



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

---

**ΜΟΡΙΑΚΕΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ  
ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΤΗΓΜΑΤΩΝ ΥΠΟ  
ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟ ΑΠΟ ΣΤΕΡΕΕΣ  
ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ**

---

ΜΠΟΖΙΚΗ ΑΡΙΑΔΝΗ

*Επιβλέπων,*  
Καθηγητής ΘΕΟΔΩΡΟΣ Ν. ΘΕΟΔΩΡΟΥ

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2014



*Αυτή τη Διπλωματική Εργασία την αφιερώνω  
στη ζωντανή και δημιουργική δύναμη της Επιστήμης,  
που δια της έμπνευσής της μου έμαθε  
να σκέφτομαι και να ζω μέσα σε αυτή  
και συνάμα να ρυθμίζω τα ήθη και την κρίση μου.*



## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Μία Διπλωματική Εργασία σηματοδοτεί την ολοκλήρωση των προπτυχιακών σπουδών στη σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, όμως δεν αποτελεί και το τέλος του ταξιδιού στο θαυμάσιο κόσμο της γνώσης και της επιστήμης. Αντ' αυτού, αποτελεί την αρχή της ενασχόλησης με την έρευνα της επιστήμης της Χημικής Μηχανικής αξιοποιώντας τις γνώσεις αλλά και τις εμπειρίες που αποκτήθηκαν όλα αυτά τα χρόνια, στοιχεία απαραίτητα, τα οποία θα αποτελούν πάντοτε τις βάσεις σε κάθε σταθμό της ζωής ενός νέου ερευνητή.

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, το οποίο διευθύνεται από τον Καθηγητή Θεόδωρο Ν. Θεοδώρου. Μέσα από την εκπόνηση αυτής της εργασίας απέκτησα πολύ σημαντικές γνώσεις και εμπειρίες αλλά προπάντων γνώρισα το μαγικό κόσμο της έρευνας. Έναν κόσμο τον οποίο θα προσπαθήσω να υπηρετήσω, διατηρώντας πάντοτε τις αξίες και τις αρχές που απέκτησα, δικαιώνοντας με αυτό το τρόπο τους ανθρώπους που με εμπιστεύτηκαν, με δίδαξαν και με στήριξαν όλη τη διάρκεια της Διπλωματικής μου Εργασίας. Με αυτή την ευκαιρία θέλω να ευχαριστήσω:

Τον Καθηγητή Θεόδωρο Ν. Θεοδώρου για το γεγονός ότι δέχθηκε να εκπονήσω τη Διπλωματική μου Εργασία στο εργαστήριο του και για την εμπιστοσύνη που έδειξε προς το πρόσωπό μου, αναθέτοντάς μου ένα πάρα πολύ ενδιαφέρον θέμα. Επίσης, τον ευχαριστώ θερμά για όλα όσα με δίδαξε κατά τη διάρκεια της εργασίας μου αλλά και κατά τη διάρκεια των σπουδών μου. Υπήρξε Μοναδικός Δάσκαλος, ο οποίος με την πολύπλευρη και βαθύτατη επιστημονική του κατάρτιση αλλά και την απaráμιλλη και βαθειά του αφοσίωση στην έρευνα με ενέπνευσε να αναζητώ πάντα το «Γιατί ;» στην επιστήμη και να μην εγκλωβίζομαι στη στεία αποστήθιση γνώσεων. Οι πολύτιμες συμβουλές του αλλά και οι εποικοδομητικές συζητήσεις μαζί του αποτέλεσαν στοιχεία καθοριστικής σημασίας για την πορεία της εργασίας μου. Επιπλέον μου μεταλαμπάδευσε τη φλόγα για την αναζήτηση του καινούργιου και άγνωστου που πρέπει κάθε νέος ερευνητής να έχει αλλά και την κρίση και τις αξίες που πρέπει να κατέχει ώστε να μπορέσει να αντεπεξέλθει σε πιθανές μελλοντικές δυσκολίες, διατηρώντας προπάντων την αρετή του και την αίσθηση ευθύνης. Τον ευχαριστώ θερμά και ήταν πραγματικά τιμή μου, που συνεργάστηκα μαζί του.

Επιπρόσθετα, θέλω να ευχαριστήσω θερμά τον Υποψήφιο Διδάκτορα Γεώργιο Γρ. Βογιατζή, έναν ταλαντούχο και ικανότατο νέο ερευνητή, για την άριστη συνεργασία που είχαμε σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της Διπλωματικής μου Εργασίας. Η άμεση βοήθεια και παρέμβασή του αλλά και ο χρόνος που αφιέρωνε στις εποικοδομητικές για εμένα συζητήσεις μας πάνω σε ζητήματα της Διπλωματικής μου Εργασίας διαδραμάτισαν καταλυτικό ρόλο για την ολοκλήρωσή της. Επίσης τον ευχαριστώ πολύ, γιατί δίπλα του είχα την ευκαιρία να μάθω πώς εργάζεται ένας νέος ερευνητής αλλά και να διαπιστώσω το μεράκι και τη θέληση που χρειάζεται να έχει ώστε να ολοκληρώσει το έργο του. Δεν θα μπορούσα όμως να μην αναφέρω την προθυμία που έδειξε, από την πρώτη κιόλας στιγμή της συνεργασίας μας, να μου συμπαρασταθεί και να μου μεταλαμπαδεύσει τις γνώσεις του. Τον ευχαριστώ πολύ και ήταν χαρά μου που συνεργάστηκα μαζί του.

Παράλληλα, θέλω να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, για τη συμπαράσταση και για όλες τις εμπειρίες που αποκόμισα κατά το διάστημα της εκπόνησης της Διπλωματικής μου Εργασίας. Καταλήγοντας θέλω να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για τη στήριξη που μου έδειξε όλο αυτό το διάστημα, καθώς χωρίς αυτή δεν μπορώ να φανταστώ πώς θα τα κατάφερνα, αλλά και τους συμφοιτητές και φίλους μου για όλες τις όμορφες στιγμές και αναμνήσεις που απέκτησα κατά τη διάρκεια αυτού του ανεκτίμητου πενταετούς ταξιδιού.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ανάγκη για τη δημιουργία υλικών με βελτιωμένες και νέες ιδιότητες οδήγησαν τους ερευνητές στη δημιουργία σύνθετων και νανοσύνθετων υλικών. Ο έλεγχος, όμως, των ιδιοτήτων αυτών των υλικών καθιστά επιτακτική την ανάγκη της μελέτης των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στη διεπιφάνεια μήτρας – προσθέτου του σύνθετου ή νανοσύνθετου υλικού. Στην παρούσα Διπλωματική Εργασία μελετάται τήγμα πολυαιθυλενίου το οποίο βρίσκεται υπό περιορισμό από τοιχώματα γραφίτη, χρησιμοποιώντας προσομοιώσεις Monte Carlo (MC). Σκοπός της εργασίας είναι η πρόβλεψη των δομικών χαρακτηριστικών και των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων του εν λόγω συστήματος. Σε υπάρχοντα κώδικα MC μεταβολής της συνδετικότητας τροποποιείται η γεωμετρία του πρωτεύοντος κουτιού της προσομοίωσης από κυβικό σε μη κυβικό, ώστε να μελετηθούν συστήματα τα οποία είναι πολύ λεπτά κατά μία διεύθυνση αλλά εκτείνονται αρκετά στις άλλες διευθύνσεις, ενώ παράλληλα στον κώδικα MC εισάγεται ο υπολογισμός των αλληλεπιδράσεων μακράς εμβέλειας με τα αθροίσματα κατά Ewald, ώστε να υπολογίζεται με πιστό τρόπο η συνεκτική ενέργεια του συστήματος. Αφού επαληθεύεται η ορθότητα της εφαρμογής των αθροισμάτων κατά Ewald σε πρότυπο κρυσταλλικό σύστημα, χρησιμοποιούνται για τη μελέτη της δομής του συστήματος πολυαιθυλενίου - γραφίτη. Η προσομοίωση των συστημάτων προβλέπει ότι η προσθήκη των αλληλεπιδράσεων μακράς εμβέλειας αυξάνει τη συνεκτική ενέργεια του πολυμερούς. Επίσης, το σχετικό σχήμα και το μέγεθος των πολυμερικών αλυσίδων παραμένουν σταθερά και ίδια με αυτά του τήγματος, όμως ο προσανατολισμός των αλυσίδων στην περιοχή κοντά στις πλάκες του γραφίτη επηρεάζεται ισχυρά από την παρουσία τους και εμφανίζεται προτίμηση για την παράλληλη προς τις επιφάνειες τοποθέτηση των πολυμερικών αλυσίδων. Καταλήγοντας, προβλέπονται οι τάσεις αλλά και η τάση συνάφειας των συστημάτων, οι οποίες βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα.

## ABSTRACT

Polymer-based nanocomposites are considered an important branch of the emerging field of nanotechnology, offering huge potential for future applications. The key issue in nanocomposite materials science, which has so far remained unresolved, is the exact molecular mechanisms whereby the interfacial effects between the polymer and the filler affect the macroscopic properties of the material. In this Thesis, a Monte Carlo (MC) code has been developed for simulating a polyethylene melt confined between graphite surfaces. We study the structural characteristics and the thermodynamic properties of this system. The boundary conditions of the source code are modified in order to allow for non-cubic rectangular primary simulation boxes, allowing the study of systems which are very thin in one direction but extend sufficiently in the other directions. In addition to this, Ewald summations are implemented in the MC code in order to account for the polymer long range interactions. After validating the correctness of implemented Ewald summations, the structural characteristics of the system are estimated. The incorporation of long-range interactions increases the cohesive energy of the polymer. Furthermore, the relative shape and size of the polymeric chains remain unaffected by the presence of the interfaces and similar to those of the bulk polymer melt, but the orientation

of the chains in the region close to the solid surfaces is strongly affected. Polymeric chains tend to orient parallel to the surfaces. Finally, the stress profile and the adhesion tension are predicted, and found in very good agreement with available experimental data.



# Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	4
ABSTRACT.....	4
ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	8
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	11
I. ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ.....	15
1. Το σύστημα της προσομοίωσης .....	15
2. Η αναγκαιότητα της μελέτης των διεπιφανειακών φαινομένων των συστημάτων και η πρόβλεψη της δομής και των ιδιοτήτων αυτών.....	17
3. Μοριακές προσομοιώσεις .....	20
4. Μέθοδοι Monte Carlo .....	22
5. Υπολογισμός των αλληλεπιδράσεων μακράς εμβέλειας με άθροιση κατά Ewald.....	25
6. Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας.....	27
II. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	29
1. Το μοριακό μοντέλο.....	29
2. Μαθηματική διατύπωση των αθροισμάτων κατά Ewald για την άθροιση μακράς εμβέλειας των δυνάμεων.....	33
3. Δημιουργία αρχικών απεικονίσεων .....	37
4. Απλές κινήσεις Monte Carlo .....	38
5. Σύνθετες κινήσεις Monte Carlo.....	42
6. Υβριδικό Monte Carlo .....	49
7. Περιοδικές οριακές συνθήκες.....	51
8. Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες που μελετώνται .....	52
III. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	55
1. Η πραγματοποιηθείσα διαδικασία .....	55
2. Εφαρμογή των αθροισμάτων κατά Ewald για τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων μεγάλης εμβέλειας σε έναν κρύσταλλο FCC .....	56
3. Εφαρμογή των αθροισμάτων κατά Ewald για τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων μεγάλης εμβέλειας σε πολυαιθυλένιο περιορισμένο από πλάκες γραφίτη .....	60
4. Τα συστήματα που προσομοιώθηκαν .....	63
5. Υπολογιστική απόδοση των προσομοιώσεων.....	65
6. Τα δομικά χαρακτηριστικά και οι θερμοδυναμικές ιδιότητες του συστήματος.....	73
7. Από άκρο σε άκρο διάνυσμα.....	90
IV. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	97

V. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ..... 99

## Πίνακας Σχημάτων

Σχήμα 1: Δομή γραφίτη.....	16
Σχήμα 2: Γραμμικό πολυαιθυλένιο.....	17
Σχήμα 3: Η βασική λειτουργία των μοριακών προσομοιώσεων. <sup>22</sup> .....	21
Σχήμα 4: Σχηματική αναπαράσταση του πολυαιθυλενίου με τη χρήση του μοντέλου των ενοποιημένων ατόμων.....	29
Σχήμα 5: Αναπαράσταση της περιστροφής εσωτερικού ατόμου (flip). Η αρχική και η τελική θέση του περιστρεφόμενου ατόμου παρουσιάζεται με συνεχή και διακεκομμένη γραμμή, αντίστοιχα.....	40
Σχήμα 6: Αναπαράσταση της περιστροφής άκρου αλυσίδας (end rotation). Η αρχική και η τελική θέση του περιστρεφόμενου ατόμου παρουσιάζεται με συνεχή και διακεκομμένη γραμμή, αντίστοιχα.....	41
Σχήμα 7: Ερπυσμός (reptation) πολυμερικής αλυσίδας.....	42
Σχήμα 8: Το γεωμετρικό πρόβλημα της τριμερούς γεφύρωσης.....	43
Σχήμα 9: Συντονισμένη περιστροφή (double driven Concerted Rotation).....	44
Σχήμα 10: Σχηματική αναπαράσταση της διπλής γεφύρωσης (Double Bridging). (a) Απεικόνιση των πολυμερικών αλυσίδων πριν από την επιβολή της κίνησης. (b) Απεικόνιση των πολυμερικών αλυσίδων μετά την επιβολή της κίνησης. <sup>1</sup> .....	47
Σχήμα 11: Σχηματική αναπαράσταση της διπλής ενδομοριακής αναγεφύρωσης. Απεικόνιση πριν την επιβολή της κίνησης με απεικόνιση ύστερα από την επιβολή της κίνησης.....	49
Σχήμα 12: Περιοδικές οριακές συνθήκες σε δύο διαστάσεις.....	51
Σχήμα 13: Περιοδικές οριακές συνθήκες μόνον κατά τον άξονα των $x$ και τον άξονα των $y$ στο περιορισμένο πολυαιθυλένιο σε δύο διαστάσεις.....	52
Σχήμα 14: Χαρακτηριστικά της κυψελίδας του κρυστάλλου FCC.....	57
Σχήμα 15: Ενέργεια κρυσταλλικού συστήματος fcc υπολογιζόμενου με τη μέθοδο Ewald ως συνάρτηση της παραμέτρου $\eta$ και του αριθμού των ανυσμάτων $n_{vec}$ , που λαμβάνονται υπ' όψη στο άθροισμα του αντίστροφου χώρου. Στο διάγραμμα ως $n_{vec}$ ορίζεται το πλήθος των ανυσμάτων $n_{vec}$ .....	59
Σχήμα 16: Συνολική ενέργεια ανά άτομο του συστήματος με $L_x = L_y = h = 4R_g$ , συναρτήσει των βημάτων που εκτελεί ο κώδικας.....	69
Σχήμα 17: Συνολική ενέργεια ανά άτομο του συστήματος με $L_x = L_y = 4R_g$ και $h = 5R_g$ συναρτήσει των βημάτων που εκτελεί ο κώδικας.....	69
Σχήμα 18: Δυναμική ενέργεια στρέψης και κάμψης ανά άτομο του συστήματος με $L_x = L_y = h = 4R_g$ , συναρτήσει των βημάτων που εκτελεί ο κώδικας.....	70
Σχήμα 19: Δυναμική ενέργεια στρέψης και κάμψης ανά άτομο του συστήματος με $L_x = L_y = 4R_g$ και $h = 5R_g$ , συναρτήσει των βημάτων που εκτελεί ο κώδικας.....	71
Σχήμα 20: Δυναμικό λόγω της παρουσίας του γραφίτη ανά άτομο του συστήματος με $L_x = L_y = h = 4R_g$ , συναρτήσει των βημάτων που εκτελεί ο κώδικας.....	71
Σχήμα 21: Δυναμικό λόγω της παρουσίας του γραφίτη ανά άτομο του συστήματος με $L_x = L_y = 4R_g$ και $h = 5R_g$ , συναρτήσει των βημάτων που εκτελεί ο κώδικας.....	72

Σχήμα 22: Μη δεσμική ενέργεια ανά άτομο του συστήματος με $L_x = L_y = h = 4R_g$ , συναρτήσει των βημάτων που εκτελεί ο κώδικας.....	72
Σχήμα 23: Μη δεσμική ενέργεια ανά άτομο του συστήματος με $L_x = L_y = 4R_g$ και $h = 5R_g$ , συναρτήσει των βημάτων που εκτελεί ο κώδικας.....	73
Σχήμα 24: Κατανομή πιθανότητας των γωνιών των δεσμών.....	74
Σχήμα 25: Κατανομή πιθανότητας των γωνιών στρέψης.....	75
Σχήμα 26: Κατανομή πυκνότητας συναρτήσει της απόστασης $z$ για το σύστημα $L_x = L_y = h = 4R_g$ , όπως αυτή προκύπτει από την προσομοίωση του κώδικα του ‘Υβριδικού Monte Carlo’ με τα αθροίσματα κατά Ewald και από την προσομοίωση του κώδικα του Monte Carlo ορθογώνιας γεωμετρίας δίχως τα αθροίσματα κατά Ewald.....	76
Σχήμα 27: Κατανομή της πυκνότητας συναρτήσει της απόστασης $z$ για τα συστήματα με πάχος διακένου α) $h = 4R_g$ και β) $h = 5R_g$ .....	78
Σχήμα 28: Κατανομή της πυκνότητας συναρτήσει της απόστασης $z$ για τα συστήματα με $L_x = L_y = 4R_g$ .....	79
Σχήμα 29: Γωνία μεταξύ του διανύσματος του δεσμού δύο ενοποιημένων ατόμων με το μοναδιαίο διάνυσμα στη $z$ κατεύθυνση.....	80
Σχήμα 30: Προσανατολισμός των δεσμών κατά μήκος των αλυσίδων συναρτήσει της απόστασης $z$ για το σύστημα $L_x = L_y = h = 4R_g$ , όπως αυτός προκύπτει από την προσομοίωση του κώδικα του ‘Υβριδικού Monte Carlo’ με τα αθροίσματα κατά Ewald και από την προσομοίωση του κώδικα του Monte Carlo ορθογώνιας γεωμετρίας δίχως τα αθροίσματα κατά Ewald.....	81
Σχήμα 31: Προσανατολισμός των δεσμών κατά μήκος των αλυσίδων για τα συστήματα με πάχος διακένου μεταξύ των τοιχωμάτων του γραφίτη α) $h/R_g = 4$ και β) $h/R_g = 5$ .....	82
Σχήμα 32: Προσανατολισμός των δεσμών κατά μήκος των αλυσίδων, συναρτήσει της απόστασης $z$ για τα συστήματα με $L_x = L_y = 4R_g$ .....	83
Σχήμα 33: Ιδιοτιμές τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας αλυσίδας και προσανατολισμοί ιδιοδιανυσμάτων.....	84
Σχήμα 34: Μεγάλη ιδιοτιμή του τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας συναρτήσει της απόστασης $z$ , για τα συστήματα με διάκενο α) $h = 4R_g$ και β) $h = 5R_g$ .....	85
Σχήμα 35: Μεσαία ιδιοτιμή του τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας συναρτήσει της απόστασης $z$ , για τα συστήματα με διάκενο α) $h = 4R_g$ και β) $h = 5R_g$ .....	85
Σχήμα 36: Μικρή ιδιοτιμή του τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας συναρτήσει της απόστασης $z$ , για τα συστήματα με διάκενο α) $h = 4R_g$ και β) $h = 5R_g$ .....	86
Σχήμα 37: Μεγάλη ιδιοτιμή του τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας συναρτήσει της απόστασης $z$ , για τα συστήματα με $L_x = L_y = 4R_g$ .....	87
Σχήμα 38: Μεσαία ιδιοτιμή του τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας συναρτήσει της απόστασης $z$ , για τα συστήματα με $L_x = L_y = 4R_g$ .....	87
Σχήμα 39: Μικρή ιδιοτιμή του τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας συναρτήσει της απόστασης $z$ , για τα συστήματα με $L_x = L_y = 4R_g$ .....	88

Σχήμα 40: Προσανατολισμός της μεγάλης της μεσαίας και της μικρής ιδιοτιμής του τανυστή της γυροσκοπικής ακτίνας, για το σύστημα με $L_x = L_y = 5R_g$ και $h = 4R_g$ .....	89
Σχήμα 41: Λόγος $\langle R_e^2 \rangle / \langle R_g^2 \rangle$ συναρτήσει του πάχους του διακένου μεταξύ των τοιχωμάτων του γραφίτη. ....	91
Σχήμα 42: $\sigma_{zz}$ συναρτήσει της απόστασης $z$ , κατά μήκος του διακένου του φιλμ.....	92
Σχήμα 43: $(\sigma_{xx} + \sigma_{yy})/2$ συναρτήσει της απόστασης $z$ , κατά μήκος του διακένου του φιλμ.	93
Σχήμα 44: $\sigma_{zz}$ συναρτήσει της απόστασης $z$ , κατά μήκος του διακένου του φιλμ, όπως προκύπτει από την προσομοίωση με τον κώδικα MC που δεν περιέχει τα αθροίσματα κατά Ewald. ....	95
Σχήμα 45: $(\sigma_{xx} + \sigma_{yy})/2$ συναρτήσει της απόστασης $z$ , κατά μήκος του διακένου του φιλμ, όπως προκύπτει από την προσομοίωση με τον κώδικα MC που δεν περιέχει τα αθροίσματα κατά Ewald. ....	95

## Πίνακας Πινάκων

Πίνακας 1: Τα δυναμικά του μοριακού μοντέλου και οι σταθερές που υπεισέρχονται σε αυτό. <sup>1</sup> .....	31
Πίνακας 2: Οι τιμές των παραμέτρων $g_n$ και των συναρτήσεων Fourier $f_n$ .....	33
Πίνακας 3: Χαρακτηριστικά αρχικών απεικονίσεων .....	65
Πίνακας 4: Ποσοστά εγχειρήματος κινήσεων .....	65
Πίνακας 5: Πλήθος βημάτων των πραγματοποιηθεισών προσομοιώσεων .....	66
Πίνακας 6: Ποσοστά αποδοχής κινήσεων .....	67
Πίνακας 7: Ποσοστά αποδοχής της κίνησης εναλλαγής απεικόνισης του «υβριδικού» Monte Carlo.....	68
Πίνακας 8: Το μέσο τετραγωνικό από άκρο σε άκρο διάνυσμα, η μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα, ο λόγος αυτών για όλα τα συστήματα που προσομοιώθηκαν καθώς και οι λόγοι $\langle R_g^2 \rangle / \langle R_g^2 \rangle_{\text{theory}}$ και $\langle R_e^2 \rangle / \langle R_e^2 \rangle_{\text{theory}}$ , όπου $\langle R_e^2 \rangle_{\text{theory}} = 2007.441 \text{ \AA}^2$ το θεωρητικό μέσο τετραγωνικό από άκρο σε άκρο διάνυσμα και $\langle R_g^2 \rangle_{\text{theory}} = 334.574 \text{ \AA}^2$ η θεωρητική μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα για αδιατάρακτα συστήματα. ....	90

# I. ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ

## 1. Το σύστημα της προσομοίωσης

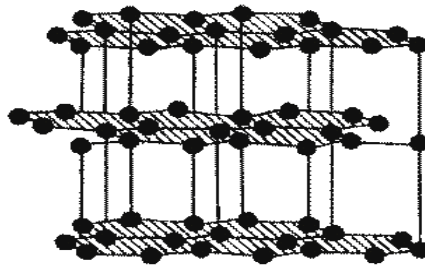
Η ανάγκη για την κάλυψη των αυξημένων τεχνολογικών απαιτήσεων της εποχής μας οδήγησε τους ερευνητές στη δημιουργία υλικών αποτελούμενων από δύο ή περισσότερα συστατικά υλικά, με βελτιωμένες και νέες ιδιότητες, όπως είναι η αυξημένη αντοχή στη μηχανική καταπόνηση και η ηλεκτρική αγωγιμότητα. Τα υλικά αυτά καλούνται σύνθετα και συχνά η μήτρα τους είναι ένα πολυμερές, ενώ το πρόσθετο τους επιλέγεται κατάλληλα ώστε να εξασφαλιστεί η ενίσχυση της εκάστοτε ιδιότητας. Με την πάροδο των ετών άρχισαν να χρησιμοποιούνται πρόσθετα όλο και μικρότερων διαστάσεων, καθώς διαπιστώθηκε η ενίσχυση των ιδιοτήτων με αυτό τον τρόπο. Έτσι προέκυψαν τα νανοσύνθετα υλικά, στα οποία η διεσπαρμένη φάση έχει τουλάχιστον μία από τις διαστάσεις της στην κλίμακα μήκους των nm ( $10^{-9}$  m).<sup>2</sup> Το γεγονός ότι τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στην νανοκλίμακα επηρεάζουν τις μακροσκοπικές ιδιότητες των υλικών, οδήγησε τους ερευνητές στη μελέτη αυτών των φαινομένων.

Τα νανοσύνθετα υλικά παρουσιάζουν χαρακτηριστικές διαφορές από τα παραδοσιακά σύνθετα υλικά. Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι η συσχέτιση και η αλληλεπίδραση σωματιδίου – σωματιδίου εμφανίζεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις μικρότερες από 0.1v/v% (κατ' όγκο). Επίσης, τα όρια διαγωγιμότητας (percolation) είναι εξαιρετικά χαμηλά (~1v/v%), ενώ η αριθμητική πυκνότητα των σωματιδίων είναι μεγάλη,  $\rho_n = \phi \frac{3}{4\pi R^3} \approx 10^{23} \text{ m}^{-3}$ . Επιπλέον, παρουσιάζουν εκτεταμένη διασπαστική επιφάνεια ανά όγκο νανοσωματιδίων,  $\phi \frac{3}{R_n} \approx 10^6 \text{ m}^{-1}$ , ενώ οι αποστάσεις ανάμεσα στα διεσπαρμένα νανοσωματίδια είναι μικρές  $\rho_n^{-1/3} - 2R_n \approx 10\text{nm}$  και συγκρίσιμες με το μέγεθος των πολυμερικών αλυσίδων, όπως π.χ. αυτό μπορεί να εκφραστεί με τη γυροσκοπική ακτίνα,  $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ .

Στην παρούσα εργασία μελετάται το νανοσύνθετο σύστημα τήγματος πολυαιθυλενίου ανάμεσα σε ημι-άπειρους όγκους γραφίτη. Το υλικό αυτό επιλέγεται λόγω της μεγάλης τεχνολογικής και βιομηχανικής του αξίας. Συγκεκριμένα, η βιομηχανία των ελαστομερών χρησιμοποιεί το γραφίτη υπό μορφή αιθάλης η οποία προστίθεται στο σταυροδεσμευμένο ελαστικό (πολυϊσοπρένιο) ώστε να βελτιώσει τις μηχανικές του ιδιότητες. Επίσης, οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, όμως το κόστος παραγωγής τους είναι ιδιαίτερα υψηλό, για αυτό η βιομηχανία έχει στραφεί στην εκμετάλλευση του γραφίτη. Αντίστοιχα το πολυαιθυλένιο χρησιμοποιείται εκτεταμένα στη βιομηχανία κατασκευής μέσων μεταφοράς, καθώς το χαμηλό του βάρος βοηθάει στην εξοικονόμηση καυσίμου, δεδομένου ότι το όχημα είναι αναλογικά ελαφρύτερο. Όμως είναι επιθυμητό να ενισχυθούν ακόμη περισσότερο οι ιδιότητες της μήτρας πολυαιθυλενίου, ώστε τα περισσότερα μεταλλικά μέρη του οχήματος να αντικατασταθούν από πλαστικά.<sup>3,4</sup> Εξ άλλου, παρουσιάζει την απλούστερη χημική σύσταση από την οικογένεια των πολυμερών, οπότε εισάγει τους λιγότερους δυνατούς βαθμούς ελευθερίας στη μελέτη του προβλήματος.

Ο άνθρακας στη φύση μπορεί να βρεθεί σε αρκετές αλλοτροπικές μορφές, όπως το γραφίτη και το διαμάντι, αλλά και τα φουλερένια που παρασκευάστηκαν για πρώτη φορά από τους Kroto και συνεργάτες,<sup>5</sup> τα γραφένια, τους νανοσωλήνες άνθρακα που μελετήθηκαν από τον Iijima,<sup>6</sup> τα νανοδιαμάντια, τους νανοκρυσταλλικούς γραφίτες, τις νανοταινίες γραφενίου καθώς και άλλες νανοδομές γραφίτη.<sup>2</sup>

Οι διαφορετικές ιδιότητες των αλλοτροπικών μορφών του άνθρακα οφείλονται στον τρόπο διάταξης των ατόμων στο χώρο. Ο γραφίτης έχει επίπεδη στρωματική δομή. Κάθε στρώμα άνθρακα αποτελείται από άτομα άνθρακα, καθένα από τα οποία είναι συνδεδεμένο με τρία άλλα άτομα άνθρακα οδηγώντας σε μια εξαγωνική απεικόνιση ατόμων διευθετημένων σε ένα επίπεδο, ενώ τα στρώματα μεταξύ τους συγκρατούνται μέσω δυνάμεων van der Waals. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, παρά του γεγονότος ότι οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα παρουσιάζουν ιδιαίτερες μηχανικές αντοχές, παρουσιάζουν και υψηλό κόστος παραγωγής, πλην του γραφίτη. Για αυτό το λόγο η βιομηχανία έχει στραφεί κατά κόρον από όλες τις αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα, στην εκμετάλλευση του γραφίτη.



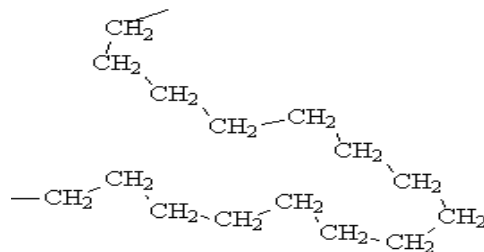
Σχήμα 1: Δομή γραφίτη.

Το πολυαιθυλένιο (PE) είναι ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές που παράγεται με πολυμερισμό του αιθυλενίου  $-(CH_2-CH_2)-$ . Έχει από μόνο του καλές μηχανικές ιδιότητες, οι οποίες μεταβάλλονται ανάλογα με τη μέθοδο κατεργασίας στην οποία έχει υποβληθεί το υλικό κατά ή μετά τον πολυμερισμό. Πρόκειται για το απλούστερο χημικά συνθετικό πολυμερές, του οποίου η βιομηχανική παραγωγή ξεκίνησε το 1933. Είναι θερμοπλαστικό, μορφοποιείται εύκολα και έχει ιδιαίτερα χαμηλό κόστος παραγωγής. Διακρίνονται δύο βασικοί τύποι πολυαιθυλενίου, ανάλογα με τον μηχανισμό πολυμερισμού που ακολουθείται για την παραγωγή τους και την αντίστοιχη δομή τους.<sup>7,8</sup>

Το πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (*LDPE*) αποτελείται από διακλαδωμένα μόρια. Η κρυσταλλικότητά του είναι μικρή, καθώς επίσης χαμηλή είναι και η πυκνότητά του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, λόγω των μεγαλύτερων μοριακών αποστάσεων σε σχέση με μη διακλαδωμένα μόρια. Επίσης, η αντοχή του είναι μικρή και είναι σχετικά εύκαμπτο. Αντίθετα, το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (*HDPE*) αποτελείται από γραμμικά (μη διακλαδωμένα) ή πολύ λίγο διακλαδωμένα μακρομόρια. Πέραν της υψηλής πυκνότητάς του, έχει επίσης υψηλή κρυσταλλικότητα και είναι ανθεκτικότερο και σκληρότερο σε σύγκριση με το *LDPE*. Επιπλέον, διακρίνεται το γραμμικό χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (*LLDPE*), το πολύ χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (*ULDPE*) και το πολύ υψηλού μοριακού βάρους πολυαιθυλένιο (*UHMWPE*).<sup>7,8</sup>



Τόσο το *LDPE*, όσον και το *HDPE* είναι πολύ καλά μονωτικά υλικά όσον αφορά τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες και παρουσιάζουν πολύ καλή χημική σταθερότητα έναντι οξέων, βάσεων, πολικών οργανικών υγρών, ελαίων και λιπών. Είναι μέτριας ή χαμηλής ανθεκτικότητας έναντι υδρογονανθράκων, χλωριωμένων υδρογονανθράκων και οξειδωτικών μέσων, όμως το σκληρό πολυαιθυλένιο είναι γενικά ανθεκτικότερο σε σύγκριση με το μαλακό. Η πυκνότητα που αποτελεί την ιδιότητα που δίνει ενδείξεις για το βαθμό κρυσταλλικότητας του πολυμερούς και ο δείκτης ροής τήγματος (melt flow index) που παρέχει μία ένδειξη για το μέγεθος των μακρομορίων του πολυμερούς αποτελούν χαρακτηριστικά φυσικά μεγέθη των διαφόρων τύπων πολυαιθυλενίων. Τα μεγέθη αυτά εξαρτώνται σημαντικά από τη μοριακή αρχιτεκτονική, για αυτό και έχουν επιλεγεί ως κύρια κριτήρια κατατάξεως των πολυαιθυλενίων. Για συνηθισμένα βιομηχανικά πολυαιθυλένια το σημείο τήξεως βρίσκεται κάτω από τους 130 °C, ενώ η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι  $T_g < -70^\circ \text{C}$ . Καταλήγοντας, το πολυαιθυλένιο συναντάται σχεδόν παντού, από υλικά συσκευασίας μέχρι και την αεροναυπηγική.<sup>7,8</sup>



Σχήμα 2: Γραμμικό πολυαιθυλένιο.

Στην παρούσα εργασία ως μήτρα μελετάται μονοδιάσπαρτο τήγμα γραμμικού πολυαιθυλενίου μοριακού βάρους 1400 g/mol, δηλαδή μοριακών συστημάτων με σταθερό αριθμό ανθράκων  $N = 100$  στις αλυσίδες, που θα συμβολίζονται ως  $C_{100}$ .

## 2. Η αναγκαιότητα της μελέτης των διεπιφανειακών φαινομένων των συστημάτων και η πρόβλεψη της δομής και των ιδιοτήτων αυτών

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στη διεπιφάνεια μήτρας – προσθέτου του νανοσύθετου υλικού αλλά και των σύνθετων υλικών στο σύνολό τους, καθώς οι στατικές και δυναμικές ιδιότητες αυτών των υλικών έχουν ιδιαίτερη σημασία για ένα πλήθος εφαρμογών στην επιστήμη και την τεχνική των υλικών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η δράση των συγκολλητικών, η οποία έχει να κάνει με τη δυναμική συμπεριφορά πολυμερικών τμημάτων, συνήθως σταυροδεσμευμένων, κοντά σε στερεά υποστρώματα.<sup>9</sup> Επίσης, τα φαινόμενα φθοράς και τριβής σε συνδέσμους πολυμερών – μεταλλικών υποστρωμάτων σχετίζονται άμεσα με τη ρόφηση – εκρόφηση και τη διεπιφανειακή δυναμική των αλυσίδων.<sup>10,11</sup> Παράλληλα, κατά τη μορφοποίηση πολυμερικών τμημάτων με εκβολή, ή κατά την παραγωγή πολυμερικών υμενίων με εμφύσηση, λαμβάνουν χώρα φαινόμενα ολίσθησης του οριακού στρώματος της ροής στη διεπιφάνεια, μαζικής παραμόρφωσης του εκβαλλόμενου τήγματος αλλά και αστάθειας στη ροή. Αυτά τα φαινόμενα,

που περιορίζουν το ρυθμού παραγωγής, εξαρτώνται από τη σύσταση του πολυμερούς αλλά και του υλικού της συσκευής επεξεργασίας και ακόμα δεν έχουν γίνει πλήρως κατανοητά.<sup>12,13,14</sup>

Υπάρχουν αρκετές μελέτες που στόχο έχουν την εξέταση των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στη διεπιφάνεια των σύνθετων υλικών. Οι Smith και συνεργάτες<sup>15</sup> πραγματοποίησαν προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής, ενός αδροποιημένου μοντέλου πολυμερούς, ώστε να μελετήσουν τις στατικές και δυναμικές ιδιότητες των πολυμερικών αλυσίδων παρουσία στερεών επιφανειών. Για τις δυναμικές ιδιότητες μετρήθηκε η εξέλιξη των διαμορφώσεων των αλυσίδων μέσω μίας παραμέτρου  $N_A$ , που ορίστηκε ως ο αριθμός των προσκολλημένων μονομερών ανά αλυσίδα. Ο πληθυσμός των αλυσίδων αποτελείται από ένα υποσύνολο ασθενώς ροφημένων αλυσίδων με ταχύτατη δυναμική εκρόφησης καθώς και από ένα υποσύνολο ισχυρά ροφημένων αλυσίδων που εκροφούνται με πιο αργό ρυθμό. Οι ισχυρά ροφημένες αλυσίδες θεωρούνται υπεύθυνες για την επιβράδυνση της δυναμικής κοντά σε στερεές επιφάνειες. Ελαφρώς πιο αργή εκρόφηση παρατηρήθηκε για μια ελκτική επιφάνεια, γεγονός που οφείλεται σε αύξηση της τάξης στο ροφημένο στρώμα μονομερών. Ο χρόνος εκρόφησης βρέθηκε να αυξάνεται με τον αριθμό των ατόμων μίας αλυσίδας  $N$ , καθώς επίσης και με την ισχύ της ελκτικής αλληλεπίδρασης με το υπόστρωμα. Ο χρόνος εκρόφησης φαίνεται να κλιμακώνεται κατά έναν παράγοντα ασθενέστερο από  $N^2$  (με  $N$  να αποτελεί το μήκος των αλυσίδων), ακόμη και για αλυσίδες οι οποίες βρίσκονται στο εύρος που παρουσιάζουν δυναμική ερπυσμού (reptation regime).

Επίσης, προτάθηκε ένα κινητικό μοντέλο για την εκρόφηση των αλυσίδων για να εξηγηθεί η συμπεριφορά και η διαμόρφωση των ισχυρά ροφημένων αλυσίδων. Αν υιοθετηθεί ένα απλό μοντέλο διάχυσης, ως συνάρτηση της μεταβλητής  $N_A$ , θα έχει ως αποτέλεσμα χρόνο εκρόφησης ο οποίος κλιμακώνεται με το  $N^2$ . Τα αποτελέσματα της μοριακής δυναμικής υποδεικνύουν μια σύνθετη συμπεριφορά των αλυσίδων, η οποία οφείλεται όχι μόνο στο  $N_A$  αλλά και στο χρονικό διάστημα κατά το οποίο μία αλυσίδα είναι ροφημένη στην επιφάνεια του υποστρώματος (ο οποίος είναι αντιστρόφως ανάλογος προς την απόσταση του κέντρου μάζας της αλυσίδας από τη στερεή επιφάνεια). Έτσι, μία αλυσίδα μακριά από το υπόστρωμα θα εξερευνησει το χώρο κοντά στη στερεή επιφάνεια με μικρότερη συχνότητα από κάποια άλλη που θα βρίσκεται πλησιέστερα στην επιφάνεια.

Οι Mansfield και Theodorou<sup>16</sup> μελέτησαν ένα ατομιστικό μοντέλο πολυπροπυλενίου υπό περιορισμό από πλάκες γραφίτη, με χρήση Μοριακής Μηχανικής (molecular mechanics, MM). Από ένα σύνολο μικροκαταστάσεων υπό μηχανική ισορροπία μπόρεσαν να προβλέψουν τη συμβολή της εσωτερικής ενέργειας στις διεπιφανειακές θερμοδυναμικές ιδιότητες, καθώς και τα τοπικά δομικά χαρακτηριστικά του συστήματος. Η δομή του πολυμερούς διερευνήθηκε και σε επίπεδο ολόκληρων αλυσίδων. Οι συγγραφείς εκτίμησαν το έργο συνάφειας μεταξύ του ατακτικού πολυπροπυλενίου και του γραφίτη, το οποίο βρέθηκε σε καλή συμφωνία με τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα. Επίσης, η κατανομή των τοπικών εσωτερικών τάσεων επιβεβαιώνει ότι οι μικροκαταστάσεις είναι από μηχανικής σκοπιάς ισότροπες στο μέσο του συστήματος (μακριά από τα στρώματα του γραφίτη), κάτι το οποίο είναι αναμενόμενο για την κύρια μάζα του πολυμερούς σε θερμοδυναμική ισορροπία. Κοντά στις στερεές επιφάνειες η τοπική πυκνότητα του πολυμερούς παρουσιάζει μέγιστο, οι δεσμοί των αλυσίδων αναπτύσσουν σημαντικό προσανατολισμό παράλληλο στις στερεές επιφάνειες, ενώ η συνήθης προτίμηση του πολυμερούς προς την trans περιστροφική διαμόρφωση καταστέλλεται.

Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι οι αλυσίδες είναι προσανατολισμένες με τρόπο τέτοιο ώστε η μεγαλύτερη διάστασή τους να είναι παράλληλη με τα επίπεδα του γραφίτη. Η κατανομή των κέντρων μάζας των αλυσίδων εμφανίζει ένα μέγιστο σε απόσταση περίπου μίας γυροσκοπικής ακτίνας από τις πλάκες του γραφίτη. Παράλληλα, το εγγενές σχήμα των αλυσίδων, όπως αυτό μπορεί να χαρακτηριστεί από τον τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας, ή από τις διαστάσεις ορθογωνίων παραλληλεπίπεδων τα οποία περικλείουν όλα τα άτομα της αλυσίδας (spans), διαπιστώθηκε ότι δεν είναι ισχυρή συνάρτηση της σχετικής θέσης των αλυσίδων ως προς τις στερεές επιφάνειες.

Εκτελώντας προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής ενός χημικά ρεαλιστικού μοντέλου 1,4-πολυβουταδιενίου περιορισμένου από πλάκες γραφίτη, οι Yelash και συνεργάτες<sup>17</sup> έδειξαν ότι η ανταλλαγή μάζας, μεταξύ στρωμάτων κοντά στα τοιχώματα είναι μία αργή διεργασία ακόμα και στην κατάσταση τήγματος. Μάλιστα, στην υαλώδη μετάπτωση των περιορισμένων πολυμερών, αυτή η διεργασία ανταγωνίζεται την επιβράδυνση, λόγω των φαινομένων συλλογικής κίνησης (cooperatively rearranging regions) καθώς και των εμποδίων που επιβάλλει η ύπαρξη φραγμάτων στην ενδομοριακή περιστροφή των δεσμών.

Οι Daoulas και συνεργάτες<sup>18</sup> προσδιόρισαν τις ιδιότητες στην κατάσταση ισορροπίας ενός πολυμερικού τήγματος (πολυαιθυλένιο), πλησίον μίας στερεής επιφάνειας (γραφίτη), με τη θεωρία του αυτό-συνεπούς πεδίου (self consistent field, SCF).<sup>19</sup> Σε αντίθεση με προηγούμενες εργασίες βασισμένες στη θεωρία του αυτό-συνεπούς πεδίου, για πρώτη φορά η συνδετικότητα των αλυσίδων αναπαραστάθηκε μέσω ενός σκωληκοειδούς (wormlike) μοντέλου αλυσίδας, παράλληλα με το απλούστερο Γκαουσιανό (Gaussian) μοντέλο. Οι πολυμερικές αλυσίδες βρέθηκε ότι είναι σημαντικά πεπλατυσμένες κοντά στη στερεή επιφάνεια, ενώ οι διαταραχές στις ιδιότητες της διαμόρφωσης που οφείλονται στην επιφάνεια, εκτείνονται μέχρι από ένα χαρακτηριστικό μήκος το οποίο είναι περίπου 1.5 φορές η αδιατάρακτη γυροσκοπική ακτίνα. Οι διαμορφώσεις των ροφημένων μορίων χαρακτηρίστηκαν περαιτέρω εξετάζοντας τις ιδιότητες των ουρών και εσωτερικών βρόχων (trains and loops) που σχηματίζουν οι αλυσίδες, όπως αυτές προκύπτουν από την ανάλυση της μεθόδου του αυτο-συνεπούς πεδίου και με τους δύο τρόπους αναπαράστασης (σκωληκοειδές και Γκαουσιανό μοντέλο) αλλά και από ατομιστικές προσομοιώσεις. Οι προβλέψεις του σκωληκοειδούς μοντέλου βρέθηκε ότι είναι πιο κοντά στα αποτελέσματα των μοριακών προσομοιώσεων για συστήματα μικρού μοριακού βάρους. Η καλύτερη απόδοση του ημι-εύκαμπτου μοντέλου των αλυσίδων σε σύγκριση με το Γκαουσιανό οφείλεται στην εισαγωγή μίας πρόσθετης κλίμακας μήκους. Όμως, όσο το μοριακό βάρος αυξάνεται, η επίδραση της τοπικής δομής της αλυσίδας στη συμπεριφορά της διαμόρφωσης σε επίπεδο ολόκληρων των αλυσίδων περιορίζεται, καθιστώντας έτσι τις διαφορές μεταξύ των δύο μοντέλων ασήμαντες.

Οι Aoyagi και συνεργάτες<sup>20</sup> εκτέλεσαν προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής ενός αδρομερούς μοντέλου πολυμερούς, που βρίσκεται υπό περιορισμό από δύο συμπαγείς επιφάνειες. Η επίδραση των επιφανειών μελετήθηκε αλλάζοντας την απόσταση μεταξύ των τοιχωμάτων και την αλληλεπίδραση πολυμερούς – επιφανειών. Παρατηρήθηκε ότι οι πολυμερικές αλυσίδες που βρίσκονται κοντά στα τοιχώματα συμπιέζονται προς αυτά, κάτι το οποίο διακρίνεται από το κάθετο προς την επιφάνεια τμήμα του τανυστή της γυροσκοπικής ακτίνας. Το πάχος του επιφανειακού στρώματος, όπως αυτό υπολογίζεται από την ανάλυση της στατικής δομής του πολυμερούς, είναι περίπου 1 με 1.5 φορές η αδιατάρακτη γυροσκοπική ακτίνα του πολυμερούς και είναι ανεξάρτητο από την απόσταση μεταξύ των τοιχωμάτων και

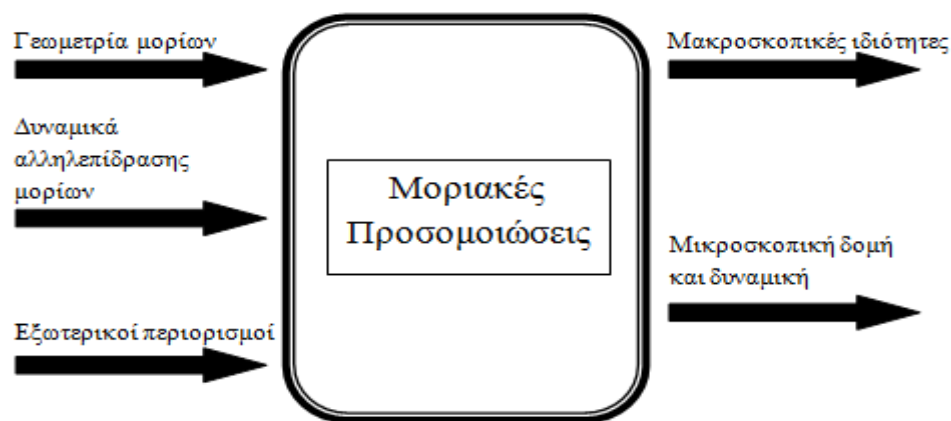
την αλληλεπίδραση τοιχώματος – πολυμερούς. Επίσης διαπιστώθηκε ότι ο χρόνος χαλάρωσης των πολυμερών, που λαμβάνεται από τις συναρτήσεις χρονικής αυτοσυσχέτισης προσανατολισμών, αυξάνει με την αύξηση της έντασης (ή ισχύος) της αλληλεπίδρασης του τοιχώματος με το πολυμερές και μειώνεται με την απόσταση μεταξύ των τοιχωμάτων. Αυτές οι επιφανειακές επιδράσεις πάνω στη δυναμική παρατηρήθηκαν σε απόσταση πολύ μεγαλύτερη από την αδιατάρακτη γυροσκοπική ακτίνα,  $R_g$ . Επίσης, το πάχος του επιφανειακού στρώματος εκτιμάται και από το εύρος στο οποίο οι στατικές και δομικές ιδιότητες εξαρτώνται από τη θέση και βρέθηκε να συμφωνεί με αυτό που έχει εκτιμηθεί από ιξωδοελαστικές μετρήσεις.

Πρόσφατα, οι Pandey και συνεργάτες<sup>21</sup> μελέτησαν τη δυναμική πολυϊσοπρενίου, στην κύρια μάζα του οποίου έχουν διασπαρεί στρώματα γραφενίου. Η εργασία αυτή παρέχει μία λεπτομερή εικόνα του πολυϊσοπρενίου σε επίπεδη επιφάνεια και αποτελεί μία ολοκληρωμένη προσπάθεια για το χαρακτηρισμό τέτοιων συστημάτων με ατομιστική λεπτομέρεια. Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής ολιγομερών ισοπρενίου, που βρίσκονται δίπλα στην επιφάνεια με σκοπό να παραμετροποιηθούν αδροποιημένες προσομοιώσεις Monte Carlo. Οι τελευταίες προσέφεραν καλά εξισορροπημένες απεικονίσεις του συστήματος. Αναπτύχθηκε ένα σύστημα προσομοίωσης σε πολλαπλές κλίμακες μήκους, όπου οι πληροφορίες σχετικά με συστήματα μικρών αλυσίδων χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή ενός αδρομερούς μοντέλου, το οποίο μπορεί γρήγορα να εξισορροπήσει με αλγορίθμους Monte Carlo. Παρατηρήθηκε εξαιρετική συμφωνία στις ιδιότητες διαμόρφωσης, όπως αυτές παράγονται από ατομιστικές και αδρομερείς προσομοιώσεις. Παράλληλα, για να εξεταστεί λεπτομερώς η τοπική δυναμική, αναπτύχθηκε μία διαδικασία αντίστροφης απεικόνισης (backmapping), η οποία επανεισάγει την ατομιστική λεπτομέρεια, σεβόμενη τις απεικονίσεις που προέκυψαν με βάση το αδρομερές μοντέλο. Η διαδοχική εξισορρόπηση των παραγόμενων δομών, για μικρής κλίμακας χρόνους, ύστερα από προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής, επιβεβαιώνει ότι πράγματι η δυναμική κοντά στην επιφάνεια είναι σημαντικά πιο αργή από ό,τι στον κύριο όγκο του πολυϊσοπρενίου. Καταλήγοντας, παρατηρήθηκε η ύπαρξη δυναμικής ετερογένειας που υπερβαίνει τα ευρήματα της δυναμικής στον κύριο όγκο του πολυϊσοπρενίου σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, ενώ διαπιστώθηκε ότι αυτή η συμπεριφορά οφείλεται στην ενδομοριακή συνεργατικότητα και τη διαμόρφωση των αλυσίδων κοντά στην επιφάνεια.

### 3. Μοριακές προσομοιώσεις

Η στατιστική μηχανική παρέχει έναν αυστηρό φορμαλισμό για την πρόβλεψη των μακροσκοπικών ιδιοτήτων (δομικών, θερμοδυναμικών και δυναμικών), δεδομένης της Χαμιλτονιανής ενός υλικού συστήματος. Η αναλυτική επίλυση αυτού του φορμαλισμού είναι αδύνατη για τα περισσότερα συστήματα που παρουσιάζουν πρακτικό ενδιαφέρον.<sup>22</sup> Επειδή, όμως, η μελέτη αυτών των ιδιοτήτων κατέχει ιδιαίτερο ρόλο στην επιστήμη και την τεχνική των υλικών, όπως παραδείγματος χάριν η πρόβλεψη των ιδιοτήτων των σύνθετων και των πολυμερικών υλικών, οι οποίες αξιοποιούνται στη συνέχεια από τη βιομηχανία των πολυμερών, είναι επιτακτική η ανάγκη μίας εναλλακτικής στρατηγικής για την πρόβλεψη αυτών των ιδιοτήτων. Η ανάπτυξη μίας αξιόπιστης μεθοδολογίας για την πρόβλεψη των ιδιοτήτων απαιτεί την αριθμητική επίλυση του πλήρους στατιστικομηχανικού προβλήματος,

δεδομένου ενός μοντέλου για τη μοριακή γεωμετρία και τις αλληλεπιδράσεις των μορίων. Οι τεχνικές των μοριακών προσομοιώσεων<sup>22,23,24,25</sup> σε συνδυασμό με τη ραγδαία ανάπτυξη των ηλεκτρονικών υπολογιστών προσφέρουν μία εναλλακτική δυνατότητα εξαγωγής των ιδιοτήτων των υλικών, ενώ παρέχουν ακριβή αποτελέσματα χωρίς τη χρήση προσεγγίσεων που συνήθως εισάγονται στις αναλυτικές θεωρίες. Συγκεκριμένα, οι μοριακές προσομοιώσεις μπορούν να περιγραφούν ως «υπολογιστικά πειράματα».<sup>22</sup> Τη σημερινή εποχή, οι προσομοιώσεις των πολυμερών είναι ιδιαίτερα διαδεδομένες τόσο σε ακαδημαϊκό όσο και σε βιομηχανικό περιβάλλον.<sup>26</sup> Στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται η βασική λειτουργία των μοριακών προσομοιώσεων.



Σχήμα 3: Η βασική λειτουργία των μοριακών προσομοιώσεων.<sup>22</sup>

Οι κυρίαρχες μέθοδοι μοριακών προσομοιώσεων χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες. Τη μοριακή μηχανική (molecular mechanics, MM), τη μοριακή δυναμική (molecular dynamics, MD) και τη μέθοδο προσομοίωσης Monte Carlo (MC).<sup>22,23,24,25</sup> Η μέθοδος της μοριακής μηχανικής χρησιμοποιείται συχνά στις προσομοιώσεις πολυμερικών τηγμάτων<sup>16</sup> για τη δημιουργία μίας ικανοποιητικής αρχικής απεικόνισης, μέσω ελαχιστοποίησης της δυναμικής ενέργειας, ενσωματώνοντας μία λεπτομερή ατομική περιγραφή των πολυμερικών αλυσίδων.

Η μέθοδος της μοριακής δυναμικής στηρίζεται στην αριθμητική επίλυση των εξισώσεων της κίνησης του Newton. Χρησιμοποιείται κυρίως για τον υπολογισμό των δυναμικών ιδιοτήτων των συστημάτων όπως είναι οι ιδιότητες μεταφοράς (π.χ. συντελεστές διάχυσης) αλλά και για την εξαγωγή συναρτήσεων χρονικής συσχέτισης διαφόρων μεγεθών. Η τεχνική της μοριακής δυναμικής ακολουθεί τη χρονική εξέλιξη ενός συστήματος παρέχοντας έτσι και τη δυνατότητα για την πρόβλεψη των δυναμικών του ιδιοτήτων πέραν των δομικών του χαρακτηριστικών και των θερμοδυναμικών του ιδιοτήτων. Οι χρονικές κλίμακες των φαινομένων που καθορίζουν τις ιδιότητες των πολυμερών κυμαίνονται από νανοδευτερόλεπτα για την αλλαγή περιστροφικής ισομερικής κατάστασης (π.χ. trans, gauche) των γωνιών στρέψης του πολυμερούς, σε δευτερόλεπτα για την αυτοδιάχυση μίας αλυσίδας κατά ένα μήκος παρόμοιο με το μέγεθός της στον κύριο όγκο του πολυμερικού τμήματος, έως και χρόνια για τη φυσική γήρανση στην υαλώδη κατάσταση. Οπότε είναι αντιληπτό ότι, ακόμη και με τη χρήση υπερυπολογιστών, αυτό το ευρύ φάσμα των κλιμάκων του χρόνου καθιστά τη

χρήση της μεθόδου της μοριακής δυναμικής μη πρακτική στη μελέτη των περισσότερων μοριακών διεργασιών των πολυμερών.

Η μέθοδος προσομοίωσης Metropolis Monte Carlo είναι μία στοχαστική μέθοδος που βασίζεται στη δειγματοληψία ενός μεγάλου αριθμού απεικονίσεων, οι οποίες λαμβάνονται από το χώρο των απεικονίσεων του συστήματος με βάση την πυκνότητα πιθανότητας ισορροπίας που επιβάλλουν οι εκάστοτε μακροσκοπικοί περιορισμοί. Συγκεκριμένα, η μέθοδος αυτή αποτελεί έναν στοχαστικό περίπατο στο χώρο των απεικονίσεων του συστήματος, με στόχο τη δειγματοληψία εξισορροπημένων απεικονίσεων. Με τη μέθοδο αυτή μπορούν να προβλεφθούν τα δομικά χαρακτηριστικά και οι θερμοδυναμικές ιδιότητες των συστημάτων ως στατιστικοί μέσοι όροι ενός μεγάλου αριθμού απεικονίσεων. Σε αντίθεση με τη μοριακή δυναμική, η μέθοδος προσομοίωσης Monte Carlo μπορεί να παραγάγει απεικονίσεις χρονικά ασυσχέτιστες μεταξύ τους. Αυτή η ιδιότητά της προσδίδει την ικανότητα για ταχύτατη εξισορρόπηση πολλών διαφορετικών συστημάτων, με την εφαρμογή κινήσεων που πολλές φορές μπορεί να είναι και «αφύσικες» από τη σκοπιά της δυναμικής, εισάγουν όμως δραστικές αλλαγές στην απεικόνιση του συστήματος.<sup>26</sup> Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να απαιτείται κατά τάξεις μεγέθους μικρότερος χρόνος για την παραγωγή εξισορροπημένων απεικονίσεων σε σύγκριση με τους χρόνους που απαιτούνται για τη μοριακή δυναμική. Τέλος, η μέθοδος Monte Carlo είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την πρόβλεψη ιδιοτήτων σε προβλήματα ισορροπίας φάσεων, από τη στιγμή που προσφέρεται και για προσομοιώσεις συστημάτων μεταβλητού αριθμού ατόμων.<sup>27</sup>

Η μέθοδος Monte Carlo χρησιμοποιείται ευρύτατα στις μοριακές προσομοιώσεις και αρκετές φορές προτιμάται αποκλειστικά έναντι των άλλων μεθόδων προσομοίωσης. Ουσιαστικά, η αποδοχή κινήσεων Monte Carlo, σύμφωνα με το κριτήριο Metropolis (επιλεκτική δειγματοληψία, *importance sampling*) οδηγεί το σύστημα στην περιοχή του χώρου απεικονίσεων, η οποία είναι αντιπροσωπευτική της θερμοδυναμικής του ισορροπίας (π.χ. της ενέργειας Helmholtz για σύστημα υπό σταθερό αριθμό ατόμων, όγκο και θερμοκρασία). Η πολύ αποδοτικότερη δειγματοληψία του χώρου απεικονίσεων, έχει ως αποτέλεσμα να απαιτείται κατά τάξεις μεγέθους μικρότερος χρόνος για εξισορρόπηση σε σχέση με τη μέθοδο της μοριακής δυναμικής, καθώς η τελευταία, για το διαθέσιμο υπολογιστικό χρόνο, εγκλωβίζει το σύστημα στη περιοχή του χώρου φάσεων πλησίον της αρχικής απεικόνισής του.

#### 4. Μέθοδοι Monte Carlo

Η μέθοδος Monte Carlo αναπτύχθηκε από τους von Neumann, Ulam και Metropolis για τη μελέτη της σκέδασης νετρονίων τα οποία παράγονται κατά την πυρηνική σχάση, με στόχο την ανάπτυξη πυρηνικών όπλων στο Los Alamos National Laboratory τη δεκαετία του '40. Πρόκειται για μία στοχαστική αριθμητική μέθοδο, η οποία βασίζεται στη χρήση τυχαίων αριθμών για τον υπολογισμό ενός ολοκληρώματος στο χώρο απεικονίσεων. Στην απλούστερη μορφή της θα μπορούσε να ειπωθεί ότι η μέθοδος Monte Carlo είναι ένα στοχαστικό πείραμα "Hit or miss". Αυτά τα πειράματα δειγματοληψίας περιλαμβάνουν την παραγωγή τυχαίων αριθμών και διέπονται από έναν περιορισμένο αριθμό αριθμητικών και λογικών πράξεων, οι οποίες είναι συχνά οι ίδιες σε κάθε βήμα. Αυτές οι λειτουργίες είναι άμεσα συνδεδεμένες με

τους ηλεκτρονικούς υπολογιστές για αυτό και η ανάπτυξη της μεθόδου Monte Carlo ακολουθεί αυτή των ηλεκτρονικών υπολογιστών.<sup>22,23</sup>

Οι μοριακές προσομοιώσεις Monte Carlo αποτελούν «υπολογιστικά πειράματα» που ως είσοδο έχουν τη μοριακή γεωμετρία, το δυναμικό αλληλεπίδρασης και τους εξωτερικούς μακροσκοπικούς περιορισμούς και ως αποτελέσματα εξόδου τα δομικά χαρακτηριστικά αλλά και τις θερμοδυναμικές ιδιότητες του συστήματος. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιώντας μια γεννήτρια τυχαίων αριθμών, δηλαδή μία συνάρτηση παραγωγής ψευδοτυχαίων αριθμών η οποία προσδίδει στη μέθοδο το επιπλέον πλεονέκτημα ότι δύο προσομοιώσεις που ξεκινούν από την ίδια αρχική απεικόνιση ακολουθούν πάντα το ίδιο μονοπάτι, δημιουργούνται διαδοχικές απεικονίσεις του υπό μελέτη υλικού συστήματος. Οι απεικονίσεις αυτές, στο σύνολό τους, αποτελούν μια ψευδο-τροχιά στο χώρο των απεικονίσεων. Αν και αυτή η ψευδο-τροχιά δεν περιέχει καμία δυναμική πληροφορία, με κατάλληλη στατιστική επεξεργασία (*post processing*) μπορεί να προσδώσει τις στατικές θερμοδυναμικές ιδιότητες του συστήματος.

Η απλή δειγματοληψία, όπου γίνεται τυχαία επιλογή των απεικονίσεων με την ίδια πιθανότητα, μπορεί να οδηγήσει σε καταστάσεις (απεικονίσεις) υψηλής ενέργειας, οι οποίες δεν συνεισφέρουν σχεδόν καθόλου στη διαμόρφωση της μέσης τιμής  $\langle f \rangle$  μίας θερμοδυναμικής ιδιότητας. Συνεπώς αποτυγχάνει ο ορθός υπολογισμός των ιδιοτήτων του συστήματος, λόγω του περιορισμένου χρόνου της προσομοίωσης. Αντ' αυτού, ορισμένες περιοχές του χώρου των απεικονίσεων (π.χ. περιοχές χαμηλής δυναμικής ενέργειας στο στατιστικό σύνολο  $NVT$ ) συνεισφέρουν πολύ περισσότερο στη διαμόρφωση της μέσης τιμής. Για αυτό το λόγο μια δειγματοληψία στο χώρο των απεικονίσεων η οποία δεν είναι ομοιόμορφη, αλλά επισκέπτεται συχνότερα τις καταστάσεις μεγαλύτερης πιθανότητας (απεικονίσεις χαμηλότερης ενέργειας) έναντι των καταστάσεων μικρότερης πιθανότητας (απεικονίσεις υψηλότερης ενέργειας) είναι αναγκαία. Μία τέτοιου είδους δειγματοληψία, η οποία επισκέπτεται κατά προτίμηση τις περιοχές του χώρου των απεικονίσεων που συνεισφέρουν περισσότερο στη διαμόρφωση της μέσης τιμής ονομάζεται επιλεκτική δειγματοληψία (*importance sampling*). Σε περίπτωση που η συχνότητα δειγματοληψίας μιας απεικόνισης είναι ανάλογη της πυκνότητας πιθανότητας ισορροπίας της συγκεκριμένης απεικόνισης  $p^{\text{ens}}$ , τότε ο υπολογισμός της μέσης τιμής  $\langle f \rangle$  οποιασδήποτε θερμοδυναμικής ιδιότητας ανάγεται στον υπολογισμό του απλού αριθμητικού μέσου όρου της ιδιότητας, για όλες τις απεικονίσεις που ελήφθησαν κατά τη δειγματοληψία.<sup>22</sup>

$$\langle f \rangle = \frac{1}{N_{\text{trials}}} \sum_{m=1}^{N_{\text{trials}}} f(m) \quad (1.1)$$

όπου  $m$  ο δείκτης που διατρέχει τις  $N_{\text{trials}}$  απεικονίσεις του δείγματος.

Συνεπώς, δεδομένης μιας συνάρτησης πυκνότητας πιθανότητας σε έναν πολυδιάστατο χώρο, κρίνεται αναγκαία η δημιουργία ενός πεπερασμένου δείγματος σημείων του χώρου αυτού, κατά τρόπο τέτοιο ώστε η συχνότητα εμφάνισης των σημείων στο δείγμα να υπακούει στη δεδομένη συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας. Η επίλυση αυτού του προβλήματος γίνεται με τον αλγόριθμο Metropolis, ο οποίος περιγράφεται διεξοδικά παρακάτω.

## Metropolis Monte Carlo

Ο πρώτος αλγόριθμος επιλεκτικής δειγματοληψίας (*importance sampling*) αναπτύχθηκε από τους Metropolis και συνεργάτες<sup>28</sup> και είναι γνωστός ως αλγόριθμος Metropolis ή  $MR^2T^2$ . Στις μοριακές προσομοιώσεις, η επιτυχία του αλγορίθμου έγκειται στην αξιοποίηση της θεωρίας των αλυσίδων Markov, ώστε να δημιουργηθεί μία αλυσίδα Markov απεικονίσεων του συστήματος με οριακή κατανομή την κατανομή πιθανότητας ισορροπίας  $\{\Pi_m\}$  του αντίστοιχου στατιστικού συνόλου.

Μία αλυσίδα Markov είναι μία ακολουθία δοκιμών (στοχαστική ανέλιξη), σύμφωνα με την οποία η έκβαση κάθε δοκιμής ανήκει σε ένα πεπερασμένο σύνολο δυνατών εκβάσεων, που αποκαλείται χώρος καταστάσεων και εξαρτάται μόνον από την έκβαση της αμέσως προηγούμενης δοκιμής. Η δυναμική της εξέλιξης μιας αλυσίδας Markov περιέχεται στον πίνακα πιθανοτήτων μεταπτώσεως (transition probability matrix)  $\mathbf{P}$ , του οποίου τα στοιχεία είναι οι τιμές της πιθανότητας μετάβασης  $P_{nm}$  από την κατάσταση  $m$  στην κατάσταση  $n$ . Η αλυσίδα Markov απεικονίσεων του συστήματος στην περίπτωση του αλγορίθμου Metropolis είναι εργοδική και έχει υποχρεωτικά μία οριακή κατανομή πιθανότητας καταστάσεων, η οποία είναι ιδιοδιάνυσμα του πίνακα  $\mathbf{P}$  με ιδιοτιμή τη μονάδα.

Στον αλγόριθμο Metropolis, ο πίνακας μεταπτώσεως της αλυσίδας Markov επιλέγεται ως εξής:

$$P_{nm} = C_{nm} \min\left(1, \frac{\Pi_n}{\Pi_m}\right) \quad (1.2)$$

όπου  $C_{nm}$  είναι ένας συμμετρικός στοχαστικός πίνακας, που αντιστοιχεί στην πιθανότητα να επιχειρηθεί μία κίνηση από την κατάσταση  $m$  στην κατάσταση  $n$  και το δεύτερο μέρος της εξίσωσης (1.2) είναι η πιθανότητα αποδοχής μίας κίνησης που επιχειρήθηκε. Η υπό συνθήκη πιθανότητα  $P_{acc} = \min(1, \Pi_n/\Pi_m)$  στην εξίσωση (1.2) χαρακτηρίζεται και ως κριτήριο αποδοχής Metropolis. Ας σημειωθεί ότι μία κίνηση γίνεται πάντα δεκτή ως κατάσταση της αλυσίδας Markov αν η τελική κατάσταση  $n$  είναι πιο πιθανή από την αρχική κατάσταση  $m$ . Στην αντίστροφη περίπτωση η κίνηση κρίνεται ως αποδεκτή (μόνον κάποιες φορές) με πιθανότητα  $\Pi_n/\Pi_m < 1$ . Αν η κίνηση απορριφθεί, επιλέγεται μία νέα τυχαία κατάσταση  $n$  με αρχική την  $m$ .

Αξιοπρόσεκτο είναι το γεγονός ότι η ισχύς της ορθότητας του κριτηρίου Metropolis βασίζεται κυρίως στο ότι ο πίνακας  $\mathbf{P}$  όπως ορίζεται στην εξίσωση (1.2), ικανοποιεί τη συνθήκη μικροσκοπικής αντιστρεψιμότητας ή λεπτομερούς ισορροπίας (microscopic reversibility or detailed balance)

$$\Pi_m P_{nm} = \Pi_n P_{mn} \quad (1.3)$$

η οποία δηλώνει ότι η συνολική πιθανότητα για μία κίνηση  $m \rightarrow n$  στην αλυσίδα Markov ισούται με την πιθανότητα της αντίστροφης κίνησης  $n \rightarrow m$ .

Στις μοριακές προσομοιώσεις ο απώτερος στόχος είναι η δημιουργία απεικονίσεων χαρακτηριστικών της θερμοδυναμικής ισορροπίας υπό δεδομένη θερμοκρασία. Οπότε ο αλγόριθμος, τροφοδοτούμενος με μία αρχική απεικόνιση του συστήματος, παράγει,



αξιοποιώντας τις κινήσεις Monte Carlo, νέες απεικονίσεις. Η πιθανότητα αποδοχής της κίνησης και συνεπώς το κριτήριο αποδοχής Metropolis στην εν λόγω περίπτωση εκφράζεται ως:

$$P_{\text{acc}}(m \rightarrow n) = \min\left(1, \frac{\rho_n^{\text{ens}}}{\rho_m^{\text{ens}}}\right) \quad (1.4)$$

Ο αλγόριθμος Monte Carlo ανήκει στις αμερόληπτες τεχνικές MC. Όμως, από παρατηρήσεις έχει διαπιστωθεί ότι γίνεται αποτελεσματικότερα η δειγματοληψία του χώρου των απεικονίσεων αν εισαχθεί ένα είδος «μεροληψίας», στην πιθανότητα εγχειρήματος μίας κίνησης.<sup>29</sup> Καταλήγοντας, στην περίπτωση αυτή προκειμένου να εξασφαλιστεί η συνθήκη της μικροσκοπικής αντιστρεψιμότητας, η πιθανότητα αποδοχής της κίνησης  $m \rightarrow n$  εκφράζεται ως:

$$P_{\text{acc}}(m \rightarrow n) = \min\left(1, \frac{\alpha(n \rightarrow m) \rho_n^{\text{ens}}}{\alpha(m \rightarrow n) \rho_m^{\text{ens}}}\right) \quad (1.5)$$

όπου το  $\alpha(n \rightarrow m)$  ( $\alpha(m \rightarrow n)$ ) είναι ανάλογο προς την πιθανότητα του να επιχειρηθεί μία μετάβαση από την απεικόνιση  $n$  στην απεικόνιση  $m$  (από την απεικόνιση  $m$  στην απεικόνιση  $n$ ).

## 5. Υπολογισμός των αλληλεπιδράσεων μακράς εμβέλειας με άθροιση κατά Ewald.

Ένα από τα θεμελιώδη προβλήματα των μοριακών προσομοιώσεων αποτελεί η αποτελεσματική άθροιση των κατά ζεύγη αλληλεπιδράσεων όλων των ζευγών κέντρων αλληλεπίδρασης σε ένα άπειρο μέσο, η οποία αποτελεί τη βάση για τον υπολογισμό της μη δεσμικής συνεισφοράς στη δυναμική ενέργεια του συστήματος. Ως αλληλεπίδραση μακράς εμβέλειας ορίζεται εκείνη, της οποίας η χωρική εξάρτηση φθίνει βραδύτερα από τον παράγοντα  $r^{-d}$ , όπου  $d$  η διαστατικότητα του συστήματος. Σε αυτή την κατηγορία υπάγονται οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων ( $u^{zz}(r) \sim r^{-1}$ ) αλλά και οι αλληλεπιδράσεις διπόλου – διπόλου μεταξύ των μορίων ( $u^{\mu\mu}(r) \sim r^{-3}$ ). Αυτές οι αλληλεπιδράσεις αποτελούν ένα σοβαρό υπολογιστικό πρόβλημα, από τη στιγμή που η εμβέλειά τους είναι μεγαλύτερη από το ήμισυ του μήκους του κουτιού της προσομοίωσης για μία τυπική προσομοίωση  $\mathcal{O}(10^3)$  ατόμων.<sup>23</sup>

Μία αποτελεσματική λύση σε αυτό το πρόβλημα θα ήταν η αύξηση του μεγέθους του πρωτεύοντος κουτιού της προσομοίωσης  $L$  σε εκατοντάδες νανόμετρα, έτσι ώστε η αλληλοαναίρεση των αλληλεπιδράσεων μέσω της θωράκισης από τους γείτονες (screening) να μειώνει τη φαινόμενη εμβέλεια του δυναμικού. Αν το δυναμικό ικανοποιεί τη συνθήκη  $|\mathcal{V}_{\text{nb}}(r)| < Ar^{-m}$  για  $m > d$ , τότε είναι εγγυημένο ότι το άθροισμα συνεισφορών οι οποίες βρίσκονται σε όλο και μεγαλύτερη απόσταση,  $r$ , συγκλίνει απόλυτα. Διαφορετικά, πρόκειται στην καλύτερη περίπτωση για έναν όρο που συγκλίνει υπό συνθήκες. Ακόμη και σε περιπτώσεις που το

άθροισμα συγκλίνει και χρησιμοποιούνται σύγχρονοι υπολογιστές, η επίτευξη σύγκλισης με αύξηση του όγκου του χωρίου προσομοίωσης είναι ανέφικτη, δεδομένου ότι ο υπολογιστικός χρόνος που απαιτείται για να ολοκληρωθεί μία τέτοια προσομοίωση κατά την οποία θα υπολογίζονται ρητά όλα τα ζεύγη αλληλεπίδρασης, είναι περίπου ανάλογος του τετραγώνου του πλήθους των ατόμων,  $O(N^2)$ , δηλαδή του  $L^6$ , όπου  $L$  το μήκος ακμής του (κυβικού) χωρίου προσομοίωσης.

Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος υπάρχουν δύο μέθοδοι οι οποίες μπορούν να εφαρμοστούν. Σύμφωνα με την πρώτη μέθοδο εισάγεται μία ακτίνα αποκοπής στο δυναμικό (cutoff),  $r_c$ , πέρα από την οποία οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ζευγών δεν λαμβάνονται υπόψη κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης. Σε αυτά τα συστήματα αποκοπής, κάθε σωματίδιο αλληλεπιδρά με τις πλησιέστερες εικόνες των υπολοίπων  $N-1$  σωματιδίων (περιοδικές οριακές συνθήκες, minimum image convention). Οι συνεισφορές μακράς εμβέλειας σε θερμοδυναμικές ιδιότητες όπως είναι το χημικό δυναμικό και η επιφανειακή τάση υπολογίζονται εκ των υστέρων, με χωρική ολοκλήρωση των αλληλεπιδράσεων από την ακτίνα αποκοπής μέχρι το άπειρο, συνήθως θεωρώντας τη συνάρτηση ακτινικής κατανομής ζευγών,  $g(r)$ , ίση με τη μονάδα. Σε ορισμένες περιπτώσεις, ωστόσο, απαιτούνται μεγάλες ακτίνες αποκοπής, γεγονός που οδηγεί σε υπολογιστική αναποτελεσματικότητα λόγω του μεγάλου αριθμού των ζευγών που απαιτούνται για τον υπολογισμό του συνολικού δυναμικού. Η χρήση της μεθόδου αποκοπής είναι ικανοποιητική για συστήματα ισότροπα και ομοιογενή, όπου δεν υπάρχουν αποκλίσεις από τη μέση πυκνότητα σε μεγάλες κλίμακες μήκους, όμως στην περίπτωση των πολυφασικών και των διεπιφανειακών συστημάτων αυτές οι αλληλεπιδράσεις δεν είναι ισότροπες.<sup>23,30,31</sup> Η υπόθεση της μέσης πυκνότητας σε μεγάλες αποστάσεις σε όλες τις διευθύνσεις του χώρου,  $\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1$ , δεν ισχύει στην περίπτωση των μη περιοδικών και ανομοιογενών συστημάτων. Η απλή ολοκλήρωση των δυναμικών αλληλεπιδράσεων πέρα από την ακτίνα αποκοπής εισάγει σημαντικά σφάλματα στις τιμές των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων που εκτιμώνται από την προσομοίωση.<sup>23,30</sup>

Αντί αυτής της μεθόδου, μπορεί να πραγματοποιηθεί άθροιση όλων των αλληλεπιδράσεων μακράς εμβέλειας αξιοποιώντας τη συμμετρία του συστήματος. Συγκεκριμένα, ο υπολογισμός σε τέτοιες περιπτώσεις βασίζεται στα αθροίσματα κατά Ewald,<sup>32</sup> μία τεχνική η οποία αντικαθιστά τον υπολογισμό του αθροίσματος των αλληλεπιδράσεων μακράς εμβέλειας από ένα άθροισμα πάνω στα αντίγραφα του πρωτογενούς κουτιού της προσομοίωσης, χρησιμοποιώντας συναρτήσεις εξομάλυνσης που συγκλίνουν για τις  $1/r$  και μικρότερης τάξης αλληλεπιδράσεις. Με αυτή την τεχνική επιτυγχάνεται ένας αποδοτικός χειρισμός των αλληλεπιδράσεων μακράς εμβέλειας.<sup>33</sup>

Οι Nijboer και de Wette<sup>34</sup> γενίκευσαν τα αθροίσματα κατά Ewald προκειμένου να συμπεριλάβουν τις περιπτώσεις όπου οι αλληλεπιδράσεις είναι ανάλογες των αρνητικών δυνάμεων (μικρότερων του -1) της απόστασης για μία θεμελιώδη κυψελίδα. Στη συνέχεια ο Williams<sup>35,36</sup> γενίκευσε τη δουλειά των Nijboer και de Wette ώστε να προκύπτουν τα αθροίσματα των αλληλεπιδράσεων και στην περίπτωση της παρουσίας πολλών ατόμων σε μία κυψελίδα. Οι Karasawa και Goddard<sup>37</sup> παρήγαγαν εκφράσεις των αθροισμάτων κατά Ewald οι οποίες είναι υπολογιστικά αποδοτικές. Πραγματοποιώντας προσομοιώσεις οι οποίες συμπεριελάμβαναν τις αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας υπολόγισαν τις θερμοδυναμικές ιδιότητες του Ag και του κρυσταλλικού NaCl. Πιο πρόσφατα, οι López-Lemus και

συνεργάτες<sup>38</sup> εφήρμοσαν τα αθροίσματα κατά Ewald ώστε να μελετήσουν τις ιδιότητες της υγρής και της αέριας φάσης κανονικών αλκανίων, (αλυσίδων των 16 ατόμων άνθρακα) προσομοιώνοντας τις μεταξύ τους διεπιφάνειες. Οι πυκνότητες του υγρού και του ατμού που συνυπάρχουν ελήφθησαν για δύο εύκαμπτα μοριακά μοντέλα, το NERD<sup>39</sup> και το TraPPE-UA,<sup>40</sup> όπου οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις είναι τύπου Lennard-Jones. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης βρέθηκαν σε καλή συμφωνία με εκείνα που λαμβάνονται όταν εφαρμόζονται μέθοδοι όπου χρησιμοποιούνται μεγάλες ακτίνες αποκοπής του δυναμικού και όταν προσομοιώνονται συστήματα χωρίς διεπιφάνειες, υποκειμένα στο ίδιο πεδίο δυνάμεων. Παράλληλα, αναπτύχθηκαν και μέθοδοι για τον υπολογισμό των αθροισμάτων κατά Ewald οι οποίες βασίζονται στη διακριτοποίηση του χώρου με χρήση πλέγματος. Οι Essmann και συνεργάτες<sup>41</sup> ανέπτυξαν μία μέθοδο που βασίζεται σε πλέγμα για τον υπολογισμό των αθροισμάτων κατά Ewald. Οι Shi και συνεργάτες<sup>42</sup> επεξέτειναν τη μέθοδο που βασίζεται σε πλέγμα (σωματίδιο-σωματίδιο, σωματίδιο-πλέγμα, particle-particle, particle-mesh, PPPM) των Hockey και Eastwood,<sup>43</sup> συμπεριλαμβάνοντας τα αθροίσματα κατά Ewald και για τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων μακράς εμβέλειας των δυνάμεων διασποράς και μελέτησαν τη διαφασική περιοχή (phase envelope) της διεπιφάνειας του νερού.

Οι in't Veld και συνεργάτες<sup>30</sup> υλοποίησαν τα αθροίσματα κατά Ewald στον πηγαίο κώδικα του πακέτου μοριακής δυναμικής LAMMPS.<sup>44</sup> Στην εργασία τους παρουσιάζουν τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη χρήση των αθροισμάτων κατά Ewald για το χειρισμό του όρου  $r^{-6}$  του δυναμικού Lennard-Jones, ο οποίος αφορά στις δυνάμεις διασποράς. Συγκεκριμένα, αναφέρουν τα αποτελέσματα που προκύπτουν ύστερα από την ενσωμάτωση των αθροισμάτων για τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων μακράς εμβέλειας προσομοιώνοντας ένα υγρό Lennard-Jones και ένα ιοντικό σύστημα SPC/E νερού. Σε αμφότερες τις περιπτώσεις συγκρίθηκαν τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις προσομοιώσεις που περιείχαν τα αθροίσματα κατά Ewald με τις προσομοιώσεις με το αποκομμένο δυναμικό Lennard Jones.

## 6. Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη των δομικών χαρακτηριστικών και των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων συστημάτων πολυμερικών τηγμάτων που περιορίζονται από στερεές επιφάνειες. Πιο συγκεκριμένα, εξετάζεται ένα σύστημα πολυαιθυλενίου (PE) το οποίο περιορίζεται από τοιχώματα γραφίτη κατά τη μία διάσταση (άξονας των  $z$ ). Για αυτό το λόγο χρησιμοποιείται ένας κώδικας προσομοίωσης Monte Carlo του συστήματος σε ατομικό επίπεδο, ο οποίος είναι γραμμένος σε γλώσσα Fortran και σχεδιασμένος να εκτελείται σε έναν πυρήνα κεντρικού επεξεργαστή (CPU).

Ο αρχικός κώδικας πραγματοποιούσε προσομοίωση Monte Carlo του περιορισμένου, μεταξύ δύο ημιάπειρων φάσεων γραφίτη κατά των άξονα των  $z$ , τμήματος πολυαιθυλενίου, ενώ το πρωτεύον κουτί της προσομοίωσης ήταν κυβικής γεωμετρίας. Με την παρούσα διπλωματική εργασία, στον κώδικα προσομοίωσης πραγματοποιούνται στοχευμένες επεμβάσεις ώστε να μετατραπεί το σύστημα από κυβικής γεωμετρίας σε απλά ορθογώνιας. Με αυτή την επέμβαση επιτρέπεται η μελέτη συστημάτων τα οποία είναι πολύ λεπτά κατά μία διεύθυνση αλλά εκτείνονται αρκετά στις άλλες διευθύνσεις, ώστε να παρουσιάζουν

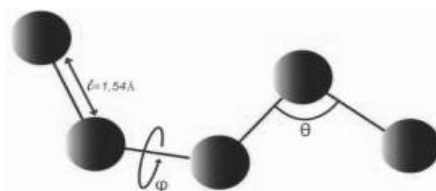
συμπεριφορά συνεχούς μέσου. Επίσης, στον κώδικα εισάγονται τα αθροίσματα κατά Ewald, ώστε να υπολογίζεται με ακρίβεια η συνεκτική ενέργεια του συστήματος, καθώς εμπεριέχονται πλέον και οι αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας. Για την αντιμετώπιση του υπολογιστικού από χρονικής σκοπιάς κόστους, που συνεπάγεται η χρήση των αθροισμάτων κατά Ewald, εφαρμόζεται η μεθοδολογία του υβριδικού Monte Carlo. Ο υπολογισμός των αθροισμάτων κατά Ewald περιορίζεται κατά τακτά χρονικά διαστήματα μόνο στο υβριδικό Monte Carlo (εξωτερικό Monte Carlo) ύστερα από έναν ικανό αριθμό βημάτων του εσωτερικού Monte Carlo.

Οι τροποποιήσεις που λαμβάνουν χώρα στον κώδικα επιτρέπουν, σε αντίθεση με προηγούμενες εργασίες, την πρόβλεψη των δομικών χαρακτηριστικών και των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων του συστήματος, με ακρίβεια. Οπότε εξετάζεται ένα ικανό πλήθος συστημάτων, για τον έλεγχο της κατανομής της πυκνότητας του συστήματος αλλά και του προσανατολισμού των δεσμών κατά μήκος των αλυσίδων. Επιπλέον, εξετάζονται οι ιδιοτιμές και ο προσανατολισμός του τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας των αλυσίδων. Όσον αφορά τις θερμοδυναμικές ιδιότητες, μπορεί να υπολογιστεί η τάση του συστήματος σε μακροσκοπικό επίπεδο, ως η άθροιση όλων των τοπικών τάσεων  $\sigma_i$ , πολλαπλασιαζόμενων με τον αντίστοιχο τοπικό όγκο  $V_i$ . Καταλήγοντας, ο τροποποιημένος κώδικας επιτρέπει και τη μελέτη της τάσης συνάφειας πολυαιθυλενίου – πλάκας γραφίτη.

## II. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

### 1. Το μοριακό μοντέλο

Ο κώδικας της προσομοίωσης υιοθετεί την αναπαράσταση των ενοποιημένων ατόμων (united atoms, UA), σύμφωνα με την οποία κάθε μεθυλένιο ( $\text{CH}_2$ ) ή μεθύλιο ( $\text{CH}_3$ ) αποτελεί ένα ανεξάρτητο κέντρο αλληλεπίδρασης και ονομάζεται πλέον άτομο. Παρά την απορρόφηση των ατόμων του υδρογόνου, το μοντέλο θεωρείται ατομιστικό, σε αντίθεση με άλλα αδροποιημένα μοντέλα, τα οποία θεωρούν ως κέντρα αλληλεπίδρασης ολόκληρα τμήματα των πολυμερικών αλυσίδων. Η προσέγγιση αυτή γίνεται για λόγους απλοποίησης του μοντέλου (λιγότεροι βαθμοί ελευθερίας) και εξοικονόμησης υπολογιστικού χρόνου και δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα σε προσομοιώσεις πολυαιθυλενίου σε κατάσταση τήγματος.<sup>1</sup> Η τιμή του μήκους δεσμού ανάμεσα στα ενοποιημένα άτομα άνθρακα είναι σταθερή και ίση με  $1.54 \text{ \AA}$  καθ' όλη τη διάρκεια της προσομοίωσης.



Σχήμα 4: Σχηματική αναπαράσταση του πολυαιθυλενίου με τη χρήση του μοντέλου των ενοποιημένων ατόμων.

Στον κώδικα συνδυάζονται παράμετροι από το μοντέλο TraPPE των Martin και Siepmann<sup>40</sup> και το μοντέλο των ανισοτροπικά ενοποιημένων ατόμων (AUA) του Toxvaerd.<sup>45</sup>

#### Η ενέργεια του συστήματος

Η δυναμική ενέργεια του συστήματος απαρτίζεται τόσο από δεσμικές, όσο και από μη δεσμικές συνιστώσες. Συγκεκριμένα, η συνολική ενέργεια του συστήματος εκφράζεται ως:

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_{\text{tot}} = & \mathcal{V}_{\text{LJ,inter,repulsive}} + \mathcal{V}_{\text{LJ,intra,repulsive}} + \mathcal{V}_{\text{bend}} + \mathcal{V}_{\text{tor}} + \mathcal{V}_{\text{graph}} \\ & + \mathcal{V}_{\text{ewald,inter,attractive}} + \mathcal{V}_{\text{ewald,intra,attractive}} \end{aligned} \quad (2.1)$$

Η δεσμική ενέργεια του συστήματος απαρτίζεται από το δυναμικό κάμψης  $\mathcal{V}_{\text{bend}}$  και το δυναμικό στρέψης  $\mathcal{V}_{\text{tor}}$ . Το μήκος  $l$  ενός χημικού δεσμού παραμένει σταθερό. Η γωνία  $\theta$  δύο διαδοχικών δεσμών ταλαντώνεται γύρω από μία θέση ισορροπίας  $\theta_0$  και υπόκειται στο δυναμικό κάμψης (*bending potential*) των Van der Ploeg και Berendsen:<sup>46</sup>

$$\frac{\mathcal{V}_{\text{bend}}(\theta)}{k_B} = \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 \quad (2.2)$$

όπου  $k_\theta$  η σταθερά κάμψης, η οποία μετρείται σε  $\text{K}/\text{rad}^2$ .

Καταλήγοντας, οι διέδρες γωνίες  $\phi$  που σχηματίζονται μεταξύ δύο επιπέδων, καθένα από τα οποία ορίζεται από τρία διαδοχικά άτομα άνθρακα της αλυσίδας, ακολουθούν το δυναμικό στρέψης (*torsional potential*) του Toxvaerd:<sup>45</sup>

$$\frac{\mathcal{V}_{\text{tor}}(\phi)}{k_B} = \sum_{i=0}^8 c_i \cos^i \phi \quad (2.3)$$

Οι απωστικές μη δεσμικές (non bonded) αλληλεπιδράσεις, δηλαδή οι απωστικές ενδομοριακές (intramolecular) αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων κατά μήκος της ίδιας εικόνας της ίδιας μητρικής αλυσίδας που απέχουν περισσότερο από τρεις δεσμούς και οι απωστικές διαμοριακές (intermolecular) αλληλεπιδράσεις μεταξύ ατόμων διαφορετικών αλυσίδων ή διαφορετικών εικόνων της ίδιας μητρικής αλυσίδας, περιγράφονται από τον απωστικό όρο του δυναμικού Lennard-Jones:

$$\frac{\mathcal{V}_{ij}^{\text{rep}}(r_{ij})}{k_B} = 4\varepsilon_{ij} \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} \quad (2.4)$$

όπου  $\varepsilon_{ij}$  είναι το βάθος φρέατος του δυναμικού,  $\sigma_{ij}$  είναι η διάμετρος κρούσης, δηλαδή το χαρακτηριστικό μήκος στο οποίο το δυναμικό Lennard-Jones μηδενίζεται, και  $r_{ij}$  είναι η απόσταση των κέντρων των γειτονικών ατόμων. Ας σημειωθεί ότι, αν και οι παράμετροι  $\varepsilon_{ij}$  και  $\sigma_{ij}$  του δυναμικού Lennard-Jones καθορίζουν πλήρως την αλληλεπίδραση μεταξύ ατόμων και είναι μοναδικές για κάθε ζευγάρι ατόμων, στο μοντέλο που χρησιμοποιείται στον κώδικα δεν γίνεται καμία διάκριση μεταξύ αλληλεπίδρασης μεθυλενίου – μεθυλίου και μεθυλενίου – μεθυλενίου, επομένως χρησιμοποιούνται παντού οι ίδιες παράμετροι. Εντούτοις, η ακρίβεια των αποτελεσμάτων δεν επηρεάζεται, από τη στιγμή που το επιπλέον άτομο του υδρογόνου δεν μεταβάλλει πολύ τις τιμές των παραμέτρων και από το γεγονός ότι η πλειοψηφία των αλληλεπιδράσεων είναι μεταξύ μεθυλενίων, καθώς πρόκειται για συστήματα με αλυσίδες μεγάλου μοριακού βάρους (και άρα λίγα ακραία άτομα).<sup>1</sup> Οι απωστικές αλληλεπιδράσεις υπολογίζονται με απ' ευθείας άθροισή τους στα αλληλεπιδρώντα ζεύγη ατόμων, εξαιτίας της τοπικής τους φύσης. Αντίθετα, οι ελκτικές αλληλεπιδράσεις (δυνάμεις διασποράς) που οφείλονται στο δυναμικό Lennard-Jones θα ληφθούν υπ' όψιν στην άθροιση κατά Ewald.

Τα έως τώρα εξεταζόμενα δυναμικά του μοριακού μοντέλου, μαζί με τις σταθερές που υπεισέρχονται στις αλληλεπιδράσεις συνοψίζονται στον Πίνακα 1. Οι τιμές των σταθερών έχουν προταθεί από τους Karayiannis και συνεργάτες.<sup>1</sup>

Πίνακας 1: Τα δυναμικά του μοριακού μοντέλου και οι σταθερές που υπεισέρχονται σε αυτό.<sup>1</sup>

<i>Είδος αλληλεπίδρασης</i>	<i>Δυναμικό αλληλεπίδρασης</i>	<i>Παράμετροι - Σταθερές</i>
<i>Απωστικές μη δεσμικές</i>	<i>Δυναμικό Lennard-Jones</i>	$\varepsilon_{ij} = 46 \text{ K}$ $\sigma_{ij} = 3.95 \text{ \AA}$
	$\frac{\mathcal{V}_{ij}^{\text{rep}}(r_{ij})}{k_B} = 4\varepsilon_{ij} \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12}$ $i, j = \text{CH}_2, \text{CH}_3$	
	<i>Σταθερό μήκος δεσμών</i>	$l = 1.54 \text{ \AA}$
	<i>Στρέψη διέδρων γωνιών</i>	$c_0 = 1001 \text{ K}, c_1 = 2130 \text{ K},$ $c_2 = -303 \text{ K}, c_3 = -3612 \text{ K},$ $c_4 = 2227 \text{ K}, c_5 = 1966 \text{ K},$ $c_6 = -4489 \text{ K}, c_7 = -1736 \text{ K},$ $c_8 = 2817 \text{ K}$
<i>Δεσμικές</i>	$\frac{\mathcal{V}_{\text{tor}}(\phi)}{k_B} = \sum_{i=0}^8 c_i \cos^i \phi$	
	<i>Κάμψη γωνίας δεσμών</i>	$k_\theta = 62500 \text{ K rad}^{-2}$ $\theta_0 = 114^\circ$
	$\frac{\mathcal{V}_{\text{bend}}(\theta)}{k_B} = \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2$	

Επιπρόσθετα, το δυναμικό του γραφίτη που χρησιμοποιείται για την προσομοίωση των αλληλεπιδράσεων των τοιχωμάτων του γραφίτη με το πολυαιθυλένιο, ανήκει στην κατηγορία των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων, αποτελεί μία ολοκληρωμένη στο χώρο μορφή του δυναμικού Lennard-Jones και προτάθηκε από τον Steele.<sup>47</sup> Σε αυτό το δυναμικό, αξιολογείται η συμμετρία του κρυσταλλικού υποστρώματος του γραφίτη.

$$\frac{\mathcal{V}_{\text{graph}}(\mathbf{r})}{k_B} = \mathcal{V}_0(z) + \sum_{n>0} \mathcal{V}_n(z) f_n(s1, s2) \quad (2.5)$$

$$\mathcal{V}_0(z) = \frac{4\pi\sigma_{\text{pe}}^2 \varepsilon_{\text{pe}}}{\alpha_s} \sum_{a=0}^{\infty} \left[ \frac{2}{5} \left( \frac{\sigma_{\text{pe}}}{z+ad} \right)^{10} - \left( \frac{\sigma_{\text{pe}}}{z+ad} \right)^4 \right] \quad (2.6)$$

$$\mathcal{V}_n(z) = \frac{2\pi\sigma_{\text{pe}}^6 \varepsilon_{\text{pe}}}{a_s} \left[ \frac{\sigma_{\text{pe}}^6}{30} \left( \frac{g_n}{2z} \right)^5 K_5(g_n z) - 2 \left( \frac{g_n}{2z} \right)^2 K_2(g_n z) \right] \quad (2.7)$$

όπου  $\mathcal{V}_{\text{graph}}(\mathbf{r})$  είναι το δυναμικό του γραφίτη.

Η συνιστώσα  $\mathcal{V}_0(z)$  αποτελεί το άθροισμα όρων, που εξαρτώνται μόνο από την κατά  $z$  απόσταση του ενοποιημένου ατόμου του πολυμερούς από την επιφάνεια του γραφίτη. Η συνεισφορά αυτή προκύπτει ως άθροισμα ενός δυναμικού που εξαρτάται από την αντίστροφη δέκατη και τέταρτη δύναμη της απόστασης, καθώς έχει γίνει ολοκλήρωση ως προς δύο χωρικούς βαθμούς ελευθερίας. Κάθε ένας από τους όρους του αθροίσματος αναφέρεται στη συνολική αλληλεπίδραση ενός ατόμου από το πολυαιθυλένιο με ένα ολόκληρο επίπεδο

ατόμων άνθρακα. Η πυκνότητα των ατόμων άνθρακα του γραφίτη έχει θεωρηθεί ομοιόμορφη, ώστε να καταστεί εφικτός ο αναλυτικός υπολογισμός του ολοκληρώματος.

Η συνιστώσα  $\sum_{n>0} V_n(z) f_n(s_1, s_2)$  αποτελεί μία σειρά Fourier, ο κάθε όρος της οποίας

εξαρτάται από τις τρεις καρτεσιανές συντεταγμένες του θεωρούμενου ενοποιημένου ατόμου. Με  $z$  συμβολίζεται η συνιστώσα της θέσης του ατόμου η οποία είναι κάθετη προς την επιφάνεια του γραφίτη, ενώ με  $s_1$  και  $s_2$  οι ανηγμένες συντεταγμένες (κατά  $x$  και  $y$  αντίστοιχα) της προβολής της θέσης του ατόμου εντός μίας επιφανειακής μοναδιαίας κυψελίδας του πρώτου στρώματος γραφενίου του γραφίτη. Επίσης, με  $d$  συμβολίζεται η απόσταση μεταξύ διαδοχικών στρωμάτων γραφενίου, στο γραφίτη. Με τη σειρά Fourier λαμβάνεται υπόψη η λεπτομερής επιφανειακή τοπογραφία του πρώτου στρώματος γραφενίου του γραφίτη, ενώ οι πέντε πρώτοι όροι της σειράς Fourier υπολογίζονται βάσει των υποδείξεων του Steele.<sup>47</sup> Οι Mansfield και Theodorou<sup>16</sup> επεξέτειναν το εύρος των υπολογισμών και εφήρμοσαν το άθροισμα  $V_0(z)$  για τα πρώτα 63 στρώματα γραφενίου του γραφίτη. Για τα υπόλοιπα στρώματα, μέχρι το άπειρο, θεωρώντας ομοιόμορφη πυκνότητα των ατόμων άνθρακα και στις τρεις διαστάσεις, η ολοκλήρωση των αλληλεπιδράσεων οδηγεί σε έναν όρο δυναμικού της μορφής 9 – 3. Οπότε ο όρος  $V_0(z)$  πλέον υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης:

$$V_0(z) = \frac{4\pi\sigma_{pe}^2\varepsilon_{pe}}{a_s} \sum_{a=0}^{63} \left[ \frac{2}{5} \left( \frac{\sigma_{pe}}{z+ad} \right)^{10} - \left( \frac{\sigma_{pe}}{z+ad} \right)^4 \right] + \frac{4\pi\sigma_{pe}^3\varepsilon_{pe}}{3a_s d} \left[ \frac{2}{15} \left( \frac{\sigma_{pe}}{z+64d} \right)^9 - \left( \frac{\sigma_{pe}}{z+64d} \right)^3 \right] \quad (2.8)$$

όπου  $\sigma_{pe}$  και  $\varepsilon_{pe}$  είναι η διάμετρος κρούσης και το βάθος φρέατος, αντίστοιχα, του συστήματος της διεπιφάνειας γραφίτη – πολυαιθυλενίου. Σύμφωνα με τους συνδυαστικούς κανόνες (mixing rules) Lorentz – Berthelot εκτιμώνται οι παράμετροι αλληλεπίδρασης (αριθμητικός μέσος και γεωμετρικός μέσος, αντίστοιχα):

$$\sigma_{pe} = (\sigma_{graph} + \sigma_{polyethylene})/2 \quad (2.9)$$

$$\varepsilon_{pe} = (\varepsilon_{graph} \cdot \varepsilon_{polyethylene})^{1/2} \quad (2.10)$$

Για το σύστημα της διεπιφάνειας γραφίτη – πολυαιθυλενίου χρησιμοποιούνται οι παράμετροι αλληλεπίδρασης  $\sigma_{graph} = 3.4 \text{ \AA}$  και  $\varepsilon_{graph} = 0.056 \text{ kcal/mol}$  για τον γραφίτη όπως προτάθηκαν από τον Steele,<sup>47</sup> ενώ για το πολυαιθυλένιο χρησιμοποιούνται οι τιμές που έχουν ήδη αναφερθεί παραπάνω,  $\sigma_{polyethylene} = 3.95 \text{ \AA}$  και  $\varepsilon_{polyethylene} = 0.091 \text{ kcal/mol}$ .<sup>1</sup>

Η παράμετρος  $\alpha_s$  αποτελεί το εμβαδόν της μοναδιαίας κυψελίδας του στρώματος γραφενίου του γραφίτη, το οποίο έχει σχήμα ρόμβου και ισούται με  $\alpha_s = 10.48 \text{ \AA}^2$ . Επιπλέον,



οι μεταβλητές  $g_n$  είναι τα μήκη των διανυσμάτων, τα οποία προκύπτουν από την άθροιση των ακέραιων πολλαπλασίων των διανυσμάτων του πλέγματος στον αντίστροφο χώρο, ενώ  $K_2$  και  $K_5$  είναι οι τροποποιημένες συναρτήσεις Bessel δεύτερης τάξης. Οι τιμές αυτών των παραμέτρων παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2: Οι τιμές των παραμέτρων  $g_n$  και των συναρτήσεων Fourier  $f_n$ .

$n$	$g_n \cdot [\alpha/(2\pi)]$	$f_n(s_1, s_2)/2$
1	$2/\sqrt{3}$	$-\{\cos(2\pi s_1) + \cos(2\pi s_2) + \cos[2\pi(s_1 + s_2)]\}$
2	2	$2\{\cos[2\pi(s_1 + 2s_2)] + \cos[2\pi(2s_1 + s_2)] + \cos[2\pi(s_1 - s_2)]\}$
3	$4/\sqrt{3}$	$-\{\cos(4\pi s_1) + \cos(4\pi s_2) + \cos[4\pi(s_1 + s_2)]\}$
4	$2/\sqrt{(7/3)}$	$-\left\{\cos[2\pi(3s_1 + s_2)] + \cos[2\pi(s_1 + 3s_2)] + \cos[2\pi(3s_1 + 2s_2)] + \cos[2\pi(2s_1 + 3s_2)] + \cos[2\pi(s_1 - 2s_2)] + \cos[2\pi(2s_1 - s_2)]\right\}$
5	$6/\sqrt{3}$	$2\{\cos(6\pi s_1) + \cos(6\pi s_2) + \cos[6\pi(s_1 + s_2)]\}$

Οι ελκτικές μη δεσμικές (non bonded) αλληλεπιδράσεις  $\mathcal{V}_{\text{ewald.inter,attractive}}$  και  $\mathcal{V}_{\text{ewald.intra,attractive}}$  υπολογίζονται σύμφωνα με τη θεωρία των αθροισμάτων κατά Ewald.

## 2. Μαθηματική διατύπωση των αθροισμάτων κατά Ewald για την άθροιση μακράς εμβέλειας των δυνάμεων

Θεωρείται ένα σύστημα  $n$  πολυμερικών αλυσίδων με  $N$  συνδεδεμένα άτομα η κάθε μία, καθώς και ένα κουτί προσομοίωσης όγκου  $\Omega = L_x \times L_y \times L_z$ . Οι καρτεσιανές συντεταγμένες των ατόμων συμβολίζονται με έντονα κεφαλαία λατινικά γράμματα  $\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j$ , ενώ οι διαφορές αυτών με έντονους πεζούς χαρακτήρες  $\mathbf{r}_{ij}$ . Συγκεκριμένα,  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i$  και  $r_{ij} = \|\mathbf{r}_{ij}\|$ .

Θεωρείται ότι οι δυνάμεις διασποράς ανάμεσα στα άτομα των πολυμερικών αλυσίδων μπορούν να περιγραφούν με το ελκτικό κομμάτι ενός δυναμικού Lennard-Jones 12-6 της μορφής:

$$\mathcal{V}_{ij}^{\text{att}}(r_{ij}) = -4\varepsilon_{ij} \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \quad (2.11)$$

όπου  $\varepsilon_{ij}$  είναι το βάθος φρέατος του δυναμικού,  $\sigma_{ij}$  είναι η διάμετρος κρούσης, δηλαδή το χαρακτηριστικό μήκος στο οποίο το δυναμικό Lennard-Jones μηδενίζεται, και  $r_{ij}$  είναι η απόσταση των κέντρων των γειτονικών ατόμων.

Τα αθροίσματα κατά Ewald εφαρμόζονται μόνον για τον ελκτικό όρο  $r^{-6}$  του δυναμικού Lennard-Jones, από τη στιγμή που ο απωστικός όρος  $r^{-12}$  συγκλίνει πολύ γρήγορα

και λαμβάνεται υπ' όψιν με απευθείας άθροιση σε τοπικό επίπεδο. Σύμφωνα με τους Nijboer και de Wette<sup>34</sup> αλλά και τον Williams<sup>35,36</sup> επιλέγεται η συνάρτηση σύγκλισης  $\phi_m(r)$  ως εξής:

$$\phi_m(r) = \frac{1}{\Gamma(m/2)} \int_{r^2/\eta^2}^{\infty} t^{m/2-1} e^{-t} dt \quad (2.12)$$

Στη συνέχεια οι Karasawa και Goddard<sup>37</sup> παρήγαγαν υπολογιστικά αποδοτικές εκφράσεις των αθροισμάτων κατά Ewald για τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων μακράς εμβέλειας των δυνάμεων διασποράς του δυναμικού Lennard-Jones. Συγκεκριμένα, προέκυψαν τα παρακάτω αθροίσματα:

$$\begin{aligned} E_6 = & \frac{1}{2\eta^6} \sum_{L,ij} B_{ij} \left( a^{-6} + a^{-4} + \frac{1}{2} a^{-2} \right) e^{-a^2} \\ & + \frac{\pi^{3/2}}{24\Omega} \sum_{\mathbf{h}} h^3 \left[ \pi^{1/2} \operatorname{erfc}(b) + \left( \frac{1}{2b^3} - \frac{1}{b} \right) e^{-b^2} \right] \times S_6(\mathbf{h}) S_6(-\mathbf{h}) \\ & + \frac{\pi^{3/2}}{6\Omega\eta^3} \sum_{ij} B_{ij} - \frac{1}{12\eta^6} \sum_i B_{ii} \end{aligned} \quad (2.13)$$

όπου  $\eta$  είναι παράμετρος η οποία μετρείται σε Å και  $\Omega$  είναι ο όγκος του κουτιού προσομοίωσης. Παρακάτω αναλύονται οι παράμετροι της εξίσωσης (2.13).

$$\alpha = \left\| R_i - R_j - R_L \right\| / \eta \quad (2.14)$$

$$\text{όπου } \left. \begin{array}{l} R_{L_x} = n \cdot L_x \\ R_{L_y} = n \cdot L_y \\ R_{L_z} = n \cdot L_z \end{array} \right\} n = 1, 2, 3 \dots \text{ αντιπροσωπεύει τα διανύσματα μετατόπισης του}$$

πλέγματος-(lattice translation vector).

$$\alpha_L = \frac{\|R_L\|}{\eta} \quad (2.15)$$

$$\mathbf{h} = \left( \frac{2\pi}{L_x} i, \frac{2\pi}{L_y} j, \frac{2\pi}{L_z} k \right) i, j, k = 1, n_{vec} \quad (2.16)$$

όπου  $n_{vec}$  είναι το πλήθος των κυματανυσμάτων στον αντίστροφο χώρο,  $\mathbf{h}$  είναι τα κυματανύσματα στον αντίστροφο χώρο ενώ  $h = |\mathbf{h}|$  είναι το μέτρο αυτών.

Το μέτρο του κυματανύσματος (κυματαριθμός) ισούται με:

$$|h| = \sqrt{\left( \frac{2\pi}{L_x} i \right)^2 + \left( \frac{2\pi}{L_y} j \right)^2 + \left( \frac{2\pi}{L_z} k \right)^2} i, j, k = 1 \quad (2.17)$$

$$b = \frac{1}{2} h\eta \quad (2.18)$$

Η παράμετρος  $\eta$  ρυθμίζει το βεληγεκές των αλληλεπιδράσεων που υπολογίζονται στον αντίστροφο χώρο και αυτών που υπολογίζονται στον ευθύ χώρο. Για μία δεδομένη τιμή του  $r$ , όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του  $\eta$ , τόσο περισσότερες αλληλεπιδράσεις λαμβάνονται υπόψη στον αντίστροφο χώρο. Ο πρώτος όρος της εξίσωσης (2.13) αθροίζει την ενέργεια πάνω στα πλέγματα  $L$  και τα σωματίδια  $i$  και  $j$ . Ο τρίτος όρος προκύπτει από τον δεύτερο όρο αν τεθεί όπου  $h = 0$ , ενώ ο τέταρτος όρος προκύπτει από τον πρώτο όταν  $i = j$  και  $L = 0$ .

Ο πρώτος όρος της εξίσωσης (2.13) μπορεί να υπολογισθεί και με μία διαφορετική έκφραση που είναι από υπολογιστικής σκοπιάς περισσότερο αποδοτική.<sup>37</sup>

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2\eta^6} \sum_{L,ij} B_{ij} \left( \alpha^{-6} + \alpha^{-4} + \frac{1}{2} \alpha^{-2} \right) e^{-\alpha^2} = \\ & \frac{1}{\eta^6} \sum_L \left[ \sum_{j>i} B_{ij} \alpha^{-2} e^{-\alpha^2} \left( \alpha^{-4} + \alpha^{-2} + \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{2} \alpha_L^{-2} e^{-\alpha_L^2} \left( \alpha_L^{-4} + \alpha_L^{-2} + \frac{1}{2} \right) \sum_i B_{ii} \right] \end{aligned} \quad (2.19)$$

Οι όροι της εξίσωσης (2.13) αναλύονται ως εξής:

$$B_{ij} = 4\varepsilon\sigma_{ij}^6 \quad (2.20)$$

$$B_{ii} = 4\varepsilon\sigma_{ij}^6 \quad (2.21)$$

$$\sum_i B_{ii} = N(4\varepsilon\sigma_{ij}^6) \quad (2.22)$$

$$\sum_{i,j} B_{ij} = N \left[ N(4\varepsilon\sigma_{ij}^6) \right] \quad (2.23)$$

όπου  $N$  είναι ο αριθμός των ατόμων, το  $\sigma$  είναι  $\sigma_{ii} = \sigma_{ij} = \sigma = 3.95 \text{ \AA}$  και το  $\varepsilon$  είναι  $\varepsilon_{ii} = \varepsilon_{ij} = \varepsilon = 0.091 \text{ kcal/mol}$ .<sup>1</sup>

Ο παράγοντας  $S_6(h)S_6(-h)$  αποτελεί τον παράγοντα δομής, που για το εν λόγω σύστημα υπό την προϋπόθεση ότι:

$$b_j = \sqrt{B_{jj}} = \sqrt{4\varepsilon\sigma^6} \quad (2.24)$$

ισούται με:

$$S_6(\mathbf{h}) = \sum_j b_j \exp(-i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j)$$

$$S_6(\mathbf{h}) = \sum_j b_j \cos(-\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j) + i \sum_j b_j \sin(-\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j)$$

$$S_6(-\mathbf{h}) = \sum_j b_j \exp(i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j)$$

$$S_6(-\mathbf{h}) = \sum_j b_j \cos(+\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j) + i \sum_j b_j \sin(+\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j)$$

$$\begin{aligned}
S_6(\mathbf{h})S_6(-\mathbf{h}) &= \left[ \sum_j b_j \cos(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j) \right]^2 + \left[ \sum_j b_j \sin(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j) \right]^2 \\
S_6(\mathbf{h})S_6(-\mathbf{h}) &= b^2 \left[ \sum_j \cos(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j) \right]^2 + b^2 \left[ \sum_j \sin(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j) \right]^2 \\
S_6(\mathbf{h})S_6(-\mathbf{h}) &= b^2 \left\{ \left[ \sum_j \cos(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j) \right]^2 + \left[ \sum_j \sin(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j) \right]^2 \right\}
\end{aligned}$$

οπότε

$$S_6(\mathbf{h})S_6(-\mathbf{h}) = B_{ii} \left\{ \left[ \sum_j \cos(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j) \right]^2 + \left[ \sum_j \sin(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j) \right]^2 \right\} \quad (2.25)$$

Τελικά, η εξίσωση (2.13) παίρνει τη μορφή:

$$\begin{aligned}
E_6 &= \frac{1}{\eta^6} \sum_L \left[ \sum_{j>i} B_{ij} \alpha^{-2} e^{-\alpha^2} \left( \alpha^{-4} + \alpha^{-2} + \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{2} \alpha_L^{-2} e^{-\alpha_L^2} \left( \alpha_L^{-4} + \alpha_L^{-2} + \frac{1}{2} \right) \sum_i B_{ii} \right] \\
&+ \frac{\pi^{3/2}}{24\Omega} \sum_{\mathbf{h}} h^3 \left[ \pi^{1/2} \operatorname{erfc}(b) + \left( \frac{1}{2b^3} - \frac{1}{b} \right) e^{-b^2} \right] \times S_6(\mathbf{h})S_6(-\mathbf{h}) \\
&+ \frac{\pi^{3/2}}{6\Omega\eta^3} \sum_{ij} B_{ij} - \frac{1}{12\eta^6} \sum_i B_{ii}
\end{aligned} \quad (2.26)$$

Στο σύστημα του πολυμερούς με τις πλάκες γραφίτη επιλέγεται η θεώρηση μόνο των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων των ατόμων που βρίσκονται σε διαφορετικές αλυσίδες ή διαφορετικές εικόνες της ίδιας μητρικής αλυσίδας ή αυτών που βρίσκονται στην ίδια εικόνα της ίδιας μητρικής αλυσίδας αλλά απέχουν περισσότερο από τρεις δεσμούς. Πρέπει να αποκλειστεί ένα πεπερασμένο σύνολο από συνδεδεμένα ζευγάρια ατόμων ( $i',j'$ ), που όλα βρίσκονται στο πρωτεύον κουτί της προσομοίωσης,  $R_L = 0$ . Επιτρέπεται στα άτομα που ανήκουν σε διαφορετικές εικόνες της ίδιας αλυσίδας να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, ενώ θεωρείται ότι η επίδραση των εικόνων αυτών των ( $i',j'$ ) ζευγών που βρίσκονται μακριά από το πρωτογενές κουτί της προσομοίωσης πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν. Με βάση τις εν λόγω παραδοχές ένα πεπερασμένο τμήμα της συνεισφοράς της ενέργειας  $E_{\text{excluded}}$  πρέπει να αφαιρεθεί από την εξίσωση (2.26), προκειμένου να αντισταθμιστεί ο αποκλεισμός των ατόμων του πρωτεύοντος κουτιού της προσομοίωσης.

$$E_{\text{excluded},1} = \frac{1}{\eta^6} \sum_{(i'j')} B_{i'j'} \alpha_0^{-2} e^{-\alpha_0^2} \left( \alpha_0^{-4} + \alpha_0^{-2} + \frac{1}{2} \right) \quad (2.27)$$

όπου  $\alpha_0 = \|r_{j', \min.\text{im.}(i')} - r_i\|/\eta$  το οποίο αντιστοιχεί στο  $\alpha$  της εξίσωσης (2.26), με τη διαφορά ότι λαμβάνεται υπόψη η συνθήκη της πλησιέστερης εικόνας. Πέραν του πρώτου όρου της εξίσωσης (2.26), και ο τρίτος όρος της εξίσωσης πρέπει να τροποποιηθεί, λαμβάνοντας υπόψη

τις παραδοχές που έγιναν παραπάνω για τον πρώτο όρο της ίδιας εξίσωσης (εξαίρεση συγκεκριμένων ζευγών κέντρων αλληλεπίδρασης από το πρωτεύον κουτί της προσομοίωσης).

$$E_{\text{excluded},2} = \frac{\pi^{3/2}}{6\Omega\eta^3} \sum_{(i,j)} B_{i,j} \quad (2.28)$$

Ας σημειωθεί ότι όλοι οι υπόλοιποι όροι της εξίσωσης (2.26), πέραν του πρώτου και του τρίτου όρου, δεν επηρεάζονται από τον αποκλεισμό από τον υπολογισμό των γειτονικών ατόμων που ανήκουν στις ίδιες αλυσίδες.

Οπότε προκύπτει η εξίσωση των αθροισμάτων κατά Ewald για το πολυμερές:

$$\begin{aligned} E_6 = & \frac{1}{\eta^6} \sum_L \sum_{j>i} B_{ij} \alpha^{-2} e^{-\alpha^2} \left( \alpha^{-4} + \alpha^{-2} + \frac{1}{2} \right) \\ & - \frac{1}{\eta^6} \sum_{(i',j')} B_{i',j'} \alpha_0^{-2} e^{-\alpha_0^2} \left( \alpha_0^{-4} + \alpha_0^{-2} + \frac{1}{2} \right) \\ & + \frac{1}{2\eta^6} \sum_L \left[ \alpha_L^{-2} e^{-\alpha_L^2} \left( \alpha_L^{-4} + \alpha_L^{-2} + \frac{1}{2} \right) \sum_i B_{ii} \right] \\ & + \frac{\pi^{3/2}}{24\Omega} \sum_{\mathbf{h}} h^3 \left[ \pi^{1/2} \text{erfc}(b) + \left( \frac{1}{2b^3} - \frac{1}{b} \right) e^{-b^2} \right] \times S_6(\mathbf{h}) S_6(-\mathbf{h}) \\ & + \frac{\pi^{3/2}}{6\Omega\eta^3} \left[ \sum_{ij} B_{ij} - \sum_{(i,j)} B_{i,j} \right] - \frac{1}{12\eta^6} \sum_i B_{ii} \end{aligned} \quad (2.29)$$

όπου  $(i', j')$  το πεπερασμένο σύνολο των συνδεδεμένων ζευγών ατόμων, των οποίων οι αλληλεπιδράσεις πρέπει να αφαιρεθούν στο πρωτεύον κουτί της προσομοίωσης.

### 3. Δημιουργία αρχικών απεικονίσεων

Η δημιουργία των αρχικών απεικονίσεων του συστήματος, οι οποίες τροφοδοτούνται αρχικά στον κώδικα βασίζεται σε μία επέκταση<sup>48</sup> της μεθόδου των Theodorou και Suter.<sup>49</sup> Η κατασκευή μίας πολυμερικής αλυσίδας ξεκινάει δημιουργώντας τυχαία ένα σύνολο πιθανών θέσεων για την ακραία τριάδα μονομερών, οι οποίες σταθμίζονται με βάση την ενέργεια που επιφέρει η κάθε μία στο σύστημα. Η επιλογή γίνεται χρησιμοποιώντας μία οιονεί-Metropolis διαδικασία, η οποία εφαρμόζεται και για την κατασκευή, δεσμό-προς-δεσμό, της υπόλοιπης αλυσίδας. Ειδικότερα, δημιουργείται ένα προκαθορισμένο πλήθος από πιθανές γωνίες κάμψης του μοντέλου,  $\theta_{ir}$ , οι οποίες πληρούν την κατανομή γωνιών που υπαγορεύεται από το δυναμικό κάμψης,  $\mathcal{V}_{\text{bend}}$ . Θεωρώντας το μήκος ισορροπίας του δεσμού που θα δημιουργηθεί και τη γωνία ανάμεσα σε αυτόν και τον προηγούμενό του, επιλέγεται τυχαία η θέση του μονομερούς στη βάση του κώνου ο οποίος έχει κορυφή το προηγούμενο μονομερές και μήκος πλευράς το μήκος ισορροπίας του δεσμού,  $l_0$ . Για κάθε προτεινόμενη θέση, υπολογίζεται η

αύξηση που επιφέρει στη συνολική ενέργεια του συστήματος,  $\mathcal{V}_{itr}$ , η ένθεση ενός μονομερούς στη θέση αυτή:

$$\mathcal{V}_{itr} = \mathcal{V}_{bend} + \mathcal{V}_{tor} + \mathcal{V}_{nb} \quad (2.30)$$

όπου η συνολική ενέργεια αναλύεται σε ένα άθροισμα της δυναμικής ενέργειας κάμψης της γωνίας που σχηματίζεται ανάμεσα στον καινούργιο και τον ήδη υπάρχοντα δεσμό,  $\mathcal{V}_{bend}$ , τη δυναμική ενέργεια στρέψης ως προς τους δύο προηγούμενους δεσμούς,  $\mathcal{V}_{tor}$ , καθώς και τη μη δεσμική ενέργεια με τα υπόλοιπα άτομα που έχουν ήδη εντεθεί,  $\mathcal{V}_{nb}$ . Τελικά, οι συντεταγμένες της ένθεσης επιλέγονται με πιθανότητα:

$$P_{itr} = \frac{w_{itr}}{W} = \frac{\exp(-\beta\mathcal{V}_{itr})}{\sum_{itr=1}^{N_{trials}} [\exp(-\beta\mathcal{V}_{itr})]} \quad (2.31)$$

όπου  $\beta = 1/k_B T$ , με  $k_B$  να αποτελεί τη σταθερά Boltzmann.

Στην περίπτωση που η μέθοδος της τυχαίας επιλογής αποτύχει, οι δοκιμαστικές συντεταγμένες ένθεσης του αναπτυσσόμενου μονομερούς προκύπτουν από ένα σύνολο τοπικών ελαχίστων της ενέργειας της ένθεσης. Τα τοπικά ελάχιστα προκύπτουν από την ένθεση του ατόμου σε μία σφαίρα ακτίνας ίσης με το μήκος δεσμού του μοντέλου. Για την τοπική ελαχιστοποίηση χρησιμοποιείται μία αριθμητικά ευσταθής παραλλαγή της μεθόδου Nelder-Mead,<sup>50</sup> η οποία δεν απαιτεί γνώση της παραγώγου της συνάρτησης δυναμικής ενέργειας (derivative-free).

Η αρχική απεικόνιση η οποία τελικά τροφοδοτείται στον κώδικα Monte Carlo έχει υποστεί ελαχιστοποίηση της δυναμικής της ενέργειας, χρησιμοποιώντας τους αλγορίθμους ελαχιστοποίησης του πακέτου μοριακής δυναμικής LAMMPS.<sup>44</sup> Η ελαχιστοποίηση βασίζεται σε μία παραλλαγή της οιονεί μεθόδου Newton, η οποία δεν απαιτεί γνώση της Εσσιανής μήτρας. Σε κάθε επανάληψη, επιλύεται μία τετραγωνική προσέγγιση της ενέργειας του συστήματος χρησιμοποιώντας μία επαναληπτική μέθοδο συζυγών βαθμίδων. Κοντά στο ελάχιστο της αντικειμενικής συνάρτησης, αποδεικνύεται ότι αυτή η κατηγορία αλγορίθμων συμπεριφέρεται όπως οι μέθοδοι Newton, παρουσιάζοντας ρυθμό τετραγωνικής σύγκλισης. Στον πηγαίο κώδικα του πακέτου μοριακής δυναμικής LAMMPS έχουν προστεθεί οι απαραίτητες υπορουτίνες για την υποστήριξη του μοντέλου του πολυαιθυλενίου, καθώς και του γραφίτη.

#### 4. Απλές κινήσεις Monte Carlo

Για να είναι αποτελεσματικός ένας κώδικας Monte Carlo στην εξισορρόπηση των συστημάτων πρέπει να περιλαμβάνει κινήσεις Monte Carlo οι οποίες θα αλλάζουν όλους τους βαθμούς ελευθερίας του συστήματος αλλά και τη συνδετικότητα των ατόμων των αλυσίδων. Με άλλα λόγια, οι κινήσεις Monte Carlo αποτελούν το μέσο με το οποίο υπερβαίνονται οι τοπικοί ενεργειακοί περιορισμοί και το σύστημα αφήνεται να οδηγηθεί στο τμήμα του χώρου

απεικονίσεων το οποίο είναι αντιπροσωπευτικό της θερμοδυναμικής ισορροπίας υπό τους δεδομένους εξωτερικούς περιορισμούς. Οι μέθοδοι Monte Carlo μπορούν να πετύχουν ταχύτερη εξισορρόπηση, παρακάμπτοντας τους χρονικούς περιορισμούς που θέτουν οι αλγόριθμοι της μοριακής δυναμικής.<sup>51</sup> Αν και η κάθε κίνηση παρουσιάζει τις ιδιαιτερότητές της, όλες μαζί έχουν κάποια κοινά χαρακτηριστικά που διέπουν την υλοποίησή τους σε πηγαίο κώδικα. Συγκεκριμένα, για την αποδοχή ή όχι μίας κίνησης λαμβάνουν χώρα κάποιοι έλεγχοι που σκοπό έχουν την εξοικονόμηση υπολογιστικού χρόνου, με την αποφυγή του ιδιαίτερα δαπανηρού υπολογισμού της μη δεσμικής ενέργειας. Αυτοί οι έλεγχοι αφορούν στην πιθανή αλληλεπικάλυψη των ατόμων που μετακινήθηκαν με τα υπάρχοντα άτομα της αλυσίδας (overlap screening) δηλαδή την ύπαρξη κάποιου ατόμου της ίδιας ή άλλης πολυμερικής αλυσίδας του συστήματος σε απόσταση μικρότερη από τη διάμετρο κρούσης  $\sigma$  αλλά και με τα τοιχώματα του γραφίτη. Όλες οι κινήσεις υπόκεινται σε έλεγχο αποδοχής ή μη της κίνησης σύμφωνα με το κριτήριο Metropolis.

Οι κινήσεις θα μπορούσαν να χωρισθούν σε δύο κατηγορίες: τις απλές και τις σύνθετες κινήσεις Monte Carlo. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν κυρίως τοπικές κινήσεις ενώ στη δεύτερη, κινήσεις μεταβολής της συνδετικότητας. Οι απλές κινήσεις Monte Carlo χρησιμοποιούνται με μεγάλη επιτυχία σε προσομοιώσεις ολιγομερών. Στην περίπτωση εξισορρόπησης συστημάτων πολυμερικών αλυσίδων με μεγάλο μοριακό βάρος, η χρήση και των σύνθετων κινήσεων είναι απαραίτητη. Στις απλές κινήσεις Monte Carlo ανήκουν η περιστροφή εσωτερικού ατόμου αλυσίδας (flip),<sup>51</sup> η περιστροφή άκρου αλυσίδας (end rotation) αλλά και ο ερπυσμός (reptation),<sup>52-53</sup> ο οποίος παρά το γεγονός ότι αποτελεί μία κίνηση αλλαγής συνδετικότητας, επειδή μετακινεί μόνο ένα άτομο ανήκει στην κατηγορία των απλών κινήσεων.

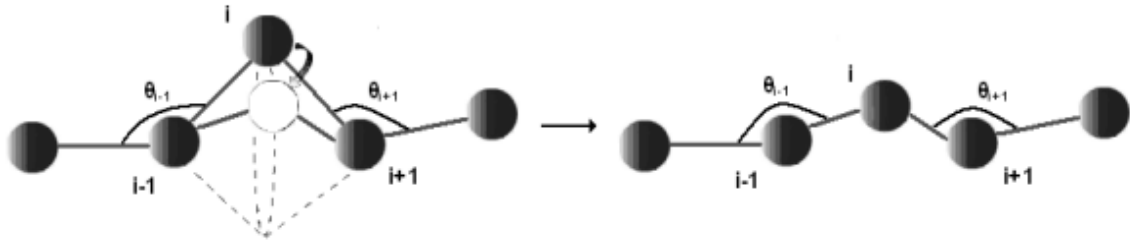
#### *Περιστροφή εσωτερικού ατόμου αλυσίδας (flip)*

Η περιστροφή ενός εσωτερικού ατόμου αλυσίδας (flip) αποτελεί μία κίνηση κατάλληλη για ατομιστικά μοντέλα αλυσίδων, με εύκαμπτες γωνίες δεσμών. Η κίνηση βασίζεται στην τυχαία επιλογή ενός εσωτερικού ατόμου  $i$  μίας αλυσίδας ( $2 < i < N - 1$ , όπου  $N$  είναι ο αριθμός των ατόμων κάθε αλυσίδας) και την περιστροφή του γύρω από τον άξονα, ο οποίος σχηματίζεται από τα άτομα  $i + 1$  και  $i - 1$  της αλυσίδας τα οποία βρίσκονται εκατέρωθεν του ατόμου που περιστρέφεται, κατά μία γωνία τυχαία επιλεγμένη, με ίση πιθανότητα στο διάστημα  $(-\Delta\phi_{\max}, \Delta\phi_{\max})$ , όπου  $\Delta\phi_{\max} = 10^\circ$ . Η γωνία που σχηματίζει το άτομο που περιστρέφεται με τα δύο γειτονικά δεσμικά του άτομα διατηρείται σταθερή. Με αυτό τον τρόπο τέσσερις διέδρες γωνίες και δύο γωνίες δεσμών μεταβάλλονται.<sup>51</sup>

Μετά τη δημιουργία της νέας απεικόνισης, γίνεται έλεγχος επικάλυψης κάποιου από τα ενοποιημένα άτομα των αλυσίδων του συστήματος, από τη νέα θέση του ατόμου  $i$ , που περιστράφηκε. Επιπρόσθετα, εξετάζεται αν η νέα θέση του ατόμου επικαλύπτεται με τα τοιχώματα του γραφίτη. Σε περίπτωση που κάποια από τις παραπάνω συνθήκες ικανοποιείται, τότε η κίνηση απορρίπτεται. Ακολουθεί υπολογισμός των ενεργειών της παλιάς  $m$  και της νέας  $n$  απεικόνισης και εφαρμόζεται το κριτήριο αποδοχής, ώστε να κριθεί αν τελικά η κίνηση γίνει δεκτή, το οποίο σε αυτή την περίπτωση τροποποιείται ως εξής:

$$P_{\text{acc}}(m \rightarrow n) = \min \left( 1, \frac{\sin \theta_{i-1}^{(n)} \sin \theta_{i+1}^{(n)}}{\sin \theta_{i-1}^{(m)} \sin \theta_{i+1}^{(m)}} e^{-\Delta \mathcal{V}_{m \rightarrow n}} \right) \quad (2.32)$$

όπου τα ημίτονα των γωνιών των δεσμών ( $\theta_{i-1}$  και  $\theta_{i+1}$ ) των γειτονικών ατόμων υπεισέρχονται στο κριτήριο αποδοχής λόγω των Ιακωβιανών μετασχηματισμών των συντεταγμένων. Ας σημειωθεί, ότι η πιθανότητα της μετάβασης από την καινούργια απεικόνιση  $n$  στην παλιά  $m$ , ισούται με την πιθανότητα μετάβασης από την παλιά στην καινούργια  $m \rightarrow n$ . Καθώς η κίνηση αυτή αφορά στα εσωτερικά άτομα των πολυμερικών αλυσίδων, το ιδανικό ποσοστό της σχετίζεται με το μήκος αυτών. Στο Σχήμα 5 παρουσιάζεται η περιστροφή εσωτερικού ατόμου αλυσίδας (flip).



Σχήμα 5: Αναπαράσταση της περιστροφής εσωτερικού ατόμου (flip). Η αρχική και η τελική θέση του περιστρεφόμενου ατόμου παρουσιάζεται με συνεχή και διακεκομμένη γραμμή, αντίστοιχα.

#### Περιστροφή άκρου αλυσίδας (end rotation)

Η περιστροφή άκρου αλυσίδας (end rotation) βασίζεται στην τυχαία επιλογή ενός ατόμου που βρίσκεται στο άκρο μιας αλυσίδας και την περιστροφή του γύρω από τον προηγούμενο δεσμό, κατά μία διεδρική γωνία  $\phi$ , τυχαία επιλεγμένη με ίση πιθανότητα από το διάστημα  $(-\pi, \pi)$ . Παράλληλα μεταβάλλεται και η γωνία  $\theta$  σύμφωνα με την κατανομή Boltzmann της δυναμικής ενέργειας κάμψης της γωνίας δεσμών  $\mathcal{V}_{\text{bend}}$  που ευνοεί τις διαμορφώσεις χαμηλής ενέργειας.

$$P(\theta) \propto e^{-\beta \mathcal{V}_{\text{bend}}} \quad (2.33)$$

Στη συνέχεια ακολουθεί έλεγχος αλληλεπικάλυψης με τα ενοποιημένα άτομα της πολυμερικής αλυσίδας και με τα τοιχώματα του γραφίτη. Σε περίπτωση που καμία από τις παραπάνω συνθήκες δεν ικανοποιείται, η κίνηση γίνεται σε πρώτο στάδιο δεκτή και υπολογίζεται η ενέργεια της παλιάς  $m$  και της νέας  $n$  απεικόνισης. Καταλήγοντας, υπολογίζεται ο παράγοντας Boltzmann της μεταβολής της ενέργειας και εφαρμόζεται το κριτήριο αποδοχής Metropolis, το οποίο στη συγκεκριμένη περίπτωση τροποποιείται ως εξής:

$$P_{\text{acc}}(m \rightarrow n) = \min \left( 1, e^{-\beta \Delta \mathcal{V}_{m \rightarrow n}} \right), \quad \mathcal{V}' \equiv \mathcal{V}_{\text{L}} + \mathcal{V}_{\text{tor}} \quad (2.34)$$



Στο Σχήμα 6 αναπαρίσταται η περιστροφή άκρου αλυσίδας (end rotation).



Σχήμα 6: Αναπαράσταση της περιστροφής άκρου αλυσίδας (end rotation). Η αρχική και η τελική θέση του περιστρεφόμενου ατόμου παρουσιάζεται με συνεχή και διακεκομμένη γραμμή, αντίστοιχα.

Επειδή η κίνηση της περιστροφής άκρου αλυσίδας επιχειρείται μόνο στα άκρα των αλυσίδων, το ποσοστό αποδοχής της σε έναν αλγόριθμο Monte Carlo σχετίζεται με τον αριθμό των αλυσίδων στο σύστημα και όχι με το μέγεθός τους.

### Ερπυσμός (reptation)

Ο ερπυσμός (reptation) ανήκει στην οικογένεια των κινήσεων οι οποίες δεν πραγματοποιούνται στη φύση. Παρ' όλα αυτά, έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα χρήσιμη για τις προσομοιώσεις πολυμερικών συστημάτων.<sup>52</sup> Χρησιμοποιήθηκε αρχικά για την προσομοίωση υγρού C<sub>30</sub>,<sup>53</sup> και μοιάζει να μιμείται την κίνηση του φιδιού.

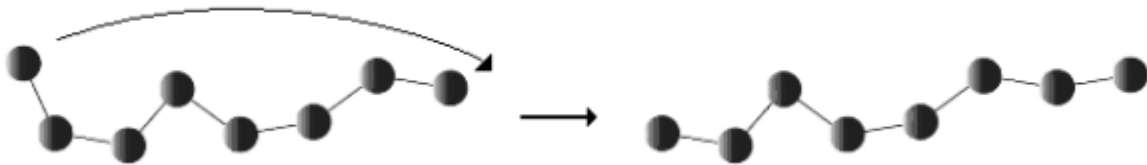
Μία νέα απεικόνιση  $n$  δημιουργείται από την παλιά απεικόνιση  $m$  ως εξής: επιλέγεται τυχαία το ένα άκρο μίας (γραμμικής) πολυμερικής αλυσίδας του συστήματος, το οποίο και αποκόπτεται από την αρχική του θέση. Στη συνέχεια προσαρτάται στο άλλο άκρο της αλυσίδας, διατηρώντας το μήκος του δεσμού σταθερό και επιλέγοντας τη διεδρική γωνία στρέψης  $\phi$ , η οποία σχηματίζεται από την προσθήκη του νέου τμήματος, τυχαία με ίση πιθανότητα στο διάστημα  $(-\pi, \pi)$  αλλά και τη γωνία  $\theta$  σύμφωνα με την κατανομή Boltzmann της δυναμικής ενέργειας κάμψης της γωνίας δεσμών  $\mathcal{V}_{\text{bend}}$ , που ευνοεί τις διαμορφώσεις χαμηλής ενέργειας.<sup>26,54</sup>

$$P(\theta) \propto e^{-\beta \mathcal{V}_{\text{bend}}} \quad (2.35)$$

Κατόπιν, πραγματοποιείται έλεγχος για επικάλυψη ατόμων. Συγκεκριμένα ελέγχεται αν η νέα θέση του ατόμου που μετακινήθηκε προκαλεί κάποια αλληλοεπικάλυψη (overlap screening), δηλαδή αν υπάρχει άτομο της ίδιας ή άλλης πολυμερικής αλυσίδας του συστήματος σε απόσταση μικρότερη από τη διάμετρο κρούσης  $\sigma$ . Επίσης, πραγματοποιείται έλεγχος για επικάλυψη της νέας θέσης του ατόμου με τα τοιχώματα του γραφίτη. Σε περίπτωση που καμία από τις παραπάνω συνθήκες δεν ικανοποιείται, η κίνηση γίνεται σε πρώτο στάδιο δεκτή και υπολογίζονται οι ενέργειες της νέας  $n$  και της παλιάς  $m$  απεικόνισης. Επιπλέον, καθώς η επιλογή της γωνίας  $\theta$  έγινε μεροληπτικά, το κριτήριο αποδοχής Metropolis τροποποιείται βάσει τη σχέση (2.35) ως εξής:

$$P_{\text{acc}}(m \rightarrow n) = \min\left(1, e^{-\beta \Delta \mathcal{V}'_{m \rightarrow n}}\right), \quad \mathcal{V}' \equiv \mathcal{V}_{\text{L}} + \mathcal{V}_{\text{tor}} \quad (2.36)$$

Στο Σχήμα 7 αναπαρίσταται ο ερπυσμός (reptation). Όπως διαφαίνεται, το αποτέλεσμα αυτής της κίνησης είναι μία ολίσθηση της πολυμερικής αλυσίδας κατά το μήκος του περιγράμματός της κατά ένα άτομο.



Σχήμα 7: Ερπυσμός (reptation) πολυμερικής αλυσίδας.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η αποτελεσματικότητα του ερπυσμού στη δειγματοληψία του χώρου απεικονίσεων υποβαθμίζεται σε συστήματα με πολύ μεγάλο μήκος αλυσίδων, καθώς τα άκρα των αλυσίδων σπανίζουν.<sup>26,55</sup> Το ποσοστό αποδοχής της σε έναν αλγόριθμο Monte Carlo σχετίζεται με τον αριθμό των αλυσίδων στο σύστημα, από τη στιγμή που πρόκειται για μία κίνηση που επιχειρείται μόνο στα άκρα των αλυσίδων. Παρόλα αυτά, η κίνηση χρησιμοποιείται και στις προσομοιώσεις συστημάτων με μεγάλες αλυσίδες, επειδή συνδυάζεται αποτελεσματικά και με άλλες κινήσεις (π.χ. κίνηση διπλής γεφύρωσης double bridging), μειώνοντας την πιθανότητα της παλινδρόμησης, δηλαδή την πιθανότητα το σύστημα να επιστρέψει πίσω σε προηγούμενη απεικόνισή του (αναιρώντας ουσιαστικά δύο κινήσεις, οι οποίες έγιναν αποδεκτές). Επίσης ο συνδυασμός της με τη συντονισμένη περιστροφή (concerted rotation) βελτιώνει την αποτελεσματικότητα της προσομοίωσης καθώς ανακατανέμεται ο κενός χώρος του συστήματος, αναστέλλοντας την τάση των αλυσίδων να επιστρέψουν στην αρχική τους θέση.<sup>55</sup> Με αυτό τον τρόπο αυξάνεται η συνολική απόδοση του αλγορίθμου. Παρά το γεγονός ότι 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. Κάτι τέτοιο δεν μεταβάλλει σημαντικά την απεικόνιση του συστήματος και δεν συμβάλλει στην πορεία προς την ισορροπία.

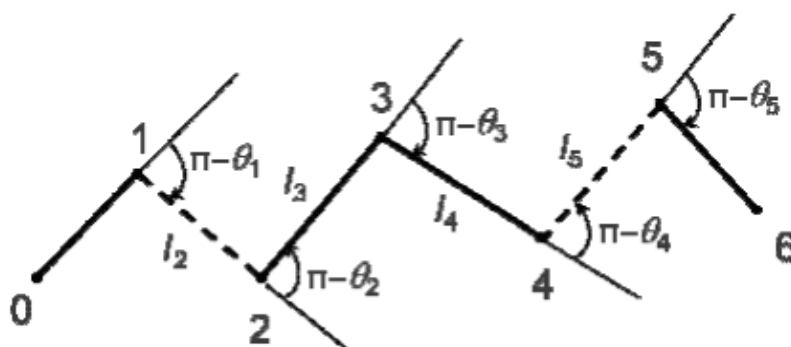
## 5. Σύνθετες κινήσεις Monte Carlo

Οι σύνθετες κινήσεις είναι κινήσεις μεταβολής της συνδετικότητας (chain connectivity altering moves).<sup>56</sup> Μετακινούν ένα σχετικά μεγάλο αριθμό ατόμων, όμως είναι κινήσεις οι οποίες δεν πραγματοποιούνται στη φύση. Παρά το γεγονός ότι οι κινήσεις αυτές είναι «αφύσικες» από τη σκοπιά της δυναμικής, επιφέρουν δραστικές αλλαγές στη μοριακή απεικόνιση, ενώ ταυτόχρονα ικανοποιούνται οι βασικές απαιτήσεις της εργοδικότητας και της μικροσκοπικής αντιστρεψιμότητας.<sup>26</sup> Στις κινήσεις αυτές ανήκουν η συντονισμένη περιστροφή (Concerted Rotation),<sup>26,55-57</sup> η διπλή γεφύρωση (Double Bridging)<sup>1-58</sup> και η διπλή ενδομοριακή αναγεφύρωση (Intramolecular Double Rebridging).<sup>1-58</sup>

Οι σύνθετες κινήσεις μετακινούν τα άτομα των αλυσίδων μέσω μίας γεωμετρικής κατασκευής η οποία απαιτεί την αριθμητική επίλυση μιας αλγεβρικής εξίσωσης, καθώς και τον υπολογισμό Ιακωβιανών λόγω του μετασχηματισμού των συντεταγμένων που επιβάλλεται από τη μέθοδο της αριθμητικής ανάλυσης. Οπότε κατασκευάζεται τουλάχιστον μία γέφυρα

τριμερούς, η οποία συνδέει δύο άτομα τα οποία βρίσκονται στην ίδια ή σε διαφορετικές πολυμερικές αλυσίδες.<sup>26</sup> Επομένως, οι σύνθετες κινήσεις επιλύουν το γεωμετρικό πρόβλημα της (τριμερούς) γεφύρωσης (bridging construction).<sup>59</sup> Σύμφωνα με τη διατύπωση του προβλήματος: «Δεδομένων δύο διμερών στο χώρο, κατασκευάζεται ένα τριμερές που τα συνενώνει με τέτοιο τρόπο ώστε το επταμερές που προκύπτει να έχει προκαθορισμένα μήκη και γωνίες δεσμών».

Η αρχική διατύπωση της τριμερούς γεφύρωσης αναπτύχθηκε στο γενικευμένο σύστημα συντεταγμένων που εισήγαγε ο Flory<sup>60</sup> για την περιγραφή της διαμόρφωσης σε ατομιστικό επίπεδο των πολυμερικών αλυσίδων.



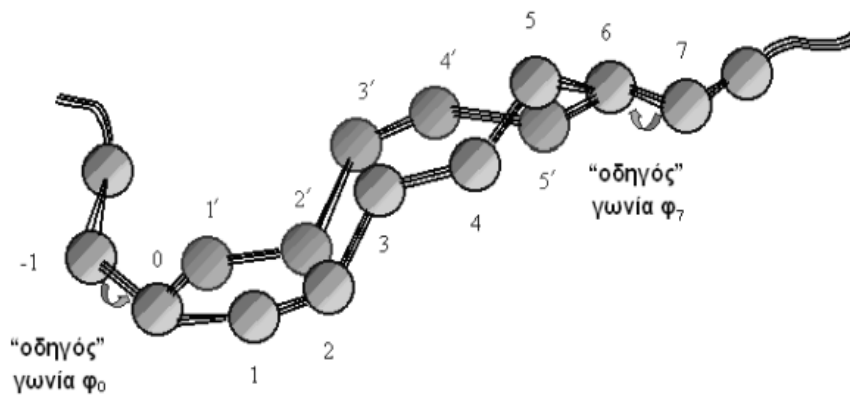
Σχήμα 8: Το γεωμετρικό πρόβλημα της τριμερούς γεφύρωσης.

Το γεωμετρικό πρόβλημα της γεφύρωσης επιδέχεται το πολύ 16 λύσεις στην περίπτωση που είναι δεδομένα τα μήκη και οι γωνίες των δεσμών του μοριακού μοντέλου και αρχικά επιλύθηκε από τους Pant και Theodorou,<sup>57</sup> ενώ εκ των υστέρων από τους Mavrantzas και συνεργάτες.<sup>59</sup> Επιπρόσθετα, επιδόθηκε και αναλυτική λύση στο γεωμετρικό πρόβλημα της τριμερούς γεφύρωσης από τους Wu και Deem,<sup>61</sup> όμως ο κώδικας της προσομοίωσης χρησιμοποιεί τη γεωμετρική λύση των Mavrantzas και συνεργάτες.<sup>59</sup>

#### Συντονισμένη περιστροφή (concerted rotation)

Η πρώτη εφαρμογή της επίλυσης του γεωμετρικού προβλήματος της (τριμερούς) γεφύρωσης (bridging construction) έγινε στην ενδομοριακή κίνηση της συντονισμένης περιστροφής (concerted rotation), η οποία χρησιμοποιήθηκε στην ατομιστική προσομοίωση Monte Carlo των πολυμερικών τμημάτων, με απώτερο σκοπό την πραγματοποίηση σημαντικών τοπικών ανακατατάξεων στο εσωτερικό των αλυσίδων.<sup>55</sup> Η κίνηση επιλύει το πρόβλημα της (τριμερούς) γεφύρωσης, βασισόμενη σε συντονισμένη περιστροφή (concerted rotation), γύρω από εφτά το πολύ σκελετικούς δεσμούς, αφήνοντας τα τμήματα της αλυσίδας που προηγούνται και έπονται ανεπηρέαστα, με στόχο την αναδιάταξη της εσωτερικής διαμόρφωσης των πολυμερικών αλυσίδων.<sup>26,55</sup> Η κίνηση αυτή (unidirectional Concerted Rotation) εκ των υστέρων γενικεύθηκε (double driven concerted rotation) και συχνά αναφέρεται και ως κίνηση ενδομοριακής αναγεφύρωσης (intramolecular rebridging move).<sup>57</sup> Ο κώδικας προσομοίωσης Monte Carlo λειτουργεί με τη δεύτερη, γενικευμένη, έκδοση της κίνησης.

Η συντονισμένη περιστροφή<sup>26,55</sup> βασίζεται στην τυχαία επιλογή μίας αλυσίδας και ενός τριμερούς της  $\{2,3,4\}$ , το οποίο απέχει τουλάχιστον τέσσερις δεσμούς από τα άκρα της. Το τριμερές αυτό αποκόπτεται με αποτέλεσμα την περιστροφή των «οδηγών» διέδρων γωνιών  $\phi_0$  και  $\phi_7$ , κατά μία γωνία επιλεγμένη ισοπίθανα στο διάστημα  $(-\Delta\phi_{\max}, \Delta\phi_{\max})$ , όπου  $\Delta\phi_{\max} = 10^\circ$ , μετατοπίζοντας αντίστοιχα τα άτομα 1 και 5, που βρίσκονται εκατέρωθεν του τριμερούς και τέλος ανακατασκευάζοντας το τριμερές  $\{2',3',4'\}$ , το οποίο ενώνει τα διμερή  $\{0,1'\}$  και  $\{6,5'\}$ . Η κίνηση προκαλεί τοπικές αλλαγές στη διαμόρφωση των αλυσίδων, μετατοπίζοντας 5 γειτονικά άτομα και αλλάζοντας 8 διέδρες γωνίες. Στο Σχήμα 9 παρουσιάζεται η διαδικασία.



Σχήμα 9: Συντονισμένη περιστροφή (double driven Concerted Rotation).

Κατόπιν πραγματοποιείται έλεγχος αν οι νέες θέσεις της επανασυνδεδεμένης αλυσίδας αλληλοεπικαλύπτονται με τα υπάρχοντα άτομα της αλυσίδας αλλά και με τα τοιχώματα του γραφίτη. Σε περίπτωση που δεν υπάρχει επικάλυψη, ελέγχεται η τιμή του παράγοντα  $\beta\Delta\mathcal{V}_{\text{tor}}$ . Αν  $\beta\Delta\mathcal{V}_{\text{tor}} > 3.5$  τότε οι γεωμετρικές λύσεις απορρίπτονται<sup>1</sup>. Οι λύσεις που απομένουν σταθμίζονται με τον παράγοντα Boltzmann της δυναμικής ενέργειας στρέψης των διέδρων γωνιών και επιλέγεται τυχαία η λύση  $i$  με πιθανότητα:

$$W_i = \frac{e^{-\beta\mathcal{V}_{\text{tor}}^{(i)}}}{\sum_i e^{-\beta\mathcal{V}_{\text{tor}}^{(i)}}} \quad (2.37)$$

Κατόπιν, επιχειρείται η αντίστροφη κίνηση ( $n \rightarrow m$ ), και επιλύεται και πάλι το γεωμετρικό πρόβλημα της τριμερούς γεφύρωσης με περιστροφική γωνία ‘οδηγό’  $\phi_7$ . Η κίνηση θεωρείται έγκυρη όταν το τριμερές που προκύπτει ταυτίζεται με το αρχικό τριμερές της απεικόνισης  $m$  το οποίο αρχικά αποκόπηκε. Ας σημειωθεί ότι οι λύσεις που χαρακτηρίζονται από μεγάλη δυναμική ενέργεια στρέψης και μη δεσμική ενέργεια Lennard-Jones απορρίπτονται με βάση τα κριτήρια που εφαρμόστηκαν και στην ευθεία κίνηση ( $m \rightarrow n$ ).<sup>26,55</sup>

Δεδομένου ότι γίνεται δεκτή και αυτή η συνθήκη, εφαρμόζεται το κριτήριο αποδοχής Metropolis, με τον παράγοντα Boltzmann τροποποιημένο ως εξής:

$$P_{\text{accept}}(i \rightarrow j) = \min \left[ 1, \frac{\alpha(j \rightarrow i) J(j) \exp[-\beta \mathcal{V}(j)]}{\alpha(i \rightarrow j) J(i) \exp[-\beta \mathcal{V}(i)]} \right] \quad (2.38)$$

όπου  $\mathcal{V}(k)$  είναι το συνολικό δυναμικό της ενέργειας για την απεικόνιση  $k$ ,  $J(k)$  είναι η Ιακωβιανή του μετασχηματισμού  $J_{\text{IV} \rightarrow \text{I}}$  για τη μετατροπή του συνόλου των γενικευμένων συντεταγμένων  $(l_{12}, l_{23}, l_{34}, l_{45}, \theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_4, \theta_5)$  που χρησιμοποιούνται στην κίνηση, σε σύνολο Καρτεσιανών συντεταγμένων  $(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_5)$ <sup>26</sup> και το  $\alpha(j \rightarrow i)$  είναι ανάλογο με την πιθανότητα να επιχειρηθεί μία μετάβαση από την απεικόνιση  $i$  στην απεικόνιση  $j$  και ορίζεται ως:

$$\alpha(i \rightarrow j) = W_{\theta}(j) W_{\text{bridge}}(i \rightarrow j) \quad (2.39)$$

για ένα σύστημα με εύκαμπτες γωνίες μεταξύ δεσμών. Η επιλογή των δεσμικών γωνιών της κίνησης γίνεται βάσει του στατιστικού βάρους  $W_{\theta}$ ,

$$W_{\theta} = \prod_{k=1}^5 \frac{\sin(\theta_k) \exp[-\beta \mathcal{V}_{\text{bend}}(\theta_k)]}{\int_0^{\pi} \sin(\theta_k) \exp[-\beta \mathcal{V}_{\text{bend}}(\theta_k)] d\theta_k} \quad (2.40)$$

ενώ η επιλογή μίας λύσης ανάμεσα από τις δεκαέξι πιθανές που μπορεί να έχει η γεωμετρική κατασκευή του τριμερούς γίνεται βάσει του στατιστικού βάρους  $W_{\text{bridge}}$ ,<sup>26</sup>

$$W_{\text{bridge}}(i \rightarrow j) = \frac{\exp[-\beta \mathcal{V}_{\text{bridge}}(j)]}{\sum_{k=1}^{N_{\text{soln}}(i \rightarrow)} \exp[-\beta \mathcal{V}_{\text{bridge}}(k)]} \quad (2.41)$$

Η συντονισμένη περιστροφή επιτρέπει μία ευρύτερη δειγματοληψία των εσωτερικών βαθμών ελευθερίας των αλυσίδων από ό,τι ο ερπυσμός (reptation). Γι' αυτό άλλωστε και το ποσοστό αποδοχής της κίνησης σχετίζεται με το πλήθος των εσωτερικών ατόμων των πολυμερικών αλυσίδων. Καταλήγοντας, η κίνηση έχει τοπικό χαρακτήρα, οπότε παρά τη χρησιμοποίησή της σε προσομοιώσεις συστημάτων μεγάλου μοριακού βάρους, δεν μπορεί να εξισορροπήσει χαρακτηριστικά διαμόρφωσης σε μεγάλες κλίμακες μήκους.<sup>55</sup>

#### Διπλή γεφύρωση (double bridging)

Η διπλή γεφύρωση (Double Bridging) αποτελεί μία κίνηση αλλαγής της συνδετικότητας (chain connectivity altering moves),<sup>56</sup> η οποία, προκαλώντας ακόμη και μικρές μεταβολές στη συνδετικότητα του συστήματος, οδηγεί σε μεγάλα βήματα στο χώρο φάσεων των απεικονίσεων με αποτέλεσμα να αποτελεί κλειδί για την εξισορρόπηση συστημάτων με αλυσίδες μεγάλου μήκους. Ο πρώτος αλγόριθμος αλλαγής της συνδετικότητας που

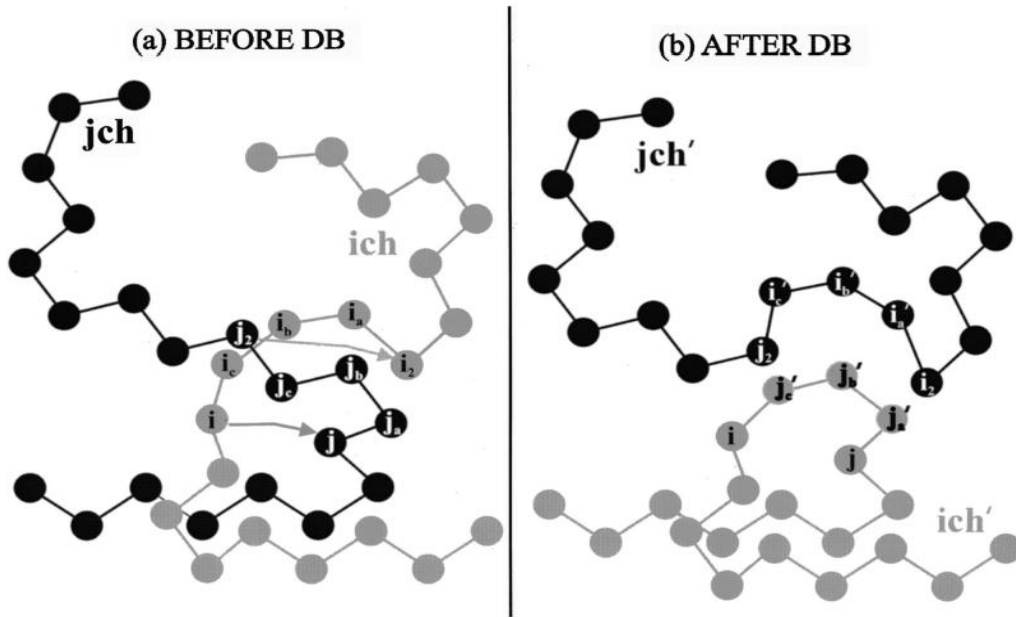
εφαρμόστηκε σε ατομιστικά μοντέλα πολυμερικών συστημάτων ήταν η κίνηση της γεφύρωσης μέσω άκρου (end bridging).<sup>57</sup> Αργότερα αναπτύχθηκε και μία κατευθυνόμενη έκδοσή της (directed end bridging) η οποία είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική στην εξισορρόπηση συστημάτων με αλυσίδες μεγάλου μήκους. Η κίνηση όμως αυτή απαιτεί πολυδιάσπαρτα συστήματα.<sup>62</sup> Προκειμένου να ξεπεραστεί το μειονέκτημα των προηγούμενων κινήσεων, το οποίο αφορά σε εφαρμογή μόνον σε πολυδιάσπαρτα συστήματα, δημιουργήθηκε η διπλή γεφύρωση (double bridging) από τους Karayiannis και συνεργάτες,<sup>1,58</sup> η οποία αφορά σε προσομοιώσεις αποκλειστικά μονοδιάσπαρτων συστημάτων.

Η κίνηση της διπλής γεφύρωσης (double bridging) βασίζεται στην αποκοπή δύο τριμερών, τα οποία βρίσκονται σε διαφορετικές αλυσίδες και την ένωση των εσωτερικών ατόμων που προκύπτουν μέσω τριμερούς γεφύρωσης, με αποτέλεσμα τη δημιουργία νέων πολυμερικών αλυσίδων με διαφορετικές διαμορφώσεις. Συγκεκριμένα, επιλέγεται τυχαία ένα εσωτερικό άτομο  $i$  μίας αλυσίδας  $ich$  το οποίο επιτίθεται σε ένα (γειτονικό) εσωτερικό άτομο  $j$  της αλυσίδας  $jch$ . Στη συνέχεια ένα τριμερές  $\{j_a, j_b, j_c\}$ , το οποίο είναι συνδεδεμένο με το άτομο  $j$  αποκόπτεται από την αλυσίδα  $jch$ , η οποία τυχαία επιλέγεται από μία λίστα  $N_{DB}(i)$  υποψηφίων ατόμων για γεφύρωση, με πιθανότητα:

$$P_i = \frac{1}{N_{DB}(i)} \quad (2.42)$$

οπότε μία νέα γέφυρα  $(j'_a, j'_b, j'_c)$  σχηματίζεται μεταξύ των μονομερών  $i$  και  $j$  (αναφέρεται ως πρωτεύουσα γεφύρωση). Για την ολοκλήρωση της κίνησης, το εσωτερικό άτομο  $j_2$ , το οποίο 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  $i$ . Καταλήγοντας, το τριμερές  $\{i_a, i_b, i_c\}$  το οποίο βρίσκεται μεταξύ των ατόμων  $i$  και  $i_2$  αποκόπτεται από την αλυσίδα  $ich$  και τα άτομα  $i_2$  και  $j_2$  ενώνονται μεταξύ τους μέσω μίας νέας γέφυρας, σχηματίζοντας με αυτό τον τρόπο ένα νέο τριμερές  $(i'_a, i'_b, i'_c)$  (δευτερεύουσα γεφύρωση). Στην καινούργια απεικόνιση του συστήματος που προκύπτει ύστερα από αποδοχή της κίνησης, οι δύο αλυσίδες  $ich$  και  $jch$  έχουν μετατραπεί στις  $ich'$  και  $jch'$  αντίστοιχα, έχοντας πλέον διαφορετικές διαμορφώσεις από τις αρχικές αλυσίδες.<sup>1</sup> Στο Σχήμα 10 παρουσιάζεται η διπλή γεφύρωση.

Ανάλογα με τις θέσεις των δύο τριμερών δίπλα στο άτομο – θύτη  $i$  και στο άτομο θύμα  $j$ , υπάρχουν τέσσερις δυνατοί συνδυασμοί με τους οποίους μπορεί να πραγματοποιηθεί η κίνηση της γεφύρωσης. Από αυτούς τους συνδυασμούς όμως μόνο ένας διατηρεί σταθερό τον αριθμό των ατόμων των αλυσίδων για συγκεκριμένο ζευγάρι ατόμων  $(i, j)$  και άρα είναι και ο επιτρεπτός στις προσομοιώσεις αυστηρά μονοδιάσπαρτων συστημάτων.<sup>1</sup>



Σχήμα 10: Σχηματική αναπαράσταση της διπλής γεφύρωσης (Double Bridging). (a) Απεικόνιση των πολυμερικών αλυσίδων πριν από την επιβολή της κίνησης. (b) Απεικόνιση των πολυμερικών αλυσίδων μετά την επιβολή της κίνησης.<sup>1</sup>

Κατόπιν πραγματοποιείται έλεγχος κατά πόσον οι νέες θέσεις των επανασυνδεδεμένων αλυσίδων αλληλοεπικαλύπτονται με τα υπάρχοντα άτομα της αλυσίδας, όπως και με τα άλλα άτομα των τριμερών αλλά και με τα τοιχώματα του γραφίτη. Αν ισχύει έστω και ένα από αυτά, η κίνηση απορρίπτεται. Επίσης, με δεδομένα τα ζευγάρια ατόμων  $(i, j)$  και  $(i_2, j_2)$ , επιλέγονται τυχαία 5 παραπληρωματικές γωνίες βάσει της σχέσης (2.35) για κάθε ζευγάρι και επιλύεται το πρόβλημα της τριμερούς γεφύρωσης. Οπότε, με τον τρόπο αυτό καθορίζονται όλες οι λύσεις για την πρωτεύουσα και τη δευτερεύουσα γεφύρωση. Σε περίπτωση που δεν βρεθεί καμία λύση, η κίνηση απορρίπτεται, ενώ απορρίπτονται και οι κινήσεις για τις οποίες ισχύει ότι  $\beta\Delta\chi_{\text{tor}} > 7.0$  καθώς κρίνονται ως ενεργειακά μη ευνοϊκές.<sup>1</sup> Οι εναπομείνουσες λύσεις σταθμίζονται με τον παράγοντα Boltzmann της δυναμικής ενέργειας στρέψης των διεδρων γωνιών και επιλέγεται τυχαία η λύση  $s$  με πιθανότητα ίση προς το βάρος Rosenbluth:

$$W_s = \frac{e^{-\beta(\chi_{\text{tor}}^{(s)} + \chi_{\text{L}}^{(s)})}}{\sum_s e^{-\beta(\chi_{\text{tor}}^{(s)} + \chi_{\text{L}}^{(s)})}} \quad (2.43)$$

Έπειτα, επιχειρείται η αντίστροφη κίνηση ακολουθώντας ακριβώς την ίδια διαδικασία που ακολουθήθηκε και για την ευθεία κίνηση, ελέγχοντας στο τέλος αν υπάρχει λύση (συνδυασμός των τριμερών) η οποία να αντιστοιχεί στα τριμερή της αρχικής απεικόνισης. Επίσης πραγματοποιούνται όλοι οι έλεγχοι, όπως ακριβώς έγιναν και στην ορθή κίνηση, ώστε να κριθεί το αν η αντίστροφη κίνηση μπορεί να γίνει αποδεκτή ή όχι. Σε περίπτωση που η κίνηση μέχρι αυτό το σημείο είναι έγκυρη, υπολογίζεται η ενέργεια της παλιάς  $m$  και της νέας  $n$  απεικόνισης και εφαρμόζεται το κριτήριο αποδοχής το οποίο τροποποιείται ως εξής:

$$P_{\text{acc}}(m \rightarrow n) = \min \left[ 1, \frac{P_{n \rightarrow m} W_{n \rightarrow m} J_n \exp\left(-\frac{\mathcal{V}(n)}{k_b T}\right)}{P_{m \rightarrow n} W_{m \rightarrow n} J_m \exp\left(-\frac{\mathcal{V}(m)}{k_b T}\right)} \right] \quad (2.44)$$

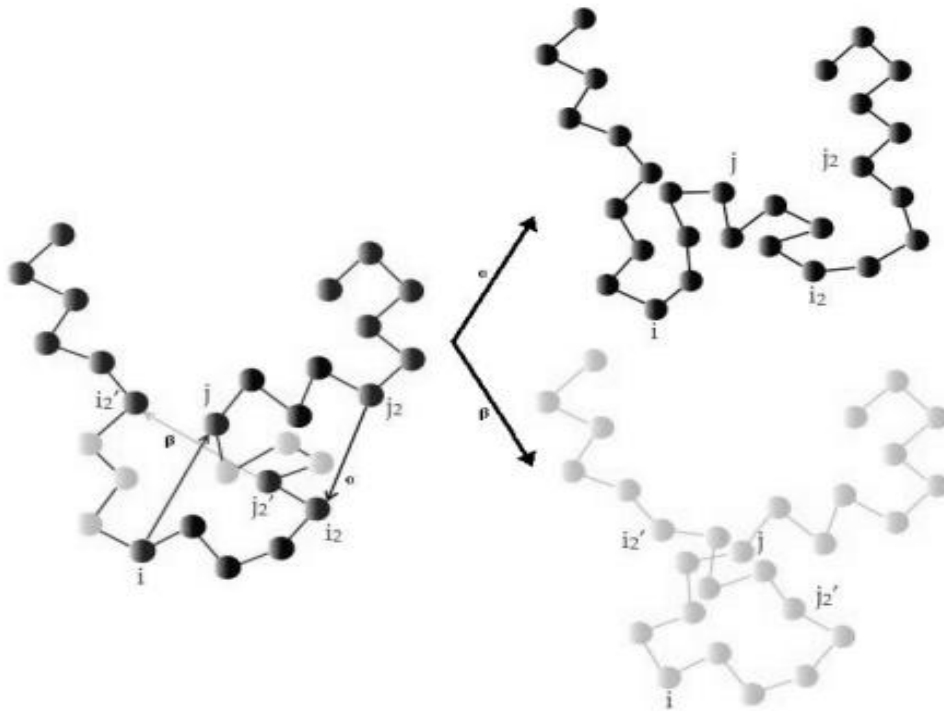
όπου  $J_n$  και  $J_m$  το γινόμενο των Ιακωβιανών του μετασχηματισμού των συντεταγμένων για τις δύο γέφυρες στη νέα  $n$  και στην παλιά  $m$  απεικόνιση,  $P_{m \rightarrow n}$  ( $P_{n \rightarrow m}$ ) η πιθανότητα εγχειρήματος της κίνησης από την παλιά στην καινούργια (από την καινούργια στην παλιά, αντίστοιχα) και  $W_{m \rightarrow n}$  ( $W_{n \rightarrow m}$ ) τα στατιστικά βάρη των λύσεων που επελέχθησαν για τη γεφύρωση.<sup>1</sup>

Το ποσοστό αποδοχής της κίνησης είναι μικρότερο από αυτό της συντονισμένης περιστροφής, καθώς απαιτείται η δημιουργία δύο τριμερών. Καταλήγοντας, για την επιλογή του κατάλληλου ποσοστού εγχειρήματος της κίνησης, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ο αριθμός των αλυσίδων του συστήματος αλλά και η πιθανότητα της παλινδρόμησης, δηλαδή της αποδοχής μίας κίνησης και της άμεσης αποδοχής της αντίστροφης κίνησης, γεγονός που θα οδηγούσε στη μείωση του ρυθμού με τον οποίο το σύστημα πλησιάζει την ισορροπία.

#### *Διπλή ενδομοριακή αναγεφύρωση (intramolecular double rebridging)*

Η διπλή ενδομοριακή αναγεφύρωση (Intramolecular Double Rebridging) είναι ίδια με την κίνηση της διπλής γεφύρωσης (Double Bridging), με ειδοποιό διαφορά την πραγματοποίηση της πρωτεύουσας αλλά και της δευτερεύουσας γεφύρωσης σε άτομα τα οποία ανήκουν στην ίδια αλυσίδα.<sup>1,58</sup> Σε αυτή την περίπτωση, δεδομένων δύο ατόμων κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας, υπάρχουν δύο πιθανοί τρόποι με τους οποίους η διπλή ενδομοριακή αναγεφύρωση μπορεί να λάβει χώρα. Συγκεκριμένα, ένα εσωτερικό άτομο  $i$  της αλυσίδας επιτίθεται, τυχαία με πιθανότητα που προκύπτει από τη σχέση (2.42), σε ένα από τα γειτονικά του άτομα  $j$  το οποίο ανήκει στη λίστα  $N_{\text{IDR}}(i)$  των γεφυρώσιμων ατόμων. Έπειτα, το τριμερές  $(j_a, j_b, j_c)$  το οποίο είναι συνδεδεμένο με το άτομο  $j$  αποκόπτεται και μία καινούργια γέφυρα  $(j'_a, j'_b, j'_c)$  σχηματίζεται μεταξύ των ατόμων  $i$  και  $j$  (πρωτογενής γεφύρωση). Αντίστοιχα, η δευτερεύουσα γεφύρωση λαμβάνει χώρα με την αποκοπή του τριμερούς  $(i_a, i_b, i_c)$  το οποίο είναι συνδεδεμένο με το άτομο  $i$ , και τη δημιουργία μίας νέας γέφυρας  $(i'_a, i'_b, i'_c)$ , συνδέοντας με αυτό τον τρόπο τα άτομα  $i_2$  και  $j_2$ . Τα άτομα αυτά επιλέγονται με τέτοιο τρόπο ώστε να απέχουν κατά τέσσερις δεσμούς από τα άτομα  $i$  και  $j$ , αντίστοιχα. Στο Σχήμα 11 παρουσιάζεται η διπλή ενδομοριακή αναγεφύρωση.





Σχήμα 11: Σχηματική αναπαράσταση της διπλής ενδομοριακής αναγεφύρωσης. Απεικόνιση πριν την επιβολή της κίνησης με απεικόνιση ύστερα από την επιβολή της κίνησης.

Κατόπιν, πραγματοποιούνται όλοι οι έλεγχοι για την αποδοχή ή μη της κίνησης κατά τον ίδιο τρόπο με τον οποίο πραγματοποιούνται και για την κίνηση της διπλής γεφύρωσης. Οι ενεργειακά μη ευνοϊκές κινήσεις αλλά και αυτές που οδηγούν σε αλληλεπικαλύψη των ατόμων που μετακινήθηκαν με τα υπάρχοντα άτομα αλλά και με τα τοιχώματα του γραφίτη απορρίπτονται, οπότε τελικά επιλέγεται μία λύση που ικανοποιεί τη σχέση (2.43). Πριν την εφαρμογή του κριτηρίου αποδοχής, επιχειρείται η αντίστροφη κίνηση με σκοπό τον έλεγχο της ύπαρξης λύσης (συνδυασμός τριμερών), η οποία να αντιστοιχεί στα τριμερή της αρχικής απεικόνισης. Καταλήγοντας, αξ σημειωθεί ότι επειδή η διπλή ενδομοριακή αναγεφύρωση αποτελεί ουσιαστικά την ενδομοριακή μορφή της διπλής γεφύρωσης τα ποσοστά αποδοχής της είναι παρόμοια.

## 6. Υβριδικό Monte Carlo

Ο υπολογισμός των αλληλεπιδράσεων μακράς εμβέλειας με τα αθροίσματα κατά Ewald απαιτεί αρκετό υπολογιστικό χρόνο. Όπως ήδη έχει αναφερθεί σύμφωνα με τη θεωρία των αθροισμάτων κατά Ewald υπολογίζονται οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις ενός ατόμου με όλα τα υπόλοιπα άτομα του συστήματος πλην των γειτονικών ατόμων που απέχουν έως και τρεις δεσμούς από το άτομο. Οπότε κρίνεται επιτακτική η ανάγκη της μείωσης του υπολογιστικού χρόνου, βελτιστοποιώντας έτσι την προσομοίωση.

Για αυτό το λόγο εισάγεται στον κώδικα ένα σχήμα «υβριδικού» Monte Carlo.<sup>63</sup> Μία από τις πρώτες εφαρμογές της μεθόδου σε προσομοιώσεις πολυμερικών τηγμάτων έγινε από τους Heermann και Yixue<sup>64</sup> οι οποίοι συνδύασαν έναν αλγόριθμο μοριακής δυναμικής με έναν αλγόριθμο Monte Carlo, χρησιμοποιώντας καρτεσιανές συντεταγμένες. Δηλαδή, μία κίνηση Monte Carlo συνίσταται στην εξέλιξη του συστήματος στο χρόνο με μία σύντομη τροχιά

Μοριακής Δυναμικής. Η εφαρμογή του υβριδικού Monte Carlo σε αυτή την περίπτωση συνδυάζει τα πλεονεκτήματα της μοριακής δυναμικής και της μεθόδου Monte Carlo. Στη συνέχεια οι Forrest και Suter<sup>65,66</sup> προσέγγισαν τη μέθοδο διατηρώντας σταθερά τα μήκη και τις γωνίες των δεσμών στο γενικευμένο σύστημα συντεταγμένων, αποφεύγοντας έτσι τις τυχόν υπολογιστικές επιπλοκές που θα μπορούσε να επιφέρει ένα σύστημα πολυμερούς και ενσωμάτωσαν έναν κώδικα μοριακής δυναμικής στην καρδιά του υβριδικού Monte Carlo. Πιο πρόσφατα οι Pandey και Doxastakis<sup>67</sup> εφήρμοσαν τις κινήσεις Monte Carlo με στόχο την τοπική ενημέρωση των μορίων πολυαιθυλενίου που βρίσκεται σε επαφή με επιφάνεια πυριτίου, σε συνδυασμό με μία υβριδική προσομοίωση μοριακής δυναμικής.

Σε αυτή την προσέγγιση, μία κίνηση Monte Carlo αποτελεί μία σύντομη δυναμική τροχιά, ενώ η δυναμική ολοκλήρωση απαιτείται να είναι αναστρέψιμη όσον αφορά το χρόνο και να διατηρεί τον όγκο του συστήματος στο χώρο φάσεων. Για την ικανοποίηση αυτών των απαιτήσεων είναι αναγκαία η χρήση συμπλεκτικών αλγορίθμων που θα εξασφαλίζουν την μικροσκοπική αντιστρεψιμότητα αλλά και την εργοδικότητα, όσον αφορά την εξέλιξη του συστήματος. Στο τέλος της δυναμικής τροχιάς η τελευταία απεικόνιση γίνεται δεκτή με βάση ένα κριτήριο Metropolis, το οποίο λαμβάνει υπ' όψιν τη διαφορά ενέργειας ανάμεσα στην αρχική (πριν τη δυναμική τροχιά) και την τελική απεικόνιση. Αν η κίνηση δεν γίνει δεκτή, το σύστημα επιστρέφει στην αρχική του απεικόνιση.

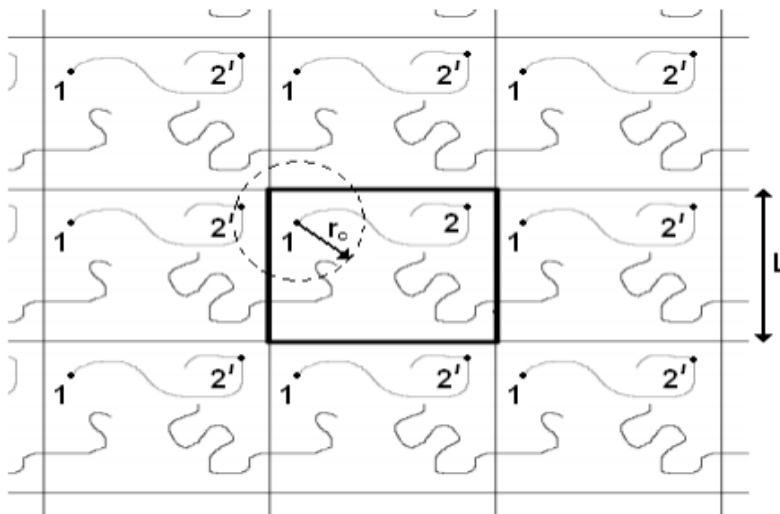
Στην περίπτωση του κώδικα για τη μελέτη περιορισμένου πολυαιθυλενίου, ένας αλγόριθμος Monte Carlo ενσωματώνεται στην καρδιά του υβριδικού Monte Carlo. Το υβριδικό Monte Carlo αποτελεί το εξωτερικό Monte Carlo στο οποίο, αποκλειστικά, πραγματοποιείται ο πλήρης υπολογισμός της δυναμικής ενέργειας, συμπεριλαμβανομένων των αθροισμάτων κατά Ewald. Το εσωτερικό Monte Carlo εκτελεί έναν αριθμό κινήσεων Monte Carlo (απλές και μεταβολής της συνδετικότητας), χωρίς να υπολογίζονται οι αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας (χρησιμοποιώντας δυναμικό Lennard-Jones αποκομμένο στην ακτίνα αποκοπής). Ο αριθμός αυτός των βημάτων καθορίζεται από την απαίτηση η αρχική απεικόνιση  $m$  και η τελική απεικόνιση  $n$  όταν ολοκληρώνεται το εσωτερικό Monte Carlo να μην απέχουν πολύ μεταξύ τους στο χώρο των απεικονίσεων. Από την άλλη, στο υβριδικό Monte Carlo υπολογίζονται οι αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας αλλά και η συνολική ενέργεια του συστήματος της νέας απεικόνισης  $n$  που έχει προκύψει από το εσωτερικό Monte Carlo, ενώ εφαρμόζεται το κριτήριο Metropolis σύμφωνα με τη σχέση (1.5), ώστε να αποφασισθεί η αποδοχή ή η απόρριψη της νέας απεικόνισης  $n$ , η οποία συμπεριλαμβάνει και τις αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας του συστήματος. Αν η νέα απεικόνιση γίνει αποδεκτή τότε έχει πραγματοποιηθεί ένα ικανό βήμα στο χώρο των απεικονίσεων που οδηγεί το σύστημα ακόμη πιο κοντά στην εξισορρόπηση. Σε αντίθετη περίπτωση, η νέα απεικόνιση  $n$  απορρίπτεται, οπότε το σύστημα παραμένει στην αρχική απεικόνιση  $m$ , και ένας καινούργιος κύκλος κινήσεων Monte Carlo ξεκινάει.

Επιπρόσθετα, για την ταχύτερη εκτέλεση του κώδικα, ο υπολογισμός των αθροισμάτων κατά Ewald περιορίζεται μόνον στα άτομα τα οποία έχουν μετακινηθεί από την αποδοχή κάποιας κίνησης στο εσωτερικό Monte Carlo και υπό την προϋπόθεση ότι η νέα απεικόνιση  $n$  θα γίνει δεκτή ύστερα από την εφαρμογή του κριτηρίου Metropolis στο υβριδικό Monte Carlo. Καταλήγοντας, αξιωματικά σημειωθεί ότι η μέθοδος του «υβριδικού» Monte Carlo είναι εφαρμόσιμη, καθώς από τις αρχές της στατιστικής μηχανικής οι κινήσεις Monte Carlo παράγουν τροχιές στο χώρο των απεικονίσεων οι οποίες είναι αντιστρεπτές και εργοδικές.

## 7. Περιοδικές οριακές συνθήκες

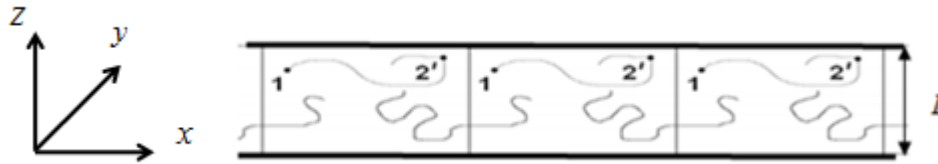
Η προσομοίωση ενός υλικού πολύ μικρού μεγέθους (της τάξης της νανοκλίμακας) είναι δυνατή χωρίς τη χρήση παραδοχών. Στην περίπτωση, όμως, του περιορισμένου πολυαιθυλενίου στο οποίο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι ιδιότητές του σε μακροσκοπικό επίπεδο είναι ιδιαίτερα δύσκολο λόγω του μεγέθους του να πραγματοποιηθεί η προσομοίωση. Μάλιστα, ο περιορισμός της προσομοίωσης σε ένα πολύ μικρό τμήμα του υλικού, δηλαδή σε συγκεκριμένο αριθμό ατόμων μέσα σε ένα κουτί περιορισμένων διαστάσεων θα οδηγούσε στον μη ορθό υπολογισμό των ιδιοτήτων αυτού του συστήματος, λόγω της κυριαρχίας των επιφανειακών φαινομένων στα όρια του χωρίου προσομοίωσης καθώς στα άτομα που βρίσκονται κοντά στις επιφάνειες επιδρούν διαφορετικές δυνάμεις από αυτές που επιδρούν στα εσωτερικά.

Για την αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων στον κώδικα ενσωματώνεται η μέθοδος των περιοδικών συνθηκών, η οποία εισήχθη από τους Born και Von Karman<sup>68</sup> το 1912. Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο υπάρχει ένα πρωτεύον κουτί προσομοίωσης που μοιάζει με στοιχειώδη κυψελίδα, το οποίο περιβάλλεται από άπειρες εικόνες του εαυτού του, οι οποίες εκτείνονται προς όλες τις διευθύνσεις, δημιουργώντας με αυτό τον τρόπο ένα άπειρης έκτασης υλικό. Έτσι οποτεδήποτε ένα άτομο εξέλθει από τη μία έδρα του πρωτεύοντος κουτιού της προσομοίωσης, η εικόνα του, που βρίσκεται στο κουτί το οποίο εφάπτεται στην απέναντι έδρα του πρωτεύοντος κουτιού θα εισέλθει από αυτή την έδρα στο πρωτεύον κουτί. Στο Σχήμα 12 παρουσιάζονται οι περιοδικές συνθήκες ενός συστήματος σε δύο διαστάσεις.



Σχήμα 12: Περιοδικές οριακές συνθήκες σε δύο διαστάσεις.

Στην περίπτωση του συστήματος του περιορισμένου πολυαιθυλενίου δεν εφαρμόζεται η τεχνική των περιοδικών συνθηκών κατά τη μία διάσταση (άξονας των  $z$ ), λόγω του περιορισμού από το γραφίτη. Οπότε ο κώδικας έχει διαμορφωθεί κατάλληλα ώστε οι περιοδικές συνθήκες να εφαρμόζονται μόνον κατά τον άξονα των  $x$  και τον άξονα των  $y$ . Στο Σχήμα 13 παρουσιάζεται σχηματικά η εφαρμογή των περιοδικών συνθηκών, όπως αυτές εφαρμόζονται στον κώδικα.



Σχήμα 13: Περιοδικές οριακές συνθήκες μόνον κατά τον άξονα των  $x$  και τον άξονα των  $y$  στο περιορισμένο πολυαιθυλένιο σε δύο διαστάσεις.

Σύμφωνα με τη θεωρία των περιοδικών οριακών συνθηκών οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις ενός ατόμου περιορίζονται στα άτομα ή στις εικόνες των ατόμων που βρίσκονται μέσα στα όρια μίας σφαίρας ακτίνας  $r_c$  με κέντρο το άτομο αυτό, πράγμα που επιβάλλει την αποκοπή της ουράς του δυναμικού. Επιπλέον, θεωρώντας δύο άτομα 1 και 2 και  $L$  το μήκος της μίας πλευράς του πρωτεύοντος κουτιού της προσομοίωσης και κατά συνέπεια και όλων των αντίστοιχων πλευρών των υπόλοιπων κουτιών, ορίζεται ως απόσταση μεταξύ των ατόμων 1 και 2 η απόσταση μεταξύ του ατόμου 1 και της εικόνας του ατόμου 2 που βρίσκεται πλησιέστερα στο άτομο 1. Υπό την προϋπόθεση ότι ισχύει η σχέση:

$$L/2 \geq r_c \quad (2.45)$$

το πολύ μία εικόνα του ατόμου 2 αλληλεπιδρά με το 1. Η συνθήκη αυτή ονομάζεται «συνθήκη πλησιέστερων εικόνων» (*minimum image convention*), αλλά αν και αναγκαία δεν είναι ικανή να εξασφαλίσει ότι η περιοδικότητα που εισάγεται τεχνητά, από τις περιοδικές οριακές συνθήκες, δεν αλλάζει σημαντικά τα αποτελέσματα της προσομοίωσης. Για αυτό το λόγο επιδιώκεται το μέγεθος του πρωτεύοντος κουτιού της προσομοίωσης να είναι αρκετά μεγάλο, ώστε η περιοδικότητα του συστήματος να μην επηρεάζει τις δομικές και θερμοδυναμικές του ιδιότητες.

Για τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων μακράς εμβέλειας με τα αθροίσματα κατά Ewald η «συνθήκη των πλησιέστερων εικόνων» δεν χρησιμοποιείται, καθώς πραγματοποιείται άθροιση σε ένα άπειρο μέσο. Σύμφωνα με τη θεωρία των αθροισμάτων κατά Ewald πρέπει να λαμβάνονται υπόψη όλες οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ όλων των ατόμων και όχι μεταξύ ενός ατόμου και της πλησιέστερης εικόνας ενός γειτονικού του ατόμου. Κατά συνέπεια, στην περίπτωση του κώδικα του «υβριδικού Monte Carlo», όπου λαμβάνει χώρα και ο υπολογισμός των αθροισμάτων κατά Ewald δεν εφαρμόζεται η «συνθήκη των πλησιέστερων εικόνων» για τον υπολογισμό των αθροισμάτων κατά Ewald.

## 8. Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες που μελετώνται

### Τάσεις (stresses)

Σύμφωνα με την εργασία των Mansfield και Theodorou<sup>16</sup> και την εργασία των Theodorou και συνεργάτες,<sup>69</sup> καθορίζεται η τάση σε ατομικό επίπεδο, ως:

$$\sigma_{i,LM} = -\frac{1}{V_i} m_i \mathbf{v}_{i,L} \mathbf{v}_{i,M} - \frac{1}{2V_i} \sum_{j \neq i} (\mathbf{R}_{i,L} - \mathbf{R}_{j,L})^{\text{min.im.}} F_{ij,M}^{\text{min.im.}} - \sum_{k=1}^{n_{\text{walls}}} d_{ik,L} F_{ik,M}^{\text{wall}} \quad (2.46)$$

όπου  $\mathbf{R}_i$  και  $\mathbf{R}_j$  είναι τα διανύσματα θέσης των ατόμων  $i$  και  $j$ ,  $\mathbf{v}_i$  η ταχύτητα των ατόμων  $i$  και  $\mathbf{F}_{ij}$  η δύναμη που ασκείται από το άτομο  $i$  στο άτομο  $j$ . Γενικά, η δύναμη  $\mathbf{F}_{ij}$  μεταξύ των ατόμων  $i$  και  $j$  καθορίζεται ως  $\mathbf{F}_{ij} = -\nabla_{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j} \mathcal{V}$ , όπου το  $\mathcal{V}$  είναι η συνολική δυναμική ενέργεια του συστήματος, ενώ η κλίση λαμβάνεται, διατηρώντας όλα τα διανύσματα (intersite separation vectors) εκτός των  $\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$ , σταθερά. Ο δείκτης “min.im.” υποδεικνύει την εφαρμογή της συνθήκης της ελάχιστης εικόνας και οι δείκτες  $L$  και  $M$  αναφέρονται στις τρεις συντεταγμένες του καρτεσιανού συστήματος συντεταγμένων. Ο τελευταίος όρος της εξίσωσης (2.46) πηγάζει από την αλληλεπίδραση των ατόμων με το υπόστρωμα. Η ποσότητα  $d_{ik,L}$  πολλαπλασιαζόμενη με τη δύναμη που ασκείται από το  $k$ -ιστό στρώμα του τοιχώματος,  $F_{ik,M}^{\text{wall}}$  στο άτομο  $i$ , λαμβάνει την τιμή  $d_{ik,x} = x_i$ ,  $d_{ik,y} = y_i$  και  $d_{ik,z} = z_i - z_{k,\text{wall}}$ , με την  $z_{k,\text{wall}}$  να αναφέρεται στη θέση του  $k$ -ιστού στρώματος του τοιχώματος του γραφίτη κατά μήκος της  $z$  διεύθυνσης.

Προκειμένου, για τη μετατροπή ενός γινομένου δύναμης επί απόστασης (virial) σε τάση, ένας όγκος  $V_i$  πρέπει να σχετιστεί με κάθε άτομο. Ο τανυστής της τάσης ως συνάρτηση της απόστασης από την επιφάνεια μπορεί να εκτιμηθεί αθροίζοντας, τις ατομικού επιπέδου συνεισφορές τάσης,  $\sigma_i$  των ατόμων που βρίσκονται σε μία συγκεκριμένη πλάκα κατά μήκος της  $z$  διεύθυνσης  $\sigma(z) = (1/V_{\text{slab}}(z)) \sum_{i \in \text{slab}} \sigma_i V_i$ .<sup>48</sup> Χρησιμοποιείται μία ψηφιοποίηση (tessellation) κατά Voronoi, ώστε να καθοριστεί ο ατομικός όγκος.<sup>70,71</sup> Άλλωστε η άθροιση των ατομικών όγκων όλων των ατόμων αποτελεί το συνολικό όγκο του συστήματος,  $V = \sum_i V_i$ .

Η άθροιση όλων των τοπικών τάσεων  $\sigma_i$ , πολλαπλασιαζόμενων με τον αντίστοιχο τοπικό όγκο  $V_i$ , αποδίδει την τάση σε μακροσκοπικό επίπεδο. Συγκεκριμένα για ένα σύστημα σε λεπτομερή μηχανική ισορροπία ο εσωτερικός τανυστής των τάσεων μπορεί εύκολα να παραχθεί, κάτι που αποτελεί επιβεβαίωση του θεωρήματος Virial.<sup>69</sup>

$$\sigma = \frac{1}{V} \sum_i V_i \sigma_i \quad (2.47)$$

### Τάση συνάφειας (adhesion tension)

Η τάση συνάφειας, δηλαδή η διαφορά μεταξύ της επιφανειακής τάσης της επιφάνειας του γραφίτη,  $\gamma_s$  και της διεπιφανειακής τάσης της διεπιφάνειας γραφίτη – πολυαιθυλενίου,  $\gamma_{fs}$ , μπορεί να υπολογιστεί σύμφωνα με την προσέγγιση που αναπτύχθηκε από τον Tolman<sup>72</sup> και τελειοποιήθηκε από τους Kirkwood και Buff,<sup>73</sup> ως το ολοκλήρωμα του συνόλου του μέσου

όρου των στιγμιαίων διαφορών μεταξύ της κανονικής (κάθετης)  $\sigma_{\perp}(z)$  και της εφαπτομενικής  $\sigma_{\parallel}(z)$  τάσης.

$$(\gamma_s - \gamma_{fs}) = -\frac{1}{2} \left\langle \int_0^{L_z} [\sigma_{\parallel}(z) - \sigma_{\perp}(z)] dz \right\rangle \quad (2.48)$$

όπου  $\sigma_{\perp}(z) = \sigma_{zz}(z)$  και  $\sigma_{\parallel}(z) = [\sigma_{xx}(z) + \sigma_{yy}(z)]/2$ .<sup>16</sup>

Μακριά από τη διεπιφάνεια,  $\sigma_{\perp} = \sigma_{\parallel}$ , οπότε η ολοκληρούμενη συνάρτηση μηδενίζεται. Ως εκ τούτου οι μη μηδενικές συνεισφορές στην εξίσωση (2.48) προέρχονται από την περιοχή της διεπιφάνειας. Ο παράγοντας 1/2 στην εξίσωση (2.48) υπάρχει καθώς λαμβάνονται υπόψη δύο διεπιφάνειες υγρού-στερεού.

### III. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

#### 1. Η πραγματοποιηθείσα διαδικασία

Ο αρχικός κώδικας της προσομοίωσης ελήφθη από το εργαστήριο Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, το οποίο διευθύνεται από τον Καθηγητή Θεόδωρο Ν. Θεοδώρου. Αυτός ο κώδικας υλοποιεί μία μέθοδο Monte Carlo για την προσομοίωση του τήγματος πολυαιθυλενίου υπό περιορισμό από πλάκες γραφίτη. Το πρωτεύον κουτί της προσομοίωσης είναι κυβικής γεωμετρίας και το πολυαιθυλένιο περιορίζεται μεταξύ δύο ημίαιρων φάσεων γραφίτη κατά τον άξονα των  $z$ . Οι δύο πλάκες γραφίτη είναι τοποθετημένες στις θέσεις  $z = 0$  και  $z = L$  του κουτιού της προσομοίωσης, όπου  $L$  είναι το ύψος του κουτιού. Για αποδοτικότερο υπολογισμό των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων, το κουτί αυτό υποδιαιρείται σε μικρότερα κυβικά κελιά, κάθε ένα από τα οποία έχει ένα συγκεκριμένο αριθμό γειτονικών κελιών, που το περιβάλλει. Πλην των κελιών που εφάπτονται με τις πλάκες του γραφίτη όλα τα υπόλοιπα κελιά περιβάλλονται από 26 γειτονικά κελιά. Η μέθοδος των περιοδικών οριακών συνθηκών έχει εφαρμοστεί μόνο κατά τους άξονες των  $x$  και  $y$ , ενώ κατά τον άξονα των  $z$  δεν εφαρμόζεται, λόγω του περιορισμού από το γραφίτη. Οι πλάκες του γραφίτη συνεισφέρουν στη δυναμική ενέργεια, καθώς στον κώδικα είναι ενσωματωμένο το δυναμικό αλληλεπίδρασης γραφίτη – πολυαιθυλενίου (εξίσωση(2.5)).

Στον κώδικα, όμως, λαμβάνουν χώρα τροποποιήσεις, για να προβλεφθούν με ακρίβεια τα δομικά χαρακτηριστικά και οι θερμοδυναμικές ιδιότητες του συστήματος. Αρχικά, μετατρέπεται η γεωμετρία του πρωτεύοντος κουτιού της προσομοίωσης από κυβικό σε μη κυβικό. Αυτή η επέμβαση είναι απαραίτητη γιατί επιτρέπει τη μελέτη συστημάτων τα οποία είναι πολύ λεπτά κατά μία διεύθυνση αλλά εκτείνονται αρκετά στις άλλες διευθύνσεις. Παράλληλα με την αλλαγή της γεωμετρίας του κουτιού της προσομοίωσης, αλλάζει και η γεωμετρία των κελιών υπολογισμού της μη δεσμικής συνεισφοράς στην ενέργεια σε μη κυβικά. Βέβαια, πρέπει πάντα να εξασφαλίζεται ότι η μικρότερη από τις διαστάσεις του κελιού είναι μεγαλύτερη από την ακτίνα αποκοπής του δυναμικού, ώστε η άθροιση στους πρώτους γείτονες ενός κελιού να εξασφαλίζει τον πλήρη υπολογισμό των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων των ατόμων τα οποία ανήκουν σε αυτό. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο συγκεκριμένος τροποποιημένος κώδικας χρησιμοποιείται στο εσωτερικό Monte Carlo του κώδικα της προσομοίωσης.

Στον κώδικα προσομοίωσης πραγματοποιούνται στοχευμένες επεμβάσεις ώστε να μετατραπεί το σύστημα από κυβικής γεωμετρίας σε απλά ορθογώνιας. Οι αλλαγές αυτές έγκεινται σε μετατροπές των μεταβλητών που ορίζουν τις διαστάσεις του κουτιού της προσομοίωσης, αλλά και τις διαστάσεις των κελιών στα οποία διαιρείται το πρωτεύον κουτί. Βέβαια όλες αυτές οι αλλαγές πραγματοποιούνται πάντα με σεβασμό προς τις βασικές αρχές αλλά και τις παραδοχές που έχουν ληφθεί υπόψη κατά τον αρχικό σχεδιασμό του κώδικα προσομοίωσης. Κατά αυτό τον τρόπο, είναι δεκτή οποιαδήποτε αλλαγή σέβεται τον περιορισμό λόγω της παρουσίας του γραφίτη κατά τον  $z$  άξονα και κατά συνέπεια και το απαιτούμενο πλήθος γειτονικών κελιών γύρω από κάθε κελί.

Ύστερα από την ολοκλήρωση της τροποποίησης του κώδικα πραγματοποιείται μία σειρά προσομοιώσεων. Παρατηρείται από τα αποτελέσματα αυτών των προσομοιώσεων, και κυρίως τα αποτελέσματα τα σχετικά με την ενέργεια του συστήματος, ότι βρίσκονται σε συμφωνία με προηγούμενες προσομοιώσεις.<sup>74</sup> Οπότε συμπεραίνεται η σωστή λειτουργία του τροποποιημένου κώδικα.

Παράλληλα με την αλλαγή της γεωμετρίας του συστήματος στον κώδικα εισάγονται και τα αθροίσματα κατά Ewald ώστε να υπολογίζεται η συνεκτική ενέργεια του συστήματος, καθώς εμπεριέχονται πλέον και οι αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας. Αυτά τα αθροίσματα είναι από υπολογιστικής σκοπιάς χρονοβόρα, για αυτό άλλωστε εφαρμόζεται και η μεθοδολογία του υβριδικού Monte Carlo, όπως αυτή παρουσιάστηκε παραπάνω. Ο υπολογισμός των αθροισμάτων κατά Ewald περιορίζεται κατά τακτά χρονικά διαστήματα μόνο στο υβριδικό Monte Carlo (εξωτερικό Monte Carlo) ύστερα από έναν ικανό αριθμό βημάτων του εσωτερικού Monte Carlo. Ταυτόχρονα με την εφαρμογή της μεθοδολογίας του υβριδικού Monte Carlo εφαρμόζεται ακόμη μία μέθοδος που μειώνει δραστικά τον απαιτούμενο υπολογιστικό χρόνο για τον υπολογισμό των αθροισμάτων κατά Ewald. Τα αθροίσματα κατά Ewald απαιτούν την άθροιση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ όλων των ζευγών ατόμων του συστήματος. Οπότε με κατάλληλες τροποποιήσεις είναι δυνατό να υπολογίζονται εκ νέου οι αλληλεπιδράσεις μόνο μεταξύ των ατόμων που μετακινήθηκαν λόγω των κινήσεων Monte Carlo στο εσωτερικό Monte Carlo, ενώ για τα υπόλοιπα άτομα οι αλληλεπιδράσεις αποθηκεύονται και προστίθενται με τις εκ νέου υπολογισμένες. Αυτή η τεχνική βρίσκεται σε συμφωνία με την άθροιση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ όλων των ζευγών ατόμων και η χρήση της μειώνει δραστικά τον απαιτούμενο υπολογιστικό χρόνο.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του κώδικα MC, αλλά και τα αποτελέσματα που προκύπτουν τόσο από θεωρητικούς υπολογισμούς όσο και από το πακέτο μοριακής δυναμικής LAMMPS. Οι συγκρίσεις των αποτελεσμάτων πραγματοποιούνται ώστε να εξεταστεί η σωστή λειτουργία του κώδικα MC μετά την εισαγωγή σε αυτόν των αθροισμάτων κατά Ewald. Κατά αυτόν τον τρόπο εφαρμόζονται τα αθροίσματα κατά Ewald για τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων μεγάλης εμβέλειας σε έναν κρύσταλλο FCC και τα αποτελέσματα που προκύπτουν συγκρίνονται με τα αντίστοιχα θεωρητικών υπολογισμών. Παράλληλα, ο υπολογισμός των αλληλεπιδράσεων μακράς εμβέλειας επεκτείνεται και στην περίπτωση ενός κρυστάλλου FCC, ο οποίος είναι περιορισμένος κατά τη μία διάσταση (κατά τον άξονα των  $z$ ). Λόγω της απουσίας θεωρητικών υπολογισμών σε αυτή την περίπτωση, τα αποτελέσματα που προκύπτουν συγκρίνονται με αυτά του πακέτου μοριακής δυναμικής LAMMPS. Καταλήγοντας, τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τον κώδικα MC κατά τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων μακράς εμβέλειας σε πολυαιθυλένιο περιορισμένο από πλάκες γραφίτη, συγκρίνονται με τα αντίστοιχα του πακέτου μοριακής δυναμικής LAMMPS.

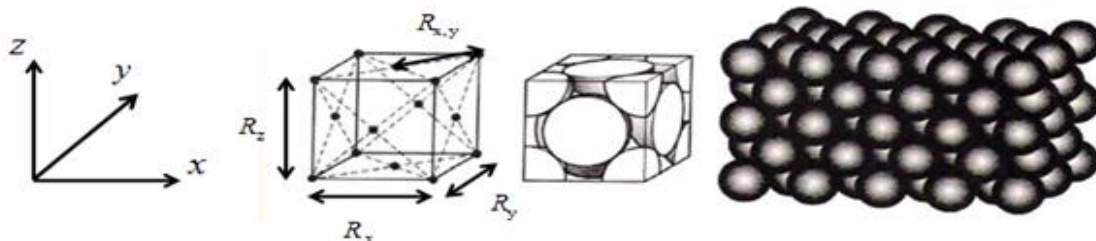
## **2. Εφαρμογή των αθροισμάτων κατά Ewald για τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων μεγάλης εμβέλειας σε έναν κρύσταλλο FCC**

Για τον έλεγχο της σωστής λειτουργίας του κώδικα αλληλεπιδράσεων μεγάλης εμβέλειας κατά Ewald, ο κώδικας εφαρμόζεται σε έναν κρύσταλλο FCC αποτελούμενο από σφαιρικά μόρια αλληλεπιδρώντα με δυναμικό Lennard-Jones. Η τιμή της ενέργειας των



ελκτικών αλληλεπιδράσεων ενός κρυστάλλου FCC προκύπτει και από αναλυτικά εκπεφρασμένη άθροιση, παρέχοντας ένα ασφαλές μέτρο σύγκρισης.

#### Χαρακτηριστικά του κρυστάλλου FCC



Σχήμα 14: Χαρακτηριστικά της κυψελίδας του κρυστάλλου FCC.

Η απόσταση μεταξύ των ατόμων που βρίσκονται στις ακμές της στοιχειώδους κυψελίδας του κρυστάλλου FCC είναι  $R_x = R_y = R_z$ , λαμβανόμενη εδώ ίση με  $6 \text{ \AA}$  (Σχήμα 14). Για τη συγκεκριμένη προσομοίωση χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα  $7 \times 7 \times 7$  στοιχειωδών κυψελίδων. Ας σημειωθεί ότι η απόσταση μεταξύ των ατόμων που βρίσκονται στις κορυφές και στις πλευρές του κρυστάλλου είναι  $R_{x,y} = 6\sqrt{2}/2 \text{ \AA}$ .

#### Θεωρητική τιμή της ελκτικής ενέργειας του κρυστάλλου FCC

Η ενέργεια των ελκτικών και των απωστικών αλληλεπιδράσεων υπολογίζεται μέσω ενός δυναμικού Lennard – Jones 12 – 6.

$$U(R) = D_0 \left[ \left( \frac{R_0}{R} \right)^{12} - 2 \left( \frac{R_0}{R} \right)^6 \right] \quad (3.1)$$

Για έναν κρύσταλλο FCC η συνολική ενέργεια υπολογίζεται βάσει της παρακάτω εξίσωσης:<sup>75</sup>

$$E_{\text{tot}}(R) = \frac{1}{2} N D_0 \left[ p_{12} \left( \frac{R_0}{R} \right)^{12} - 2 p_6 \left( \frac{R_0}{R} \right)^6 \right] \quad (3.2)$$

όπου  $R$  είναι η απόσταση των γειτονικών ατόμων  $R_{x,y} = 6\sqrt{2}/2 \text{ \AA}$  και  $N$  ο αριθμός των ατόμων ο οποίος ισούται με  $N = 1372$  άτομα, για ένα σύστημα  $7 \times 7 \times 7$  κουτιών προσομοίωσης. Παράλληλα οι παράμετροι  $p_{12}$  και  $p_6$  ισούνται με  $p_{12} = 12.13188$  και  $p_6 = 14.45392$  αντίστοιχα.

Οπότε η ελκτική ενέργεια υπολογίζεται ως εξής:

$$E_{\text{tot}}(R) = \frac{1}{2} N (4\varepsilon) \left[ p_{12} \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - p_6 \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

$$E_{\text{attractive, theoretical}}(R) = -\frac{1}{2} N (4\varepsilon) p_6 \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \quad (3.3)$$

όπου  $\varepsilon = 0.091$  kcal/mol και  $\sigma = 3.95$  Å, οι παράμετροι δηλαδή που χρησιμοποιούνται και στο μοντέλο του πολυαιθυλενίου.<sup>1</sup>

$$E_{\text{attractive,theoretical}}(R) = -2361.3 \text{ kcal/mol}$$

*Υπολογιζόμενη τιμή της ελκτικής ενέργειας του κρυστάλλου FCC*

Η τιμή της ελκτικής ενέργειας του κρυστάλλου FCC προκύπτει από την υπολογιστική υλοποίηση των αθροισμάτων κατά Ewald σε έναν κρύσταλλο FCC, με περιοδικές οριακές συνθήκες και στις τρεις διαστάσεις.

Συγκεκριμένα, ενσωματώνεται στον κώδικα η εξίσωση (2.13). Το πρώτο μέρος της εξίσωσης (2.13) αποτελεί άθροιση στον ευθύ χώρο. Υπολογίζονται οι αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας μεταξύ των γειτονικών ατόμων στο πρωτεύον κουτί της προσομοίωσης καθώς επίσης και στους πρώτους εκατέρωθεν γείτονές του στις τρεις διευθύνσεις. Δεν προστίθενται και άλλα κουτιά προσομοίωσης πέραν των πρώτων γειτονικών κουτιών καθώς η τιμή της ενέργειας σε μεγαλύτερες αποστάσεις φθίνει ραγδαία και τείνει ασυμπτωτικά στο μηδέν. Ας τονιστεί ότι στην περίπτωση του κρυστάλλου FCC δεν παρουσιάζεται κανένας περιορισμός και το σύστημα χαρακτηρίζεται ως ομοιογενές και ισότροπο σε όλες τις διαστάσεις.

Παράλληλα, το δεύτερο μέρος της εξίσωσης (2.13) αποτελεί άθροιση στον αντίστροφο χώρο πάνω σε έναν αριθμό κυματανυσμάτων. Μεταβάλλοντας το πλήθος των κυματανυσμάτων διαφοροποιείται και η τελική ελκτική ενέργεια. Βέβαια, η τιμή της ελκτικής ενέργειας καθορίζεται από το πλήθος των κυματανυσμάτων και από την παράμετρο  $\eta$ . Έτσι για ένα συγκεκριμένο εύρος τιμών ακρίβειας  $\eta$  και αριθμό κυματανυσμάτων η τιμή της ελκτικής ενέργειας τείνει να σταθεροποιηθεί.

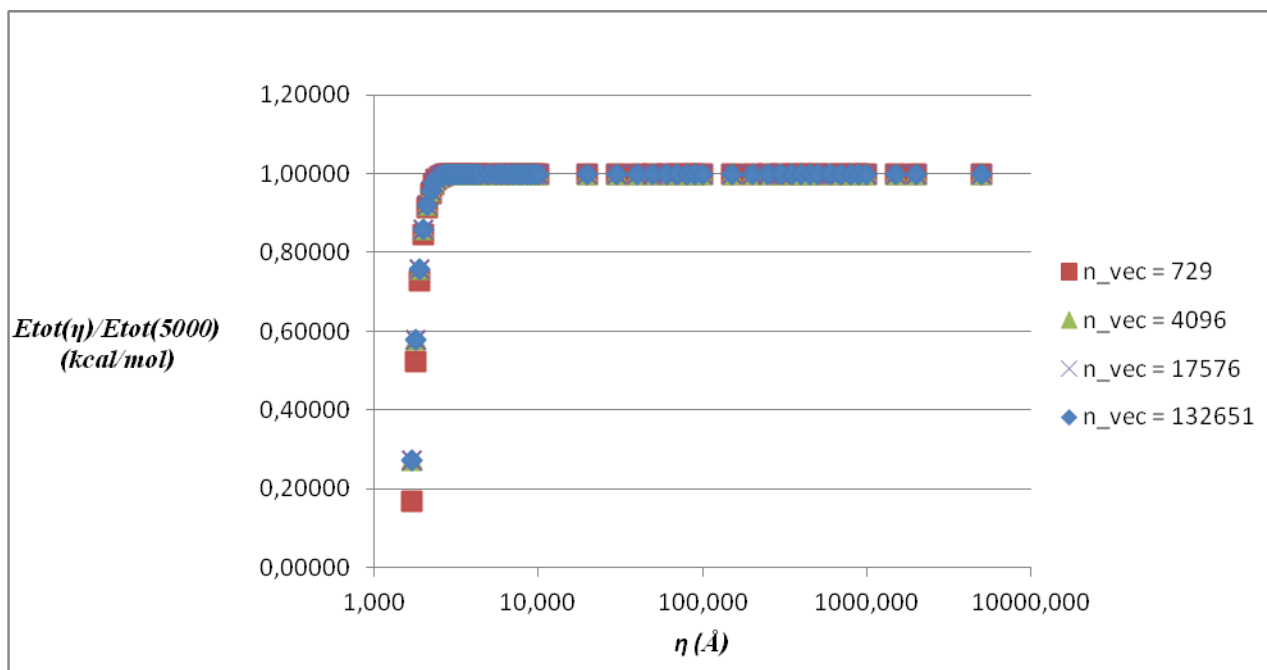
Καταλήγοντας, τα δύο τελευταία αθροίσματα υπό συγκεκριμένο  $\eta$  αλλά και πλήθος κυματανυσμάτων παραμένουν σταθερά. Οπότε με αυτή τη διαδικασία υπολογίζεται με τον κώδικα άθροισης κατά Ewald η ελκτική ενέργεια του συστήματος.

$$E_{\text{attractive,calculated}}(\eta = 3.23) = -2361.0301 \text{ kcal/mol}$$

όπου  $\eta = 3.23$  Å και το συνολικό πλήθος των κυματανυσμάτων είναι 512. Για μία καλύτερη προσέγγιση της πειραματικής τιμής της ελκτικής ενέργειας πραγματοποιήθηκε ένα πλήθος υπολογιστικών πειραμάτων. Τα αποτελέσματα αυτών των υπολογιστικών πειραμάτων αποτυπώνονται ως συνάρτηση της παραμέτρου ακρίβειας των υπολογισμών στο Σχήμα 15.

Όπως είναι φανερό από το Σχήμα 15, από ένα σημείο και μετά η τιμή της ελκτικής ενέργειας σταθεροποιείται. Μία ικανοποιητική προσέγγιση σχετικά με τη βέλτιστη τιμή της παραμέτρου  $\eta$  και του πλήθους των κυματανυσμάτων δίνεται εμπειρικά από τους Karasawa και Goddard.<sup>37</sup>

$$\eta_{\text{opt}}^2 = \frac{|R_{L,\min}|}{\frac{1}{2}h_{\min}} \quad (3.4)$$



Σχήμα 15: Ενέργεια κρυσταλλικού συστήματος fcc υπολογιζόμενου με τη μέθοδο Ewald ως συνάρτηση της παραμέτρου  $\eta$  και του αριθμού των ανυσμάτων  $n_{vec}$ , που λαμβάνονται υπ' όψη στο άθροισμα του αντίστροφου χώρου. Στο διάγραμμα ως  $n_{vec}$  ορίζεται το πλήθος των ανυσμάτων  $n_{vec}$ .

Από αυτή τη σχέση εξάγεται ότι όσο πιο μικρή είναι η τιμή της παραμέτρου  $\eta$ , τόσο βραδύτερα συγκλίνει το άθροισμα στον αντίστροφο χώρο. Επίσης, αυτή η εξίσωση αποτελεί μία εμπειρική σχέση για την εκτίμηση της παραμέτρου  $\eta$ , δεδομένου του πλήθους των διανυσμάτων, οπότε η τιμή της παραμέτρου  $\eta$  που προκύπτει από αυτή δεν είναι πάντα η βέλτιστη δυνατή. Από τα υπολογιστικά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν και τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 15, παρατηρείται ότι η καλύτερη συμφωνία της υπολογιζόμενης ελκτικής ενέργειας με τη θεωρητική τιμή επιτυγχάνεται σε τιμές της παραμέτρου  $\eta$  γύρω από την τιμή που υπολογίζεται βάσει της εξίσωσης (3.4). Όταν η εξίσωση (3.4) δεν ικανοποιείται, δηλαδή όταν για την ακρίβεια που απαιτείται χρησιμοποιούνται λιγότερα διανύσματα, μπορεί να προκύψει και θετική τιμή για την ελκτική ενέργεια (εξαιτίας αριθμητικής αστάθειας των εκθετικών όρων), κάτι το οποίο δεν είναι επιθυμητό. Συγκεκριμένα για τιμές της ακρίβειας  $\eta < 1,7$  η τιμή της ελκτικής ενέργειας είναι θετική.

*Υπολογιζόμενη τιμή της ελκτικής ενέργειας του περιορισμένου κατά τη μία διάσταση (κατά τον άξονα των z) κρυστάλλου FCC*

Κατόπιν, υπολογίζονται οι αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας ενός κρυστάλλου FCC, μη περιοδικού (περιορισμένου) κατά τη μία χωρική διάσταση, χρησιμοποιώντας την άθροιση κατά Ewald.

Οι αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας υπολογίζονται σύμφωνα με την εξίσωση (2.13). Η μόνη διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι κατά τον υπολογισμό του πρώτου

αθροίσματος για την άθροιση στον ευθύ χώρο υπολογίζονται οι αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας μεταξύ των γειτονικών ατόμων στο πρωτεύον κουτί της προσομοίωσης καθώς επίσης και στα δύο γειτονικά κουτιά εκατέρωθεν του πρωτεύοντος κουτιού αλλά μόνο για τις δύο διαστάσεις (άξονες  $x$  και  $y$ ). Κατά την τρίτη διάσταση (άξονας των  $z$ ), όπου ο κρύσταλλος είναι μη περιοδικός, δεν λαμβάνονται υπόψη οι αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας παρά μόνον όσες περιλαμβάνονται στο πρωτεύον κουτί της προσομοίωσης.

Παράλληλα, στο δεύτερο άθροισμα της εξίσωσης (2.13) οι αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας κατά τη διάσταση  $z$  η οποία δεν είναι περιοδική, δεν πρέπει να ληφθούν υπόψη. Οπότε για να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα της άθροισης των αλληλεπιδράσεων κατά τον άξονα των  $z$  (άξονας που θεωρείται ως περιορισμένος) η απόσταση κατά τη  $z$  διάσταση του κουτιού της προσομοίωσης πολλαπλασιάζεται με έναν παράγοντα, π.χ. 3. Επίσης και ο όγκος του συστήματος πολλαπλασιάζεται με έναν παράγοντα, π.χ. 3. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο κώδικας να αθροίζει αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας σε μία περιοχή όπου δεν υπάρχουν άτομα, άρα ούτε και αλληλεπιδράσεις μεταξύ αυτών, απομακρύνοντας πολύ τις περιοδικές εικόνες του συστήματος ως προς άλληλες.

Καταλήγοντας, τα δύο τελευταία αθροίσματα υπό συγκεκριμένο  $\eta$  αλλά και πλήθος κυματανυσμάτων παραμένουν σταθερά. Οπότε με αυτή τη διαδικασία υπολογίζεται με τον κώδικα Monte Carlo η ελκτική ενέργεια του συστήματος.

$$E_{\text{attractive,calculated}}(\eta = 8.21) = -2214.4377 \text{ kcal/mol}$$

όπου  $\eta = 8.21 \text{ \AA}$  και το συνολικό πλήθος των κυματανυσμάτων είναι 17576. Η τιμή της ελκτικής ενέργειας που προκύπτει από τον κώδικα Monte Carlo γίνεται ασυμπτωτική για  $\eta > 30.0 \text{ \AA}$ .

Για το ίδιο πλήθος κυματανυσμάτων 17576 και διαφορετική ακρίβεια  $\eta = 30.0 \text{ \AA}$  η τιμή της ελκτικής ενέργειας ισούται με:

$$E_{\text{attractive,calculated}}(\eta = 30) = -2229.28 \text{ kcal/mol}$$

Καταλήγοντας, αυτή η τιμή προσεγγίζει ικανοποιητικά τα αποτελέσματα που προκύπτουν από το πακέτο μοριακής δυναμικής LAMMPS, καθώς ισούται (σφάλμα μικρότερο από 1%) με την ασυμπτωτική τιμή της ελκτικής ενέργειας που προκύπτει από αυτό το πακέτο αν προσομοιωθεί η ίδια περιορισμένη αρχική απεικόνιση ενός κρυστάλλου FCC.

### 3. Εφαρμογή των αθροισμάτων κατά Ewald για τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων μεγάλης εμβέλειας σε πολυαιθυλένιο περιορισμένο από πλάκες γραφίτη

Με βάση την εξίσωση (3.5) του δυναμικού Lennard-Jones υπολογίζεται η συνολική ενέργεια των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στα ενοποιημένα άτομα (united atoms) των αλυσίδων του συστήματος πολυαιθυλενίου - γραφίτη από τον κώδικα Monte Carlo.

$$\mathcal{V}_{ij}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.5)$$

$$E_{\text{tot}} = -16016,20024 \text{ kcal/mol}$$

Απομονώνοντας από το δυναμικό Lennard-Jones τον όρο τον σχετικό με τις ελκτικές αλληλεπιδράσεις,

$$\mathcal{V}_{ij}^{\text{att}}(r_{ij}) = -4\varepsilon_{ij} \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \quad (3.6)$$

υπολογίζεται από τον κώδικα η συνολική ελκτική ενέργεια των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων του συστήματος.

$$E_{\text{attractive}} = -30214.2993 \text{ kcal/mol}$$

Επιπρόσθετα απομονώνοντας από το δυναμικό Lennard-Jones τον όρο τον σχετικό με τις απωστικές αλληλεπιδράσεις,

$$\mathcal{V}_{ij}^{\text{rep}}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} \quad (3.7)$$

υπολογίζεται από τον κώδικα η συνολική απωστική ενέργεια των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων του συστήματος.

$$E_{\text{repulsive}} = 14198.0991 \text{ kcal/mol}$$

Στον κώδικα ενσωματώνονται τα αθροίσματα κατά Ewald για τον υπολογισμό της συνολικής ελκτικής ενέργειας των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων. Η συνολική απωστική ενέργεια αυτών των αλληλεπιδράσεων υπολογίζεται βάσει της σχέσης (3.7). Δεν χρειάζεται η εφαρμογή των αθροισμάτων κατά Ewald στην περίπτωση των απωστικών αλληλεπιδράσεων, καθώς αυτές συγκλίνουν πάρα πολύ γρήγορα.

Στο σύστημα του πολυμερούς με τις πλάκες γραφίτη, σε αντίθεση με τον κρύσταλλο FCC επιλέγεται η θεώρηση μόνο των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων των ατόμων που βρίσκονται σε διαφορετικές αλυσίδες ή διαφορετικές εικόνες της ίδιας μητρικής αλυσίδας ή αυτών που βρίσκονται στην ίδια εικόνα της ίδιας μητρικής αλυσίδας αλλά απέχουν περισσότερο από τρεις δεσμούς.

Οπότε ενσωματώνεται η εξίσωση (2.29) στον κώδικα Monte Carlo και έτσι προκύπτει η τιμή της ελκτικής ενέργειας των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων του συστήματος.

$$E_{\text{attractive}}(\eta = 30) = -32856.9599 \text{ kcal/mol}$$

για  $\eta = 30 \text{ \AA}$  και πλήθος των κυματανυσμάτων 4096.

Η ελκτική ενέργεια όπως αυτή υπολογίστηκε με τα αθροίσματα κατά Ewald προστίθεται με την απωστική ενέργεια, οπότε προκύπτει η συνολική (καθαρή) ενέργεια του συστήματος.

$$E_{\text{tot}} = -18658.8608 \text{ kcal/mol}$$

Η συνολική ενέργεια των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων του συστήματος υπολογίζεται και από το πακέτο μοριακής δυναμικής LAMMPS, η οποία για ακρίβεια  $\eta = 3.23 \text{ \AA}$  και πλήθος κυματανυσμάτων 225739 ισούται με:

$$E_{\text{tot}}(\eta = 3.23) = -18500 \text{ kcal/mol}$$

Παρατηρείται ότι η απόκλιση ανάμεσα στις δύο τιμές των ενεργειών από το πακέτο μοριακής δυναμικής LAMMPS και από τον κώδικα Monte Carlo είναι μόλις 1%.

Καταλήγοντας, υπολογίζεται η διαφορά ενέργειας μεταξύ δύο απεικονίσεων, χρησιμοποιώντας τόσο τον κώδικα Monte Carlo, όσο και το πακέτο μοριακής δυναμικής LAMMPS.<sup>44</sup> Από τον κώδικα Monte Carlo προκύπτει καθαρή ενέργεια για τις δύο απεικονίσεις:

$E_{\text{tot},1}^{\text{MC}}(\eta = 30) = -18658.86 \text{ kcal/mol}$  και  $E_{\text{tot},2}^{\text{MC}}(\eta = 30) = -18584.39 \text{ kcal/mol}$  αντίστοιχα, άρα η διαφορά στην ενέργεια είναι  $E_{\text{diff}} = -74 \text{ kcal/mol}$ .

Από το πακέτο μοριακής δυναμικής LAMMPS για ακρίβεια  $\eta = 3.5 \text{ \AA}$  για τις ίδιες δύο απεικονίσεις προκύπτει:

$E_{\text{tot},1}^{\text{LAMMPS}} = -18956 \text{ kcal/mol}$  και  $E_{\text{tot},2}^{\text{LAMMPS}} = -18883 \text{ kcal/mol}$  αντίστοιχα, άρα η διαφορά στην ενέργεια είναι  $E_{\text{diff}} = -73 \text{ kcal/mol}$ . Οπότε παρατηρείται για ακόμη μία φορά ότι τα αποτελέσματα που προκύπτουν είτε από τον κώδικα Monte Carlo είτε από το πακέτο μοριακής δυναμικής LAMMPS συμφωνούν μεταξύ τους.

#### *Εναλλακτικός τρόπος για τον υπολογισμό της ελκτικής ενέργειας του συστήματος*

Ένας εναλλακτικός τρόπος για τον υπολογισμό της ελκτικής ενέργειας του συστήματος επικεντρώνεται σε έναν διαφορετικό τρόπο με τον οποίο υπολογίζεται το πεπερασμένο εύρος των ελκτικών μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ατόμων που ανήκουν στην ίδια αλυσίδα αλλά απέχουν έως και τρεις δεσμούς. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές πρέπει να αφαιρεθούν από την εξίσωση (2.26), προκειμένου να αντισταθμιστεί ο αποκλεισμός των ατόμων του πρωτεύοντος κουτιού της προσομοίωσης και υπολογίζονται βάσει του όρου του σχετικού με τις ελκτικές αλληλεπιδράσεις του δυναμικού Lennard-Jones, (εξίσωση (3.6)).

Οπότε προκύπτει η εξίσωση των αθροισμάτων κατά Ewald για το πολυμερές:

$$\begin{aligned}
 E_6 = & \frac{1}{\eta^6} \sum_L \left[ \sum_{j>i} B_{ij} \alpha^{-2} e^{-\alpha^2} \left( \alpha^{-4} + \alpha^{-2} + \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{2} \alpha_L^{-2} e^{-\alpha_L^2} \left( \alpha_L^{-4} + \alpha_L^{-2} + \frac{1}{2} \right) \sum_i B_{ii} \right] \\
 & - \sum_{(i,j)} 4 \varepsilon_{ij} \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \\
 & + \frac{\pi^{3/2}}{24\Omega} \sum_{\mathbf{h}} h^3 \left[ \pi^{1/2} \text{erfc}(b) + \left( \frac{1}{2b^3} - \frac{1}{b} \right) e^{-b^2} \right] \times S_6(\mathbf{h}) S_6(-\mathbf{h}) \\
 & + \frac{\pi^{3/2}}{6\Omega\eta^3} \sum_{ij} B_{ij} - \frac{1}{12\eta^6} \sum_i B_{ii}
 \end{aligned} \tag{3.8}$$

Η ελκτική ενέργεια του συστήματος βάσει της εξίσωσης (3.8) προκύπτει ίση με:

$$E_{\text{attractive}} = -32856.947 \text{ kcal/mol}$$

Η ελκτική ενέργεια προστίθεται με την απωστική, οπότε προκύπτει η συνολική (καθαρή) ενέργεια του συστήματος.

$$E_{\text{tot}} = -18658.848 \text{ kcal/mol}$$

Η συνολική ενέργεια των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων του συστήματος που υπολογίζεται με αυτόν τον εναλλακτικό τρόπο, συγκρινόμενη με την ενέργεια όπως αυτή προκύπτει από το πακέτο μοριακής δυναμικής LAMMPS παρουσιάζει απόκλιση μόλις 1%. Όμως, όπως ήδη αναφέρθηκε, στο κώδικα χρησιμοποιείται η μέθοδος υπολογισμού της ενέργειας που παρουσιάστηκε παραπάνω από την οποία προκύπτει η συνολική ενέργεια των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων ίση με:

$$E_{\text{tot}} = -18658.8608 \text{ kcal/mol.}$$

#### 4. Τα συστήματα που προσομοιώθηκαν

Οι προσομοιώσεις Monte Carlo του κώδικα απαιτούν τη δημιουργία μίας σειράς αρχικών απεικονίσεων γραφίτη – πολυαιθυλενίου. Αυτές οι απεικονίσεις αποτελούν και τα διάφορα συστήματα που προσομοιώθηκαν. Οι αρχικές απεικονίσεις πρέπει να περιλαμβάνονται σε ένα ορθορομβικό χωρίο προσομοίωσης, το οποίο χαρακτηρίζεται από περιοδικές οριακές συνθήκες κατά τις διευθύνσεις  $x$  και  $y$ . Οι  $x$  και  $y$  διαστάσεις του κουτιού της προσομοίωσης επιλέγονται με τέτοιο τρόπο ώστε να είναι μεγαλύτερες από το διπλάσιο του εύρους των αλληλεπιδράσεων των ζευγών του πολυμερούς και να είναι επίσης σημαντικά μεγαλύτερες από τη μέση γυροσκοπική ακτίνα  $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$  των αλυσίδων. Επίσης, οι διαστάσεις κατά μήκος των  $x$  και  $y$  διευθύνσεων πρέπει να είναι ανάλογες με τις διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας του γραφίτη,  $(2.46 \times 2.13) \text{ \AA}$ , ώστε η επιφάνεια του γραφίτη να αντιστοιχεί σε ακέραιο αριθμό εξαγωνικών κυψελίδων.

Επιπρόσθετα, το πλάτος του διακένου μεταξύ των πλακών του γραφίτη πρέπει να είναι αρκετά μεγάλο ώστε να καταστεί η μεσαία περιοχή του φιλμ παρόμοια προς την κύρια μάζα (bulk) του ομοπολυμερικού τήγματος πολυαιθυλενίου, αλλά ταυτόχρονα και αρκετά μικρό ώστε να διατηρηθούν οι προσομοιώσεις εφικτές σε εύλογο υπολογιστικό χρόνο. Σύμφωνα με τους Mansfield και Theodorou,<sup>16</sup> το πλάτος του διακένου πρέπει να είναι τουλάχιστον τέσσερις φορές η γυροσκοπική ακτίνα  $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$  στη  $z$  διεύθυνση. Οι άνω και κάτω επιφάνειες του κουτιού (κατά μήκος της  $z$  διεύθυνσης) εκτίθενται σε φάσεις γραφίτη, οι οποίες εκτείνονται στο άπειρο εκατέρωθεν του πολυμερούς. Προκειμένου να εκτιμηθεί η  $z$  διάσταση των κουτιών, υποτίθεται ότι υπάρχει ένα στρώμα εξάντλησης πάχους  $2 \text{ \AA}$  και στις δύο πλευρές του κουτιού κατά μήκος της  $z$  διεύθυνσης. Επιπλέον απαιτείται η πυκνότητα στο μέσον του υμενίου να είναι ίση με την πυκνότητα του κύριου όγκου του πολυαιθυλενίου  $\rho = 0.766 \text{ g/cm}^3$  υπό τις ίδιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας ( $P = 1 \text{ atm}, T = 450 \text{ K}$ ).<sup>58</sup> Τα συστήματα μελετώνται στο κανονικό ( $NVT$ ) στατιστικό σύνολο. Η θερμοκρασία σε όλα τα συστήματα

διατηρείται σταθερή και ίση με 450 K, μία θερμοκρασία αρκετά μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία τήξεως του πολυαιθυλενίου, 388 K.

Το πάχος του διακένου εκτιμάται σύμφωνα με τη θεωρητική αδιατάρακτη γυροσκοπική ακτίνα κάθε συστήματος. Γνωρίζοντας τον αριθμό των τμημάτων ανά αλυσίδα, υπολογίζεται η θεωρητική γυροσκοπική ακτίνα κάθε συστήματος σύμφωνα με τον τύπο του Flory για αδιατάρακτες πολυμερικές αλυσίδες που προσεγγίζουν την πραγματικότητα στα τήγματα:

$$R_g = \langle R_g^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{\frac{(N-1) \cdot C_\infty \cdot l^2}{6}} \quad (3.9)$$

όπου  $N$  είναι ο αριθμός σκελετικών δεσμών ανά αλυσίδα,  $C_\infty$  είναι ο χαρακτηριστικός λόγος του πολυμερούς, ο οποίος λαμβάνεται ίσος με 8.55 (η τιμή αυτή επιλέγεται με βάση τη Μεταπτυχιακή εργασία του Α. Μόρφη)<sup>76</sup> και  $l$  είναι το μήκος των δεσμών του πολυμερούς, που ισούται με 1.54 Å. Οπότε, το διάκενο τίθεται πολλαπλάσιο ή υποπολλαπλάσιο της τετραγωνικής ρίζας της μέσης τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας.

Έπειτα, γνωρίζοντας τον αριθμό τμημάτων ανά αλυσίδα, την απόσταση μεταξύ των δύο ημιάπειρων επιπέδων γραφίτη και την πυκνότητα υπολογίζεται ο αριθμός των αλυσίδων  $n$  ανά σύστημα:

$$n = \left[ \frac{\rho \Omega N_A}{M_{r,UA} N} \right] \quad (3.10)$$

όπου  $\rho$  είναι η πυκνότητα του συστήματος,  $\Omega$  ο όγκος του,  $N_A$  ο αριθμός Avogadro,  $N$  είναι ο αριθμός ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα και  $M_{r,UA}$  το μοριακό βάρος ενός ενοποιημένου ατόμου της αλυσίδας, το οποίο ισούται με 14 g/mol. Κάθε τμήμα (unit) είναι ένα μεθυλένιο, ενώ θεωρείται αμελητέα η επίδραση των μεθυλίων στα άκρα των αλυσίδων.

Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά (διαστάσεις του πρωτεύοντος κουτιού της προσομοίωσης και αριθμός των αλυσίδων  $n$ ) των αρχικών απεικονίσεων που έχουν κατασκευαστεί με ελαχιστοποίηση της δυναμικής ενέργειας και κατά συνέπεια των συστημάτων που προσομοιώνονται.<sup>48</sup> Ύστερα από ένα μικρό τρέξιμο Monte Carlo, θα πρέπει να ελεγχθεί κατά πόσον η πυκνότητα και η πλευρική πίεση ( $P_{zz}$ ) έχουν επιτύχει τις επιδιωκόμενες τιμές.

Στη συνέχεια στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται τα ποσοστά εγχειρήματος (πιθανότητες ή σχετικές συχνότητες) των κινήσεων Monte Carlo. Ας σημειωθεί ότι, οι απλές κινήσεις Monte Carlo (περιστροφή άκρου αλυσίδας, περιστροφή εσωτερικού ατόμου αλυσίδας και ερπυσμός) έχουν χαμηλά ποσοστά εγχειρήματος κινήσεων, καθώς χρησιμοποιούνται ως «λίπανση» του συστήματος, ώστε οι σύνθετες κινήσεις να είναι αποτελεσματικότερες.

Οι προσομοιώσεις των συστημάτων εκτελούνται σε CPU Intel® Xeon® E5620 (2.4GHz, 4 cores, 12 MB) και η μεταγλώττιση γίνεται στον Intel® Fortran Compiler. Ο υπολογιστικός χρόνος ανά βήμα του υβριδικού Monte Carlo για το μικρότερο σύστημα που προσομοιώθηκε ( $L_x = L_y = h = 4R_g$ ) είναι 1.468 sec. Αναλυτικά, ο απαιτούμενος υπολογιστικός χρόνος για την ολοκλήρωση των προσομοιώσεων καταγράφεται στον Πίνακα 5.



Πίνακας 3: Χαρακτηριστικά αρχικών απεικονίσεων

Οι διαστάσεις του κουτιού της προσομοίωσης, σε μονάδες, $R_g$			Οι διαστάσεις του κουτιού της προσομοίωσης, Å			$n$	$nN$
$x$	$y$	$z$	$x$	$y$	$z$		
4	4	4	71.34	72.42	71.40	114	11400
4	4	5	71.34	72.42	89.25	145	14500
4	4	6	71.34	72.42	107.10	175	17500
5	5	4	88.56	89.46	71.40	175	17500
5	5	5	88.56	89.46	89.25	222	22200
5	5	6	88.56	89.46	107.10	268	26800
6	6	4	108.24	106.50	71.40	254	25400
6	6	5	108.24	106.50	89.25	324	32400
6	6	6	108.24	106.50	107.10	390	39000

Πίνακας 4: Ποσοστά εγχειρήματος κινήσεων

Κινήσεις	Ποσοστά εγχειρήματος κινήσεων
<i>Περιστροφή άκρου αλυσίδας (end rotation)</i>	2 %
<i>Περιστροφή εσωτερικού ατόμου αλυσίδας (flip)</i>	5 %
<i>Ερπυσμός (reptation)</i>	8 %
<i>Διπλή γεφύρωση (double bridging)</i>	10 %
<i>Διπλή ενδομοριακή αναγεφύρωση (intramolecular double rebridging)</i>	10 %
<i>Συντονισμένη περιστροφή (concerted rotation)</i>	65 %

## 5. Υπολογιστική απόδοση των προσομοιώσεων

Ένα μέτρο της εκτίμησης της ταχύτητας εξισορρόπησης μίας προσομοίωσης αποτελεί η ενέργεια του συστήματος και το ποσοστό αποδοχής των κινήσεων Monte Carlo.

### Ποσοστά αποδοχής κινήσεων

Προκειμένου να εξοικονομηθεί υπολογιστικός χρόνος, αρχικά εκτελείται μία σειρά προσομοιώσεων του κώδικα ορθογώνιας γεωμετρίας, χωρίς τα αθροίσματα κατά Ewald. Ύστερα από έναν ικανό αριθμό βημάτων αυτών των προσομοιώσεων, οι απεικονίσεις των συστημάτων τροφοδοτούνται στον κώδικα προσομοίωσης που περιέχει και τα αθροίσματα κατά Ewald. Στον Πίνακα 5 παρουσιάζεται το πλήθος των βημάτων των πραγματοποιηθεισών προσομοιώσεων.

Πίνακας 5: Πλήθος βημάτων των πραγματοποιηθεισών προσομοιώσεων

<i>Κώδικας προσομοίωσης Monte Carlo, ορθογώνιας γεωμετρίας δίχως τα αθροίσματα κατά Ewald</i>						
			Πλήθος βημάτων (iter)	Υπολογιστικός χρόνος ανά βήμα του κώδικα MC, ορθογώνιας γεωμετρίας, δίχως τα αθροίσματα κατά Ewald (sec)		
<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>				
4	4	4	2 534 500 000			44.7•10 <sup>-5</sup>
4	4	5	2 493 000 000			45.1•10 <sup>-5</sup>
4	4	6	2 493 500 000			45.5•10 <sup>-5</sup>
5	5	4	2 590 500 000			43.7•10 <sup>-5</sup>
5	5	5	2 562 000 000			45.3•10 <sup>-5</sup>
5	5	6	2 540 000 000			45.2•10 <sup>-5</sup>
6	6	4	2 625 000 000			44.5•10 <sup>-5</sup>
6	6	5	2 579 000 000			45.1•10 <sup>-5</sup>
6	6	6	1 119 000 000			49.4•10 <sup>-5</sup>
<i>Κώδικας προσομοίωσης Monte Carlo, ορθογώνιας γεωμετρίας με τα αθροίσματα κατά Ewald</i>						
			Πλήθος βημάτων υβριδικού Monte Carlo (iter)	Πλήθος βημάτων εσωτερικού Monte Carlo	Πλήθος βημάτων (iter)	Υπολογιστικός χρόνος ανά βήμα του υβριδικού Monte Carlo (sec)
<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>				
4	4	4	1 151 457	50	57 572 850	1.468
4	4	5	906 870	50	45 343 500	1.706
4	4	6	719 625	50	35 981 250	2.233
5	5	4	760 437	50	38 021 850	2.287
5	5	5	564 585	50	28 229 250	2.912
5	5	6	449 502	50	22 475 100	3.750
6	6	4	485 925	50	24 296 250	3.162
6	6	5	354 825	50	17 741 250	4.809
6	6	6	267 843	50	13 392 150	6.128

Αντίστοιχα στον Πίνακα 6 καταγράφονται τα ποσοστά αποδοχής των κινήσεων Monte Carlo στην ισορροπία. Αν και μεγάλα ποσοστά αποδοχής των κινήσεων Monte Carlo είναι επιθυμητά, αυτά δεν είναι αρκετά από μόνα τους, προκειμένου να εκτιμηθεί η ταχύτητα εξισορρόπησης ενός μοριακού συστήματος, καθώς συμπεριλαμβάνουν και πιθανές παλινδρομήσεις σε προηγούμενες απεικονίσεις οι οποίες δεν συμβάλλουν καθόλου στην πορεία προς την ισορροπία.

Πίνακας 6: Ποσοστά αποδοχής κινήσεων

Σύστημα <i>x y z</i>	4 4 4	4 4 5	4 4 6	5 5 4	5 5 5	5 5 6	6 6 4	6 6 5	6 6 6
Ποσοστά αποδοχής κινήσεων στον κώδικα προσομοίωσης Monte Carlo ορθογώνιας γεωμετρίας δίχως τα αθροίσματα κατά Ewald									
<i>End Rotation (%)</i>	18	18	18	18	18	18	18	18	18
<i>Flip (%)</i>	78	78	78	78	78	78	78	78	78
<i>Reptation (%)</i>	8	8	8	8	8	8	8	8	8
<i>Double Bridging (%)</i>	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
<i>Intramolecular Double Rebridging (%)</i>	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
<i>Concerted Rotation (%)</i>	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Ποσοστά αποδοχής κινήσεων στον κώδικα προσομοίωσης Monte Carlo ορθογώνιας γεωμετρίας με τα αθροίσματα κατά Ewald									
<i>End Rotation (%)</i>	14	14	14	15	14	15	15	15	15
<i>Flip (%)</i>	80	80	80	80	79	79	79	79	79
<i>Reptation (%)</i>	6	5	6	6	5	6	6	6	6
<i>Double Bridging (%)</i>	$3 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	0	0	$7 \cdot 10^{-5}$
<i>Intramolecular Double Rebridging (%)</i>	$2 \cdot 10^{-5}$	0	0	0	0	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	0	0
<i>Concerted Rotation (%)</i>	5	5	5	5	6	6	6	6	6

Καταλήγοντας, ενδιαφέρον παρουσιάζει και το ποσοστό αποδοχής των κινήσεων του «υβριδικού» Monte Carlo. Ως κίνηση στο «υβριδικό» Monte Carlo θεωρείται το εγχείρημα εναλλαγής της τρέχουσας απεικόνισης του συστήματος με μια η οποία έχει προκύψει από την εσωτερική εξέλιξη Monte Carlo. Όσο μεγαλύτερο είναι αυτό το ποσοστό τόσες περισσότερες νέες απεικονίσεις έχουν γίνει δεκτές οπότε έχει πραγματοποιηθεί ένα ικανό βήμα στο χώρο των απεικονίσεων που οδηγεί το σύστημα ακόμη πιο κοντά στην εξισορρόπηση. Άλλωστε σημαντικό ρόλο διαδραματίζει και ο αριθμός των βημάτων του εσωτερικού Monte Carlo καθώς καθορίζεται από την απαίτηση, η αρχική απεικόνιση  $m$  και η τελική απεικόνιση  $n$  όταν ολοκληρώνεται το εσωτερικό Monte Carlo να μην απέχουν πολύ μεταξύ τους στο χώρο των απεικονίσεων. Στον Πίνακα 7 παρουσιάζονται τα ποσοστά αποδοχής του υβριδικού Monte Carlo για όλα τα συστήματα προσομοίωσης, κατά την έναρξη της προσομοίωσης αλλά και στην ισορροπία.

Πίνακας 7: Ποσοστά αποδοχής της κίνησης εναλλαγής απεικόνισης του «υβριδικού» Monte Carlo

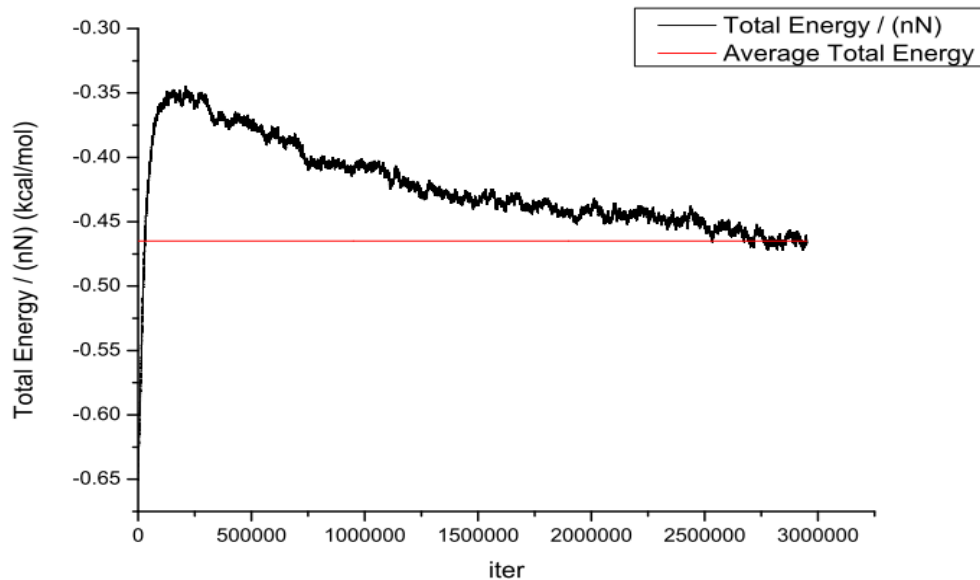
Σύστημα x y z	4 4 4	4 4 5	4 4 6	5 5 4	5 5 5	5 5 6	6 6 4	6 6 5	6 6 6
Ποσοστό αποδοχής υβριδικού Monte Carlo στην έναρξη της προσομοίωσης (%)	62	67	55	66	52	65	58	61	64
Ποσοστό αποδοχής υβριδικού Monte Carlo στην ισορροπία (%)	34.3	33.4	33.2	33.4	32	32.4	31.8	32.5	32.1

Παρατηρείται ότι κατά τη διάρκεια των προσομοιώσεων το ποσοστό αποδοχής του υβριδικού Monte Carlo μειώνεται, πράγμα που μαρτυρεί ότι οι προσομοιώσεις έχουν εξισορροπήσει.

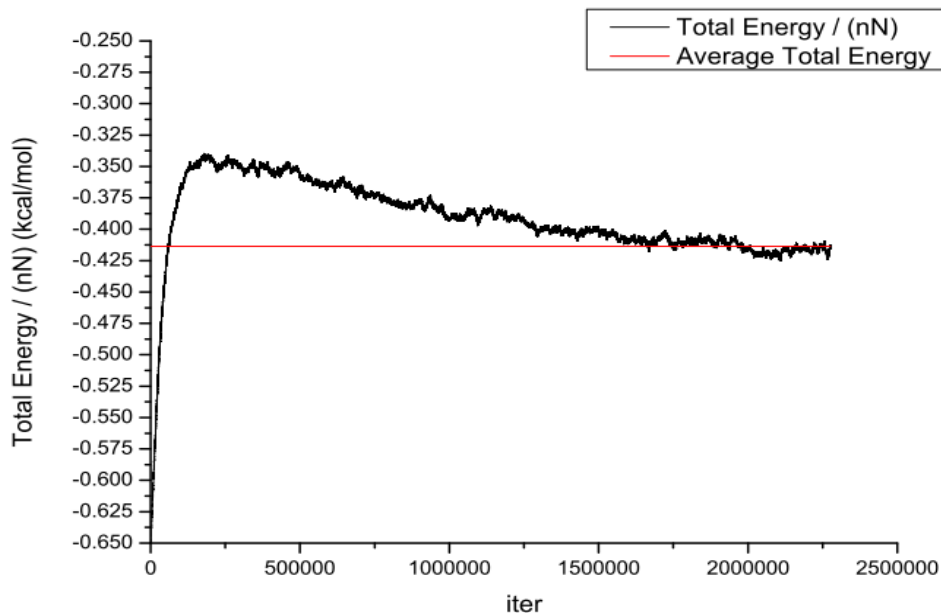
### Ενέργεια

Η ενέργεια του συστήματος αποτελεί έναν παράγοντα για τον έλεγχο της εξισορρόπησης των προσομοιώσεων. Ως κριτήριο ισορροπίας θεωρείται η σύγκλιση των μέσων τιμών των επιμέρους συνιστωσών της ενέργειας σε σταθερή τιμή με απόκλιση <1%. Συνήθως, πρώτα εξισορροπεί η ενέργεια κάμψης των γωνιών και ακολουθεί η ενέργεια στρέψης των δίεδρων γωνιών, με τελευταία τη μη δεσμική ενέργεια του συστήματος. Από τη στιγμή που οι αλυσίδες των συστημάτων έχουν τον ίδιο αριθμό ατόμων και κατά συνέπεια και το ίδιο μήκος, η συνολική ενέργεια (και οι επιμέρους συνιστώσες της) στην ισορροπία είναι με πολύ καλή προσέγγιση ανάλογη του μεγέθους του συστήματος, αφού πρόκειται για μία εκτατική ποσότητα. Στα σχήματα που ακολουθούν παρουσιάζονται οι ανηγμένες συνιστώσες της ενέργειας (μη δεσμική ενέργεια, δυναμικό λόγω της παρουσίας του γραφίτη, δυναμικό κάμψης και δυναμικό στρέψης) αλλά και η ανηγμένη συνολική ενέργεια των συστημάτων που προσομοιώθηκαν. Επειδή, τα συστήματα παρουσιάζουν αντίστοιχη συμπεριφορά για αυτό το λόγο προτιμάται η παρουσίαση μόνον των συστημάτων με  $L_x = L_y = h = 4R_g$  και των συστημάτων με  $L_x = L_y = 4R_g$  και  $h = 5R_g$ . Συμπεραίνεται ότι ακόμη και το σύστημα με  $L_x = L_y = h = 4R_g$  δεν αποτελεί υπέρλεπτο υμένιο, αλλά η συμπεριφορά του μαρτυρεί ότι πρόκειται για πολυμερικό τήγμα που περιορίζεται από τις πλάκες του γραφίτη. Κατά συνέπεια, μπορεί να εξετάζεται αυτό το μικρότερο σύστημα, χωρίς να χρειάζεται να γίνει κάποια προσέγγιση, για την εκτίμηση της συμπεριφοράς των πολυμερικών τηγμάτων τα οποία

περιορίζονται από στερεές επιφάνειες. Με αυτό τον τρόπο εξοικονομείται υπολογιστικός χρόνος. Στο Σχήμα 16 παρουσιάζεται η συνολική ενέργεια ανά άτομο των συστημάτων με  $L_x = L_y = h = 4R_g$ , συναρτήσει των κινήσεων του υβριδικού Monte Carlo που εκτελεί ο κώδικας, ενώ στο Σχήμα 17 παρουσιάζεται η συνολική ενέργεια ανά άτομο του συστήματος με  $L_x = L_y = 4R_g$  και  $h = 5R_g$ .

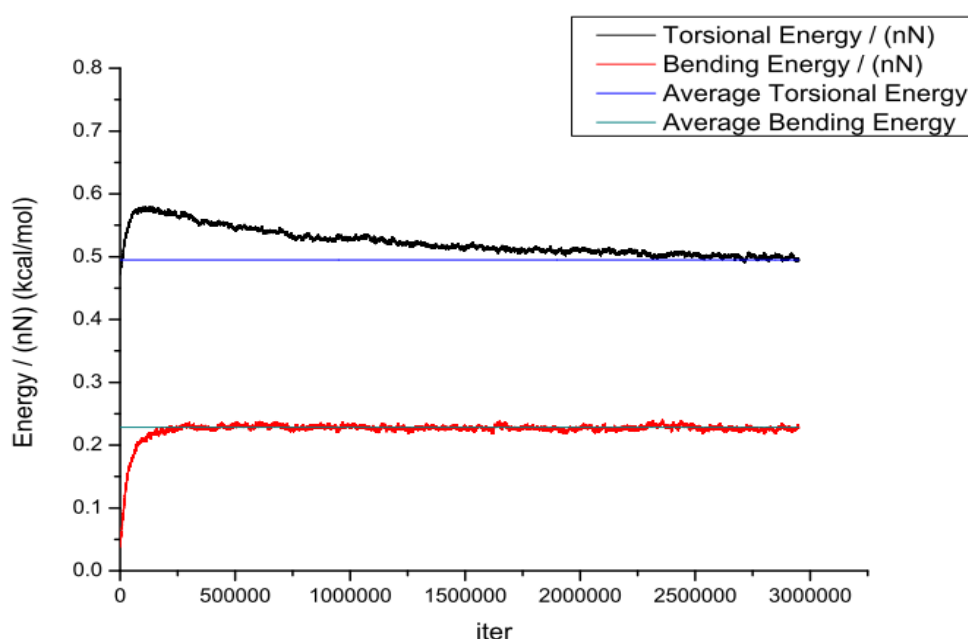


Σχήμα 16: Συνολική ενέργεια ανά άτομο του συστήματος με  $L_x = L_y = h = 4R_g$ , συναρτήσει των βημάτων που εκτελεί ο κώδικας.



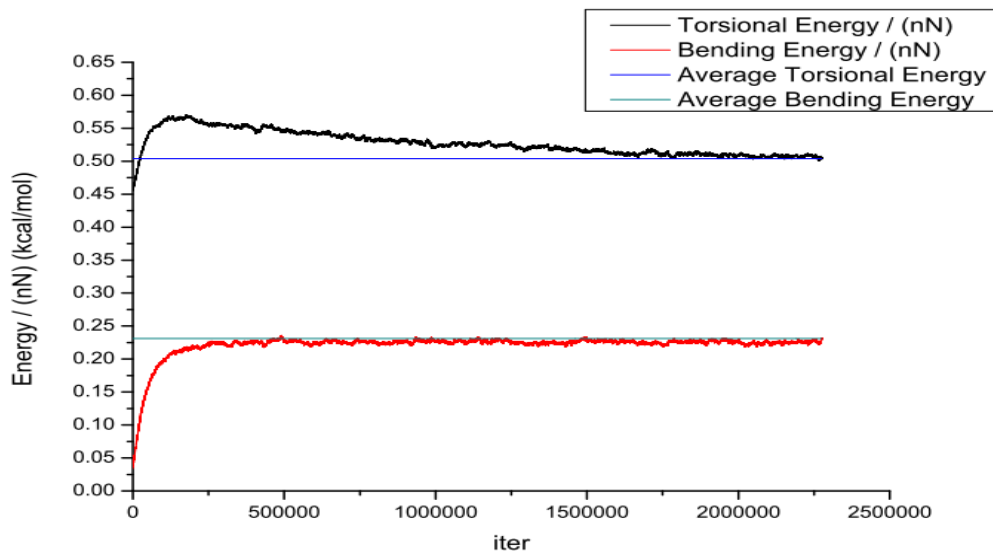
Σχήμα 17: Συνολική ενέργεια ανά άτομο του συστήματος με  $L_x = L_y = 4R_g$  και  $h = 5R_g$  συναρτήσει των βημάτων που εκτελεί ο κώδικας.

Στο Σχήμα 16 και στο Σχήμα 17 παρατηρείται ότι η μέση τιμή της συνολικής ενέργειας των συστημάτων συγκλίνει σε σταθερή τιμή με απόκλιση <1%, κάτι που αποτελεί ένδειξη της εξισορρόπησης αυτών των συστημάτων. Παράλληλα, διαπιστώνεται ότι η συνολική ενέργεια ανά άτομο και για τα δύο συστήματα συγκλίνει στην ίδια τιμή, κάτι που είναι αναμενόμενο από τη στιγμή που στα διαγράμματα παρουσιάζεται η συνολική ενέργεια ανά άτομο, η οποία αποτελεί μία εντατική ποσότητα. Ενδιαφέρον, όμως παρουσιάζουν και οι επιμέρους συνιστώσες της ενέργειας. Στο Σχήμα 18 παρουσιάζεται η δυναμική ενέργεια στρέψης και κάμψης ανά άτομο των συστημάτων με  $L_x = L_y = h = 4R_g$ , ενώ στο Σχήμα 19 παρουσιάζεται η δυναμική ενέργεια στρέψης και κάμψης ανά άτομο του συστήματος με  $L_x = L_y = 4R_g$  και  $h = 5R_g$ . Η δυναμική ενέργεια στρέψης σε συνδυασμό με τη δυναμική ενέργεια κάμψης αποτελούν και τη συνολική δεσμική ενέργεια των συστημάτων.



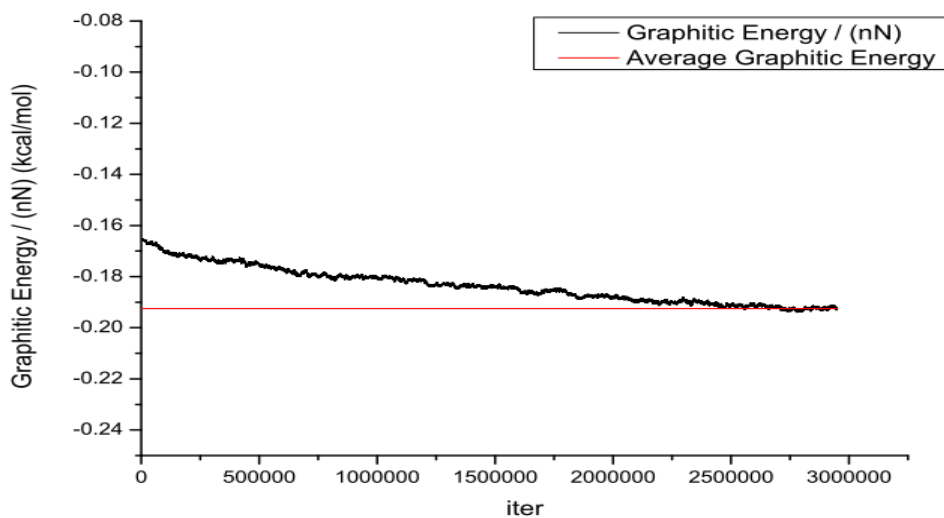
Σχήμα 18: Δυναμική ενέργεια στρέψης και κάμψης ανά άτομο του συστήματος με  $L_x = L_y = h = 4R_g$ , συναρτήσει των βημάτων που εκτελεί ο κώδικας.

Από το Σχήμα 18 διαφαίνεται ότι το δυναμικό κάμψης διατηρείται σταθερό. Άρα ακόμη και για αυτό το μικρό σύστημα, κοντά στα τοιχώματα του γραφίτη, το πολυμερές δεν εμφανίζει κάποια ιδιαίτερη διαμόρφωση (όντας προσροφημένο στις πλάκες του γραφίτη), η οποία θα παραμόρφωνε τις γωνίες δεσμών. Συγκρίνοντας το Σχήμα 18 με το Σχήμα 19 διαπιστώνεται ότι η τιμή της δυναμικής ενέργειας κάμψης ανά άτομο είναι ίδια και για τα δύο συστήματα. Από την άλλη, η δυναμική ενέργεια στρέψης ανά άτομο, κατά αντιστοιχία με τη δυναμική ενέργεια κάμψης ανά άτομο, εμφανίζει παρόμοια συμπεριφορά και για τα δύο συστήματα. Από τη στιγμή που η δυναμική ενέργεια στρέψης έχει την τάση να μειώνεται αυτό συνεπάγεται ότι ευνοείται η διαμόρφωση trans του πολυμερούς.

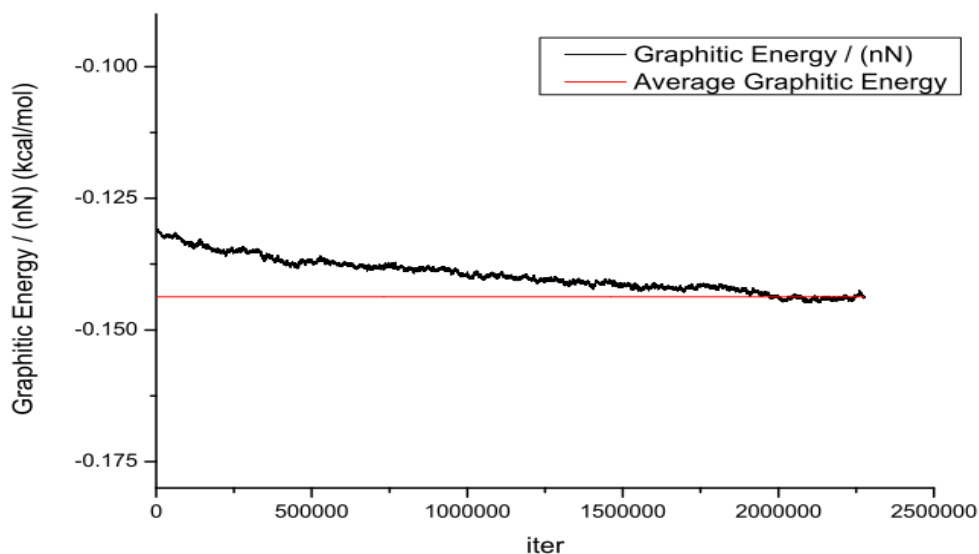


Σχήμα 19: Δυναμική ενέργεια στρέψης και κάμψης ανά άτομο του συστήματος με  $L_x = L_y = 4R_g$  και  $h = 5R_g$ , συναρτήσεως των βημάτων που εκτελεί ο κώδικας.

Όσον αφορά το δυναμικό λόγω της παρουσίας του γραφίτη (Σχήμα 20 και Σχήμα 21), αυτό παρουσιάζει τις μεγαλύτερες αποκλίσεις στις τιμές του, μεταξύ των διάφορων συστημάτων. Εμφανίζεται όμως μία συστηματική αύξηση της τιμής του δυναμικού αυτού με την αύξηση του πάχους του διακένου,  $h$ , καθώς για ευρύτερα διάκενα εκτίθεται ένα μικρότερο κλάσμα των ατόμων του πολυμερούς στο πεδίο του γραφίτη. Βέβαια από τα διαγράμματα διαπιστώνεται ότι, για την ίδια τιμή του  $h$ , το δυναμικό λόγω της παρουσίας του γραφίτη ανά άτομο παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά για όλα τα συστήματα και συγκλίνει στην ίδια τιμή. Ας σημειωθεί ότι οι διακυμάνσεις που παρουσιάζονται στη συνολική ενέργεια μεταξύ των διάφορων συστημάτων οφείλονται κυρίως στις αποκλίσεις που παρουσιάζει το δυναμικό λόγω της παρουσίας του γραφίτη και σε μικρότερο βαθμό από τις υπόλοιπες συνιστώσες της ενέργειας.

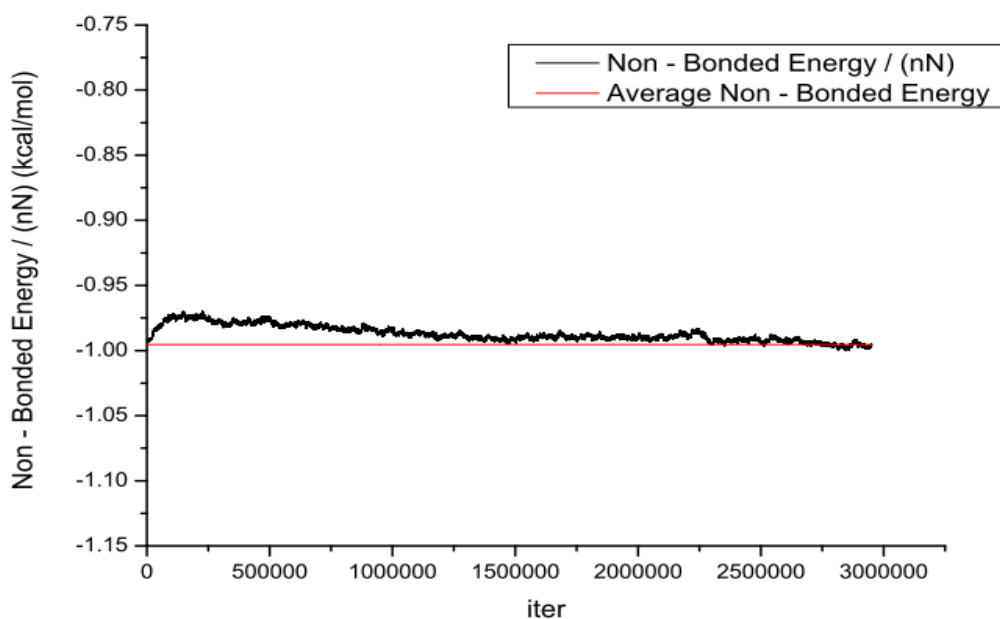


Σχήμα 20: Δυναμικό λόγω της παρουσίας του γραφίτη ανά άτομο του συστήματος με  $L_x = L_y = h = 4R_g$ , συναρτήσεως των βημάτων που εκτελεί ο κώδικας.



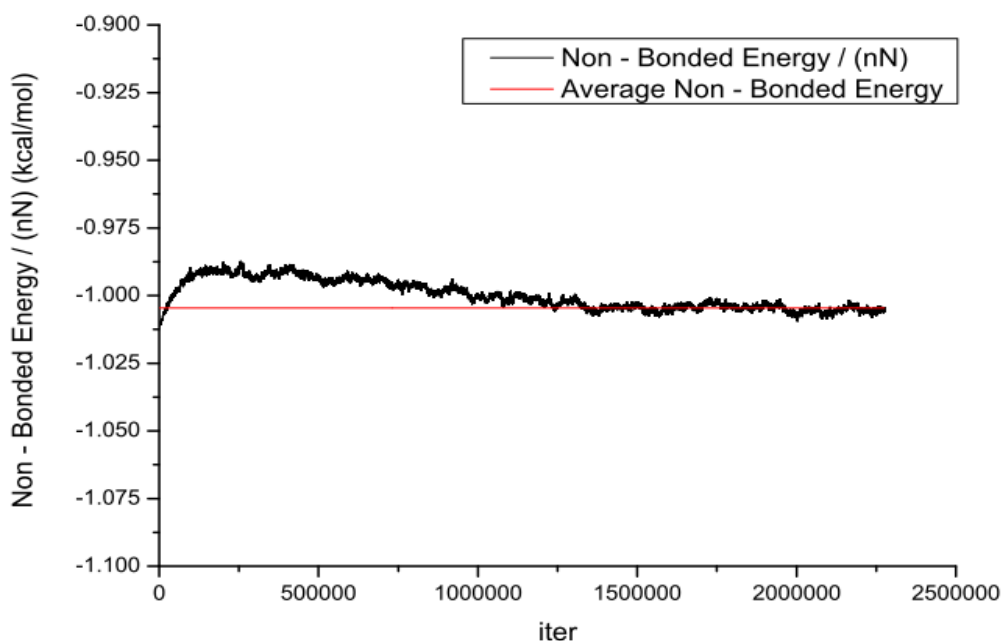
Σχήμα 21: Δυναμικό λόγω της παρουσίας του γραφίτη ανά άτομο του συστήματος με  $L_x = L_y = 4R_g$  και  $h = 5R_g$ , συναρτήσει των βημάτων που εκτελεί ο κώδικας.

Καταλήγοντας, από το Σχήμα 22 και το Σχήμα 23 διαπιστώνεται ότι η μη δεσμική ενέργεια ανά άτομο (δυναμικό Lennard Jones) σταθεροποιείται με τον αριθμό βημάτων της προσομοίωσης. Αύξηση του  $h$  επιφέρει μείωση αυτής της ενέργειας, καθώς οι συνεκτικές αλληλεπιδράσεις μέσα στο πολυμερές ενισχύονται μέσα στο υμένιο του πολυμερούς. Η μείωση, όμως, αυτή είναι μικρή. Ακόμη και το μικρότερο σύστημα ( $L_x = L_y = h = 4R_g$ ) παρουσιάζει όμοια συμπεριφορά με αυτή του ομοπολυμερικού πολυαιθυλενίου.



Σχήμα 22: Μη δεσμική ενέργεια ανά άτομο του συστήματος με  $L_x = L_y = h = 4R_g$ , συναρτήσει των βημάτων που εκτελεί ο κώδικας.





Σχήμα 23: Μη δεσμική ενέργεια ανά άτομο του συστήματος με  $L_x = L_y = 4R_g$  και  $h = 5R_g$ , συναρτήσει των βημάτων που εκτελεί ο κώδικας.

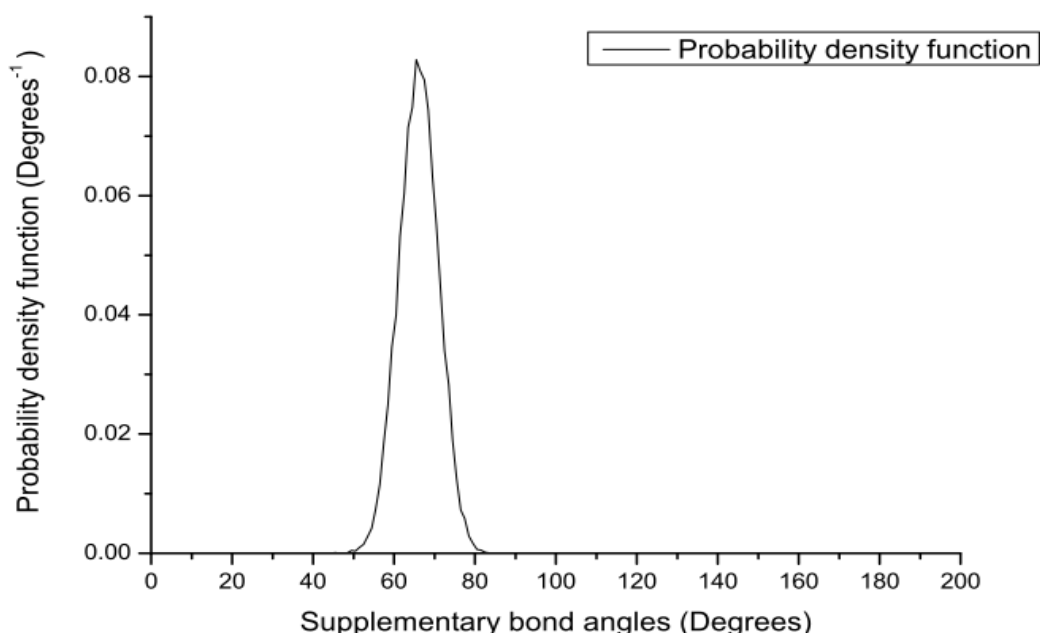
## 6. Τα δομικά χαρακτηριστικά και οι θερμοδυναμικές ιδιότητες του συστήματος

Οι ιδιότητες των πολυμερικών τηγμάτων κοντά σε στερεές επιφάνειες διαφοροποιούνται από τις αντίστοιχες της κύριας μάζας του πολυμερικού τήγματος. Για να μελετηθεί η επίδραση των τοιχωμάτων του γραφίτη στα συστήματα που προσομοιώθηκαν, εξετάζονται οι μεταβολές των δομικών χαρακτηριστικών των ισοδύναμων αλυσίδων, συναρτήσει της απόστασης των δύο πλακών του γραφίτη (διάκενο,  $h$ ). Τα δομικά χαρακτηριστικά που εξετάζονται είναι οι ιδιοτιμές του ταυστή της γυροσκοπικής ακτίνας και ο προσανατολισμός των ιδιοδιανυσμάτων του, ο μέσος όρος του τετραγώνου της απόστασης του διανύσματος απ' άκρο σε άκρο των αλυσίδων, η κατανομή της πυκνότητας του πολυμερούς, ο προσανατολισμός των δεσμών των αλυσίδων, καθώς και η μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα. Επίσης εξετάζονται οι τυπικές κατανομές των γωνιών των δεσμών και των γωνιών στρέψης. Όσον αφορά τις θερμοδυναμικές ιδιότητες εξετάζονται οι τάσεις (stresses) αλλά και η τάση συνάφειας (adhesion tension) του συστήματος γραφίτη – πολυαιθυλενίου. Παρακάτω γίνεται μία εκτενής περιγραφή των δομικών χαρακτηριστικών και καταγράφονται τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων των συστημάτων που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.

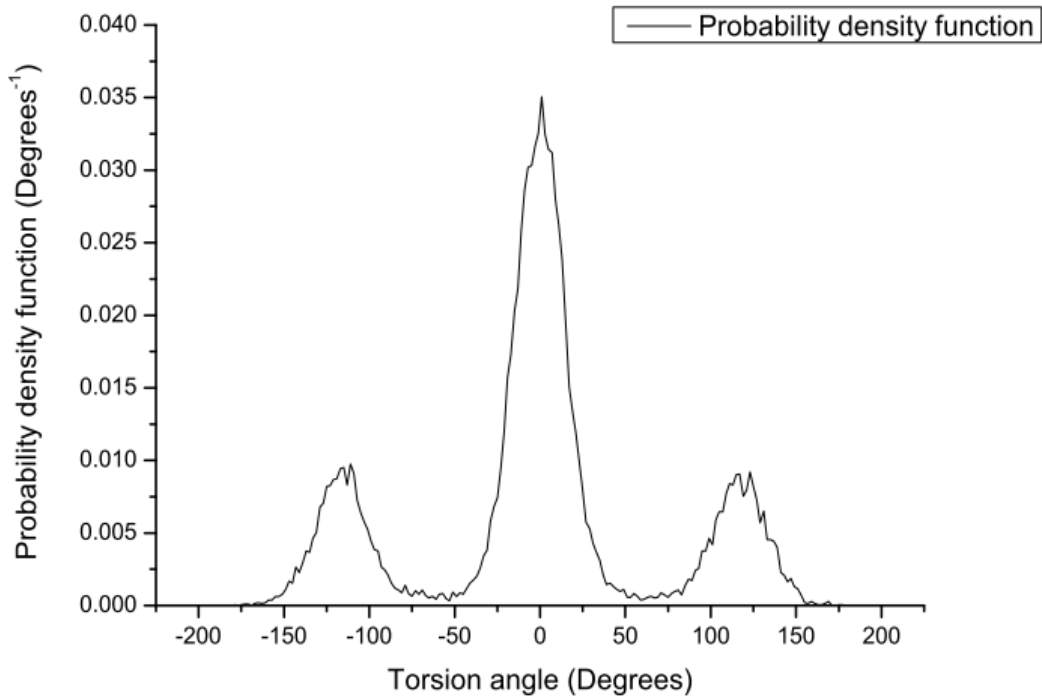
### Τυπικές κατανομές των γωνιών των δεσμών και των γωνιών στρέψης

Οι προσομοιώσεις παράγουν τις τυπικές κατανομές των γωνιών των δεσμών και των γωνιών στρέψης, με βάση το μοντέλο που χρησιμοποιείται στον κώδικα. Για κάθε σύστημα υπολογίζονται οι συναρτήσεις πυκνότητας πιθανότητας των γωνιών των δεσμών και των γωνιών στρέψης, οι οποίες αποτελούν ένα μέτρο της ορθότητας των προσομοιωμένων συστημάτων. Χαρακτηριστικά, αφού για όλα τα συστήματα οι συναρτήσεις πυκνότητας πιθανότητας των γωνιών των δεσμών και των γωνιών στρέψης είναι ίδιες, στο Σχήμα 24 και Σχήμα 25 παρουσιάζονται οι τυπικές κατανομές μόνον για το σύστημα με  $L_x = L_y = h = 5R_g$ .

Διαπιστώνεται ότι η κατανομή των γωνιών των δεσμών παρουσιάζει μέγιστο για  $\theta = 114^\circ$ , όπως άλλωστε αναμενόταν, ενώ η κατανομή των διεδρων γωνιών στρέψης εμφανίζει ένα κεντρικό μέγιστο για  $\phi = 0^\circ$  που αντιστοιχεί στη διαμόρφωση trans και δύο μικρότερα μέγιστα για  $\phi = \pm 120^\circ$  που αντιστοιχούν στη διαμόρφωση gauche. Ας σημειωθεί ότι τα μέγιστα στις κατανομές πιθανότητας αντιστοιχούν σε ελάχιστα των αντίστοιχων δυναμικών του μοριακού μοντέλου. Ο ενεργειακός φραγμός ανάμεσα στη διαμόρφωση trans και gauche δεν είναι ικανός να εμποδίσει την αποτελεσματική δειγματοληψία του χώρου των απεικονίσεων, σε αντίθεση με τις προσομοιώσεις MD όπου απαιτείται μεγάλος υπολογιστικός χρόνος για αλλαγή από τη μια διαμόρφωση στην άλλη. Παράλληλα να τονιστεί ότι η μορφή που εμφανίζουν τα διαγράμματα των τυπικών κατανομών των γωνιών των δεσμών και των γωνιών στρέψης βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα που προκύπτουν από προηγούμενες δουλειές, όπως τη Μεταπτυχιακή Εργασία του Α. Μόρφη<sup>76</sup> αλλά και τη Διπλωματική Εργασία του Ι. Πετσαγκουράκη<sup>74</sup>.



Σχήμα 24: Κατανομή πιθανότητας των γωνιών των δεσμών.

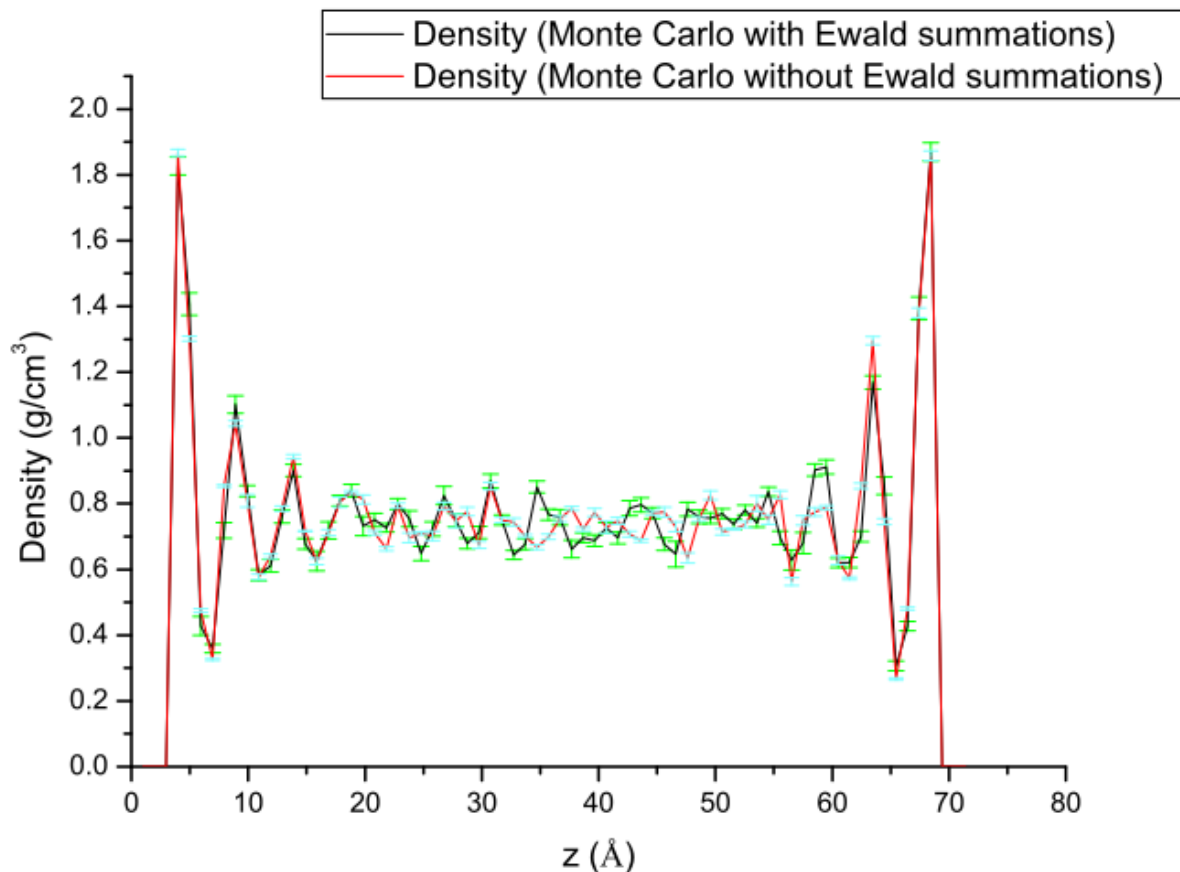


Σχήμα 25: Κατανομή πιθανότητας των γωνιών στρέψης.

#### *Η κατανομή της πυκνότητας του συστήματος*

Βασικό δομικό χαρακτηριστικό των συστημάτων αποτελεί η πυκνότητά τους. Στην προκειμένη περίπτωση, όμως, όπου στόχος είναι η μελέτη της συμπεριφοράς της πυκνότητας τόσο κοντά στις επιφάνειες του γραφίτη, όσο και στο μέσο του διακένου όπου οι αλυσίδες είναι αδιατάρακτες από την παρουσία του γραφίτη, σημαντικές είναι οι διακυμάνσεις της πυκνότητας, με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον να επικεντρώνεται στην τοπική πυκνότητα ως συνάρτηση της θέσης κατά τον άξονα  $z$ , τον κάθετο ως προς τις επιφάνειες του γραφίτη. Αναλυτικότερα, είναι εφικτός ο υπολογισμός των προφίλ τοπικής πυκνότητας συναρτήσει του  $z$  αλλά και η μελέτη της μεταβολής τους, συναρτήσει του πάχους του διακένου  $h$ , δεδομένου του μοριακού βάρους των αλυσίδων. Για να πραγματοποιηθεί αυτός ο υπολογισμός, αρχικά το πρωτεύον κουτί της προσομοίωσης διαιρείται σε ίσου όγκου στρώματα. Στη συνέχεια, σε κάθε στρώμα μετρείται το πλήθος των υπάρχοντων ενοποιημένων ατόμων το οποίο και τελικά διαιρείται με τον όγκο του κάθε φιλμ, ώστε να προκύψει η τοπική πυκνότητα.

Στο Σχήμα 26 παρουσιάζονται το προφίλ της πυκνότητας του συστήματος με  $L_x = L_y = h = 4R_g$ , όπως αυτό προκύπτει από την προσομοίωση στον κώδικα του «υβριδικού» Monte Carlo που περιέχει τα αθροίσματα κατά Ewald αλλά και το προφίλ της πυκνότητας του συστήματος, όπως αυτό προκύπτει από την προσομοίωση στον κώδικα Monte Carlo ορθογώνιας γεωμετρίας δίχως τα αθροίσματα κατά Ewald. Η επιλογή της παρουσίας ενός μόνον συστήματος έγκειται στο γεγονός ότι και τα υπόλοιπα συστήματα που προσομοιώθηκαν εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά.



Σχήμα 26: Κατανομή πυκνότητας συναρτήσει της απόστασης  $z$  για το σύστημα  $L_x = L_y = h = 4R_g$ , όπως αυτή προκύπτει από την προσομοίωση του κώδικα του 'Υβριδικού Monte Carlo' με τα αθροίσματα κατά Ewald και από την προσομοίωση του κώδικα του Monte Carlo ορθογώνιας γεωμετρίας δίχως τα αθροίσματα κατά Ewald.

Διαπιστώνεται για ακόμη μία φορά η εξισορρόπηση των συστημάτων που προσομοιώθηκαν, από τη στιγμή που τα παραγόμενα διαγράμματα είναι πλήρως συμμετρικά ως προς το κέντρο του πρωτεύοντος κουτιού της προσομοίωσης. Επιπλέον, παρατηρείται ότι σε μικρές αποστάσεις από τις στερεές επιφάνειες, η πυκνότητα της πολυμερικής μήτρας διαταράσσεται ισχυρά. Η εισαγωγή των τοιχωμάτων του γραφίτη οδηγεί σε εμφάνιση φαινομένων εξάντλησης (depletion effects) κοντά στις στερεές επιφάνειες. Εξαιτίας του περιορισμού των δυνατών διαμορφώσεων των αλυσίδων, αυτές απομακρύνονται από τις πλάκες του γραφίτη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η πυκνότητα πάρα πολύ κοντά στις επιφάνειες να παίρνει πολύ μικρές τιμές. Κοντά στις επιφάνειες όμως, εμφανίζεται ένα ισχυρό μέγιστο της πυκνότητας. Η απομάκρυνση από την επιφάνεια εξασθενεί την επίδραση της ύπαρξης των πλακών του γραφίτη, η οποία παύει να παρατηρείται μακριά από τις στερεές επιφάνειες. Αρκούντως μακριά από τα τοιχώματα του γραφίτη, η πυκνότητα παραμένει σταθερή και ίση προς την πυκνότητα του ομοπολυμερικού τήγματος πολυαιθυλενίου  $\rho = 0.766 \text{ g/cm}^3$ .

Η ελάττωση της πυκνότητας πολύ κοντά στις στερεές επιφάνειες καθορίζεται από την ισορροπία ανάμεσα σε δύο αντιτιθέμενες τάσεις. Από τη μία πλευρά, ο γραφίτης ασκεί έλξη στα ενοποιημένα άτομα τα οποία βρίσκονται σε μικρή απόσταση από την επιφάνειά του. Από

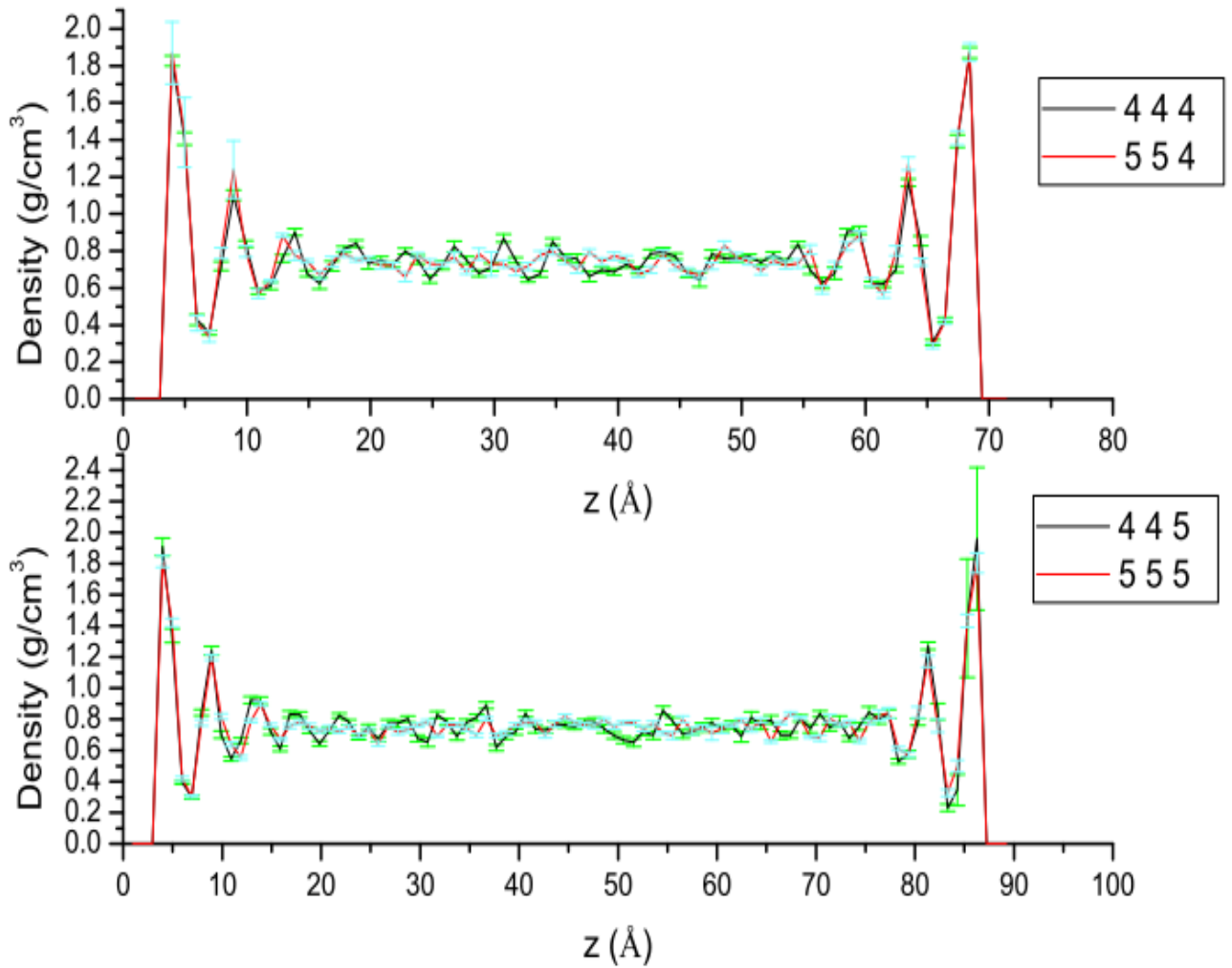
την άλλη πλευρά, η συνοχή του πολυμερούς προσπαθεί να οδηγήσει το πολυμερικό τήγμα σε ομοιόμορφη κατανομή πυκνότητας.

Παράλληλα από το Σχήμα 26 παρατηρείται κοντά στις στερεές επιφάνειες, ο σχηματισμός στρωμάτων του υλικού, τα οποία εμφανίζονται υπό τη μορφή κορυφών στα διαγράμματα πυκνότητας. Αυτό το φαινόμενο γίνεται λίγο πιο έντονο για τα πιο περιορισμένα συστήματα με  $h = 4R_g$ . Δεδομένης της συμμετρίας των συστημάτων το εύρος (πάχος) κάθε μεγίστου ισοδυναμεί με το αντίστοιχό του σε κάθε σύστημα αλλά και με το εύρος του συμμετρικού του μεγίστου στο ίδιο σύστημα. Μετρώντας, τα εύρη των κορυφών, διαπιστώνεται πως αυτά ισούνται περίπου με  $4\text{Å}$ , δηλαδή εκτιμώνται πολύ κοντά στη διάμετρο κρούσης  $\sigma_{ii} = \sigma_{ij} = \sigma = 3.95\text{Å}$  του πολυμερούς

Τα μέγιστα που εμφανίζονται στα διαγράμματα του Σχήματος 26 της πυκνότητας έχουν την τάση να παρουσιάζουν χαμηλότερες κορυφές όταν εφαρμόζονται τα αθροίσματα κατά Ewald. Η προσθήκη των αλληλεπιδράσεων μακράς εμβέλειας αυξάνει τη συνεκτική ενέργεια του πολυμερούς με αποτέλεσμα η πυκνότητα κοντά στις πλάκες του γραφίτη να μειώνεται, λόγω της τάσης του πολυμερούς να οδηγηθεί προς το κέντρο του φιλμ. Κατά συνέπεια επιβεβαιώνεται η ανάγκη για τον υπολογισμό και των αλληλεπιδράσεων μακράς εμβέλειας στη συνολική ενέργεια του πολυμερούς. Άλλωστε αυτές οι αλληλεπιδράσεις δεν είναι ισότροπες και ορθώς λογαριάζονται με αυτό τον τρόπο. Αρκούντως μακριά από τα τοιχώματα του γραφίτη, η ενσωμάτωση των αλληλεπιδράσεων μακράς εμβέλειας οδηγεί σε μικρή αύξηση της τιμής της πυκνότητας στο κέντρο του φιλμ, εξαιτίας της αρχής διατήρησης της μάζας. Με αυτό τον τρόπο διαπιστώνεται πολύ καλή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα καθώς η πυκνότητα παραμένει σταθερή και ίση προς την πυκνότητα του ομοπολυμερικού τήγματος πολυαιθυλενίου  $\rho = 0.766\text{g/cm}^3$ .

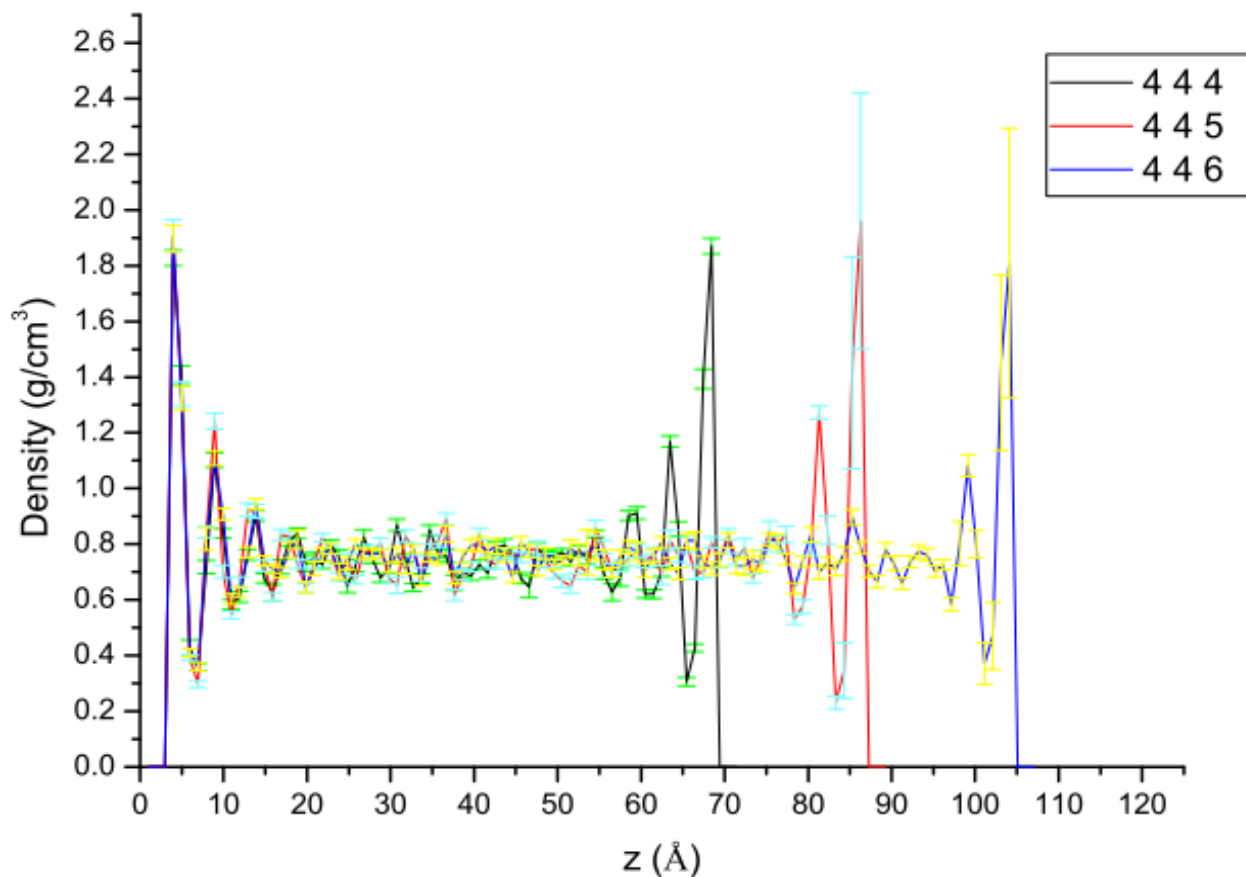
Επιπρόσθετα παρατηρείται ότι τα διαγράμματα παρουσιάζουν καλή συμφωνία με αυτά από προηγούμενες δουλειές, όπως την πρόσφατη εργασία των Batistakis και Lyulin.<sup>77</sup> Σε αυτή την εργασία η κατανομή της πυκνότητας επηρεάζεται από την τιμή του δυναμικού του κατωφλιού αποκοπής αλλά και από το δυναμικό αυτό, όταν η απόσταση του κατωφλιού αποκοπής διατηρείται σταθερή.

Στο Σχήμα 27 παρουσιάζονται τα προφίλ της πυκνότητας για τα συστήματα με πάχος διακένου  $h = 4R_g$  και  $h = 5R_g$  και διαστάσεις  $L_x = L_y = 4R_g$  και  $L_x = L_y = 5R_g$ . Τα συστήματα με πάχος διακένου  $h = 6R_g$  και διαστάσεις  $L_x = L_y = 6R_g$  εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά για αυτό και δεν παρουσιάζονται. Εξετάζεται το πώς μεταβάλλεται η πυκνότητα συναρτήσει του εμβαδού της κάθετης στο διάκενο επιφάνειας. Είναι εμφανές ότι το προφίλ της πυκνότητας είναι ανεξάρτητο του εμβαδού των επιφανειών του γραφίτη, οπότε στη μελέτη μπορεί να χρησιμοποιείται με ασφάλεια το μικρότερο σε διαστάσεις σύστημα (μήκους ακμής ίσου με 4 αδιατάρακτες γυροσκοπικές ακτίνες) χωρίς να υπάρχουν φαινόμενα του συστήματος (finite size effects).



Σχήμα 27: Κατανομή της πυκνότητας συναρτήσει της απόστασης  $z$  για τα συστήματα με πάχος διακένου α)  $h = 4R_g$  και β)  $h = 5R_g$ .

Λόγω της προηγούμενης διαπίστωσης, για τη μελέτη της εξάρτησης της πυκνότητας από το πάχος του διακένου χρησιμοποιείται το σύστημα με τις μικρότερες διαστάσεις. Στο Σχήμα 28 παρουσιάζονται τα προφίλ της πυκνότητας για τα συστήματα με  $L_x = L_y = 4R_g$ . Είναι εμφανές ότι η αύξηση του διακένου δεν επηρεάζει σημαντικά την κατανομή της πυκνότητας, η οποία παρουσιάζει σταθερή συμπεριφορά για όλα τα συστήματα.



Σχήμα 28: Κατανομή της πυκνότητας συναρτήσει της απόστασης  $z$  για τα συστήματα με  $L_x = L_y = 4R_g$ .

#### Ο προσανατολισμός των δεσμών κατά μήκος των αλυσίδων

Ο προσανατολισμός των δεσμών κατά μήκος των αλυσίδων αποτελεί ένα χαρακτηριστικό δομής με ιδιαίτερο ενδιαφέρον, το οποίο και μελετάται. Θεωρούνται δύο ενοποιημένα άτομα και ορίζεται το διάνυσμα του δεσμού τους. Από το εσωτερικό γινόμενο του μοναδιαίου διανύσματος του δεσμού με το μοναδιαίο διάνυσμα, που είναι παράλληλο στη  $z$  κατεύθυνση, προκύπτει το συνημίτονο της γωνίας μεταξύ του δεσμού και του άξονα  $z$ . Η παράμετρος τάξης προσανατολισμού των δεσμών  $P_2$  (second rank bond order parameter) εξάγεται από ένα πολυώνυμο Legendre δεύτερης τάξης, το οποίο δίνεται από την εξίσωση:

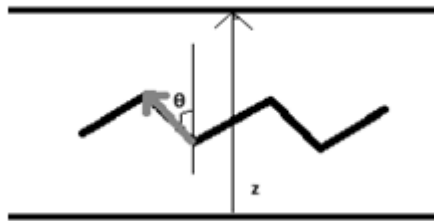
$$P_2 = 1.5 \cdot \langle \cos^2(\theta) \rangle - 0.5 \quad (3.11)$$

Σε περίπτωση που οι δεσμοί είναι προσανατολισμένοι παράλληλα ως προς τον άξονα  $z$ , ο μέσος όρος των συνημιτόνων τους θα είναι ίσος με 1, κατά συνέπεια και το  $P_2$  θα ισούται με 1. Αντίστοιχα, αν οι δεσμοί είναι προσανατολισμένοι κάθετα στον άξονα  $z$ , το  $P_2$  θα ισούται με  $-0.5$ . Αν τώρα οι δεσμοί είναι τυχαία προσανατολισμένοι, όπως συμβαίνει σε μία αλυσίδα του αδιατάρακτου πολυαιθυλενίου, αποδεικνύεται ότι το  $P_2$  θα ισούται με 0. Η απόδειξη αυτής της πρότασης έχει ως εξής. Τα άκρα των δεσμών κατανέμονται ομοιόμορφα στην επιφάνεια

μίας μοναδιαίας σφαίρας, η οποία έχει στοιχειώδεις εμβαδόν  $dS = r^2 \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\phi$ . Οπότε, ο μέσος όρος των συνημίτονων των γωνιών που σχηματίζονται από το διάνυσμα του δεσμού των ατόμων με το μοναδιαίο διάνυσμα στη διεύθυνση  $z$ , υπολογίζεται ως:

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\iint \cos^2 \theta dS}{\iint dS} = \frac{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta \cos^2 \theta d\theta}{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta} = \frac{1}{3}$$

συνεπώς για τυχαίο προσανατολισμένους δεσμούς το  $P_2$  ισούται με 0.

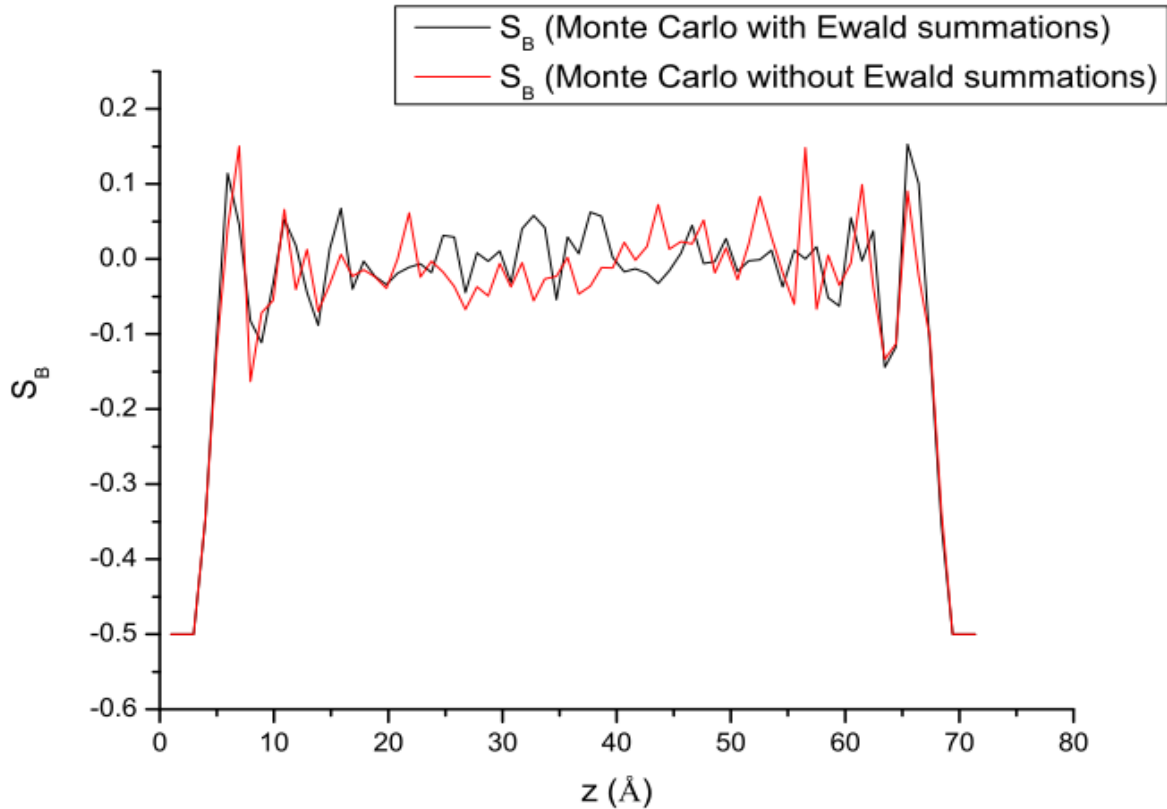


Σχήμα 29: Γωνία μεταξύ του διανύσματος του δεσμού δύο ενοποιημένων ατόμων με το μοναδιαίο διάνυσμα στη  $z$  κατεύθυνση.

Στο Σχήμα 30 παρουσιάζεται ο προσανατολισμός των δεσμών κατά μήκος των αλυσίδων του συστήματος με  $L_x = L_y = h = 4R_g$ , όπως αυτός προκύπτει από την προσομοίωση του κώδικα του «υβριδικού» Monte Carlo που περιέχει τα αθροίσματα κατά Ewald αλλά και ο προσανατολισμός των δεσμών κατά μήκος των αλυσίδων του συστήματος, όπως αυτός προκύπτει από την προσομοίωση του κώδικα Monte Carlo ορθογώνιας γεωμετρίας δίχως τα αθροίσματα κατά Ewald. Διαπιστώνεται ότι το διάγραμμα είναι συμμετρικό ως προς το κέντρο του κουτιού της προσομοίωσης, κάτι που αποδεικνύει για ακόμη μία φορά ότι τα συστήματα έχουν εξισορροπήσει. Κοντά στα τοιχώματα του γραφίτη οι δεσμοί τείνουν να προσανατολίζονται παράλληλα με το στερεό υπόστρωμα. Αυτή η τάση προσανατολισμού είναι σαφώς ισχυρότερη από την αντίστοιχη τάση σε μια ελεύθερη επιφάνεια υαλώδους πολυμερούς.<sup>78</sup> Επίσης, ο προσανατολισμός των δεσμών βρίσκεται σε καλή συμφωνία με αντίστοιχες προβλέψεις ενός απλού, βασιζόμενου σε πλέγμα μοντέλου αυτοσυνεπούς πεδίου, πολυμερικού τήγματος προσροφημένου σε στερεές επιφάνειες.<sup>79</sup> Στο κέντρο του κουτιού της προσομοίωσης διαφαίνεται ότι οι δεσμοί είναι τυχαία προσανατολισμένοι.

Επιπρόσθετα, δεν λείπει και από αυτά τα διαγράμματα το φαινόμενο της «διαστρωμάτωσης» που παρατηρήθηκε στα διαγράμματα της πυκνότητας. Συγκεκριμένα, τα τοπικά ελάχιστα των διαγραμμάτων μαρτυρούν αυτή τη συμπεριφορά και συμπίπτουν με τα τοπικά μέγιστα των διαγραμμάτων της πυκνότητας, ενώ τα τοπικά ελάχιστα των διαγραμμάτων της πυκνότητας συμπίπτουν με τα τοπικά μέγιστα των διαγραμμάτων του προσανατολισμού των δεσμών κατά μήκος των αλυσίδων. Ο κάθετος στον άξονα των  $z$  προσανατολισμός των δεσμών έχει ως αποτέλεσμα το να είναι οι αλυσίδες παράλληλες στα τοιχώματα του γραφίτη.

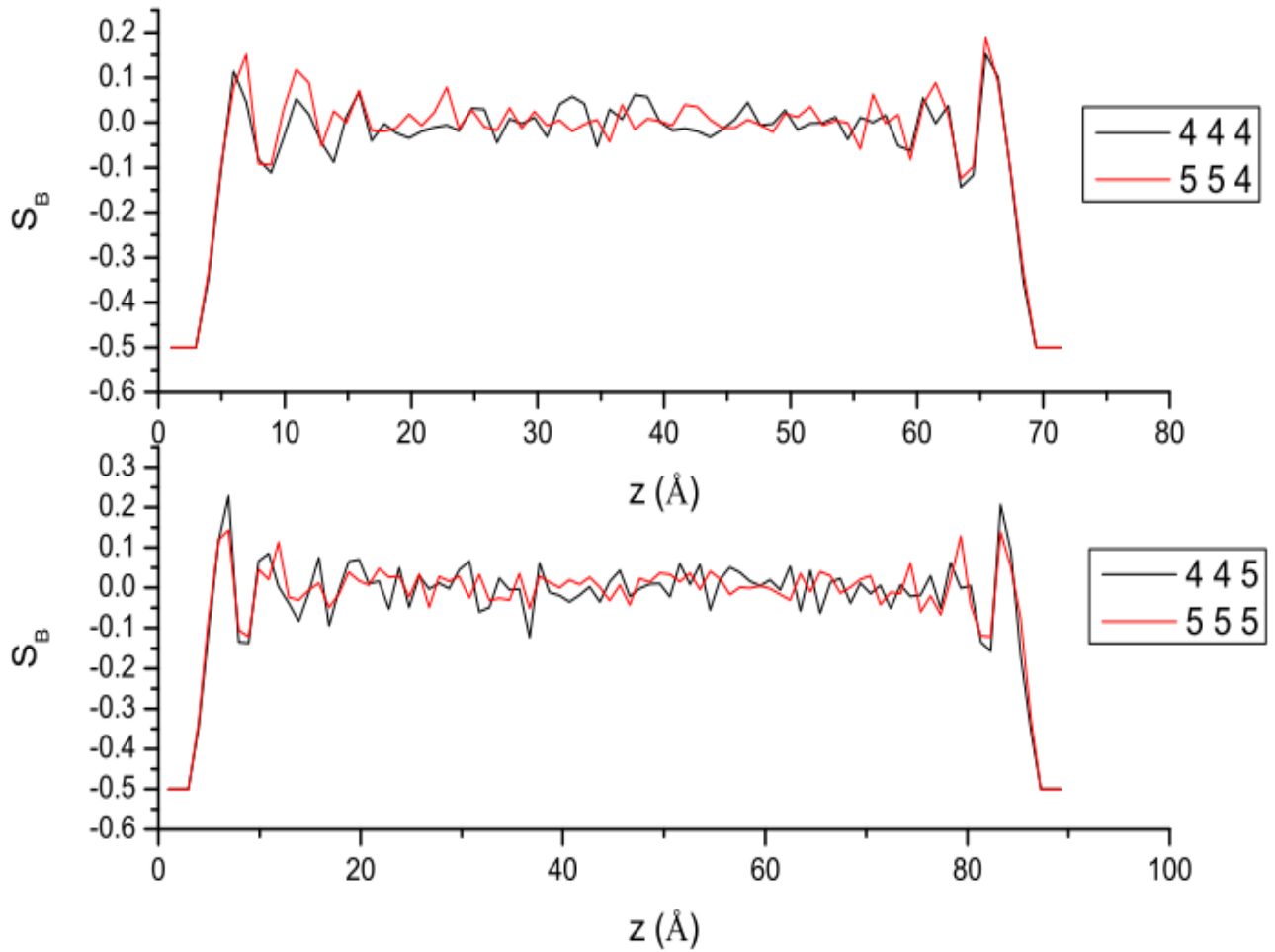




Σχήμα 30: Προσανατολισμός των δεσμών κατά μήκος των αλυσίδων συναρτήσει της απόστασης  $z$  για το σύστημα  $L_x = L_y = h = 4R_g$ , όπως αυτός προκύπτει από την προσομοίωση του κώδικα του ‘Υβριδικού Monte Carlo’ με τα αθροίσματα κατά Ewald και από την προσομοίωση του κώδικα του Monte Carlo ορθογώνιας γεωμετρίας δίχως τα αθροίσματα κατά Ewald.

Από το Σχήμα 30 είναι εμφανές ότι ο προσανατολισμός των δεσμών κατά μήκος των αλυσίδων, όπως αυτός προκύπτει από την προσομοίωση του κώδικα του «υβριδικού» Monte Carlo με τα αθροίσματα κατά Ewald, σε σχέση με τον προσανατολισμό των δεσμών που προκύπτει από την προσομοίωση του κώδικα Monte Carlo δίχως τα αθροίσματα κατά Ewald παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά. Καμία διαφορά δεν είναι αισθητή από τη στιγμή που ο παράλληλος στην επιφάνεια προσανατολισμός των δεσμών οφείλεται κυρίως σε εντροπικά φαινόμενα.

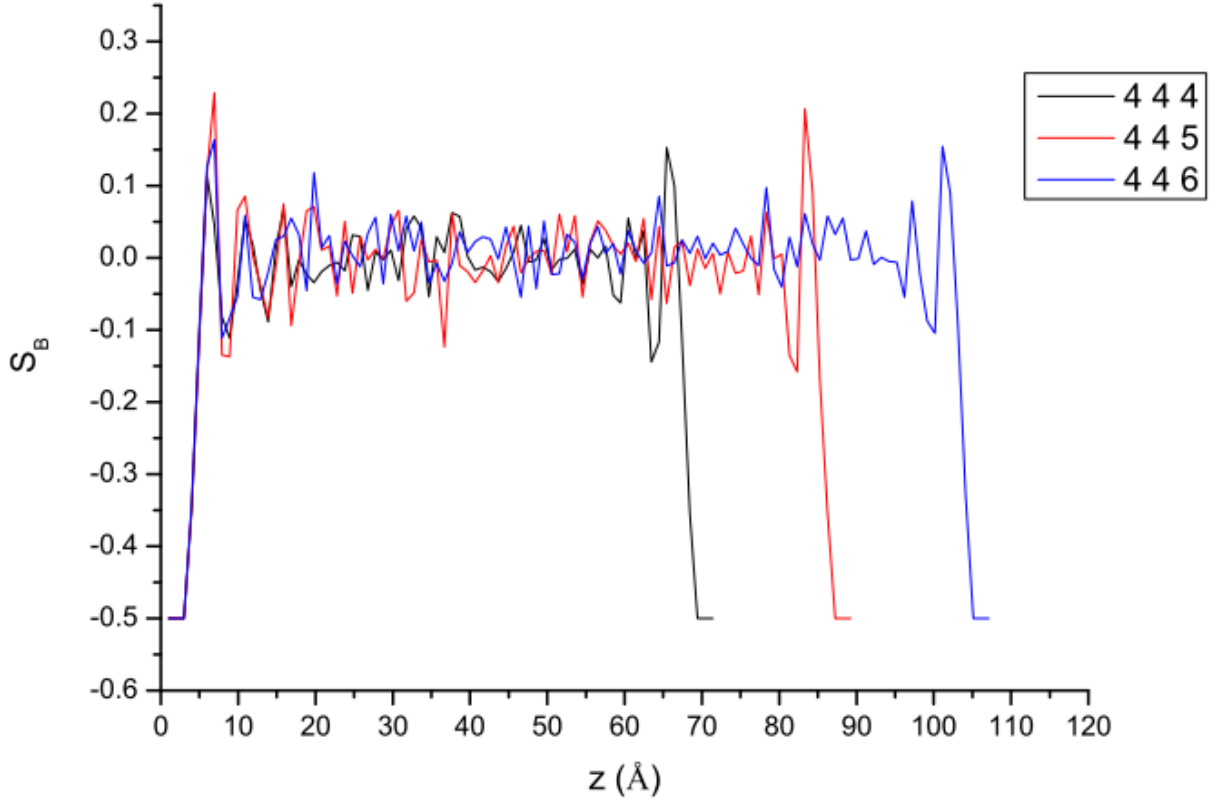
Στο Σχήμα 31 παρουσιάζεται ο προσανατολισμός των δεσμών κατά μήκος των αλυσίδων για τα συστήματα με πάχος διακένου μεταξύ των τοιχωμάτων του γραφίτη  $h = 4R_g$  και  $h = 5R_g$ , αντίστοιχα. Τα συστήματα με πάχος διακένου  $h = 6R_g$  και διαστάσεις  $L_x = L_y = 6R_g$  εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά, για αυτό και δεν παρουσιάζονται. Εξετάζεται το πώς μεταβάλλεται ο προσανατολισμός των δεσμών κατά μήκος των αλυσίδων συναρτήσει του εμβαδού της κάθετης στο διάκενο επιφάνειας.



Σχήμα 31: Προσανατολισμός των δεσμών κατά μήκος των αλυσίδων για τα συστήματα με πάχος διακένου μεταξύ των τοιχωμάτων του γραφίτη α)  $h/R_g = 4$  και β)  $h/R_g = 5$ .

Σε αντιστοιχία με τη διαπίστωση για τα προφίλ τοπικής πυκνότητας είναι εμφανές ότι όσο αυξάνεται το εμβαδόν της επιφάνειας δεν μεταβάλλεται η κατανομή του προσανατολισμού των δεσμών, οπότε στη μελέτη μπορεί να χρησιμοποιείται με ασφάλεια το μικρότερο σε διαστάσεις σύστημα (μήκους ακμής ίσου με 4 αδιατάρακτες γυροσκοπικές ακτίνες) χωρίς να υπάρχουν φαινόμενα του συστήματος (finite size effects).

Λόγω της προηγούμενης διαπίστωσης, για τη μελέτη της εξάρτησης του προσανατολισμού των δεσμών κατά μήκος των αλυσίδων, από το πάχος του διακένου, χρησιμοποιείται το σύστημα με τις μικρότερες διαστάσεις ( $L_x = L_y = h = 4R_g$ ). Στο Σχήμα 32 παρουσιάζονται οι κατανομές προσανατολισμού των δεσμών για τα συστήματα με  $L_x = L_y = 4R_g$ . Είναι εμφανές ότι η αύξηση του διακένου δεν επηρεάζει τον προσανατολισμό των δεσμών, του οποίου η κατανομή διατηρείται παρόμοια για όλα τα συστήματα.



Σχήμα 32: Προσανατολισμός των δεσμών κατά μήκος των αλυσίδων, συναρτήσεως της απόστασης  $z$  για τα συστήματα με  $L_x = L_y = 4R_g$ .

#### Οι ιδιοτιμές του τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας

Η επίδραση της παρουσίας των τοιχωμάτων του γραφίτη στις διαμορφώσεις των ισοδύναμων πολυμερικών αλυσίδων μπορεί να μελετηθεί με χρήση παραμέτρων τάξης των διαμορφώσεων. Ως παράμετροι τάξης εξετάζονται οι ιδιοτιμές του τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας. Ο τανυστής της γυροσκοπικής ακτίνας είναι ένα μέγεθος με το οποίο χαρακτηρίζεται η μορφή των αλυσίδων. Αποτελεί έναν τανυστή  $3 \times 3$  ο οποίος δημιουργείται θεωρώντας τις αποστάσεις των ατόμων της αλυσίδας από το κέντρο μάζας της, σε κάθε συνδυασμό διευθύνσεων. Το κέντρο μάζας της αλυσίδας έχει οριστεί έτσι ώστε  $\sum_{i=0}^N \mathbf{s}_i = 0$ , όπου

$\mathbf{s}_i = (x_i, y_i, z_i)$  είναι οι θέσεις των στατιστικών στοιχείων της αλυσίδας σε σύστημα συντεταγμένων το οποίο έχει αρχή το κέντρο μάζας της αλυσίδας. Με βάση τις θέσεις των στατιστικών στοιχείων σε αυτό το σύστημα αναφοράς ορίζεται ο τανυστής γυροσκοπικής ακτίνας ως:<sup>80</sup>

$$\mathbf{S} = \frac{1}{n+1} \sum_{i=0}^N \mathbf{s}_i \mathbf{s}_i^T = \begin{bmatrix} \overline{xx} & \overline{xy} & \overline{xz} \\ \overline{yx} & \overline{yy} & \overline{yz} \\ \overline{zx} & \overline{zy} & \overline{zz} \end{bmatrix} \quad (3.12)$$

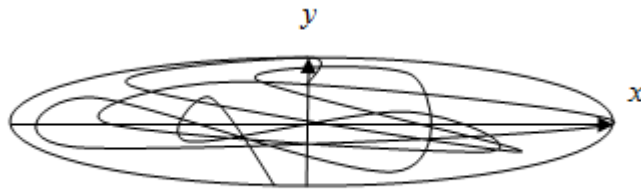
Κάθε στοιχείο του τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας αποτελεί το μέσο όρο πάνω σε όλα τα στατιστικά στοιχεία. Η διαγωνοποίηση του τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας οδηγεί στον πίνακα ο οποίος περιλαμβάνει τις ιδιοτιμές του  $\mathbf{S}$  και ο οποίος είναι:

$$\mathbf{S}_d = \text{diag}(L_1^2, L_2^2, L_3^2) \quad (3.13)$$

Οι ιδιοτιμές του τανυστή  $\mathbf{S}_d$  έχουν άθροισμα ίσο με την τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα της αλυσίδας:

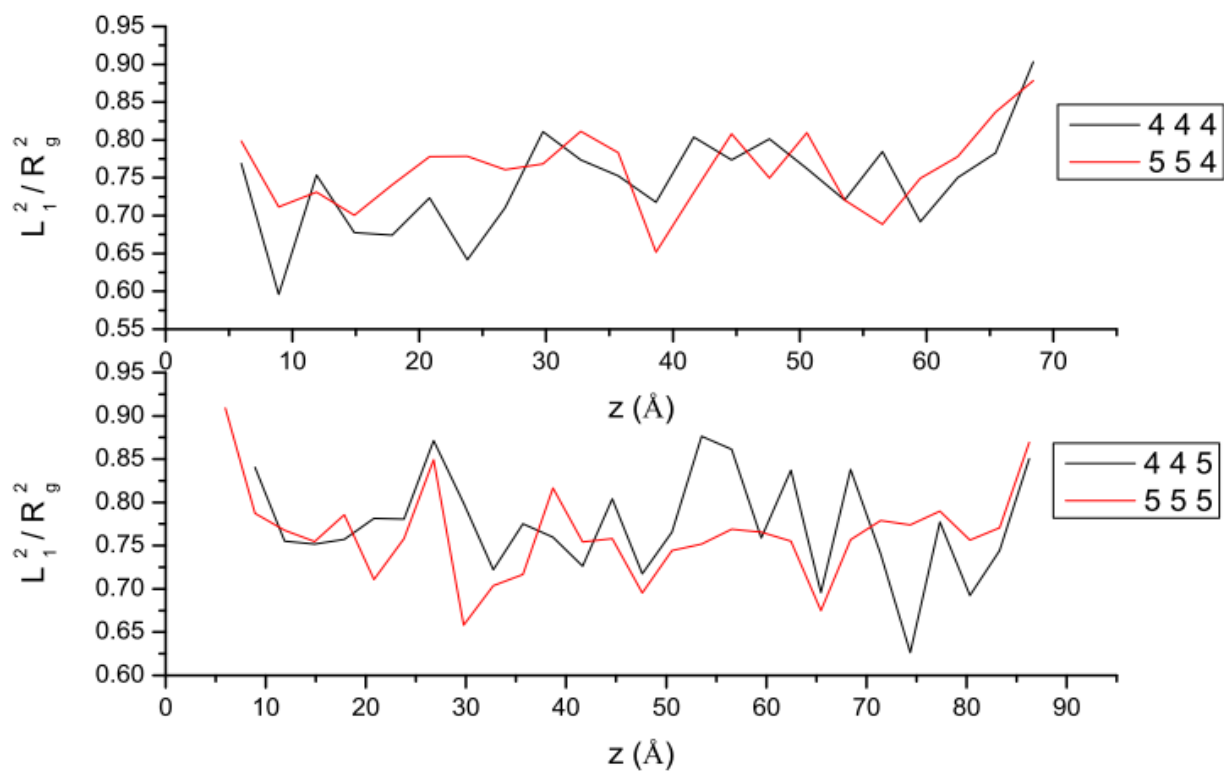
$$L_1^2 + L_2^2 + L_3^2 = R_g^2 \quad (3.14)$$

Τα στοιχεία του διαγώνιου τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας αντιπροσωπεύουν τους άξονες του ελλειψοειδούς που περικλείει μία πολυμερική αλυσίδα.

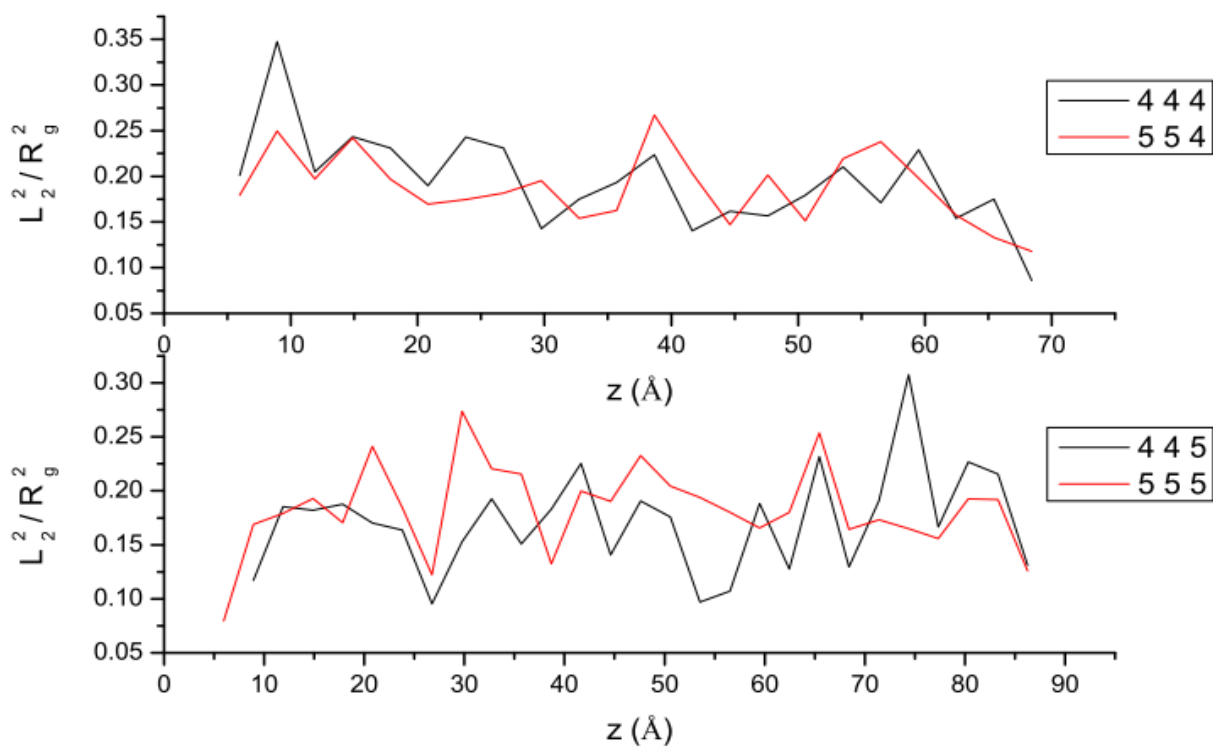


Σχήμα 33: Ιδιοτιμές τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας αλυσίδας και προσανατολισμοί ιδιοδιανυσμάτων.

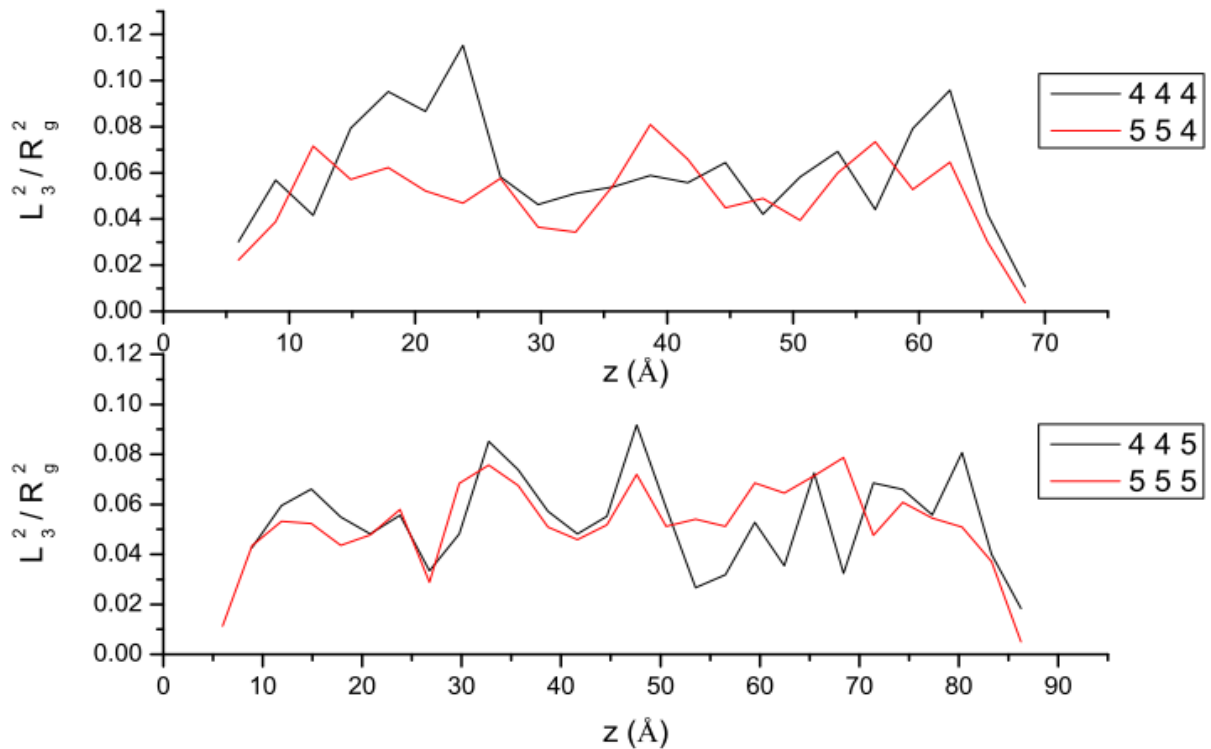
Στο Σχήμα 34 παρουσιάζονται οι μεγάλες ιδιοτιμές του τανυστή της γυροσκοπικής ακτίνας των συστημάτων με διάκενο μεταξύ των τοιχωμάτων του γραφίτη  $h = 4R_g$  και  $h = 5R_g$ , ενώ στο Σχήμα 35 και στο Σχήμα 36 παρουσιάζονται οι μεσαίες και οι μικρές ιδιοτιμές των ίδιων συστημάτων, αντίστοιχα. Η εξέταση των ιδιοτιμών του τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας βασίζεται στην ανάλυση ολόκληρων των αλυσίδων και όχι τμημάτων τους ή δεσμών τους. Διαπιστώνεται, ότι η μορφή των αλυσίδων δεν μεταβάλλεται ανάλογα με το εμβαδόν της κάθετης στο διάκενο επιφάνειας. Κοντά στα τοιχώματα του γραφίτη, η μεγάλη ιδιοτιμή προσεγγίζει τη μονάδα, πράγμα που υποδηλώνει ότι οι αλυσίδες είναι επιμηκυμένες.



Σχήμα 34: Μεγάλη ιδιοτιμή του τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας συναρτήσει της απόστασης  $z$ , για τα συστήματα με διάκενο α)  $h = 4R_g$  και β)  $h = 5R_g$ .

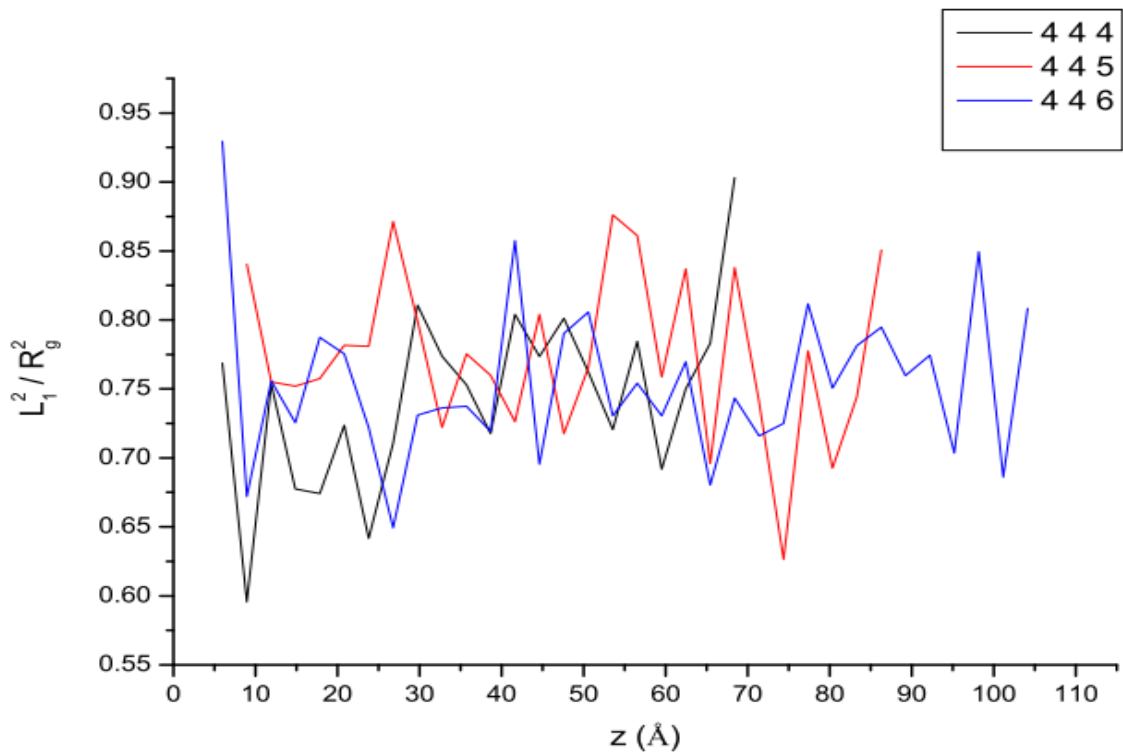


Σχήμα 35: Μεσαία ιδιοτιμή του τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας συναρτήσει της απόστασης  $z$ , για τα συστήματα με διάκενο α)  $h = 4R_g$  και β)  $h = 5R_g$ .

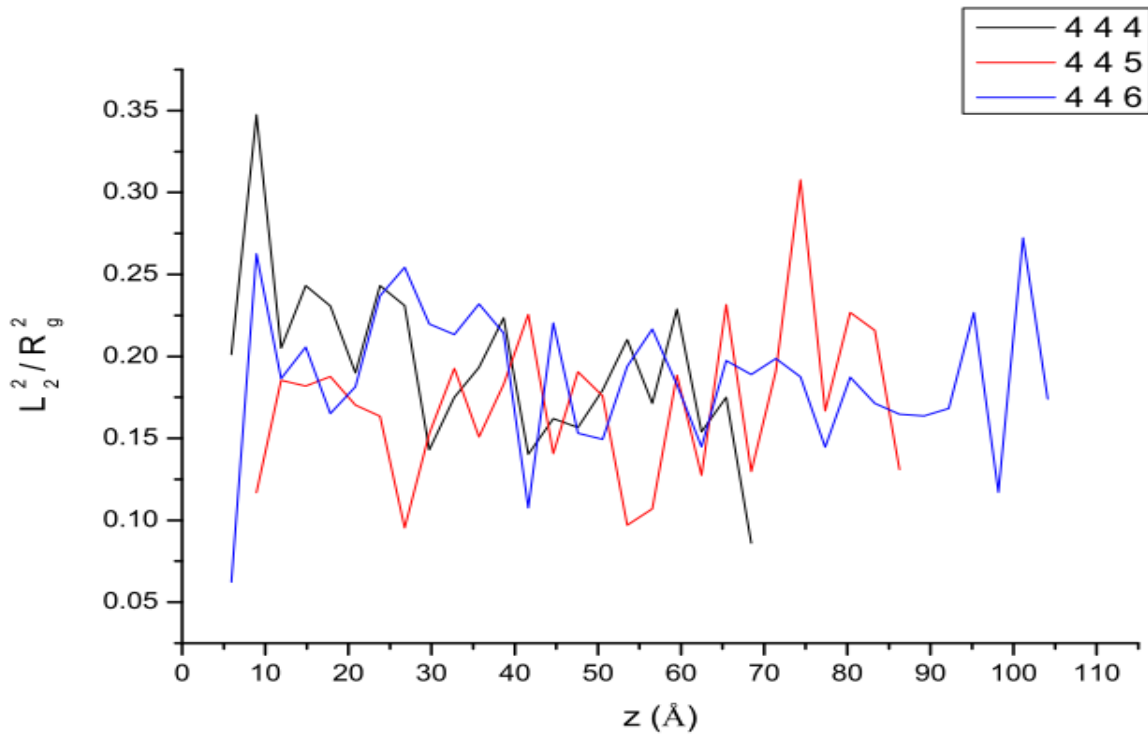


Σχήμα 36: Μικρή ιδιοτιμή του τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας συναρτήσει της απόστασης  $z$ , για τα συστήματα με διάκενο α)  $h = 4R_g$  και β)  $h = 5R_g$ .

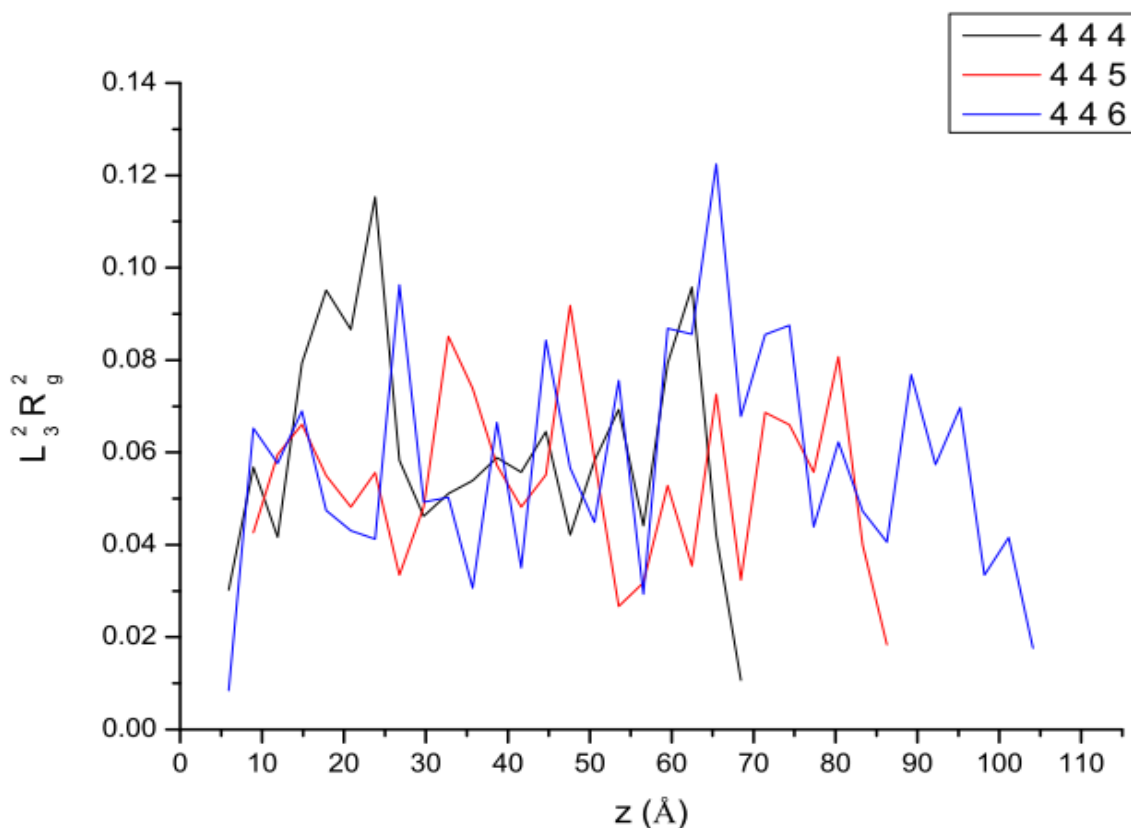
Λόγω της προηγούμενης διαπίστωσης, για τη μελέτη της εξάρτησης των ιδιοτιμών του τανυστή της γυροσκοπικής ακτίνας, από το πάχος του διακένου, χρησιμοποιείται το σύστημα με τις μικρότερες διαστάσεις. Στο Σχήμα 37 παρουσιάζεται η μεγάλη ιδιοτιμή του τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας συναρτήσει του πάχους του διακένου για τα συστήματα με  $L_x = L_y = 4R_g$ , ενώ στο Σχήμα 38 και στο Σχήμα 39 παρουσιάζονται η μεσαία και η μικρή ιδιοτιμή του τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας των ίδιων συστημάτων, αντίστοιχα. Διαφαίνεται ότι οι ιδιοτιμές του τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας και κατά συνέπεια και η μορφή των αλυσίδων παραμένουν ανεπηρέαστες με την αύξηση του διακένου, ενώ και σε αυτή την περίπτωση, κοντά στα τοιχώματα του γραφίτη, η μεγάλη ιδιοτιμή προσεγγίζει τη μονάδα πράγμα που υποδηλώνει ότι οι αλυσίδες είναι επιμηκυμένες



Σχήμα 37: Μεγάλη ιδιοτιμή του τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας συναρτήσει της απόστασης  $z$ , για τα συστήματα με  $L_x = L_y = 4R_g$ .



Σχήμα 38: Μεσαία ιδιοτιμή του τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας συναρτήσει της απόστασης  $z$ , για τα συστήματα με  $L_x = L_y = 4R_g$ .



Σχήμα 39: Μικρή ιδιοτιμή του τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας συναρτήσει της απόστασης  $z$ , για τα συστήματα με  $L_x = L_y = 4R_g$ .

#### Προσανατολισμός του τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας

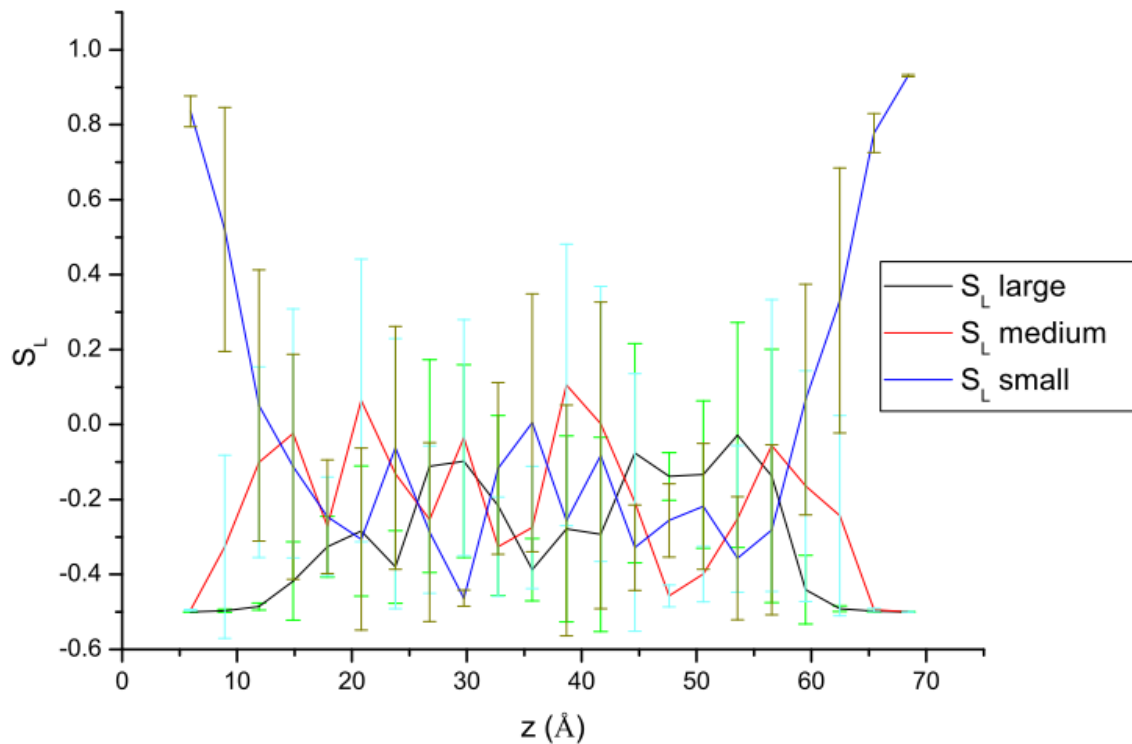
Μία άλλη βασική παράμετρος τάξης που εξετάζεται είναι ο προσανατολισμός του τανυστή της γυροσκοπικής ακτίνας. Πρόκειται και σε αυτή την περίπτωση για ένα μέγεθος με το οποίο χαρακτηρίζεται ο προσανατολισμός των αλυσίδων, ως συνολικών αντικειμένων. Για την περιγραφή του προσανατολισμού της αλυσίδας χρησιμοποιείται ο προσανατολισμός των ιδιοδιανυσμάτων του τανυστή της γυροσκοπικής ακτίνας. Ο προσανατολισμός εξετάζεται με χρήση ενός πολωνύμου Legendre δεύτερης τάξης:

$$S_L = (1/2) [3 \langle \cos^2(\theta) \rangle - 1] \quad (3.15)$$

όπου  $\theta$  είναι η γωνία που σχηματίζεται μεταξύ του ιδιοδιανύσματος ως προς τον άξονα των  $z$  του τανυστή της γυροσκοπικής ακτίνας, με τον άξονα των  $z$ . Από τη στιγμή που διαπιστώθηκε από τη μελέτη των ιδιοτιμών του τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί το μικρότερο σε διαστάσεις σύστημα με ασφάλεια, δίχως απώλειες από την πραγματική συμπεριφορά του περιορισμένου πολυμερούς επιλέγεται και παρουσιάζεται ο προσανατολισμός του τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας μόνο για ένα σύστημα ( $L_x = L_y = 5R_g$  και  $h = 4R_g$ ). Τα υπόλοιπα συστήματα παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά. Στο Σχήμα 40



παρουσιάζεται ο προσανατολισμός του τανυστή της γυροσκοπικής ακτίνας, για το σύστημα με  $L_x = L_y = 5R_g$  και  $h = 4R_g$ .



Σχήμα 40: Προσανατολισμός της μεγάλης της μεσαίας και της μικρής ιδιοτιμής του τανυστή της γυροσκοπικής ακτίνας, για το σύστημα με  $L_x = L_y = 5R_g$  και  $h = 4R_g$ .

Παρατηρείται ότι ο προσανατολισμός των αλυσίδων μεταβάλλεται συναρτήσει της απόστασης από τις στερεές επιφάνειες. Κοντά στις επιφάνειες οι αλυσίδες είναι έτσι τοποθετημένες ώστε το ιδιοδιάνυσμα το οποίο αντιστοιχεί στη μεγαλύτερη ιδιοτιμή να βρίσκεται παράλληλα ως προς τις επιφάνειες του γραφίτη. Αυτό ισχύει για αποστάσεις πολύ κοντά στις επιφάνειες, καθώς περίπου μετά από 20 Å, χάνεται κάθε προτίμηση προσανατολισμού ως προς τις επιφάνειες. Η έλξη που ασκούν οι επιφάνειες αλλά και ο εντροπικός περιορισμός των αδιαπέρατων επιφανειών, οδηγεί τις αλυσίδες να τοποθετηθούν με τη μέγιστη διάστασή τους παράλληλη προς τις επιφάνειες. Έτσι έχουν την τάση να πλησιάζουν τις επιφάνειες με όσο το δυνατόν περισσότερα ενοποιημένα άτομα και να αλληλεπιδράσουν ευνοϊκά μ' αυτές, καθιστώντας το ιδιοδιάνυσμα της μέγιστης ροπής του τανυστή της γυροσκοπικής ακτίνας να προσανατολίζεται παράλληλα προς τις επιφάνειες. Όσον αφορά τα ιδιοδιανύσματα που αντιστοιχούν στη μικρή και τη μεσαία ιδιοτιμή, αυτά είναι κάθετα στον άξονα των  $z$ .

## 7. Από άκρο σε άκρο διάνυσμα

Ένα βασικό χαρακτηριστικό δομής αποτελεί το απ' άκρο σε άκρο διάνυσμα. Όπως μαρτυρεί και το όνομά του, το μέγεθος αυτό υπολογίζεται ως η απόσταση μεταξύ της αρχής και του τέλους της αλυσίδας. Ενδιαφέρον όμως παρουσιάζει ο λόγος του μέσου τετραγωνικού απ' άκρο σε άκρο διανύσματος προς τη μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα. Ο λόγος αυτός αποκτά χαρακτηριστική τιμή όταν οι αλυσίδες είναι αδιατάρακτες, ενώ συγκεκριμένα για αδιατάρακτες αλυσίδες μεγάλου μήκους ο λόγος αυτός ισούται περίπου με 6. Η μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα υπολογίζεται μέσω της σχέσης (3.14). Στον Πίνακα 8 καταγράφονται οι τιμές του μέσου τετραγωνικού από άκρο σε άκρο διανύσματος, της μέσης τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας, ο λόγος αυτών για όλα τα συστήματα που προσομοιώθηκαν αλλά και οι λόγοι  $\langle R_g^2 \rangle / \langle R_g^2 \rangle_{\text{theory}}$  και  $\langle R_e^2 \rangle / \langle R_e^2 \rangle_{\text{theory}}$ , όπου  $\langle R_e^2 \rangle_{\text{theory}}$  το θεωρητικό μέσο τετραγωνικό από άκρο σε άκρο διάνυσμα και  $\langle R_g^2 \rangle_{\text{theory}}$  η θεωρητική μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα για αδιατάρακτα συστήματα.

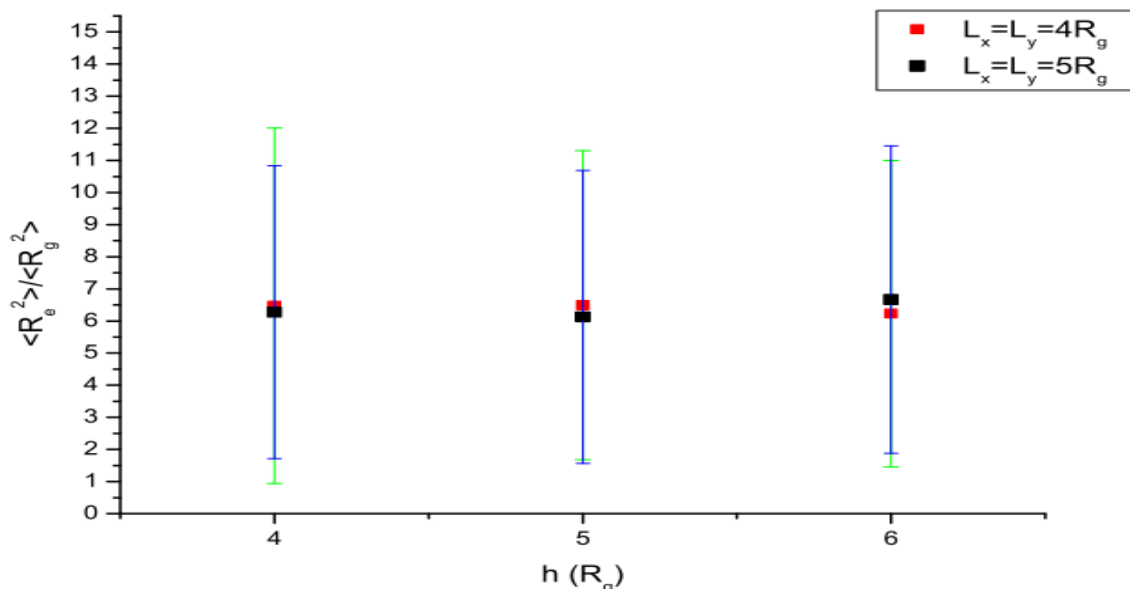
Πίνακας 8: Το μέσο τετραγωνικό από άκρο σε άκρο διάνυσμα, η μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα, ο λόγος αυτών για όλα τα συστήματα που προσομοιώθηκαν καθώς και οι λόγοι  $\langle R_g^2 \rangle / \langle R_g^2 \rangle_{\text{theory}}$  και  $\langle R_e^2 \rangle / \langle R_e^2 \rangle_{\text{theory}}$ , όπου  $\langle R_e^2 \rangle_{\text{theory}} = 1960.483 \text{ \AA}^2$  το θεωρητικό μέσο τετραγωνικό από άκρο σε άκρο διάνυσμα και  $\langle R_g^2 \rangle_{\text{theory}} = 326.747 \text{ \AA}^2$  η θεωρητική μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα για αδιατάρακτα συστήματα.

$x$	$y$	$z$	$n$	$\langle R_e^2 \rangle$ ( $\text{\AA}^2$ )	$\langle R_g^2 \rangle$ ( $\text{\AA}^2$ )	$\frac{\langle R_e^2 \rangle}{\langle R_g^2 \rangle}$	$\frac{\langle R_e^2 \rangle}{\langle R_e^2 \rangle_{\text{theory}}}$	$\frac{\langle R_g^2 \rangle}{\langle R_g^2 \rangle_{\text{theory}}}$
4	4	4	114	1699.462	262.481	6.475	0.803	0.867
4	4	5	145	1796.278	276.718	6.491	0.847	0.916
4	4	6	175	1625.965	261.096	6.227	0.799	0.829
5	5	4	175	1720.419	274.044	6.278	0.839	0.878
5	5	5	222	1612.273	263.099	6.128	0.805	0.822
5	5	6	268	1774.562	266.109	6.669	0.814	0.905
6	6	4	254	1505.467	255.630	5.889	0.782	0.768
6	6	5	324	1569.919	247.830	6.335	0.758	0.801
6	6	6	390	1545.524	232.732	6.641	0.712	0.788

Διαπιστώνεται από τον Πίνακα 8 ότι ο λόγος  $\langle R_e^2 \rangle / \langle R_g^2 \rangle$  είναι λίγο μεγαλύτερος από την τιμή 6, κάτι που είναι αναμενόμενο για το πολυαιθυλένιο  $C_{100}$  σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.<sup>81</sup> Όσον αφορά τη μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα όπως προκύπτει από τους Harmandaris και συνεργάτες<sup>82</sup> από μοριακές προσομοιώσεις του μοντέλου  $C_{102}$  αυτή

προκύπτει ίση με  $\langle R_g^2 \rangle = 302 \text{ \AA}$  ενώ το μέσο τετραγωνικό από άκρο σε άκρο διάνυσμα ισούται με  $\langle R_e^2 \rangle = 2021 \text{ \AA}$ . Συνεπώς ο λόγος  $\langle R_g^2 \rangle / \langle R_e^2 \rangle = 6.69$ , άρα συμπεραίνεται ότι τα αποτελέσματα που προκύπτουν βρίσκονται σε συμφωνία και με τα πειραματικά δεδομένα. Επίσης, από την ίδια εργασία προκύπτει ότι  $C_{102} = 8.35$  το οποίο κατά προσέγγιση χρησιμοποιείται και για το  $C_{100} = 8.35$ . Από αυτό συμπεραίνεται ότι τα συστήματα προσεγγίζουν την αδιατάρακτη κατάσταση. Όμως για την αποτελεσματικότερη σύγκριση των συστημάτων, με τα αντίστοιχα αδιατάρακτα συστήματα καθαρού πολυαιθυλενίου κρίνεται απαραίτητος ο υπολογισμός των λόγων  $\langle R_g^2 \rangle / \langle R_g^2 \rangle_{\text{theory}}$  και  $\langle R_e^2 \rangle / \langle R_e^2 \rangle_{\text{theory}}$ , όπου  $\langle R_e^2 \rangle_{\text{theory}}$  και  $\langle R_g^2 \rangle_{\text{theory}}$  είναι το θεωρητικό μέσο τετραγωνικό από άκρο σε άκρο διάνυσμα και η θεωρητική μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα, αντίστοιχα. Η θεωρητική μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης (3.9) και το θεωρητικό μέσο τετραγωνικό από άκρο σε άκρο διάνυσμα είναι εξαπλάσιο της θεωρητικής μέσης τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας.

Στο Σχήμα 41 παρουσιάζεται ο λόγος του μέσου τετραγωνικού από άκρο σε άκρο διανύσματος προς τη μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα, συναρτήσεως του πάχους του διακένου  $h$  για το σύστημα με  $L_x = L_y = 4R_g$  και το σύστημα με  $L_x = L_y = 5R_g$ .



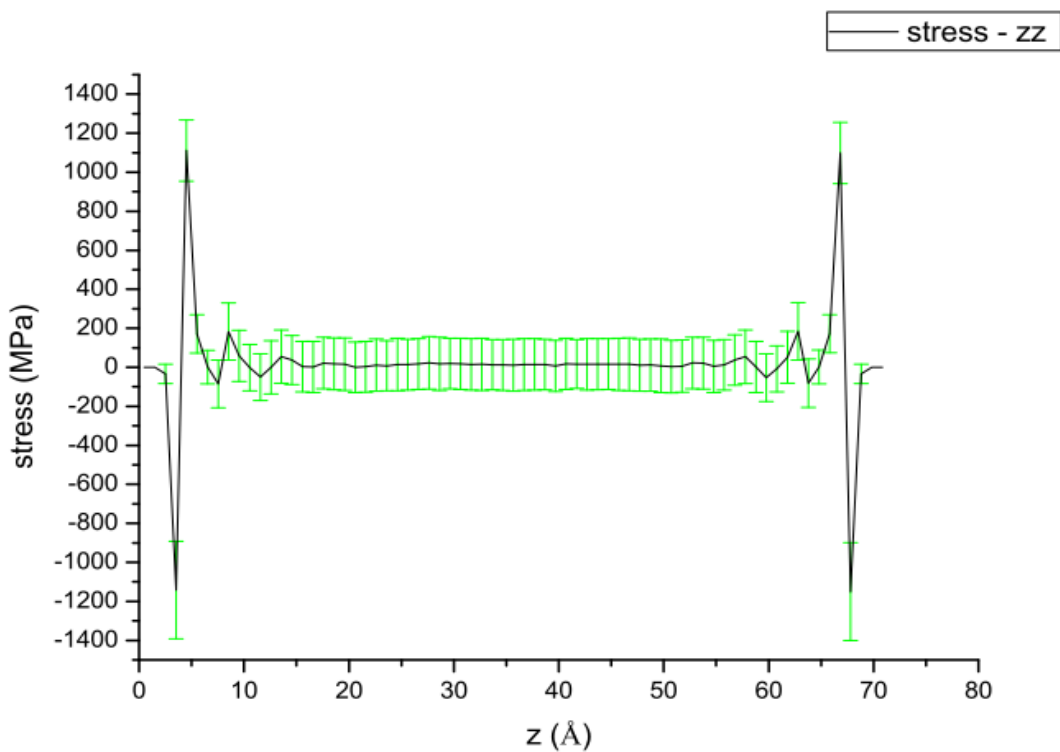
Σχήμα 41: Λόγος  $\langle R_e^2 \rangle / \langle R_g^2 \rangle$  συναρτήσεως του πάχους του διακένου μεταξύ των τοιχωμάτων του γραφίτη.

#### Τάσεις και τάση συνάφειας του συστήματος

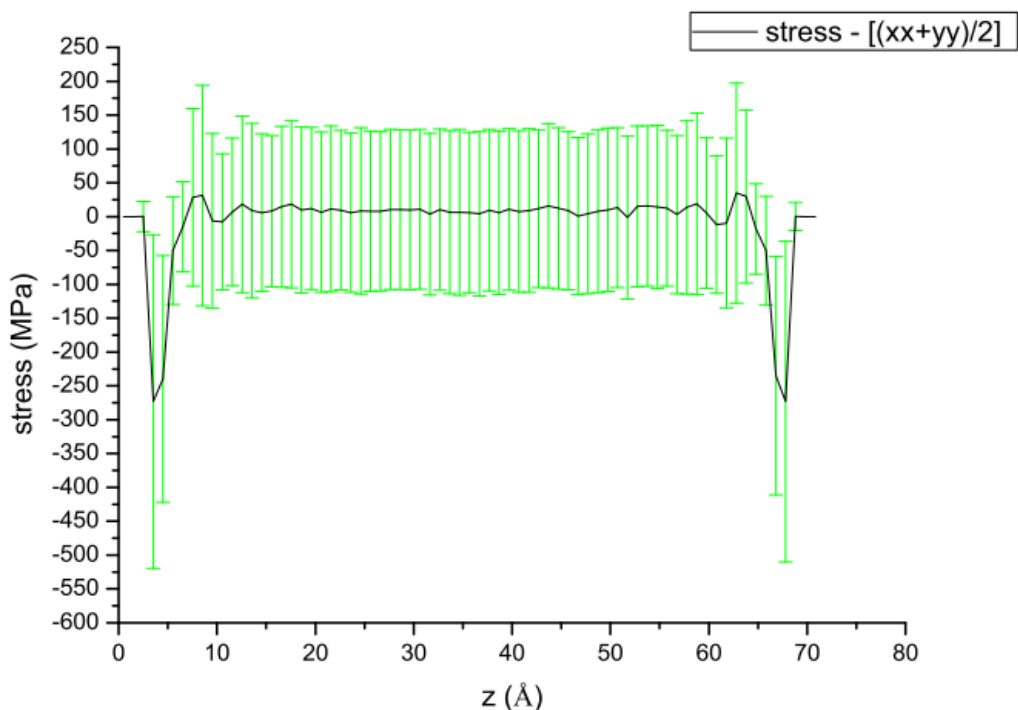
Στο διεπιφανειακό σύστημα πολυαιθυλενίου – γραφίτη υπολογίζονται οι ατομικοί τανυστές των τάσεων. Για κάθε άτομο του συστήματος, η ασκούμενη σε αυτό τάση από τα υπόλοιπα άτομα του πολυμερούς και τις ημιάπειρες φάσεις γραφίτη, δίνονται από την εξίσωση

(2.46). Οι ατομικές τάσεις είναι πολύτιμο εργαλείο, καθώς μας επιτρέπουν την εκτίμηση τοπικών τάσεων, αθροίζοντας τις τάσεις των ατόμων τα οποία βρίσκονται σε μία περιοχή του χώρου. Η χωρική κατανομή των εσωτερικών τάσεων υπολογίζεται για το σύστημα με  $L_x = L_y = h = 4R_g$ . Από τη στιγμή όμως, που οι τάσεις είναι ένα θερμοδυναμικό μέγεθος, η τιμή τους είναι ανεξάρτητη του μεγέθους του συστήματος, οπότε το προκύπτον προφίλ των τάσεων αντιπροσωπεύει όλα τα προσομοιωμένα συστήματα. Η τάση σε ατομικό επίπεδο προκύπτει από την εξίσωση (2.46), ενώ η άθροιση πάνω σε όλα τα άτομα δίνει τις τάσεις σε μακροσκοπικό επίπεδο. Κατά αυτόν τον τρόπο, ο τανυστής των τάσεων προκύπτει βάσει της εξίσωσης (2.47).

Για τον υπολογισμό των τοπικών τάσεων απαραίτητη προϋπόθεση είναι η λήψη των απεικονίσεων που δειγματοληπτήθηκαν με τον κώδικα Monte Carlo και η τροφοδότησή τους σε έναν κώδικα μοριακής δυναμικής, όπως το πακέτο μοριακής δυναμικής LAMMPS. Με αυτό τον τρόπο τα άτομα αποκτούν ταχύτητες με αποτέλεσμα οι δεσμοί τους να παύουν να είναι άκαμπτοι και άρα να είναι εφικτός ο υπολογισμός της κατανομής των τάσεων για ένα πλήρως εύκαμπτο μοντέλο πολυμερούς. Αρχικά, υπολογίζονται οι ατομικοί τανυστές των τάσεων σύμφωνα με την εξίσωση (2.46). Κατόπιν αθροίζονται οι ατομικοί τανυστές των τάσεων, των ατόμων τα οποία βρίσκονται σε ένα στρώμα παράλληλο προς τον άξονα των  $z$ , πάχους  $1 \text{ \AA}$ , τη συγκεκριμένη χρονική στιγμή. Στο Σχήμα 42 παρουσιάζεται το προφίλ των τοπικών τάσεων  $\sigma_{zz}$  συναρτήσει της απόστασης κατά μήκος του διακένου του φιλμ, ενώ στο Σχήμα 43 παρουσιάζεται το προφίλ των τάσεων  $(\sigma_{xx} + \sigma_{yy})/2$  συναρτήσει της απόστασης κατά μήκος του διακένου του φιλμ.



Σχήμα 42:  $\sigma_{zz}$  συναρτήσει της απόστασης  $z$ , κατά μήκος του διακένου του φιλμ.



Σχήμα 43:  $(\sigma_{xx} + \sigma_{yy})/2$  συναρτήσει της απόστασης  $z$ , κατά μήκος του διακένου του φιλμ.

Στο Σχήμα 42 και στο Σχήμα 43 είναι εμφανής η εγγενώς ανισότροπη φύση της διεπιφάνειας, όπου η τάση είναι σημαντικά πιο κοντά στην κατάσταση εφελκυσμού πλησίον των στερεών επιφανειών. Τα στοιχεία του ταυστή των τάσεων υποδεικνύουν ότι η παρουσία των τοιχωμάτων του γραφίτη δεν είναι αισθητή στο μέσο του κουτιού της προσομοίωσης, όπου το πολυμερές έχει αποκτήσει τη συμπεριφορά του συνεχούς πολυαιθυλενίου. Ωστόσο, κοντά στις στερεές επιφάνειες η κατανομή της τάσης διαφέρει αισθητά από την επιδιωκόμενη τιμή 0.1013 MPa του κέντρου του φιλμ, εξαιτίας των ελκτικών δυνάμεων μεταξύ των ατόμων του πολυμερούς και του γραφίτη, γεγονός στο οποίο οφείλεται ο έντονος εφελκυσμός κοντά στις φάσεις του γραφίτη. Η συνθήκη για ισορροπία είναι η  $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = 0.1013 \text{ MPa}$  στο μέσο του φιλμ. Παράλληλα, η  $\sigma_{zz}$  συνεισφορά είναι έντονα θλιπτική πάρα πολύ κοντά στις στερεές επιφάνειες, καθώς τα ενοποιημένα τμήματα του πολυμερούς δέχονται ισχυρή πίεση κάτω από το απωστικό πεδίο του δυναμικού του γραφίτη. Επίσης θλιπτική είναι και η εγκάρσια συνεισφορά  $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$  λόγω του συνωστισμού των τμημάτων που είναι άμεσα προσροφημένα στο γραφίτη. Επιπλέον, οι πολύ υψηλές και αντίστοιχα χαμηλές τιμές της κατανομής των τάσεων κοντά στις φάσεις του γραφίτη οφείλονται στις πολύ μικρές αποστάσεις μεταξύ των ατόμων (της τάξεως των Å) τα οποία δέχονται πολύ ισχυρές απωστικές δυνάμεις. Ας σημειωθεί ότι κατά τον υπολογισμό των ατομικών ταυστών των τάσεων προκύπτει κατανομή τάσεων που κοντά σε στρεπρές επιφάνειες αγγίζει την τάξη των GPa.<sup>49</sup>

Παράλληλα με τον υπολογισμό του προφίλ των τάσεων μπορεί να υπολογιστεί και η τάση σνάφειας του συστήματος. Η τιμή της προκύπτει βάσει της εξίσωσης (2.48). Οπότε για το υπό εξέταση σύστημα η τάση σνάφειας, δηλαδή η διαφορά μεταξύ της επιφανειακής τάσης

της επιφάνειας του γραφίτη,  $\gamma_s$  και της διεπιφανειακής τάσης της διεπιφάνειας γραφίτη – πολυαιθυλενίου,  $\gamma_{fs}$  προκύπτει ως:

$$(\gamma_s - \gamma_{fs}) = (85.94 \pm 7.06) \text{ mN/m}.$$

Για τον έλεγχο της εκτίμησης της ορθότητας της τιμής της τάσης συνάφειας κρίνεται σκόπιμη η σύγκρισή της με αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα για τις θερμοδυναμικές ιδιότητες της διεπιφάνειας του συστήματος πολυαιθυλενίου – γραφίτη. Όμως δυστυχώς κάτι τέτοιο δεν είναι άμεσα διαθέσιμο από τη βιβλιογραφία. Αντ' αυτού, σύμφωνα με τη θεωρία των Girifalco και Good<sup>83</sup> η τάση συνάφειας μπορεί να εκφραστεί σε όρους του γεωμετρικού μέσου των επιφανειακών τάσεων του υγρού και του στερεού ως:

$$\gamma_s - \gamma_{fs} \approx 2\Phi(\gamma_s\gamma_{fs})^{1/2} - \gamma_f \quad (3.16)$$

Η πειραματικά μετρούμενη επιφανειακή τάση για το πολυαιθυλένιο στους 450 K είναι:

$$\gamma_f^{\text{exp}} = 28.1 \text{ mN/m},^{84,85}$$

ενώ του γραφίτη ισούται με:

$$\gamma_s^{\text{exp}} = 115 \text{ mN/m}.^{86,87}$$

Με βάση αυτές τις τιμές της διεπιφανειακής τάσης, η πειραματική εκτίμηση της τάσης συνάφειας, λαμβάνοντας τον παράγοντα  $\Phi = 1$ , είναι  $(\gamma_s - \gamma_{fs})_{\text{exp}} = 85.6 \text{ mN/m}$ . Οπότε η εκτίμηση της τάσης συνάφειας βρίσκεται σε συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα.

Επιπρόσθετα, είναι εφικτή η πρόβλεψη του έργου συνάφειας βάσει της σχέσης:

$$W = \gamma_f + \gamma_s - \gamma_{fs} \quad (3.17)$$

όπου το  $\gamma_s - \gamma_{fs}$  προκύπτει από την προσομοίωση του συστήματος και ισούται με:

$$(\gamma_s - \gamma_{fs}) = (85.94 \pm 7.06) \text{ mN/m}$$

ενώ το  $\gamma_f$  λαμβάνεται από τα πειραματικά δεδομένα και ισούται με:

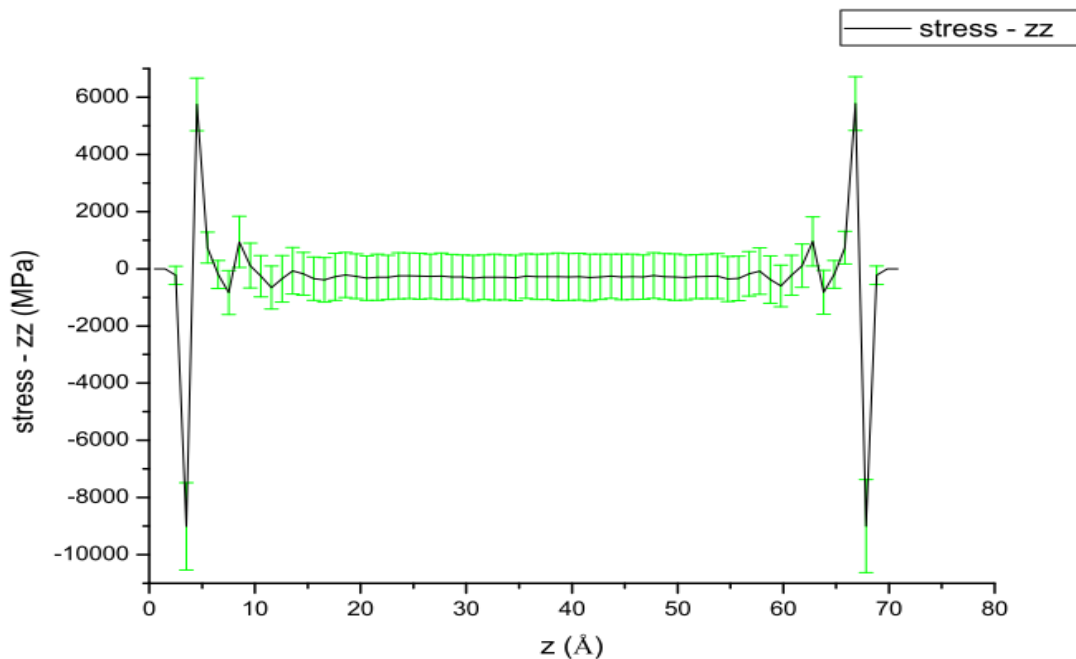
$$\gamma_f = \gamma_f^{\text{exp}} = 28.1 \text{ mN/m}.$$

Συνεπώς το έργο συνάφειας εκτιμάται ίσο με:

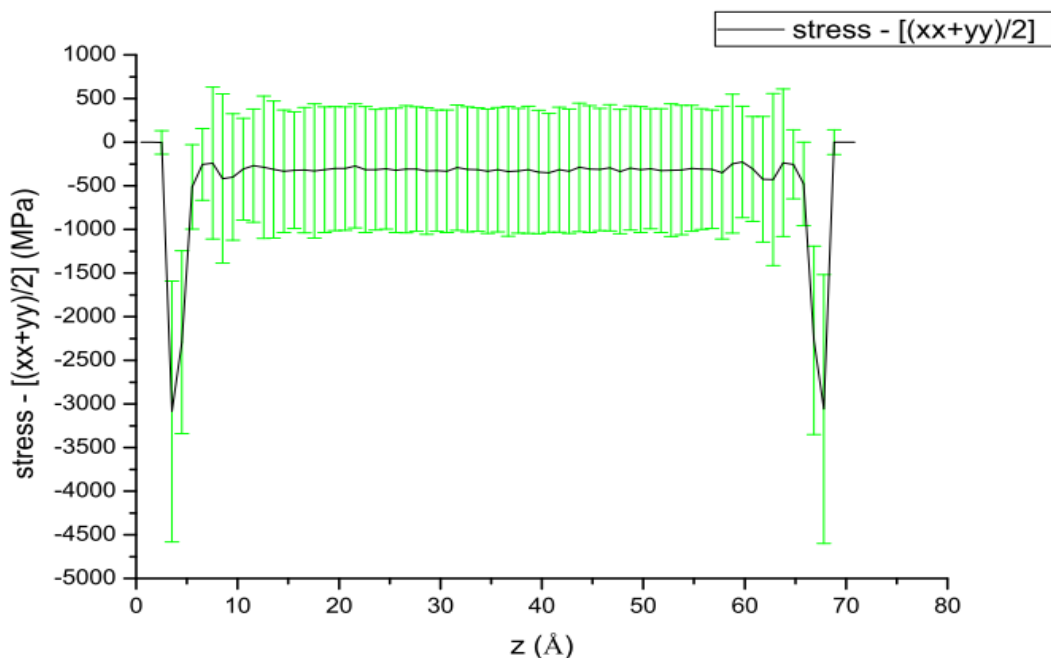
$$W = 114.04 \text{ mN/m}.$$

Αξιοσημείωτη κρίνεται η σύγκριση των αποτελεσμάτων των σχετικών με τις θερμοδυναμικές ιδιότητες του συστήματος σε σχέση με τις θερμοδυναμικές ιδιότητες του ίδιου συστήματος όταν ο κώδικας προσομοίωσης είναι ορθογώνιας γεωμετρίας αλλά δεν περιλαμβάνει τα αθροίσματα κατά Ewald. Στο Σχήμα 44 παρουσιάζεται το προφίλ των τάσεων  $\sigma_{zz}$  συναρτήσει της απόστασης του διακένου του φιλμ, ενώ στο Σχήμα 45 παρουσιάζεται το προφίλ των τάσεων  $(\sigma_{xx} + \sigma_{yy})/2$  συναρτήσει του διακένου του φιλμ για το σύστημα που προσομοιώθηκε στον κώδικα MC δίχως τα αθροίσματα κατά Ewald. Διαπιστώνεται ότι τα προφίλ της κατανομής των στοιχείων του ταυστή των τάσεων παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά ως προς τη μορφή τους, σε σχέση με αυτά που προκύπτουν όταν ο κώδικας προσομοίωσης περιέχει τα αθροίσματα κατά Ewald. Όμως είναι εμφανές ότι στο κέντρο του προφίλ, η τιμή της τάσης απέχει αρκετά από την επιθυμητή τιμή της ισορροπίας, 0.1013 MPa. Βάσει αυτής της διαπίστωσης για ακόμη μία φορά αποδεικνύεται η αναγκαιότητα της

εφαρμογής των αθροισμάτων κατά Ewald για τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων μακράς εμβέλειας, με απώτερο σκοπό τη σωστή πρόβλεψη των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων και των δομικών χαρακτηριστικών των συστημάτων.



Σχήμα 44:  $\sigma_{zz}$  συναρτήσει της απόστασης  $z$ , κατά μήκος του διακένου του φιλμ, όπως προκύπτει από την προσομοίωση με τον κώδικα MC που δεν περιέχει τα αθροίσματα κατά Ewald.



Σχήμα 45:  $(\sigma_{xx} + \sigma_{yy})/2$  συναρτήσει της απόστασης  $z$ , κατά μήκος του διακένου του φιλμ, όπως προκύπτει από την προσομοίωση με τον κώδικα MC που δεν περιέχει τα αθροίσματα κατά Ewald.

Καταλήγοντας ως σημειωθεί ότι η τάση συνάφειας όπως αυτή προκύπτει για το σύστημα που προσομοιώθηκε στον κώδικα MC που δεν περιέχει τα αθροίσματα κατά Ewald ισούται με:

$$(\gamma_s - \gamma_{fs})_{\text{without\_Ewald\_summations}} = (84.61 \pm 3.1) \text{ mN/m}.$$



## IV. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ένας κώδικας Monte Carlo χρησιμοποιείται για την εξισορρόπηση των συστημάτων διαφορετικής γεωμετρίας ενός συστήματος πολυαιθυλενίου που βρίσκεται υπό περιορισμό από στερεές επιφάνειες γραφίτη. Από τα εξισορροπημένα συστήματα μπορούν να προκύψουν τα δομικά χαρακτηριστικά και οι θερμοδυναμικές ιδιότητες του υπό εξέταση συστήματος. Η γεωμετρία του πρωτεύοντος κουτιού της προσομοίωσης είναι ορθογώνια και κατά αυτόν τον τρόπο επιτρέπεται η μελέτη συστημάτων τα οποία είναι πολύ λεπτά κατά μία διεύθυνση αλλά εκτείνονται αρκετά στις άλλες διευθύνσεις. Επίσης στον κώδικα έχουν εισαχθεί τα αθροίσματα κατά Ewald ώστε να υπολογίζεται η συνεκτική ενέργεια του συστήματος με μεγάλη ακρίβεια, από τη στιγμή που εμπεριέχονται πλέον και οι αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας.

Από τις προσομοιώσεις των συστημάτων διαφορετικής γεωμετρίας συμπεραίνεται ότι το πολυμερές που βρίσκεται κοντά στα τοιχώματα του γραφίτη σχηματίζει στρώματα υλικού, ενώ μακριά από τις πλάκες αυτές το πολυμερές προσεγγίζει τη συμπεριφορά του ομοπολυμερικού πολυαιθυλενίου. Αυτό διαπιστώνεται μέσω της πυκνότητάς του. Επίσης, διαπιστώνεται ότι η εφαρμογή των αθροισμάτων κατά Ewald για τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων μακράς εμβέλειας αυξάνει τη συνεκτική ενέργεια του πολυμερούς, με αποτέλεσμα το πολυαιθυλένιο να τείνει να οδηγηθεί προς το κέντρο του πρωτεύοντος κουτιού της προσομοίωσης. Επιπλέον, είναι εμφανές ότι στο κέντρο του κουτιού της προσομοίωσης η πυκνότητα βρίσκεται σε πολύ καλή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα εφαρμόζοντας τα αθροίσματα κατά Ewald, κάτι που δεν συμβαίνει όταν τα αθροίσματα αυτά δεν προστίθενται στον κώδικα. Επιπρόσθετα, κοντά στις πλάκες του γραφίτη το πολυμερές προσανατολίζεται παράλληλα με αυτές ενώ στο κέντρο του κουτιού της προσομοίωσης ο προσανατολισμός των δεσμών του είναι τυχαίος.

Σχετικά με τη μορφή που εμφανίζουν οι αλυσίδες προκύπτει ότι αυτές δεν επηρεάζονται από το πάχος του διακένου μεταξύ των τοιχωμάτων του γραφίτη αλλά ούτε και από το εμβαδό της κάθετης στο διάκενο επιφάνειας. Κατά αυτόν τον τρόπο διατηρούν μία σχετικά σταθερή μορφή, κάτι που αποδεικνύεται από τη διακύμανση των ιδιοτιμών του τανυστή της γυροσκοπικής ακτίνας γύρω από ορισμένες τιμές.

Όσον αφορά την κατανομή των τάσεων αποδεικνύεται ότι η παρουσία των τοιχωμάτων του γραφίτη δεν είναι αισθητή στο μέσο του κουτιού της προσομοίωσης, όπου το πολυμερές πλέον έχει αποκτήσει τη συμπεριφορά του συνεχούς πολυαιθυλενίου. Ωστόσο, κοντά στις στερεές επιφάνειες η κατανομή της τάσης διαφέρει αισθητά από την τιμή 0.101325 MPa του κέντρου του φιλμ, εξαιτίας των ελκτικών δυνάμεων μεταξύ των ατόμων του πολυμερούς και του γραφίτη. Κάτι τέτοιο όμως δεν είναι αισθητό στην περίπτωση της εξέτασης της κατανομής των τάσεων όταν τα αθροίσματα κατά Ewald δεν έχουν εφαρμοσθεί στον κώδικα MC. Σε αυτή την περίπτωση η κατανομή της τάσης στο κέντρο του προφίλ διαφέρει αισθητά από την τιμή 0.1013 MPa, που είναι και η αναμενόμενη. Άρα για ακόμη μία φορά συμπεραίνεται η επιτακτική ανάγκη της χρήσης των αθροισμάτων κατά Ewald, για τον ορθό υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων μακράς εμβέλειας και κατά συνέπεια και όλων των δομικών και θερμοδυναμικών χαρακτηριστικών του συστήματος.

Καταλήγοντας, η τάση συνάφειας του συστήματος που υπολογίζεται, βρίσκεται σε πολύ καλή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα και ισούται με  $(\gamma_s - \gamma_{fs}) = (85.94 \pm 7.06) \text{mN/m}$ .

## V. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Karayiannis, N. C.; Giannousaki, A. E.; Mavrantzas, V. G.; Theodorou, D. N., Atomistic Monte Carlo simulation of strictly monodisperse long polyethylene melts through a generalized chain bridging algorithm. *The Journal of Chemical Physics* **2002**, *117* (11), 5465-5479.
2. Gogotsi, Y., *Nanomaterials Handbook*. Taylor & Francis: 2006.
3. Kresser, T. O. J., *Polyethelene*. Reinhold Pub. Corporation: New York, 1957.
4. Peacock, A., *Handbook of Polyethylene: Structures: Properties, and Applications*. Taylor & Francis: 2000.
5. Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E., C60: Buckminsterfullerene *Nature* **1985**, *318*, 162.
6. Iijima, S., Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **1991**, *354*, 56-58.
7. Σμιτζής, Ι. Χ., *Επιστήμη και τεχνική πολυμερών και σύνθετων υλικών*. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο: Αθήνα, 2013.
8. Miles, D. C.; Briston, J. H., *Polymer Technology*. Chemical Publ. Co.: New York, 1965.
9. Creton, C., *Materials Science of Pressure-Sensitive Adhesives, in Materials Science and Technology*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2006.
10. Hirz, S. J.; Homola, A. M.; Hadziioannou, G.; Frank, C. W., Effect of substrate on shearing properties of ultrathin polymer films. *Langmuir* **1992**, *8* (1), 328-333.
11. Böhme, T. R.; de Pablo, J. J., Evidence for size-dependent mechanical properties from simulations of nanoscopic polymeric structures. *The Journal of Chemical Physics* **2002**, *116* (22), 9939-9951.
12. Kalika, D. S.; Denn, M. M., Wall Slip and Extrudate Distortion in Linear Low-Density Polyethylene. *Journal of Rheology (1978-present)* **1987**, *31* (8), 815-834.
13. Schowalter, W. R., The behavior of complex fluids at solid boundaries. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **1988**, *29* (0), 25-36.
14. Atwood, B. T.; Schowalter, W. R., Measurements of slip at the wall during flow of high-density polyethylene through a rectangular conduit. *Rheol Acta* **1989**, *28* (2), 134-146.
15. Smith, K. A.; Vladkov, M.; Barrat, J.-L., Polymer Melt near a Solid Surface: A Molecular Dynamics Study of Chain Conformations and Desorption Dynamics. *Macromolecules* **2004**, *38* (2), 571-580.
16. Mansfield, K. F.; Theodorou, D. N., Atomistic simulation of a glassy polymer/graphite interface. *Macromolecules* **1991**, *24* (15), 4295-4309.
17. Yelash, L.; Virnau, P.; Binder, K.; Paul, W., Slow process in confined polymer melts: Layer exchange dynamics at a polymer solid interface. *Physical Review E* **2010**, *82* (5), 050801.
18. Daoulas, K. C.; Theodorou, D. N.; Harmandaris, V. A.; Karayiannis, N. C.; Mavrantzas, V. G., Self-Consistent-Field Study of Compressible Semiflexible Melts Adsorbed on a Solid Substrate and Comparison with Atomistic Simulations. *Macromolecules* **2005**, *38* (16), 7134-7149.
19. Fredrickson, G., *The Equilibrium Theory of Inhomogeneous Polymers*. International Series of Monographs on Physics, Oxford University Press: Oxford, 2006.
20. Aoyagi, T.; Takimoto, J.-i.; Doi, M., Molecular dynamics study of polymer melt confined between walls. *The Journal of Chemical Physics* **2001**, *115* (1), 552-559.
21. Pandey, Y. N.; Brayton, A.; Burkhart, C.; Papakonstantopoulos, G. J.; Doxastakis, M., Multiscale modeling of polyisoprene on graphite. *The Journal of Chemical Physics* **2014**, *140* (5), -.

22. Theodorou, D. N., *Applied molecular theory for Engineers*. National Technical University of Athens: Athens, 2004.
23. Allen, M. P.; Tildesley, D. J., *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press - Oxford University Press: New York, 1987.
24. Frenkel, D.; Smit, B., *Understanding Molecular Simulation From Algorithms to Applications*. Academic Press A division of Harcourt, Inc.: 1996; Vol. Computational science series.
25. Leach, A. R., *Molecular Modelling Principles and Applications*. Pearson Prentice Hall: London, 2001.
26. Theodorou, D. N., Variable-Connectivity Monte Carlo Algorithms for the Atomistic Simulation of Long-Chain Polymer Systems. In *Bridging Time Scales: Molecular Simulations for the Next Decade*, Peter Nielaba, M. M., Giovanni Ciccotti Ed. Springer Berlin Heidelberg: 2002; Vol. 605, pp 67-127.
27. Kotelyanskii, M.; Theodorou, D. N., *Simulation methods for polymers*. Marcel Dekker Inc.: New York, 2004.
28. Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E., Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *The Journal of Chemical Physics* **1953**, *21* (6), 1087-1092.
29. Rosenbluth, M. N.; Rosenbluth, A. W., Monte Carlo Calculation of the Average Extension of Molecular Chains. *The Journal of Chemical Physics* **1955**, *23* (2), 356-359.
30. in 't Veld, P. J.; Ismail, A. E.; Grest, G. S., Application of Ewald summations to long-range dispersion forces. *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *127* (14), -.
31. Bader, J. S.; Chandler, D., Computer simulation study of the mean forces between ferrous and ferric ions in water. *The Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96* (15), 6423-6427.
32. Ewald, P. P., Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. *Annalen der Physik* **1921**, *369* (3), 253-287.
33. Toukmaji, A. Y.; Board Jr, J. A., Ewald summation techniques in perspective: a survey. *Computer Physics Communications* **1996**, *95* (2-3), 73-92.
34. Nijboer, B. R. A.; De Wette, F. W., On the calculation of lattice sums. *Physica* **1957**, *23* (1-5), 309-321.
35. Williams, D., Accelerated convergence of crystal-lattice potential sums. *Acta Crystallographica Section A* **1971**, *27* (5), 452-455.
36. Williams, D. E., Crystal Cohesion and Conformational Energies. Metzger, R. M., Ed. Springer-Verlag: Berlin-Heidelberg: New York, 1981; pp 3-40.
37. Karasawa, N.; Goddard, W. A., Acceleration of convergence for lattice sums. *The Journal of Physical Chemistry* **1989**, *93* (21), 7320-7327.
38. López-Lemus, J.; Romero-Bastida, M.; Darden, T. A.; Alejandre, J., Liquid-vapour equilibrium of n -alkanes using interface simulations. *Molecular Physics* **2006**, *104* (15), 2413-2421.
39. Martin, M. G.; Siepmann, J. I., Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of n-Alkanes. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102* (14), 2569-2577.
40. Martin, M. G.; Siepmann, J. I., Novel Configurational-Bias Monte Carlo Method for Branched Molecules. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 2. United-Atom Description of Branched Alkanes. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103* (21), 4508-4517.
41. Essmann, U.; Perera, L.; Berkowitz, M. L.; Darden, T.; Lee, H.; Pedersen, L. G., A smooth particle mesh Ewald method. *The Journal of Chemical Physics* **1995**, *103* (19), 8577-8593.

42. Shi, B.; Sinha, S.; Dhir, V. K., Molecular dynamics simulation of the density and surface tension of water by particle-particle particle-mesh method. *The Journal of Chemical Physics* **2006**, *124* (20), -.
43. Hockney, R.; Eastwood, J., *Computer Simulation Using Particles*. Taylor & Francis: 2010.
44. Plimpton, S., Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *Journal of Computational Physics* **1995**, *117* (1), 1-19.
45. Toxvaerd, S., Equation of state of alkanes II. *The Journal of Chemical Physics* **1997**, *107* (13), 5197-5204.
46. van der Ploeg, P.; Berendsen, H. J. C., Molecular dynamics simulation of a bilayer membrane. *The Journal of Chemical Physics* **1982**, *76* (6), 3271-3276.
47. Steele, W. A., The physical interaction of gases with crystalline solids: I. Gas-solid energies and properties of isolated adsorbed atoms. *Surface Science* **1973**, *36* (1), 317-352.
48. Vogiatzis, G. G.; Theodorou, D. N., Local Segmental Dynamics and Stresses in Polystyrene-C60 Mixtures. *Macromolecules* **2014**, *47* (1), 387-404.
49. Theodorou, D. N.; Suter, U. W., Detailed molecular structure of a vinyl polymer glass. *Macromolecules* **1985**, *18* (7), 1467-1478.
50. Nelder, J. A.; Mead, R., A Simplex Method for Function Minimization. *The Computer Journal* **1965**, *7* (4), 308-313.
51. Mavrantzas, V. G.; Theodorou, D. N., Atomistic Simulation of Polymer Melt Elasticity: Calculation of the Free Energy of an Oriented Polymer Melt. *Macromolecules* **1998**, *31* (18), 6310-6332.
52. Kron, A. K., The Monte Carlo method in statistical calculations of macromolecules. *Polymer Science U.S.S.R.* **1965**, *7* (7), 1361-1367.
53. Vacatello, M.; Avitabile, G.; Corradini, P.; Tuzi, A., A computer model of molecular arrangement in a n-paraffinic liquid. *The Journal of Chemical Physics* **1980**, *73* (1), 548-552.
54. Boyd, R. H., An off-lattice constant-pressure simulation of liquid polymethylene. *Macromolecules* **1989**, *22* (5), 2477-2481.
55. Dodd, L. R.; Boone, T. D.; Theodorou, D. N., A concerted rotation algorithm for atomistic Monte Carlo simulation of polymer melts and glasses. *Molecular Physics* **1993**, *78* (4), 961-996.
56. Olaj, O. F.; Lantschbauer, W., Simulation of chain arrangement in bulk polymer, 1. Chain dimensions and distribution of the end-to-end distance. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1982**, *3* (12), 847-858.
57. Pant, P. V. K.; Theodorou, D. N., Variable Connectivity Method for the Atomistic Monte Carlo Simulation of Polydisperse Polymer Melts. *Macromolecules* **1995**, *28* (21), 7224-7234.
58. Karayiannis, N. C.; Mavrantzas, V. G.; Theodorou, D. N., A Novel Monte Carlo Scheme for the Rapid Equilibration of Atomistic Model Polymer Systems of Precisely Defined Molecular Architecture. *Physical Review Letters* **2002**, *88* (10), 105503.
59. Mavrantzas, V. G.; Boone, T. D.; Zervopoulou, E.; Theodorou, D. N., End-Bridging Monte Carlo: A Fast Algorithm for Atomistic Simulation of Condensed Phases of Long Polymer Chains. *Macromolecules* **1999**, *32* (15), 5072-5096.
60. Flory, P. J., *Statistical Mechanics of Chain Molecules*. Wiley Interscience ed.; New York, 1969.
61. Wu, M. G.; Deem, M. W., Analytical rebridging Monte Carlo: Application to cis/trans isomerization in proline-containing, cyclic peptides. *The Journal of Chemical Physics* **1999**, *111* (14), 6625-6632.

62. Uhlherr, A.; Doxastakis, M.; Mavrantzas, V. G.; Theodorou, D. N.; Leak, S. J.; Adam, N. E.; Nyberg, P. E., Atomic structure of a high polymer melt. *EPL (Europhysics Letters)* **2002**, *57* (4), 506.
63. Duane, S.; Kennedy, A. D.; Pendleton, B. J.; Roweth, D., Hybrid Monte Carlo. *Physics Letters B* **1987**, *195* (2), 216-222.
64. Heermann, D. W.; Yixue, L., A global-update simulation method for polymer systems. *Macromolecular Theory and Simulations* **1993**, *2* (3), 299-308.
65. Forrest, B. M.; Suter, U. W., Generalized coordinate hybrid Monte Carlo. *Molecular Physics* **1994**, *82* (2), 393-410.
66. Forrest, B. M.; Suter, U. W., Hybrid Monte Carlo simulations of dense polymer systems. *The Journal of Chemical Physics* **1994**, *101* (3), 2616-2629.
67. Pandey, Y. N.; Doxastakis, M., Detailed atomistic Monte Carlo simulations of a polymer melt on a solid surface and around a nanoparticle. *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *136* (9), -.
68. Born, M.; Von Karman, T., Uber Schwingungen in Raumgittern. *Physik. Z.* **1912**, *13*, 297-309.
69. Theodorou, D. N.; Boone, T. D.; Dodd, L. R.; Mansfield, K. F., Stress tensor in model polymer systems with periodic boundaries. *Macromolecular Theory and Simulations* **1993**, *2* (2), 191-238.
70. Rycroft, C. H., VORO++: A three-dimensional Voronoi cell library in C++. *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science* **2009**, *19* (4), -.
71. Rycroft, C. H.; Grest, G. S.; Landry, J. W.; Bazant, M. Z., Analysis of granular flow in a pebble-bed nuclear reactor. *Physical Review E* **2006**, *74* (2), 021306.
72. Tolman, R. C., Consideration of the Gibbs Theory of Surface Tension. *The Journal of Chemical Physics* **1948**, *16* (8), 758-774.
73. Kirkwood, J. G.; Buff, F. P., The Statistical Mechanical Theory of Surface Tension. *The Journal of Chemical Physics* **1949**, *17* (3), 338-343.
74. Πετσαγκουράκης, Ι. Προσομοίωση Monte Carlo νανοσυνθέτου υλικού πολυαιθυλενίου - γραφίτη. Διπλωματική Εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Αθήνα, 2013.
75. Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*. 5th ed.; John Wiley & Sons: New York, 1976.
76. Μόρφης, Α. Υπολογιστικά αποτελεσματικές μοριακές προσομοιώσεις πολυμερικών τηγμάτων. Μεταπτυχιακή εργασία, ΔΠΜΣ "Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις", ΕΜΠ, Αθήνα, 2012.
77. Batistakis, C.; Lyulin, A. V., Simulated glass transition in thin polymer films: Influence of truncating the non-bonded interaction potentials. *Computer Physics Communications* **2014**, *185* (4), 1223-1229.
78. Mansfield, K. F.; Theodorou, D. N., Atomistic simulation of a glassy polymer surface. *Macromolecules* **1990**, *23* (20), 4430-4445.
79. Theodorou, D. N., Variable-density model of polymer melt surfaces: structure and surface tension. *Macromolecules* **1989**, *22* (12), 4578-4589.
80. Theodorou, D. N.; Suter, U. W., Shape of unperturbed linear polymers: polypropylene. *Macromolecules* **1985**, *18* (6), 1206-1214.
81. Suter, U. W.; Mattice, W. L., *Conformational Theory of Large Molecules: The Rotational Isomeric State Model in Macromolecular Systems*. Wiley: New York, 1994.
82. Harmandaris, V. A.; Mavrantzas, V. G.; Theodorou, D. N., Atomistic Molecular Dynamics Simulation of Polydisperse Linear Polyethylene Melts. *Macromolecules* **1998**, *31* (22), 7934-7943.

83. Girifalco, L. A.; Good, R. J., A Theory for the Estimation of Surface and Interfacial Energies. I. Derivation and Application to Interfacial Tension. *The Journal of Physical Chemistry* **1957**, *61* (7), 904-909.
84. Roe, R.-J., Surface tension of polymer liquids. *The Journal of Physical Chemistry* **1968**, *72* (6), 2013-2017.
85. Wu, S., Surface and interfacial tensions of polymer melts: I. Polyethylene, polyisobutylene, and polyvinyl acetate. *Journal of Colloid and Interface Science* **1969**, *31* (2), 153-161.
86. Boyd, G. E.; Livingston, H. K., Adsorption and the Energy Changes<sup>1</sup> at Crystalline Solid Surfaces. *Journal of the American Chemical Society* **1942**, *64* (10), 2383-2388.
87. Harkins, W. D.; Jura, G.; Loeser, E. H., Surfaces of Solids. XVI. Adsorbed Films of Water and Normal Heptane on the Surface of Graphite. *Journal of the American Chemical Society* **1946**, *68* (4), 554-557.