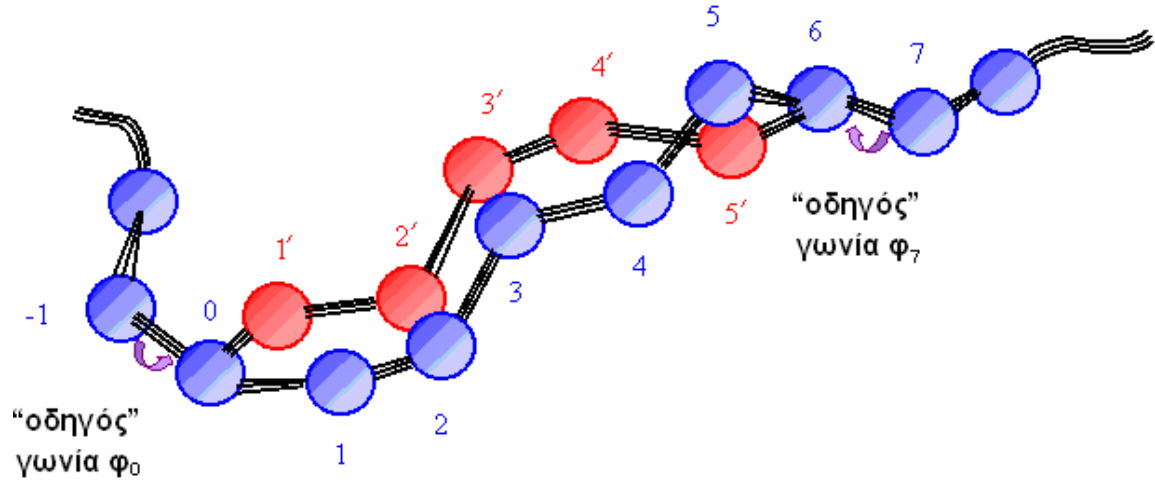
Σχήμα 2.7: Το γεωμετρικό πρόβλημα της (τριμερούς) γεφύρωσης

Οι σύνθετες κινήσεις επομένως επιλύουν το γεωμετρικό πρόβλημα της (τριμερούς) γεφύρωσης (*bridging construction*) που συνοπτικά διατυπώνεται ως εξής: “Δεδομένων δύο διμερών στο χώρο, να κατασκευαστεί τριμερές που να τα συνενώνει κατά τέτοιο τρόπο ώστε το επταμερές που προκύπτει να έχει προκαθορισμένα μήκη και γωνίες δεσμών”. Το πρόβλημα ανάγεται στο ακόλουθο γεωμετρικό πρόβλημα: “Δεδομένων τριών κύκλων στον 3-Δ χώρο, να προσδιοριστούν τρία σημεία, ένα στον κάθε κύκλο, ώστε η απόσταση μεταξύ τους να έχει προκαθορισμένες τιμές” [12].

Στην παραπάνω εικόνα (Σχήμα 2.7), έχει χρησιμοποιηθεί το σύστημα τοπικών συντεταγμένων του Flory [13], σύμφωνα με το οποίο ο δεσμός i ενώνει τα άτομα $i-1$ και i , ενώ το μήκος του συμβολίζεται με l_i , η αντίστοιχη διέδρη γωνία με φ_i και η παραπληρωματική της γωνίας δεσμών με κορυφή το άτομο i με $\pi-\theta_i$. Το γεωμετρικό πρόβλημα της γεφύρωσης με δεδομένα τα μήκη και τις γωνίες δεσμών του μοριακού μοντέλου (μη εκφυλισμένη περίπτωση) επιδέχεται το πολύ 16 λύσεις (άρτιος αριθμός λύσεων) και αρχικά επιλύθηκε από τους Pant και Theodorou [14], ενώ αργότερα από τους Mavrantzas et al [15]. Μετέπειτα δόθηκε και αναλυτική λύση στο πρόβλημα από τους Wu και Deem [16], οι οποίοι διέκριναν την ομοιότητα με το πρόβλημα της αντίστροφης κινηματικής (ΑΚ) στη ρομποτική, όμως ο κώδικας της προσομοίωσης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία βασίζεται στην αριθμητική λύση των Mavrantzas et al [15].

2.5.1 Συντονισμένη περιστροφή (Concerted Rotation)

Η πρώτη εφαρμογή της τριμερούς γεφύρωσης έγινε στην ενδομοριακή κίνηση της συντονισμένης περιστροφής (CONROT) που χρησιμοποιήθηκε στην ατομιστική προσομοίωση πολυμερικών τηγμάτων και γυαλιών με στόχο την πραγματοποίηση σημαντικών τοπικών ανακατατάξεων στο εσωτερικό των αλυσίδων. Η κίνηση αυτή (*unidirectional CONROT*) γενικεύτηκε αργότερα (*double-driven CONROT*) και μερικές φορές αναφέρεται και ως κίνηση ενδομοριακής αναγεφύρωσης (*intramolecular rebridging move*). Ο κώδικας προσομοίωσης χρησιμοποιεί τη δεύτερη αυτή (συμμετρική) έκδοση της κίνησης.



Σχήμα 2.8: Συντονισμένη περιστροφή

Η συντονισμένη περιστροφή βασίζεται στην αποκοπή ενός τυχαίου τριμερούς $\{2,3,4\}$ που απέχει τουλάχιστον τέσσερις δεσμούς από τα άκρα μιας αλυσίδας, τη μετατόπιση των γειτονικών του ατόμων 1 και 5 μέσω της αντίστοιχης περιστροφής των ‘οδηγών’ διέδρων γωνιών φ_0 και φ_7 κατά μία τυχαία γωνία επιλεγμένη ισοπίθανα στο διάστημα $[-\Delta\varphi_{\max}, \Delta\varphi_{\max}]$ όπου $\Delta\varphi_{\max}=10^\circ$, και τέλος την ανακατασκευή του τριμερούς $\{2',3',4'\}$ που ενώνει τα διμερή $\{0,1'\}$ και $\{6,5'\}$. Η κίνηση προκαλεί τοπικές αλλαγές στη διαμόρφωση των αλυσίδων, μετατοπίζοντας 5 γειτονικά άτομα και αλλάζοντας 8 διαδοχικές διέδρες γωνίες (Σχήμα 2.8).

Τα μήκη των δεσμών που υπεισέρχονται στο πρόβλημα της γεφύρωσης διατηρούνται σταθερά ενώ οι παραπληρωματικές των γωνιών των δεσμών επιλέγονται τυχαία με βάση την κατανομή της σχέσης (2.38). Κατόπιν απορρίπτονται οι γεωμετρικές λύσεις για τις οποίες ισχύει $\beta\Delta U_{\text{tor}} > 3.5$, καθώς και εκείνες που δημιουργούν επικάλυψη με άλλα άτομα του συστήματος. Οι λύσεις που απομένουν (αν υπάρχει καμία) ‘ζυγίζονται’ με τον παράγοντα Boltzmann της δυναμικής ενέργειας στρέψης των διέδρων γωνιών τους και επιλέγεται τυχαία η λύση i με πιθανότητα

$$W_i = \frac{e^{-\beta U_{\text{tor}}^{(i)}}}{\sum_i e^{-\beta U_{\text{tor}}^{(i)}}} \quad (2.42)$$

Κατόπιν επιχειρείται η αντίστροφη κίνηση ($n \rightarrow m$), επιλύεται και πάλι το πρόβλημα της τριμερούς γεφύρωσης και ελέγχεται αν κάποια λύση – τριμερές ταυτίζεται με το αρχικό τριμερές της απεικόνισης m που αποκόπηκε, ενώ βέβαια απορρίπτονται οι λύσεις μεγάλης δυναμικής ενέργειας στρέψης και μη δεσμικής ενέργειας L-J, με βάση τα ίδια κριτήρια που εφαρμόστηκαν και στην ευθεία κίνηση ($m \rightarrow n$). Τέλος, υπολογίζονται όπως πάντα οι ενέργειες της παλιάς και της νέας απεικόνισης και εφαρμόζεται το κριτήριο αποδοχής της που τροποποιείται ως εξής στην εξίσωση (2.43) :

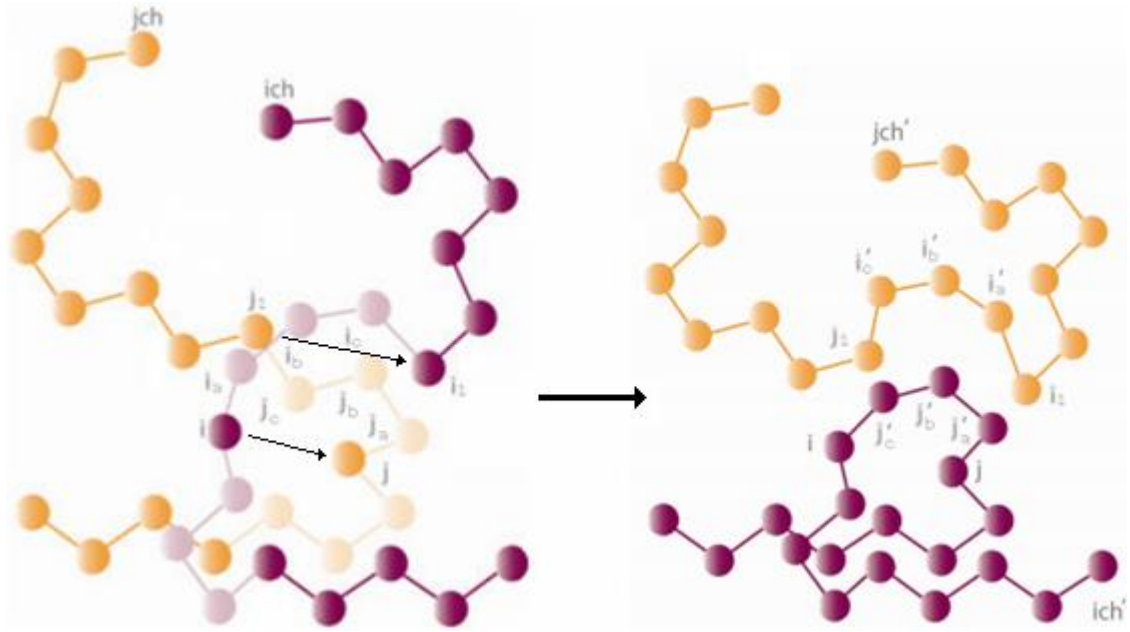
$$P_{\text{acc}}(m \rightarrow n) = \min \left(1, \frac{W_m |J(n' \rightarrow n)|}{W_n |J(m' \rightarrow m)|} e^{-\beta \Delta U'_{m \rightarrow n}} \right) \quad (2.43)$$

όπου J οι Ιακωβιανές του μετασχηματισμού από το σύνολο των γενικευμένων (ανεξάρτητων) συντεταγμένων ($l_2, l_3, l_4, l_5, \pi-\theta_1, \pi-\theta_2, \pi-\theta_3, \pi-\theta_4, \pi-\theta_5$) στο σύνολο των καρτεσιανών συντεταγμένων (r_2, r_3, r_4) του τριμερούς στη νέα και στην παλιά απεικόνιση. Η μικροσκοπική αντιστρεψιμότητα της κίνησης εξασφαλίζεται από τη συμμετρία στο ‘φιλτράρισμα’ και το ‘ζύγισμα’ των λύσεων τόσο κατά την ευθεία όσο και στην αντίστροφη κίνηση.

Η κίνηση της συντονισμένης περιστροφής είναι πιο αποτελεσματική από την περιστροφή εσωτερικού ατόμου, αλλά απαιτεί σημαντικά μεγαλύτερο υπολογιστικό χρόνο και έχει μικρότερο ποσοστό αποδοχής. Το ιδανικό ποσοστό της σε έναν αλγόριθμο MC σχετίζεται με το ποσοστό των εσωτερικών ατόμων των αλυσίδων του συστήματος. Παρά τη χρησιμότητα στις προσομοιώσεις μεγάλων συστημάτων, η κίνηση αυτή έχει τοπικό χαρακτήρα και δε μπορεί να εξισορροπήσει χαρακτηριστικά μεγάλου μήκους. Ακολουθεί μια σύντομη περιγραφή των κινήσεων αλλαγής της συνδετικότητας (*chain connectivity altering moves*) που μεταβάλλουν σημαντικά τη διαμόρφωση των αλυσίδων και αποτελούν ουσιαστικά το κλειδί για την εξισορρόπηση συστημάτων με πολυμερικές αλυσίδες μεγάλου μήκους (ειδικά η κίνηση της διπλής γεφύρωσης).

2.5.2 Διπλή γεφύρωση (Double Bridging)

Ο πρώτος αλγόριθμος αλλαγής της συνδετικότητας των αλυσίδων που εφαρμόστηκε σε ατομικά μοντέλα πολυμερικών συστημάτων ήταν η κίνηση της γεφύρωσης μέσω άκρου (*End Bridging – EB*), ενώ αργότερα αναπτύχθηκε και μία κατευθυνόμενη έκδοσή της (*Directed End Bridging – DEB*). Παρά την αποτελεσματικότητα της τελευταίας στην εξισορρόπηση συστημάτων με αλυσίδες μεγάλου μήκους, η κίνηση απαιτεί πολυδιάσπαρτα συστήματα. Η διπλή γεφύρωση (DB) αναπτύχθηκε και εφαρμόστηκε στην προσομοίωση αυστηρά μονοδιάσπαρτων συστημάτων προκειμένου να ξεπεραστεί αυτό κυρίως το μειονέκτημα των προηγούμενων κινήσεων.



Σχήμα 2.9: Διπλή γεφύρωση

Στην κίνηση της διπλής γεφύρωσης αποκόπτονται δύο τριμερή που βρίσκονται σε διαφορετικές αλυσίδες και τα εσωτερικά άκρα που προκύπτουν ενώνονται μέσω τριμερούς γεφύρωσης με αποτέλεσμα τη δημιουργία νέων αλυσίδων με ριζικά διαφορετικές διαμορφώσεις (Σχήμα 2.9). Πιο αναλυτικά, αρχικά επιλέγεται τυχαία ένα άτομο i που απέχει τουλάχιστον δύο δεσμούς από τα άκρα της αλυσίδας ich και επιτίθεται σε ένα (γειτονικό) εσωτερικό άτομο j της αλυσίδας jch που έχει επιλεγθεί τυχαία από μία DB λίστα $N_{DB}(i)$ υποψήφιων ατόμων για γεφύρωση με πιθανότητα

$$P_i = \frac{1}{N_{DB}(i)} \quad (2.44)$$

Κατόπιν αποκόπτεται ένα γειτονικό τριμερές (j_a, j_b, j_c) του j και δημιουργείται μια νέα γέφυρα (j'_a, j'_b, j'_c) ανάμεσα στα άτομα i και j (πρωτεύουσα γεφύρωση). Στη συνέχεια, το εσωτερικό άτομο j_2 που βρίσκεται δίπλα στο τριμερές της αλυσίδας jch που αποκόπηκε επιτίθεται στο εσωτερικό άτομο i_2 που βρίσκεται στην αλυσίδα ich τέσσερις δεσμούς μακριά από το άτομο i . Τέλος, αποκόπτεται το τριμερές (i_a, i_b, i_c) ανάμεσα στα άτομα i και i_2 από την αλυσίδα ich , και τα άτομα i_2 και j_2 ενώνονται (δευτερεύουσα γεφύρωση) μέσω μιας νέας γέφυρας (i'_a, i'_b, i'_c). Η νέα αλυσίδα που περιλαμβάνει τα άτομα i και j καλείται ich' , ενώ αυτή που περιλαμβάνει τα άτομα i_2 και j_2 καλείται jch' .

Ανάλογα με τις θέσεις των δύο τριμερών δίπλα στο άτομο-θύτη (*predator*) i και στο άτομο-θύμα j , τα οποία φαίνονται αντίστοιχα με ανοιχτό μωβ και ανοιχτό κίτρινο χρώμα στο Σχήμα 2.9, υπάρχουν τέσσερις δυνατοί συνδυασμοί που μπορεί να πραγματοποιηθεί η κίνηση της διπλής γεφύρωσης: α) το δεξιό τμήμα της αλυσίδας ich να συνδεθεί με το δεξιό τμήμα της αλυσίδας jch ($R - R$), β) το δεξιό τμήμα της ich να συνδεθεί με το αριστερό τμήμα της jch ($R - L$), γ) το αριστερό τμήμα της ich να συνδεθεί με το δεξιό τμήμα της jch ($L - R$) και δ) το αριστερό τμήμα της ich να συνδεθεί με το αριστερό τμήμα της jch ($L - L$). Ως αριστερό θεωρείται το τμήμα της αλυσίδας

που περιέχει την αρχή της, η οποία σημειώνεται στο Σχήμα 2.9 με το όνομα της αλυσίδας. Αξίζει όμως να σημειωθεί ότι μόνον ένας από αυτούς τους συνδυασμούς διατηρεί σταθερό τον αριθμό των ατόμων των αλυσίδων για δεδομένο ζευγάρι ατόμων (i, j) , και άρα είναι επιτρεπτός στις προσομοιώσεις αυστηρά μονοδιάσπαρτων συστημάτων (ο συνδυασμός $R - R$ στο παράδειγμα του Σχήματος 2.9).

Με δεδομένα τα ζευγάρια ατόμων (i, j) και (i_2, j_2) επιλέγονται τυχαία 5 παραπληρωματικές γωνίες δεσμών με βάση τη σχέση (2.38) για κάθε ζευγάρι, επιλύεται το πρόβλημα της τριμερούς γεφύρωσης και καθορίζονται όλες οι δυνατές λύσεις για την πρωτεύουσα και δευτερεύουσα γεφύρωση. Στην περίπτωση που δε βρεθεί καμία λύση σε κάποια από τις δύο γεφυρώσεις, η κίνηση απορρίπτεται. Κατόπιν απορρίπτονται οι ενεργειακά μη ευνοϊκές λύσεις για τις οποίες ισχύει $\beta\Delta U_{\text{tor}} > 7.0$, καθώς και εκείνες που δημιουργούν επικάλυψη είτε με άλλα άτομα του συστήματος, είτε μεταξύ των ατόμων των δύο τριμερών. Οι λύσεις που απομένουν (αν υπάρχει καμία) σταθμίζονται με τον παράγοντα Boltzmann της συνολικής δυναμικής ενέργειας (στρέψης U_{tor} και μη δεσμικής U_{LJ}) και επιλέγεται τυχαία η λύση s με πιθανότητα

$$W_s = \frac{e^{-\beta(U_{\text{tor}}^{(s)} + U_{\text{LJ}}^{(s)})}}{\sum_s e^{-\beta(U_{\text{tor}}^{(s)} + U_{\text{LJ}}^{(s)})}} \quad (2.45)$$

Έπειτα επιχειρείται η αντίστροφη κίνηση της επίθεσης του ατόμου j_2 στο άτομο j με την επίλυση του προβλήματος των τριμερών γεφυρώσεων, ελέγχεται αν υπάρχει λύση (συνδυασμός τριμερών) που να αντιστοιχεί στα τριμερή της αρχικής απεικόνισης, και ακολουθείται η ίδια ακριβώς διαδικασία του φιλτραρίσματος των ενεργειακά μη ευνοϊκών λύσεων, του υπολογισμού της πιθανότητας P_{j_2} επίθεσης στο άτομο j (2.44) και της πιθανότητας επιλογής της λύσης s' που οδηγεί πίσω στην αρχική απεικόνιση (2.45). Τέλος, υπολογίζονται οι ενέργειες της νέας και της παλιάς απεικόνισης και εφαρμόζεται το κριτήριο αποδοχής που τροποποιείται ως εξής:

$$P_{\text{acc}}(m \rightarrow n) = \min \left(1, \frac{P_{j_2} W_{s'} |J(n' \rightarrow n)|}{P_i W_s |J(m' \rightarrow m)|} e^{-\beta\Delta U_{m \rightarrow n}'} \right) \quad (2.46)$$

όπου $P_i W_s = \alpha(m \rightarrow n)$ και $P_{j_2} W_{s'} = \alpha(n \rightarrow m)$ οι πιθανότητες επιχείρησης της ευθείας και αντίστροφης κίνησης αντίστοιχα, και J το γινόμενο των Ιακωβιανών του μετασχηματισμού των συντεταγμένων για τις δύο γέφυρες στη νέα n και στην παλιά m απεικόνιση.

Επειδή η κίνηση αυτή απαιτεί τη δημιουργία δύο τριμερών, έχει πολύ μικρότερο ποσοστό αποδοχής σε σχέση με την κίνηση της συντονισμένης περιστροφής, ενώ ταυτόχρονα απαιτεί και πολύ μεγάλο υπολογιστικό χρόνο. Επίσης, αν κάποια κίνηση $m \rightarrow n$ γίνει αποδεκτή, τότε υπάρχει μεγάλη πιθανότητα για την αντίστροφη κίνηση $n \rightarrow m$, με αποτέλεσμα να μειώνεται ο ρυθμός με τον οποίο το προσομοιωμένο σύστημα πλησιάζει την ισορροπία. Για την επιλογή του ποσοστού της διπλής γεφύρωσης σε ένα αλγόριθμο MC πρέπει να λαμβάνεται υπόψη, εκτός από τα παραπάνω, και ο αριθμός των αλυσίδων του συστήματος.

2.5.3 Ανακατασκευή τμήματος της αλυσίδας με μεροληψία απεικονίσεων (configurational bias regrowth)

Τη δεκαετία του 1990 αναπτύχθηκαν αρκετοί αλγόριθμοι μεροληπτικού Monte Carlo, αρκετά αποτελεσματικοί για προσομοιώσεις πολυμερικών συστημάτων μεγάλης πυκνότητας [14] [17]. Ο αλγόριθμος MC ανακατασκευής τμήματος αλυσίδας με μεροληψία απεικονίσεων είναι ένας τέτοιος αλγόριθμος, ο οποίος αναπτύχθηκε από τους Siepmann και Frenkel [18] και από τους de Pablo, Laso και Suter [19] βασισμένοι σε ιδέες οι οποίες μπορούν να ανιχνευθούν πίσω στη πρωτότυπη δουλειά των Rosenbluth και Rosenbluth [20]. Στον αλγόριθμο αυτό αποκόπτεται ένα ακραίο κομμάτι μιας αλυσίδας το οποίο και ανακατασκευάζεται τμηματικά χρησιμοποιώντας ενεργειακή μεροληψία, για να αποφευχθεί οποιαδήποτε επικάλυψη με την υπόλοιπη αλυσίδα και το περιβάλλον του. Για κάθε τμήμα k που προστίθεται, ένας αριθμός n_q πιθανών θέσεων q λαμβάνεται υπόψη, ανάμεσα στις οποίες επιλέγεται μία, σύμφωνα με την κατανομή πιθανότητας της εξίσωσης (2.47):

$$p_{CB,k}^{(q)} = \frac{\exp(-\beta V_{CB,k}^{(q)})}{\sum_{l=1}^{n_q} \exp(-\beta V_{CB,k}^{(l)})} \quad (2.47)$$

Εδώ, $\beta = (k_B T)^{-1}$, όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω και το $V_{CB,k}^{(l)}$ είναι η αύξηση στη δυναμική ενέργεια του συστήματος που επιφέρει η τοποθέτηση του τμήματος k στη θέση l . Η μεροληψία που εμπλέκεται σε αυτή τη διαδικασία αφαιρείται στο στάδιο αποδοχής. Οι πιθανότητες αποδοχής διασφαλίζουν τη μικροσκοπική αντιστρεπτότητα, η οποία ικανοποιείται με την ενσωμάτωση του βάρους Rosenbluth όπως παρουσιάζεται στην εξίσωση (2.48), για την εκτέλεση της κίνησης από την παλιά στην καινούργια απεικόνιση και το αντίστροφο:

$$W_{CB} = \prod_k \sum_{l=1}^{n_q} \exp(-\beta V_{CB,k}^{(l)}) \quad (2.48)$$

Για την αντίστροφη κίνηση (νέα σε παλιά απεικόνιση) ως αρχική απεικόνιση θεωρείται μία από τις δοκιμαστικές οι οποίες παράχθηκαν κατά την εκτέλεση της κίνησης από την παλιά στην καινούργια απεικόνιση.

2.6 Ο αλγόριθμος αλλαγής ταυτότητας idexch

Όπως έχει δηλωθεί και στο προηγούμενο κεφάλαιο και αποτελεί το θέμα της παρούσας διπλωματικής εργασίας σκοπός είναι να εισαχθεί ένας καινούργιος αλγόριθμος και κατά συνέπεια μια σειρά υπορουτίνων στον κώδικα προσομοίωσης MC του πολυστυρενίου ο οποίος θα μας δίνει τη δυνατότητα να εφαρμόσουμε το φαινόμενο του επιμερισμού στο πολυστυρένιο και να μελετήσουμε τα αποτελέσματα που θα έχει στις απεικονίσεις ισορροπίας του πολυμερούς.

Ο επιμερισμός θα προσομοιωθεί με την εξής στρατηγική:

- Με τη βοήθεια δύο τυχαίων αριθμών επιλέγεται μια τυχαία αλυσίδα και στη συνέχεια ένα τυχαίο άτομο της αλυσίδας αυτής.
- Στη συνέχεια υπολογίζονται οι συνεισφορές στην ολική ενέργεια της αρχικής απεικόνισης από τους δεσμούς, από τις γωνίες και από τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις για το επιλεγθέν άτομο.
- Κατόπιν γίνεται αλλαγή της ταυτότητας του μονομερούς. Και εξηγώντας όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο τα δύο επιμερή του πολυστυρενίου είναι η μέσο και ρακέμο δυνάδες. Στην απεικόνιση του πολυστυρενίου οι μέσο δυνάδες υποδηλώνονται με τον αριθμό 1, οι ρακέμο δυνάδες με τον αριθμό 2 αλλά όταν οι μέσο και ρακέμο δυνάδες βρίσκονται στην αρχή ή στο τέλος της αλυσίδας λαμβάνουν τους αριθμούς 3 και 4, αντίστοιχα. Οπότε στην αλλαγή αυτή αν το άτομο φέρει τον αριθμό 1 για ταυτότητα τότε αυτός γίνεται 2 και αντίστροφα και αν επιλεγεί ένα άτομο στην αρχή ή το τέλος της αλυσίδας τότε αυτό γίνεται από 3 σε 4 και αντίστροφα. Να σημειωθεί ότι το πολυστυρένιο που εξετάζεται αποτελείται από 50 αλυσίδες με 200 άτομα η κάθε αλυσίδα σε ένα σύνολο 10000 ατόμων. Το σύστημα αυτό θα αναλυθεί περαιτέρω στο επόμενο κεφάλαιο.
- Στη συνέχεια αφού γίνει η αλλαγή της ταυτότητας υπολογίζονται οι συνεισφορές του αλλαγμένου ατόμου στην ενέργεια της καινούργιας απεικόνισης από τους δεσμούς, γωνίες και μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις.
- Αφού υπολογιστούν και αυτές οι ενέργειες εφαρμόζουμε το κριτήριο Metropolis για το αν θα αποδεχτούμε αυτή την αλλαγή που περιλαμβάνει τον υπολογισμό της ποσότητας $\exp(-\beta(\Delta V + \Delta\mu))$ όπου ΔV είναι η διαφορά δυναμικού μεταξύ των παλιών και καινούργιων συνεισφορών και $\Delta\mu$ μια μεταβολή χημικού δυναμικού που μπορούμε να επιβάλουμε για την εξισορρόπηση του συστήματος ως προς τις δυνάδες για να φτάσουμε πιο κοντά στην κατανομή Bernoulli, το οποίο εξηγείται πιο αναλυτικά παρακάτω. Αν η κίνηση τελικά γίνει αποδεκτή η καινούργια ενέργεια της απεικόνισης υπολογίζεται ολικά αν αφαιρέσουμε από την ολική ενέργεια τόσο των δεσμών, των γωνιών και των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων την παλιά ενέργεια του ατόμου που άλλαξε ταυτότητα και προσθέσουμε την καινούργια. Το $\Delta\mu$ στην περίπτωση της δικής μας κίνησης υπολογίζεται από τη διαφορά $\mu_r - \mu_m$ χημικών δυναμικών μεταξύ μιας ρακεμικής και μιας μεσο-δυνάδας, όπως θα εξηγηθεί αναλυτικά στην επόμενη παράγραφο.
- Εάν η κίνηση απορριφθεί, τότε το άτομο που άλλαξε ταυτότητα απλά επαναφέρεται στην προηγούμενή του ταυτότητα.

2.7 Το κριτήριο Metropolis για την κίνηση αλλαγής ταυτότητας (idexch)

Όπως αναφέρθηκε πιο πάνω το κριτήριο Metropolis που επιλέχθηκε για την κίνηση idexch είναι ίσο με $\exp(-\beta(\Delta V + \Delta\mu))$ και περιέχει μέσα του τους όρους ΔV και μ οι οποίοι θα αναλυθούν με περισσότερη λεπτομέρεια πιο κάτω.

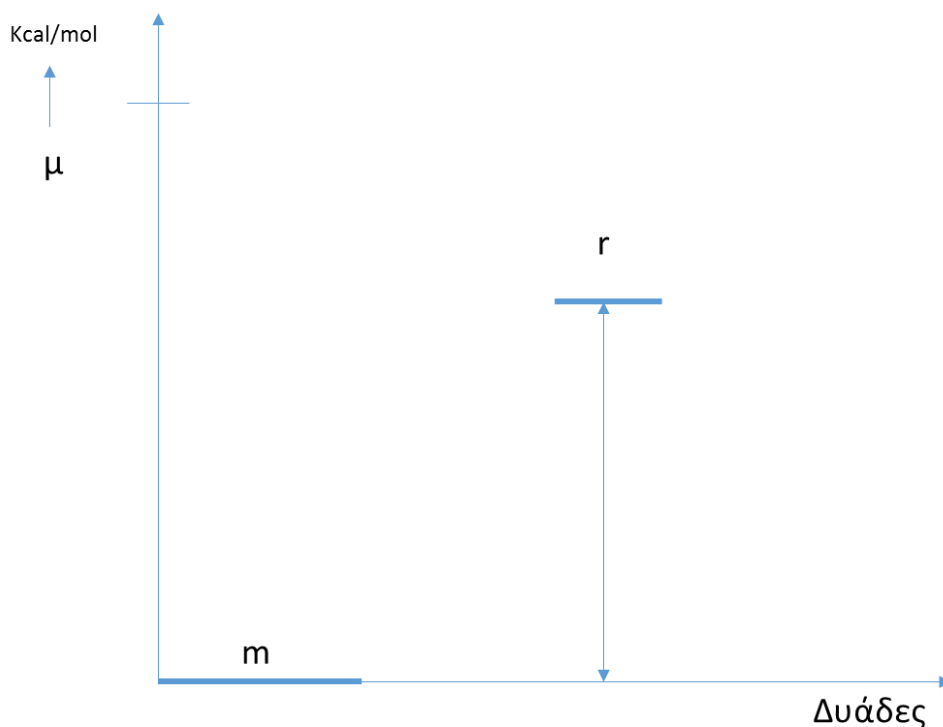
2.7.1 Ο όρος ΔV

Ο όρος ΔV εκφράζει την ποσότητα $\Delta V = V_{\text{new}} - V_{\text{old}}$ όπου $V_{\text{new}} = V_b^{\text{new}} + V_\theta^{\text{new}} + V_{nb}^{\text{new}}$ και $V_{\text{old}} = V_b^{\text{old}} + V_\theta^{\text{old}} + V_{nb}^{\text{old}}$.

2.7.2 Το χημικό δυναμικό μ

Ο όρος αυτός προστέθηκε στη διαφορά δυναμικού ΔV μετά από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις προσομοιώσεις για μεγάλο αριθμό βημάτων χωρίς χημικό δυναμικό δηλαδή με το κριτήριο Metropolis να έχει τη μορφή $\exp(-\beta \cdot \Delta V)$. Η χρήση του όρου $\Delta\mu$ μέσα στον παράγοντα Boltzmann μπορεί να θεμελιωθεί αυστηρά και σημαίνει ότι δουλεύουμε σε ένα στατιστικό σύνολο που είναι ημιμέγα κανονικό (semigrand canonical) [21] [22] ως προς τους τύπους των δυνάδων.

Παρατηρήθηκε ότι, όταν το σύστημα μας έφτανε σε κατάσταση ισορροπίας, οι ρακέμο δυνάδες υπήρχαν σε πολύ μεγαλύτερο ποσοστό από ό,τι οι μέσο δυνάδες σε αναλογία κατά μέσο όρο 32 % μέσο δυνάδες προς 68% ρακέμο δυνάδες. Έτσι καταστρώθηκε στρατηγική ώστε να “ευνοηθούν” οι μέσο δυνάδες με την επιβολή ενός κατάλληλα επιλεγμένου χημικού δυναμικού, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.10, η τιμή του οποίου θα παρουσιαστεί στο επόμενο κεφάλαιο καθώς και αναλυτικά διαγράμματα για την προσπάθεια εύρεσης του δυναμικού αυτού.



Σχήμα 2.10 Σχηματική αναπαράσταση τρόπου για να “ευνοηθούν” οι μέσο δυνάδες

Αναλυτικότερα η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε ήταν οι εξής:

- i. Καταγράφηκαν μέσω μιας ειδικής τροποποίησης του κώδικα όλα τα δυναμικά για τις μετατροπές $m \rightarrow r$ καθώς και για τις μετατροπές $end - meso \rightarrow end - racemo$, δηλαδή έγινε μια καταγραφή του $\Delta V_{m \rightarrow r}$ για κάθε μετατροπή από μέσο σε ρακέμο.
- ii. Στη συνέχεια αφού λάβαμε τα αποτελέσματα μιας προσομοίωσης με μεγάλο αριθμό βημάτων λήφθηκε ο μέσος όρος των τιμών που προέκυψαν και έτσι εξάχθηκε το $\langle \Delta V_{m \rightarrow r} \rangle$.
- iii. Βάσει και του Σχήματος 2.10 θεωρήσαμε ότι $\mu_m = 0 \frac{kcal}{mol}$ και αντίστοιχα $\mu_r = -\langle \Delta V_{m \rightarrow r} \rangle$ οπότε και το κριτήριο αποδοχής από $\exp(-\beta \cdot \Delta V)$ έγινε $\exp(-\beta(\Delta V) - \beta(\Delta \mu))$ όπου για μετατροπές $m \rightarrow r$ το $\Delta \mu = \mu_r - \mu_m > 0$ και για μετατροπές $r \rightarrow m$ το $\Delta \mu = \mu_m - \mu_r < 0$.
- iv. Το $\langle \Delta V_{m \rightarrow r} \rangle$ που υπολογίστηκε στο βήμα (ii) μέσω κατάλληλης τροποποίησης του κώδικα μπήκε στο κριτήριο αποδοχής και έγιναν πολλές προσομοιώσεις για να μπορέσουμε να βρούμε μια ικανή επιβολή χημικού δυναμικού εξισορρόπησης των μέσο και ρακέμο δυνάδων.

- v. Έτσι αποφασίστηκε μέσω βιβλιογραφικών μελετών αλλά και με τη μέθοδο δοκιμής και σφάλματος μια εκτίμηση της επιβολής χημικού δυναμικού, φτάνοντας έτσι σε ικανοποιητικές τιμές ποσοστών των δυάδων και τριάδων κοντά στη κατανομή Bernoulli και να βρίσκεται όσο πιο κοντά γίνεται στις τιμές που μας δίνονται από την πειραματική βιβλιογραφία. Τα αποτελέσματα μας θα παρουσιαστούν στο επόμενο κεφάλαιο.

Κεφάλαιο 3: Αποτελέσματα

3.1 Γενικά χαρακτηριστικά προσομοίωσης

3.1.1 Περιγραφή συστήματος που προσομοιώθηκε

Για την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας το σύστημα που προσομοιώθηκε ήταν τήγμα ατακτικού πολυστυρένιου σε θερμοκρασία 500 K με 200 αλληλεπιδρώντα άτομα ανά πολυμερική αλυσίδα και 50 πολυμερικές αλυσίδες, το οποίο μας δίνει συνολικό αριθμό 10000 ατόμων. Το πολυμερές μας έχει φτιαχτεί έτσι ώστε η αρχική απεικόνιση να ακολουθεί κατανομή Bernoulli με $(m) = (r) = 0.5$ και $(mm) = (rr) = 0.25$, $(mr) = 0.5$ καθώς και $(mmm) = (mrm) = (rmr) = (rrr) = 0.125$, $(rrm) = (rmm) = 0.25$. Η προσομοίωση πραγματοποιήθηκε στο κανονικό στατιστικό σύνολο (NVT) με τη μέση πυκνότητα να αντιστοιχεί σε πίεση 1 atm.

3.1.2 Ποσοστά των κινήσεων που χρησιμοποιήθηκαν

Στην αρχή δοκιμάστηκαν τρία πιθανά σενάρια με τα ποσοστά των κινήσεων που παρατίθενται στον Πίνακα 3.1. Οι κινήσεις οι οποίες παραμένουν πάντα σταθερές σε ποσοστό εγχειρήματος είναι ο ερπυσμός, η περιστροφή του εσωτερικού ατόμου αλυσίδας και η κίνηση διπλής γεφύρωσης. Τα ποσοστά της κίνησης αλλαγής ταυτότητας θα είναι σύμφωνα με τα τρία σενάρια 5%, 10% και 15% αντίστοιχα με μείωση των ποσοστών των κινήσεων ανακατασκευής τμήματος αλυσίδας με μεροληψία απεικονίσεων και της συντονισμένης περιστροφής. Η αρχική απεικόνιση του πολυμερούς έχει ποσοστά μέσο και ρακέμο δυάδων ίσα με 0.5, ποσοστά τριάδων μέσο-μέσο, ρακέμο-ρακέμο ίσα με 0.25, ποσοστά μέσο-ρακέμο ίσα με 0.5 και ποσοστά τετράδων (μέσο-μέσο-μέσο κ.ο.κ) ίσα με 0.125 εκτός από τις συμμετρικές τετράδες (όπως πχ m-m-r και r-r-m) που έχουν αρχικά ποσοστά ίσα με 0.25. Μια αρχική προσομοίωση η οποία πραγματοποιήθηκε για $5 \cdot 10^6$ βήματα έγινε για να επιλεγεί το κατάλληλο ποσοστό κινήσεων για την αλλαγή ταυτότητας.

Πίνακας 3.1 Σενάρια με ποσοστά κινήσεων

Είδος κίνησης	Σενάριο 1	Σενάριο 2	Σενάριο 3
Ερπυσμός (reptate)	5%	5%	5%
Ανακατασκευή τμήματος αλυσίδας με μεροληψία απεικονίσεων (configurational bias)	20%	17.5%	15%
Περιστροφή εσωτερικού ατόμου αλυσίδας (Flip)	5%	5%	5%
Αλλαγή ταυτότητας (ID exchange)	5%	10%	20%
Συντονισμένη περιστροφή (ConRot)	59%	56.5%	54%
Διπλή γεφύρωση (DB)	6%	6%	6%

Πίνακας 3.2 Αποτελέσματα για $5 \cdot 10^6$ βήματα των τριών σεναρίων⁴

⁴ Οι *a priori* πιθανότητες για τις δυάδες, τριάδες και τετράδες που θα χρησιμοποιηθούν στο κεφάλαιο αυτό είναι οι εξής:

Για τις δυάδες: (m) (r) Για τις τριάδες: (mm) (mr) (rr) και για τις τετράδες: (mmm) (mmr) (rmr) (mrm) (rrm) (rrr) . Να σημειωθεί επίσης ότι

οι end-meso (em) και οι end-racemo (er) δυνάδες οι δυνάδες δηλαδή που βρίσκονται στην αρχή και τέλος κάθε αλυσίδας θεωρούνται για τον υπολογισμό των πιθανοτήτων ως μέσο και ρακέμο αντίστοιχα και ότι οι συμμετρικές τριάδες και τετράδες θεωρούνται ως μια πιθανότητα.

Αποτελέσματα τριάδων				
	Πιθανότητες κατανομής Bernoulli	Για 5% κινήσεις αλλαγής ταυτότητας	Για 10% κινήσεις αλλαγής ταυτότητας	Για 20% κινήσεις αλλαγής ταυτότητας
(mm)	0.25	0.07786191	0.079884141	0.076177367
(mr)	0.5	0.484113025	0.482570432	0.484661246
(rr)	0.25	0.438025065	0.437545427	0.439161387
Αποτελέσματα τετράδων				
	Πιθανότητες κατανομής Bernoulli	Για 5% κινήσεις αλλαγής ταυτότητας	Για 10% κινήσεις αλλαγής ταυτότητας	Για 20% κινήσεις αλλαγής ταυτότητας
(mmm)	0.125	0.011315074	0.011755992	0.00970454
(mmr)	0.25	0.13274997	0.135959745	0.132546026
(mrm)	0.125	0.004749905	0.005123123	0.004361796
(rmr)	0.125	0.175044516	0.172633199	0.175397977
(rrm)	0.25	0.47571465	0.473431578	0.477019804
(rrr)	0.125	0.200425887	0.201096363	0.200969856

3.1.3 Χαρακτηριστικά υπολογιστικού συστήματος

Ο κώδικας που χρησιμοποιήθηκε για την εκπόνηση αυτής της διπλωματικής εργασίας εκτελέστηκε σε CPU Intel® Xeon® E5620 (2.4GHz, 4 cores, 12MB) και η μεταγλώττιση του έγινε στον Intel® Fortran Compiler και για κάθε προσομοίωση, για $5 \cdot 10^6$ βήματα, ο χρόνος που απαιτήθηκε ήταν περίπου 40 λεπτά κατά μέσο όρο.

3.1.4 Στρατηγική λήψης αποτελεσμάτων και αξιολόγησης αυτών

Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται σε αυτό το κεφάλαιο έχουν να κάνουν με την αποτίμηση των ποσοστών των δυάδων, τριάδων και τετράδων των απεικονίσεων μέσα από προσομοιώσεις με μεγάλο αριθμό βημάτων, την εύρεση κατάλληλου χημικού δυναμικού για τη διατήρηση της στερεοχημείας της αρχικής διαμόρφωσης και τη στατιστική αξιολόγηση όλων των απεικονίσεων μέσα από τις προσομοιώσεις ακολουθήθηκε η εξής στρατηγική:

- (i) Στην αρχή το κριτήριο αποδοχής όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο το οποίο ισούται με $\exp(-\beta(\Delta V + \Delta\mu))$ δοκιμάστηκε χωρίς να του επιβληθεί κάποιο χημικό δυναμικό που να ευνοεί κάποια κατάσταση και το σύστημα αφέθηκε να προσομοιωθεί για 10^8 βήματα και να μελετηθεί. Δηλαδή θεωρήθηκε ότι $\Delta\mu = 0$ και έτσι το κριτήριο αποδοχής ήταν ίσο με $\exp(-\beta\Delta V)$ όπου $\Delta V = V_{\text{new}} - V_{\text{old}}$ και έχουμε ότι $V_{\text{new}} = V_b^{\text{new}} + V_\theta^{\text{new}} + V_{nb}^{\text{new}}$ και αντίστοιχα $V_{\text{old}} = V_b^{\text{old}} + V_\theta^{\text{old}} + V_{nb}^{\text{old}}$.

- (ii) Στη συνέχεια αξιολογήθηκαν τα αποτελέσματα ως προς το ποιο μοντέλο ακολουθούν (Bernoulli, Markov 1^{ης} τάξης, Markov 2^{ης} τάξης κλπ). Κατόπιν, με σκοπό τη διατήρηση της στερεοχημείας όσο πιο κοντά γίνεται στην κατανομή Bernoulli, που θεωρείται το κατάλληλο μοντέλο συμπολυμερισμού για το σύστημά μας, επιβλήθηκε μια σειρά χημικών δυναμικών, όπου και προσδιορίστηκε με δοκιμή και σφάλμα μια αποδεκτή τιμή χημικού δυναμικού.
- (iii) Τέλος, μετά από μελέτη της σχετικής βιβλιογραφίας φτάσαμε σε συμπεράσματα για την φυσική σημασία της τιμής που προσδιορίσαμε.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στις επόμενες παραγράφους.

3.2 Αλλαγή ταυτότητας χωρίς την επιβολή χημικού δυναμικού

Αφού λοιπόν επιλέχθηκε το κατάλληλο σενάριο με ποσοστά κινήσεων το σύστημα αφέθηκε να εξελιχθεί για $1 \cdot 10^8$ βήματα με δειγματοληψία της απεικόνισης κάθε $5 \cdot 10^6$ για την καλύτερη ακρίβεια της αλλαγής των ποσοστών και της εξισορρόπησης του συστήματος. Η αποδοχή των κινήσεων αλλαγής της ταυτότητας των δυάδων εξαρτάται από τη διαφορά ενέργειας που προκύπτει από το μεσοσκοπικό δυναμικό του πολυστυρενίου. Το δυναμικό αυτό φαίνεται να ευνοεί την εμφάνιση ρακέμο δυάδων, όπως θα παρουσιασθεί και στη συνέχεια. Οι ασυμπτωτικές πιθανότητες είναι $(m) = 0.3$ και $(r) = 0.7$. Κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης, καταγράφεται και το ενεργειακό κέρδος της μετατροπής από μέσο σε ρακέμο, το οποίο θα χρησιμοποιηθεί κατόπιν για να αναιρεθεί η εύνοια του ενός έναντι του άλλου χημικού είδους.

Στον Πίνακα 3.3 βλέπουμε τα αποτελέσματα για τις δυάδες τα οποία ξεκινάνε από $2 \cdot 10^7$ μέχρι $1 \cdot 10^8$ βήματα όπου παρατηρούμε ότι ενώ ξεκινάμε με ποσοστά δυάδων $(m) = (r) = 0.5$ και στα $5 \cdot 10^6$ βήματα έχουμε ότι $(m) = 0.3235$ και $(r) = 0.6765$, παρατηρούμε ότι σε όλη την πορεία της εξέλιξης της προσομοίωσης οι μέσο δυάδες συνεχίζουν να μειώνονται (ενώ στα $2 \cdot 10^7$ βήματα έχουμε 3200 μέσο δυάδες, συνεχίζοντας την προσομοίωση για περισσότερα βήματα βλέπουμε ότι στα $5 \cdot 10^7$ έχουμε 3179 μέσο δυάδες και αυτό συνεχίζεται σε όλη τη διάρκεια της προσομοίωσης με κάποια σκαμπανεβάσματα όπου στο τέλος στα $1 \cdot 10^8$ βήματα έχουμε 3185 μέσο δυάδες) πράγμα το οποίο δείχνει την ανάγκη εύρεσης στρατηγικής για τη διατήρηση της στερεοχημείας ως προς τις δυάδες.

Στους Πίνακες 3.4 και 3.5 παρατίθενται τα ποσοστά των τριάδων και τετράδων για καλύτερη αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης.

Πίνακας 3.3 Αποτελέσματα δυνάδων χωρίς την επιβολή χημικού δυναμικού

Βήματα προσομοίωσης	m	r	(m)	(r)
0	5000	5000	0.5	0.5
2.00E+07	3200	6800	0.32	0.68
2.50E+07	3180	6820	0.318	0.682
3.00E+07	3179	6821	0.3179	0.6821
3.50E+07	3161	6839	0.3161	0.6839
4.00E+07	3186	6814	0.3186	0.6814
4.50E+07	3197	6803	0.3197	0.6803
5.00E+07	3179	6821	0.3179	0.6821
5.50E+07	3165	6835	0.3165	0.6835
6.00E+07	3207	6793	0.3207	0.6793
6.50E+07	3150	6850	0.315	0.685
7.00E+07	3201	6799	0.3201	0.6799
7.50E+07	3128	6872	0.3128	0.6872
8.00E+07	3207	6793	0.3207	0.6793
8.50E+07	3198	6802	0.3198	0.6802
9.00E+07	3168	6832	0.3168	0.6832
9.50E+07	3161	6839	0.3161	0.6839
1.00E+08	3185	6815	0.3185	0.6815

Στη συνέχεια εξάχθηκαν και τα ποσοστά των τριάδων και των τετράδων για περαιτέρω επιβεβαίωση όπως φαίνεται στους Πίνακες 3.4 και 3.5. Φαίνεται ξεκάθαρα ότι οι μόνες τριάδες που μένουν κοντά στην ιδανική τους κατανομή είναι οι $m-r$ ενώ, όπως θα περιμέναμε, υπάρχει μια υπέρμετρη αύξηση των τριάδων $r-r$ έναντι των $m-m$ λόγω της πολύ μεγαλύτερης ύπαρξης ρακέμο δυνάδων έναντι των μέσο. Με τις κατανομές των τετράδων έχουμε επίσης το ίδιο πρόβλημα καθώς βλέπουμε μια τρομερή αύξηση των τετράδων στις οποίες υπερτερούν οι ρακέμο δυνάδες (πχ $r-r-r$ και $r-r-m$) έναντι στις αντίστοιχες των μέσο.

Στο Σχήμα 3.1 βλέπουμε την μεγάλη διαφορά μεταξύ της κατανομής των μέσο και ρακέμο δυνάδων. Στα Σχήματα 3.2-3.3 γίνεται μια αναλυτικότερη γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων για τις μέσο και ρακέμο δυνάδες ξεχωριστά, για καλύτερη οπτική παρατήρηση του πως μεταβάλλεται σε όλη την προσομοίωση η κατανομή τους. Στο Σχήμα 3.4 γίνεται απεικόνιση των τριάδων όπου μπορεί και πάλι να διαπιστωθεί η μεγάλη απόκλιση από την κατανομή Bernoulli, κάτι που μπορεί να εξαχθεί και από το Σχήμα 3.5 όπου και απεικονίζονται οι τετράδες.

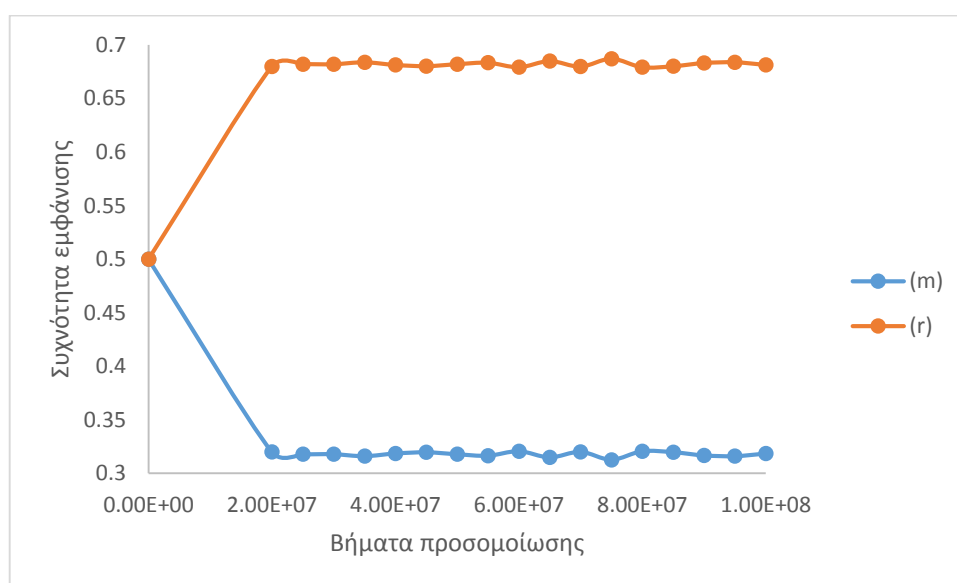
Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι έχουμε πολύ μεγάλη απόκλιση από την περίπτωση του ιδανικού συμπολυμερούς καθώς οι μέσο και ρακέμο δυνάδες είναι σε ποσοστά πολύ διαφορετικά από αυτά που επιτάσσει η κατανομή Bernoulli. Μπορεί επίσης να παρατηρηθεί ότι το μέγιστο ποσοστό μέσο δυνάδων είναι 0.3207 και αντίστοιχα των ρακέμο δυνάδων 0.6872.

Πίνακας 3.4 Αποτελέσματα τριάδων χωρίς την επιβολή χημικού δυναμικού

Βήμα προσομοίωσης	(mm)	(mr)	(rr)
2.00E+07	0.075887	0.488825	0.435288
2.50E+07	0.073498	0.489544	0.436958
3.00E+07	0.073236	0.490899	0.435865
3.50E+07	0.072477	0.489612	0.437911
4.00E+07	0.072501	0.488819	0.438679
4.50E+07	0.073005	0.489321	0.437675
5.00E+07	0.073098	0.49041	0.436492
5.50E+07	0.072921	0.489292	0.437788
6.00E+07	0.073187	0.488125	0.438688
6.50E+07	0.073242	0.488507	0.438251
7.00E+07	0.07271	0.490154	0.437135
7.50E+07	0.072556	0.48812	0.439325
8.00E+07	0.072133	0.488794	0.439073
8.50E+07	0.072916	0.489997	0.437087
9.00E+07	0.072831	0.490146	0.437023
9.50E+07	0.072816	0.487124	0.44006
1.00E+08	0.073407	0.488674	0.43792

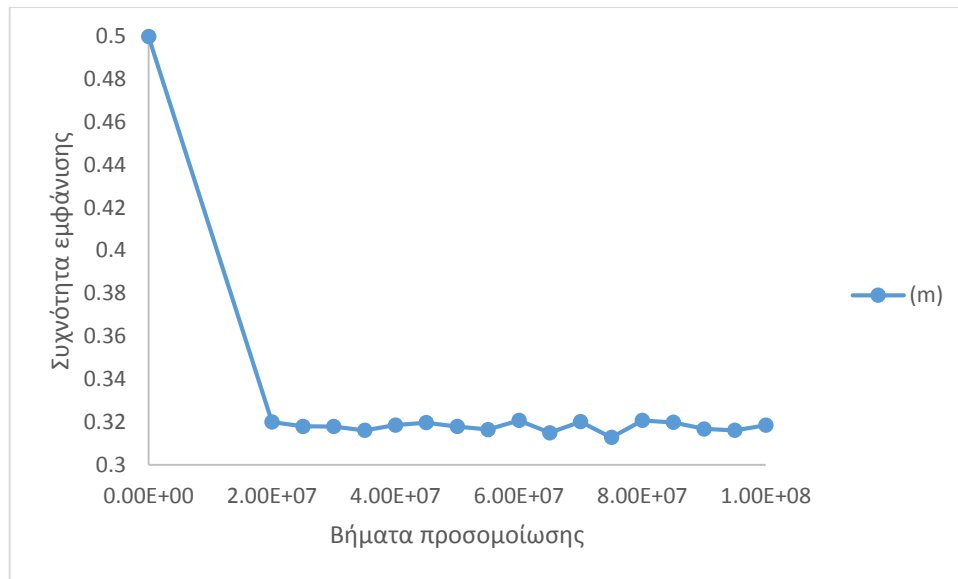
Πίνακας 3.5 Αποτελέσματα τετράδων χωρίς την επιβολή χημικού δυναμικού

Βήμα προσομοίωσης	(mmm)	(mmr)	(mrm)	(rmr)	(rrm)	(rrr)
2.00E+07	0.006574	0.138034	0.004102	0.174839	0.481767	0.194685
2.50E+07	0.00667	0.133248	0.003661	0.177536	0.483315	0.19557
3.00E+07	0.006177	0.133719	0.003595	0.177928	0.484865	0.193717
3.50E+07	0.006541	0.131458	0.003794	0.17843	0.483191	0.196586
4.00E+07	0.006484	0.131654	0.003649	0.177964	0.482653	0.197595
4.50E+07	0.006448	0.132733	0.003724	0.177634	0.482975	0.196486
5.00E+07	0.006502	0.132825	0.00371	0.178139	0.484103	0.194721
5.50E+07	0.006093	0.133299	0.003716	0.177355	0.482997	0.196539
6.00E+07	0.006575	0.132851	0.003795	0.176994	0.481658	0.198128
6.50E+07	0.006498	0.133108	0.00375	0.17706	0.48214	0.197445
7.00E+07	0.006398	0.132243	0.003697	0.17834	0.483901	0.195421
7.50E+07	0.006461	0.131793	0.003547	0.177514	0.48215	0.198535
8.00E+07	0.006565	0.130752	0.003759	0.178384	0.482393	0.198148
8.50E+07	0.006423	0.132595	0.003691	0.178033	0.483771	0.195487
9.00E+07	0.006336	0.132686	0.003678	0.178093	0.483919	0.195287
9.50E+07	0.00607	0.133086	0.003698	0.176381	0.480876	0.19989
1.00E+08	0.006342	0.133763	0.003602	0.176802	0.482604	0.196887

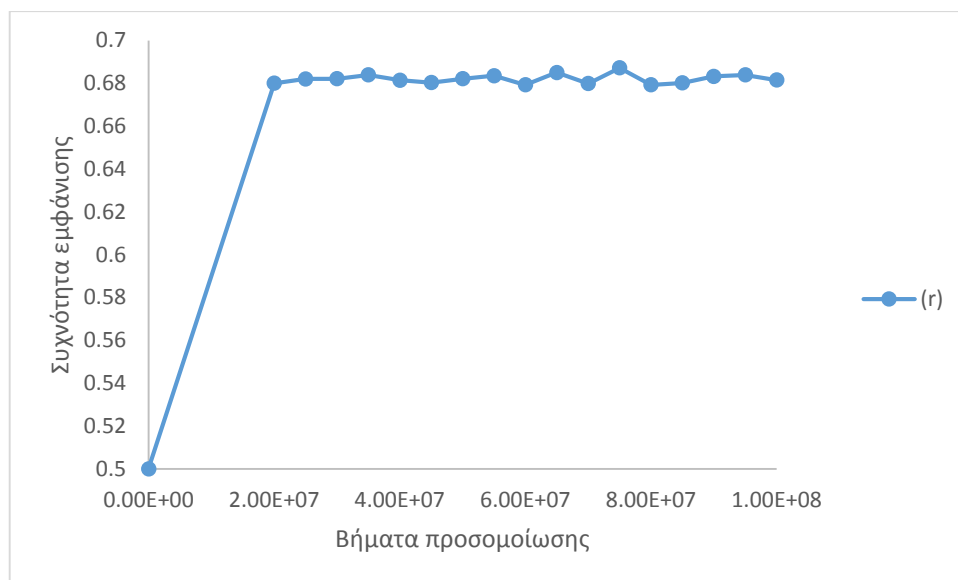


Σχήμα 3.1 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για τις δυνάδες χωρίς την επιβολή χημικού δυναμικού

Αναλυτικότερα παρατηρούμε στα παρακάτω Σχήματα 3.2 και 3.3 την διακύμανση της συχνότητας εμφάνισης όσο προχωράει η προσομοίωση των μέσο και ρακέμο δυνάδων.

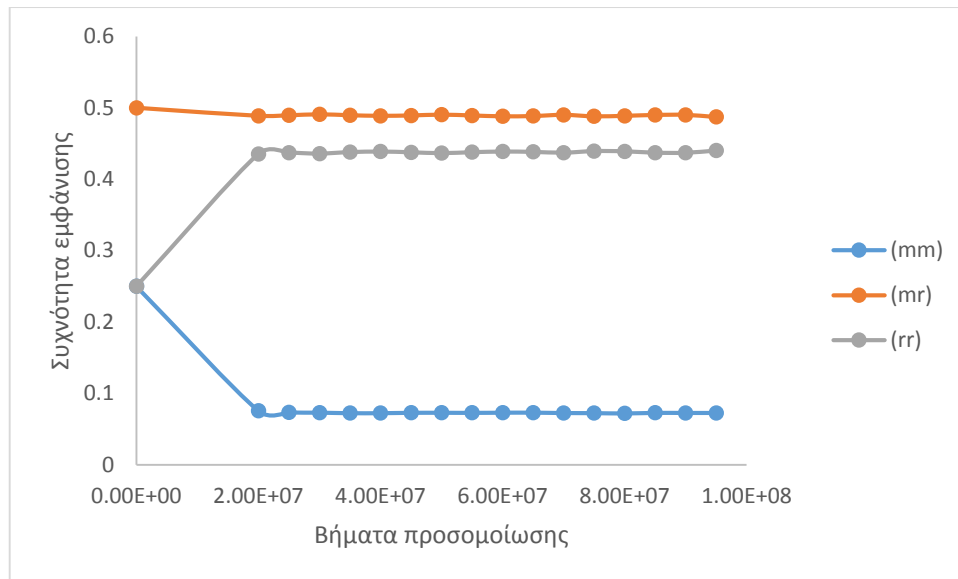


Σχήμα 3.2 Κατανομή μέσο δυάδων στην εξέλιξη της προσομοίωσης

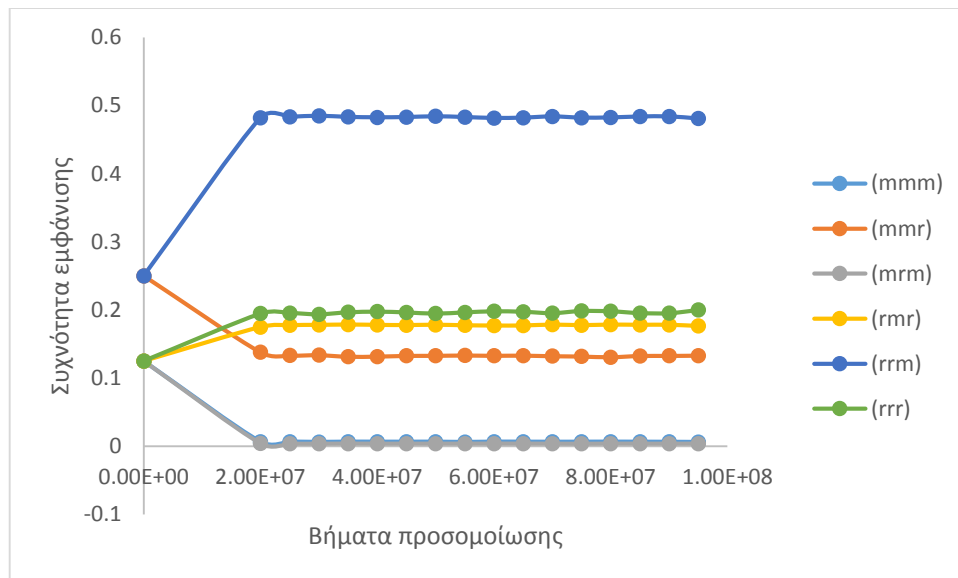


Σχήμα 3.3 Κατανομή ρακέμο δυάδων στην εξέλιξη της προσομοίωσης

Όσο αφορά τις τριάδες και τις τετράδες η συχνότητα εμφάνισης των οποίων φαίνεται στα παρακάτω Σχήματα 3.4 και 3.5, αντικατοπτρίζουν πλήρως τα αποτελέσματα που έχουμε για τις δυάδες γιατί φαίνεται καθαρά η μεγάλη εύνοια των τριάδων $r-r$ ως προς τις $m-m$ τριάδες με $(mm) = 0.073407$ έναντι $(rr) = 0.43792$ όπως και στις τετράδες έχουμε $(mmm) = 0.006342$ έναντι $(rrr) = 0.196887$. Από τα σχήματα μπορεί επίσης να φανεί πόσο ανομοιόμορφη είναι συχνότητα εμφάνισης των τριάδων και τετράδων σε σχέση με αυτό που επιτάσσει η κατανομή Bernoulli. Όπως παρατηρούμε στα επόμενα σχήματα (σε όλο το κεφάλαιο) παρόλο που έχουμε αντίστοιχα 3 τριάδες και 6 τετράδες θα παρατηρηθούν λιγότερες τετράδες να εμφανίζονται στο Σχήμα 3.5 λόγω επικάλυψης από τετράδες με παρόμοιες συχνότητες εμφάνισης.



Σχήμα 3.4 Κατανομές τριάδων στη διάρκεια της προσομοίωσης



Σχήμα 3.5 Κατανομές τετράδων στη διάρκεια της προσομοίωσης

Φαίνεται λοιπόν ότι είναι απαραίτητη είναι η επιβολή χημικού δυναμικού το οποίο θα ευνοεί τις μέσο δυνάδες για να μπορέσουμε να έχουμε ένα σύστημα πιο κοντά στην κατανομή Bernoulli, δηλαδή οι μέσο και ρακέμο δυνάδες σε πρώτο στάδιο να είναι κοντά στην αναλογία $(m) = (r) = 0.5$ ή έστω να την προσεγγίζουν όσο το δυνατόν περισσότερο.

Υπενθυμίζεται ότι για να ανήκει το μοντέλο πολυστυρενίου που έχουμε στην κατηγορία της 1^{ης} τάξης Markov πρέπει να ισχύει ότι

$$\frac{4(mm)(rr)}{(mr)^2} = \frac{P_{m/m}P_{r/r}}{P_{m/r}P_{r/m}} \neq 1 \quad \left(\begin{array}{l} \geq 0 \\ \leq \infty \end{array} \right), \quad \zeta \equiv \frac{2(m)(r)}{(mr)} = \frac{1}{P_{m/r}P_{r/m}} \neq 1 \quad \left(\begin{array}{l} \geq 1/2 \\ \leq \infty \end{array} \right) \quad \text{και}$$

$$\Omega \equiv \frac{(r)(rrr)}{(rr)^2} = \frac{(m)(mmm)}{(mm)^2} = 1 \quad . \quad \text{Ελέγχοντας αυτές τις ποσότητες στην κατάσταση}$$

στερεοχημικής ισορροπίας που επιτυγχάνεται από την προσομοίωσή μας, λαμβάνουμε τα αποτελέσματα που φαίνονται στον Πίνακα 3.6. Τα αποτελέσματα είναι για $1 \cdot 10^8$ βήματα, όπου και η θεωρούμε ότι βρισκόμαστε σε κατάσταση ισορροπίας βάσει και των προηγούμενων παρατηρήσεων μας. Οι ασυμπτωτικές πιθανότητες ισορροπίας δεν πληρούν τα κριτήρια Markov 1^{ης} τάξης, γιατί η παράμετρος Ω θα έπρεπε να έχει τιμή 1, παρόλο που τα άλλα δύο κριτήρια πληρούνται δηλαδή $\zeta \neq 1, \frac{4(mm)(rr)}{(mr)^2} \neq 1,$

οδηγώντας μας έτσι στο να ερευνήσουμε αν πληρούνται τα κριτήρια διεργασίας Markov 2^{ης} τάξης.

Υπενθυμίζεται ότι τα κριτήρια αυτά που πρέπει να ικανοποιούνται για να έχουμε διεργασία Markov 2^{ης} τάξης είναι $\alpha + \bar{\alpha} = 1, \beta + \bar{\beta} = 1, \gamma + \bar{\gamma} = 1$ και $\delta + \bar{\delta} = 1$ όπου

$$\alpha = \frac{(mmm)}{(mm)} \quad , \quad \bar{\alpha} = \frac{(mmr)}{2(mm)} \quad , \quad \beta = \frac{2(mrm)}{(mr)} \quad , \quad \bar{\beta} = \frac{(mrr)}{(mr)} \quad , \quad \gamma = \frac{(mmr)}{(mr)} \quad , \quad \bar{\gamma} = \frac{2(rmr)}{(mr)} \quad ,$$

$$\delta = \frac{(mrr)}{2(rr)} \quad \text{και} \quad \bar{\delta} = \frac{(rrr)}{(rr)} \quad .$$

Πίνακας 3.6 Στατιστικός έλεγχος για $\mu_r - \mu_m = 0 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ μετά από $1 \cdot 10^8$ βήματα

προσομοίωσης

$\mu_r - \mu_m = 0 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	
(m)	0.319
(r)	0.682
(mm)	0.377823
(mr)	0.488674
(rr)	0.377827
(mmm)	0.285506
$4(mm)(rr)/(mr)^2$	0.538459
ζ	0.888355
Ω	0.699671
$\alpha + \bar{\alpha}$	0.99751
$\beta + \bar{\beta}$	1.002323
$\gamma + \bar{\gamma}$	0.997324
$\delta + \bar{\delta}$	1.000614

Παρατηρούμε ότι το μοντέλο υπακούει τις σχέσεις της κατανομής Markov 2^{ης} τάξης λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω κριτήρια. Στην επόμενη ενότητα θα παρουσιαστεί η μέθοδος με την οποία επιλέχθηκε ένα κατάλληλο χημικό δυναμικό για επιβολή, ούτως ώστε να προσεγγίσουμε την κατάσταση του ιδανικού συμπολυμερισμού. Με λίγα λόγια

ξεκινώντας από δύο ακραίες τιμές (θετική και αρνητική αντίστοιχα) και μετά την αξιολόγηση κάθε φορά με την εξαγωγή των ποσοστών των δυνάδων και σε κάποιες περιπτώσεις των τριάδων καταλήξαμε σε μία κατάλληλη τιμή διαφοράς δυναμικού που πρέπει να επιβληθεί για να φτάσει το σύστημα μας σε μια κατανομή που να πλησιάζει σε Bernoulli και από εκεί έγινε αξιολόγηση και σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα.

3.3 Επιλογή κατάλληλου χημικού δυναμικού και επιβολή αυτού για βελτιστοποίηση της κίνησης αλλαγής ταυτότητας και διατήρηση της στερεοχημείας της αρχικής απεικόνισης

Όπως αναφέρθηκε στην παραπάνω ενότητα, με τη μέθοδο δοκιμής και σφάλματος θα προσδιοριστεί μια κατάλληλη επιβολή χημικού δυναμικού οι οποία σε αρχικό στάδιο θα προσπαθήσει να αποκαταστήσει τις κατανομές των δυνάδων και των τριάδων κοντά σ' αυτές ενός μοντέλου Bernoulli με $(m) = 0.5$. Όπως είδαμε παραπάνω, για $\Delta\mu=0$ οι λαμβανόμενες κατανομές απέχουν πολύ από του στόχο και υπακούουν, κατά αρκετά καλή προσέγγιση, σε κατανομή Markov 2^{ης} τάξης. Σκοπός μας είναι να συνεχίσουμε να έχουμε κατανομή Bernoulli με παρόμοια (m) και (r) σε όλη τη διάρκεια της προσομοίωσης, όπως και στην αρχική απεικόνιση.

3.3.1 Επιβολή ακραίων τιμών δυναμικού $\mu_r - \mu_m = \pm 1000 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

Αποφασίστηκε έτσι για να δούμε εάν θα επαληθευτούν τα αποτελέσματα που αναμένουμε από την επιβολή της διαφοράς χημικού δυναμικού μεταξύ δυνάδων m και r να γίνει μια πρώτη εκτίμηση της καλής λειτουργίας του μετατρεπόμενου κώδικα ξεκινώντας από τις δύο ακραίες τιμές $\mu_r - \mu_m = +1000 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ και $\mu_r - \mu_m = -1000 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ περιμένοντας να έχουμε στην περίπτωση της επιβολής $\mu_r - \mu_m = +1000 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ να οδηγηθούμε σε ισοτακτικό πολυστυρένιο και στη περίπτωση όπου $\mu_r - \mu_m = -1000 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ σε συνδιοτακτικό πολυστυρένιο. Αυτό αναμένεται από την ακραία εύνοια των μέσο δυνάδων στην πρώτη περίπτωση και των ρακέμο στη δεύτερη. Τα αποτελέσματα αυτών των επιβολών ως προς τις δυνάδες, τις τριάδες και τις τετράδες παρουσιάζονται στους παρακάτω Πίνακες 3.7 και 3.8 αντίστοιχα.

Πίνακας 3.7 Αποτελέσματα δυάδων, τριάδων και τετράδων για $\mu_r - \mu_m = +1000 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

μετά από $2.5 \cdot 10^6$ βήματα προσομοίωσης

$\mu_r - \mu_m = +1000 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	
(m)	1.0
(r)	0.0
(mm)	1.0
(mr)	0.0
(rr)	0.0
(mmm)	1.0
(mmr)	0.0
(mrm)	0.0
(rmr)	0.0
(rrm)	0.0
(rrr)	0.0

Πίνακας 3.8 Αποτελέσματα δυάδων, τριάδων και τετράδων για $\mu_r - \mu_m = -1000 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

μετά από $2.5 \cdot 10^6$ βήματα προσομοίωσης

$\mu_r - \mu_m = -1000 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	
(m)	0.0
(r)	1.0
(mm)	0.0
(mr)	0.0
(rr)	1.0
(mmm)	0.0
(mmr)	0.0
(mrm)	0.0
(rmr)	0.0
(rrm)	0.0
(rrr)	1.0

Τα αποτελέσματα είναι πλήρως αναμενόμενα καθώς στην περίπτωση που έχει επιβληθεί διαφορά χημικού δυναμικού $\mu_r - \mu_m = +1000 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ οδηγούμαστε σε ισοτακτικό πολυστυρένιο και συγκεκριμένα να έχουμε μόνο μέσο δυάδες κάτι το οποίο είναι πολύ καθαρό στον παραπάνω Πίνακα 3.7. Η προσομοίωση διακόπτεται στα

$2.5 \cdot 10^6$ βήματα γιατί όταν όλες οι δυνάδες έχουν γίνει μέσο δεν μπορεί να εκτελεστεί άλλη κίνηση. Στο άλλο άκρο όταν επιβληθεί διαφορά χημικού δυναμικού $\mu_r - \mu_m = -1000 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ βλέπουμε ότι οδηγούμαστε σε συνδιοτακτικό πολυστυρένιο όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.8 καθώς μετά από $2.5 \cdot 10^6$ βήματα έχουμε μόνο ρακέμο δυνάδες, δείγμα συνδιοτακτικού πολυστυρενίου.

3.3.2 Επιβολή $\mu_r - \mu_m = +10 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

Αφού εξετάστηκαν οι ακραίες αυτές τιμές το $\mu_r - \mu_m$ κατέβηκε δύο τάξεις μεγέθους για να έρθει κοντά σε μια πιο ρεαλιστική εκτίμηση και επιβλήθηκε μια επιβολή χημικού δυναμικού $\mu_r - \mu_m = +10 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ της οποίας τα αποτελέσματα για $5 \cdot 10^6$ βήματα παρατίθενται στον Πίνακα 3.9.

Πίνακας 3.9 Αποτελέσματα κατανομών για επιβολή μετά από $5 \cdot 10^6$ βήματα προσομοίωσης

$\mu_r - \mu_m = +10 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	
(m)	0.7947
(r)	0.2053
(mm)	0.605712
(mr)	0.269252
(rr)	0.125036
(mmm)	0.488359
(mmr)	0.234127
(mrm)	0.018471
(rmr)	0.017146
(rrm)	0.233209
(rrr)	0.008689

Παρατηρούμε ότι με μια τέτοια επιβολή η οποία είναι πολύ μικρότερη μεν των ακραίων τιμών αλλάζει την ισορροπία αυτή τη φορά πολύ περισσότερο υπέρ των μέσο δυνάδων αφού μόλις σε $5 \cdot 10^6$ βήματα έχουμε 7947 μέσο δυνάδες σε σχέση με μόλις 2053 ρακέμο δυνάδες και αυτό μας οδηγεί στο να μειώσουμε και άλλο την επιβολή της διαφοράς δυναμικού και δεδομένου και των ποσοστών των τριάδων και τετράδων τα οποία αντικατοπτρίζουν τη διαφορά των δυνάδων καθώς για παράδειγμα πιθανότητα εμφάνισης τετράδων (mmm) είναι 0.488 έναντι του 0.008 για τις τετράδες (rrr). Βλέπουμε λοιπόν ότι πρέπει να κατέβουμε ακόμα μια τάξη μεγέθους για να μπορέσουμε να ξεκινήσουμε με κάποια πιο ευνοϊκά ποσοστά μέσο και ρακέμο δυνάδων

ούτως ώστε στην πορεία της προσομοίωσης να φτάσουμε σε ένα πλατό το οποίο να είναι κοντά στην κατανομή Bernoulli.

3.3.3 Αρχικές προσπάθειες επιβολής μεταξύ $\mu_r - \mu_m = +1 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ και $\mu_r - \mu_m = +10 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

Με το σκεπτικό αυτό δοκιμάστηκαν τιμές μεταξύ του $\mu_r - \mu_m = +1 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ και $\mu_r - \mu_m = +10 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$. Για αρχή θα πάρουμε πάλι την ελάχιστη ακραία τιμή του για να έχουμε μια πρώτη εκτίμηση σε ποια κατεύθυνση θα πρέπει να κινηθούμε. Τα αποτελέσματα για $5 \cdot 10^6$ βήματα φαίνονται στον παρακάτω Πίνακα 3.10.

Πίνακας 3.10 Αποτελέσματα δυνάδων, τριάδων και τετράδων για επιβολή

$\mu_r - \mu_m = +1 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ μετά από $5 \cdot 10^6$ βήματα προσομοίωσης

$\mu_r - \mu_m = +1 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	
(m)	0.3559
(r)	0.6441
(mm)	0.112615
(mr)	0.501826
(rr)	0.385559
(mmm)	0.021369
(mmr)	0.18195
(mrm)	0.004792
(rmr)	0.159209
(rrm)	0.493569
(rrr)	0.139111

Βάσει του παραπάνω Πίνακα 3.10 και με δεδομένα που έχουμε από τη μη επιβολή χημικού δυναμικού βλέπουμε ότι μια τέτοια επιβολή είναι μικρής σημασίας στο σύστημά μας και δεν δίνει μεγάλο κέρδος στις μέσο δυνάδες καθώς για τα πρώτα $5 \cdot 10^6$ βήματα έχουμε 3559 μέσο δυνάδες και 6441 ρακέμο δυνάδες, πράγμα το οποίο δεν απέχει ουσιαστικά από τις απεικονίσεις που λαμβάνονται με επιβολή μηδενικής διαφοράς χημικού δυναμικού. Φανερά πρέπει να δοκιμάσουμε κάτι πιο κοντά στο $\mu_r - \mu_m = +10 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ οπότε η επόμενη σκέψη είναι να πάρουμε τη μέση τιμή μεταξύ των

δύο τιμών που αποφασίσουμε και να δοκιμάσουμε για $\mu_r - \mu_m = +5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$. Τα αποτελέσματα για αυτή την επιβολή αυτή φαίνονται στον Πίνακα 3.11

Πίνακας 3.11 Αποτελέσματα δυνάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

Βήματα προσομοίωσης	(m)	(r)
5.00E+06	0.5499	0.4501
1.00E+07	0.5427	0.4573
1.50E+07	0.5371	0.4629
2.00E+07	0.5299	0.4701
2.50E+07	0.531	0.469
3.00E+07	0.531	0.469
3.50E+07	0.5268	0.4732
4.00E+07	0.5269	0.4731
4.50E+07	0.5213	0.4787
5.00E+07	0.5219	0.4781

Από τα αποτελέσματα αυτά των δυνάδων παίρνουμε πολύ αισιόδοξα μηνύματα γιατί βλέπουμε ότι οι μέσο και ρακέμο δυνάδες έχουν φτάσει πολύ κοντά στην κατανομή Bernoulli και υπολογίζουμε τα ποσοστά και των τριάδων και των τετράδων τα οποία μας προσφέρονται και αυτά στα αρχεία εξόδου για καλύτερη αξιολόγηση της επιβολής αυτής. Τα αποτελέσματα για τις τριάδες και τις τετράδες δίνονται στους παρακάτω Πίνακες 3.12 και 3.13.

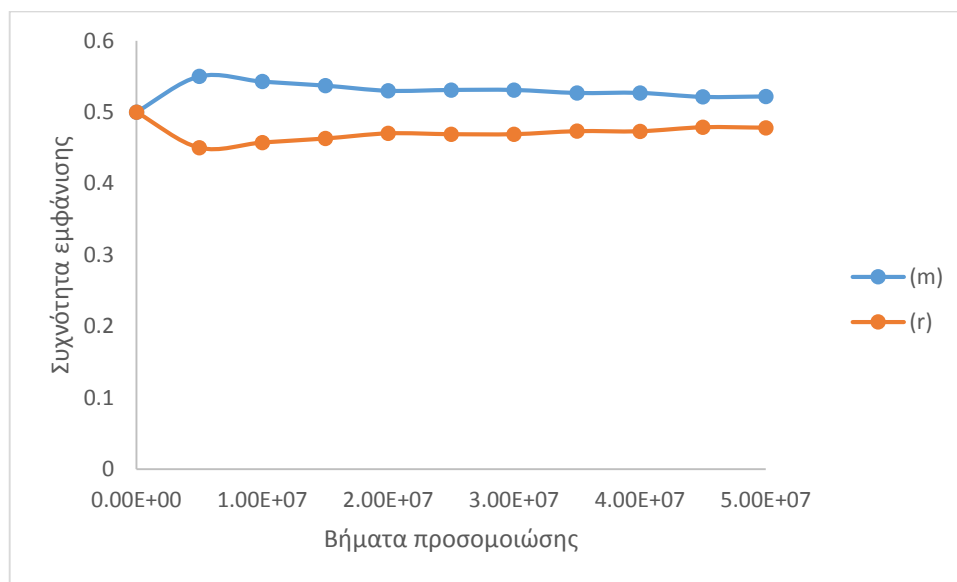
Πίνακας 3.12 Αποτελέσματα τριάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

Βήματα προσομοίωσης	(mm)	(mr)	(rr)
5.00E+06	0.336359	0.428572	0.235069
1.00E+07	0.326933	0.438442	0.234625
1.50E+07	0.318318	0.448094	0.238656
2.00E+07	0.303595	0.454267	0.242138
2.50E+07	0.304281	0.454035	0.241684
3.00E+07	0.302487	0.454541	0.242971
3.50E+07	0.300243	0.456443	0.243314
4.00E+07	0.292634	0.460907	0.246459
4.50E+07	0.293035	0.460975	0.24599
5.00E+07	0.28612	0.465722	0.248159

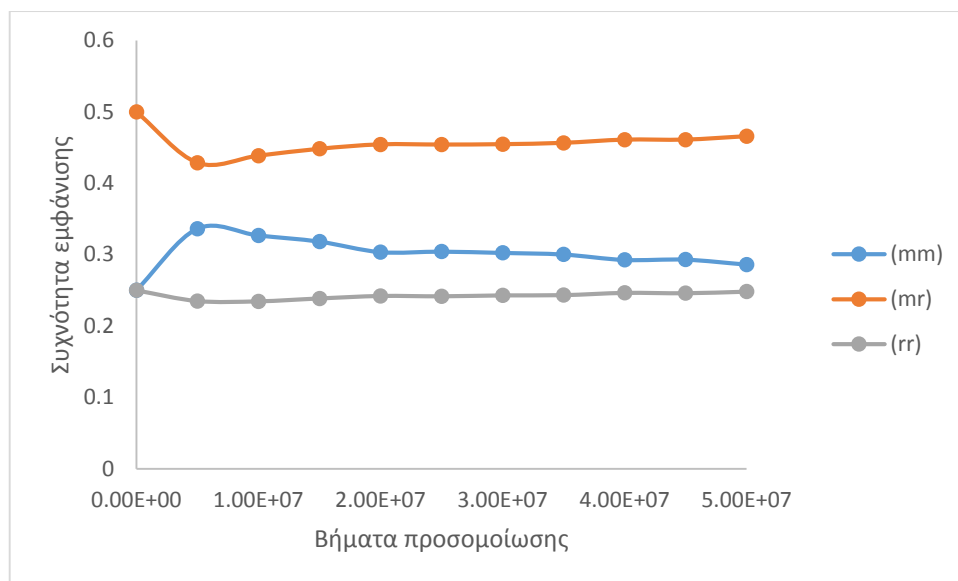
Πίνακας 3.13 Αποτελέσματα τετράδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

Βήματα προσομοίωσης	(mmm)	(mmr)	(mrm)	(rmr)	(rrm)	(rrr)
5.00E+06	0.179768	0.312217	0.007299	0.057494	0.415451	0.027771
1.00E+07	0.159356	0.334001	0.003573	0.051587	0.432859	0.018624
1.50E+07	0.142869	0.345833	0.003589	0.049545	0.440307	0.017857
2.00E+07	0.126492	0.352674	0.003561	0.050226	0.44881	0.018238
2.50E+07	0.126636	0.353695	0.003504	0.049614	0.448686	0.017865
3.00E+07	0.1266	0.350044	0.00337	0.051739	0.449476	0.01877
3.50E+07	0.123425	0.351679	0.003671	0.051954	0.450808	0.018462
4.00E+07	0.114212	0.355147	0.003386	0.052345	0.455836	0.019074
4.50E+07	0.114016	0.356196	0.003325	0.05191	0.456026	0.018527
5.00E+07	0.108635	0.353087	0.00367	0.055829	0.460096	0.018683

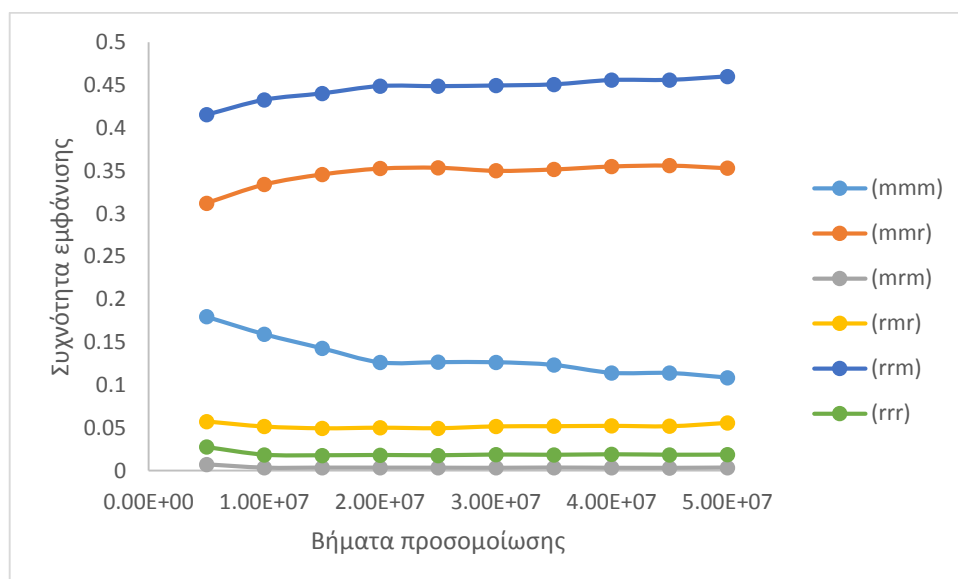
Παρατηρούμε ότι στις τριάδες έχουμε πολύ καλά αποτελέσματα τα οποία όμως μπορούν να βελτιωθούν με μια καλύτερη ρύθμιση του χημικού δυναμικού που πρέπει να επιβληθεί. Στα $5 \cdot 10^7$ βήματα έχουμε μια καλή ρύθμιση των τριάδων με την (mm) να χρειάζεται μια καλύτερη ρύθμιση για να φτάσει στην ιδανική της κατανομή αλλά οι τετράδες θέλουν πολύ περισσότερη διόρθωση, καθώς καμιά δεν φτάνει στην επιθυμητή τιμή σύμφωνα με την κατανομή Bernoulli. Τα αποτελέσματα φαίνονται καλύτερα στα παρακάτω Σχήματα 3.6 μέχρι 3.8.



Σχήμα 3.6 Ποσοστά δυνάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$



Σχήμα 3.7 Κατανομές τριάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$



Σχήμα 3.8 Κατανομές τετράδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

Να σημειωθεί επίσης ότι όποιες καμπύλες δεν φαίνονται στο διάγραμμα έχουν απλά παραπλήσιες τιμές και επικαλύπτονται.

3.3.4 Δοκιμή επιβολής $\mu_r - \mu_m = +5.5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

Στη συνέχεια αποφασίστηκε να ανέβει η τιμή του $\mu_r - \mu_m$ λίγο πιο πάνω ώστε να διαπιστώσουμε τη φορά της αλλαγής. Αποφασίστηκε έτσι να δοκιμαστεί η τιμή

$\mu_r - \mu_m = +5.5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ τα αποτελέσματα της οποίας δίνονται συνοπτικά στους

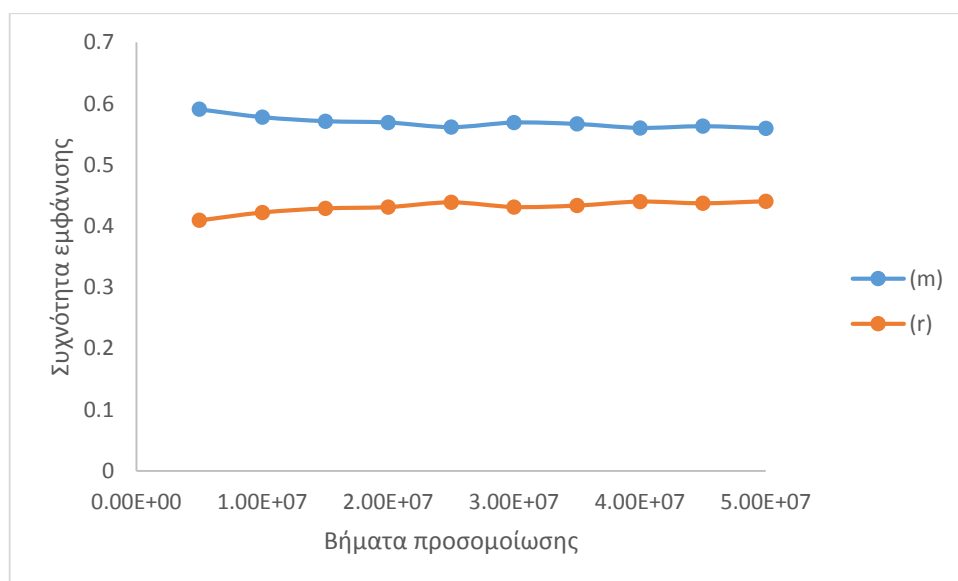
παρακάτω Πίνακες 3.14 – 3.16.

Πίνακας 3.14 Αποτελέσματα δυνάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +5.5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

Βήματα προσομοίωσης	(m)	(r)
5.00E+06	0.5907	0.4093
1.00E+07	0.5779	0.4221
1.50E+07	0.5713	0.4287
2.00E+07	0.5691	0.4309
2.50E+07	0.5615	0.4385
3.00E+07	0.569	0.431
3.50E+07	0.5667	0.4333
4.00E+07	0.5603	0.4397
4.50E+07	0.563	0.437
5.00E+07	0.5597	0.4403

Ακολουθεί το κατάλληλο διάγραμμα με τις κατανομές αυτές των δυνάδων στο Σχήμα 3.9 όπου φαίνεται και πάλι ότι η διαφορά μεταξύ της κατανομής των δυνάδων αυτών είναι πολύ μεγάλη για να θεωρηθεί έστω και κοντά στην κατανομή Bernoulli. Είναι ξεκάθαρο ότι πρέπει να επιβάλουμε διαφορά $\mu_r - \mu_m < +5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ γιατί υπάρχει ακόμη

προτίμηση των μέσο δυνάδων. Ξεκινώντας από προτίμηση των ρακέμο δυνάδων, για μηδενικό χημικό δυναμικό επιδιώκουμε να βρούμε επιβολή διαφοράς χημικού δυναμικού που θα μας οδηγήσει όσο πιο κοντά γίνεται σε ασυμπτωτικές πιθανότητες $(m) = (r) = 0.5$, κάτι το οποίο όπως μας δείχνει η επιβολή αυτή δεν μπορεί να γίνει για τιμές $\mu_r - \mu_m > +5.5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$.



Σχήμα 3.9 Κατανομή δυνάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +5.5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

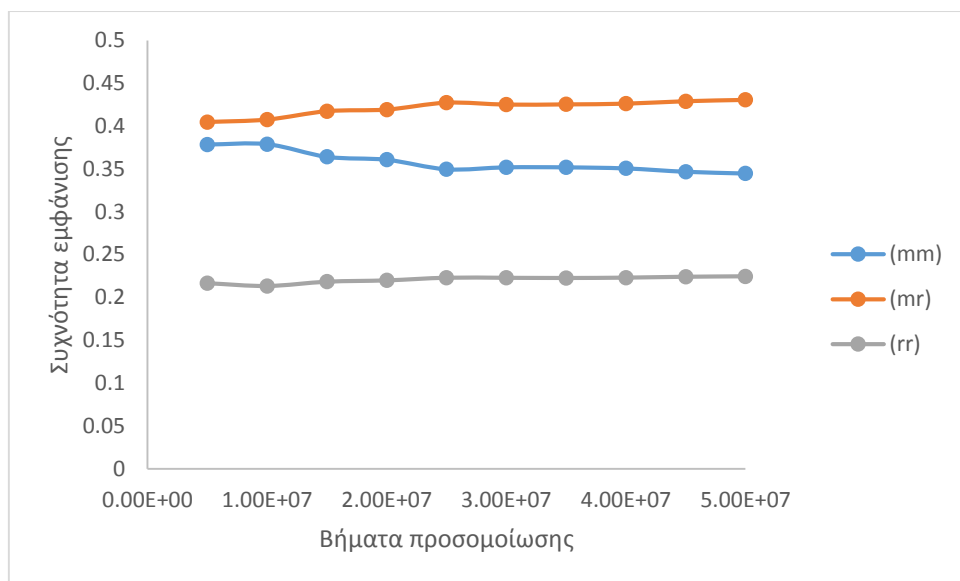
Πίνακας 3.15 Αποτελέσματα τριάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +5.5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

Βήματα προσομοίωσης	(mm)	(mr)	(rr)
5.00E+06	0.378516	0.40479	0.216694
1.00E+07	0.378869	0.407632	0.213499
1.50E+07	0.364162	0.417426	0.218412
2.00E+07	0.360738	0.419317	0.219945
2.50E+07	0.349705	0.427322	0.222972
3.00E+07	0.351987	0.425113	0.222901
3.50E+07	0.351924	0.425357	0.222719
4.00E+07	0.350682	0.426205	0.223112
4.50E+07	0.346791	0.429074	0.224135
5.00E+07	0.344759	0.430597	0.224644

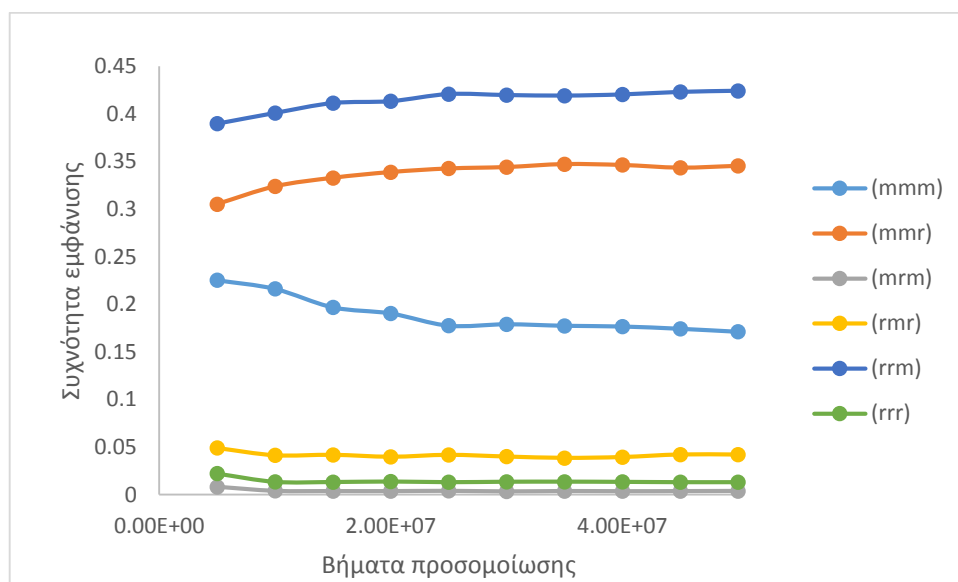
Πίνακας 3.16 Αποτελέσματα τετράδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +5.5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

Βήματα προσομοίωσης	(mmm)	(mmr)	(mrm)	(rmr)	(rrm)	(rrr)
5.00E+06	0.22539	0.305188	0.00822	0.049212	0.38975	0.022241
1.00E+07	0.216266	0.323794	0.004089	0.041413	0.400948	0.01349
1.50E+07	0.196859	0.33282	0.003837	0.04187	0.411333	0.01328
2.00E+07	0.190409	0.33887	0.003797	0.03981	0.413304	0.01381
2.50E+07	0.177567	0.34264	0.004097	0.041848	0.420741	0.013106
3.00E+07	0.179039	0.344133	0.003508	0.040021	0.419722	0.013577
3.50E+07	0.177458	0.347236	0.003895	0.03859	0.41915	0.01367
4.00E+07	0.176673	0.346318	0.003702	0.039485	0.420366	0.013456
4.50E+07	0.174281	0.343513	0.003817	0.04225	0.423021	0.013118
5.00E+07	0.171125	0.345412	0.004001	0.042155	0.424208	0.013099

Παρατίθενται επίσης παρακάτω τα διαγράμματα κατανομής τριάδων και τετράδων όπως φαίνονται στα Σχήματα 3.10-3.11 για αυτή την επιβολή χημικού δυναμικού καθώς δίνουν μια πολύ καλή εκτίμηση του τι συμβαίνει σε όλη την προσομοίωση.



Σχήμα 3.10 Κατανομές τριάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +5.5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$



Σχήμα 3.11 Κατανομές τετράδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +5.5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

Παρατηρούμε ότι στα $5 \cdot 10^7$ βήματα έχουμε μια σχετικά μεγάλη αύξηση των μέσο δυνάδων (5597 έναντι των 4403 ρακέμο δυνάδων) και ποσοστά τα οποία αδυνατούν να φτάσουν στην κατανομή Bernoulli.

3.3.5 Δοκιμή επιβολής $\mu_r - \mu_m = +4.2 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

Οδηγούμαστε έτσι στο συμπέρασμα ότι η τιμή χημικού δυναμικού που ψάχνουμε είναι λίγο μικρότερη από $+5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, και μεγαλύτερη από $+1 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, το οποίο μας οδηγεί να

δοκιμάσουμε για αρχή λίγο πιο πάνω από $+4 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ και τυχαία επιλέγεται η επιβολή

$\mu_r - \mu_m = +4.2 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ τα αποτελέσματα της οποίας για τις δυνάδες, τριάδες και τετράδες φαίνονται στους παρακάτω Πίνακες 3.17-3.19.

Πίνακας 3.17 Αποτελέσματα δυνάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.2 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

Βήματα προσομοίωσης	(m)	(r)
5.00E+06	0.5068	0.4932
1.00E+07	0.4977	0.5023
1.50E+07	0.485	0.515
2.00E+07	0.4822	0.5178
2.50E+07	0.4833	0.5167
3.00E+07	0.4809	0.5191
3.50E+07	0.4797	0.5203
4.00E+07	0.4802	0.5198
4.50E+07	0.48	0.52
5.00E+07	0.4832	0.5168

Πίνακας 3.18 Αποτελέσματα τριάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.2 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

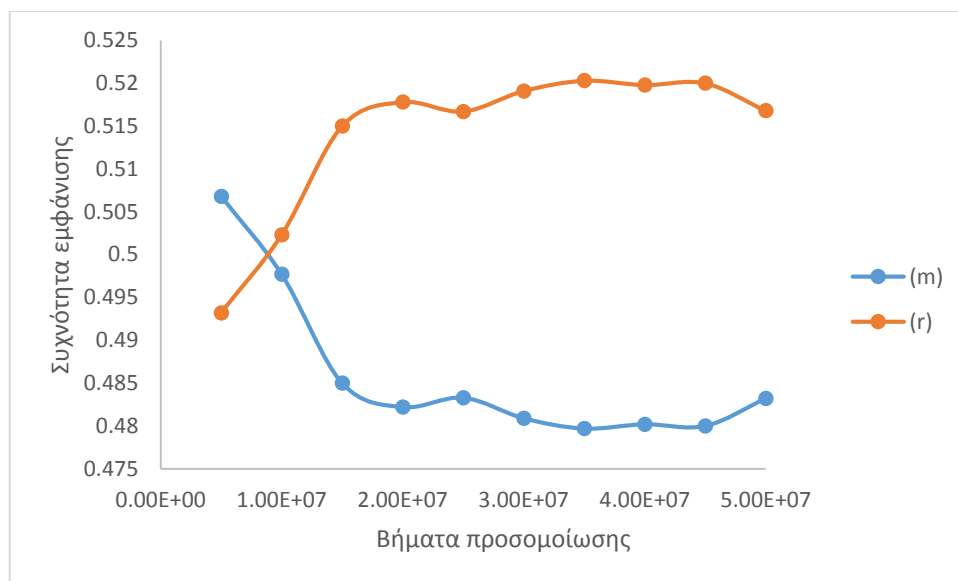
Βήματα προσομοίωσης	(mm)	(mr)	(rr)
5.00E+06	0.28427	0.455953	0.259777
1.00E+07	0.263403	0.476809	0.264857
1.50E+07	0.251289	0.481473	0.267238
2.00E+07	0.23863	0.489614	0.271756
2.50E+07	0.235115	0.493815	0.27107
3.00E+07	0.230989	0.495785	0.273225
3.50E+07	0.231171	0.496002	0.272827
4.00E+07	0.228885	0.496334	0.27478
4.50E+07	0.230926	0.495459	0.273615
5.00E+07	0.230563	0.495264	0.274172

Πίνακας 3.19 Αποτελέσματα τετράδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.2 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

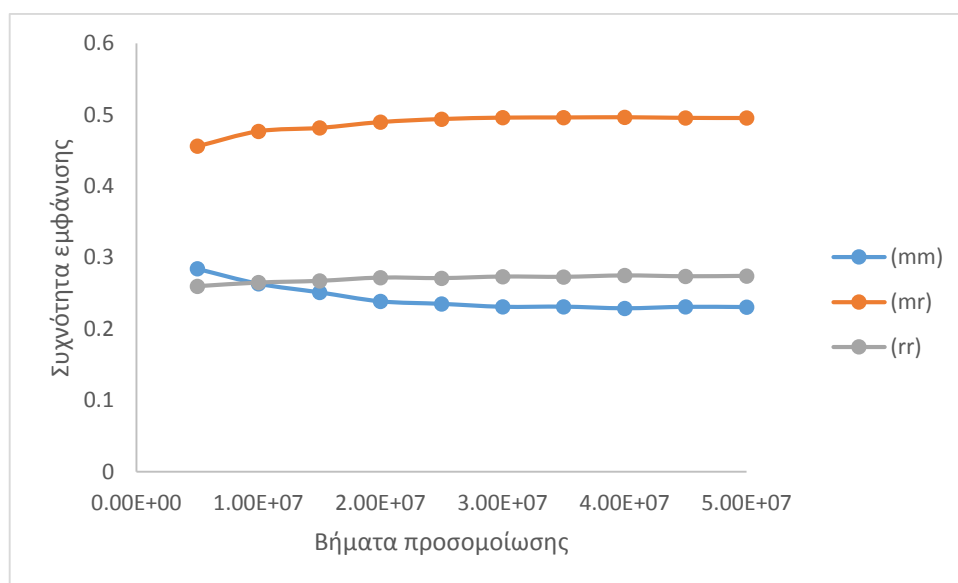
Βήματα προσομοίωσης	(mmm)	(mmr)	(mrm)	(rmr)	(rrm)	(rrr)
5.00E+06	0.132077	0.303253	0.005959	0.075719	0.445559	0.037433
1.00E+07	0.101444	0.319974	0.003642	0.076557	0.46876	0.029622
1.50E+07	0.085808	0.329451	0.00347	0.075414	0.476217	0.029639
2.00E+07	0.073733	0.328488	0.00322	0.079888	0.484882	0.029788
2.50E+07	0.068504	0.331665	0.003188	0.080467	0.489177	0.026999
3.00E+07	0.065813	0.328906	0.003355	0.082816	0.490802	0.028307
3.50E+07	0.066262	0.328321	0.003169	0.083209	0.491395	0.027644
4.00E+07	0.062274	0.331559	0.003063	0.081794	0.491984	0.029326
4.50E+07	0.063956	0.332273	0.003248	0.080987	0.490733	0.028803
5.00E+07	0.062105	0.335335	0.002997	0.079361	0.491019	0.029183

Βλέπουμε ότι πράγματι είμαστε κοντά στην βέλτιστη τιμή για τις δυάδες και τριάδες τουλάχιστον καθώς όσο προχωράει η προσομοίωση προσεγγίζουμε ποσοστά κοντά σε αυτά που επιτάσσει η κατανομή Bernoulli δηλαδή $(m) = (r) = 0.5$ αφού στα $5 \cdot 10^7$ βήματα έχουμε ότι το $(m) = 0.4832$ και το $(r) = 0.5168$ και μπορούμε να παρατηρήσουμε μια αισθητή βελτίωση στις τριάδες καθώς βλέπουμε ότι το ποσοστό (mm) είναι 0.2305, το ποσοστό (mr) είναι περίπου 0.50 και είναι αυτό που μας δίνει κατανομή Bernoulli ενώ το μόνο που φαίνεται να θέλει ακόμη βελτίωση και το οποίο προκύπτει από την αύξηση έναντι των μέσο δυάδων οι ρακέμο δυάδες είναι το ποσοστό εμφάνισης (rr) το οποίο είναι 0.274.

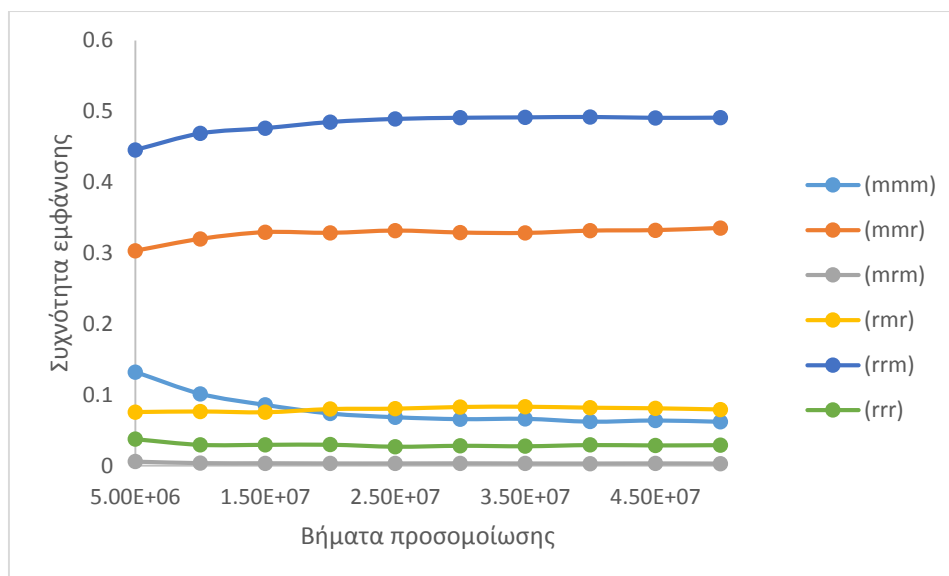
Για τις τετράδες τα πράγματα παραμένουν πολύ εκτός της κατανομής Bernoulli πράγμα το οποίο μας κινεί το ενδιαφέρον για περαιτέρω έρευνα. Στα παρακάτω Σχήματα 3.12-3.14 βλέπουμε σχηματικά τα αποτελέσματα για τις δυάδες, τριάδες και τετράδες.



Σχήμα 3.12 Ποσοστά δυνάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.2 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$



Σχήμα 3.13 Ποσοστά τριάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.2 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$



Σχήμα 3.14 Ποσοστά τετράδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.2 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

Τα αποτελέσματα που έχουμε αναλύσει μας δείχνουν ότι η τιμή επιβολής διαφοράς χημικού δυναμικού που δίνει τα βέλτιστα αποτελέσματα είναι μεταξύ της $+4.2 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, τιμής για την οποία ευνοείται η εμφάνιση, ρακέμο δυνάδων, και της $+5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, τιμής για την οποία ευνοούνται η εμφάνιση μέσο δυνάδων.

Οπότε, αποφασίζουμε να δοκιμάσουμε μεταξύ αυτού του εύρους τιμών και επιλέγουμε να δοκιμάσουμε την επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, $\mu_r - \mu_m = +4.67 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, $\mu_r - \mu_m = +4.8 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ και τελικά την επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.9 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$.

Θα αναλυθούν διεξοδικά τα αποτελέσματα αυτών των επιβολών με πίνακες και διαγράμματα καθώς και ο λόγος που επιλέχθηκε η επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.67 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ μετά από την ανάλυση όλων των αποτελεσμάτων.

3.3.6 Επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

Στην αρχή δοκιμάστηκε επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, τα αποτελέσματα της οποίας φαίνονται στους παρακάτω Πίνακες 3.20-3.22.

Πίνακας 3.20 Αποτελέσματα δυνάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

Βήματα προσομοίωσης	(m)	(r)
5.00E+06	0.5246	0.4754
1.00E+07	0.5125	0.4875
1.50E+07	0.503	0.497
2.00E+07	0.4994	0.5006
2.50E+07	0.4971	0.5029
3.00E+07	0.492	0.508
3.50E+07	0.4957	0.5043
4.00E+07	0.4915	0.5085
4.50E+07	0.4921	0.5079
5.00E+07	0.4923	0.5077

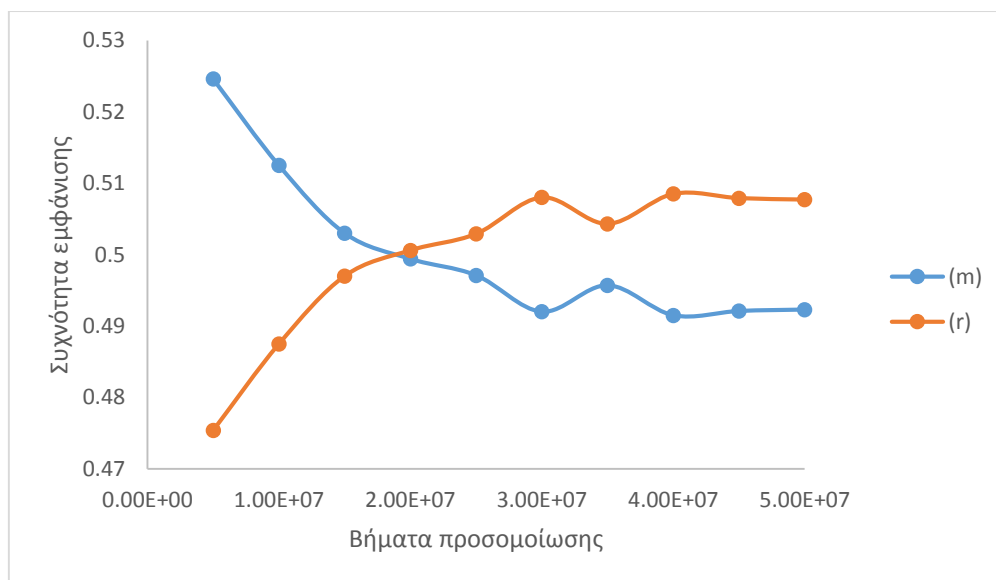
Πίνακας 3.21 Αποτελέσματα τριάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

Βήματα προσομοίωσης	(mm)	(mr)	(rr)
5.00E+06	0.304082	0.445592	0.250326
1.00E+07	0.281622	0.464656	0.253722
1.50E+07	0.273073	0.469842	0.257085
2.00E+07	0.260279	0.478293	0.261429
2.50E+07	0.253506	0.48322	0.263273
3.00E+07	0.251626	0.485197	0.263177
3.50E+07	0.246952	0.488105	0.264943
4.00E+07	0.24753	0.486751	0.265719
4.50E+07	0.248889	0.486672	0.264439
5.00E+07	0.247783	0.487109	0.265108

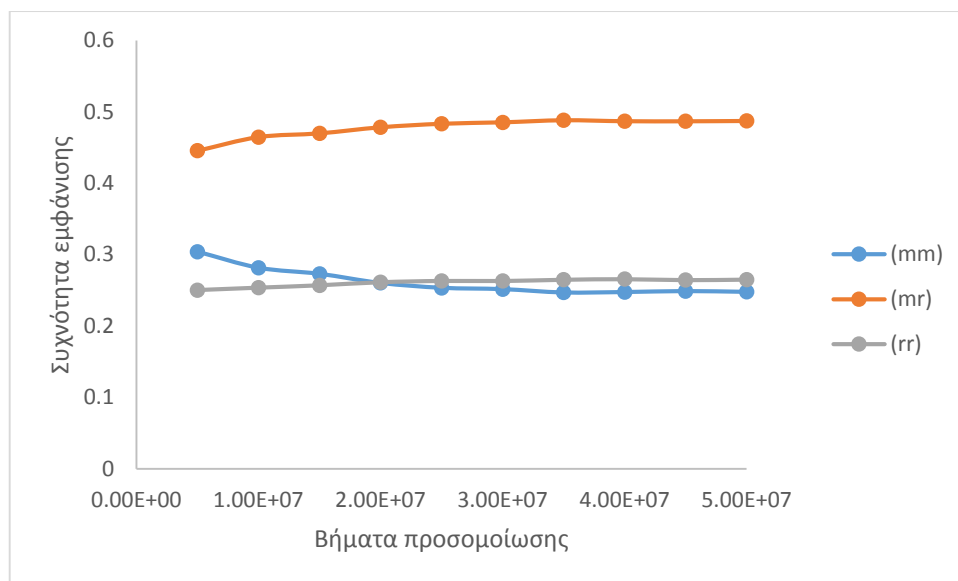
Πίνακας 3.22 Αποτελέσματα τετράδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

Βήματα προσομοίωσης	(mmm)	(mmr)	(mrm)	(rmr)	(rrm)	(rrr)
5.00E+06	0.148887	0.309371	0.006662	0.067451	0.433762	0.033867
1.00E+07	0.116793	0.328264	0.003568	0.067596	0.459155	0.024624
1.50E+07	0.104892	0.334961	0.003287	0.066828	0.464917	0.025116
2.00E+07	0.090083	0.339024	0.003075	0.068962	0.473859	0.024998
2.50E+07	0.082151	0.341192	0.003331	0.07041	0.478262	0.024654
3.00E+07	0.080241	0.340894	0.003479	0.071635	0.48001	0.023741
3.50E+07	0.077161	0.337929	0.003196	0.074527	0.48345	0.023736
4.00E+07	0.074488	0.344457	0.003124	0.070555	0.482239	0.025137
4.50E+07	0.076562	0.343097	0.003182	0.071172	0.482073	0.023915
5.00E+07	0.074848	0.34435	0.003143	0.070755	0.482563	0.024341

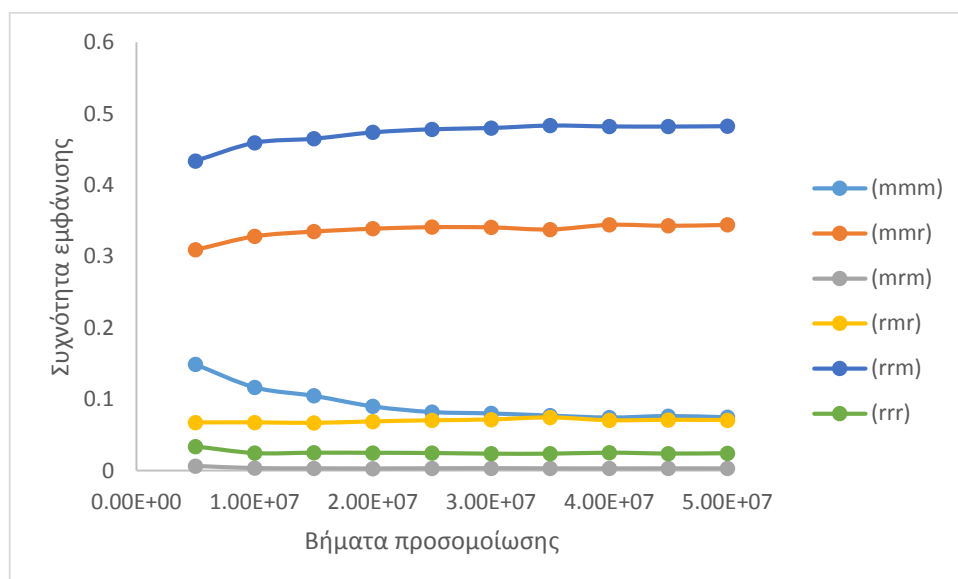
Βλέπουμε ότι όσο μεγαλύτερη η διαφορά χημικού δυναμικού επιβάλλεται, τα αποτελέσματα όσο αφορούν δυνάδες και τριάδες γίνονται ολοένα και καλύτερα καθώς μέχρι τα $5 \cdot 10^7$ βήματα έχουμε ποσοστά μέσο δυνάδων στο 0.4923 και ποσοστά ρακέμο δυνάδων στο 0.5077 το οποίο πλησιάζει ακόμη περισσότερο στην κατανομή Bernoulli. Τα αποτελέσματα αυτά αντικατοπτρίζονται και στις τριάδες καθώς τα ποσοστά των τριάδων m-m είναι κοντά στο 0.25, τα ποσοστά των τριάδων m-r κοντά στο 0.5 ενώ μόνο οι τριάδες r-r βρίσκονται εκτός με ποσοστά κοντά στο 0.27. Πιο κάτω παρουσιάζονται στα Σχήματα 3.15-3.17 τα αποτελέσματα αυτής της επιβολής.



Σχήμα 3.15 Ποσοστά δυνάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$



Σχήμα 3.16 Ποσοστά τριάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$



Σχήμα 3.17 Ποσοστά τετράδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

Βλέποντας λοιπόν ότι με αύξηση το δυναμικού παραμένοντας βέβαια κάτω από το $+5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ αποφασίστηκε να κινηθούμε με τις υπόλοιπες τιμές προς τα πίσω από το $+5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ μέχρι $+4.67 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ και να αξιολογηθούν έτσι τα αποτελέσματα. Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα αυτά.

3.3.7 Επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.9 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

Με την επιβολή αυτή όπως φαίνεται παρακάτω παρόλο που και πάλι οι δυνάδες μέσο και ρακέμο είναι αρκετά κοντά στο ποσοστό 0.5 φαίνεται μια ενίσχυση των μέσο δυνάδων οι οποίες προκύπτει από την υπερβολική εύνοια που τους δίνει αυτή η επιβολή και έτσι φαίνεται η ανάγκη να επιβληθεί μια ελάχιστα πιο μικρή επιβολή διαφοράς χημικού δυναμικού όπως θα φανεί και από τους παρακάτω Πίνακες 3.23-3.25.

Πίνακας 3.23 Αποτελέσματα δυνάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.9 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

Βήματα προσομοίωσης	(m)	(r)
5.00E+06	0.5403	0.4597
1.00E+07	0.525	0.475
1.50E+07	0.5261	0.4739
2.00E+07	0.5233	0.4767
2.50E+07	0.5165	0.4835
3.00E+07	0.518	0.482
3.50E+07	0.5196	0.4804
4.00E+07	0.5177	0.4823
4.50E+07	0.5211	0.4789
5.00E+07	0.5139	0.4861

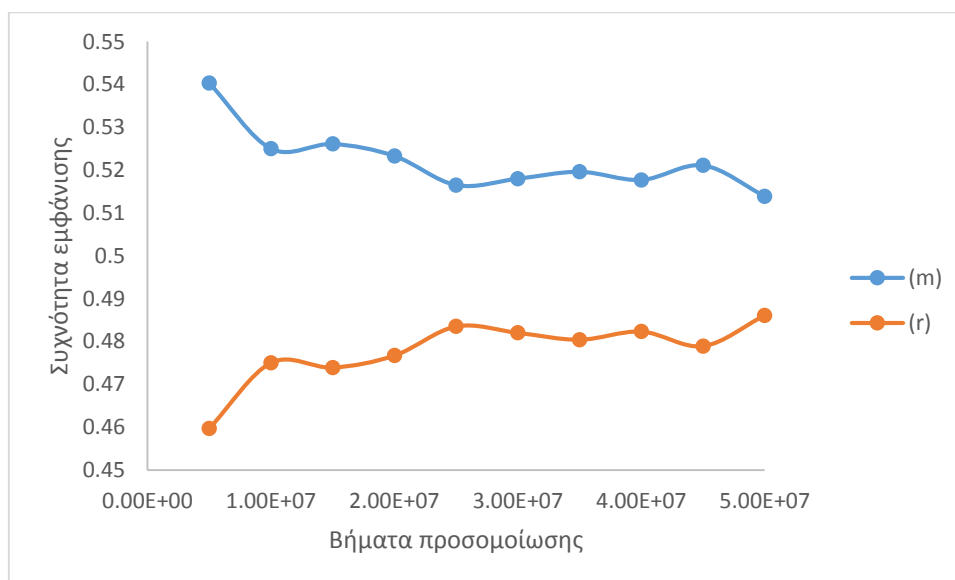
Πίνακας 3.24 Αποτελέσματα τριάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.9 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

Βήματα προσομοίωσης	(mm)	(mr)	(rr)
5.00E+06	0.331773	0.434195	0.239101
1.00E+07	0.309464	0.449659	0.240878
1.50E+07	0.293813	0.459664	0.246523
2.00E+07	0.290945	0.461322	0.247733
2.50E+07	0.287797	0.464464	0.247739
3.00E+07	0.285041	0.465383	0.249576
3.50E+07	0.284947	0.465001	0.250052
4.00E+07	0.285487	0.465395	0.249119
4.50E+07	0.284413	0.466793	0.248794
5.00E+07	0.28082	0.468295	0.250885

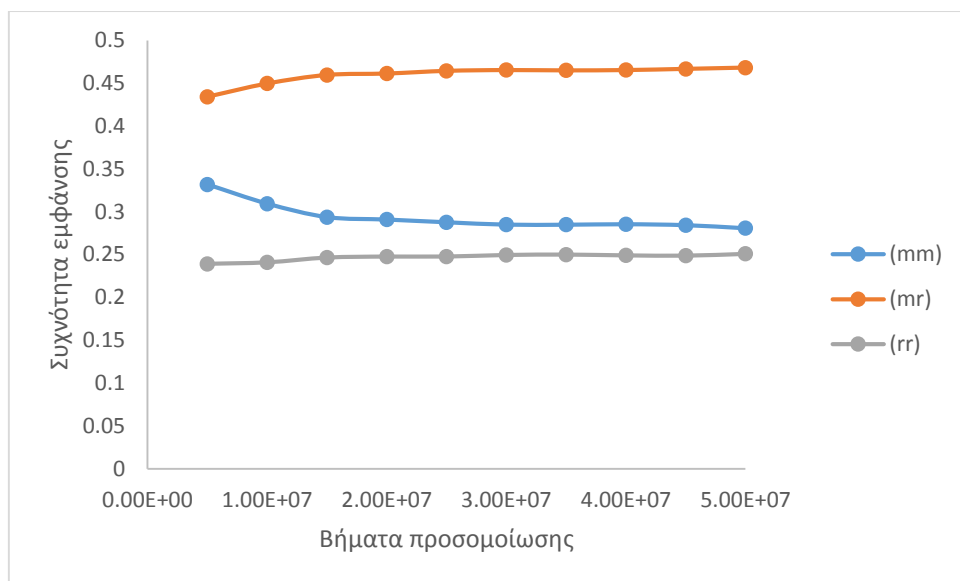
Πίνακας 3.25 Αποτελέσματα τετράδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.9 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

Βήματα προσομοίωσης	(mmm)	(mmr)	(mrm)	(rmr)	(rrm)	(rrr)
5.00E+06	0.174346	0.310546	0.006936	0.060112	0.419573	0.028487
1.00E+07	0.14055	0.33636	0.003745	0.056098	0.443768	0.019478
1.50E+07	0.119381	0.347384	0.003274	0.055576	0.454756	0.01963
2.00E+07	0.11488	0.350751	0.003595	0.054639	0.455798	0.020336
2.50E+07	0.112692	0.348494	0.003495	0.057451	0.459178	0.01869
3.00E+07	0.10821	0.351818	0.00342	0.056259	0.460298	0.019995
3.50E+07	0.106151	0.35584	0.003338	0.054064	0.46003	0.020576
4.00E+07	0.107593	0.353983	0.003525	0.055208	0.460061	0.019631
4.50E+07	0.105405	0.356128	0.003463	0.054858	0.461583	0.018562
5.00E+07	0.1009	0.3579	0.00353	0.054734	0.46297	0.019966

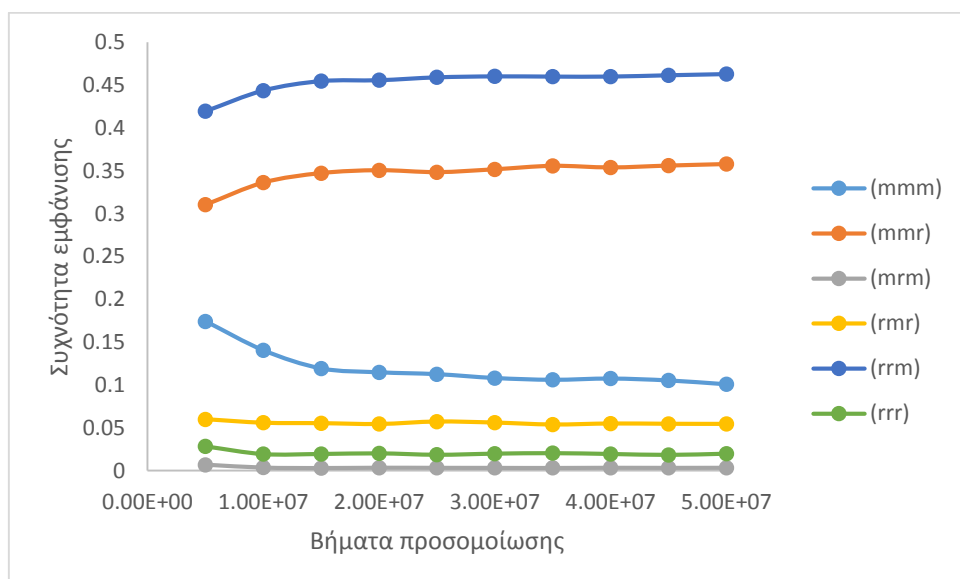
Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε στις τριάδες ενώ οι τριάδες $r-r$ έχουν αγγίξει το ποσοστό που ορίζει η κατανομή Bernoulli καθώς το (rr) είναι ίσο με 0.251, οι τριάδες $m-r$ και $m-m$ έχουν ξεφύγει πολύ με ποσοστό που φτάνει το 0.28 για τις $m-m$ και 0.47 για τις $m-r$. Τα αποτελέσματα φαίνονται και στα παρακάτω Σχήματα 3.18-3.20 γραφικά για καλύτερη εποπτεία. Τα αποτελέσματα για τις τετράδες είναι φανερά εκτός κατανομής Bernoulli και μάλιστα είναι αρκετά εκτός του κοντινού εύρους τιμών με τις πιο χαμηλές τιμές να εμφανίζονται στις τετράδες $r-r-r$, $r-m-r$ και $m-r-m$, πράγμα το οποίο ελπίζουμε να βελτιωθεί στη συνέχεια.



Σχήμα 3.18 Ποσοστά δυνάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.9 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$



Σχήμα 3.19 Ποσοστά τριάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.9 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$



Σχήμα 3.20 Ποσοστά τετράδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.9 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

Φαίνεται έτσι η ανάγκη να μειωθεί η επιβολή του χημικού δυναμικού αλλά με πολύ μικρό βήμα και έτσι προχωράμε στην επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.8 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, τα αποτελέσματα της οποίας φαίνονται παρακάτω.

3.3.8 Επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.8 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

Όπως φαίνεται από τους παρακάτω Πίνακες 3.26-3.28 παρόλο που ακόμη υπάρχει μια αμυδρή υπεροχή των μέσο δυνάδων έναντι των ρακέμο φτάνουμε πάρα πολύ κοντά σε ένα ιδανικό ποσοστό και φαίνεται καθαρά ότι θα χρειαστεί μια πολύ μικρή μείωση του χημικού δυναμικού για να φτάσουμε στο στόχο μας. Το ποσοστό των ρακέμο δυνάδων στα $5 \cdot 10^7$ βήματα είναι 0.4914 και των μέσο 0.5086 το οποίο δίνει πολύ ελπιδοφόρα μηνύματα.

Πίνακας 3.26 Αποτελέσματα δυνάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.8 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

Βήματα προσομοίωσης	(m)	(r)
5.00E+06	0.5375	0.4625
1.00E+07	0.529	0.471
1.50E+07	0.5243	0.4757
2.00E+07	0.5213	0.4787
2.50E+07	0.5165	0.4835
3.00E+07	0.5116	0.4884
3.50E+07	0.5092	0.4908
4.00E+07	0.5098	0.4902
4.50E+07	0.5042	0.4958
5.00E+07	0.5086	0.4914

Πίνακας 3.27 Αποτελέσματα τριάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.8 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

Βήματα προσομοίωσης	(mm)	(mr)	(rr)
5.00E+06	0.327823	0.43272	0.239457
1.00E+07	0.30711	0.449016	0.243875
1.50E+07	0.294376	0.458316	0.247308
2.00E+07	0.290492	0.461035	0.248472
2.50E+07	0.284078	0.46529	0.250632
3.00E+07	0.27738	0.470502	0.252118
3.50E+07	0.274049	0.472564	0.253386
4.00E+07	0.271093	0.474377	0.254531
4.50E+07	0.268516	0.475834	0.25565
5.00E+07	0.264181	0.478677	0.257142

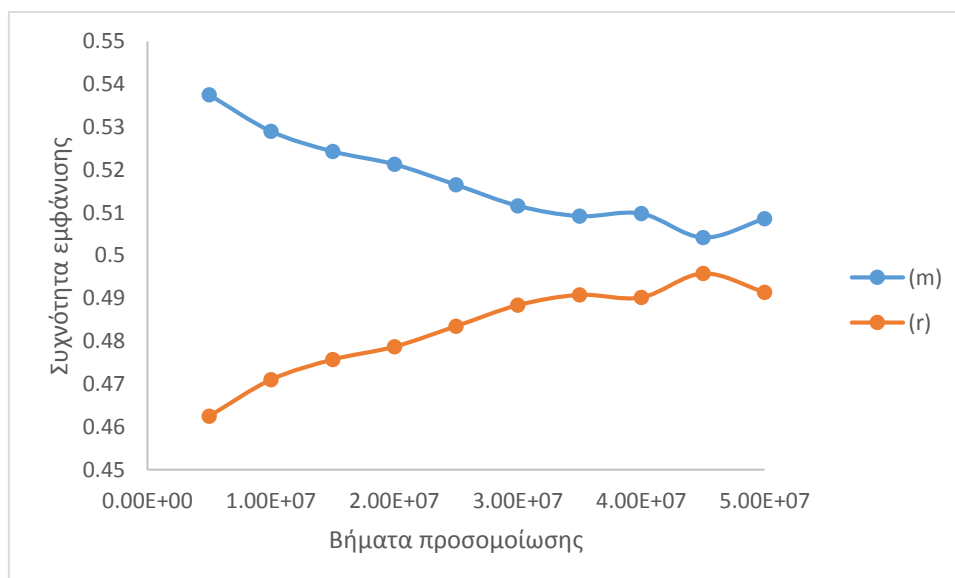
Πράγματι παρατηρώντας τις τριάδες τα πράγματα γίνονται καλύτερα όσο αφορά τα ποσοστά καθώς στα $5 \cdot 10^7$ βήματα έχουμε ότι σε σχέση με πριν τα ποσοστά των $m-m$ τριάδων μειώνονται όπως αυτό προτιμάται ενώ τα υπόλοιπα ποσοστά πλησιάζουν

ακόμη περισσότερο στην κατανομή Bernoulli και έτσι λίγο μικρότερη επιβολή είναι αυτό που ίσως να φέρει την ισορροπία στις τριάδες που ψάχνουμε.

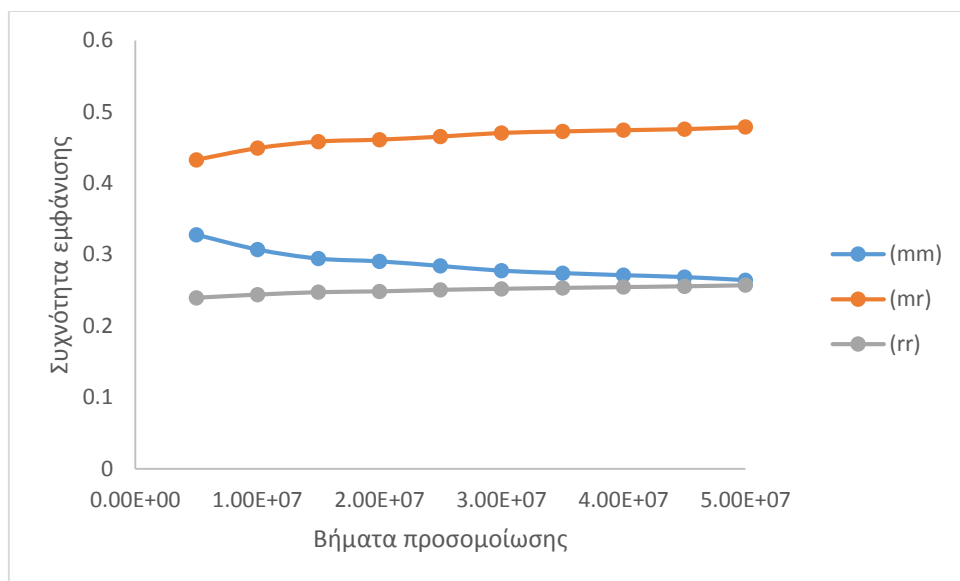
Πίνακας 3.28 Αποτελέσματα τετράδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.8 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

Βήματα προσομοίωσης	(mmm)	(mmr)	(mrm)	(rmr)	(rrm)	(rrr)
5.00E+06	0.173124	0.308223	0.007101	0.061658	0.419988	0.029905
1.00E+07	0.141242	0.33021	0.003833	0.058853	0.442957	0.022904
1.50E+07	0.123248	0.340906	0.003452	0.058076	0.453056	0.021262
2.00E+07	0.117971	0.343561	0.003668	0.058171	0.455332	0.021297
2.50E+07	0.109999	0.343455	0.003326	0.059265	0.457984	0.020928
3.00E+07	0.103555	0.346136	0.003374	0.061582	0.46545	0.019903
3.50E+07	0.098062	0.349871	0.003389	0.060897	0.46757	0.02021
4.00E+07	0.092939	0.354585	0.003462	0.059322	0.469193	0.020499
4.50E+07	0.089885	0.355431	0.003615	0.059694	0.470351	0.021023
5.00E+07	0.086838	0.352922	0.003314	0.062328	0.473805	0.020793

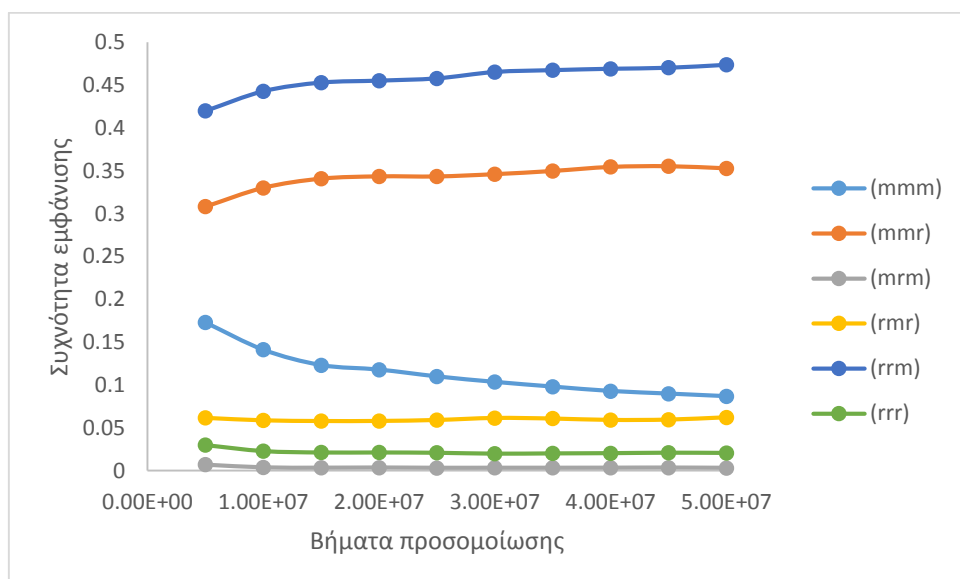
Τα αποτελέσματα όσο αφορά τις τετράδες είναι δυστυχώς καθόλου ελπιδοφόρα καθώς η ανομοιομορφία που παρατηρήθηκε σε όλες τις προηγούμενες περιπτώσεις συνεχίζεται το οποίο είναι ανάγκη να διερευνηθεί. Όμως η εξισορρόπηση των δυνάδων και τριάδων είναι κάτι το οποίο δίνει αισιόδοξα μηνύματα ότι τελικά η απεικόνιση τείνει να εξισορροπηθεί ως προς αυτές. Στα παρακάτω Σχήματα 3.21-3.23 φαίνονται γραφικά τα παραπάνω αποτελέσματα και πόσο κοντά είναι τα ποσοστά των δυνάδων και τριάδων.



Σχήμα 3.21 Ποσοστά δυνάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.8 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$



Σχήμα 3.22 Ποσοστά τριάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.8 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$



Σχήμα 3.23 Ποσοστά τετράδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.8 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω φαίνεται ότι είμαστε πολύ κοντά στην βέλτιστη τιμή αυτή δηλαδή που θα μας οδηγήσει στο να έχουμε περίπου ίσα ποσοστά κατανομής Bernoulli σε μέσο και ρακέμο δυνάδες καθώς και στις τριάδες οπότε θα δοκιμάσουμε μια ελαφρά μικρότερη τιμή του $\mu_r - \mu_m$ για να δούμε τι συμβαίνει.

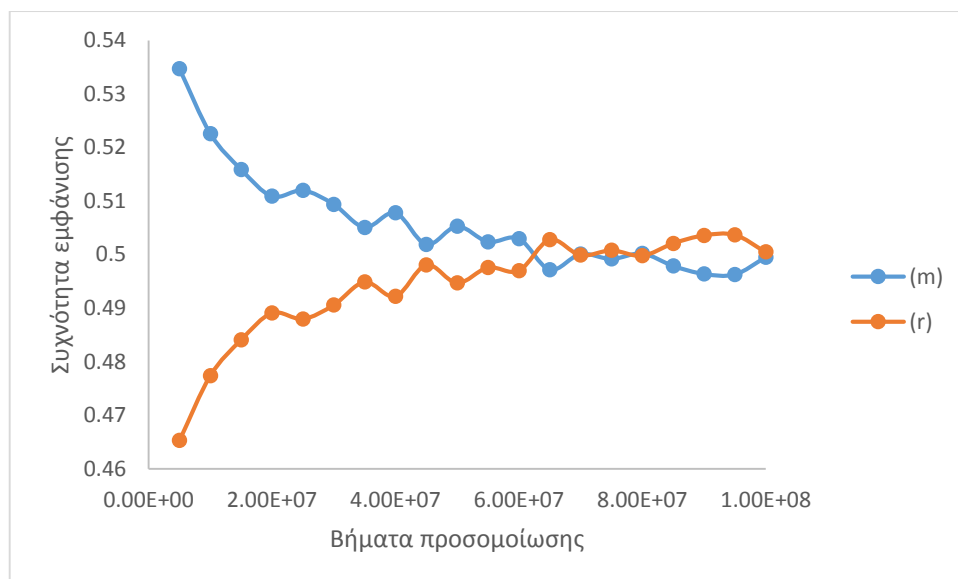
3.3.9 Επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.67 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

Σε αυτή την τιμή επιβολής χημικού δυναμικού όπως θα παρουσιαστεί έχει βρεθεί η βέλτιστη τιμή και η προσομοίωση έχει αφεθεί να προχωρήσει μέχρι $1 \cdot 10^8$ βήματα για να γίνει βέβαιο ότι έχουμε φτάσει σε μια κατάσταση ισορροπίας. Τα αποτελέσματα για την επιβολή αυτή φαίνονται στους παρακάτω Πίνακες 3.29-3.31.

Πίνακας 3.29 Αποτελέσματα δυνάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.67 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

Βήματα προσομοίωσης	(m)	(r)
5.00E+06	0.5347	0.4653
1.00E+07	0.5226	0.4774
1.50E+07	0.5159	0.4841
2.00E+07	0.5109	0.4891
2.50E+07	0.512	0.488
3.00E+07	0.5094	0.4906
3.50E+07	0.5051	0.4949
4.00E+07	0.5078	0.4922
4.50E+07	0.5019	0.4981
5.00E+07	0.5053	0.4947
5.50E+07	0.5024	0.4976
6.00E+07	0.503	0.497
6.50E+07	0.4972	0.5028
7.00E+07	0.5001	0.4999
7.50E+07	0.4992	0.5008
8.00E+07	0.5002	0.4998
8.50E+07	0.4979	0.5021
9.00E+07	0.4964	0.5036
9.50E+07	0.4963	0.5037
1.00E+08	0.4995	0.5005

Βλέπουμε ότι για επιβολή διαφοράς δυναμικού $\mu_r - \mu_m = +4.67 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ έχουμε τα καλύτερα αποτελέσματα καθώς ακόμα και για ένα πολύ μεγάλο αριθμό βημάτων οι δυνάδες μέσο και ρακέμο είναι σχεδόν σε ίσα ποσοστά κάτι που θα μπορούσε να χαρακτηριστεί σαν κατανομή Bernoulli για τις δυνάδες. Ειδικά στο τέλος της προσομοίωσης στα $1 \cdot 10^8$ βήματα έχουμε ποσοστά μέσο δυνάδων 0.4995 και ρακέμο 0.5005. Στο Σχήμα 3.24 τα αποτελέσματα αυτά απεικονίζονται.



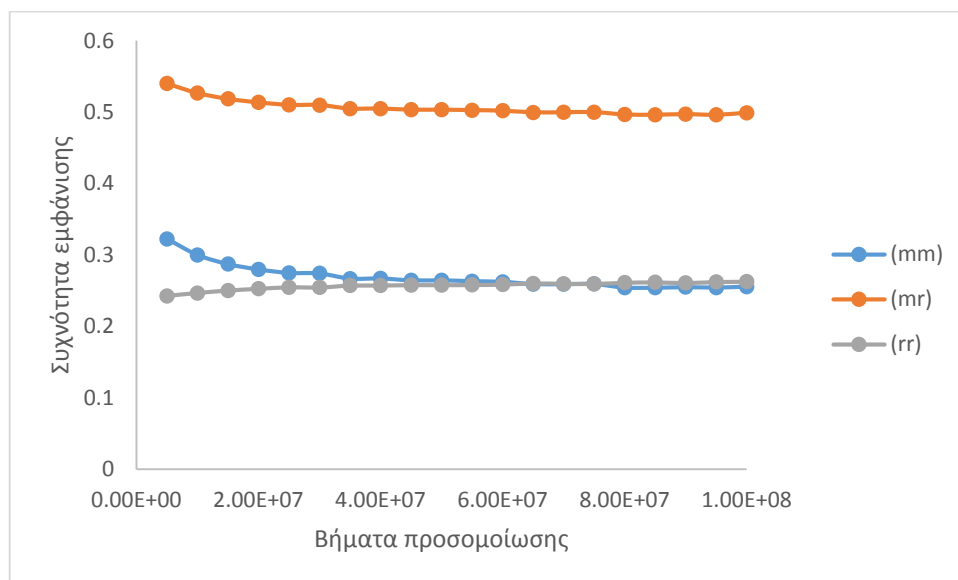
Σχήμα 3.24 Ποσοστά δυνάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.67 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

Στον παρακάτω Πίνακα 3.30 φαίνονται τα αποτελέσματα για τις τριάδες.

Πίνακας 3.30 Αποτελέσματα τριάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.67 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

Βήματα προσομοίωσης	(mm)	(mr)	(rr)
5.00E+06	0.322421	0.539933	0.242592
1.00E+07	0.299974	0.526661	0.246655
1.50E+07	0.287203	0.518546	0.25012
2.00E+07	0.279645	0.513529	0.252575
2.50E+07	0.274794	0.510087	0.254621
3.00E+07	0.274081	0.509811	0.254477
3.50E+07	0.266838	0.50489	0.257061
4.00E+07	0.267016	0.504923	0.257176
4.50E+07	0.264373	0.503287	0.257808
5.00E+07	0.26438	0.503317	0.257733
5.50E+07	0.263238	0.502645	0.257949
6.00E+07	0.262275	0.501894	0.258488
6.50E+07	0.259252	0.499552	0.260135
7.00E+07	0.258987	0.499638	0.259688
7.50E+07	0.259281	0.499918	0.259424
8.00E+07	0.254276	0.496585	0.2611
8.50E+07	0.254013	0.496207	0.261588
9.00E+07	0.322421	0.539933	0.242592
9.50E+07	0.299974	0.526661	0.246655
1.00E+08	0.287203	0.518546	0.25012

Μπορεί και οπτικά έτσι να παρατηρηθεί ότι έχουμε φτάσει στη βέλτιστη τιμή καθώς όλες οι πιθανότητες φτάνουν πολύ κοντά σε αυτές που ορίζει η κατανομή Bernoulli και μπορούμε να θεωρηθούν ότι μας οδηγούν σε ένα ιδανικό συμπολυμερές. Αυτή η συμφωνία φαίνεται και από το παρακάτω Σχήμα 3.25.



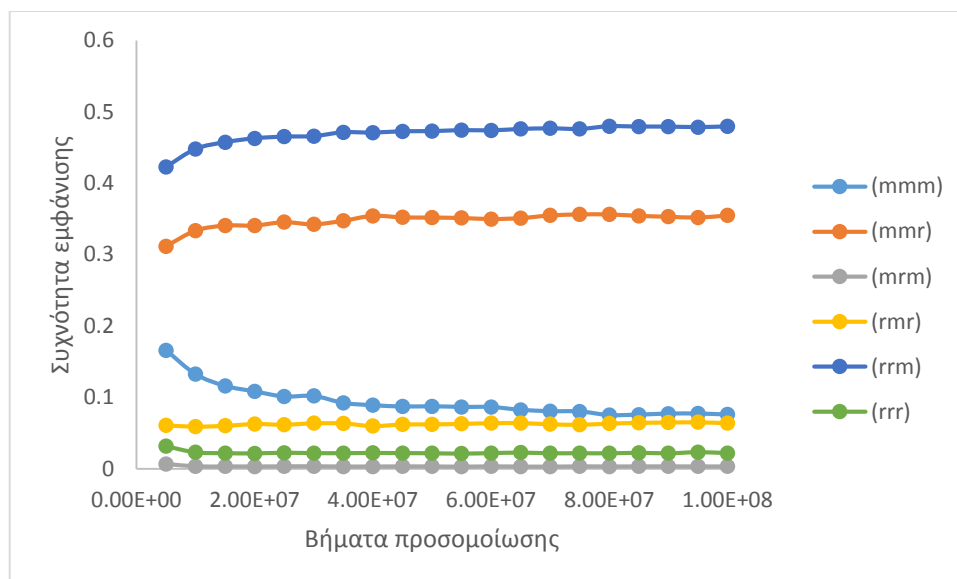
Σχήμα 3.25 Ποσοστά τριάδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.67 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

Φαίνεται καθαρά πόσο κοντά είμαστε στην κατανομή Bernoulli τόσο που μπορούμε να θεωρήσουμε ότι είμαστε σε αυτή την κατανομή. Στον επόμενο Πίνακα 3.31 φαίνονται και τα αποτελέσματα για τις τετράδες.

Πίνακας 3.31 Αποτελέσματα τετράδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.67 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

Βήματα προσομοίωσης	(mmm)	(mmr)	(mrm)	(rmr)	(rrm)	(rrr)
5.00E+06	0.166077	0.311631	0.006818	0.061044	0.422806	0.031623
1.00E+07	0.132554	0.333593	0.003522	0.059262	0.447919	0.023149
1.50E+07	0.116182	0.340635	0.003472	0.060412	0.45737	0.02193
2.00E+07	0.108409	0.340794	0.003315	0.062934	0.462859	0.021689
2.50E+07	0.101316	0.345447	0.003546	0.061972	0.465188	0.02253
3.00E+07	0.102047	0.342392	0.003584	0.063966	0.465975	0.022036
3.50E+07	0.092247	0.347491	0.003287	0.063751	0.471265	0.021959
4.00E+07	0.089072	0.354344	0.003325	0.060112	0.470872	0.022275
4.50E+07	0.087258	0.352221	0.003449	0.062327	0.472704	0.02204
5.00E+07	0.087568	0.351939	0.003376	0.06239	0.472893	0.021834
5.50E+07	0.086674	0.351388	0.003135	0.063169	0.474291	0.021343
6.00E+07	0.086536	0.349873	0.003492	0.064104	0.47397	0.022025
6.50E+07	0.08264	0.351188	0.003227	0.064228	0.47595	0.022767
7.00E+07	0.08074	0.35493	0.003128	0.062585	0.476798	0.021819
7.50E+07	0.080312	0.35633	0.003491	0.061907	0.476038	0.021922
8.00E+07	0.075291	0.356386	0.003318	0.063499	0.479748	0.021757
8.50E+07	0.075889	0.354304	0.003437	0.064543	0.47934	0.022487
9.00E+07	0.077308	0.35315	0.003471	0.065109	0.47922	0.021742
9.50E+07	0.077375	0.352018	0.003401	0.065275	0.478561	0.023371
1.00E+08	0.075982	0.354935	0.003357	0.064176	0.479526	0.022025

Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 3.26 και από όλα τα σχήματα συχνότητας εμφάνισης των τετράδων για όλες τις επιβολές χημικού δυναμικού, αυτές δεν διορθώνονται, κάτι το οποίο είναι πλήρως αναμενόμενο, μιας και η συνάρτηση δυναμικής ενέργειας που χρησιμοποιείται ξεφεύγει από το απλό μοντέλο Bernoulli. Μια διαφορά δυναμικού που εξαρτάται μόνο από το τύπο της δυνάδας όπως έχει εφαρμοστεί δεν μπορεί να αναιρέσει πλήρως αυτές τις συσχετίσεις.



Σχήμα 3.26 Ποσοστά τετράδων για επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.67 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

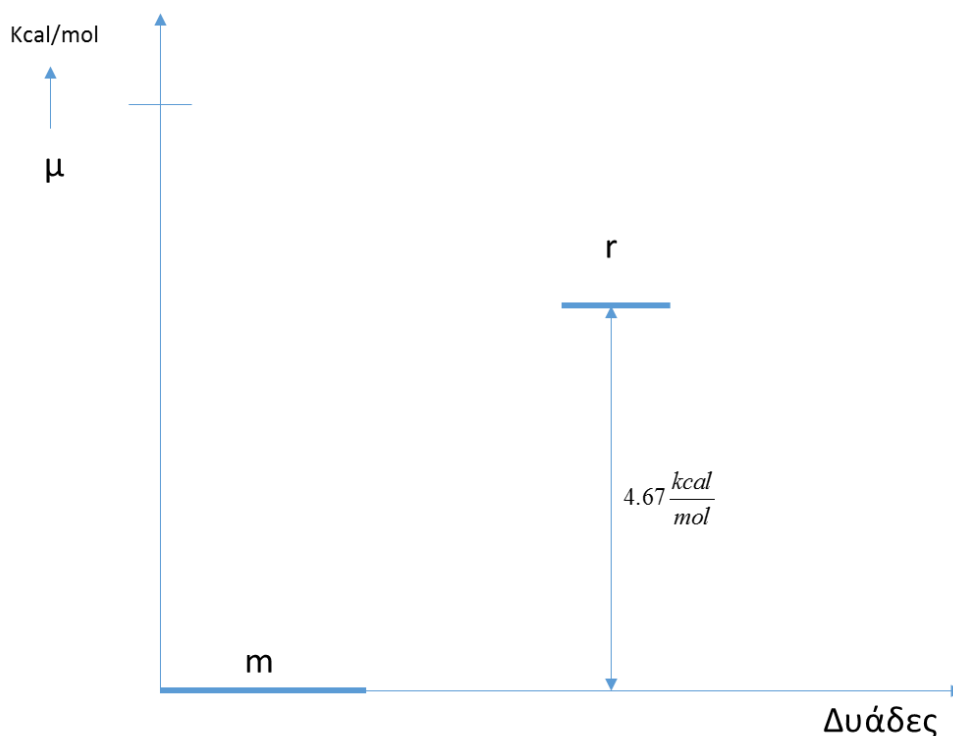
3.4 Εξαγωγή διαφοράς χημικού δυναμικού $\Delta\mu$ από το κριτήριο Metropolis και σύγκριση με πειραματικά δεδομένα

Όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο το κριτήριο Metropolis που χρησιμοποιήθηκε είναι $\exp(-\beta(\Delta V + \Delta\mu))$ με τον παράγοντα $\Delta\mu$ να ισούται με μια επιβολή χημικού δυναμικού $\mu_r - \mu_m$. Η προσπάθεια εύρεσης της καλύτερης τιμής του παράγοντα αυτού αναλύεται πιο πάνω.

Έχοντας λοιπόν στα χέρια μας ότι η βέλτιστη επιβολή διαφοράς χημικού δυναμικού για εξισορρόπηση των δυνάδων και τριάδων είναι $\mu_r - \mu_m = +4.67 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ μπορούμε να έχουμε μια πρώτη εκτίμηση για το χημικό δυναμικό του επιμερισμού του πολυστυρενίου και να αρχίσει μια έρευνα κατά πόσο το $\mu_r - \mu_m$ που επιλέχθηκε ως το καταλληλότερο ανταποκρίνεται σε πειραματικά δεδομένα και πόσο καλά εκτιμήθηκε.

Η τιμή που υπολογίσαμε προήλθε από τις δοκιμές που αναλύθηκαν πιο πάνω οι οποίες δοκιμάστηκαν με τη σειρά που αναφέρονται καθώς ξεκινώντας από μηδενική επιβολή διαφοράς χημικού δυναμικού και αφού δείχθηκε πόσο ανομοιόμορφα κατανεμημένες ήταν οι δυνάδες, να καταλήγουμε από τις ακραίες τιμές επιβολής στην τελική τιμή $\mu_r - \mu_m = +4.67 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ με τη μέθοδο δοκιμής και σφάλματος.

Γραφικά αυτό μπορεί να παρασταθεί με το Σχήμα 3.27.



Σχήμα 3.27 Διαφορά χημικού δυναμικού που πρέπει να επιβληθεί για εξισορρόπηση των δυάδων και τριάδων

Έχοντας αυτό το θεωρητικό νούμερο το οποίο εξάχθηκε από τις πιο πάνω προσομοιώσεις, έπρεπε να συγκριθεί και να αξιολογηθεί με βάση πειραματικά δεδομένα για να δούμε κατά πόσο ανταποκρίνεται στο χημικό δυναμικό που πρέπει να επιβληθεί για να γίνει θεωρητικά ο επιμερισμός.

Χρειάστηκε να γίνει εκτενής διερεύνηση της βιβλιογραφίας. Υπήρξαν αρκετά εμπόδια, λόγω του ότι είτε μπορούσε να βρεθεί η διαφορά αυτή του χημικού δυναμικού σε ενώσεις πολύ πιο περίπλοκες από το πολυστυρένιο και με διαφορετικές πλευρικές ομάδες είτε υπήρχαν μόνο φάσματα NMR τα οποία δεν μπορούσαν να αποτιμηθούν με ακρίβεια.

Έτσι βρέθηκε τελικά η δουλειά των Suter και Flory [23] των Yoon, Sundararajan και Flory [24] καθώς και των Flory, Mark και Abe [25] και Suter, Pucci και Pino [26] στις οποίες έχει υπολογιστεί πειραματικά ότι η ενέργεια που χρειάζεται για να γίνει αναστροφή της χειρομορφίας του ψευδοασύμμετρου ατόμου συγγενών ενώσεων του πολυστυρενίου ήταν κάτω από $+10 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ και συγκεκριμένα στο εύρος από 0 μέχρι και $+5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ με ευνοϊκές θερμοδυναμικές πιθανότητες. Αυτό μας δίνει πολύ ενθαρρυντικά μηνύματα για το χημικό δυναμικό που εξάχθηκε καθώς εμπίπτει σε αυτό το εύρος που πειραματικά προσδιορίστηκε.

3.5 Στατιστική αξιολόγηση των διάφορων περιπτώσεων επιβολής διαφοράς δυναμικού

Αφού όπως είδαμε στην προηγούμενη παράγραφο βρέθηκε η βέλτιστη τιμή για την επιβολή διαφοράς δυναμικού έφτασε η στιγμή της στατιστικής αξιολόγησης όλων των επιβολών διαφοράς δυναμικού στις απεικονίσεις μας για να δούμε σε τι στατιστικό μοντέλο ανήκει η κάθε απεικόνιση που έχουμε. Στον Πίνακα 3.32 φαίνονται αναλυτικά όλες οι πιθανότητες των δυάδων και των τριάδων των εκάστοτε απεικονίσεων και στον Πίνακα 3.33 τα μεγέθη που διέπουν την στατιστική αξιολόγηση. Να θυμίσουμε από τη θεωρία ότι για κατανομή Bernoulli πρέπει να ισχύει οι σχέσεις (3.1) και (3.2):

$$\frac{4(mm)(rr)}{(mr)^2} = 1 \quad \begin{pmatrix} > 1/2 \\ < 2 \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

$$\zeta \equiv \frac{2(m)(r)}{(mr)} = 1 \quad \begin{pmatrix} > 0.8 \\ < 1.25 \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

Για την κατανομή Markov 1^{ης} τάξης πρέπει να ισχύουν οι σχέσεις (3.3) μέχρι (3.5):

$$\frac{4(mm)(rr)}{(mr)^2} = \frac{P_{m/m}P_{r/r}}{P_{m/r}P_{r/m}} \neq 1 \quad \begin{pmatrix} \geq 0 \\ \leq \infty \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

$$\zeta \equiv \frac{2(m)(r)}{(mr)} = \frac{1}{P_{m/r}P_{r/m}} \neq 1 \quad \begin{pmatrix} \geq 1/2 \\ \leq \infty \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

$$\Omega \equiv \frac{(r)(rrr)}{(rr)^2} = \frac{(m)(mmm)}{(mm)^2} = 1 \quad (3.5)$$

Και τέλος για να υπακούει το μοντέλο στην κατανομή Markov 2^{ης} τάξης πρέπει να ισχύουν οι σχέσεις (3.6)-(3.9)

$$\alpha + \bar{\alpha} = 1 \quad (3.6)$$

$$\beta + \bar{\beta} = 1 \quad (3.7)$$

$$\gamma + \bar{\gamma} = 1 \quad (3.8)$$

$$\delta + \bar{\delta} = 1 \quad (3.9)$$

Αναλυτικά οι ποσότητες που αναφέρονται στις παραπάνω σχέσεις σχετίζονται με τα ποσοστά των τριάδων και τετράδων ως εξής:

$$\alpha = \frac{(mmm)}{(mm)} \quad \bar{\alpha} = \frac{(mmr)}{2(mm)}$$

$$\beta = \frac{2(mrm)}{(mr)} \quad \bar{\beta} = \frac{(mrr)}{(mr)}$$

$$\gamma = \frac{(mmr)}{(mr)} \quad \bar{\gamma} = \frac{2(rmr)}{(mr)}$$

$$\delta = \frac{(mrr)}{2(rr)} \quad \bar{\delta} = \frac{(rrr)}{(rr)}.$$

Μέσω αυτών των σχέσεων θα αξιολογηθούν οι απεικονίσεις μας και σε ποιο μοντέλο ανήκουν.

Πίνακας 3.32 Πιθανότητες δυάδων, τριάδων και τετράδων για όλες τις επιβολές χημικού δυναμικού

Επιβολή	(m)	(r)	(mm)	(mr)	(rr)	(mmm)	(mmr)	(mrm)	(rmr)	(rrm)	(rrr)
$\mu_r - \mu_m = +4.67 \text{ kcal/mol}$	0.4995	0.5005	0.255584	0.486927003	0.262557899	0.075982	0.354935	0.003357	0.064176	0.479526	0.022025
$\mu_r - \mu_m = +1 \text{ kcal/mol}$	0.3559	0.6441	0.112615	0.501826211	0.385558935	0.021369	0.18195	0.004792	0.159209	0.493569	0.139111
$\mu_r - \mu_m = +4.2 \text{ kcal/mol}$	0.4832	0.5168	0.230563	0.495264425	0.274172442	0.062105	0.335335	0.002997	0.079361	0.491019	0.029183
$\mu_r - \mu_m = +4.5 \text{ kcal/mol}$	0.4923	0.5077	0.247783	0.48710893	0.265108486	0.074848	0.34435	0.003143	0.070755	0.482563	0.024341
$\mu_r - \mu_m = +4.8 \text{ kcal/mol}$	0.5086	0.4914	0.264181	0.478676647	0.25714228	0.086838	0.352922	0.003314	0.062328	0.473805	0.020793
$\mu_r - \mu_m = +4.9 \text{ kcal/mol}$	0.5139	0.4861	0.28082	0.468294703	0.250885039	0.1009	0.3579	0.00353	0.054734	0.46297	0.019966
$\mu_r - \mu_m = +5 \text{ kcal/mol}$	0.5219	0.4781	0.28612	0.465721549	0.248158549	0.108635	0.353087	0.00367	0.055829	0.460096	0.018683
$\mu_r - \mu_m = +5.5 \text{ kcal/mol}$	0.5597	0.4403	0.344759	0.430596996	0.224644157	0.171125	0.345412	0.004001	0.042155	0.424208	0.013099
$\mu_r - \mu_m = +10 \text{ kcal/mol}$	0.7947	0.2053	0.605712	0.269251859	0.125036281	0.488359	0.234127	0.018471	0.017146	0.233209	0.008689
$\mu_r - \mu_m = +1000 \text{ kcal/mol}$	1.0	0.0	1.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$\mu_r - \mu_m = -1000 \text{ kcal/mol}$	0.0	1.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0
$\mu_r - \mu_m = 0 \text{ kcal/mol}$	0.3185	0.6815	0.073407	0.488673602	0.437919652	0.006342	0.133763	0.003602	0.176802	0.482604	0.196887

Πίνακας 3.33 Μεγέθη στατιστικής αξιολόγησης

Επιβολή	$4(mm)(rr)/(mr)^2$	ζ	Ω	$\alpha + \bar{\alpha}$	$\beta + \bar{\beta}$	$\gamma + \bar{\gamma}$	$\delta + \bar{\delta}$
$\mu_r - \mu_m = +4.67$ kcal/mol	1.132115686	1.026847	0.159909	0.991648	0.998588	0.992522	0.997068
$\mu_r - \mu_m = +1$ kcal/mol	0.689667498	0.913604	0.602744	0.997597	1.002646	0.997092	1.000873
$\mu_r - \mu_m = +4.2$ kcal/mol	1.030859295	1.008422	0.200632	0.996571	1.00353	0.997563	1.001896
$\mu_r - \mu_m = +4.5$ kcal/mol	1.107394127	1.026221	0.175834	0.996932	1.003574	0.997435	1.001941
$\mu_r - \mu_m = +4.8$ kcal/mol	1.185907191	1.044237	0.154531	0.996662	1.003669	0.997702	1.002153
$\mu_r - \mu_m = +4.9$ kcal/mol	1.285063827	1.066879	0.154192	0.996544	1.003708	0.99802	1.002256
$\mu_r - \mu_m = +5$ kcal/mol	1.309437074	1.071543	0.145045	0.99671	1.00368	0.997905	1.002305
$\mu_r - \mu_m = +5.5$ kcal/mol	1.670815696	1.144624	0.114285	0.997309	1.003747	0.997968	1.002486
$\mu_r - \mu_m = +10$ kcal/mol	4.178733699	1.211891	0.114096	0.999521	1.003339	0.996905	1.002056
$\mu_r - \mu_m = 0$ kcal/mol	0.538458999	0.888355	0.699671	0.99751	1.002323	0.997324	1.000614

Βλέπουμε ότι παρόλο που στα μοντέλα με επιβολή $\mu_r - \mu_m = +4.67 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$,

$\mu_r - \mu_m = +4.8 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ και $\mu_r - \mu_m = +4.9 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ φαίνεται να έχουμε μια κατανομή

Bernoulli βλέπουμε ότι αυτό συμβαίνει μόνο στις δυάδες και τις τριάδες ενώ οι τετράδες δεν είναι καθόλου σταθμισμένες και μάλιστα αποκλίνουν πολύ από την ιδανική περίπτωση της κατανομής Bernoulli όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενα κεφάλαια. Βλέποντας τον παραπάνω Πίνακα 3.33 με όλες τις επιβολές εκτός των δύο ακραίων, $\mu_r - \mu_m = \pm 1000 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, οδηγούμαστε σε μοντέλο Markov 2^{ης} τάξης αφού οι σχέσεις ικανοποιούνται πλήρως σύμφωνα με το προηγούμενο κεφάλαιο.

Να σημειωθεί τέλος ότι η επιβολή $\mu_r - \mu_m = +1000 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ οδηγεί σε ισοτακτικό

πολυστυρένιο και η επιβολή $\mu_r - \mu_m = -1000 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ σε συνδιοτακτικό πολυστυρένιο.

Κεφάλαιο 4: Συμπεράσματα

Το φαινόμενο του επιμερισμού βρίσκει πολλές εφαρμογές στην καθημερινή μας ζωή και ειδικά στο πολυστυρένιο, υλικό το οποίο χρησιμοποιείται ευρύτατα (π.χ. στο πεδίο της αναλυτικής χημείας με τη χρήση του ως στατική φάση σε στήλες HPLC). Αλλαγή της χειρομορφίας σημαίνει σημαντική αλλαγή στις ιδιότητες του πολυμερούς και πολλές καινούργιες χρήσεις.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία είδαμε πως μπορούμε να προσομοιώσουμε τη διαδικασία του επιμερισμού στο πολυστυρένιο, με τη χρήση κατάλληλης δειγματοληψία Monte Carlo. Ο αλγόριθμος αυτός χρησιμοποιήθηκε σε μία αρχική απεικόνιση πολυστυρενίου το οποίο αποτελείται από 50 πολυμερικές αλυσίδες με 200 δυνάδες στην κάθε αλυσίδα (δίνοντας έτσι ένα σύνολο 10000 δυνάδων που μπορούν να χαρακτηριστούν είτε ως μέσο είτε ως ρακέμο αναλόγως της χειρομορφίας τους και η οποία υπακούει την κατανομή Bernoulli), επιλέγουν μέσω τυχαίων αριθμών μια τυχαία αλυσίδα και μια τυχαία δυνάδα της αλυσίδας αυτής και αλλάζουν την ταυτότητά της χρησιμοποιώντας ένα τροποποιημένο κριτήριο Metropolis $\exp(-\beta(\Delta V + \Delta \mu))$, το οποίο λαμβάνει υπόψιν μία διαφορά χημικού δυναμικού ανάμεσα στα στερεοϊσομερή του στυρενίου.

Αφού αξιολογήθηκαν τα αποτελέσματα που επέφερε στη διαμόρφωση του πολυμερούς η εισαγωγή της κίνησης αυτής τα οποία συνοδεύονται με τις κατάλληλες γραφικές παραστάσεις είδαμε ότι ενώ η αρχική απεικόνιση ακολουθεί την κατανομή Bernoulli, βλέπουμε ότι στην πορεία της προσομοίωσης η κατανομή αυτή αλλάζει και οδηγούμαστε σε κατανομή Markov 2^{ης} τάξης με πολύ άνισα ποσοστά μέσο και ρακέμο δυνάδων αφού η κατανομή Bernoulli επιτάσσει ότι $(m)=(r)=0.5$ το οποίο στην περίπτωση μας ξεφεύγει πολύ με ποσοστά $(m)=0.3185$ και $(r)=0.6815$. Έτσι αποφασίστηκε να επιβληθεί μια διαφορά χημικού δυναμικού $\mu_r - \mu_m$ το οποίο θα ευνοήσει τις μέσο δυνάδες ώστε να φέρουμε το σύστημα όσο το δυνατόν εγγύτερα σε κατανομή Bernoulli.

Για το σκοπό αυτό με τη μέθοδο δοκιμής και σφάλματος και αφού δοκιμάστηκαν προσομοιώσεις με μεγάλο αριθμό βημάτων κάθε φορά, ξεκινώντας από τις ακραίες

τιμές επιβολής διαφοράς δυναμικού $\mu_r - \mu_m = \pm 1000 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ και μειώνοντας κάθε φορά

την τάξη βρέθηκε ότι η επιβολή αυτή έχει εύρος $\mu_r - \mu_m = +1 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ μέχρι και

$\mu_r - \mu_m = +5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, όπου παρατηρήθηκαν τα ευνοϊκότερα αποτελέσματα. Βρέθηκε

μέσω επιβολών σε αυτό το εύρος ότι η ιδανική τιμή επιβολής χημικού δυναμικού για εξισορρόπηση των δυνάδων και των τριάδων ήταν $\mu_r - \mu_m = +4.67 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ κάτι το οποίο

δείχνουν και οι κατανομές ισορροπίας που εκτιμήθηκαν.

Εξετάζοντας περαιτέρω την πειραματική βιβλιογραφία για το φαινόμενο επιμερισμού του πολυστυρενίου είδαμε ότι η τιμή που βρήκαμε είναι σε καλή συμφωνία με τα

πειραματικά δεδομένα όσο και ως προς την τάξη μεγέθους αλλά και στο εύρος που έχει υπολογιστεί (δίνεται ότι είναι μικρότερο από $\mu_r - \mu_m = +5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$).

Τέλος έγινε μια στατιστική αξιολόγηση όλων των μοντέλων του πολυστυρενίου από αυτό με μηδενική χημική επιβολή μέχρι και τις πιο ακραίες τιμές για να δούμε ποια κατανομή θα μπορούσε να τα περιγράψει.

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι με την τελική επιβολή που επιλέχθηκε έχουμε εξισορρόπηση των δυάδων και των τριάδων, οι τετράδες παραμένουν πολύ εκτός των ποσοστών που επιβάλλει η κατανομή Bernoulli κάτι το οποίο απαιτεί περαιτέρω διερεύνηση. Δηλαδή όλα τα μοντέλα ακολουθούν την κατανομή Markov 2^{ης} τάξης με εξαίρεση τις επιβολές $\mu_r - \mu_m = \pm 1000 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, οι οποίες οδηγούν σε ισοτακτικό και συνδιοτακτικό πολυστυρένιο αντίστοιχα, καθώς οι απαραίτητες δοκιμές βάση των ποσοστών δυάδων, τριάδων και τετράδων καταδεικνύουν αυτή την κατανομή.

Βιβλιογραφία

- [1] J. Schellenberg, *Syndiotactic Polystyrene: Synthesis, Characterization, Processing and Applications*, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., **2009**.
- [2] C. Wolf, *Dynamic Stereochemistry of Chiral Compounds*, Cambridge: The Royal Society of Chemistry, **2008**.
- [3] Y. Okamoto and T. Nakano, "Asymmetric Polymerization," *Chem. Rev.*, **1994**, vol. 94, pp. 349-372.
- [4] J. Hohn and G. Wulff, "Chirality of polyvinyl compounds. 2. An asymmetric copolymerization," *Macromolecules*, **1982**, vol. 15, pp. 1255-1261.
- [5] J. Okuda, T. Spaniol, G. Raabe, B. Lian, R. Manivannan, K. Beckerle and G. Meppelder, "Enantiomerically Pure Titanium Complexes Containing an [OSSO]-Type Bis(phenolate) Ligand: Synthesis, Structure, and Formation of Optically Active Oligostyrenes," *Asian J. Chem*, **2008**, vol. 3, p. 1312–1323,.
- [6] G. Milano and F. Müller-Plathe, "Mapping Atomistic Simulations to Mesoscopic Models: A Systematic Coarse-Graining Procedure for Vinyl Polymer Chains," *J. Phys. Chem*, **2005**, vol. 109, pp. 18609-18619,.
- [7] Q. Sun and R. Faller, "Crossover from Unentangled to Entangled Dynamics in a Systematically Coarse-Grained Polystyrene Melt," *Macromolecules*, **2006**, vol. 39, p. 812–820.
- [8] B. D. Coleman and T. G. Fox, "On the two-state mechanism for homogeneous ionic polymerization," *Journal of Polymer Science: Part C*, **1963**, vol. 4, pp. 345-360,.
- [9] T. Spyriouni, C. Tzoumanekas, D. Theodorou, F. Müller-Plathe and G. Milano, "Coarse-Grained and Reverse-Mapped United-Atom Simulations of Long-Chain Atactic Polystyrene Melts: Structure, Thermodynamic Properties, Chain Conformation, and Entanglements," *Macromolecules*, **2007**, vol. 40, pp. 3876-3885,.
- [10] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller, "Equation of State Calculations by Fast Computing Machines," *J. Chem. Phys.*, **1953**, vol. 21, p. 1087.

- [11] R. Y. Rubinstein, *Simulation and the Monte Carlo Method*, Haifa: John Wiley & Sons, **1981**.
- [12] L. R. Dodd, T. D. Boone and D. N. Theodorou, "A Concerted Rotation Algorithm for Atomistic Monte Carlo Simulation of Polymer Melts and Glasses," *Molec. Physics*, **1993**, vol. 78, pp. 961-996,.
- [13] P. J. Flory, *Statistical mechanics of chain molecules*, New York: Interscience, **1969**.
- [14] P. V. K. Pant and D. N. Theodorou, "Variable Connectivity Method for the Atomistic Monte Carlo Simulation of Polydisperse Polymer Melts," *Macromolecules*, **1995**, vol. 28, pp. 7224-7234.
- [15] V. G. Mavrantzas, T. D. Boone, E. Zervopoulou and D. N. Theodorou, "End-Bridging Monte Carlo: A Fast Algorithm for Atomistic Simulation of Condensed Phases of Long Polymer Chains," *Macromolecules*, **1999**, vol. 32, p. 5072.
- [16] M. Wu and M. Deem, "Efficient Monte Carlo methods for cyclic peptides," *Molec. Phys.*, **1999**, vol. 97, pp. 559-580.
- [17] L. R. Dodd, T. D. Boone and D. N. Theodorou, "A concerted rotation algorithm for atomistic Monte Carlo simulation of polymer melts and glasses," *Molecular Physics*, **1993**, vol. 4, pp. 961-996.
- [18] J. I. Siepmann and D. Frenkel, "Configurational bias Monte Carlo: a new sampling scheme for flexible chains," *Mol. Phys.*, **1992**, vol. 75, pp. 59-70.
- [19] J. J. de Pablo, M. Laso and U. W. Suter, "Simulation of polyethylene above and below the melting point," *J. Chem. Phys.*, **1992**, vol. 96, p. 2395.
- [20] M. N. Rosenbluth and A. W. Rosenbluth, "Monte Carlo Calculation of the Average Extension of Molecular Chains," *J. Chem. Phys.*, **1955**, vol. 23, p. 356.
- [21] I. M. Sokolov, R. Metzler, K. Pant and M. C. Williams, "First passage time of N excluded-volume particles on a line," *Phys. Rev. E*, **2005**, vol. 72, p. 041102.
- [22] D. A. Kofke and E. D. Glandt, "Nearly monodisperse fluids. I. Monte Carlo simulations of Lennard-Jones particles in a semigrand ensemble," *J. Chem. Phys.*, **1987**, vol. 87, p. 4881.
- [23] U. Suter and P. J. Flory, "Conformational Energy and Configurational Statistics of Polypropylene," *Macromolecules*, **1975**, vol. 8, pp. 765-776.
- [24] D. Y. Yoon, P. R. Sundararajan and P. J. Flory, "Conformational Characteristics of Polystyrene," *Macromolecules*, **1975**, vol. 8, pp. 776-783.

- [25] P. J. Flory, J. E. Mark and A. Abe, "Conformational Energies of n-Alkanes and the Random Configuration of Higher Homologs Including Polymethylene," *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, vol. 88, pp. 631-639.
- [26] U. Suter, S. Pucci and P. Pino, "The Epimerization of 2,4,6,8-Tetramethylnonane and 2,4,6,8,10-Pentamethylundecane, Low Molecular Weight Model Compounds of Polypropylene," *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, vol. 97, pp. 1018-1023.