

**ΜΟΡΙΑΚΕΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΥΑΛΩΔΟΥΣ
ΑΤΑΚΤΙΚΟΥ ΠΟΛΥΣΤΥΡΕΝΙΟΥ**

Κωνσταντίνος Β. Μανίκας

Οκτώβριος 2015

Αθήνα



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μοριακές Προσομοιώσεις Υαλώδους Ατακτικού Πολυστυρενίου

Κωνσταντίνος Β. Μανίκας

Επιβλέπων Καθηγητής: Θεόδωρος Ν. Θεοδώρου, Καθηγητής ΕΜΠ

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή:

Θεόδωρος Θεοδώρου, Καθηγητής ΕΜΠ

Κωνσταντίνος Χαριτίδης, Καθηγητής ΕΜΠ

Γεώργιος Παπαδόπουλος, Λέκτορας ΕΜΠ

Αθήνα Οκτώβριος 2015

Στον παππού μου

Ευχαριστίες

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Θεόδωρου Ν. Θεοδώρου, στο εργαστήριο Υπολογιστικής Επιστήμης και Μηχανικής των υλικών του τομέα ΙΙΙ της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή μου κ. Θεόδωρου για τη δυνατότητα που μου έδωσε να δουλέψω υπό την επίβλεψη του για την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας. Καθώς επίσης και για τη μύηση στον κόσμο των προσομοιώσεων, την αγάπη για τελειότητα που τον διακατέχει και την παρουσία του σαν πρότυπο επιστήμονα και ανθρώπου.

Εξίσου θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να δώσω στον Δρ. Γεώργιο Βογιατζή, ο οποίος υπήρξε συνοδοιπόρος και καθοδηγητής στην πρόοδο της εργασίας, αλλά και της εισαγωγής μου σε έναν επιστημονικό χώρο. Δήλωσε παρών σε κάθε απορία και έκανε καίριες και πολύτιμες υποδείξεις. Εξίσου ευχαριστώ και τα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου Υπολογιστικής Επιστήμης και Μηχανικής των Υλικών.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω συμφοιτητές για τις όμορφες στιγμές που περάσαμε, όπως και φίλους που υπήρξαν στήριγμα σε κάθε βήμα Αντώνη, Σωτήρη, Πέτρο και Αλεξάνδρα. Από αυτές τις γραμμές δεν θα μπορούσε να λείψει η οικογένεια μου που αποτελεί τη σταθερά σε έναν κόσμο συνεχώς μεταβαλλόμενο, που αποτελεί πολύτιμη βοήθεια σε κάθε επιτυχία.

Περίληψη

Στη σύγχρονη εποχή που βιώνουμε, τα πολυμερή αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι της ζωής όλων των ανθρώπων. Ένα τέτοιο υλικό είναι το πολυστερένιο. Το συνήθως χρησιμοποιούμενο πολυστερένιο ανήκει στα άμορφα υλικά, μία κατηγορία υλικών που ξεχωρίζει λόγω της ιδιαιτερότητας να εμφανίζουν χαρακτηριστικά τόσο στερεάς όσο και υγρής κατάστασης. Δηλαδή, τα άμορφα υλικά, στα οποία συμπεριλαμβάνεται το πολυστερένιο, μπορούν να παρουσιάζουν έλλειψη τάξης μακράς εμβέλειας όσο και να υποστηρίζουν την επιβολή διατμητικής τάσης. Το πρώτο αποτελεί χαρακτηριστικό υγρής και το δεύτερο στερεής κατάστασης, οπότε υπό αυτή την έννοια εμφανίζουν χαρακτηριστικά και των δύο φάσεων, πράγμα που τα καθιστά υλικά εξαιρετικού επιστημονικού ενδιαφέροντος.

Το πολυστερένιο αποτελεί υαλώδες υλικό και τα υαλώδη υλικά είναι χαρακτηριστικοί αντιπρόσωποι άμορφων στερεών. Η κατανόηση των υαλωδών υλικών και κατ' επέκταση η ικανότητα ελέγχου των ιδιοτήτων τους εμφανίζει μεγάλο τεχνολογικό και επιστημονικό ενδιαφέρον. Η δυσκολία κατανόησης των μηχανισμών, που διέπουν τις σχέσεις της δομής με τις ιδιότητες αυτών των υλικών, είναι εξαιρετικά δύσκολη λόγω του ότι οι ιδιότητές τους παρουσιάζουν εξάρτηση από το χρόνο, γεγονός που σημαίνει ότι βρίσκονται εκτός θερμοδυναμικής ισορροπίας. Για το λόγο αυτό βρίσκονται σε μία συνεχή προσπάθεια προσέγγισης της ισορροπίας. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό με τον όρο φυσική γήρανση.

Οι μηχανικές ιδιότητες των υαλωδών υλικών, όπως οι ελαστικές σταθερές που θα μελετηθούν στην παρούσα εργασία, εξαρτώνται έντονα τόσο από τη χημική τους σύσταση όσο και από το θερμικό ιστορικό σχηματισμού τους. Οι μοριακές προσομοιώσεις αποτελούν ένα βασικό και αποτελεσματικό εργαλείο για τη μελέτη συμπεριφοράς υλικών, καθώς είναι σε θέση να εκτιμήσουν με ακρίβεια θερμοδυναμικές και δυναμικές ιδιότητες. Για το λόγο αυτό, θα γίνει προσπάθεια σύγκρισης δύο υπολογιστικών μεθόδων ως προς τον υπολογισμό των ελαστικών σταθερών του πολυστερενίου μέσω προσομοιώσεων.

Οι μέθοδοι που θα εφαρμοστούν είναι η μηχανική παραμόρφωση μέσω της επιβολής τάσης και η μέθοδος που υπολογίζει τις ελαστικές σταθερές μέσω των θερμικών διακυμάνσεων της τάσης υπό μηδενική παραμόρφωση. Στην εργασία αυτή λοιπόν, εκτιμήθηκαν οι ελαστικές σταθερές (μέτρο Young και λόγος Poisson) του υαλώδους ατακτικού πολυστερενίου μέσω υπολογιστικών πειραμάτων επιβαλλόμενης μοναξονικής (εφελκυστικής και θλιπτικής) τάσης στην ελαστική περιοχή, καθώς και μέσω της μεθόδου διακυμάνσεων της τάσης. Επιπλέον, προσομοιώθηκε η ογκομετρική συμπεριφορά (καμπύλη όγκου – θερμοκρασίας υπό σταθερή πίεση) του ατακτικού υαλώδους πολυστερενίου και βρέθηκαν αποτελέσματα που συμφωνούν με αντίστοιχες πειραματικές μετρήσεις ψύξης.

Summary

In our time polymers are indispensable for everyday life. One of the most widely used polymers is polystyrene. Polystyrene belongs to amorphous materials, a category of materials whose properties are reminiscent of both solid and liquid phases. In particular, these materials, which include commonly used polystyrene, exhibit lack of long range order in their structure, but at the same time can support shear stresses. The first characteristic is a feature of the liquid phase, while the second of the solid phase. In this sense, amorphous materials exhibit characteristics of both phases, and this imparts to them high scientific interest and importance.

At room temperature polystyrene is considered to be a glassy material. Glasses constitute the very important category of amorphous solids. Understanding glasses, and therefore being able to control their properties, is of great technological significance. The difficulty of understanding structure-property relations in glassy materials stems from the fact that their properties change with time. This is strong indication that these materials are out of thermodynamic equilibrium and constantly striving to approach it. The process of gradual change in properties with time is known as physical ageing.

The mechanical properties of glassy materials, such as the elastic constants which constitute the focus of this diploma thesis, exhibit dependence on their chemical constitution and their thermo-mechanical formation history. Molecular simulations constitute a fundamental and efficient tool for materials research, as they can in many cases accurately estimate thermodynamic, dynamic and mechanical properties. In this thesis, molecular simulations will be used as a tool for calculating the elastic constants of polystyrene, following two different methods.

The methods that will be applied are (a) mechanical deformation through externally applied stresses and (b) calculation of the elastic constants through stress fluctuations in an undeformed specimen. In this work the elastic constants of glassy atactic polystyrene (Young's modulus and Poisson ratio) have been evaluated through computational experiments applying uniaxial (tensile and compressive) stress in the elastic regime. They have also been evaluated through the stress fluctuation method. In addition, the volumetric behavior (volume-temperature curve under given pressure) of glassy atactic polystyrene was simulated and results were found to be in good agreement with corresponding experimental measurements.

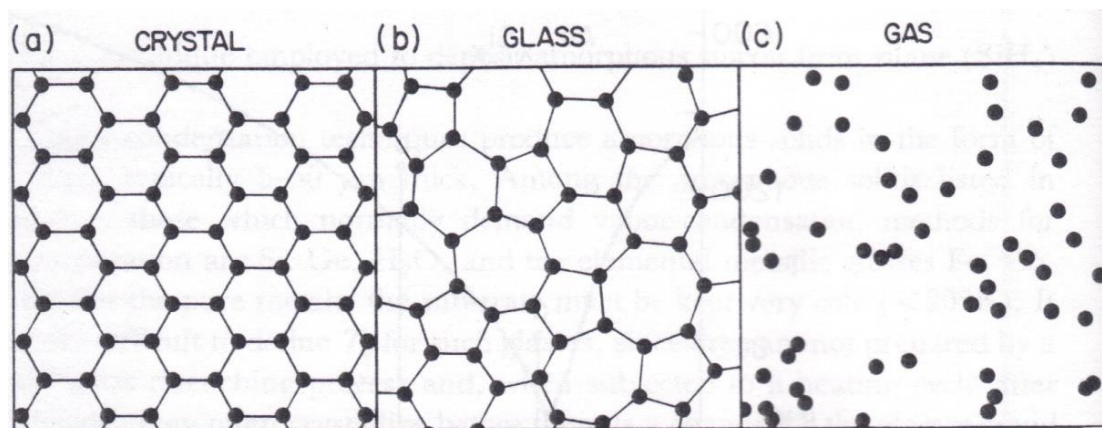
Περιεχόμενα

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	5
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	6
SUMMARY	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΑΜΟΡΦΑ ΥΛΙΚΑ	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: ΥΑΛΩΔΗ ΥΛΙΚΑ, ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΚΑΙ ΕΛΑΣΤΙΚΕΣ ΣΤΑΘΕΡΕΣ	16
2.1 ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΣ, ΥΠΟΨΥΚΤΟ ΥΓΡΟ ΚΑΙ ΥΑΛΩΔΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ.....	17
2.2 ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΤΥΧΕΣ ΤΗΣ ΥΑΛΩΔΟΥΣ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ	22
2.3 ΘΕΩΡΙΕΣ ΠΟΥ ΠΕΡΙΓΡΑΦΟΥΝ ΤΗΝ ΥΑΛΩΔΗ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗ	26
2.4 ΜΟΡΙΑΚΕΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΓΙΑ ΥΑΛΩΔΗ ΥΛΙΚΑ	30
2.4.1 Δυναμικό και παραγωγή αρχικών απεικονίσεων	30
2.4.2 Προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής	41
2.5 ΤΑΣΗ ΚΑΙ ΕΛΑΣΤΙΚΕΣ ΣΤΑΘΕΡΕΣ	44
2.5.1 Θερμοδυναμικές θεωρήσεις	45
2.5.2 Μέτρα ελαστικότητας.....	48
2.5.3 Υπολογισμός τάσεων και ελαστικών σταθερών από ένα ατομικό πεδίο δυνάμεων.....	50
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: ΕΛΑΧΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ	56
3.1 ΕΛΑΧΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.....	57
3.1.1 Επιλογή μεθόδου ελαχιστοποίησης της ενέργειας	57
3.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΕΛΑΧΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΜΕ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΧΡΟΝΟ	63
3.3 ΔΟΚΙΜΕΣ ΕΛΑΧΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΟΥ ΕΠΙΠΕΔΟΥ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	64
3.3/i Ελαχιστοποίηση της ενέργειας.....	65
3.3/ii Ελαχιστοποίηση της ενέργειας με τροποποιημένες παραμέτρους.....	70
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΑΛΩΝ ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΕΛΑΣΤΙΚΩΝ ΣΤΑΘΕΡΩΝ	84
4.1 ΒΑΦΗ ΤΗΓΜΑΤΟΣ	85
4.2 ΕΞΙΣΟΡΡΟΠΗΣΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΜΕ ΣΧΕΣΕΙΣ ΤΑΣΕΩΝ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΕΩΝ	87
4.3 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΕΛΑΣΤΙΚΩΝ ΣΤΑΘΕΡΩΝ ΜΕ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΕΙΣ ΤΑΣΕΩΝ	93
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	99
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ- ΑΝΑΦΟΡΕΣ	102

Κεφάλαιο 1^ο: Άμορφα Υλικά

Το παρόν πόνημα αποτελεί μέρος των μελετών που σχετίζονται με τις σχέσεις δομής-ιδιοτήτων που διέπουν την ύλη. Η κατηγορία υλικών στην οποία εστιάζονται οι προσπάθειές μας μπορεί να χαρακτηριστεί ως ιδιαίτερη και είναι τα άμορφα στερεά. Τα άμορφα στερεά μπορούν να παρουσιάζουν χαρακτηριστικά τόσο στερεάς, όσο και υγρής κατάστασης. Πιο συγκεκριμένα στη δομή τους παρατηρείται έλλειψη τάξεως μακράς εμβέλειας, ενώ η απόκρισή τους σε μεγάλες εξωτερικά επιβαλλόμενες τάσεις παρατηρείται ως χρονικά εξαρτώμενη, όπως στα υγρά. Ωστόσο, η παρουσία χαρακτηριστικών στερεάς φάσης είναι εξίσου εμφανής. Αυτό φαίνεται από την διατήρηση της εκάστοτε γεωμετρίας (σχήματος) του υλικού, την υποστήριξη διαμητικών τάσεων και την επιστροφή στην αρχική γεωμετρία τους μετά από την άρση μικρής εξωτερικά επιβαλλόμενης τάσης. Τα παραπάνω καταδεικνύουν το ενδιαφέρον που παρουσιάζουν τα άμορφα στερεά ως αντικείμενα έρευνας.

Συνήθως, όταν γίνεται αναφορά σε στερεά υλικά, υπονοούνται τα κρυσταλλικά στερεά. Ωστόσο, αν και οι έννοιες πολλές φορές μπορούν να χρησιμοποιούνται ως συνώνυμες, το πεδίο των μη κρυσταλλικών στερεών είναι πεδίο πολύ σημαντικών εφαρμογών και έντονης ερευνητικής δραστηριότητας. Τα στερεά αυτά είναι, όπως προαναφέρθηκε, στερούνται τάξεως μακράς εμβέλειας, χαρακτηριστικού που είναι θεμελιώδες για τα κρυσταλλικά στερεά. Δηλαδή, η περιοδικότητα που αποτελεί κύριο χαρακτηριστικό των κρυσταλλικών πλεγμάτων είναι απύσα στα άμορφα στερεά. Κοιτάζοντας τη δομή με έναν πιο διεξοδικό τρόπο, διαπιστώνουμε ότι η θεμελιώδης διαφορά ανάμεσα σε κρυσταλλικά και άμορφα στερεά πηγάζει από τη φύση της μικροσκοπικής τους δομής. Στους κρυστάλλους που βρίσκονται σε ισορροπία οι θέσεις των ατόμων ή ιόντων επιδεικνύουν τάξη μακράς εμβέλειας, ενώ στα άμορφα στερεά οι συντεταγμένες των ατόμων είναι ιδιαίτερα ακανόνιστες για τη δομή να χαρακτηριστεί ως τακτική.



Σχήμα 1.1: Σχηματική παρουσίαση των ατομικών συντεταγμένων σε (a) ένα κρυσταλλικό στερεό, (b) ένα άμορφο στερεό και (c) ένα αέριο.¹

Το Σχήμα 1.1 αναπαριστά τα χαρακτηριστικά των ατομικών συντεταγμένων κρυσταλλικών έναντι άμορφων στερεών, καθιστώντας φανερές τις αντιθέσεις που τα διέπουν. Επιπρόσθετα, στο σχήμα συμπεριλαμβάνεται και η απεικόνιση των ατόμων, όπως αυτά παρουσιάζονται σε μια στιγμιαία απεικόνιση ενός αερίου στο χώρο. Η τελευταία απεικόνιση παρουσιάζεται με σκοπό τη σύγκριση με τις υπόλοιπες δύο. Παρατηρείται ότι το Σχήμα 1.1 παρουσιάζεται σε δύο διαστάσεις, γεγονός που συμβάλλει στην ευκολότερη κατανόηση των ισχυρισμών που υποστηρίζονται, ωστόσο οι σημαντικότερες διαπιστώσεις μπορούν να μεταφερθούν ανάλογα

στην τριδιάστατη περίπτωση. Οι εικόνες, που απεικονίζουν το κρυσταλλικό πλέγμα (α) και το άμορφο πλέγμα (β), παρουσιάζουν τις θέσεις των ατόμων γύρω από τις οποίες αναμένεται να ταλαντώνονται σαν τελείες. Ενώ για το αέριο (γ), οι τελείες αποτελούν μία στιγμιαία εικόνα των θέσεων των ατόμων, μία από τις πάμπολες που μπορούν να επιτευχθούν.

Παρατηρώντας το Σχήμα 1.1 είναι φανερό ότι το χαρακτηριστικό που διαχωρίζει τα δύο πλέγματα των στερεών είναι η απουσία τάξεως στο πλέγμα του άμορφου στερεού. Η περιοδικότητα είναι απύσχα. Από την άλλη πλευρά, οι ατομικές θέσεις στο άμορφο στερεό δεν είναι τελείως τυχαίες στο χώρο, όπως δηλαδή στο τρίτο κομμάτι του Σχήματος 1.1 όπου παρουσιάζεται ένα αέριο, τουλάχιστον στο όριο χαμηλής πυκνότητας όπου τα άτομα μπορούν θεωρηθούν ως σημειακά.

Αν πραγματοποιηθεί μία άμεση σύγκριση του Σχήματος 1.1 (β) και Σχήματος 1.1 (γ) γίνεται ξεκάθαρη η παρουσία υψηλού βαθμού τοπικής συσχέτισης των ατόμων όσον αφορά το άμορφο στερεό. Κάθε άτομο έχει ένα συγκεκριμένο αριθμό πρώτων γειτονικών ατόμων (στο παράδειγμα που χρησιμοποιείται στην παρούσα περίπτωση πρόκειται για τρία γειτονικά άτομα) τα οποία απέχουν την ίδια σχεδόν απόσταση από το κέντρο του ατόμου. Τα γειτονικά άτομα συνδέονται με γραμμές στις τρεις εικόνες και οι γωνίες που σχηματίζονται ανάμεσα στους δεσμούς είναι επίσης περίπου ίσες μεταξύ τους (οι γραμμές συναντιώνται στην τελεία-άτομο). Όσον αφορά το κρυσταλλικό πλέγμα (Σχήμα 1.1 (α)) τόσο τα μήκη των δεσμών των γειτονικών ατόμων, όσο και οι γωνίες των δεσμών είναι ακριβώς ίσα για το κάθε άτομο, όπως έχουν υπαγορευθεί από τις ατομικές συντεταγμένες ισορροπίας του κρυσταλλικού πλέγματος. Ωστόσο, είναι προφανές ότι τα άμορφα στερεά χαρακτηρίζονται από υψηλό βαθμό τάξης μικρής εμβέλειας ως συνέπεια των χημικών δεσμών ή των φυσικών αλληλεπιδράσεων που ευθύνονται για τη συγκράτηση της μάζας του στερεού. Παρόλο που η έλλειψη τάξεως μακράς εμβέλειας στα άμορφα στερεά συνεπάγεται αβεβαιότητα σε μεγάλες αποστάσεις, η δομή σε ατομική κλίμακα ενός τέτοιου υλικού είναι ιδιαίτερα βέβαιη σε κλίμακα μήκους μερικών ατομικών μηκών γύρω από οποιοδήποτε άτομο. Αυτή η περιορισμένη συμμετρία που διακατέχει τα άμορφα υλικά είναι υπεύθυνη για το γεγονός ότι είναι αδύνατο να αναπαραχθεί η δομή τους όταν είναι γνωστές οι θέσεις μόνο για ένα συγκεκριμένο υποσύνολο ατόμων.

Πολλοί ερευνητές χαρακτηρίζουν την άμορφη κατάσταση ως μια κινητικά παγιδευμένη κατάσταση, εννοώντας ότι υπάρχει κάποιο είδος κινησιακού εγκλωβισμού που ευθύνεται για την διαστρεβλωμένη, σε σχέση με τον ιδεατό κρύσταλλο, δομή του υλικού. Αυτή η ερμηνεία για τη δομή και γεωμετρία των άμορφων στερεών ενδυναμώνεται από το γεγονός ότι οι ιδιότητες του υλικού διαφοροποιούνται με την πάροδο του χρόνου, φαινόμενο που έχει γίνει γνωστό, όπως προαναφέρθηκε, με τον όρο φυσική γήρανση. Από θερμοδυναμικής σκοπιάς, τα άμορφα υλικά μπορούν να θεωρηθούν κινητικά παγιδευμένα σε μία μετασταθή κατάσταση, που απέχει από την θερμοδυναμικά ευνοούμενη κατάσταση ευσταθούς ισορροπίας. Σύμφωνα με τη θερμοδυναμική για ένα ζεύγος τιμών θερμοκρασίας και πίεσης ένα απλό υαλώδες υλικό πρέπει να βρίσκεται στην ενεργειακά σταθερότερη κρυσταλλική φάση, καθώς το χημικό δυναμικό της κρυσταλλικής κατάστασης μ_c είναι μικρότερο εκείνου που αφορά την υγρή κατάσταση μ_l , $\mu_c < \mu_l$. Υπάρχουν, ωστόσο, περιπτώσεις υλικών, όπως τα ατακτικά πολυμερή, όπου μία πλήρως στοιχισμένη κρυσταλλική μορφή στην οποία να μπορούν να διαταχθούν τα μόρια δεν είναι υπαρκτή. Εν πάση περιπτώσει η κρυσταλλική μορφή, όταν υπάρχει, είναι θερμοδυναμικά προτιμητέα έναντι της υγρής, πράγμα που σημαίνει ότι το υλικό στην ισορροπία πρέπει να είναι κρύσταλλος, όταν αυτό είναι εφικτό. Η ευσταθής θερμοδυναμική ισορροπία δεν αποκαθίσταται πάντα όμως, με αποτέλεσμα τα

άμορφα υλικά να κατέχουν χαρακτηριστικές ιδιότητες τόσο στερεών όσο και υγρών ,όπως όπως έχει ήδη λεχθεί ανωτέρω. Οι λόγοι θα διευκρινιστούν παρακάτω σε αυτό το κεφάλαιο.

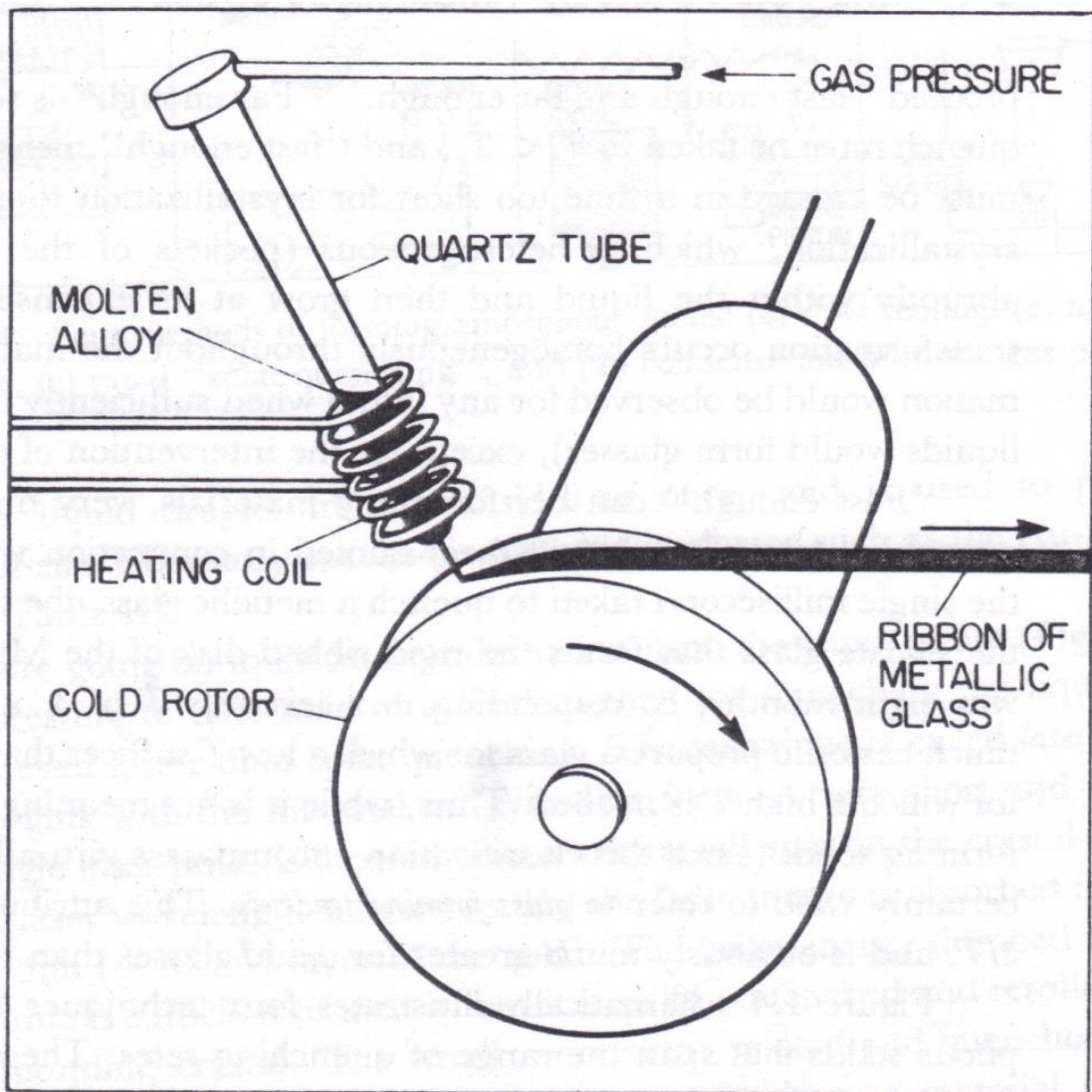
Η προαναφερθείσα συμπεριφορά των υλικών έχει πολλές ερμηνείες, με μία εξ' αυτών να αναφέρει ότι η συμπεριφορά αυτή βασίζεται στον χρόνο που χρειάζεται το υλικό για να περάσει από τη μετασταθή άμορφη κατάσταση στη θερμοδυναμικά σταθερή κρυσταλλική κατάσταση. Αυτός ο χρόνος , που είναι γνωστός και σαν χρόνος χαλάρωσης, είναι μέτρο του πόσο γρήγορα ή αργά ανταποκρίνονται αυτά τα υλικά σε μία συγκεκριμένη επιβαλλόμενη αλλαγή, όπως η ταχεία ψύξη και κινούνται προς την καινούρια θερμοδυναμική ισορροπία. Για κινητικούς λόγους, που πηγάζουν από την πολύπλοκη δομή του πεδίου δυναμικής ενέργειας διαμοριακών και ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων σ' αυτά τα υλικά, η μετάβαση προς την κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας παρεμποδίζεται και λαμβάνει χώρα με πολύ αργούς ρυθμούς. Όπως ειπώθηκε προηγουμένως, τα άμορφα υλικά θεωρούνται ότι απέχουν από την θερμοδυναμική ισορροπία, βρισκόμενα σε μία διαρκή και παρατεταμένη δυναμική μετάβαση προς την κατάσταση ισορροπίας (φυσική γήρανση). Ο βασικός λόγος που αυτά τα υλικά βρίσκονται κινητικά παγιδευμένα προέρχεται κυρίως από τον τρόπο σχηματισμού τους.

Ο όρος άμορφο στερεό είναι αρκετά γενικός και αναφέρεται σε ένα οποιοδήποτε στερεό που επιδεικνύει ένα μη περιοδικό ατομικό πλέγμα για το οποίο έγινε λόγος. Ο όρος ύαλος μερικές φορές χρησιμοποιείται σαν αναφορά σε άμορφα στερεά που δημιουργούνται μέσω του πιο κοινού τρόπου παραγωγής άμορφων στερεών, δηλαδή η βαφή τήγματος (melt quenching). Από τη στιγμή που υπάρχουν και άλλοι τρόποι παραγωγής άμορφων στερεών εκτός από τον προαναφερθέντα, ο όρος ύαλος είναι ο πιο περιοριστικός, αλλά συνήθως χρησιμοποιείται για να περιγράψει τον πιο γενικό όρο των άμορφων στερεών. Στην παρούσα εργασία οι δύο όροι θα χρησιμοποιηθούν ως συνώνυμα.

Όπως επισημάνθηκε, τα άμορφα στερεά μπορούν να παραχθούν μέσα από μία πλειάδα τεχνικών παραγωγής. Δεδομένου ότι οι ιδιότητες των άμορφων στερεών, που σχηματίζονται, εξαρτώνται σημαντικά από το χρόνο, συμπεραίνεται ότι η διαδικασία παραγωγής τους παίζει σημαντικότερο ρόλο για τις τελικές ιδιότητες του παραγόμενου υλικού, αφού αναμφισβήτητα επηρεάζει και προσδιορίζει το σχηματισμό του υλικού. Η εξάρτηση αυτή των ιδιοτήτων της ύαλου από τη διαδικασία σχηματισμού είναι τόσο ισχυρή, που ακόμα και όταν χρησιμοποιείται η ίδια μέθοδος για τη δημιουργία ενός άμορφου στερεού διαφοροποιώντας μόνο μερικές από τις αρχικές συνθήκες μεταξύ δύο πειραμάτων, αυτά μπορεί να οδηγήσουν σε δύο τελείως διαφορετικά είδη άμορφου υλικού με εντελώς διαφορετικές χαρακτηριστικές ιδιότητες. Πλέον έχουν αναπτυχθεί αρκετές μέθοδοι δημιουργίας άμορφων υλικών, οι οποίες μπορούν να καταταχθούν σε τρεις βασικές κατηγορίες με βάση τη φάση που έχουν σαν σημείο εκκίνησης: την υγρή, αέρια ή κρυσταλλική φάση. Όσον αφορά την πρώτη κατηγορία το άμορφο υλικό δημιουργείται διατηρώντας την σχετική αταξία που διακατέχει την υγρή φάση, ενώ στη δεύτερη κατηγορία ένα αέριο στερεοποιείται άμεσα προς ένα άμορφο υλικό. Τέλος, σε διαδικασίες παραγωγής από την κρυσταλλική φάση η μακράς εμβέλειας τάξη που χαρακτηρίζει τα κρυσταλλικά στερεά διαστρεβλώνεται. Πιο συγκεκριμένα, οι βασικές μέθοδοι παραγωγής άμορφων στερεών είναι οι ακόλουθες:

1. Η απότομη ψύξη ενός υγρού τήγματος (Βαφή, quenching): Πρόκειται για την παλαιότερη και πιο κοινή μέθοδο παραγωγής άμορφων στερεών. Παλαιότερα, πιστευόταν ότι μόνο ένα συγκεκριμένο, σχετικά περιορισμένο, σύνολο υλικών μπορεί να σχηματίσει άμορφα στερεά μέσω της μεθόδου της βαφής τήγματος. Αυτή η οπτική έχει πλέον εγκαταλειφθεί, καθώς θεωρείται ότι σχεδόν όλα τα υλικά μπορούν να

προετοιμαστούν ως άμορφα αν ψυχθούν αρκετά γρήγορα και μακριά (Οι όροι «γρήγορα» και «μακριά» θα εξηγηθούν αναλυτικότερα παρακάτω). Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα, που υποστηρίζει την πεποίθηση αυτή, είναι ο σχηματισμός μεταλλικών υλικών από το τήγμα κάτω από εξαιρετικά υψηλούς ρυθμούς ψύξης της τάξεως του $T \sim 10^6$ K/s. Πειραματικά αυτή η πολύ απότομη ψύξη επιτυγχάνεται με ειδικές τεχνικές, όπως αυτή που παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.2 που ακολουθεί. Η τεχνική που φαίνεται στο Σχήμα 1.2 είναι γνωστή ως νηματουργία τήγματος (melt-spinning) και χρησιμοποιείται για την επίτευξη υψηλών ρυθμών ψύξεως με σκοπό το σχηματισμό άμορφων υλικών. Ένας μικρός πίδακας από καυτό λωμένο μέταλλο εκβάλλεται έναντι της ταχύτατα στρεφόμενης μεταλλικής επιφάνειας του κυλίνδρου, ο οποίος χρησιμοποιείται σαν μία ψυχρή δεξαμενή. Εφόσον τα μέταλλα έχουν μεγάλη αγωγιμότητα, το υγρό ψύχεται και στερεοποιείται εξαιρετικά γρήγορα. Η τεχνική αυτή μπορεί να εφαρμοστεί και για την βαφή πολλών υλικών διαφορετικών των μεταλλικών. Χαρακτηριστική διαφορά αποτελεί ο υιοθετούμενος ρυθμός ψύξης, ο οποίος μπορεί να ποικίλει εξαρτώμενος από την ευκολία με την οποία το υλικό μπορεί να παγιδευτεί στην άμορφη κατάσταση. Αυτή η καλούμενη «ευκολία» είναι ένα μέτρο του πόσο υψηλός ή χαμηλός πρέπει να καθίσταται ο ρυθμός ψύξης. Τα μεταλλικά υλικά, εξαιτίας της υψηλής τάσης τους να σχηματίζουν κρυστάλλους, θεωρούνται ως ένα από τα πιο δύσκολα σύνολα υλικών για να σχηματίσουν μία άμορφη στερεή δομή. Σε αυτή την περίπτωση η «ευκολία» είναι χαμηλή και ο επιβαλλόμενος ρυθμός ψύξης οφείλει να είναι υψηλός. Δηλαδή, η τάση ενός υλικού να σχηματίσει ένα άμορφο στερεό είναι αντιστρόφως ανάλογη με τον επιβαλλόμενο ρυθμό ψύξης. Όσο μεγαλύτερος είναι ο ρυθμός ψύξης (όπως στα μεταλλικά υλικά), τόσο πιο δύσκολο καθίσταται για το υλικό να στερεοποιηθεί άμορφα.



Σχήμα 1.2: Πειραματική συσκευή για την παραγωγή μεταλλικών άμορφων στερεών.¹

2. Θερμική εξάτμιση (thermal evaporation): Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, το άμορφο υλικό παράγεται απευθείας από την αέρια φάση. Η αρχή στην οποία βασίζεται η μέθοδος είναι αρκετά απλή: Το υλικό που πρόκειται να στερεοποιηθεί εξατμίζεται και τα μόρια του περνούν στην αέρια φάση. Έπειτα, αυτά τα μόρια φέρονται σε επαφή με κατάλληλο υπόστρωμα χαμηλής θερμοκρασίας και στερεοποιούνται επάνω σε αυτό. Η χαμηλή θερμοκρασία της επιφάνειας εναπόθεσης μειώνει την κίνηση λόγω διάχυσης των αέριων μορίων, με αποτέλεσμα τη διατήρηση των τυχαίων θέσεων που απέκτησαν κατά την εξάτμιση. Η απαραίτητη θερμότητα για την εξάτμιση εξασφαλίζεται από την επιβολή ηλεκτρικής τάσης (για υλικά χαμηλού σημείου τήξης), ή με βομβαρδισμό του υλικού με κύματα ή ακτίνες ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (για υλικά με υψηλότερο σημείο τήξης).
3. Ψεκασμός ατόμων (sputtering): Η μέθοδος αυτή είναι πιο πολύπλοκη σε σχέση με τη θερμική εξάτμιση, ωστόσο υπερέχει σε ότι αφορά το θέμα ελέγχου και ρύθμισης. Βασίζεται στο βομβαρδισμό ενός υλικού με ιόντα πλάσματος χαμηλής πίεσης, με αποτέλεσμα την εκδίωξη ατόμων από το υλικό. Τα άτομα που αποχωρίζονται το

υλικό εναποθέτονται σε κατάλληλο υπόστρωμα. Η τοποθέτηση αυτή των ατόμων στην ψυχρή επιφάνεια οδηγεί στο σχηματισμό ενός άμορφου στερεού για τους ίδιους λόγους που αναφέρθηκαν και αναλύθηκαν στην προηγούμενη μέθοδο.

4. Χημική εναπόθεση ατμών (CVD-chemical vapor deposition): Η μέθοδος βασίζεται στην χημική αποσύνθεση αέριων μορίων του υλικού που επιθυμείται να στερεοποιηθεί μέσω χημικής αντίδρασης, όταν αυτή είναι απαραίτητη, που ενεργοποιείται μέσω κατάλληλων αντιδρώντων και οδηγεί στη δημιουργία άμορφων μεμβρανών (film) στην επιφάνεια του υποστρώματος μέσω εναπόθεσης.
5. Ακτινοβολία (irradiation): Η αλληλεπίδραση μεταξύ ιονισμένων σωματιδίων υψηλής ενέργειας και ατόμων ενός κρυσταλλικού πλέγματος, υπό δεδομένες συνθήκες, φέρει σαν αποτέλεσμα την καταστροφή της κρυσταλλικής κατάστασης και την μετατροπή της σε άμορφη. Το παραγόμενο άμορφο υλικό επιδεικνύει εντελώς διαφορετικές ιδιότητες σε σχέση με το κρυσταλλικό στερεό, στο οποίο μπορεί να μετατραπεί εκ νέου μέσω μίας αντίστροφης διαδικασίας χαλάρωσης. Η αντιστρεπτότητα αυτής της τεχνικής αποδεικνύεται εξαιρετικά χρήσιμη στη βιομηχανία ημιαγωγών.
6. Αμορφοποίηση επαγόμενη από την επιβολή πίεσης (Pressure-induced amorphization): Η επιβολή υψηλής πίεσης σε ένα κρυσταλλικό στερεό είναι ικανή, υπό δεδομένες συνθήκες, να οδηγήσει στη μετατροπή σε ένα άμορφο στερεό μέσω εξωτερικά επιβαλλόμενης παραμόρφωσης των θέσεων ισορροπίας του πλέγματος. Επίσης, θεωρείται ότι πραγματοποιείται τοπικά τήξη και επαναστερεοποίηση στο εσωτερικό του κρυσταλλικού πλέγματος με αποτέλεσμα το σχηματισμό άμορφου στερεού.

Γενικότερα υπάρχουν διάφορα είδη υαλωδών υλικών με πληθώρα εφαρμογών. Μια κατηγορία είναι τα κεραμικά υαλώδη υλικά που βρίσκουν εφαρμογή σε τζάμια, είδη κουζίνας, επισμαλτώσεις, πήλινα αγγεία, τούβλα, αποχετευτικούς αγωγούς σκυρόδεμα, καλούπια, πιάτα, οδοντιατρικά υλικά κ.α. Επίσης, σημαντική κατηγορία υαλωδών υλικών είναι τα μεταλλικά υαλώδη υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορους τομείς, όπως, εξαρτήματα αθλητικού εξοπλισμού, υλικά ηλεκτροδίων, μαστούνια του γκόλφ, σκελετοί για ρακέτες του τένις, ρόπαλο του μπειζμπολ, σκελετοί ποδηλάτων, τόξα για κυνήγι, αλλά και κινητά τηλέφωνα, ψηφιακές φωτογραφικές μηχανές, χειρουργικά εργαλεία κ.α. Τέλος, τα πολυμερικά υαλώδη υλικά, στα οποία ανήκει και το υαλώδες ατακτικό πολυστυρένιο, τα οποία βρίσκουν εφαρμογή σε υλικά συσκευασίας, μπουκάλια, δάπεδα, μεμβράνες, σωλήνες, δοχεία, αφρώδη υλικά, παράθυρα, φακοί επαφής, ρουχισμό, σχοινιά, βαλίτσες, τηλεφωνικές συσκευές, υλικά στεγανοποίησης κ.α. ενδεικτικά αναφέρεται και η ετήσια παραγωγή υαλώδους ατακτικού πολυστυρενίου ανά τον κόσμο είναι περίπου 15 εκατομμύρια τόνοι.

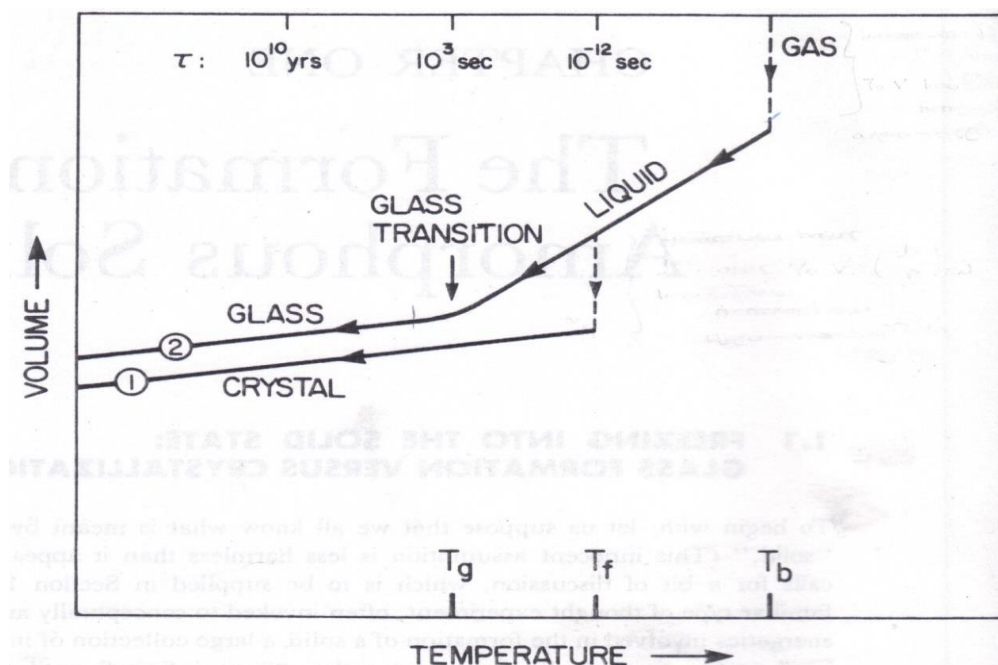
Πλέον είναι φανερή η σημασία των άμορφων υλικών τόσο σε επιστημονικό, όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο. Για τη δημιουργία τους έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιηθεί πολλές τεχνικές, ανάλογα με τη χρήση και τις ιδιότητες του επιθυμητού άμορφου υλικού.

Κεφάλαιο 2^ο: Υαλώδη υλικά, τεχνικές προσομοίωσης και ελαστικές
σταθερές

Ήδη σημειώθηκε ότι ο όρος «ύαλος» ή «γυαλί» χρησιμοποιείται συχνά στη βιβλιογραφία για να περιγράψει τα άμορφα υλικά γενικότερα. Το γεγονός αυτό είναι αποτέλεσμα του ότι τα υαλώδη υλικά είναι οι πιο εξέχοντες αντιπρόσωποι της κατηγορίας των άμορφων υλικών, όπως υποδεικνύεται από τις αμέτρητες τεχνολογικές εφαρμογές που βρίσκουν σε πολλές πτυχές της σύγχρονης καθημερινής ζωής. Τα υαλώδη υλικά παράγονται κυρίως με απότομη ψύξη των τηγμάτων τους, μια διαδικασία που είναι γνωστή με τον όρο βαφή. Τα συστήματα που ερευνώνται στο περιεχόμενο αυτής της δουλειάς είναι υπολογιστικά μοντέλα για άμορφα υλικά που έχουν υαλοποιηθεί μέσω βαφής τήγματος. Εφόσον, η βαφή τήγματος αποτελεί την βασική μέθοδο παραγωγής υαλωδών υλικών, το ακόλουθο κεφάλαιο θα επικεντρωθεί στην λεπτομερή περιγραφή της διαδικασίας, ενώ παράλληλα θα γίνει ξεκάθαρος ο ανταγωνισμός ανάμεσα σε κρυστάλλωση και υαλοποίηση.

2.1 Κρύσταλλος, υπόψυκτο υγρό και υαλώδης κατάσταση

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, όσον αφορά τα υαλώδη υλικά, η λεπτομερής περιγραφή της διαδικασίας της βαφής τήγματος μέσω ενός πειράματος ψύξης που απεικονίζεται σε ένα διάγραμμα. Αυτή η πρακτική υιοθετείται και στην παρούσα εργασία, όπου η διαδικασία της βαφής περιγράφεται με τη βοήθεια του Σχήματος 2.1 που ακολουθεί. Στο διάγραμμα αυτό, ο όγκος του υλικού απεικονίζεται σε συνάρτηση με την θερμοκρασία $V=V(T)$ υπό σταθερή πίεση. Εναλλακτικά, ο όγκος του συστήματος θα μπορούσε να αντικατασταθεί από κάποια άλλη θερμοδυναμική ιδιότητα όπως η εντροπία του συστήματος S , η ενθαλπία H , ή ακόμα και την εσωτερική ενέργεια U . Το Σχήμα 2.1 θα πρέπει να διαβάζεται από δεξιά προς τα αριστερά, καθώς ο χρόνος τρέχει σε αυτήν την κατεύθυνση στη διάρκεια του πειράματος που μελετάται.



Σχήμα 2.1: Παρουσίαση του όγκου ενός υαλοποιήσιμου συστήματος ως συνάρτηση της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια μίας ισοβαρούς διαδικασίας ψύξης. Φαίνονται οι δύο γενικές ανταγωνιστικές διαδρομές που χαρακτηρίζουν τη μετάβαση από την υγρή στη στερεά κατάσταση. Η διαδρομή 1 αναπαριστά τη διαδρομή της κρυστάλλωσης, ενώ η

διαδρομή 2 περιγράφει την υαλοποίηση που οφείλεται σε εξαιρετικά γρήγορη ψύξη (υψηλός ρυθμός ψύξης).

Υποθέτοντας ότι το αέριο της ουσίας που πρόκειται να ψυχθεί βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία σε μία θερμοκρασία υψηλότερη από το σημείο βρασμού T_b , γίνεται εκκίνηση της μείωσης της θερμοκρασίας με σταθερό ρυθμό ψύξης \dot{T} , παρατηρώντας ταυτόχρονα την τιμή του όγκου. Μία απότομη αλλαγή στο διάγραμμα $V(T)$ ερμηνεύεται σαν αλλαγή φάσης ή πρώτης τάξεως μετάβαση στην κατά Ehrenfest ταξινόμηση², εμπεριέχοντας ασυνέχειες στις πρώτες μερικές παραγώγους της ενέργειας Gibbs G , ως προς τις φυσικές της μεταβλητές, δηλαδή τη θερμοκρασία και πίεση. Σε μια πρώτης τάξεως μετάπτωση φάσης, η εντροπία $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n}$ και ο όγκος $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n}$ μεταβάλλονται συνεχώς όταν απεικονίζονται σε συνάρτηση με την θερμοκρασία. Οι δεύτερες παράγωγοι της G ως προς T και p σε μία πρώτης τάξης μετάβαση φάσης ουσιαστικά αποκλίνουν. Πιο συγκεκριμένα, άπειρες αλλαγές παρατηρούνται στο συντελεστή θερμικής διαστολής:

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2.1)$$

στην ισόθερμη συμπιεστότητα:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (2.2)$$

και στην θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (2.3)$$

όταν απεικονίζονται ως συναρτήσεις της θερμοκρασίας T . Η συμπύκνωση από την αέρια φάση, που φαίνεται στο Σχήμα 2.1, έχει να επιδείξει τα εν λόγω χαρακτηριστικά. Η αλλαγή φάσης από αέριο σε υγρό συμβαίνει όταν με μειούμενη θερμοκρασία το αέριο συμπυκνώνεται και περνά στην υγρή φάση στη θερμοκρασία βρασμού T_b και είναι πρώτης τάξης θερμοδυναμική μετάπτωση φάσης. Συνεχιζόμενη ψύξη σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της T_b μειώνει τον όγκο του υγρού με συνεχή τρόπο, όπου η κλίση της καμπύλης $V(T)$ προσδιορίζει το συντελεστή θερμικής διαστολής του υγρού

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

. Ύστερα, όταν η θερμοκρασία φτάνει σε αρκετά χαμηλά επίπεδα πραγματοποιείται η μετάβαση από την υγρή στη στερεά φάση. Αυτή η μετάβαση μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο διαφορετικούς τρόπους εξαρτώμενη από τον επιβαλλόμενο ρυθμό ψύξης κατά τη διάρκεια του πειράματος ψύξης:

1. Ασυνεχής στερεοποίηση του υγρού σε κρυσταλλικό στερεό στην θερμοκρασία πήξης T_f , η τιμή της οποίας βρίσκεται κοντά στην αντίστοιχη της θερμοκρασίας τήξης στην ισορροπία, ή
2. Συνεχής στερεοποίηση του υγρού σε ένα άμορφο στερεό (ύαλος) σε θερμοκρασία T_g .

Αυτές οι δύο διαφορετικές εκδοχές στερεοποίησης έχουν ονομαστεί διαδρομή 1 και 2 στο Σχήμα 2.1 και καταλήγουν στο σχηματισμό διαφορετικών στερεών. Η διαδρομή 1 πραγματοποιείται θεωρητικά στο σημείο τήξης της ισορροπίας. Ανάλογα με το ρυθμό ψύξης, το σύστημα θα ακολουθήσει είτε τη διαδρομή 1, είτε τη διαδρομή 2. Συγκεκριμένα, όταν ο ρυθμός ψύξης είναι επαρκώς χαμηλός, τότε ακολουθείται η διαδρομή 1 και σχηματίζεται κρυσταλλικό στερεό. Ένας υψηλός ρυθμός ψύξης αυξάνει την πιθανότητα να ευνοηθεί η διαδρομή της υαλοποίησης (διαδρομή 2), έναντι αυτής της κρυστάλλωσης (διαδρομή 1).

Σε πολλές περιπτώσεις η θερμοκρασία τήξης T_m δεν αποτελεί το σημείο εκκίνησης για την κρυστάλλωση. Το σύστημα έπειτα από το σημείο αυτό εισέρχεται σε μία μετασταθή κατάσταση, η οποία είναι γνωστή σαν υπέρψυκτο υγρό (supercooled liquid). Το υπέρψυκτο υγρό βρίσκεται στην υγρή φάση και δεν σχετίζεται με την ύαλο. Το υγρό αυτό επέρχεται σε προσωρινή ισορροπία σε μία μετασταθή κατάσταση, ωστόσο σύμφωνα με τη θερμοδυναμική πρέπει να περάσει αυτό το στάδιο περνώντας στη στερεά φάση, η οποία είναι πιο σταθερή (χαμηλότερης ενέργειας Gibbs). Καθώς η θερμοκρασία μειώνεται σταδιακά, αυτή η εύθραυστη ισορροπία παρακμάζει, καθώς επικρατεί η θερμοδυναμικά σταθερή φάση (στερεά). Εν τέλει η μετάβαση πραγματοποιείται και το σύστημα μεταβαίνει στη στερεά κατάσταση. Το θερμοκρασιακό εύρος T_m-T_f μεταξύ της θερμοκρασίας τήξης T_m και πήξης T_f , στην οποία η κρυστάλλωση εκκίνησε, εξαρτάται κυρίως από το υλικό. Στο Σχήμα 2.1 για λόγους απλότητας, δεν υπάρχει διάκριση ανάμεσα στις δύο αυτές θερμοκρασίες, με αποτέλεσμα η εκκίνηση της διαδικασίας κρυστάλλωσης (διαδρομή 1) να έχει σχεδιαστεί με τέτοιο τρόπο ώστε να φαίνεται ότι συμβαίνει σε αυστηρά σταθερή θερμοκρασία. Η κρυστάλλωση είναι πρώτης τάξης θερμοδυναμική μετάβαση, όπως επιδεικνύεται από τη διαφορά στον όγκο που τη συνοδεύει.

Από την άλλη πλευρά, η ανταγωνίστρια διαδικασία υαλοποίησης (διαδρομή 2) έχει εκκίνηση σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Στο μεσοδιάστημα όπου η θερμοκρασία μειώνεται το σύστημα βρίσκεται σε μία μετασταθή κατάσταση υπέρψυκτου υγρού. Η θερμοκρασία, που αποτελεί σημείο εκκίνησης της υαλοποίησης, ονομάζεται θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g . Στο Σχήμα 2.1 είναι εμφανές ότι ισχύει: $T_g < T_f < T_b$.

Κατά τη μετάβαση στην υαλώδη φάση δεν παρατηρείται ασυνέχεια στον όγκο, αντίθετα η καμπύλη $V(T)$ κυρτώνεται για να αποκτήσει μικρότερη κλίση (παρόμοια με αυτή του κρυστάλλου) χαρακτηριστική της χαμηλής θερμοκίνησης διαστολής ενός στερεού. Η θεμελιώδης διαφορά έγκειται στη φύση της μικροσκοπικής, ατομικής κλίμακας δομής τους. Όπως προαναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 1, οι θέσεις των ατόμων στην ισορροπία σε ένα κρύσταλλο εμφανίζουν μακράς εμβέλειας τάξη και αποτελούν μέρος ενός περιοδικού πλέγματος, ενώ αντίθετα στα άμορφα υλικά η τάξη αυτή είναι απύσχα. Το στοιχείο που έχει το βασικό λόγο στην προετοιμασία ενός άμορφου υλικού είναι η ταχύτητα, καθώς είναι γεγονός πως η κρυστάλλωση καταναλώνει μεγάλες ποσότητες χρόνου για να ολοκληρωθεί. Αυτό συμβαίνει καθώς αρχικά πρέπει να δημιουργηθούν μικρά κρυσταλλικά κέντρα (έμβρυα) και έπειτα διαδίδονται εξωτερικά μέσω των διεπιφανειών υγρού-κρυστάλλου. Σύμφωνα με την κλασική θεωρία πυρινογένεσης, ο σχηματισμός ενός εμβρύου απαιτεί ένα κόστος ελεύθερης ενέργειας, εξαιτίας της διεπιφάνειας που σχηματίζεται. Μόνο έμβρυα, που ξεπερνούν σε

μέγεθος ένα συγκεκριμένο κρίσιμο μέγεθος, είναι ικανά να αναπτυχθούν, ενώ και ο σχηματισμός τέτοιων εμβρύων είναι μια ενεργοποιημένη διαδικασία. Μικρά έμβρυα σχηματίζονται και διαλύονται συνεχώς μέχρι ένα έμβρυο να καταφέρει να ξεπεράσει το κρίσιμο μέγεθος.

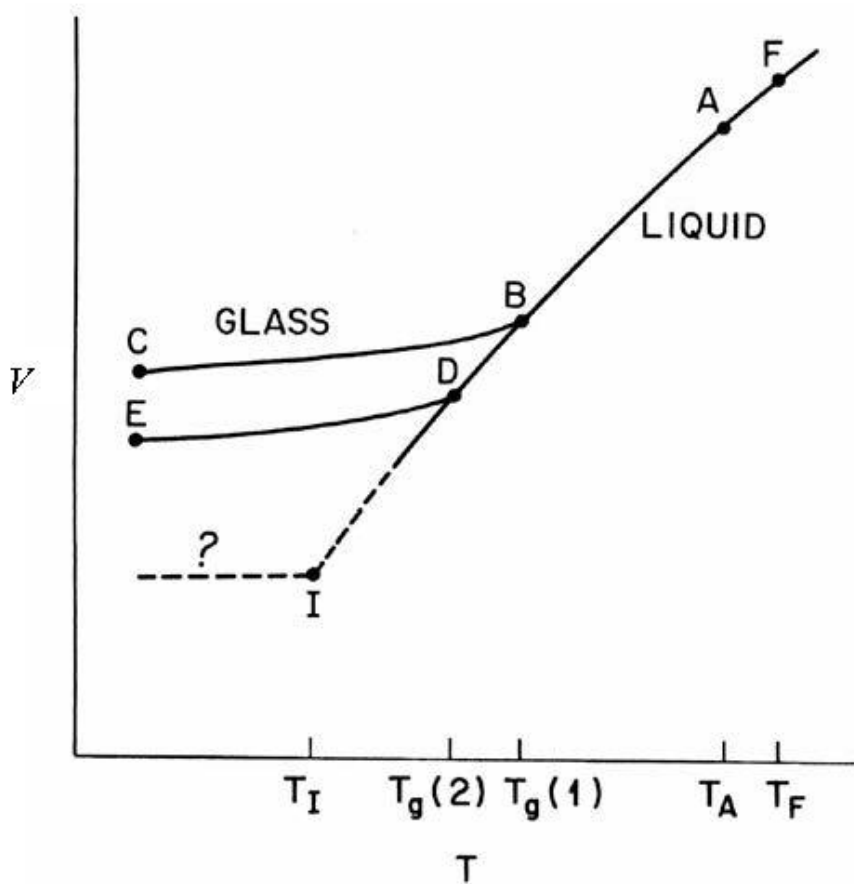
Μόλις η θερμοκρασία του βαμμένου τήγματος μειώνεται περισσότερο από το σημείο τήξης της ισορροπίας T_m και άρα η κρυσταλλική φάση γίνεται η θερμοδυναμικά σταθερότερη φάση, τότε δύο ταυτόχρονες διαδικασίες εμφανίζονται: Μία είναι η κρυστάλλωση μέσω παραγωγής πυρήνων που σχολιάστηκε παραπάνω, η άλλη είναι η χαλάρωση του υπάρχοντος υγρού σε μία μετασταθή ισορροπία υπό ολόενα και μικρότερη επιβαλλόμενη θερμοκρασία. Ο χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης αυξάνεται αρκετά με τη μείωση της θερμοκρασίας. Αν ο ρυθμός ψύξης είναι εξαιρετικά υψηλός, υπάρχει ένα σημείο στο οποίο το μετασταθές υγρό δεν δύναται να ακολουθήσει τη θερμοκρασιακή μείωση, με αποτέλεσμα το υγρό να ξεφύγει από την ισορροπία παγιδευόμενο σε μία απεικόνιση άμορφου στερεού. Αυτή η διαδικασία αποτελεί το σχηματισμό της ύαλου. Συμπερασματικά, υπάρχουν δύο ανταγωνιστικοί μηχανισμοί για το σχηματισμό στερεού με ψύξη υγρού: η κρυστάλλωση και ο σχηματισμός ύαλου. Το ποιος από τους δύο μηχανισμούς θα υπερισχύσει είναι ένα ερώτημα του πόσο υψηλός η χαμηλός είναι ο ρυθμός ψύξης, είτε πόσο απότομη ή ομαλή είναι η επιβαλλόμενη διαφορά.

Όταν ο επιβαλλόμενος ρυθμός ψύξης $\dot{T} = \frac{\Delta T}{\Delta t}$ είναι υψηλός, ένα ή παραπάνω από τα ακόλουθα τρία σενάρια αληθεύει:

1. Είτε η θερμοκρασιακή διαφορά ΔT (μείωση, καθώς αναφέρεται σε ψύξη) είναι μεγάλη, είτε
2. το χρονικό διάστημα Δt που δίδεται στο σύστημα για να προσαρμοστεί σε μία σταθερή θερμοκρασιακή διαφορά ΔT , είναι εξαιρετικά μικρό, είτε
3. τόσο η θερμοκρασιακή διαφορά ΔT , όσο και το χρονικό διάστημα προσαρμογής Δt είναι μικρό.

Η σχέση μεταξύ αυτών των δύο ποσοτήτων ΔT και Δt , είναι αυτή που προσδιορίζει το ποιος από τους δύο ανταγωνιστικούς μηχανισμούς (κρυστάλλωση ή υαλοποίηση) θα υπερισχύσει. Αν η επιβαλλόμενη θερμοκρασιακή διαφορά είναι ευρεία και ο χρόνος που δίδεται στο σύστημα για να προσαρμοστεί σε αυτή (εξισορρόπηση) είναι μικρός σε σύγκριση με τον πραγματικό χρόνο που απαιτείται για να εξισορροπήσει (χρόνος χαλάρωσης), τότε το σύστημα ελέω κινητικών λόγων διαμένει στη μετασταθή υγρή κατάσταση. Αν συνεχίσουμε το πείραμα ψύξης με περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας, τότε το σύστημα θα συνεχίσει να προσαρμόζεται στην ψυχρότερη κατάσταση, όμως αυτό θα γίνεται με αυξημένη δυσκολία περαίωσης, καθώς οι χρόνοι χαλάρωσης που απαιτούνται για εξισορρόπηση έχουν αυξηθεί σημαντικά. Αυτοί οι χρόνοι είναι αδύνατο να υπάρξουν, αφού ο επιβαλλόμενος ρυθμός ψύξης δίνει στο σύστημα μόνο ένα μικρό παράθυρο χρόνου Δt , αρκετά μικρότερο από τους πραγματικούς χρόνους χαλάρωσης. Η αύξηση των χρόνων χαλάρωσης με τη μειούμενη θερμοκρασία συμβαίνει ταχύτερα από ότι θα υπαγόρευε η σχέση Arrhenius. Σε μία συγκεκριμένη θερμοκρασία, ο χρόνος χαλάρωσης γίνεται τόσο μεγάλος που το σύστημα δεν μπορεί πλέον να χαλαρώσει απορροφώντας την θερμοκρασιακή διαφορά. Αυτή η ανικανότητα καθρεπίζεται στην καμπύλη $V(T)$ με μία στροφή, που σηματοδοτεί την εμφάνιση του σχηματισμού ύαλου.

Στην περίπτωση όπου ο ρυθμός ψύξης \dot{T} είναι σχετικά μικρός, τότε η διαδικασία της κρυστάλλωσης που είναι περισσότερο χρονικά εξαρτημένη θα υπερ-ισχύσει της υαλοποίησης. Ο ρυθμός ψύξης καθορίζει σε ποια θερμοκρασία και πυκνότητα θα υαλοποιηθεί. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι ο επιβαλλόμενος ρυθμός ψύξης, κατά τη διάρκεια της βαφής, στην πραγματικότητα προσδιορίζει τις ιδιότητες του τελικού υλικού, αφού ο παραγόμενος υάλος εξαρτάται από τη διαδικασία παραγωγής του. Το Σχήμα 2.2 δείχνει πως διαφορετικοί ρυθμοί ψύξης καταλήγουν σε διαφορετικά υαλώδη υλικά. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.2, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g εξαρτάται από τον ρυθμό ψύξης, καθώς είναι ιδιότητα του σχηματισμένου υάλου και άρα εξαρτάται από τη διαδικασία σχηματισμού του. Όσο μικρότερος ο ρυθμός ψύξης (ομαλότερη αλλαγή), τόσο χαμηλότερη η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, όπως ο χρόνος που παρέχεται στο σύστημα για να προσαρμοστεί είναι πλέον μεγαλύτερος, επιτρέποντάς του να εξισορροπήσει βαθύτερα στο κομμάτι του υπόψυκτου υγρού. Όσο υψηλότερος ο ρυθμός ψύξης (απότομη αλλαγή), τόσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, καθώς ο χρόνος που δίδεται στο σύστημα για να ισορροπήσει είναι μικρός αυτή τη φορά, με αποτέλεσμα το σύστημα να μεταβαίνει άμεσα στην υαλώδη κατάσταση.



Σχήμα 2.2: Καμπύλη όγκου σε συνάρτηση με την θερμοκρασία για πειράματα βαφής με ποικίλους ρυθμούς ψύξης. Γραφική αναπαράσταση της εξάρτησης από την θερμοκρασία της υαλώδους μετάπτωσης με τον χρησιμοποιούμενο ρυθμό ψύξης.³

Στο Σχήμα 2.2 απεικονίζεται ο όγκος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Το Σχήμα 2.2 συνδέεται στενά με το Σχήμα 2.1, αφού οποιαδήποτε θερμοδυναμική ιδιότητα μπορεί να απεικονιστεί, ενώ οι πιο ενδιαφέρουσες είναι ο όγκος V , η εντροπία S και η ενθαλπία H . Στα Σχήματα 2.1 και 2.2 η επιλεγμένη ιδιότητα είναι ο όγκος V . Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από τα δύο διαγράμματα είναι πλήρως ανάλογα. Σύμφωνα με το Σχήμα 2.2, όταν πραγματοποιείται η βαφή του τήγματος με ρυθμό ψύξης \dot{T}_1 το σύστημα ακολουθεί τη διαδρομή FABC του Σχήματος 2.2 και καταλήγει στην ύαλο (C) με συγκεκριμένες ιδιότητες και θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης $T_g(1)$. Το σημείο F στο Σχήμα 2.1 αναπαριστά το σημείο πήξης και το σημείο A αναπαριστά ένα αυθαίρετα ορισμένο σημείο στην περιοχή του υπόψυκτου υγρού. Όταν το ίδιο πείραμα επαναλαμβάνεται χρησιμοποιώντας μικρότερο ρυθμό ψύξης $\dot{T}_2 < \dot{T}_1$ (ωστόσο ο \dot{T}_2 θα πρέπει να είναι αρκετά μεγάλος ώστε να παραπέμψει την κρυστάλλωση), τότε η πορεία ακολουθεί τα σημεία FADE στο Σχήμα 2.2 και καταλήγει στον ύαλο (E) που έχει διαφορετικές ιδιότητες από τον προηγούμενο (C). Από τη στιγμή που η μέθοδος σχηματισμού του ύαλου (E) είναι διαφορετική, οι ιδιότητές του διαφέρουν επίσης. Ως εκ τούτου, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι σε αυτή την περίπτωση χαμηλότερη $T_g(2) < T_g(1)$ οφειλόμενη στους λόγους που προαναφέρθηκαν. Τελικά, το σημείο I στο Σχήμα 2.2 αναπαριστά ένα υαλώδες υλικό που αποκτάται με έναν ακόμα μικρότερο ρυθμό ψύξης $\dot{T}_3 < \dot{T}_2 < \dot{T}_1$, επιδεικνύοντας ακόμα χαμηλότερη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης $T_I < T_g(2) < T_g(1)$.

Ο προσδιορισμός του τρόπου παραγωγής ενός υλικού που σχηματίζει ύαλο έχει αποδειχθεί ότι είναι ιδιαίτερα λεπτό και δύσκολο πρόβλημα. Πρόσφατες μελέτες⁴ έχουν δείξει ότι στην περιοχή γύρω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, ο τρόπος παραγωγής δεν μπορεί να προσδιορισθεί αποκλειστικά από τον ρυθμό ψύξης. Με άλλα λόγια, οι χρόνοι παρατήρησης που επιδεικνύονται από τον επιβαλλόμενο ρυθμό ψύξης είναι ανεπαρκής για τον πλήρη προσδιορισμό του τρόπου παραγωγής και άρα των ιδιοτήτων του σχηματισμένου ύαλου. Έχει δειχθεί⁶ ότι η χρονική διάρκεια που σπαταλάτε σε κάθε θερμοκρασιακό επίπεδο κατά τη διάρκεια μία προσομοιωμένης διαδικασίας ψύξης σε ένα εύρος θερμοκρασιών, όπου ο χρόνος προσομοίωσης είναι μικρότερος ή συγκρίσιμος του χρόνου χαλάρωσης, είναι σημαντική και παίζει σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό της ποιότητας και άρα των ιδιοτήτων του ύαλου. Διαφορετικά, ΔT και Δt έχουν σημασία, και όχι μόνο ο λόγος τους \dot{T} , τότε Δt είναι συγκρίσιμο προς το χρόνο χαλάρωσης του υαλώδους υλικού.

2.2 Γενικές πτυχές της υαλώδους μετάπτωσης

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει το ερώτημα του αν η υαλώδης μετάπτωση αποτελεί μετάβαση φάσης, και αν ισχύει αυτό ποια είναι η τάξη της στην κατηγοριοποίηση κατά Ehrenfest (όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.1, από το «σπάσιμο» της κλίσης του V φαίνεται να πρόκειται για δεύτερης τάξης μετάβαση κατά Ehrenfest). Πολλές θεωρίες έχουν αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια με βάση την ιδέα ότι η υαλώδης μετάπτωση είναι μετάβαση φάσης. Όλες οι θεωρίες πάσχουν από την ίδια αδυναμία: την ύπαρξη μίας παραμέτρου τάξης ή χαρακτηριστικού μήκους που να είναι ικανό να περιγράψει την υποτιθέμενη μετάβαση φάσης. Επιπλέον, οι θεωρίες παρουσιάζουν δυσκολία στην υποστήριξη της υπόθεσής τους, διότι πρέπει να ακολουθούνται κάποιες συνθήκες για την ύπαρξη μετάβασης φάσης.

Αν γίνει δεκτή η υπόθεση ότι η υαλώδης μετάπτωση αποτελεί μία μετάβαση φάσης, τότε σύμφωνα με την κατηγοριοποίηση κατά Ehrenfest αυτή η μετάβαση φάσης πρέπει να έχει μία συγκεκριμένη τάξη. Αν αυτή η τάξη είναι η πρώτη (όπως για την πλειονότητα των κοινών αλλαγών φάσεως π.χ. εξάτμιση, τήξη κ.α.), τότε οι πρώτης τάξης παράγωγοι της ενέργειας Gibbs G ως προς τη θερμοκρασία και πίεση (χαρακτηριστικές μεταβλητές της G) πρέπει να μεταβάλλονται ασυνεχώς στην θερμοκρασία μεταβάσεως:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (2.4)$$

και

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (2.5)$$

Σύμφωνα με όσα ελέχθησαν η εντροπία και ο όγκος του συστήματος πρέπει να μεταβάλλονται ασυνεχώς στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g . Όμως, όπως έχουμε δει στα Σχήματα 2.1 και 2.2 που περιγράφηκαν στο προηγούμενο υποκεφάλαιο, ο όγκος του συστήματος μεταβάλλεται συνεχώς στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, επιδεικνύοντας μόνο μία μικρή αλλαγή στην κλίση και όχι ασυνέχεια. Οπότε, η υαλοποίηση δεν είναι μία πρώτης τάξης αλλαγή φάσης.

Αν επεκταθούμε στην συμπεριφορά των δευτέρων μερικών παραγώγων της ενέργειας Gibbs G ως προς τη θερμοκρασία και πίεση, με σκοπό τον προσδιορισμό του αν πρόκειται για δεύτερης τάξης μετάβαση, παρατηρούνται εκφράσεις που περιέχουν την θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση C_p , την ισόθερμη συμπιεστότητα κ_T και τον (ογκομετρικό) συντελεστή θερμικής διαστολής α_p , όπως προσδιορίστηκαν στις εξισώσεις (2.1) ως (2.3):

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \stackrel{Eq.2.4}{=} - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \stackrel{Eq.2.3}{=} - \frac{C_p}{T} \quad (2.6)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \stackrel{Eq.2.5}{=} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \stackrel{Eq.2.2}{=} -\kappa_T V \quad (2.7)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}\right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \stackrel{Eq.2.5}{=} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \stackrel{Eq.2.1}{=} \alpha_p V \quad (2.8)$$

Όμως, παρατηρώντας τις εξισώσεις (2.6) και (2.7), η εξέταση της συμπιεστότητας, της θερμοχωρητικότητας υπο σταθερή πίεση και της ογκομετρική θερμικής διαστολής γίνεται απαραίτητη κατά τη διάρκεια της υαλώδους μετάπτωσης. Αν αυτή η μεταβολή είναι ασυνεχής, τότε η υαλώδης μετάπτωση μπορεί να χαρακτηριστεί δεύτερης τάξης μετάβαση

φάσης. Επιπλέον, για μία πραγματική θερμοδυναμική μετάβαση δεύτερης τάξης πρέπει να ισχύει η ακόλουθη σχέση ανάμεσα στις ασυνέχειες των δεύτερων παραγώγων, πρέπει να ισχύει:

$$\frac{dT_g}{dp} = \frac{T V (a_p^{(g)} - a_p^{(l)})}{C_p^{(g)} - C_p^{(l)}} = \frac{T V \Delta a_p}{\Delta C_p} \quad (2.9)$$

Όπου ο δείκτης (g) αναφέρεται στην τιμή της σχετικής ιδιότητας στην υαλώδη κατάσταση (glassy state), και παρομοίως ο δείκτης (l) αναφέρεται στην τιμή της αναφερόμενης ιδιότητας στην υγρή φάση (liquid phase). Με ανάλογο τρόπο προς αυτόν που χρησιμοποιήθηκε για την εξαγωγή της εξίσωσης (2.9) λαμβάνεται η ακόλουθη εξίσωση:

$$\frac{dT_g}{dp} = \frac{\Delta \kappa_T}{\Delta a_p} \quad (2.10)$$

Οι ιδιότητες C_p , a_p και κ_T όντως μεταβάλλονται ασυνεχώς κατά τη διάρκεια της υαλώδους μετάπτωσης (βλ. Σχήμα 2.1 για a_p). Πειραματικές μετρήσεις των τιμών των ποσοτήτων ΔC_p , Δa_p και $\Delta \kappa_T$ κατά τη διάρκεια της υαλοποίησης διαφόρων υλικών έχουν αποδείξει ότι η εξίσωση (2.9) ακολουθείται με πολύ καλή προσέγγιση στην πλειονότητα των περιπτώσεων. Δεν ισχύει το ίδιο, όμως, για την εξίσωση (2.10). Πιο συγκεκριμένα, το δεξί μέλος της εξίσωσης (2.10) εκτιμάται σημαντικά μεγαλύτερο από το αριστερό μέλος της ίδιας εξίσωσης. Το γεγονός αυτό είναι μια ισχυρή ένδειξη ότι η υαλώδης μετάπτωση δεν αποτελεί μία κοινή και απλή μετάβαση φάσης δεύτερης τάξης. Επιπρόσθετα, οι Prigogine και Defay⁴ έχουν δείξει, χωρίς να κάνουν καμία παραδοχή ότι πρόκειται για δεύτερης τάξης μετάβαση φάσης, ότι ο λόγος:

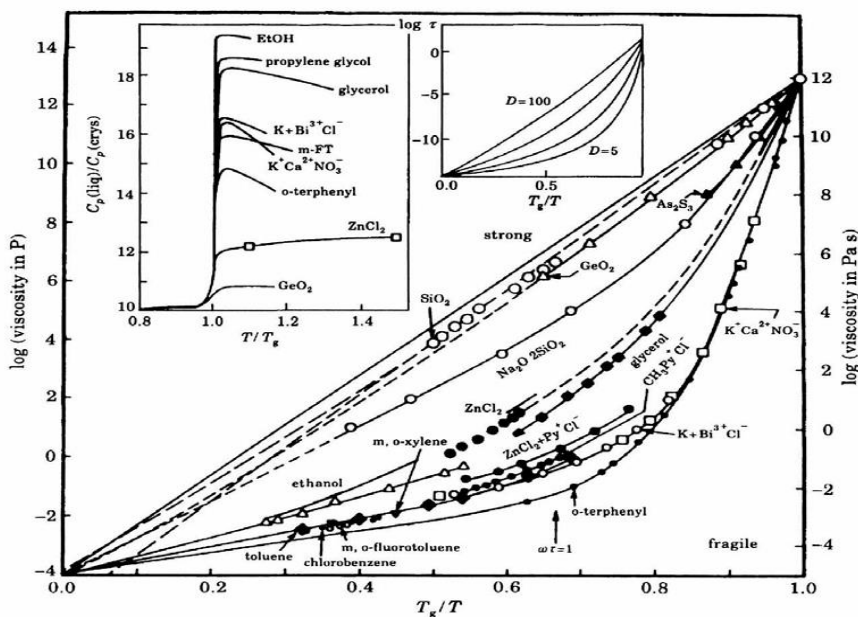
$$R \equiv \left(\frac{Eq. 2.10}{Eq. 2.9} \right) = \frac{\Delta C_p \Delta \kappa_T}{T V (\Delta a_p)^2} \quad (2.11)$$

είναι ίσος με τη μονάδα, όταν μόνο μία παράμετρος τάξης περιγράφει επαρκώς την κατάσταση ισορροπίας ενός συστήματος που χαλαρώνει προς αυτήν. Αντίθετα, όταν περισσότερες παράμετροι τάξης είναι αναγκαίες για τον ίδιο σκοπό, ο λόγος R γίνεται μεγαλύτερος της μονάδας. Η τελευταία παρατήρηση φαίνεται να περιγράφει τη διαδικασία της υαλοποίησης. Αυτό το συμπέρασμα αναμφισβήτητα ενδυναμώνει τον ισχυρισμό ότι η υαλώδης μετάπτωση είναι πιο περίπλοκο φαινόμενο από μία συνηθισμένη μετάβαση φάσης δεύτερης τάξης.

Πολλές ιδιότητες των υαλωδών υλικών εξαρτώνται στενά από τον τρόπο παραγωγής τους. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα, καθώς όπως αναφέρθηκε παραπάνω εξαρτάται από την επιβαλλόμενο ρυθμό ψύξης στην βαφή. Εκτός αυτού, ο ακριβής προσδιορισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης είναι σαφώς ένα θέμα σύμβασης. Συγκεκριμένα, στην επιστημονική κοινότητα υιοθετείται συνήθως το ακόλουθο κριτήριο: η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ενός υλικού είναι η θερμοκρασία στην οποία ο μέγιστος χρόνος χαλάρωσης του υλικού αυτού είναι της τάξης των 10^3 s. Σύμφωνα με ακόμα μία σύμβαση, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης θεωρείται ότι είναι η θερμοκρασία στην οποία το ιξώδες του υλικού ισούται με 10^{13} P (poise). Ανεξάρτητα από

το γεγονός ότι τα υαλώδη υλικά εξαρτώνται στενά από τον τρόπο παρασκευής τους και τη φύση του υλικού, υπάρχουν συγκεκριμένες ιδιότητες και χαρακτηριστικά υαλώδων υλικών που επιδεικνύουν παρόμοια συμπεριφορά σε μεγάλο εύρος κατηγοριών των υαλώδων υλικών.

Ένα παράδειγμα τέτοιας καθολικής συμπεριφοράς είναι η εξάρτηση του χρόνου χαλάρωσης τ από την θερμοκρασία. Είναι γενικά αποδεκτό ότι ο χρόνος χαλάρωσης αυξάνεται δραματικά με τη μείωση της θερμοκρασίας στα υαλώδη υλικά. Ο ρυθμός με τον οποίο ο χρόνος χαλάρωσης αυξάνεται μειούμενης της θερμοκρασίας είναι ταχύτερος από ό,τι θα υπαγόρευε μια εξάρτηση Arrhenius ($\tau(T) \propto \exp(A/T)$). Ο τελευταίος ισχυρισμός γίνεται ξεκάθαρος με τη βοήθεια του Σχήματος 2.3. Το σχήμα αυτό συνήθως καλείται «Angell-diagram» ή «Angell plot», όνομα που προέρχεται από τον C. Austen Angell, που εισήγαγε αυτό το διάγραμμα για πρώτη φορά⁶. Αυτό το διάγραμμα παρουσιάζει τον δεκαδικό λογάριθμο του ιξώδους (το οποίο μπορεί να θεωρηθεί ανάλογο του χρόνου χαλάρωσης τ) σε συνάρτηση με τον λόγο των θερμοκρασιών $\frac{T_g}{T}$ σε εύρος θερμοκρασιών $T > T_g$. Για τη δημιουργία του διαγράμματος χρησιμοποιήθηκε ως θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης αυτή που υπαγορεύεται από τον ορισμό που αναφέρθηκε παραπάνω, δηλαδή τη θερμοκρασία στην οποία τα ιξώδες του συστήματος γίνεται $10^{13} P$.



Σχήμα 2.3: Θερμοκρασιακή εξάρτηση του δυναμικού ιξώδους (ανάλογο του χρόνου χαλάρωσης) για μία σειρά υλικών που σχηματίζουν ύαλο σαν συνάρτηση του λόγου των θερμοκρασιών $\frac{T_g}{T}$.⁶

Σε αυτό το διάγραμμα, μία γραμμική εξάρτηση υπαγορεύει συμπεριφορά τύπου Arrhenius. Όπως μπορεί να γίνει φανερό από το βασικό διάγραμμα του Σχήματος 2.3, η μεταβολή του χρόνου χαλάρωσης (λογάριθμος του ιξώδους) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία είναι τύπου Arrhenius μόνο για μικρό αριθμό υλικών, ενώ η πλειονότητα των υλικών που σχηματίζουν ύαλο αποκλίνουν από αυτήν τη γραμμική συμπεριφορά. Μία κατηγοριοποίηση των υλικών

αυτών μπορεί να γίνει από το Angell-diagram. Τα υλικά που σχηματίζουν ύαλο και παρουσιάζουν μικρές αποκλίσεις από την συμπεριφορά Arrhenius ονομάζονται «ισχυροί» σχηματιστές ύαλου (strong glass formers), ενώ τα υλικά που εμφανίζουν μεγάλες αποκλίσεις από την εξάρτηση Arrhenius ονομάζονται «εύθραστοι» σχηματιστές ύαλου (fragile glass formers). Η τελευταία αυτή κατηγορία υλικών περιγράφεται καλύτερα από τη σχέση Vogel-Fulcher-Tammann:

$$\tau(T) \propto \exp\left(\frac{B}{T-T_0}\right) \quad (2.12)$$

Σύμφωνα με την εξίσωση (2.12), ο χρόνος χαλάρωσης γίνεται άπειρος σε μία μη μηδενική θερμοκρασία T_0 . Το γεγονός αυτό ερμηνεύεται ως μία ένδειξη ότι σε αυτή την πεπερασμένη θερμοκρασία μπορεί να υπάρχει μια πραγματική μετάβαση φάσης. Επιπρόσθετα, η θερμοκρασία T_0 δείχνει να είναι ταυτόσημη με την καλούμενη θερμοκρασία Kauzmann T_K , στην οποία η εντροπία του υπόψυκτου υγρού ισούται με την εντροπία της κρυσταλλικής φάσης.⁷

Όπως είναι εμφανές από το διάγραμμα στο αριστερό εσωτερικό μέρος του Σχήματος 2.3, «εύθραστοι» υαλοποιητές συνήθως επιδεικνύουν υψηλή μεταβολή στη θερμοχωρητικότητα υπο σταθερή πίεση C_p στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Στο δεύτερο εσωτερικό γράφημα φαίνονται οι καμπύλες που προκύπτουν από την εφαρμογή της σχέσης Vogel-Fulcher-Tammann για διάφορες τιμές της αδιάστατης «ενέργειας ενεργοποίησης» $D \equiv B/T_0$. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση, όπως γίνεται προφανές, των «ισχυρών» σχηματιστών ύαλων αποκρίνεται σε μεγάλες τιμές ενεργειακών φραγμάτων D , ενώ οι «εύθραστοι» σχηματιστές ύαλων σε χαμηλά ενεργειακά φράγματα D .

2.3 Θεωρίες που περιγράφουν την υαλώδη μετάπτωση

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων ετών το πολύπλοκο και ακόμα όχι πλήρως κατανοήσιμο φαινόμενο της υαλώδους μετάπτωσης έχει θέσει πολλά ερωτήματα, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη αρκετών θεωριών για την ερμηνεία του. Η πολυπλοκότητα της υαλώδους μετάπτωσης ως πρόβλημα υπογραμμίζεται από το γεγονός ότι ένας μεγάλος αριθμός διαφορετικών θεωρητικών προτάσεων έχουν αναπτυχθεί για να το εξηγήσουν. Σε αυτό το υποκεφάλαιο του κεφαλαίου 2 θα αναπτυχθεί σύντομα ενδεικτικά μία από αυτές. Όλες οι θεωρίες έχουν πλεονεκτήματα καλύπτοντας κάποια θέματα που αφορούν το μελετώμενο φαινόμενο, ενώ καμμία από τις θεωρίες δεν είναι ικανή να περιγράψει πλήρως την υαλώδη μετάπτωση χωρίς περιορισμούς.

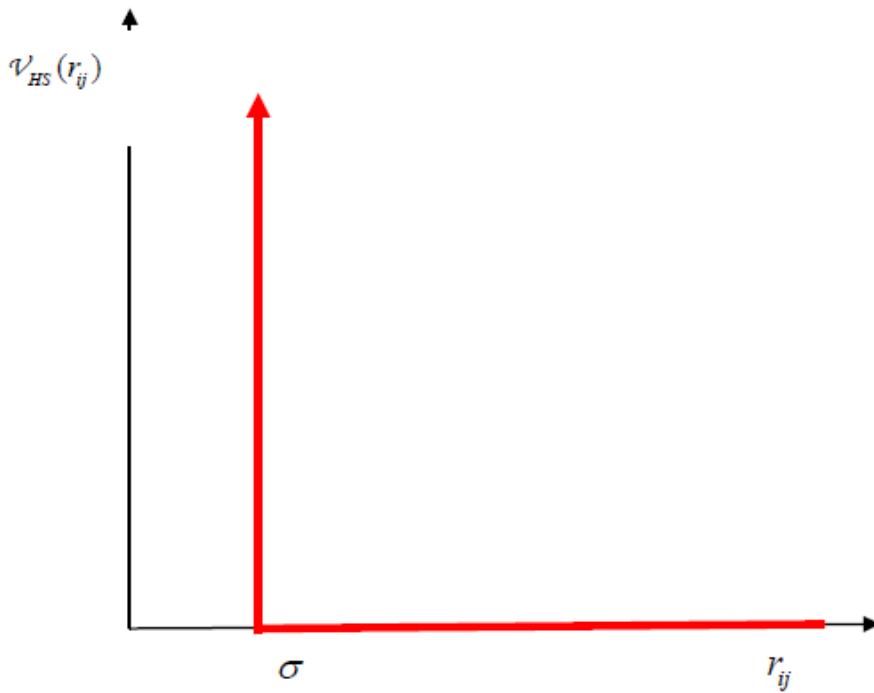
Η θεωρία που θα αναλυθεί είναι αυτή του Ελεύθερου Όγκου (Free volume theory).

Αυτή η θεωρία προτάθηκε αρχικά από τους Fox και Flory⁸ στις αρχές της δεκαετίας του 1950 και θεωρείται μία από τις πρώτες ολοκληρωμένες θεωρίες που αντιμετώπισαν το φαινόμενο της υαλώδους μετάπτωσης. Βασίζεται στη συσχέτιση της ικανότητας των ατόμων

να κινούνται μέσω διάχυσης και τον χώρο (ελεύθερο όγκο) που είναι διαθέσιμος για αυτή την κίνηση λόγω διάχυσης. Σύμφωνα με αυτή τη θεωρία η σχετική μείωση στην ικανότητα διάχυσης των ατόμων, που παρατηρείται στην περιοχή γύρω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, συνδέεται άμεσα με τη μείωση του διαθέσιμου ελεύθερου όγκου για διάχυση. Για τον ορισμό του όρου «ελεύθερος όγκος» χρησιμοποιείται ένα απλό μοντέλο, αυτό των σκληρών σφαιρών. Αυτό υπαγορεύει ότι τα άτομα αναπαρίστανται από ιδανικά σφαιρικά σωματίδια συγκεκριμένης διαμέτρου σ . Οι ελκυστικές δυνάμεις είναι απύσες σε αυτό το μοντέλο, ενώ παρουσιάζεται άπειρη άπωση σε περίπτωση επικαλυπτόμενων σωματιδίων. Άρα το δυναμικό που χαρακτηρίζει τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις έχει την ακόλουθη μορφή:

$$v_{NB}^{HS}(r_{ij}) = \begin{cases} +\infty, & r_{ij} < \sigma \\ 0, & r_{ij} \geq \sigma \end{cases} \quad (2.13)$$

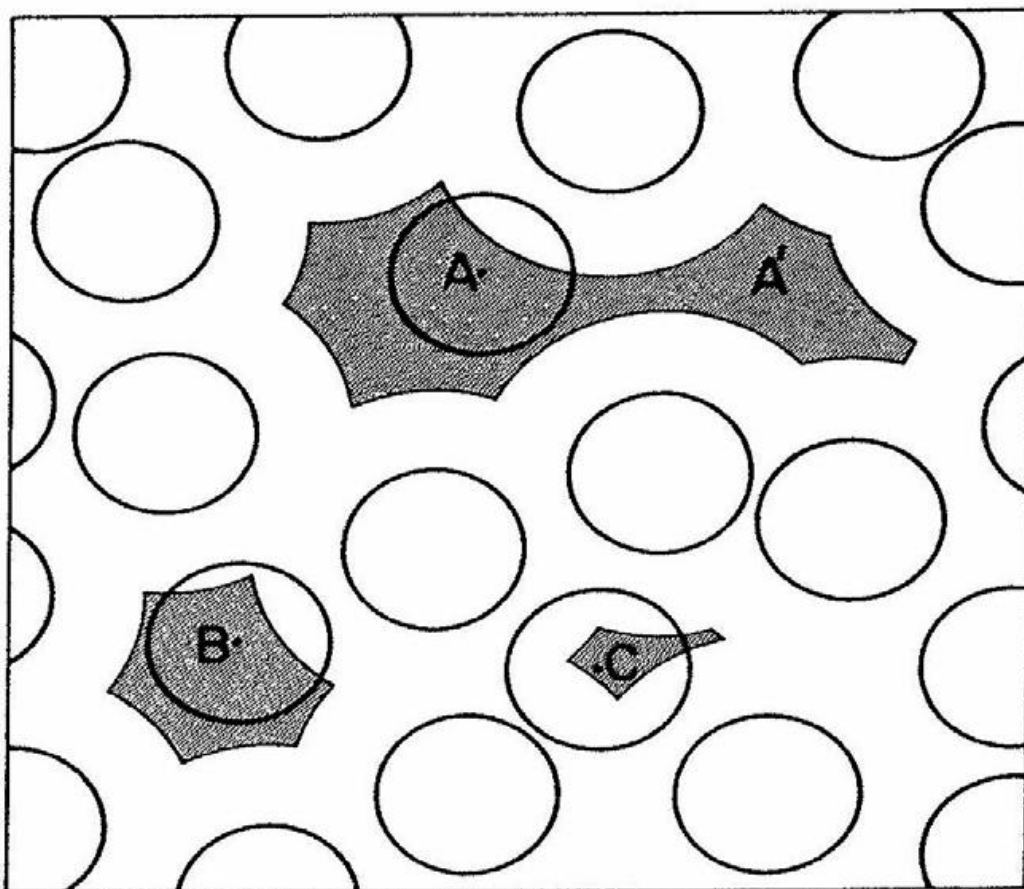
Η γραφική αναπαράσταση της δυναμικής ενέργειας σαν συνάρτηση της απόστασης των κέντρων δύο ατόμων i, j $r_{ij} = |r_i - r_j|$, φαίνεται στο Σχήμα 2.4:



Σχήμα 2.4: Τυπική γραφική αναπαράσταση του δυναμικού σκληρών σφαιρών ως συνάρτησης της διατομικής απόστασης r_{ij} δύο ατόμων i, j .

Το σχήμα 2.5 απεικονίζει στο διδιάστατο χώρο μία τομή του μοντέλου των σκληρών σφαιρών, όπου οι σκιασμένες περιοχές αποτελούν τον ελεύθερο όγκο για διάχυση τριών διαφορετικών ατόμων: A, B και C. Συγκεκριμένα, ο ελεύθερος όγκος ορίζεται σαν το σύνολο των σημείων που επιτρέπεται να επισκεφθεί το κέντρο του ατόμου χωρίς να προκληθούν επικαλύψεις με γειτονικά άτομα, υποτιθέμενου ότι τα γειτονικά άτομα δεν κινούνται. Ο ελεύθερος όγκος, δηλαδή, αποτελεί ένα μέτρο της ατομικής κινητικής ικανότητας μέσα σε

ένα «παγωμένο» περιβάλλον. Ο ελεύθερος όγκος δεν πρέπει να συγχέεται με τον κενό χώρο, δηλαδή τον χώρο που δεν είναι γεμάτος με άτομα.



Σχήμα 2.5: Γραφική αναπαράσταση του ελεύθερου όγκου για ένα διδιάστατο σύστημα σκληρών δίσκων. Το σκιασμένο κομμάτι αναφέρεται στον ελεύθερο όγκο των ατόμων A, B και C, με δεδομένο ότι τα γειτονικά άτομα παραμένουν ακίνητα.¹

Όπως μπορεί να φανεί στο Σχήμα 2.5, ο ελεύθερος όγκος του ατόμου A είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο των ατόμων B και C. Ωστόσο, η μοριακή κινητικότητα, που συνδέεται και είναι και ανάλογη του ελεύθερου όγκου, αναμένεται να είναι μεγαλύτερη για το άτομο A έναντι των ατόμων B και C, τα οποία είναι περισσότερο δεσμευμένα από τα γειτονικά τους άτομα. Αυτή δεν είναι η μοναδική τους διαφορά. Μία προσεκτικότερη ματιά του Σχήματος 2.5 οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι πρώτοι γείτονες (γειτονικά άτομα) του ατόμου A είναι πιο απομακρυσμένοι σε σύγκριση με τους αντίστοιχους στα άτομα B και C. Η ιδιότητα αυτή δίνει στο άτομο A την ικανότητα να κινείται πιο ελεύθερα. Θα μπορούσε όμως να κινηθεί μέσω διάχυσης προς τη θέση A'. Σε αυτή τη θέση τα τέσσερα από τα έξι αρχικά γειτονικά άτομα έχουν αλλάξει. Ένα ανάλογο άλμα διάχυσης είναι αδύνατο για τα άτομα B και C, εκτός αν κινηθούν τα γειτονικά άτομα. Με άλλα λόγια, το ποσό του ελεύθερου όγκου που είναι προσβάσιμο σε ένα άτομο είναι απευθείας συνδεδεμένο με την ικανότητά του να πραγματοποιεί άλματα διάχυσης. Επιπλέον, η διαχυτική συμπεριφορά του ατόμου A σε αυτό το παράδειγμα αντιστοιχεί στη γενική διαχυτική συμπεριφορά των υγρών, στα οποία η

ατομική κινητικότητα είναι σχετικά μεγαλύτερη από την κινητικότητα στα στερεά και τέτοια άλματα συμβαίνουν συχνότερα. Στον αντίποδα, η διαχυτική συμπεριφορά των ατόμων B και C δείχνει την κινητική συμπεριφορά των ατόμων σε ένα στερεό, όπου τα άτομα δονούνται γύρω από τις θέσεις ισορροπίας τους. Επειδή, τα υαλώδη υλικά συνδυάζουν ιδιότητες τόσο υγρών όσο και στερεών, η συμπεριφορά που παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.5 αναμένεται να είναι παρούσα σε τέτοια υλικά. Ωστόσο επειδή βρίσκονται στη στερεά φάση, η συμπεριφορά αυτή που αποτελεί χαρακτηριστικό υγρής κατάστασης είναι περιορισμένη.

Η σύνδεση που περιγράφηκε παραπάνω μεταξύ της μικροσκοπικής διάχυσης ενός σωματιδίου και του ποσού του ελεύθερου όγκου που το περιβάλλει οδήγησε στην ανάπτυξη της θεωρίας ελεύθερου όγκου. Σύμφωνα με αυτή, το φαινόμενο της υαλώδους μετάπτωσης συσχετίζεται με τις μεταβολές στην κατανομή του ελεύθερου όγκου των σωματιδίων. Αρχικά, για όσο χρόνο το σύστημα είναι στην υγρή κατάσταση (ή υπόψυκτο υγρό) ο ελεύθερος όγκος του σωματιδίου είναι μεγάλος και τα άλματα διάχυσης κάνουν το σύστημα να χαλαρώνει εύκολα σε συνάρτηση με την επιβαλλόμενη πτώση της θερμοκρασίας. Καθώς η θερμοκρασία μειώνεται, ο διαθέσιμος ελεύθερος όγκος μειώνεται επίσης και τα άλματα γίνονται πιο αραιά. Όταν το σύστημα βρεθεί στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g ο ελεύθερος όγκος γίνεται ελάχιστος και το υγρό παγιδεύεται κινητικά καταλήγοντας στη γνωστή συμπεριφορά των υαλωδών υλικών υπό την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Η ανάπτυξη της θεωρίας ελεύθερου όγκου, αρχικά από τους Cohen και Turnbull ⁹ και ακολούθως από τους Cohen και Grest ¹⁰, βασίζεται σε τέσσερις διαφορετικές παραδοχές:

1. Σε κάθε σωματίδιο έχει ανατεθεί ένας τοπικός όγκος v μοριακού μεγέθους.
2. Όταν αυτός ο τοπικός μοριακός όγκος v ξεπεράσει μία κρίσιμη τιμή v_c , η υπέρβαση όγκου μπορεί να θεωρηθεί ελεύθερος όγκος.
3. Πραγματοποιείται μοριακή κίνηση μόνο όταν εξαιτίας ανακατανομής του ελεύθερου όγκου, σχηματίζονται μεγαλύτερα κενά από μία κρίσιμη τιμή όγκου v^* .
4. Η ανακατανομή του ελεύθερου όγκου δεν απαιτεί κατανάλωση ελεύθερης ενέργειας.

Η θεωρία διακρίνει μεταξύ δύο τύπων ατομικών κελιών γύρω από κάθε άτομο: «υγρά» κελιά και «στερεά» κελιά. Το κριτήριο για το διαχωρισμό αυτό είναι η τιμή του ελεύθερου όγκου σε σύγκριση με τον κρίσιμο όγκο v_c . Συγκεκριμένα, τα «υγρά» κελιά σχηματίζονται όταν ο προσβάσιμος ελεύθερος όγκος γύρω τους γίνεται μεγαλύτερος από τον κρίσιμο $v > v_c$, ενώ τα «στερεά» κελιά παρουσιάζονται όταν ισχύει $v < v_c$. Όπως υπαγορεύει η δεύτερη παραδοχή αυτής της θεωρίας, ο ελεύθερος όγκος αποτελείται από την υπέρβαση της τιμής κρίσιμου όγκου v_c . Άρα, μόνο σωματίδια που ανήκουν σε «υγρά» κελιά έχουν ελεύθερο όγκο. Είναι, ωστόσο, μεγάλης σημασίας να ποσοτικοποιηθεί η κατανομή του όγκου των διαφορετικών τύπων κελιών που χτίζονται γύρω από κάθε μεμονωμένο σωματίδιο. Αυτή η κατανομή του όγκου παίζει κυρίαρχο ρόλο στο περιεχόμενο αυτής της θεωρίας, καθώς προσδιορίζει το πώς ο ελεύθερος όγκος μεταβάλλεται. Πρέπει να αναμένεται η εξάρτηση της κατανομής από τη θερμοκρασία. Μόλις προσδιορίζεται η συνάρτηση κατανομής του όγκου $P(v_f)$, αρκετές ιδιότητες του υλικού μπορούν να συμπληρωθούν. Ένα παράδειγμα είναι η σχέση Doolittle ¹¹ που εκτιμά την ρευστότητα (αντίστροφο ιξώδες):

$$\eta^{-1} = \eta_0^{-1} \int_{v_f}^{\infty} P(v_f) dv_f \quad (2.14)$$

2.4 Μοριακές προσομοιώσεις για υαλώδη υλικά

Οι μοριακές προσομοιώσεις περιλαμβάνουν όλες τις θεωρητικές μεθόδους και υπολογιστικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για να αναπαρασταθεί η συμπεριφορά των μορίων. Οι μοριακές προσομοιώσεις έχουν αποδειχθεί πολύ χρήσιμες, καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την προσομοίωση ενός μεγάλου εύρους υλικών. Ένας λόγος που δημιουργήθηκαν είναι για να προβλέψουν τις μακροσκοπικές ιδιότητες ενός υλικού από μικροσκοπικές πληροφορίες, γεφυρώνοντας παράλληλα το κενό μεταξύ των μακροσκοπικών παρατηρήσεων και μικροσκοπικών φαινομένων. Εκτός αυτού ο ρόλος των μοριακών προσομοιώσεων είναι διπλός. Κατ' αρχάς, ένα μοντέλο προσομοιώσεων μπορεί να ελεγχθεί με βάση ήδη υπάρχοντα πειραματικά αποτελέσματα του πραγματικού υλικού. Επιπλέον, όταν ένα μοντέλο φαίνεται να παρουσιάζει ενθαρρυντικά αποτελέσματα, η ικανότητά του να προβλέπει ικανοποιητικά ιδιότητες διαφορετικών υλικών μπαίνει στο προσκήνιο. Η αποτελεσματικότητα του μοντέλου μπορεί να βελτιωθεί κάνοντάς το ταχύτερο ή μειώνοντας τον υπολογιστική ισχύ ή μνήμη που απαιτείται. Ωστόσο, υπάρχουν πολλά επίπεδα βελτιστοποίησης ενός συγκεκριμένου μοντέλου.

Είναι προφανές ότι όταν ένα αξιόπιστο και αναγνωρισμένο μοντέλο έχει αναπτυχθεί για την προσομοίωση υλικών, το πραγματικό πείραμα μπορεί να παραλειφθεί εντελώς. Ακόμα και σε περιπτώσεις, όπου μία πειραματική μέτρηση είναι ανέφικτη π.χ. μέτρηση της θερμοκρασίας της επιφάνειας του ήλιου, οι προσομοιώσεις που βασίζονται σε συγκεκριμένα και πιστοποιημένα μοντέλα μπορούν να δώσουν απάντηση. Από την άλλη πλευρά, όταν ένα συνεπές και σταθερό μοντέλο είναι διαθέσιμο, τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων του μπορούν να χρησιμοποιηθούν για σύγκριση με τα αποτελέσματα κάποιας θεωρίας που βρίσκεται υπό ανάπτυξη. Με αυτόν τον τρόπο η θεωρία μπορεί να ελεγχθεί για τα αποτελέσματά της και να βελτιωθεί περαιτέρω. Αυτός είναι ο δεύτερος ρόλος των μοριακών προσομοιώσεων. Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί ότι βασικός στόχος των μοριακών προσομοιώσεων είναι η μείωση του κενού ανάμεσα στον πειραματισμό και τη θεωρία.

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε η τεχνική μοριακών προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής (Molecular Dynamics~MD). Στις επόμενες παραγράφους του κεφαλαίου θα αναπτυχθούν τόσο το δυναμικό όσο και η τεχνική μοριακών προσομοιώσεων που χρησιμοποιήθηκε.

2.4.1 Δυναμικό και παραγωγή αρχικών απεικονίσεων

Στις μοριακές προσομοιώσεις γίνεται χρήση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ ατόμων που προσομοιώνουν την φυσική συμπεριφορά του συστήματος που μοντελοποιείται υπό διάφορες συνθήκες. Διάφορα μοντέλα έχουν αναπτυχθεί και στοχεύουν στην ανάπτυξη μίας μορφής της δυναμικής ενέργειας V που παριστάνει με ακρίβεια τις αλληλεπιδράσεις που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Η απόκριση του συστήματος σε κάθε μεταβολή που σχετίζεται με τις ανεξάρτητες μεταβλητές της συνάρτησης δυναμικής ενέργειας V μπορεί να προβλεφθεί με βάση αυτή τη συνάρτηση. Συγκεκριμένα, η υπόθεση που γίνεται είναι ότι οι ανεξάρτητες

μεταβλητές της συνάρτησης δυναμικής ενέργειας \mathcal{V} είναι οι καρτεσιανές συντεταγμένες του κάθε ατόμου στο σύστημα που ερευνάται. Οπότε, για ένα σύστημα που αποτελείται από n δομικές μονάδες (άτομα, σωματίδια κ.α.) η δυναμική ενέργεια εξαρτάται μόνο από τις n διανύσματα θέσεως \mathbf{r} που προσδιορίζουν τις καρτεσιανές συντεταγμένες των δομικών μονάδων του συστήματος:

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (2.15)$$

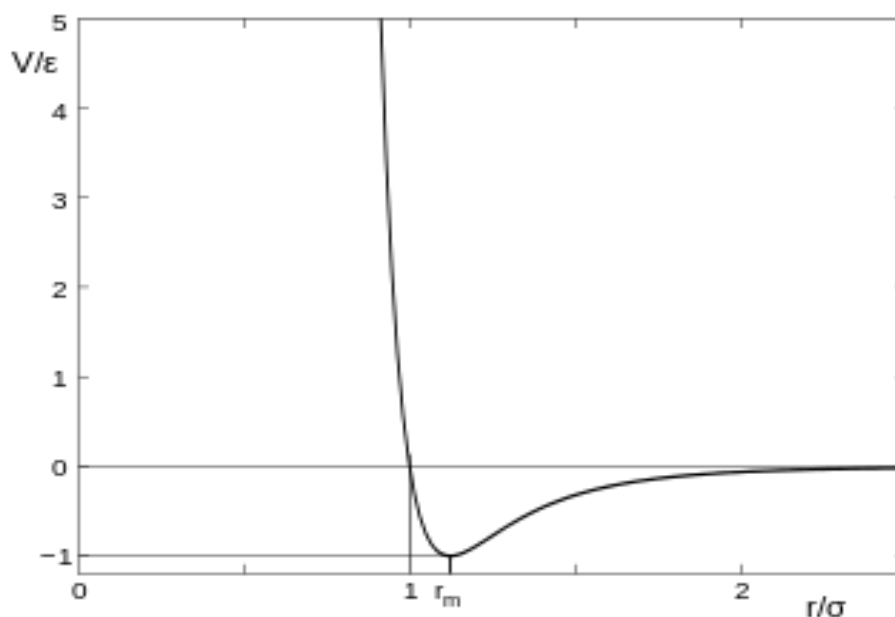
Για τον υπολογισμό της συνάρτησης δυναμικής ενέργειας είναι ευνοϊκό να χωριστεί σε δύο μέρη. Το ένα αφορά τη δυναμική ενέργεια που οφείλεται σε δεσμικές αλληλεπιδράσεις και το δεύτερο το κομμάτι της δυναμικής ενέργειας που αφορά τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις:

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}_B + \mathcal{V}_{NB} \quad (2.16)$$

Τα δύο κομμάτια αυτά θεωρείται ότι εξαρτώνται αποκλειστικά από τα διανύσματα των θέσεων των ατόμων του συστήματος. Το κομμάτι των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων V_{NB} περιγράφεται συχνά από ένα δυναμικό Lennard-Jones που προτάθηκε αρχικά από τον John Lennard-Jones¹²:

$$\mathcal{V}_{NB}^{LJ}(r) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \quad (2.17)$$

Όπου οι παράμετροι ε και σ είναι χαρακτηριστικές σταθερές του μελετώμενου υλικού. Η πρώτη ονομάζεται «έψιλον» και αποτελεί την ενεργειακή παράμετρο και παριστάνει το βάθος της καμπύλης της δυναμικής ενέργειας όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.6. Η δεύτερη ονομάζεται «σίγμα» και αναπαριστά την απόσταση ανάμεσα στα άτομα i και j όταν έρχονται σε επαφή, ή διάμετρο κρούσης.



Σχήμα 2.6: Γραφική αναπαράσταση ενός τυπικού δυναμικού Lennard-Jones. Η απόσταση μεταξύ των ατόμων i και j παρουσιάζεται σαν r_m και η δυναμική ενέργεια εμφανίζει ελάχιστο, του οποίου η τιμή είναι $-\epsilon$.

Το δυναμικό Lennard-Jones αποτελείται από δύο όρους που αφορούν ο ένας τις απωστικές και ο άλλος τις ελκτικές δυνάμεις. Ο πρώτος, $\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}$, είναι κυρίαρχος σε μικρές αποστάσεις, όπου οι απωστικές δυνάμεις επικρατούν. Ο δεύτερος, $\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6$, επικρατεί έναντι του προηγούμενου σε μεγάλες αποστάσεις, όπου οι ελκτικές δυνάμεις κυριαρχούν.

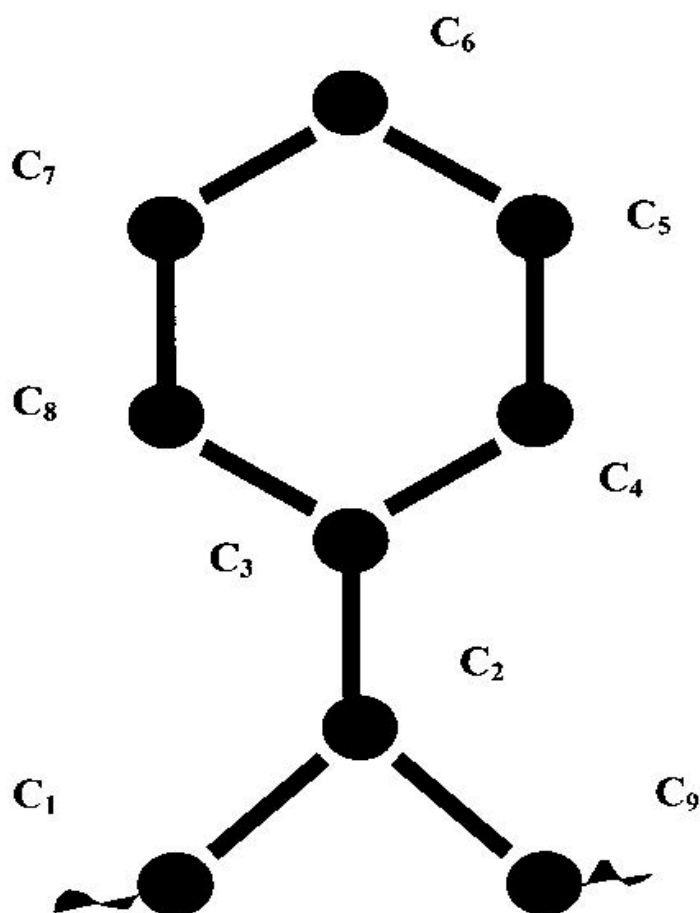
Όσον αφορά τον όρο των δεσμικών αλληλεπιδράσεων, αυτός μπορεί να αναλυθεί σε περαιτέρω όρους, ο καθένας εκ των οποίων αφορά ένα διαφορετικό είδος δεσμικών ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων.

$$\mathcal{V}_B = \mathcal{V}_{BONDS} + \mathcal{V}_{ANGLES} + \mathcal{V}_{TORSION} + \mathcal{V}_{IMPROPER} \quad (2.18)$$

Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί ότι οι δεσμικές αλληλεπιδράσεις αφορούν άτομα που ανήκουν στο ίδιο μόριο. Δηλαδή, δεν υπάρχουν δεσμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ διαφορετικών κομματιών από διάφορες πολυμερικές αλυσίδες που υπάρχουν στο τήγμα. Στην εξίσωση (2.18) παρουσιάζεται ένας συνδυασμός διαφόρων ειδών δεσμικών αλληλεπιδράσεων. Το μοντέλο αυτό δεν αποτελεί πανάκεια, αλλά προσαρμόζεται ανάλογα με τις ανάγκες του συστήματος. Στην παρούσα εργασία θα χρησιμοποιηθεί το μοντέλο ενοποιημένων ατόμων για ατακτικό πολυστυρένιο που προτάθηκε από τους Lyulin et al.¹³. Το πλεονέκτημα αυτής της προσέγγισης είναι η υπολογιστική της απόδοση, καθώς τα υδρογόνα δεν αντιμετωπίζονται εκπεφρασμένα. Παρά την απουσία τους, μπορεί να επιτευχθεί πιστή αναπαραγωγή της δυναμικής συμπεριφοράς μοντέλων με υδρογόνα

Σύμφωνα, με το υιοθετούμενο στο παρόν πόνημα μοντέλο του ενοποιημένου ατόμου, όλα τα υδρογόνα απορροφούνται από τα άτομα άνθρακα με τα οποία συνδέονται με δεσμό. Με αυτόν τον τρόπο, συντελείται ο σχηματισμός των «ενοποιημένων ατόμων», που δίνουν το όνομα τους στο μοντέλο (φαίνονται στο Σχήμα 2.7 σαν σφαιρικά άτομα). Θεωρείται ότι υπάρχουν τέσσερα είδη ατόμων άνθρακα. Το πρώτο είδος αντιστοιχεί στην ομάδα CH₂ κατά μήκος του σκελετού της αλυσίδας (τύπος C1 του Σχήματος 2.7), το δεύτερο αντιστοιχεί στην ομάδα CH κατά μήκος του σκελετού της αλυσίδας (τύπος C2, Σχήμα 2.7), το τρίτο αντιστοιχεί στο αρωματικό άτομο άνθρακα (τύπος C3) και το τέταρτο αντιστοιχεί στην αρωματική ομάδα CH του φαινυλικού δακτυλίου (τύπος C4).

Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι υπάρχουν μη-δεσμικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα ενοποιημένα άτομα. Τα ενοποιημένα άτομα θεωρείται ότι αλληλεπιδρούν μη-δεσμικά αν ανήκουν σε διαφορετικές αλυσίδες, ή ανήκουν στην ίδια αλυσίδα και απέχουν κατά τρεις ή περισσότερους χημικούς δεσμούς.



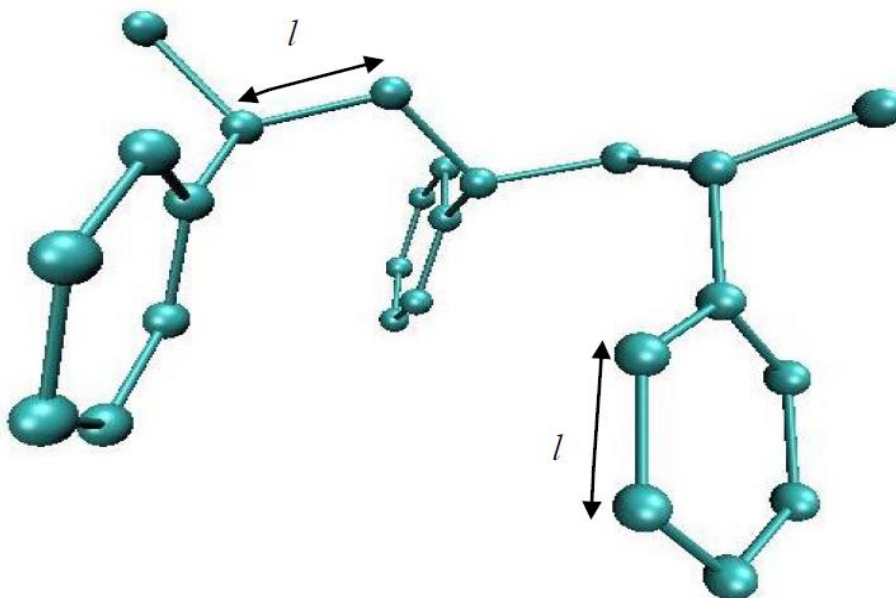
*Σχήμα 2.7: Η μονομερής μονάδα με αριθμημένα άτομα του μοντέλου ενοποιημένων ατόμων για προσομοιώσεις ατακτικού πολυστυρενίου.*¹³

Στην παρούσα εργασία η συνάρτηση της δυναμικής ενέργειας έχει τη μορφή, για την ευκολότερη κατανόηση και απεικόνιση για την περιγραφή της συνάρτησης της δυναμικής ενέργειας θα χρησιμοποιηθεί το σύμβολο V έναντι του \mathcal{V} :

$$V = V_{nb} + V_l + V_\theta + V_\varphi + V_{\varphi\alpha} + V_{\alpha\alpha} + V_{opb} + V_{chir} \quad (2.19)$$

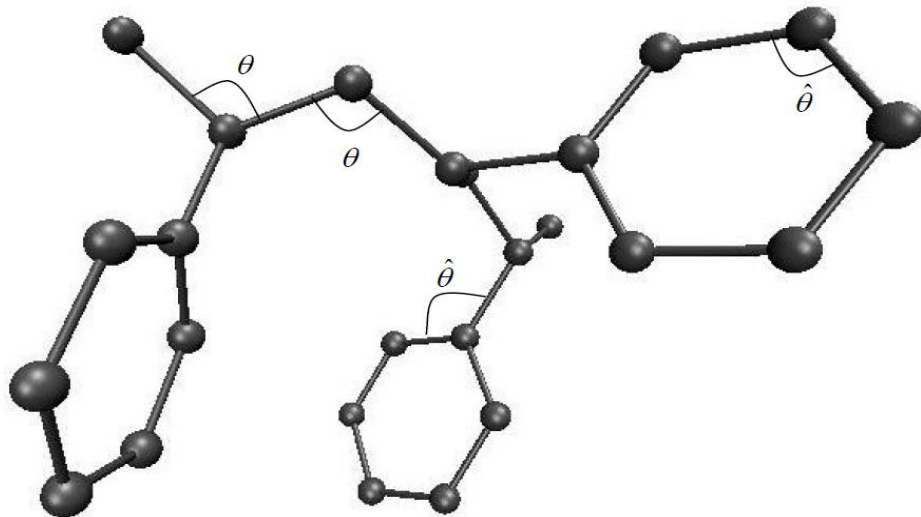
όπου οι επιμέρους συνεισφορές είναι:

- $V_{nb} = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right)$, οι μη-δεσμικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα ενοποιημένα άτομα. Τα ενοποιημένα άτομα θεωρείται ότι αλληλεπιδρούν μη-δεσμικά αν ανήκουν σε διαφορετικές αλυσίδες, ή ανήκουν στην ίδια αλυσίδα και απέχουν κατά τρεις ή περισσότερους χημικούς δεσμούς.
- $V_l = k_{bond}(l_i - l_{i,0})^2$, η συνολική ενέργεια που προέρχεται από την έκταση των δεσμών. Σε όλες τις περιπτώσεις, το δυναμικό V_l έχει αρμονική μορφή.



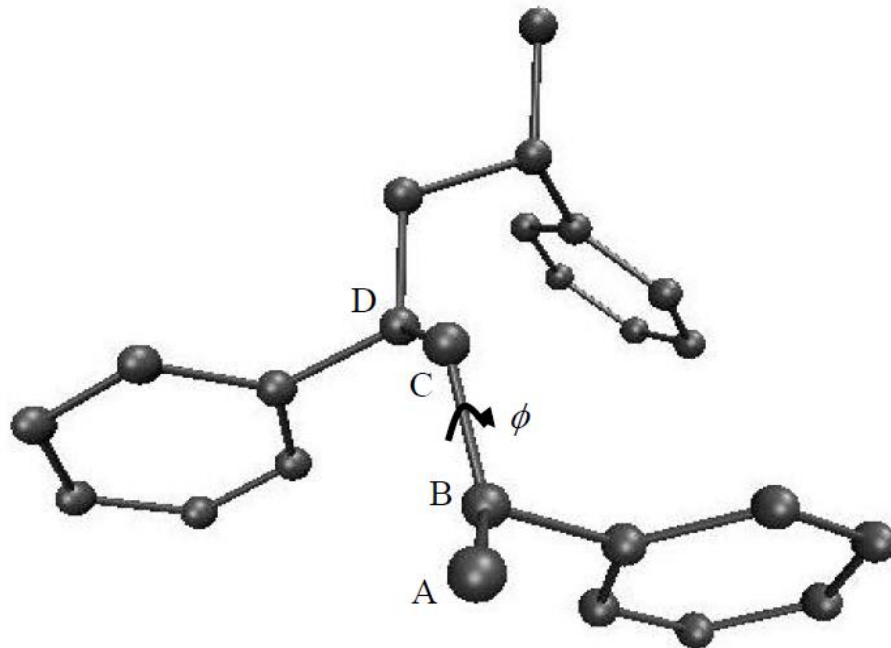
Σχήμα 2.8: Γραφική αναπαράσταση του δυναμικού που οφείλεται στο μήκος των δεσμών.¹⁴

- $V_\theta = k_\theta(\theta_i - \theta_{i,0})^2$, η συνολική ενέργεια που προέρχεται από την κάμψη των δεσμών. Σε όλες τις περιπτώσεις το δυναμικό είναι αρμονικό γύρω από μία γωνία ισορροπίας.



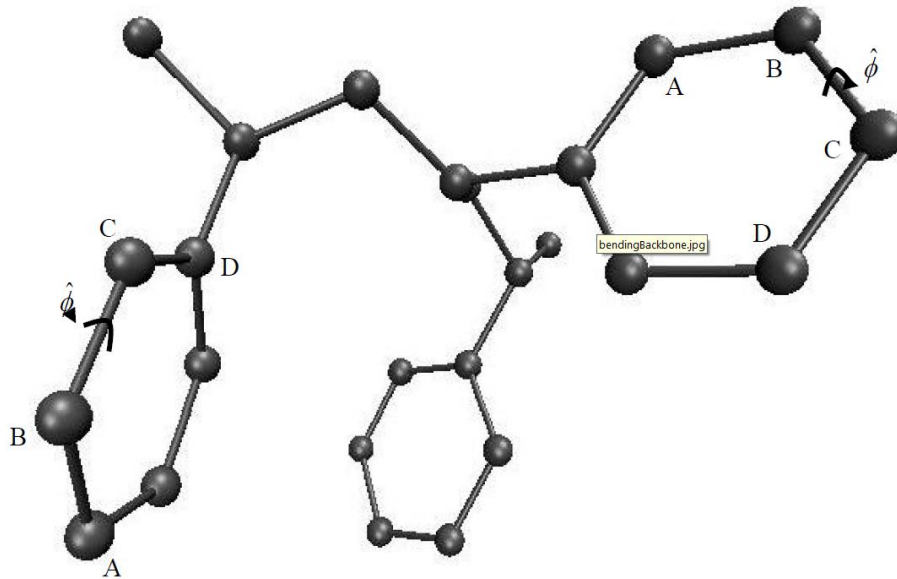
Σχήμα 2.9: Γραφική αναπαράσταση του δυναμικού κάμψης δεσμών.¹⁴

- $V_\varphi = k_\varphi(1 - \cos 3\varphi_i)$, η συνολική ενέργεια που προέρχεται από τις διεδρες γωνίες οι οποίες σχηματίζονται κατά μήκος της αλυσίδας.



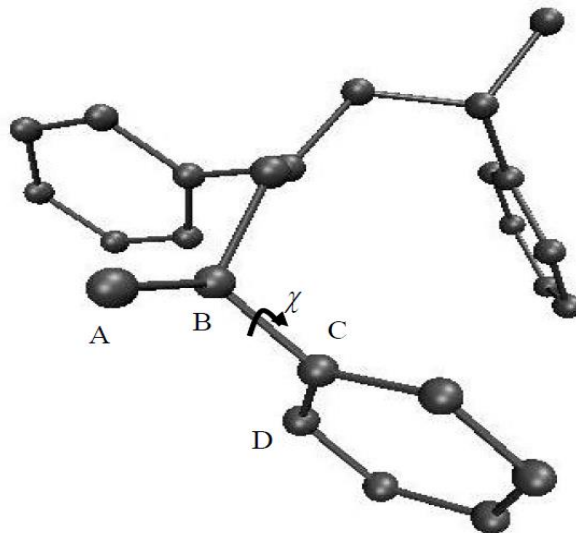
Σχήμα 2.10: Γραφική αναπαράσταση του δυναμικού που οφείλεται στις διεδρες γωνίες που σχηματίζονται κατά μήκος της αλυσίδας. Στην προκειμένη περίπτωση τα επίπεδα που ορίζονται από τα άτομα A, B, C και τα άτομα B, C, D.¹⁴

- $V_{\varphi_\alpha} = k_{\varphi_\alpha}(1 + \cos 2\varphi_\alpha)$, η συνολική ενέργεια που προέρχεται από τις διεδρες γωνίες που σχηματίζουν τετράδες διαδοχικών ατόμων του δακτυλίου και εξασφαλίζει την επιπεδότητα του δακτυλίου.



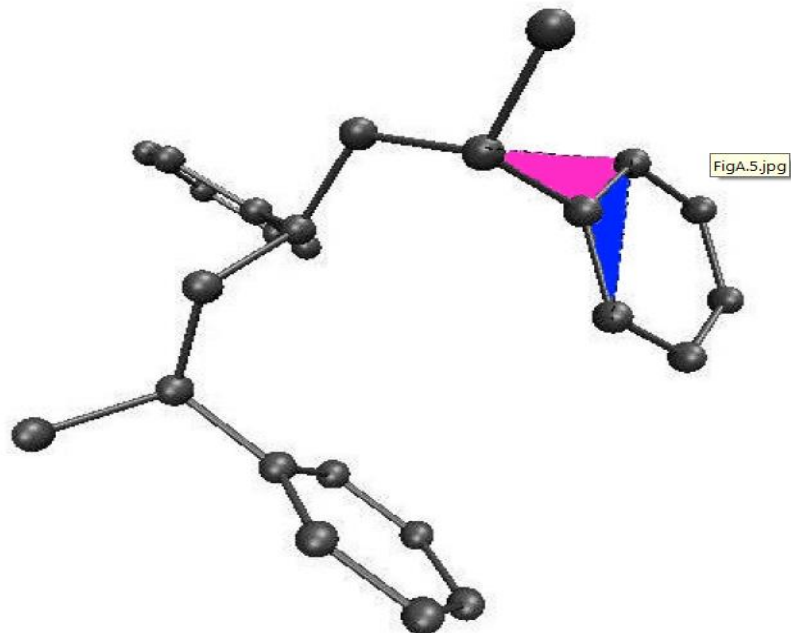
ξ
Σχήμα 2.11: Γραφική αναπαράσταση του δυναμικού που οφείλεται στις δίεδρες γωνίες που σχηματίζουν τετράδες διαδοχικών ατόμων και εξασφαλίζει την επιπεδότητα του δακτυλίου.¹⁴

- $V_{aa} = \frac{1}{2} K_{aa} \cos^2(\varphi_{1948})$, η συνολική ενέργεια που προέρχεται από τη στρόφη του φαινυλικού δακτυλίου περί τον άξονα που ορίζει ο μίσχος του, δηλαδή τα άτομα 2 και 3. Η στρέψη υπολογίζεται από τη γωνία, φ_{1948} , που σχηματίζουν τα επίπεδα που ορίζονται από τα άτομα 1-9-4 και 9-4-8.



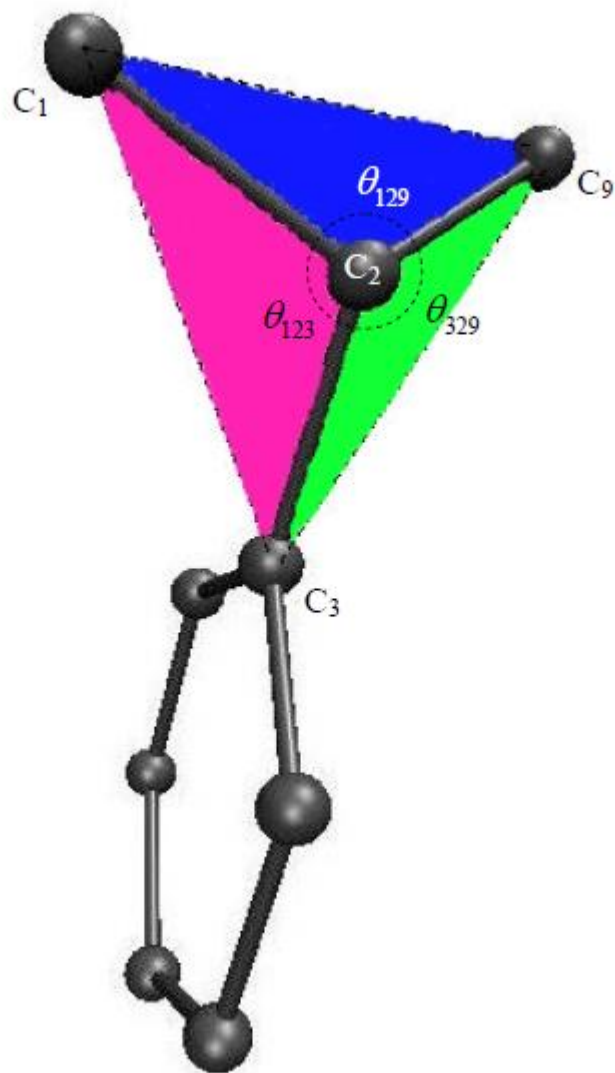
Σχήμα 2.12: Γραφική αναπαράσταση του δυναμικού που οφείλεται στις δίεδρες γωνίες που σχηματίζουν τετράδες διαδοχικών ατόμων. Στην προκειμένη περίπτωση τα επίπεδα που ορίζονται από τα άτομα A,B,C (1,9,4) και τα άτομα B,C,D (9,4,8) (Τα νούμερα δεν συμπίπτουν με τα γράμματα, ωστόσο ορίζουν τα ίδια επίπεδα).¹⁴

- $V_{\text{orb}} = K'_\theta (\theta_{236} - \theta_{236}^0)^2$, η συνολική ενέργεια που προέρχεται από την κάμψη του επιπέδου του φαινυλικού δακτυλίου. Το δυναμικό αυτό επιβάλλει να είναι συνευθειακά τα άτομα 2, 3 και 6. Η συμμετοχή των ατόμων αυτών στις διεδρες γωνίες του φαινυλίου εξασφαλίζει ότι συνολικά ο δακτύλιος παραμένει επίπεδος.



Σχήμα 2.13: Γραφική αναπαράσταση του δυναμικού που οφείλεται στην κάμψη του επιπέδου του φαινυλικού δακτυλίου. Η κάμψη αυτή ορίζεται όταν η γωνία ανάμεσα στα μπλε και ροζ επίπεδα δεν είναι 0. ¹⁴

- $V_{\text{improper}} = \frac{1}{6} k' (\Delta_{129} + \Delta_{123} + \Delta_{329})^6$, ένα αυθαίρετο ενεργειακό φράγμα το οποίο διατηρεί τη χειρομορφία κατά μήκος των αλυσίδων. Εξαιτίας της έλλειψης του γειτονικού προς το δακτύλιο υδρογόνου που θα ήταν συνδεδεμένο στον άνθρακα 2, το σύστημα του φαινυλικού μίσχου και δακτυλίου μπορούν να στρίψουν γύρω από το σκελετό της αλυσίδας, αναστρέφοντας τη χειρομορφία του άνθρακα 2. Η αλγεβρική έκφραση του δυναμικού, επιτρέπει μικρού πλάτους ταλαντώσεις του δακτυλίου, αλλά απειρίζεται όταν τα άτομα 1,2,9 και 3 βρεθούν στο ίδιο επίπεδο. Αποκλείοντας την συνεπίπεδη διαμόρφωση των ανθράκων 1,2,9,3 αποτρέπεται και η αλλαγή της χειρομορφίας.



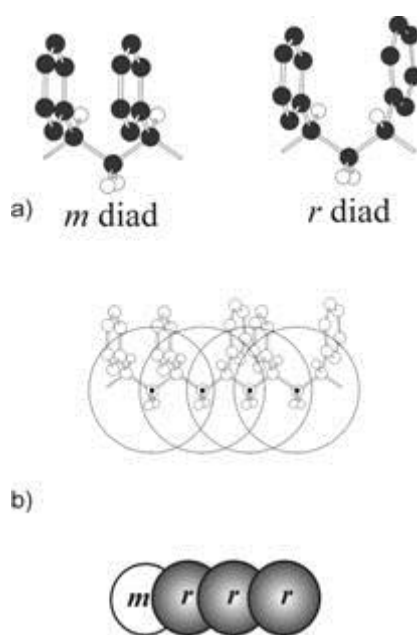
Σχήμα 2.14: Γραφική αναπαράσταση του δυναμικού που διατηρεί τη χειρομορφία κατά μήκος της αλυσίδας.¹⁴

Πίνακας 2.1: Μοντέλο πολυστυρενίου σε επίπεδο ενοποιημένων ατόμων (united atoms)¹⁵

1. Μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις	$V_{nb} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$
ανάμεσα σε όλα τα άτομα που απέχουν 3 και περισσότερους δεσμούς	
για CH ₂ , CH ₃	$\varepsilon = 0.12 \text{ kcal/mol}, \sigma = 3.85 \text{ \AA}$
για αλειφατικά CH	$\varepsilon = 0.09 \text{ kcal/mol}, \sigma = 3.69 \text{ \AA}$
για αρωματικά C και CH	$\varepsilon = 0.12 \text{ kcal/mol}, \sigma = 3.69 \text{ \AA}$
2. Δεσμοί	$V_l = k_l (l - l_0)^2$
για CH ₂ (aliph)-CH(aliph)	$l_0 = 1.53 \text{ \AA}, k_l = 317 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$
για CH(aliph)-C(arom)	$l_0 = 1.51 \text{ \AA}, k_l = 317 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$
για CH(arom)-C(arom)	$l_0 = 1.40 \text{ \AA}, k_l = 525 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$
3. Γωνίες δεσμών	$V_\theta = k_\theta (\theta - \theta_0)^2$
CH ₂ (aliph)-CH(aliph)-CH ₂ (aliph)	$k_\theta = 60 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}, \theta_0 = 109.5^\circ$
CH(aliph)-CH ₂ (aliph)-CH(aliph)	$k_\theta = 63 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}, \theta_0 = 109.5^\circ$
CH ₂ (aliph)-CH(aliph)-C(arom)	$k_\theta = 60 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}, \theta_0 = 109.5^\circ$
CH(aliph)-C(arom)-CH(arom)	$k_\theta = 70 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}, \theta_0 = 120^\circ$
CH(arom)-CH(arom)-CH(arom)	$k_\theta = 72 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}, \theta_0 = 120^\circ$
4. Διέδρες γωνίες κατά μήκος της αλυσίδας X-CH(aliph)-CH ₂ (aliph)-X	$V_\phi = k_\phi (1 - \cos 3\phi)$ $k_\phi = 1.4 \text{ kcal/mol}$
5. Διέδρες γωνίες του φαινυλικού δακτυλίου CH(arom)-CH(arom)-CH(arom)-CH(arom) ή C(arom)-CH(arom)-CH(arom)-CH(arom)	$V_{\phi_{\alpha}} = k_{\phi_{\alpha}} (1 + \cos 2\phi_{\alpha})$ $k_{\phi_{\alpha}} = 12.9 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-2},$ $\phi_{\alpha} = \phi_{3876}, \phi_{3876}, \phi_{3876}$
6. Στρέψη του φαινυλικού δακτυλίου γύρω από τον άξονα CH(aliph)-C(arom) CH ₂ (aliph)-CH ₂ (aliph)- CH(arom)-CH(arom)	$V_{\alpha_{\alpha}} = \frac{1}{2} K_{\alpha_{\alpha}} \cos^2(\phi_{1948})$ $K_{\alpha_{\alpha}} = 4 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$
7. Εκτός επιπέδου κάμψη του φαινυλικού δακτυλίου (out-of-plane bending)	$V_{\text{opb}}(\theta_{236}) = K'_\theta (\theta_{236} - \theta_{236}^0)^2$ $K'_\theta = 160 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-2},$ $\theta_{236}^0 = 0^\circ$
8. Διατήρηση της χειρομορφίας	$V_{\text{chir}} = \frac{1}{8} k' (\Delta_{129} + \Delta_{123} + \Delta_{329})^6$ $k' = 150k_\theta = 9000 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$ $\Delta_{ijk} = \cos \theta_{ijk} - \cos \theta_0 \text{ με } \theta_0 = 109.5^\circ$

Αφού αναφέρθηκε το δυναμικό του πολυστυρενίου που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη, ενδείκνυται να αναφερθεί ο τρόπος που δομήθηκαν οι αρχικές αλυσίδες, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τις προσομοιώσεις. Η μέθοδος που εφαρμόστηκε ονομάζεται ανοικοδόμηση πολυμερών (polymer builder) και οικοδομεί μία πολυμερική αλυσίδα από τις δομικές τις μονάδες, που στην προκειμένη περίπτωση είναι το μονομερές του στυρενίου. Η πολυμερική αλυσίδα έχει συγκεκριμένη στερεοχημική δομή, τακτικότητα και μοριακό βάρος. Επίσης, η φάση των αλυσίδων που προσομοιώνονται έχει συγκεκριμένη θερμοκρασία και πυκνότητα. Η γένεση των αλυσίδων έγινε με τη βοήθεια της πλατφόρμας λογισμικού ανοικοδόμησης πολυμερών που ονομάζεται MAPS ¹⁶(Materials Processes and Simulations simulation platform), το οποίο έχει αναπτυχθεί από τη Scienomics SARL. Η πολυμερική ή πολυμερικές αλυσίδες, η παρούσα εργασία περιορίζεται σε μία αλυσίδα, ανοικοδομείται αφού επιλεγεί η δομική μονάδα από την οποία θα οικοδομηθεί η αλυσίδα, καθώς και το δυναμικό που θα χρησιμοποιηθεί για να καθορίσει τις αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στις δομικές μονάδες (μονομερή στην παρούσα περίπτωση). Συγκεκριμένα επιθυμητά χαρακτηριστικά

δίδονται για την οικοδόμηση αυτή. Επιβάλλοντας το δυναμικό κατά την οικοδόμηση της αλυσίδας αποφεύγεται η αλληλεπικάλυψη μεταξύ κομματιών της αλυσίδας και η γεωμετρία του κατασκευαζόμενου μορίου είναι όπως επιθυμείται. Η αλληλουχία των μονομερών σχετίζεται με τη γεωμετρία των αλυσίδων και στην συγκεκριμένη περίπτωση με τη θέση του φαινυλικού δακτυλίου και μπορεί να είναι συνδεδεμένα είτε σαν μέσο (meso), είτε σαν ρακέμο (racemo), Σχήμα 2.15. Η πιθανότητα να εμφανιστεί η κάθε δυάδα ακολουθεί κατανομή Bernoulli με κλάσμα μέσο δυάδων 0.5.



Σχήμα 2.15: (α) Μέσο και ρακέμο δυάδες πολυστυρενίου (τα υδρογόνα των φαινυλικών δακτυλίων παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας). (β) Αναπαράσταση του σχήματος αδροποίησης για το πολυστυρένιο: κάθε αδροποιημένο κέντρο αντιστοιχεί σε μία δυάδα m ή r . Τα κέντρα μάζας των υπερ-ατόμων, όπως υποδεικνύονται με τα σκουρόχρωμα τετράγωνα είναι τα άτομα άνθρακα των μεθυλενίων.¹⁷

Η συνολική δυναμική ενέργεια υπολογίζεται από την εξίσωση (2.19) και αναμένεται να είναι ιδιαίτερα υψηλή στην αρχική διαμόρφωση της αλυσίδας. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι έχουν ληφθεί υπόψη απωστικές αλληλεπιδράσεις κατά την ανάπτυξη της αλυσίδας. Για να επιτευχθούν λογικότερες τιμές ενέργειας, η δυναμική ενέργεια πρέπει να ελαχιστοποιηθεί ως προς τους μικροσκοπικούς βαθμούς ελευθερίας, δηλαδή τις ατομικές συντεταγμένες. Αυτό θα αναλυθεί εκτενέστερα στο Κεφάλαιο 3.

2.4.2 Προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής

Σε αυτό το σημείο θα γίνει αναφορά στη μέθοδο προσομοιώσεων που εφαρμόστηκε στο παρόν πόνημα. Οι προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής (molecular dynamics- MD) βασίζονται στις φυσικές κινήσεις ατόμων και μορίων. Τα άτομα και μόρια επιτρέπεται να αλληλεπιδρούν για μία περίοδο χρόνου, δίδοντας μία σκοπιά της κίνησης των ατόμων. Οι τροχιές των ατόμων και μορίων προσδιορίζονται λύνοντας αριθμητικά τις εξισώσεις κίνησης του Newton για ένα σύστημα σωματιδίων που αλληλεπιδρούν και οι δυνάμεις και δυναμική ενέργεια τους υπαγορεύεται από το χρησιμοποιούμενο δυναμικό. Η μέθοδος αναπτύχθηκε στα τέλη της δεκαετίας του 1950 από τους Alder και Wainwright¹⁸ και αργότερα από τον Rahman¹⁹.

Αναλυτικότερα, σε καρτεσιανές συντεταγμένες με την υπόθεση ότι η δυναμική ενέργεια V είναι ανεξάρτητη των ταχυτήτων και του χρόνου, οι εξισώσεις κίνησης του Hamilton γίνονται:

$$\dot{\mathbf{r}}_i \equiv \mathbf{v}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (2.20)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i \equiv -\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i} = \mathbf{F}_i \quad (2.21)$$

όπου V αναφέρεται στη δυναμική ενέργεια

οπότε,

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i \quad (2.22)$$

Όπου \mathbf{F}_i είναι η δύναμη που ασκείται στο άτομο i :

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} V \quad (2.23)$$

με την κλίση (gradient) να κρατάει όλες τις συντεταγμένες σταθερές εκτός της \mathbf{r}_i . Λύνουμε τις εξισώσεις κίνησης που εμπεριέχουν την ολοκλήρωση των $3N$ δεύτερης τάξης διαφορικές εξισώσεις (2.22), οι οποίες είναι οι εξισώσεις κίνησης του Newton.

Οι κλασικές εξισώσεις κίνησης κατέχουν πολύ ενδιαφέρουσες ιδιότητες, η πιο σημαντική από τις οποίες είναι ο νόμος της διατήρησης της ενέργειας. Αν υποθέσουμε ότι K και V δεν εξαρτώνται ρητά από τον χρόνο, τότε η επαλήθευση του ότι $\dot{H} = \frac{dH}{dt}$ είναι μηδέν είναι μονόδρομος καθώς η χαμιλτονιανή είναι μία σταθερά της κίνησης. Σε πραγματικούς υπολογισμούς ο νόμος της διατήρησης ικανοποιείται όταν δεν υπάρχει στο σύστημα ρητή εξάρτηση της δυναμικής ενέργειας από το χρόνο ή δυνάμεις που εξαρτώνται από τις ταχύτητες. Μία δεύτερη σημαντική ιδιότητα έχει να κάνει με την αντιστρεψιμότητα των εξισώσεων του Hamilton στο χρόνο. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι αν αλλάξουν τα πρόσημα των ταχυτήτων, τα μόρια θα εξαναγκαστούν να επανακολουθήσουν τις τροχιές τους προς τα πίσω. Οι υπολογιστικές τροχιές που αναπτύσσονται πρέπει επίσης να έχουν αυτή την ιδιότητα.

Αναλογιζόμαστε ότι σε πολύ μεγάλους χρόνους οι εξισώσεις της κίνησης δεν μπορούν να λυθούν από κάποιο υπάρχοντα αλγόριθμο ακριβέστατα. Ωστόσο, αυτό δεν αποδεικνύεται τόσο σοβαρό πρόβλημα, διότι το κύριο αντικείμενο μιας προσομοίωσης MD δεν είναι να ιχνηλατήσει την ακριβή απεικόνιση ενός συστήματος σε μεγάλους χρόνους, αλλά να προβλέψει τις θερμοδυναμικές ιδιότητες ως χρονικούς μέσους όρους και να υπολογίσει συναρτήσεις χρονικής συσχέτισης που ποσοτικοποιούν τη δυναμική του συστήματος.

Στην επόμενη παράγραφο, θα περιγραφεί σύντομα η πιο γνωστή οικογένεια αλγορίθμων που χρησιμοποιούνται σε προσομοιώσεις MD για τη λύση των κλασσικών εξισώσεων κίνησης: οι αλγόριθμοι *Verlet*. Γενικά στους αλγόριθμους προσομοίωσης MD που περιλαμβάνονται υψηλότερης τάξης μέθοδοι (π.χ. Gear predictor-corrector), των οποίων βασική ιδέα είναι η χρήση πληροφοριών σχετικά με τις ατομικές συντεταγμένες και τις πρώτες, δεύτερες και υψηλότερης τάξης παραγώγους σε χρόνο t με σκοπό την εκτίμηση των συντεταγμένων και των παραγώγων τους σε χρόνο $t+\Delta t$.²⁰ Γενικά, οι μέθοδοι υψηλότερης τάξης χαρακτηρίζονται από πολύ καλύτερη ακρίβεια από ό,τι οι αλγόριθμοι Verlet, ειδικά σε μικρούς χρόνους. Ωστόσο, το βασικό τους μειονέκτημα είναι ότι δεν είναι αντιστρέψιμες στο χρόνο πράγμα που δίνει ανεπαρκή αποτελέσματα στη διατήρηση της ενέργειας, ειδικά σε προσομοιώσεις MD πολύ μεγάλου χρόνου. Στον αντίποδα, οι μέθοδοι Verlet δεν είναι εξαιρετικά ακριβείς σε μικρούς χρόνους αλλά η αντιστρεψιμότητα του χρόνου που εξασφαλίζεται απ' αυτές εγγυάται ότι ο νόμος διατήρησης της ενέργειας ικανοποιείται ακόμα και σε πολύ μεγάλους χρόνους. Αυτό το χαρακτηριστικό καθιστά τις μεθόδους Verlet, και συγκεκριμένα τον αλγόριθμο velocity-Verlet, τις πιο κατάλληλες για χρήση σε μεγάλες χρονικά ατομιστικές προσομοιώσεις MD.

2.4.2/i Αλγόριθμος Verlet

Ο αρχικός αλγόριθμος Verlet²¹ καταλήγει στον υπολογισμό των ατομικών συντεταγμένων σε χρόνο $t+\Delta t$ χρησιμοποιώντας δύο αναπτύγματα Taylor σε χρόνο $t-\Delta t$ και $t+\Delta t$:

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m_i}\Delta t^2 - \ddot{\mathbf{r}}_i(t)\frac{\Delta t^3}{3!} + 0(\Delta t^4) \quad (2.24)$$

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m_i}\Delta t^2 + \ddot{\mathbf{r}}_i(t)\frac{\Delta t^3}{3!} + 0(\Delta t^4) \quad (2.25)$$

Αθροίζοντας αυτές τις δύο εξισώσεις προκύπτει:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) \approx 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i}\Delta t^2 \quad (2.26)$$

Η εκτίμηση των νέων ατομικών συντεταγμένων περιέχει σφάλμα και αυτό έγκειται στην τάξη του όρου Δt^4 , όπου το Δt είναι το χρονικό βήμα που επιβάλλεται στη σχεδίαση της προσομοίωσης MD. Πρέπει να τονιστεί ότι ο αλγόριθμος Verlet δεν χρησιμοποιεί ταχύτητες για να υπολογίσει τις καινούριες συντεταγμένες. Ωστόσο, κάποιος μπορεί να υπολογίσει τις ταχύτητες με γνώση της τροχιάς χρησιμοποιώντας:

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} + 0(\Delta t^2) \quad (2.27)$$

2.4.2/ii Αλγόριθμος *velocity-Verlet*

Το πρόβλημα προσδιορισμού των ατομικών συντεταγμένων και ταχυτήτων στον ίδιο χρόνο μπορεί να ξεπεραστεί εφαρμόζοντας τον αλγόριθμο Verlet με ένα διαφορετικό τρόπο. Αυτός είναι ο αλγόριθμος *velocity-Verlet*,²² σύμφωνα με τον οποίο οι ατομικές συντεταγμένες υπολογίζονται μέσω ενός συνηθισμένου αναπτύγματος Taylor:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \ddot{\mathbf{r}}_i(t)\frac{\Delta t^2}{2!} \quad (2.28)$$

ενώ οι ταχύτητες υπολογίζονται μέσω:

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2} [\dot{\mathbf{r}}_i(t) + \dot{\mathbf{r}}_i(t + \Delta t)] \quad (2.29)$$

με όλες τις επιταχύνσεις να υπολογίζονται από τις δυνάμεις της απεικόνισης του συστήματος στον θεωρούμενο χρόνο.

2.5 Τάση και ελαστικές σταθερές

Υπάρχουν δύο βασικές κατηγορίες μεθόδων για τον υπολογισμό των ελαστικών σταθερών ενός υλικού από μοριακές προσομοιώσεις. Η πρώτη περιλαμβάνει όλες τις τεχνικές οι οποίες χρησιμοποιούν παραμορφώσεις του υπολογιστικού δοκιμίου, ενώ η δεύτερη περιλαμβάνει τις μεθόδους οι οποίες στηρίζονται σε προσομοιώσεις στην ισορροπία, υπό αδιατάρακτες διαστάσεις. Οι Sprik και συνεργάτες²³ υπήρξαν οι πρώτοι που ανέφεραν την εφαρμογή μιας μονοαξονικής παραμόρφωσης σε ένα υπολογιστικό δοκίμιο με σκοπό την εξαγωγή της καμπύλης τάσης παραμόρφωσης, κατά τη διάρκεια μίας προσομοίωσης Μοριακής Δυναμικής (molecular dynamics, MD). Οι Theodorou και Suter²⁴ χρησιμοποίησαν διαδοχικές ελαχιστοποιήσεις της ενέργειας λεπτομερών ατομιστικών απεικονίσεων, υποκείμενων σε παραμόρφωση. Ξεκινώντας από ένα τοπικό ελάχιστο της συνολικής δυναμικής ενέργειας, πραγματοποίησαν επιβολή παραμόρφωσης και εκ νέου ελαχιστοποίηση της δυναμικής ενέργειας της παραχθείσας απεικόνισης. Στην εργασία τους έγινε η υπόθεση ότι μπορούν να εξαχθούν εκτιμήσεις των ελαστικών σταθερών ενός υαλώδους πολυμερούς από τη μεταβολή της δυναμικής ενέργειας κατά την πορεία της παραμόρφωσης. Πιο πρόσφατα μια πληρέστερη εκτίμηση των ελαστικών σταθερών, συμπεριλαμβανομένης της εντροπικής συνεισφοράς, πραγματοποιήθηκε μέσω της οιονεί αρμονικής προσέγγισης (quasi-harmonic approximation).^{25,26} Από την άλλη πλευρά, οι μέθοδοι που εφαρμόζονται σε προσομοιώσεις ισορροπίας στηρίζονται σε μέσους όρους στατιστικού συνόλου (ensemble averages) των διακυμάνσεων είτε του τανυστή της ανηγμένης παραμόρφωσης (strain), είτε του τανυστή της τάσης (stress). Η βασική εξίσωση η οποία χρησιμοποιείται στις μεθόδους που βασίζονται σε διακυμάνσεις της ανηγμένης παραμόρφωσης (strain fluctuation methods), είναι:

$$\langle \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \rangle - \langle \varepsilon_{ij} \rangle \langle \varepsilon_{kl} \rangle = \frac{k_B T}{V} S_{ijkl} \quad (2.30)$$

όπου k_B είναι η σταθερά του Boltzmann, S_{ijkl} είναι το μητρώο ελαστικής ενδοτικότητας (elastic compliance matrix), το οποίο είναι το αντίστροφο του μητρώου ακαμψίας (elastic stiffness matrix), \mathbf{C} . Τα σύμβολα $\langle \dots \rangle$ υποδεικνύουν ένα μέσο όρο σε κατάλληλο στατιστικό σύνολο. Σε αυτές τις προσομοιώσεις, το υπολογιστικό δοκίμιο αλλάζει σε μέγεθος και σχήμα, σύμφωνα με το Λανγκρανζιανό φορμαλισμό των Parrinello και Rahman,^{27,28} όπου το σχήμα του κουτιού της προσομοίωσης, αποτελεί μία δυναμική μεταβλητή. Οι συγγραφείς αυτοί απέδειξαν ότι οι διακυμάνσεις της ανηγμένης παραμόρφωσης αποτελούν άμεσα μέτρα των στοιχείων του μητρώου ελαστικής ενδοτικότητας. Ανάλογα με το στατιστικό σύνολο που

επιλέγεται, η διακύμανση μπορεί να αντιστοιχεί είτε στις ισόθερμες είτε στις αδιαβατικές σταθερές.²⁹ Οι Ray και Rahman³⁰ έδειξαν με λεπτομέρεια τον τρόπο με τον οποίο η θεωρία μοριακής δυναμικής των Parrinello και Rahman μπορεί να τεθεί σε αντιστοιχία με τη θεωρία της μη γραμμικής ελαστικότητας (nonlinear elasticity). Ο θερμοδυναμικός μέσος όρος στην εξίσωση (2.30) μπορεί να υπολογισθεί σε ένα στατιστικό σύνολο υπό σταθερή ενθαλπία, θερμοδυναμική τάση και αριθμό σωματιδίων ($H\tau N$),³⁰ ή σε ένα στατιστικό σύνολο υπό σταθερή θερμοκρασία, θερμοδυναμική τάση και αριθμό σωματιδίων ($T\tau N$).³¹ Συνήθως η πρωταρχική μορφή των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής σχετίζεται με το NVE στατιστικό σύνολο (μικροκανονικό, υπό σταθερό αριθμό ατόμων, όγκο και ενέργεια) της κλασσικής στατιστικής μηχανικής. Ωστόσο, οι Ray και Rahman³⁰ έδειξαν ότι η πρωταρχική μορφή των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής παράγει το στατιστικό σύνολο NhE . Το τελευταίο αποτελεί γενίκευση του στατιστικού συνόλου NVE , όπου, όχι μόνο ο όγκος ($= \det(\mathbf{h})$) διατηρείται σταθερός, αλλά και το σχήμα του υπολογιστικού χωρίου, όπως αυτό μπορεί να περιγραφεί από έναν τανυστή \mathbf{h} .

Αντίστοιχα, οι διακυμάνσεις της τάσης (stress fluctuations) κατά τη διάρκεια μίας προσομοίωσης υπό σταθερό σχήμα του υπολογιστικού χωρίου, μπορούν να δώσουν τον τανυστή ακαμψίας (ελαστικών σταθερών) του συστήματος, \mathbf{C} . Η πρώτη εργασία πάνω στον υπολογισμό ελαστικών σταθερών χρησιμοποιώντας διακυμάνσεις της τάσης παρουσιάστηκε από τους Squire και συνεργάτες,³² οι οποίοι εκτίμησαν τις ισοθερμοκρασιακές ελαστικές σταθερές του κρυσταλλικού αργού, χρησιμοποιώντας προσομοιώσεις Monte Carlo. Η απλούστερη μορφή προσομοιώσεων Monte Carlo (MC) απλών ρευστών πραγματοποιείται έχοντας δοκιμαστικές κινήσεις μορίων σαν δείγματα από μία ομοιόμορφη κατανομή. Για παράδειγμα σε προσομοίωση στο κανονικό στατιστικό σύνολο (NVT), ένα μόριο επιλέγεται τυχαία και έπειτα εκτοπίζεται, επίσης τυχαία, σε μία νέα θέση. Αργότερα, οι ίδιοι συγγραφείς υπολόγισαν τις αδιαβατικές ελαστικές σταθερές του αργού χρησιμοποιώντας προσομοιώσεις Monte Carlo υπό σταθερή θερμοκρασία.³³ Συνδυάζοντας τις παραπάνω μεθόδους, οι Gusev και συνεργάτες³⁴ παρουσίασαν ένα φορμαλισμό ο οποίος στηρίζεται τόσο στις διακυμάνσεις ανηγμένης παραμόρφωσης, όσο και στις διακυμάνσεις τάσης. Οι συγγραφείς αυτοί εκμεταλλεύτηκαν το γεγονός ότι, παρουσία θερμικής κίνησης, οι στιγμιαίες τάσεις και ανηγμένες παραμορφώσεις είναι πλήρως συσχετισμένες σε όλο το χώρο φάσεων του συστήματος.

Στην εργασία αυτή χρησιμοποιείται ένα γενικό πλαίσιο υπολογισμού των ελαστικών σταθερών από μοριακές προσομοιώσεις, μέσω του φορμαλισμού διακυμάνσεων της τάσης. Για να επιτευχθεί αυτό πρέπει να συγκεντρωθούν σε ένα κοινό πλαίσιο οι μερικές παράγωγοι (πρώτης και δεύτερης τάξης) της δυναμικής ενέργειας ως προς τον τανυστή των ανηγμένων παραμορφώσεων.

2.5.1 Θερμοδυναμικές θεωρήσεις

Υπό σταθερή θερμοκρασία, T , ο θερμοδυναμικός τανυστής της τάσης, $\tau_{\alpha\beta}$, εξάγεται από την ενέργεια Helmholtz ως:^{24,35}

$$\tau_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \frac{\partial A}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \quad (2.31)$$

όπου η ενέργεια Helmholtz, A , μπορεί να γραφεί ως $A = -k_B T \ln Q$ με τη συνάρτηση μερισμού, Q , σε μια κλασική περιγραφή στο κανονικό στατιστικό σύνολο (NVT), να δίνεται ως:

$$Q = \int \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) d\Gamma \quad (2.32)$$

όπου $H = \mathcal{V} + K$, \mathcal{V} είναι η συνολική δυναμική ενέργεια, K η συνολική κινητική ενέργεια, k_B η σταθερά του Boltzmann και με Γ συμβολίζεται ο χώρος φάσεων. Έτσι, ο ταυιστής της τάσης είναι:

$$\tau_{\alpha\beta} = \langle \sigma_{\alpha\beta}^V \rangle - \rho k_B T \delta_{\alpha\beta} \quad (2.33)$$

Όπου

$$\sigma_{\alpha\beta}^V = \frac{1}{V} \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \quad (2.34)$$

με $\rho = N/V$ να συμβολίζει την αριθμητική πυκνότητα των ατόμων και τις γωνιώδεις αγκύλες, $\langle \dots \rangle$ να υποδεικνύουν ένα μέσο όρο στο στατιστικό σύνολο NVT .

Ο ισοθερμοκρασιακός ταυιστής ακαμψίας, $C_{\alpha\beta\gamma\delta}$ μπορεί να υπολογισθεί από την ενέργεια Helmholtz ως:²⁴

$$C_{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 A}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}} \quad (2.35)$$

Με διπλή παραγώγιση της ελεύθερης ενέργειας ως προς την ανηγμένη παραμόρφωση (strain), προκύπτει.³⁵

$$C_{\alpha\beta\gamma\delta} = C^V_{\alpha\beta\gamma\delta} + C^F_{\alpha\beta\gamma\delta} + C^K_{\alpha\beta\gamma\delta} \quad (2.36)$$

Όπου

$$C^V_{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{1}{V} \left\langle \frac{\partial^2 V}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}} \right\rangle \quad (2.37)$$

$$C^F_{\alpha\beta\gamma\delta} = -\frac{V}{k_{BT}} [\langle \sigma_{\alpha\beta}^v \sigma_{\gamma\delta}^v \rangle - \langle \sigma_{\alpha\beta}^v \rangle \langle \sigma_{\gamma\delta}^v \rangle] \quad (2.38)$$

και

$$C^K_{\alpha\beta\gamma\delta} = 2\rho k_B T (\delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma}) \quad (2.39)$$

Ο πρώτος όρος στην εξίσωση (2.36) είναι ο επονομαζόμενος όρος Born (Born term), ο οποίος σχετίζεται με τις ελαστικές σταθερές του υλικού σε μηδενική θερμοκρασία. Ο δεύτερος όρος είναι ο όρος διακυμάνσεων της τάσης (stress fluctuation term), ο οποίος λαμβάνει υπ' όψιν την επίδραση της θερμοκρασίας στις ελαστικές σταθερές του υλικού. Ο τελευταίος όρος στην εξίσωση (2.36) είναι η συνεισφορά ιδανικού αερίου και σχετίζεται με την παράγωγο του όγκου ως προς τον τανυστή ανηγμένων παραμορφώσεων (strain tensor). Τυπικά, οι δύο πρώτοι όροι συνεισφέρουν στον τανυστή ακαμψίας. Ο όρος Born περιγράφει τη συνεισφορά στα μέτρα ελαστικότητας από μία ομοιόμορφη μετατόπιση όλων των σωματιδίων η οποία προκαλείται από μία ομοιόμορφη μακροσκοπικά επιβαλλόμενη παραμόρφωση. Η υπόθεση των ομοιόμορφων (affine) μετατοπίσεων σε όλες τις κλίμακες μήκους δεν είναι πάντα δικαιολογημένη. Στη μοριακή κλίμακα μήκους, μη ομοιόμορφη (nonaffine) μετατόπιση των σωματιδίων μπορεί να μειώσει την ελεύθερη ενέργεια και να οδηγήσει σε περαιτέρω συνεισφορά στα μέτρα ελαστικότητας. Αυτή τη συνεισφορά εξισορροπεί ο όρος διακύμανσης της τάσης.

Εκ κατασκευής, ο φορμαλισμός διακυμάνσεων της τάσης είναι μία θερμοδυναμική κατάσταση. Μπορεί να εφαρμοσθεί τόσο σε έναν κρύσταλλο στην ισορροπία, όσο και σε ένα υγρό σε θερμοδυναμική ισορροπία. Για ένα υγρό σε θερμοδυναμική ισορροπία, τα διατμητικά (shear) μέτρα ελαστικότητας, και τα μέτρα ελαστικότητας όγκου (bulk) μπορούν να εκτιμηθούν από το φορμαλισμό διακυμάνσεων της τάσης, ακολουθώντας τους υπολογισμούς των Zwanzig και Mountain.³⁶ Το διατμητικό μέτρο ελαστικότητας (μέτρο διάτμησης, shear modulus) είναι μηδέν, $G = 0$, όπως θα περίμενε κάποιος για ένα υγρό, ενώ το αποτέλεσμα για το μέτρο όγκου καταλήγει σε μία εξίσωση ευρύτερα γνωστή στη βιβλιογραφία. Για τις πολυμερικές ύαλους, οι οποίες αποτελούν στόχο της παρούσας εργασίας, οι μέσοι όροι στις εξισώσεις (2.33) και (2.36) δεν αποτελούν μέσους όρους ισορροπίας. Μια πολυμερική ύαλος δε βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία και ως εκ τούτου δεν έχει πρόσβαση σε όλο το χώρο απεικονίσεων. Η θερμική κίνηση συνίσταται κυρίως σε δονήσεις των ατόμων γύρω από τις θέσεις ισορροπίας τους και η μηχανική απόκριση σε μικρές παραμορφώσεις μπορεί να περιγραφεί με βάση αυτές τις δονήσεις, όπως στα κρυσταλλικά στερεά.²⁶

Παρά το γεγονός ότι ο φορμαλισμός διακυμάνσεων της τάσης για τον υπολογισμό των ελαστικών σταθερών έχει διάφορα πλεονεκτήματα, η χρήση του είναι περιορισμένη εξαιτίας της δυσκολίας στον υπολογισμό του όρου Born για περίπλοκα ατομιστικά δυναμικά αλληλεπίδρασης. Για πολλά ατομιστικά πεδία δυνάμεων, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ τριών ή περισσότερων ατόμων, όπως π.χ. η κάμψη (bending) και η στρέψη (torsion) δεσμών και

γωνιών, έκαναν τη χρήση της μεθόδου διακυμάνσεων τάσης, μη ελκυστική. Αναλυτικές εκφράσεις για τον όρο Born δυναμικών οι οποίες περιλαμβάνουν και όρους κάμψης και στρέψης, έχουν παραχθεί από τους van Workum και συνεργάτες.³⁶ Έτσι, από τις εξισώσεις (2.33) και (2.36) μπορούμε να υπολογίσουμε τους τανυστές τάσης και ελαστικών σταθερών για οποιαδήποτε ρητά εκπεφρασμένη συνάρτηση δυναμικής ενέργειας, V , δοθείσης μίας τροχιάς του συστήματος στην ισορροπία.

2.5.2 Μέτρα ελαστικότητας

Αν το υλικό είναι ομοιογενές, τότε οι μηχανικές του ιδιότητες, $C_{\alpha\beta\gamma\delta}$, είναι ανεξάρτητες της θέσης στην οποία μετρούνται. Έτσι, εξαιτίας της συμμετρίας του τανυστή παραμόρφωσης έχουμε:

$$C_{\alpha\beta\gamma\delta} = C_{\alpha\beta\delta\gamma} \quad (2.40)$$

Η προηγούμενη εξίσωση μειώνει των αριθμό των ανεξάρτητων στοιχείων $C_{\alpha\beta\gamma\delta}$ του τανυστή ακαμψίας από 81 σε 54. Θεωρώντας ένα συμμετρικό τανυστή τάσεων,

$$C_{\alpha\beta\gamma\delta} = C_{\beta\alpha\gamma\delta} \quad (2.41)$$

ο αριθμός των ανεξάρτητων ελαστικών σταθερών μειώνεται κατά 18. Έτσι, στη γενική περίπτωση ενός γραμμικά ελαστικού στερεού σώματος, υπάρχουν το πολύ 36 ανεξάρτητες ελαστικές σταθερές. Ο συμβολισμός κατά Voigt είναι η συνήθης σύμβαση για τους δείκτες των τανυστών ακαμψίας.³⁸ Χρησιμοποιώντας αυτό το συμβολισμό, κάποιος μπορεί να γράψει τον τανυστή ελαστικών σταθερών για οποιοδήποτε γραμμικά ελαστικό σώμα ως:

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \quad (2.42)$$

όπου έχουν χρησιμοποιηθεί οι ισοδυναμίες $11 \rightarrow 1$, $22 \rightarrow 2$, $33 \rightarrow 3$, $23/32 \rightarrow 4$, $13/31 \rightarrow 5$, $12/21 \rightarrow 6$. Το μητρώο ελαστικής ενδοτικότητας, \mathbf{S} , μπορεί να υπολογισθεί από αναστροφή του τανυστή ακαμψίας, \mathbf{C} ,

$$\mathbf{S}=\mathbf{C}^{-1} \quad (2.43)$$

Η περίπτωση, ενός συστήματος με κυβική συμμετρία, χαρακτηρίζεται από τρεις ανεξάρτητες σταθερές:

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (2.44)$$

Για ένα ισότροπο υλικό, όπως ένα άμορφο πολυμερικό γυαλί, ο πίνακας των ελαστικών σταθερών παίρνει τη μορφή:

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} 2\mu + \lambda & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & 2\mu + \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & 2\mu + \lambda & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{bmatrix} \quad (2.45)$$

όπου με λ και μ συμβολίζονται οι σταθερές Lamé. Το μέτρο Young, E , το διατμητικό μέτρο ελαστικότητας, G , το μέτρο όγκου, B , και ο λόγος Poisson, ν , σχετίζονται με τα λ και μ :³⁹

$$E = \mu \frac{3\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu} \quad (2.46)$$

$$B = \frac{1}{\kappa_T} = \lambda + \frac{2}{3}\mu \quad (2.47)$$

$$G = \mu \quad (2.48)$$

$$\nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} \quad (2.49)$$

2.5.3 Υπολογισμός τάσεων και ελαστικών σταθερών από ένα ατομιστικό πεδίο δυνάμεων

Θεωρούμε ένα σύστημα το οποίο περιγράφεται σε ατομιστικό επίπεδο. Οι καρτεσιανές συντεταγμένες των ατόμων δηλώνονται με κεφαλαίους λατινικούς χαρακτήρες, π.χ. R_i , R_j , ενώ τα διανύσματα που ενώνουν άτομα με πεζούς λατινικούς χαρακτήρες, π.χ. r_{ij} . Ισχύει ότι $r_{ij} = R_j - R_i$ και $r_{ij} = ||r_{ij}||$. Επίσης, υποθέτουμε ότι η δυναμική ενέργεια του συστήματος, V , μπορεί να περιγραφεί πλήρως από μία απλοποιημένη έκφραση σε σχέση με τη μορφή που παρουσιάστηκε στο υποκεφάλαιο 2.4.1, σε αυτό το σημείο επίσης θα χρησιμοποιηθεί το σύμβολο V έναντι του \mathcal{V} για την περιγραφή της δυναμικής ενέργειας⁵¹:

$$V = \sum_{(i,j)} V_{bond}(r_{ij}) + \sum_{\theta_{ijk}} V_{angle}(\theta_{ijk}) + \sum_{\varphi_{ijkl}} V_{torsion}(\varphi_{ijkl}) + \sum_i \sum_{j \neq i} V_{nb}(r_{ij}) \quad (2.50)$$

όπου οι επιμέρους συνεισφορές είναι:

- $V_{bond}(r_{ij})$: δυναμικό έκτασης του δεσμού που συνδέει τα άτομα i και j . Θεωρούμε ότι εξαρτάται μόνο από την απόσταση ανάμεσα στα άτομα i και j , r_{ij} .
- $V_{angle}(\theta_{ijk})$: δυναμικό κάμψης δεσμών. Θεωρούμε ότι εξαρτάται μόνο από τη γωνία που σχηματίζουν οι δεσμοί οι οποίοι ενώνουν τα άτομα i και j , j και k .
- $V_{torsion}(\varphi_{ijkl})$: δυναμικό στρέψης επιπέδων δεσμών. Θεωρούμε ότι εξαρτάται μόνο από τη γωνία που σχηματίζεται ανάμεσα στο επίπεδο που ορίζουν οι δεσμοί (i, j) και (j, k) και το επίπεδο που ορίζουν οι δεσμοί (j, k) και (k, l) .
- $V_{nb}(r_{ij})$: μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα σε άτομα. Θεωρούμε ότι εξαρτώνται μόνο από την απόσταση των ατόμων i, j .

2.5.3/ι Συνεισφορά δυναμικού έκτασης δεσμών

Η συνεισφορά του δυναμικού έκτασης δεσμών, $V_{bond}(r_{ij})$ στον τανυστή τάσεων του δοκιμίου είναι:

$$\sigma_{\alpha\beta}^{bond} = \frac{1}{V} \sum_{(i,j)} \frac{\partial V_{bond}(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial \epsilon_{\alpha\beta}} \quad (2.51)$$

όπου με $(i; j)$ συμβολίζεται το ζεύγος ατόμων i και j , τα οποία συνδέονται με δεσμό. Η μερική παράγωγος του μέτρου του διανύσματος του δεσμού ανάμεσα στα άτομα, ως προς τον τανυστή παραμόρφωσης είναι:

$$\frac{\partial r_{ij}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} = \frac{r_{ij,\alpha} r_{ij,\beta}}{r_{ij}} \quad (2.52)$$

Αντίστοιχα, η συνεισφορά στον όρο Born του μητρώου ακαμψίας είναι:

$$\begin{aligned} C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{B,bond} &= \frac{1}{V} \frac{\partial^2 V_{bond}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}} \\ &= \frac{1}{V} \sum_{(i,j)} \left[\frac{\partial^2 V_{bond}(r_{ij})}{\partial r_{ij}^2} - \frac{1}{r_{ij}} \frac{\partial V_{bond}(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \right] \frac{r_{ij,\alpha} r_{ij,\beta} r_{ij,\gamma} r_{ij,\delta}}{r_{ij}^2} \end{aligned} \quad (2.53)$$

2.5.3/ii Συνεισφορά ενός αθροιστικού κατά ζεύγη μη-δεσμικού δυναμικού

Η συνεισφορά ενός αθροιστικού κατά ζεύγη, μη δεσμικού δυναμικού, $V_{nb}(r_{ij})$ στο στοιχείο του τανυστή των τάσεων $\sigma_{\alpha\beta}^{nb}$ είναι:

$$\sigma_{\alpha\beta}^{nb} = \frac{1}{V} \sum_i \sum_{j \neq i} \left[\frac{\partial V_{nb}(r_{ij})}{\partial r_{ij}^2} \right] = \frac{1}{V} \sum_i \sum_{j \neq i} \left[\frac{\partial V_{nb}(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \right] \quad (2.54)$$

Αντίστοιχα η συνεισφορά του δυναμικού στο στοιχείο $C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{B,nb}$ του όρου Born του μητρώου ακαμψίας είναι:

$$\begin{aligned} C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{B,nb} &= \frac{1}{V} \frac{\partial^2 V_{nb}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}} \\ &= \frac{1}{V} \sum_{(i,j)} \left[\frac{\partial^2 V_{nb}(r_{ij})}{\partial r_{ij}^2} - \frac{1}{r_{ij}} \frac{\partial V_{nb}(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \right] \frac{r_{ij,\alpha} r_{ij,\beta} r_{ij,\gamma} r_{ij,\delta}}{r_{ij}^2} \end{aligned} \quad (2.55)$$

2.5.3/iii Συνεισφορά του δυναμικού κάμψης δεσμών

Θεωρούμε τη γωνία η οποία σχηματίζεται ανάμεσα σε τρία διαδοχικά άτομα, i, j και k ως:

$$\theta_{ijk} = \arccos \left(\frac{r_{ji}r_{jk}}{\|r_{ji}\|\|r_{jk}\|} \right) \quad (2.56)$$

όπου $r_{ji} = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$ και $r_{jk} = \mathbf{R}_k - \mathbf{R}_j$. Χρησιμοποιούμε το διάνυσμα r_{ji} αντί του r_{ij} έτσι ώστε τα διανύσματα των δεσμών να έχουν κοινή αρχή το οποίο θα μας διευκολύνει στον υπολογισμό των παραγώγων.

Η συνεισφορά του δυναμικού κάμψης δεσμών, $V_{angle}(\theta_{ijk})$ στον τανυστή τάσεων είναι:

$$\sigma_{\alpha\beta}^{angle} = \frac{1}{V} \sum_{\theta_{ijk}} \frac{\partial V_{angle}(\theta_{ijk})}{\partial \cos \theta_{ijk}} \frac{\partial \cos \theta_{ijk}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \quad (2.57)$$

όπου η παράγωγος του $\cos(\theta_{ijk})$ ως προς την ανηγμένη παραμόρφωση $\varepsilon_{\alpha\beta}$ δίνεται ως:³⁴

$$\frac{\partial \cos \theta_{ijk}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} = \left(\frac{r_{jk,\alpha}r_{ji,\beta} + r_{ji,\alpha}r_{jk,\beta}}{\|r_{ji}\|\|r_{jk}\|} - \frac{r_{ji,\alpha}r_{ji,\beta}}{r_{ji}^2} - \frac{r_{jk,\alpha}r_{jk,\beta}}{r_{jk}^2} \right) \cos(\theta_{ijk}) \quad (2.58)$$

Η συνεισφορά του δυναμικού κάμψης δεσμών στον πίνακα ακαμψίας του δοκιμίου της προσομοίωσης είναι:

$$\begin{aligned} C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{B,angle} &= \frac{1}{V} \sum_{\theta_{ijk}} \frac{\partial^2 V_{angle}(\theta_{ijk})}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}} \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\theta_{ijk}} \left[\frac{\partial^2 V_{angle}(\theta_{ijk})}{\partial \cos^2(\theta_{ijk})} \frac{\partial \cos(\theta_{ijk})}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \frac{\partial \cos(\theta_{ijk})}{\partial \varepsilon_{\gamma\delta}} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial V_{angle}}{\partial \cos(\theta_{ijk})} \frac{\partial^2 \cos(\theta_{ijk})}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}} \right] \quad (2.59) \end{aligned}$$

με τη δεύτερη παράγωγο του $\cos(\theta_{ijk})$ ως προς την παραμόρφωση να είναι:

$$\frac{\partial^2 \cos(\theta_{ijk})}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}} = \cos(\theta_{ijk}) \frac{\partial^2 [\ln(\theta_{ijk})]}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}} + \frac{1}{\cos(\theta_{ijk})} \frac{\partial \cos(\theta_{ijk})}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \frac{\partial \cos(\theta_{ijk})}{\partial \varepsilon_{\gamma\delta}} \quad (2.60)$$

όπου η δεύτερη παράγωγος που εμφανίζεται στον πρώτο όρο του δεξιού μέλος είναι ίση με:

$$\frac{\partial^2 [\ln(\theta_{ijk})]}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}} = 2 \left(\frac{r_{ji,\alpha} r_{ji,\beta} + r_{ji,\gamma} r_{ji,\delta}}{\|\mathbf{r}_{ji}\|^4} + \frac{r_{jk,\alpha} r_{jk,\beta} + r_{jk,\gamma} r_{jk,\delta}}{\|\mathbf{r}_{jk}\|^4} \right) - \frac{(r_{jk,\alpha} r_{ji,\beta} + r_{ji,\alpha} r_{jk,\beta})(r_{ji,\gamma} r_{ji,\delta} + r_{ji,\gamma} r_{jk,\delta})}{\|\mathbf{r}_{ji} \mathbf{r}_{jk}\|^2} \quad (2.61)$$

2.5.3/iv Συνεισφορά του δυναμικού στρέψης δεσμών

Τα δυναμικά στρέψης δεσμών (torsional potentials) συνήθως περιλαμβάνουν όρους οι οποίοι περιέχουν το συνημίτονο της διέδρης γωνίας που σχηματίζεται από τέσσερα συνεχόμενα άτομα:

$$\cos(\varphi_{ijkl}) = \frac{\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}}{\|\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}\|} \frac{\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kl}}{\|\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kl}\|} \quad (2.62)$$

Η πρώτη παράγωγος του δυναμικού στρέψης ως προς την παραμόρφωση δίνεται ως:

$$\sigma_{\alpha\beta}^{torsion} = \frac{1}{V} \sum_{\varphi_{ijkl}} \frac{\partial V_{torsion}}{\partial \cos(\varphi_{ijk})} \frac{\partial \cos(\varphi_{ijkl})}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \quad (2.63)$$

Για λόγους σαφήνειας, θέτουμε $\mathbf{m} = \mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}$ και $\mathbf{n} = \mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kl}$, ούτως ώστε:

$$\cos(\varphi_{ijkl}) = \frac{\mathbf{m} \cdot \mathbf{n}}{mn} \quad (2.64)$$

Ακολουθώντας τους van Workum και συνεργάτες,³⁷ η πρώτη και δεύτερη παράγωγος του συνημιτόνου της διέδρης γωνίας γράφονται ως:

$$\frac{\partial \cos(\varphi_{ijkl})}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} = \frac{\cos(\varphi_{ijkl})}{2} \left[\frac{2}{(\mathbf{m} \cdot \mathbf{n})} \frac{\partial(\mathbf{m} \cdot \mathbf{n})}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} - \frac{1}{m^2} \frac{\partial(m^2)}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} - \frac{1}{n^2} \frac{\partial(n^2)}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \right] \quad (2.65)$$

Όπου:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\mathbf{m} \cdot \mathbf{n})}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} &= (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{jk})(r_{jk,\alpha}r_{kl,\beta} + r_{kl,\alpha}r_{jk,\beta}) + (\mathbf{r}_{jk} \cdot \mathbf{r}_{kl})(r_{ij,\alpha}r_{jk,\beta} + r_{jk,\alpha}r_{ij,\beta}) \\ &\quad - (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{kl})(r_{jk,\alpha}r_{jk,\beta} + r_{jk,\alpha}r_{jk,\beta}) \\ &\quad - (\mathbf{r}_{jk} \cdot \mathbf{r}_{jk})(r_{ij,\alpha}r_{kl,\beta} + r_{kl,\alpha}r_{ij,\beta}) \end{aligned} \quad (2.66)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(m^2)}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} &= 2[(\mathbf{r}_{jk} \cdot \mathbf{r}_{jk})r_{ij,\alpha}r_{ij,\beta} + (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij})r_{jk,\alpha}r_{jk,\beta} - (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{jk})(r_{ij,\alpha}r_{jk,\beta} \\ &\quad + r_{jk,\alpha}r_{ij,\beta})] \end{aligned} \quad (2.67)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(n^2)}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} &= 2[(\mathbf{r}_{jk} \cdot \mathbf{r}_{jk})r_{kl,\alpha}r_{kl,\beta} + (\mathbf{r}_{kl} \cdot \mathbf{r}_{kl})r_{jk,\alpha}r_{jk,\beta} \\ &\quad - (\mathbf{r}_{kl} \cdot \mathbf{r}_{jk})(r_{kl,\alpha}r_{jk,\beta} + r_{jk,\alpha}r_{kl,\beta})] \end{aligned} \quad (2.68)$$

Η συνεισφορά του δυναμικού στρέψης στον όρο Born του μητρώου ακαμψίας του υπολογιστικού δοκιμίου είναι:

$$\begin{aligned} C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{B,torsion} &= \frac{1}{V} \frac{\partial^2 V_{torsion}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}} \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\varphi_{ijkl}} \left[\frac{\partial^2 V_{torsion}}{(\partial(\cos(\varphi_{ijkl}))^2)} \frac{\partial \cos(\varphi_{ijkl})}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \frac{\partial \cos(\varphi_{ijkl})}{\partial \varepsilon_{\gamma\delta}} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial V_{torsion}}{\partial \cos(\varphi_{ijkl})} \frac{\partial^2 \cos(\varphi_{ijkl})}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}} \right] \end{aligned} \quad (2.69)$$

Η δεύτερη παράγωγος του $\cos(\varphi_{ijkl})$ ως προς την ανηγμένη παραμόρφωση δίνεται ως:

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{\cos(\varphi_{ijkl})} \frac{\partial^2 \cos(\varphi_{ijkl})}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}} \\
&= -\frac{4}{(\mathbf{m} \cdot \mathbf{n})^2} \frac{\partial(\mathbf{m} \cdot \mathbf{n})}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \frac{\partial(\mathbf{m} \cdot \mathbf{n})}{\partial \varepsilon_{\gamma\delta}} + \frac{2}{(\mathbf{m} \cdot \mathbf{n})} \frac{\partial^2(\mathbf{m} \cdot \mathbf{n})}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}} \\
&+ \frac{1}{m^4} \frac{\partial(m^2)}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \frac{\partial(m^2)}{\partial \varepsilon_{\gamma\delta}} - \frac{1}{m^2} \frac{\partial^2(m^2)}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}} + \frac{1}{n^4} \frac{\partial(n^2)}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \frac{\partial(n^2)}{\partial \varepsilon_{\gamma\delta}} \\
&- \frac{1}{n^2} \frac{\partial^2(n^2)}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}}
\end{aligned} \tag{2.70}$$

Οπου:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2(\mathbf{m} \cdot \mathbf{n})}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}} &= (r_{ij,\alpha} r_{jk,\beta} + r_{jk,\alpha} r_{ij,\beta})(r_{kl,\gamma} r_{jk,\delta} + r_{jk,\gamma} r_{kl,\delta}) \\
&+ (r_{kl,\alpha} r_{jk,\beta} + r_{jk,\alpha} r_{kl,\beta})(r_{ij,\gamma} r_{jk,\delta} + r_{jk,\gamma} r_{ij,\delta}) \\
&- (r_{ij,\alpha} r_{kl,\beta} + r_{kl,\alpha} r_{ij,\beta})(r_{jk,\gamma} r_{jk,\delta} + r_{jk,\gamma} r_{jk,\delta}) \\
&- (r_{jk,\alpha} r_{jk,\beta} + r_{jk,\alpha} r_{jk,\beta})(r_{ij,\gamma} r_{kl,\delta} + r_{kl,\gamma} r_{ij,\delta})
\end{aligned} \tag{2.71}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2(m^2)}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}} &= 4(r_{ij,\alpha} r_{ij,\beta} r_{jk,\gamma} r_{jk,\delta} + r_{jk,\alpha} r_{jk,\beta} r_{ij,\gamma} r_{jk,\delta}) \\
&- 2(r_{ij,\alpha} r_{jk,\beta} + r_{jk,\alpha} r_{ij,\beta})(r_{ij,\gamma} r_{jk,\delta} + r_{jk,\gamma} r_{ij,\delta})
\end{aligned} \tag{2.72}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2(n^2)}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta} \partial \varepsilon_{\gamma\delta}} &= 4(r_{kl,\alpha} r_{jk,\beta} r_{jk,\gamma} r_{jk,\delta} + r_{jk,\alpha} r_{jk,\beta} r_{kl,\gamma} r_{kl,\delta}) \\
&- 2(r_{ij,\alpha} r_{jk,\beta} + r_{jk,\alpha} r_{ij,\beta})(r_{kl,\gamma} r_{jk,\delta} + r_{jk,\gamma} r_{kl,\delta})
\end{aligned} \tag{2.73}$$

Κεφάλαιο 3^ο: Ελαχιστοποίηση της ενέργειας και ανάλυσή της

Στο Κεφάλαιο 2 , συγκεκριμένα στο υποκεφάλαιο 2.4.1, έγινε λόγος για τη δημιουργία των αρχικών απεικονίσεων αλυσίδων πολυστυρενίου και την ανάγκη ελαχιστοποίησης της ενέργειας σε αυτές. Η ελαχιστοποίηση της ενέργειας αφορούσε μόνο τη δυναμική ενέργεια, καθώς έγινε υπό μηδενική κινητική ενέργεια. Ουσιαστικά πρόκειται για μία ελαχιστοποίηση της ενέργειας σε μηδενική θερμοκρασία. Αυτό οφείλεται στην μηδενική ταχύτητα των ατόμων που επιβάλλεται, ώστε οι προσομοιώσεις να εκκινήσουν από όσο το δυνατόν πιο εξισορροπημένες διαμορφώσεις. Το υλικό που γίνεται προσπάθεια να προσομοιωθεί είναι μία ύαλος, γεγονός που σημαίνει ότι εφόσον πρόκειται για στερεό βρίσκεται σε μία κατάσταση ελαχιστοποιημένης ενέργειας στην οποία μπορεί να διατηρείται, παρά τις δονήσεις των ατόμων λόγω των ταχυτήτων τους. Οι αρχικές αυτές απεικονίσεις οδηγούνται σε ένα ελάχιστο της δυναμικής της ενέργειας, χρησιμοποιώντας τους αλγορίθμους ελαχιστοποίησης της εφαρμογής ανοικτού κώδικα LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator).⁴⁰ Για την βέλτιστη περαίωση της διαδικασίας μέσω της εφαρμογής έγιναν αρκετές δοκιμές, όπως αναφέρεται στο επόμενο υποκεφάλαιο.

3.1 Ελαχιστοποίηση της ενέργειας

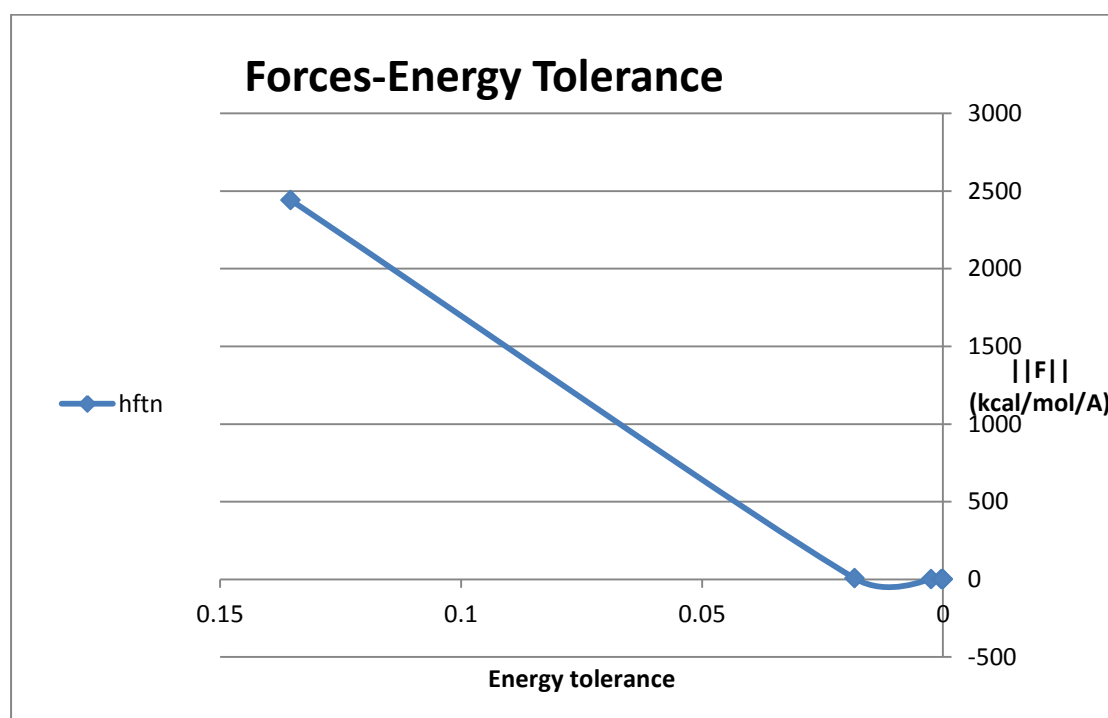
3.1.1 Επιλογή μεθόδου ελαχιστοποίησης της ενέργειας

Κατά την ελαχιστοποίηση της ενέργειας στις δημιουργημένες δομές πολυστυρενίου έγιναν δοκιμές σχετικά με την ανεκτικότητα σε διαφορά συνολικής ενέργειας, όσον αφορά τα βήματα που ακολουθεί η μέθοδος προς την ελαχιστοποίηση της τιμής της συνάρτησης της δυναμικής ενέργειας. Τα αποτελέσματα αυτά βασίζονται σε μία μόνο απεικόνιση, αυτή με τον αριθμό [1], και πραγματοποιήθηκαν αλλάζοντας τόσο την μέθοδο ελαχιστοποίησης, όσο και την ελάχιστη διαφορά ενέργειας που υπολογίζεται ανάμεσα σε δύο διαδοχικά βήματα. Οι μέθοδοι που συγκρίθηκαν ήταν οι conjugate gradient (CG) και Hessian-free truncated Newton algorithm (HFTN). Η πρώτη είναι η μέθοδος συζυγών βαθμίδων (conjugate gradient), η οποία αποτελεί μία επαναληπτική μέθοδο, που χρησιμοποιεί έναν αλγόριθμο για την αριθμητική επίλυση συστήματος γραμμικών εξισώσεων. Η δεύτερη αποτελεί μία παραλλαγή της οιονεί Newton η οποία δεν απαιτεί γνώση της Εσσιανής μήτρας. Σε αυτή μία τετραγωνική προσέγγιση της ενέργειας του συστήματος επιλύεται σε κάθε επανάληψη χρησιμοποιώντας μία επαναληπτική μέθοδο συζυγών βαθμίδων (conjugate gradient). Κοντά στο ελάχιστο της αντικειμενικής συνάρτησης, αποδεικνύεται ότι αυτή κατηγορία αλγορίθμων συμπεριφέρεται όπως οι μέθοδοι Newton, παρουσιάζοντας ρυθμό τετραγωνικής σύγκλισης. Διαφέρει από την μέθοδο Newton βασιζόμενη σε δύο απλές προσεγγίσεις-ιδέες. Η πρώτη από αυτές αφορά τον υπολογισμό της Εσσιανής μήτρας μέσω πεπερασμένων διαφορών με το κόστος του υπολογισμού μίας επιπλέον εκτίμησης του διανύσματος των πρώτων παραγώγων (gradient), ενώ η δεύτερη στηρίζεται στο γεγονός ότι η μέθοδος είναι CG ιδιαίτερα αποτελεσματική για την βελτιστοποίηση τετραγωνικών στοιχείων (όπως στην προκειμένη περίπτωση της ενέργειας του συστήματος) απαιτώντας μόνο στοιχεία μήτρας διανυσμάτων.

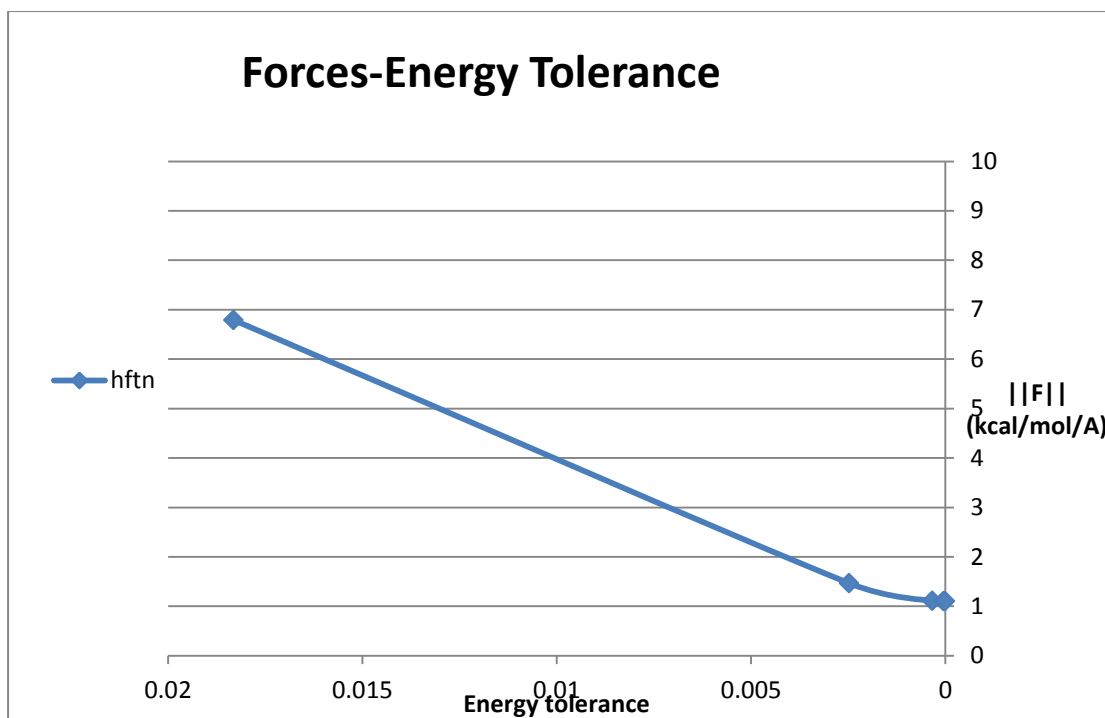
Τα αποτελέσματα που δείχνουν τη διαφορά στη νόρμα των δυνάμεων σε συνάρτηση με την ανεκτικότητα της μεθόδου σε διαφορά ενέργειας φαίνονται στα παρακάτω διαγράμματα, όπου απεικονίζονται αρχικά η κάθε μέθοδος ξεχωριστά καθώς και συγχρόνως. Επίσης, λόγω της μεγάλης διαφοράς στις πρώτες δοκιμές της ανεκτικότητας θα παρουσιαστούν τα διαγράμματα (Σχήματα 3.1-3.9) και χωρίς τα πρώτα σημεία, ώστε να γίνει φανερή η διαφορά σε πολλαπλές κλίμακες και να δικαιολογηθεί η επιλογή της μεθόδου διεξοδικά. Τα στοιχεία που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται στον Πίνακα 3.1. Όπου, η στήλη με όνομα energy tolerance αναφέρεται στο κριτήριο λήξης της ελαχιστοποίησης της ενέργειας, το οποίο είναι η διαφορά της ενέργειας για δύο διαδοχικά βήματα προς την ελαχιστοποίηση της ενέργειας.

Πίνακας 3.1: Στοιχεία διαγραμμάτων. Συσχέτιση ανεκτικότητας της ενέργειας με τη νόρμα των δυνάμεων μετά την ελαχιστοποίηση της ενέργειας.

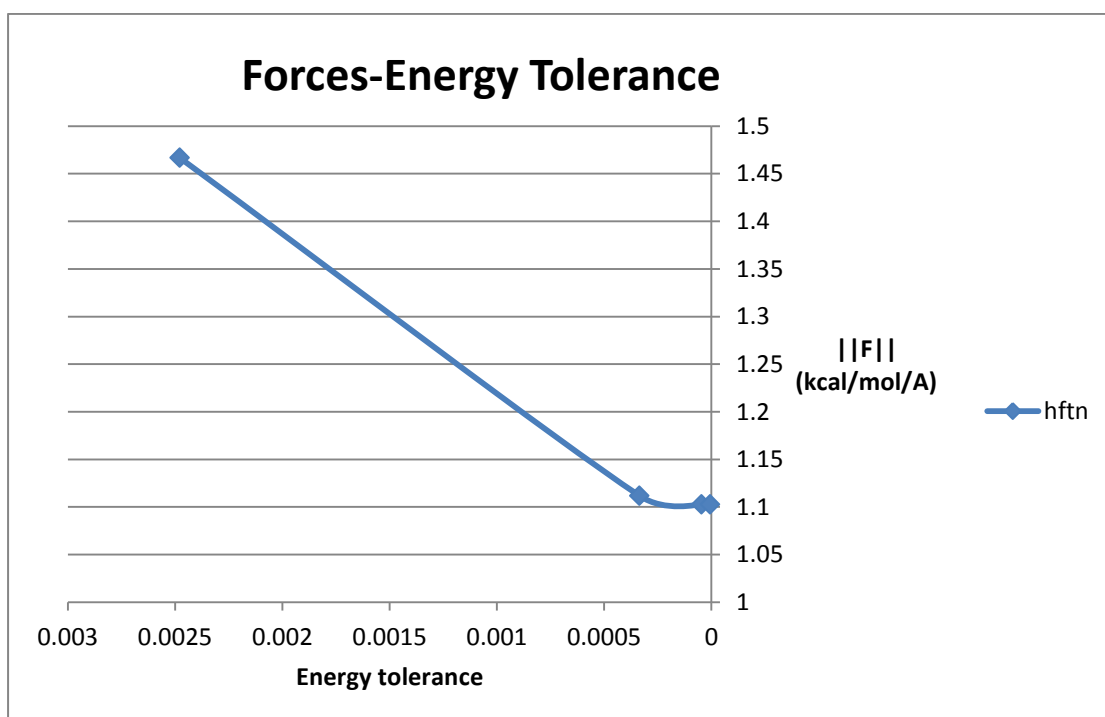
energy tolerance	hftn(kcal/mol/A ^o)	cg(kcal/mol/A ^o)
0,135335283	2441,722	245,6819
0,018315639	6,791435	21,40533
0,002478752	1,466795	6,044137
0,000335463	1,111894	5,97376
4,53999E-05	1,102775	5,973435
6,14421E-06	1,102677	5,973425



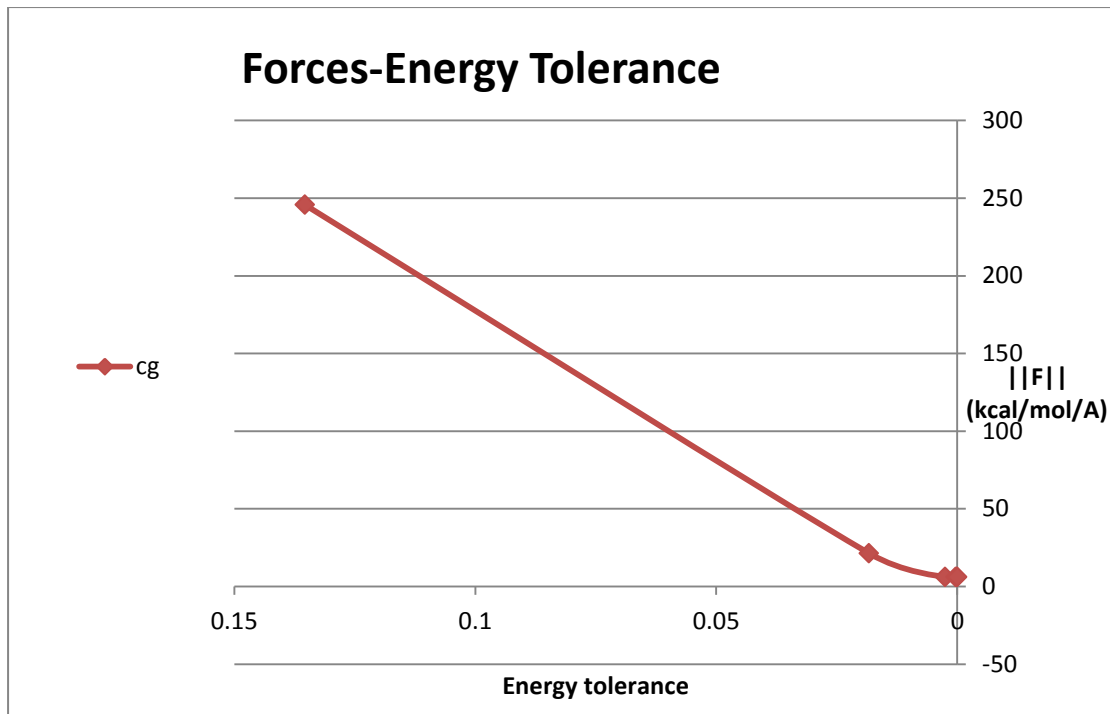
Σχήμα 3.1: Νόρμα δυνάμεων σε συνάρτηση με την ανεκτικότητα της ενέργειας όσον αφορά την μέθοδο Hessian-free truncated Newton algorithm (hftn).



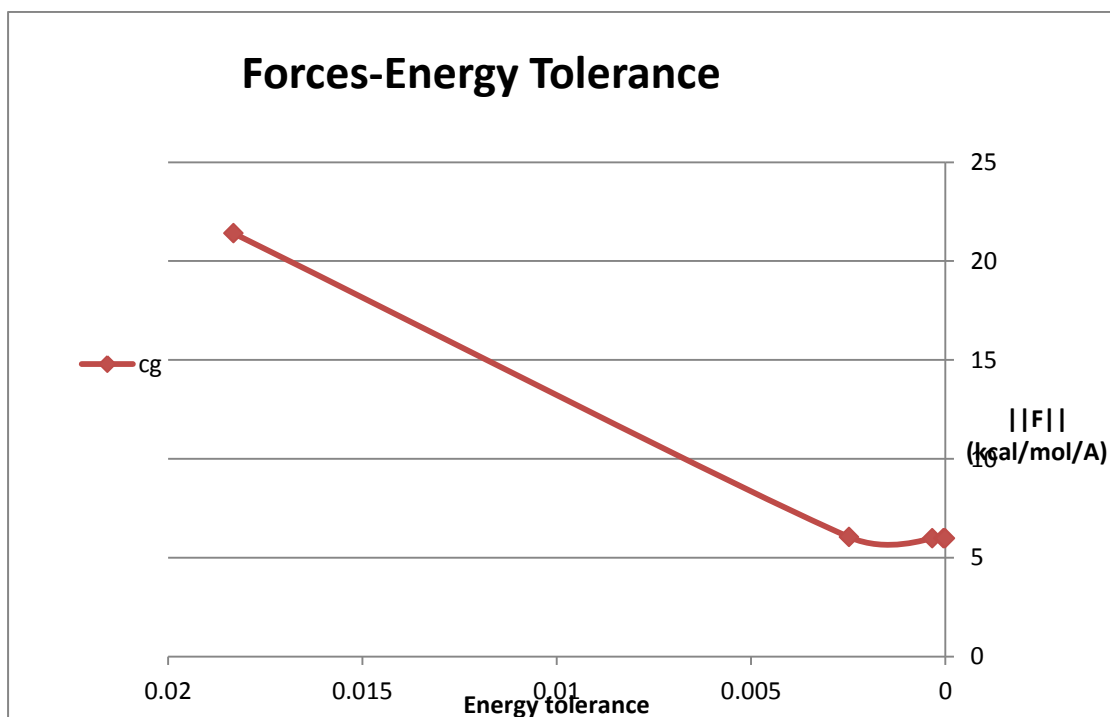
Σχήμα 3.2: Νόρμα δυνάμεων σε συνάρτηση με την ανεκτικότητα της ενέργειας όσον αφορά την μέθοδο Hessian-free truncated Newton algorithm (hftn) χωρίς το πρώτο σημείο.



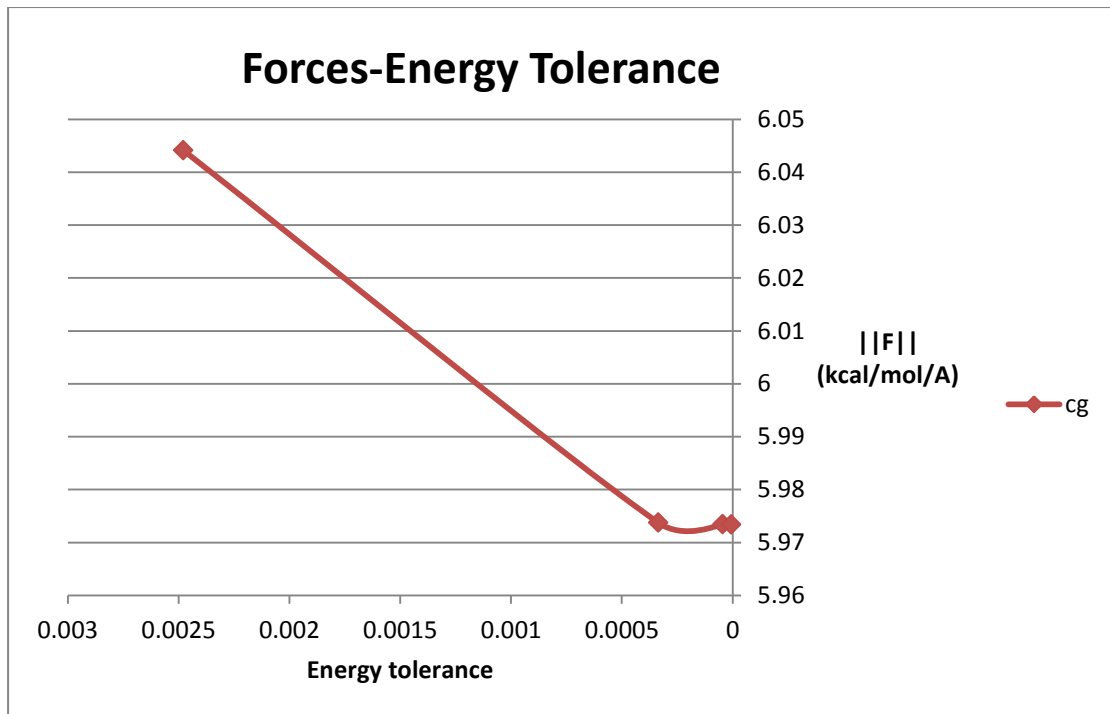
Σχήμα 3.3: Νόρμα δυνάμεων σε συνάρτηση με την ανεκτικότητα της ενέργειας όσον αφορά την μέθοδο Hessian-free truncated Newton algorithm (hftn) χωρίς τα δύο πρώτα σημεία.



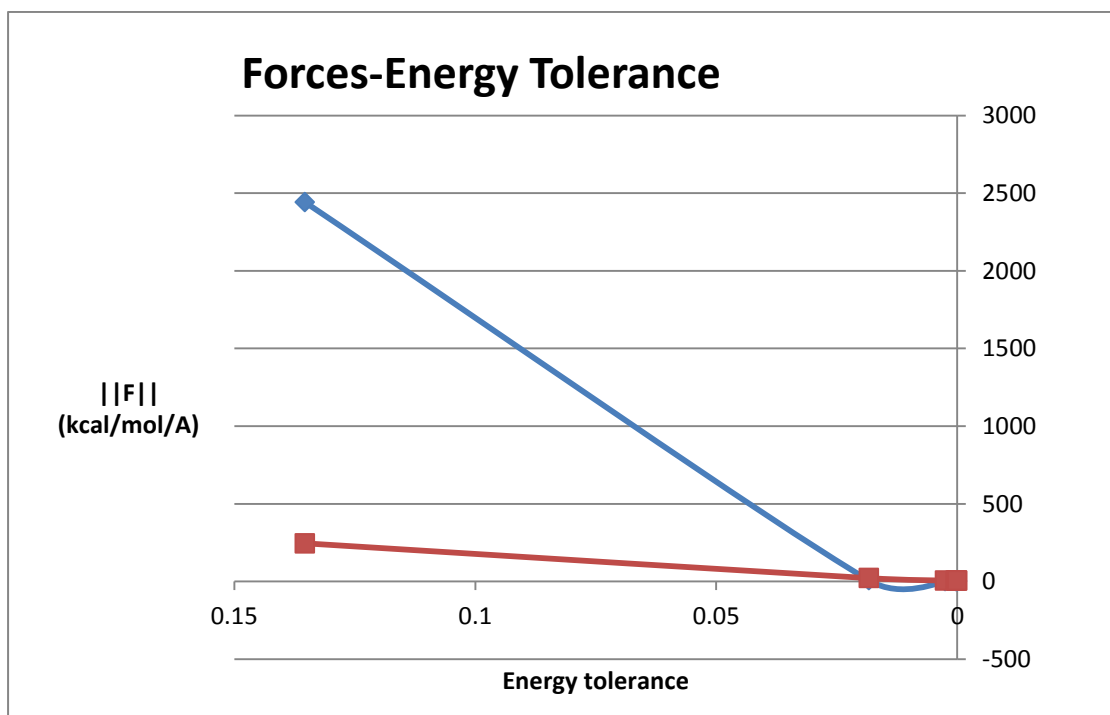
Σχήμα 3.4: Νόρμα δυνάμεων σε συνάρτηση με την ανεκτικότητα της ενέργειας όσον αφορά την μέθοδο Conjugate Gradient (cg).



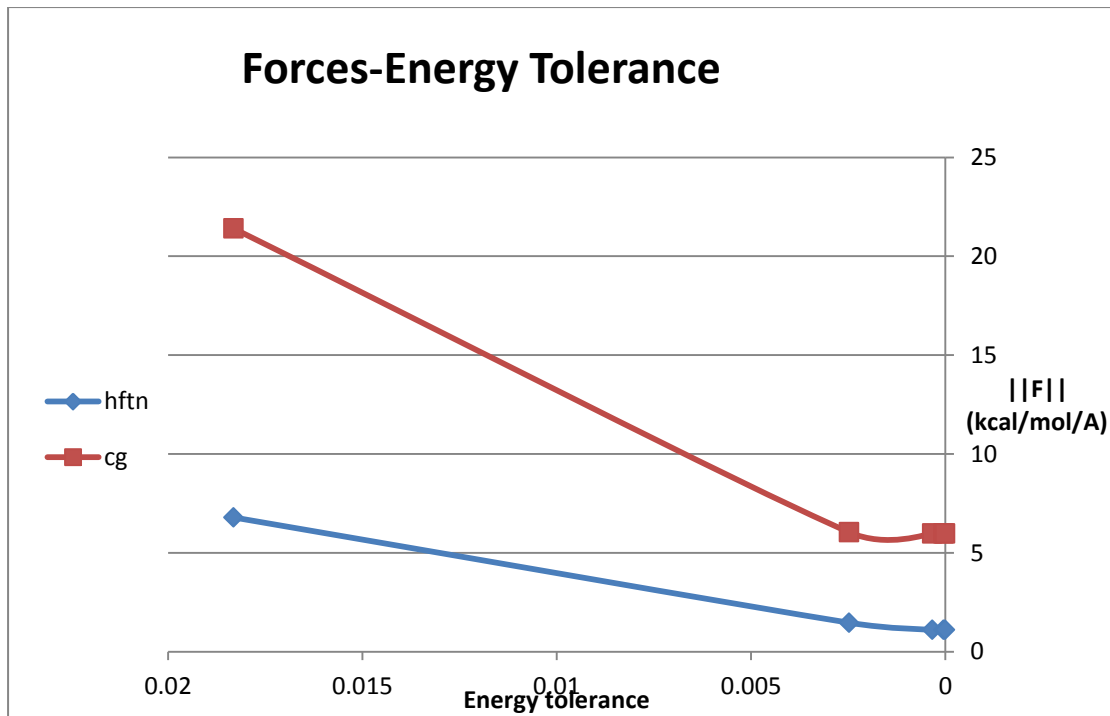
Σχήμα 3.5: Νόρμα δυνάμεων σε συνάρτηση με την ανεκτικότητα της ενέργειας όσον αφορά την μέθοδο Conjugate Gradient (cg) χωρίς το πρώτο σημείο.



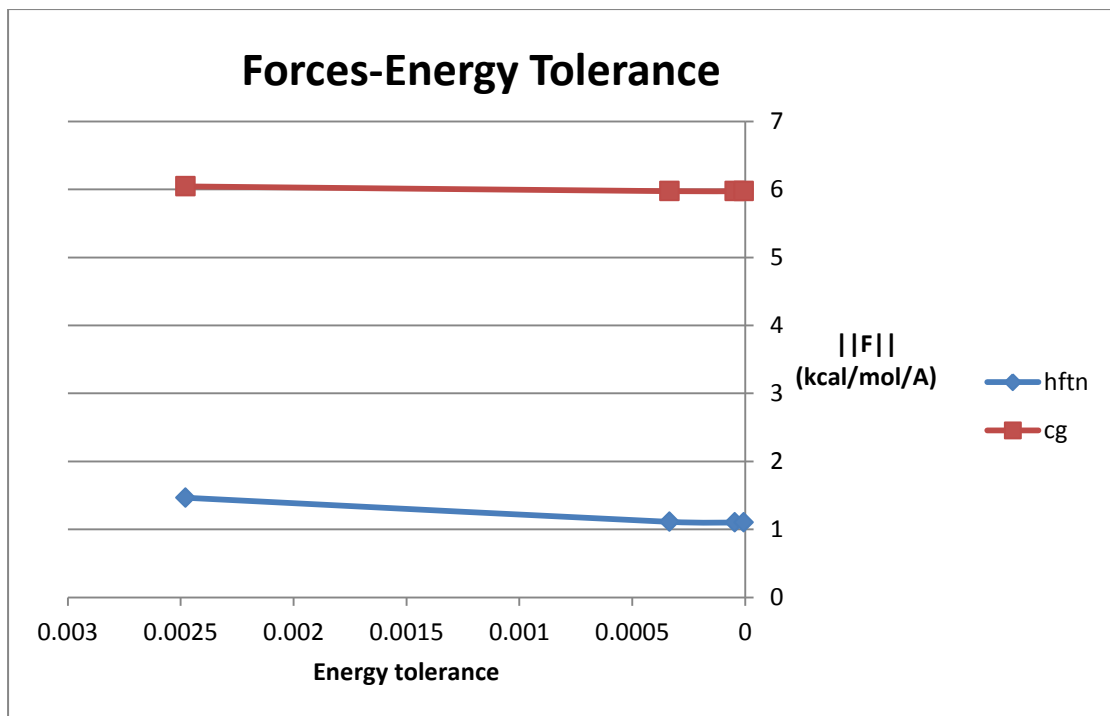
Σχήμα 3.6: Νόρμα δυνάμεων σε συνάρτηση με την ανεκτικότητα της ενέργειας όσον αφορά την μέθοδο Conjugate Gradient (cg) χωρίς τα δύο πρώτα σημεία.



Σχήμα 3.7: Σύγκριση των δύο μεθόδων. Με τη μπλε γραμμή η μέθοδος hftn και με την κόκκινη η cg.



Σχήμα 3.8: Σύγκριση των δύο μεθόδων χωρίς το πρώτο σημείο από την καθεμία.



Σχήμα 3.9: Σύγκριση των δύο μεθόδων χωρίς τα δύο πρώτα σημεία από την καθεμία.

Τα αποτελέσματα αυτά μπορούν να αποφανθούν ότι η μέθοδος hftn οδηγεί σε ένα καθολικότερο τοπικό ελάχιστο της ενέργειας για το σύστημα πολυστυρενίου που μελετάται. Ωστόσο, η μέθοδος cg δίνει καλύτερα αποτελέσματα σε μεγαλύτερη ανεκτικότητα της

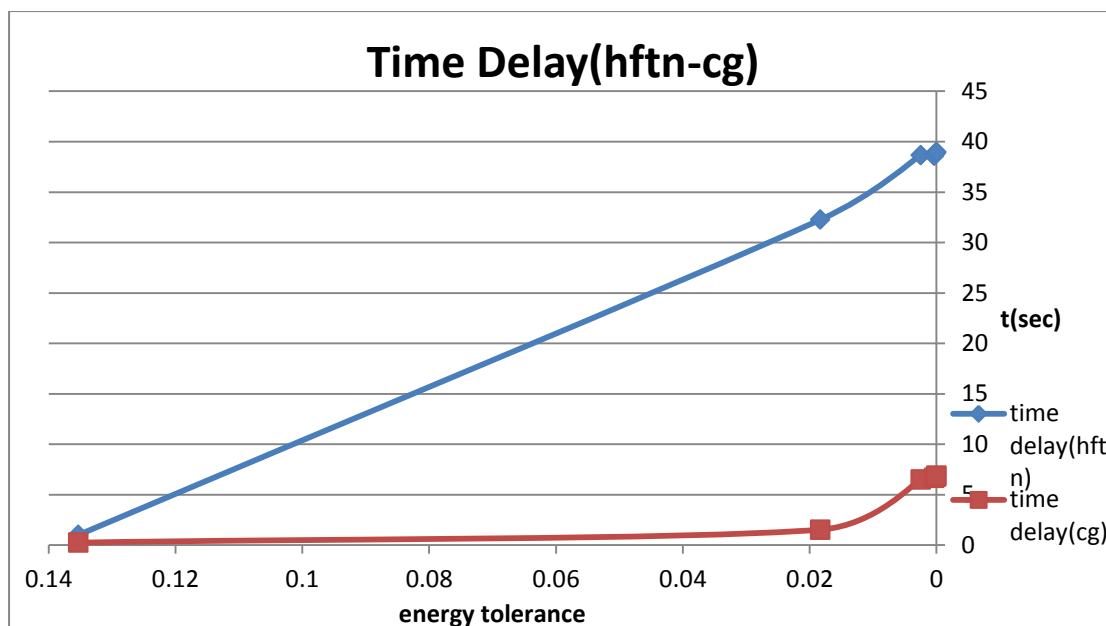
ενέργειας, γεγονός που σημαίνει ότι κατά πάσα πιθανότητα είναι πιο αποτελεσματική για μεγαλύτερα μόρια από τα ογδονταμερή που μελετώνται στην παρούσα εργασία. Στην παρούσα εργασία θα προτιμηθεί η χρησιμοποίηση της μεθόδου Hessian-free truncated Newton algorithm (hftn), λόγω των καλύτερων αποτελεσμάτων όσον αφορά το ύψος των δυνάμεων στο ελάχιστο της ενέργειας που υπολογίζεται.

3.2 Ανάλυση μεθόδων ελαχιστοποίησης της ενέργειας με υπολογιστικό χρόνο

Παρακάτω, κρίνεται σκόπιμη μία σύντομη μελέτη του χρόνου που χρειάστηκε ο επεξεργαστής που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό του ελαχίστου της ενέργειας για κάθε τιμή της ανεκτικότητας της μεθόδου και για κάθε μέθοδο, όπως επίσης και τα χρονικά βήματα προσομοίωσης που έγιναν κατά τη διάρκεια του υπολογισμού αυτού. Το κάθε βήμα είναι 1 fs. Η μελέτη αυτή αφορά τον υπολογιστικό χρόνο, ο οποίος κρίνεται εξαιρετικά σημαντικός λόγω των υπολογιστικών εργαλείων που είναι διαθέσιμα. Στον Πίνακα 3.2 και το Σχήμα 3.10 φαίνονται τα στοιχεία που χρησιμοποιήθηκαν και το γράφημα που προέκυψε. Με τον όρο time delay αναφέρεται ο χρόνος σε sec που χρειάστηκε για την ελαχιστοποίηση της ενέργειας.

Πίνακας 3.2: Στοιχεία ανεκτικότητας της ενέργειας σε συνάρτηση του χρόνου υπολογισμού και των βημάτων που χρειάστηκαν για κάθε μέθοδο. Τα βήματα αναφέρονται σε fs και ο χρόνος ελαχιστοποίησης της ενέργειας σε sec .

energy tolerance	time delay(hftn)	steps(hftn)	time delay(cg)	steps(cg)
0,135335283	1	71	0,254069	75
0,018315639	32	547	2	277
0,002478752	39	586	7	760
0,000335463	39	595	7	764
4,53999E-05	39	606	7	766
6,14421E-06	39	616	7	768



Σχήμα 3.10: Χρόνος υπολογισμού σε σχέση με την ανεκτικότητα της ενέργειας για τις δύο μεθόδους.

Από το Σχήμα 3.10 που προηγήθηκε παρατηρείται ότι η μέθοδος Conjugate Gradient (cg) είναι σαφώς ταχύτερη στον υπολογισμό, γεγονός που δείχνει την καταλληλότητα της για τον υπολογισμό μεγαλύτερων και ενεργειακά υψηλότερων μορίων. Ωστόσο, στο παρόν πόνημα προτιμάται η μέθοδος Hessian-free truncated Newton algorithm (hftn) διότι δίνει ένα ελάχιστο της ενέργειας που είναι καλύτερο από αυτό της ανταγωνίστριας μεθόδου. Όσον αφορά τον αυξημένο χρόνο της hftn δεν κρίνεται υπερβολικός καθώς πρόκειται για κλίμακα δευτερολέπτων και πιο συγκεκριμένα 30 sec, χρόνο που θεωρείται αμελητέος όσον αφορά την επίτευξη καλύτερων αποτελεσμάτων στην κλίμακα της ενέργειας. Επίσης, σημειώνεται ότι από όλα τα διαγράμματα που παρουσιάστηκαν παραπάνω επιλέγεται τιμή ανεκτικότητας της ενέργειας e^{-10} , λαμβάνοντας υπόψη τόσο τον χρόνο υπολογισμού όσο και την διαφορά στην νόρμα των δυνάμεων.

3.3 Δοκιμές ελαχιστοποίησης του επιπέδου της ενέργειας

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως επιλέχθηκε η μέθοδος hftn για την ελαχιστοποίηση της δυναμικής ενέργειας σε κάθε απεικόνιση που έχει δημιουργηθεί. Η αντίστοιχη ανεκτικότητα σε διαφορά στις δυνάμεις είναι e^{-11} σε μονάδες δύναμης, δηλαδή σε Kcal/(mole*Angstrom). Η ελαχιστοποίηση της δυναμικής ενέργειας έγινε χρησιμοποιώντας τους αλγορίθμους ελαχιστοποίησης της εφαρμογής ανοικτού κώδικα LAMMPS⁴⁰ (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) με σκοπό η αρχική απεικόνιση να καταλήξει σε ένα τοπικό ελάχιστο της υπερ-επιφάνειας της ενέργειας.

3.3/i Ελαχιστοποίηση της ενέργειας

Ενώ οι παράμετροι της ελαχιστοποίησης μελετήθηκαν παραπάνω και η ελαχιστοποίηση κρίθηκε αποδοτική με βάση την εφαρμογή που χρησιμοποιήθηκε κατά τον έλεγχο της νόρμας των δυνάμεων σε σχεδόν όλες τις αρχικές απεικονίσεις η ελαχιστοποίηση κρίθηκε μη ικανοποιητική. Ως κριτήριο απόδοσης της ελαχιστοποίησης χρησιμοποιήθηκε ο λόγος της νόρμας του διανύσματος κλίσης της ενέργειας ως προς τις ατομικές συντεταγμένες προς το μέγεθος της ενέργειας (Magnitude = gradient norm/ total potential energy), που έχει διαστάσεις αντίστροφου μήκους. Το κριτήριο ελαχιστοποίησης της ενέργειας ορίζεται ως:

$$(\text{Magnitude}) = \frac{\|F\|}{V} \quad (3.1)$$

Κατέστη σαφές πως η ελαχιστοποίηση, όπως περιγράφηκε παραπάνω, αδυνατούσε να εκπληρώσει τις απαιτήσεις της τάξης του 10^{-5} με 10^{-6} (\AA^{-1}), γι' αυτό το κριτήριο. Τα αποτελέσματα από την αρχική ελαχιστοποίηση της ενέργειας φαίνονται στον Πίνακα 3.1, ενώ έχει μελετηθεί και η κατανομή της ενέργειας, της νόρμας των δυνάμεων και του κριτηρίου απόδοσης για τις 200 αρχικές απεικονίσεις. Τα αποτελέσματα αυτά υπάρχουν αναλυτικότερα και στον Πίνακα 3.3, όπου φαίνονται η αρχική και τελική τιμή της νόρμας των δυνάμεων και η τελική δυναμική ενέργεια και κριτήριο απόδοσης της ελαχιστοποίησης (ενέργεια προς δύναμη).

Πίνακας 3.3 : Στον πίνακα αυτόν παρουσιάζονται τόσο η νόρμα των δυνάμεων πριν όσο και μετά την ελαχιστοποίηση που υπέστησαν οι διαμορφώσεις όσο και η τελική ενέργεια και δόνηση αυτών.

Configuration	Gradient norm (kcal/mol/Å)	Gradient norm (kcal/mol/Å)	Total Potential Energy(kcal/mol)	Magnitude(1/Å)
	(before minimization)	(after minimization)	(after minimization)	Gradient norm/ Tot En
1	2,42E+14	11,40009	2,38E+03	4,78E-03
2	8,43E+10	0,923774	2286,6613	4,04E-04
3	1,55E+10	0,920811	2404,1346	3,83E-04
4	1,11E+08	0,97746	2306,56	4,24E-04
5	2,97E+09	0,94115	2341,3615	4,02E-04
6	8,45E+10	1,049526	2322,0336	4,52E-04
7	3,29E+08	1,084137	2366,7031	4,58E-04
8	5,01E+10	0,95951	2342,3086	4,10E-04
9	6,07E+10	0,990938	2313,7132	4,28E-04
10	2,03E+14	25,06945	2355,2688	1,06E-02
11	2,90E+08	0,94377	2307,7593	4,09E-04
12	1,81E+09	0,966265	2312,7015	4,18E-04
13	1,66E+12	1,003722	2439,6191	4,11E-04
14	2,26E+10	0,960394	2343,5003	4,10E-04
15	3,16E+09	1,009881	2335,6488	4,32E-04
16	2,09E+09	0,958451	2356,2389	4,07E-04
17	3,37E+09	0,981828	2314,2642	4,24E-04

18	1,31E+10	0,990955	2325,6143	4,26E-04
19	6,70E+08	0,950116	2352,7917	4,04E-04
20	5,80E+09	0,949686	2392,2994	3,97E-04
21	6,20E+07	0,99543	2300,3919	4,33E-04
22	3,44E+10	1,003842	2309,4947	4,35E-04
23	2,30E+10	1,066413	2334,8898	4,57E-04
24	8,67E+14	0,948064	2362,343	4,01E-04
25	4,23E+09	0,929691	2329,0874	3,99E-04
26	5,71E+14	1,052927	2317,399	4,54E-04
27	4,77E+10	0,90894	2391,6081	3,80E-04
28	1,92E+09	0,976764	2371,7736	4,12E-04
29	2,43E+10	0,967629	2309,8724	4,19E-04
30	2,10E+09	1,005882	2438,6401	4,12E-04
31	1,82E+11	1,012513	2332,1663	4,34E-04
32	1,62E+10	0,968773	2331,2146	4,16E-04
33	7,85E+10	0,996868	2322,418	4,29E-04
34	3,76E+08	1,007057	2294,6612	4,39E-04
35	1,91E+10	0,970862	2389,0054	4,06E-04
36	1,37E+09	0,943786	2247,103	4,20E-04
37	2,49E+11	0,94953	2294,8123	4,14E-04
38	8,59E+08	1,019716	2299,9188	4,43E-04
39	4,10E+10	0,926139	2441,5058	3,79E-04
40	1,41E+12	0,93843	2348,9864	4,00E-04
41	2,49E+14	0,955638	2434,6119	3,93E-04
42	1,08E+09	0,989247	2389,0975	4,14E-04
43	4,50E+10	1,031579	2298,3276	4,49E-04
44	3,32E+09	1,025552	2295,4722	4,47E-04
45	3,72E+09	0,97521	2422,3184	4,03E-04
46	3,88E+10	1,04096	2337,6953	4,45E-04
47	3,49E+10	1,013506	2331,7525	4,35E-04
48	8,54E+08	1,00819	2399,3658	4,20E-04
49	6,77E+08	0,917365	2269,8396	4,04E-04
50	1,08E+10	1,010834	2257,2662	4,48E-04
51	5,67E+09	0,930387	2380,337	3,91E-04
52	1,87E+11	1,492719	2286,37	6,53E-04
53	2,72E+09	1,015683	2301,4932	4,41E-04
54	2,24E+09	0,987293	2297,871	4,30E-04
55	1,04E+11	1,004933	2331,7569	4,31E-04
56	7,62E+09	0,983069	2357,3076	4,17E-04
57	2,16E+10	0,997922	2226,1115	4,48E-04
58	3,95E+20	1,460182	6438,9494	2,27E-04
59	1,80E+09	1,828977	2321,3548	7,88E-04
60	9,60E+10	1,008591	2311,8322	4,36E-04

61	1,72E+12	0,985258	2264,9121	4,35E-04
62	6,40E+07	0,918135	2318,5565	3,96E-04
63	4,57E+08	0,948875	2253,4944	4,21E-04
64	4,56E+09	1,003863	2395,214	4,19E-04
65	2,57E+09	1,005409	2317,2813	4,34E-04
66	3,39E+10	1,036341	2264,3966	4,58E-04
67	6,58E+09	2,122995	2297,8752	9,24E-04
68	4,63E+10	0,959101	2356,2661	4,07E-04
69	1,29E+15	1,055537	2321,6268	4,55E-04
70	2,82E+09	1,372382	2305,5264	5,95E-04
71	2,81E+12	0,941495	2345,4642	4,01E-04
72	1,91E+11	1,022166	2322,6792	4,40E-04
73	1,39E+09	0,937623	2403,8827	3,90E-04
74	1,01E+12	0,956375	2313,2633	4,13E-04
75	3,24E+09	0,957909	2348,5266	4,08E-04
76	1,65E+12	0,935644	2261,3202	4,14E-04
77	5,24E+09	1,342525	2372,5397	5,66E-04
78	9,34E+10	1,026963	2332,3017	4,40E-04
79	2,26E+09	0,98353	2273,7653	4,33E-04
80	9,64E+10	1,067913	2336,5336	4,57E-04
81	1,24E+09	0,973972	2287,0377	4,26E-04
82	3,24E+09	0,959131	2315,9454	4,14E-04
83	8,91E+10	0,967684	2383,8556	4,06E-04
84	9,89E+09	0,947001	2344,7986	4,04E-04
85	2,80E+09	1,002597	2253,9066	4,45E-04
86	8,38E+08	0,953362	2332,0384	4,09E-04
87	1,08E+09	0,960111	2310,2195	4,16E-04
88	3,92E+11	0,925461	2238,9616	4,13E-04
89	4,59E+09	0,912353	2299,9922	3,97E-04
90	4,11E+08	0,924236	2370,9464	3,90E-04
91	3,49E+10	1,074878	2323,8875	4,63E-04
92	3,42E+08	0,93649	2299,6849	4,07E-04
93	9,64E+11	1,089045	5042,7564	2,16E-04
94	7,18E+09	0,960622	2342,6094	4,10E-04
95	7,90E+09	0,5379	2345,6126	2,29E-04
96	2,06E+10	0,296894	2295,2616	1,29E-04
97	5,78E+08	0,991363	2427,3969	4,08E-04
98	8,68E+08	2,145512	2356,1064	9,11E-04
99	6,22E+09	0,291423	2292,9919	1,27E-04
100	3,56E+08	0,960256	2370,7948	4,05E-04
101	2,02E+13	0,55341	4469,5008	1,24E-04
102	8,38E+08	0,2812102	2370,1095	1,19E-04
103	3,65E+10	1,036118	2266,448	4,57E-04

104	3,74E+16	0,2703456	2262,5192	1,19E-04
105	1,81E+09	1,0092475	2337,8066	4,32E-04
106	3,81E+12	0,404587	4431,6356	9,13E-05
107	1,30E+10	0,9202113	2354,2663	3,91E-04
108	3,82E+10	0,3177815	2371,0684	1,34E-04
109	1,71E+09	0,5416466	2313,4694	2,34E-04
110	2,55E+12	0,3503005	2403,9476	1,46E-04
111	1,07E+11	1,0270675	2347,2236	4,38E-04
112	2,97E+09	0,29375322	2291,1474	1,28E-04
113	2,46E+10	0,311653	2299,736	1,36E-04
114	8,63E+07	1,0642769	2393,2175	4,45E-04
115	4,32E+08	0,2817069	2319,8186	1,21E-04
116	1,14E+10	0,3600837	2284,2146	1,58E-04
117	2,47E+10	0,2887396	2262,4696	1,28E-04
118	2,62E+14	0,9151537	2270,4518	4,03E-04
119	2,95E+12	0,9984549	2309,5527	4,32E-04
120	2,40E+11	0,282804	2392,4702	1,18E-04
121	1,89E+09	1,013442	2248,8261	4,51E-04
122	3,90E+13	0,288434	2315,1135	1,25E-04
123	5,57E+08	0,635558	2394,9655	2,65E-04
124	1,35E+14	0,281386	2323,5088	1,21E-04
125	2,37E+11	0,337625	2320,6821	1,45E-04
126	1,46E+11	1,055496	2346,7254	4,50E-04
127	2,71E+09	0,345979	2317,5452	1,49E-04
128	1,28E+10	0,332835	2282,083	1,46E-04
129	2,52E+11	0,621185	2351,9066	2,64E-04
130	1,35E+17	0,316531	2269,9853	1,39E-04
131	7,85E+10	0,639268	2367,2549	2,70E-04
132	8,55E+08	0,911482	2301,6354	3,96E-04
133	7,25E+09	0,959322	2313,0668	4,15E-04
134	6,78E+08	0,31202	2349,4604	1,33E-04
135	5,50E+09	0,806744	2313,0306	3,49E-04
136	4,04E+09	0,314879	2343,5345	1,34E-04
137	9,67E+08	0,271648	2314,163	1,17E-04
138	2,85E+10	0,316531	2310,0138	1,37E-04
139	3,05E+11	0,318357	2334,963	1,36E-04
140	4,83E+09	0,395138	2351,7284	1,68E-04
141	7,39E+09	0,266774	2266,9568	1,18E-04
142	1,42E+09	0,265822	2303,9384	1,15E-04
143	1,69E+08	0,357172	2413,9914	1,48E-04
144	2,20E+14	0,323581	2331,4013	1,39E-04
145	2,00E+10	0,960993	2257,331	4,26E-04
146	3,88E+07	0,607069	2345,2455	2,59E-04

147	1,79E+09	0,301452	2332,2196	1,29E-04
148	9,85E+09	0,587798	2437,6307	2,41E-04
149	4,67E+07	0,262483	2308,6501	1,14E-04
150	1,26E+09	0,304526	2403,7746	1,27E-04
151	6,10E+07	0,938871	2278,261	4,12E-04
152	7,65E+08	0,349994	2332,2764	1,50E-04
153	5,83E+10	0,346094	2308,5463	1,50E-04
154	3,01E+09	0,698135	2323,4011	3,00E-04
155	1,20E+09	0,293114	2330,8321	1,26E-04
156	7,42E+08	0,695565	2418,9167	2,88E-04
157	4,53E+12	0,961873	2377,7768	4,05E-04
158	2,66E+11	0,697319	2341,9675	2,98E-04
159	3,01E+10	0,284265	2379,4562	1,19E-04
160	5,32E+08	0,321068	2312,214	1,39E-04
161	1,12E+10	0,299198	2296,7919	1,30E-04
162	8,16E+08	1,003927	2332,4965	4,30E-04
163	1,22E+09	0,713366	2279,1223	3,13E-04
164	2,88E+09	1,002996	2318,0308	4,33E-04
165	3,76E+08	0,436805	2425,0384	1,80E-04
166	1,11E+12	0,77101	2412,3868	3,20E-04
167	6,35E+12	0,289597	2309,2697	1,25E-04
168	3,99E+09	1,12963	2318,3059	4,87E-04
169	1,06E+11	0,612344	2332,0744	2,63E-04
170	1,56E+09	0,951168	2296,0828	4,14E-04
171	7,35E+13	0,506855	2393,8053	2,12E-04
172	1,45E+09	0,300444	2379,6537	1,26E-04
173	9,70E+10	1,09528	2329,6132	4,70E-04
174	9,46E+07	0,486807	2314,8257	2,10E-04
175	3,91E+09	0,961341	2355,411	4,08E-04
176	7,28E+08	0,990165	2250,0712	4,40E-04
177	2,96E+09	0,2708	2454,8601	1,10E-04
178	3,10E+13	1,40352	2299,0997	6,10E-04
179	3,66E+08	0,273849	2266,7135	1,21E-04
180	4,84E+10	0,812752	2301,9707	3,53E-04
181	1,07E+10	0,97266	2360,1017	4,12E-04
182	4,91E+09	0,286925	2272,1948	1,26E-04
183	1,29E+10	0,274004	2419,6176	1,13E-04
184	9,65E+08	0,384201	2361,8499	1,63E-04
185	5,32E+08	0,292124	2344,8542	1,25E-04
186	8,68E+10	0,320232	2342,8786	1,37E-04
187	2,10E+11	0,297679	2352,7936	1,27E-04
188	2,30E+10	0,835665	2339,6451	3,57E-04
189	2,23E+14	1,084144	2305,9314	4,70E-04

190	6,42E+09	0,270929	2318,4139	1,17E-04
191	1,10E+10	0,607513	2342,9064	2,59E-04
192	9,74E+09	0,330382	2375,3097	1,39E-04
193	2,50E+10	0,281766	2397,9187	1,18E-04
194	5,54E+09	0,303353	2299,3951	1,32E-04
195	5,03E+09	0,335362	2325,3087	1,44E-04
196	5,46E+08	0,376275	2327,9492	1,62E-04
197	2,44E+08	0,319391	2302,562	1,39E-04
198	2,44E+10	0,36879	2326,0653	1,59E-04
199	3,90E+09	0,900922	2283,8453	3,94E-04
200	2,36E+10	1,048072	2330,6773	4,50E-04
Average	1,98E+18	9,58E-01	2,39E+03	4,06E-04

Όπως γίνεται αντιληπτό από τον Πίνακα 3.3 η επιθυμητή τάξη μεγέθους στο κριτήριο απόδοσης της ελαχιστοποίησης δεν κατέστη εφικτό να επιτευχθεί. Από την σύγκριση της νόρμας των δυνάμεων πριν και αφότου έγινε η ελαχιστοποίηση καθίσταται σαφής η διαφορά σε μονάδες δύναμης. Η διαφορά αυτή μεταφράζεται σε μία μείωση της τάξης των 10^8 kcal/mol/Angstrom, η οποία διόλου ευκαταφρόνητη δεν μπορεί να θεωρηθεί. Η αρχική ολική δυναμική ενέργεια έχει παραλειφθεί λόγω τεραστίων τιμών, ωστόσο η διαφορά μπορεί να γίνει φανερή μέσω της νόρμας των δυνάμεων.

3.3/i Ελαχιστοποίηση της ενέργειας με τροποποιημένες παραμέτρους

Με σκοπό την περαιτέρω ελαχιστοποίηση της ενέργειας και κατ' επέκταση του κριτηρίου απόδοσης της ελαχιστοποίησης, στα ελάχιστα της δυναμικής ενέργειας που παρουσιάστηκαν παραπάνω έγιναν εκ νέου δοκιμές. Οι δοκιμές αυτές αφορούσαν τις σταθερές του δυναμικού Lennard Jones που χρησιμοποιείται για τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα σε όλα τα ενοποιημένα άτομα που απέχουν τρεις ή παραπάνω δεσμούς απόσταση και ανήκουν στην ίδια αλυσίδα, όπως και τα άτομα που ανήκουν σε διαφορετικές πολυμερικές αλυσίδες. Το δυναμικό Lennard Jones, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, παίρνει τη μορφή:

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

Όπου ε : ενεργειακή παράμετρος και σ : η διάμετρος κρούσης. Για την καλύτερη ελαχιστοποίηση της ενέργειας λοιπόν μεταβλήθηκε η απόσταση σ φτάνοντας σε τιμή $\sigma' = 0,5\sigma$. Πραγματοποιήθηκε ελαχιστοποίηση με αυτή την απόσταση και ύστερα η απόσταση διαφοροποιήθηκε ξανά φτάνοντας την τιμή $0,6\sigma$, ακολούθησε εκ νέου ελαχιστοποίηση στην απεικόνιση που προέκυψε μετά την πρώτη ελαχιστοποίηση. Αυτή η διαδικασία επαναλήφθηκε για $0,7\sigma$, $0,8\sigma$, $0,9\sigma$ και εν τέλει η διάμετρος κρούσης επανήλθε στην αρχική απόσταση σ για το μόριο του πολυστυρενίου. Οι τελικές τιμές που δόθηκαν στις παραμέτρους Lennard-Jones φαίνονται στον Πίνακα 2.1 στο κομμάτι 1.

Με αυτόν τον τρόπο επιτεύχθηκε η περαιτέρω ελαχιστοποίηση της δυναμικής ενέργειας, καθώς μειώνοντας την απόσταση των διατομικών αλληλεπιδράσεων διαμορφώθηκαν δομές οι οποίες ήταν αδύνατο να σχηματιστούν χρησιμοποιώντας την πραγματική ακτίνα κρούσης, ακολουθώντας τη δουλειά των Theodorou και Suter⁴¹. Αυτές οι δοκιμές έγιναν τόσο στην αρχική απεικόνιση η οποία δεν είχε υποστεί καμία αλλαγή στη δομή της, γεγονός που

σημαίνει ότι είχε σαν αφετηρία μία αρκετά υψηλή ενεργειακή στάθμη, αλλά και στην ήδη ελαχιστοποιημένη απεικόνιση. Ο σκοπός επετεύχθη λαμβάνοντας ενθαρρυντικά αποτελέσματα στο σύνολο των περιπτώσεων, ωστόσο η δοκιμή στην ήδη ελαχιστοποιημένη ενεργειακά απεικόνιση έδωσε τα πιο «βαθιά» αποτελέσματα από πλευράς ενέργειας και κριτηρίου απόδοσης της ελαχιστοποίησης. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 3.4, για τις δοκιμές στις απεικονίσεις 1 και 2.

Πίνακας 3.4: Αποτελέσματα Energy Minimization και σύγκριση με τη μέθοδο αλλαγής της διαμέτρου κρούσης σε δύο αρχικές απεικονίσεις.

Configuration	1	2
Initial Guess Forces (kcal/mol/A)	2,419E+14	8,43E+10
After Energy Minimization Forces (kcal/mol/A)	11,400091	0,923774
Pair Coefficients Minimization Forces (kcal/mol/A)	0,0016418	0,227186
Total Energy After Energy Minimization (kcal/mol)	2382,6942	2322,662
Total Energy After Pair Coefficients Minimization (kcal/mol)	2340,3578	2318,95
Magnitude After Energy Minimization (1/A)	9,383E-06	0,000398
Magnitude After Pair Coefficients Minimization (1/A)	7,015E-07	9,8E-05

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι επιτυγχάνονται τιμές του κριτηρίου απόδοσης της ελαχιστοποίησης (magnitude) της τάξης μεγέθους που επιζητείται για την παρούσα εργασία με τη μέθοδο ελαχιστοποίησης με αλλαγή των διαμέτρων κρούσης που παρουσιάστηκε παραπάνω. Ωστόσο, η καθολικότητα της μεθόδου αυτής δεν είναι αδιαπραγμάτευτη, καθώς υπάρχουν παραδείγματα όπου τα αποτελέσματα απέχουν τόσο από τις επιθυμητές τιμές, όσο και από τα αποτελέσματα που λαμβάνονται πριν διαφοροποιηθούν οι παράμετροι. Στην πλειονότητα βεβαίως των αποτελεσμάτων η μέθοδος επιφέρει επαρκή αποτελέσματα (τάξη μεγέθους κριτηρίου απόδοσης: 10^{-6} - 10^{-5} (\AA^{-1})) για την ανέλιξη της παρούσης μελέτης. Η σύγκριση των ήδη ελαχιστοποιημένων δομών με τις δομές που προέκυψαν με την περαιτέρω ελαχιστοποίηση που πραγματοποιήθηκε αλλάζοντας τις διατομικές σταθερές παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.5. Η σύγκριση αυτή γίνεται τόσο σε επίπεδο ενέργειας όσο και σε επίπεδο δυνάμεων και δόνησης.

Πίνακας 3.5: Αποτελέσματα ελαχιστοποίησης της ενέργειας (στήλες after minimization) και ελαχιστοποίησης της ενέργειας με αλλαγή των διαμέτρων κρούσης (στήλες pair coeffs style).

Configuration	Gradient norm (kcal/mol/A)	Total Potential Energy(kcal/mol)	Magnitude (1/A)	Gradient norm (kcal/mol/A)	Total Potential Energy (kcal/mol)	Magnitude (1/A)
	(after minimization)	(after minimization)	Tot En/ Gradient norm	(pair coefficients style)	(pair coefficients style)	(pair coefficients style)
1	11.40009	2.38E+03	4.78E-03	0.001642	2340.3578	7.01602E-07
2	0.923774	2286.6613	4.04E-04	0.09276	2322.6617	3.99369E-05
3	0.920811	2404.1346	3.83E-04	0.026179	2305.853	1.13533E-05
4	0.97746	2306.56	4.24E-04	0.292042	2290.2943	0.000127513
5	0.94115	2341.3615	4.02E-04	0.014787	2277.5511	6.4925E-06
6	1.049526	2322.0336	4.52E-04	0.124157	2291.2479	5.41875E-05

7	1.084137	2366.7031	4.58E-04	0.026613	2320.6595	1.14679E-05
8	0.95951	2342.3086	4.10E-04	0.154205	2295.2066	6.71857E-05
9	0.990938	2313.7132	4.28E-04	0.059798	2199.7877	2.71835E-05
10	25.06945	2355.2688	1.06E-02	0.103101	2354.1298	4.37958E-05
11	0.94377	2307.7593	4.09E-04	0.010403	2290.746	4.54132E-06
12	0.966265	2312.7015	4.18E-04	0.002773	2303.7996	1.20366E-06
13	1.003722	2439.6191	4.11E-04	0.028599	2384.5605	1.19934E-05
14	0.960394	2343.5003	4.10E-04	0.063226	2310.2437	2.73677E-05
15	1.009881	2335.6488	4.32E-04	0.059287	2770.743	2.13975E-05
16	0.958451	2356.2389	4.07E-04	0.287032	2364.5881	0.000121388
17	0.981828	2314.2642	4.24E-04	0.064172	2313.8435	2.77339E-05
18	0.990955	2325.6143	4.26E-04	0.013153	2287.2243	5.75064E-06
19	0.950116	2352.7917	4.04E-04	0.018082	2309.7529	7.82854E-06
20	0.949686	2392.2994	3.97E-04	0.669644	2317.5125	0.000288949
21	0.99543	2300.3919	4.33E-04	0.097044	2324.4131	4.17499E-05
22	1.003842	2309.4947	4.35E-04	0.391679	2283.1124	0.000171555
23	1.066413	2334.8898	4.57E-04	0.084519	2347.7032	3.60007E-05
24	0.948064	2362.343	4.01E-04	0.325776	2297.6263	0.000141788
25	0.929691	2329.0874	3.99E-04	3.00462	2256.396	0.001331601
26	1.052927	2317.399	4.54E-04	0.096377	2316.6611	4.16017E-05
27	0.90894	2391.6081	3.80E-04	0.016829	2330.3053	7.2218E-06
28	0.976764	2371.7736	4.12E-04	6.02E-07	2360.1511	2.55068E-10
29	0.967629	2309.8724	4.19E-04	0.032072	2259.7368	1.41928E-05
30	1.005882	2438.6401	4.12E-04	0.00287	2398.947	1.19636E-06
31	1.012513	2332.1663	4.34E-04	0.007134	2281.7812	3.1265E-06
32	0.968773	2331.2146	4.16E-04	0.196388	2285.9723	8.59101E-05
33	0.996868	2322.418	4.29E-04	0.024009	2356.3996	1.01888E-05
34	1.007057	2294.6612	4.39E-04	0.016979	2341.7649	7.25051E-06
35	0.970862	2389.0054	4.06E-04	0.170385	2351.4671	7.2459E-05
36	0.943786	2247.103	4.20E-04	0.020602	2300.8139	8.95422E-06
37	0.94953	2294.8123	4.14E-04	0.078125	2333.6551	3.34775E-05
38	1.019716	2299.9188	4.43E-04	0.023558	2322.8368	1.01419E-05
39	0.926139	2441.5058	3.79E-04	0.92222	2284.0633	0.000403763
40	0.93843	2348.9864	4.00E-04	0.008427	2317.8791	3.63565E-06
41	0.955638	2434.6119	3.93E-04	0.012047	2312.3959	5.20975E-06
42	0.989247	2389.0975	4.14E-04	0.34975	2326.2301	0.000150351
43	1.031579	2298.3276	4.49E-04	0.181294	2283.3085	7.93997E-05
44	1.025552	2295.4722	4.47E-04	4.08E-06	2333.4544	1.74848E-09
45	0.97521	2422.3184	4.03E-04	0.042135	2427.445	1.73578E-05
46	1.04096	2337.6953	4.45E-04	0.184843	2287.7487	8.07969E-05
47	1.013506	2331.7525	4.35E-04	0.419668	2347.5525	0.000178768
48	1.00819	2399.3658	4.20E-04	0.028469	2324.3169	1.22483E-05
49	0.917365	2269.8396	4.04E-04	0.345236	2329.6927	0.00014819

50	1.010834	2257.2662	4.48E-04	0.037906	2299.613	1.64836E-05
51	0.930387	2380.337	3.91E-04	0.079892	2306.3946	3.46393E-05
52	1.492719	2286.37	6.53E-04	1.463008	2354.6238	0.000621334
53	1.015683	2301.4932	4.41E-04	0.127246	2248.749	5.65852E-05
54	0.987293	2297.871	4.30E-04	0.020491	2288.6219	8.95342E-06
55	1.004933	2331.7569	4.31E-04	1.22E-06	2395.8959	5.09204E-10
56	0.983069	2357.3076	4.17E-04	0.911341	2312.2589	0.000394134
57	0.997922	2226.1115	4.48E-04	0.083969	2267.7864	3.70269E-05
58	1.460182	6438.9494	2.27E-04	0.05555	6380.9007	8.70567E-06
59	1.828977	2321.3548	7.88E-04	0.134078	2308.4087	5.80824E-05
60	1.008591	2311.8322	4.36E-04	0.060106	2310.4113	2.60153E-05
61	0.985258	2264.9121	4.35E-04	0.246729	2303.0501	0.000107131
62	0.918135	2318.5565	3.96E-04	0.659153	2280.4885	0.00028904
63	0.948875	2253.4944	4.21E-04	0.058495	2266.9697	2.58032E-05
64	1.003863	2395.214	4.19E-04	0.255261	2292.458	0.000111348
65	1.005409	2317.2813	4.34E-04	0.007717	2326.1419	3.31751E-06
66	1.036341	2264.3966	4.58E-04	0.003539	2234.0021	1.58415E-06
67	2.122995	2297.8752	9.24E-04	0.011705	2240.2327	5.2249E-06
68	0.959101	2356.2661	4.07E-04	0.138199	2283.926	6.05094E-05
69	1.055537	2321.6268	4.55E-04	0.03372	2261.4863	1.49105E-05
70	1.372382	2305.5264	5.95E-04	1.52E-06	2227.5867	6.82353E-10
71	0.941495	2345.4642	4.01E-04	0.068606	2319.016	2.95841E-05
72	1.022166	2322.6792	4.40E-04	0.220164	2305.5587	9.54927E-05
73	0.937623	2403.8827	3.90E-04	0.015246	2279.1083	6.68946E-06
74	0.956375	2313.2633	4.13E-04	0.089815	2324.5664	3.86373E-05
75	0.957909	2348.5266	4.08E-04	0.020845	2298.8917	9.06741E-06
76	0.935644	2261.3202	4.14E-04	0.354477	2292.0138	0.000154657
77	1.342525	2372.5397	5.66E-04	1.443255	2358.8403	0.000611849
78	1.026963	2332.3017	4.40E-04	0.271606	2303.4161	0.000117914
79	0.98353	2273.7653	4.33E-04	0.007477	2279.265	3.28044E-06
80	1.067913	2336.5336	4.57E-04	0.9355558	2287.7193	0.000408947
81	0.973972	2287.0377	4.26E-04	0.219935	2326.2057	9.45467E-05
82	0.959131	2315.9454	4.14E-04	0.052207	2285.4356	2.28433E-05
83	0.967684	2383.8556	4.06E-04	0.030341	2345.9268	1.29335E-05
84	0.947001	2344.7986	4.04E-04	6.26E-03	2.25E+03	2.78076E-06
85	1.002597	2253.9066	4.45E-04	0.361407	2257.1611	0.000160116
86	0.953362	2332.0384	4.09E-04	0.655263	2296.519	0.000285329
87	0.960111	2310.2195	4.16E-04	0.036345	2298.1298	1.5815E-05
88	0.925461	2238.9616	4.13E-04	0.200737	2226.4232	9.01612E-05
89	0.912353	2299.9922	3.97E-04	0.896748	2231.3926	0.000401878
90	0.924236	2370.9464	3.90E-04	0.136953	2316.6421	5.9117E-05
91	1.074878	2323.8875	4.63E-04	0.011093	2281.9712	4.86115E-06
92	0.93649	2299.6849	4.07E-04	0.151339	2347.5027	6.44681E-05

93	1.089045	5042.7564	2.16E-04	0.006319	4983.5921	1.26796E-06
94	0.960622	2342.6094	4.10E-04	0.005666	2323.5043	2.43856E-06
95	0.5379	2345.6126	2.29E-04	0.059644	2330.6166	2.55915E-05
96	0.296894	2295.2616	1.29E-04	0.301571	2330.2534	0.000129416
97	0.991363	2427.3969	4.08E-04	0.233398	2383.9159	9.79053E-05
98	2.145512	2356.1064	9.11E-04	0.082855	2296.5001	3.60788E-05
99	0.291423	2292.9919	1.27E-04	0.271535	2292.3914	0.000118451
100	0.960256	2370.7948	4.05E-04	0.17412	2276.0033	7.65025E-05
101	0.55341	4469.5008	1.24E-04	0.041857	4384.7199	9.54611E-06
102	0.2812102	2370.1095	1.19E-04	0.555593	2344.706	0.000236956
103	1.036118	2266.448	4.57E-04	0.412608	2296.305	0.000179683
104	0.2703456	2262.5192	1.19E-04	0.072604	2318.1592	3.13197E-05
105	1.0092475	2337.8066	4.32E-04	0.182293	2293.56	7.94804E-05
106	0.404587	4431.6356	9.13E-05	0.018127	4377.7913	4.14067E-06
107	0.9202113	2354.2663	3.91E-04	0.06426	2270.5786	2.83012E-05
108	0.3177815	2371.0684	1.34E-04	4.96E-07	2320.663	2.13732E-10
109	0.5416466	2313.4694	2.34E-04	0.307878	2353.9008	0.000130795
110	0.3503005	2403.9476	1.46E-04	0.154239	2390.7494	6.45149E-05
111	1.0270675	2347.2236	4.38E-04	0.091016	2265.6899	4.01714E-05
112	0.29375322	2291.1474	1.28E-04	1.730913	2254.8421	0.000767643
113	0.311653	2299.736	1.36E-04	3.01E-07	2375.6508	1.26702E-10
114	1.0642769	2393.2175	4.45E-04	0.053438	2345.928	2.2779E-05
115	0.2817069	2319.8186	1.21E-04	0.125784	2360.9394	5.32771E-05
116	0.3600837	2284.2146	1.58E-04	6.32E-03	2283.0346	2.76693E-06
117	0.2887396	2262.4696	1.28E-04	3.14E-03	2232.5625	1.40601E-06
118	0.9151537	2270.4518	4.03E-04	0.055463	2330.5341	2.37984E-05
119	0.9984549	2309.5527	4.32E-04	0.143694	2303.5425	6.23796E-05
120	0.282804	2392.4702	1.18E-04	0.010358	2373.6295	4.36378E-06
121	1.013442	2248.8261	4.51E-04	0.013203	2311.6668	5.71146E-06
122	0.288434	2315.1135	1.25E-04	0.025767	2321.8439	1.10976E-05
123	0.635558	2394.9655	2.65E-04	0.342382	2391.0073	0.000143196
124	0.281386	2323.5088	1.21E-04	0.657663	2318.3332	0.000283679
125	0.337625	2320.6821	1.45E-04	0.183982	2288.6273	8.03897E-05
126	1.055496	2346.7254	4.50E-04	0.244512	2337.2774	0.000104614
127	0.345979	2317.5452	1.49E-04	0.083695	2300.5057	3.63811E-05
128	0.332835	2282.083	1.46E-04	0.168732	2430.4713	6.94236E-05
129	0.621185	2351.9066	2.64E-04	0.018477	2254.9458	8.19399E-06
130	0.316531	2269.9853	1.39E-04	0.071202	2333.1791	3.05172E-05
131	0.639268	2367.2549	2.70E-04	0.054691	2325.5066	2.35179E-05
132	0.911482	2301.6354	3.96E-04	0.089404	2292.2961	3.90019E-05
133	0.959322	2313.0668	4.15E-04	0.278195	2301.6408	0.000120868
134	0.31202	2349.4604	1.33E-04	0.193133	2297.0761	8.40778E-05
135	0.806744	2313.0306	3.49E-04	0.056096	2288.4924	2.45122E-05

136	0.314879	2343.5345	1.34E-04	0.192642	2349.933	8.19777E-05
137	0.271648	2314.163	1.17E-04	0.113898	2325.5079	4.89777E-05
138	0.316531	2310.0138	1.37E-04	0.171464	2314.832	7.40719E-05
139	0.318357	2334.963	1.36E-04			
140	0.395138	2351.7284	1.68E-04	0.080285	2271.8786	3.53386E-05
141	0.266774	2266.9568	1.18E-04	0.168033	2255.5321	7.44982E-05
142	0.265822	2303.9384	1.15E-04	0.31562	2297.1028	0.000137399
143	0.357172	2413.9914	1.48E-04	0.001151	2324.2035	4.95223E-07
144	0.323581	2331.4013	1.39E-04	0.327911	2259.7545	0.000145109
145	0.960993	2257.331	4.26E-04	0.026788	2217.687	1.20793E-05
146	0.607069	2345.2455	2.59E-04	0.025852	2353.9267	1.09825E-05
147	0.301452	2332.2196	1.29E-04	0.185938	2305.3595	8.06547E-05
148	0.587798	2437.6307	2.41E-04	0.028632	2360.9604	1.21273E-05
149	0.262483	2308.6501	1.14E-04	0.056475	2269.4444	2.48849E-05
150	0.304526	2403.7746	1.27E-04	0.00849	2311.013	3.67371E-06
151	0.938871	2278.261	4.12E-04	0.048061	2229.3716	2.15581E-05
152	0.349994	2332.2764	1.50E-04	0.302945	2310.9244	0.000131093
153	0.346094	2308.5463	1.50E-04	0.06584	2308.5466	2.85201E-05
154	0.698135	2323.4011	3.00E-04	0.083427	2334.5211	3.57362E-05
155	0.293114	2330.8321	1.26E-04	0.045287	2292.2736	1.97564E-05
156	0.695565	2418.9167	2.88E-04	0.05071	2316.1966	2.18937E-05
157	0.961873	2377.7768	4.05E-04	0.03668	2383.4084	1.53897E-05
158	0.697319	2341.9675	2.98E-04	0.202956	2335.0026	8.6919E-05
159	0.284265	2379.4562	1.19E-04	0.147175	2258.701	6.51591E-05
160	0.321068	2312.214	1.39E-04	0.368678	2283.0244	0.000161487
161	0.299198	2296.7919	1.30E-04	1.207245	2326.4684	0.000518917
162	1.003927	2332.4965	4.30E-04	0.062317	2354.5647	2.64665E-05
163	0.713366	2279.1223	3.13E-04	0.072022	2288.9757	3.14647E-05
164	1.002996	2318.0308	4.33E-04	0.766049	2317.1342	0.000330602
165	0.436805	2425.0384	1.80E-04	0.133479	2378.4892	5.61192E-05
166	0.77101	2412.3868	3.20E-04	0.022504	2299.8621	9.78493E-06
167	0.289597	2309.2697	1.25E-04	0.058692	2345.4313	2.5024E-05
168	1.12963	2318.3059	4.87E-04	0.097207	2322.9795	4.18458E-05
169	0.612344	2332.0744	2.63E-04	0.365796	2268.6664	0.000161238
170	0.951168	2296.0828	4.14E-04	0.054995	2249.8264	2.44441E-05
171	0.506855	2393.8053	2.12E-04	0.271625	2316.4128	0.000117261
172	0.300444	2379.6537	1.26E-04	1.315192	2362.154	0.000556777
173	1.09528	2329.6132	4.70E-04	0.025875	2319.2761	1.11565E-05
174	0.486807	2314.8257	2.10E-04	0.266522	2328.7384	0.000114449
175	0.961341	2355.411	4.08E-04	0.043304	2304.6657	1.87897E-05
176	0.990165	2250.0712	4.40E-04	0.264048	2284.4446	0.000115585
177	0.2708	2454.8601	1.10E-04	0.239578	2305.7506	0.000103905
178	1.40352	2299.0997	6.10E-04	0.015861	2273.9096	6.97521E-06

179	0.273849	2266.7135	1.21E-04	0.129217	2299.3766	5.61965E-05
180	0.812752	2301.9707	3.53E-04	0.016813	2323.6367	7.23564E-06
181	0.97266	2360.1017	4.12E-04	0.084344	2404.7729	3.50736E-05
182	0.286925	2272.1948	1.26E-04	0.010186	2211.739	4.60543E-06
183	0.274004	2419.6176	1.13E-04	0.005561	2372.9379	2.34351E-06
184	0.384201	2361.8499	1.63E-04	0.293223	2345.5119	0.000125015
185	0.292124	2344.8542	1.25E-04	0.070926	2240.3584	3.16583E-05
186	0.320232	2342.8786	1.37E-04	0.58644	2271.6356	0.000258158
187	0.297679	2352.7936	1.27E-04	0.197519	2309.1791	8.55365E-05
188	0.835665	2339.6451	3.57E-04	0.123599	2286.4667	5.40568E-05
189	1.084144	2305.9314	4.70E-04	0.124206	2295.5521	5.41072E-05
190	0.270929	2318.4139	1.17E-04	0.151383	2307.034	6.5618E-05
191	0.607513	2342.9064	2.59E-04	0.144673	2309.6268	6.26391E-05
192	0.330382	2375.3097	1.39E-04	0.148712	2377.9353	6.25383E-05
193	0.281766	2397.9187	1.18E-04	0.424331	2373.6425	0.000178768
194	0.303353	2299.3951	1.32E-04	0.14792	2331.0224	6.34571E-05
195	0.335362	2325.3087	1.44E-04	0.007277	2394.3493	3.03924E-06
196	0.376275	2327.9492	1.62E-04	0.361392	2330.3954	0.000155078
197	0.319391	2302.562	1.39E-04	0.04353	2314.5652	1.8807E-05
198	0.36879	2326.0653	1.59E-04	0.113048	2286.1244	4.94496E-05
199	0.900922	2283.8453	3.94E-04	0.082923	2293.441	3.61566E-05
200	1.048072	2330.6773	4.50E-04	0.020018	2323.3966	8.61583E-06
Average	9.58E-01	2.39E+03	4.06E-04	0.19617494	2367.260766	8.48885E-05

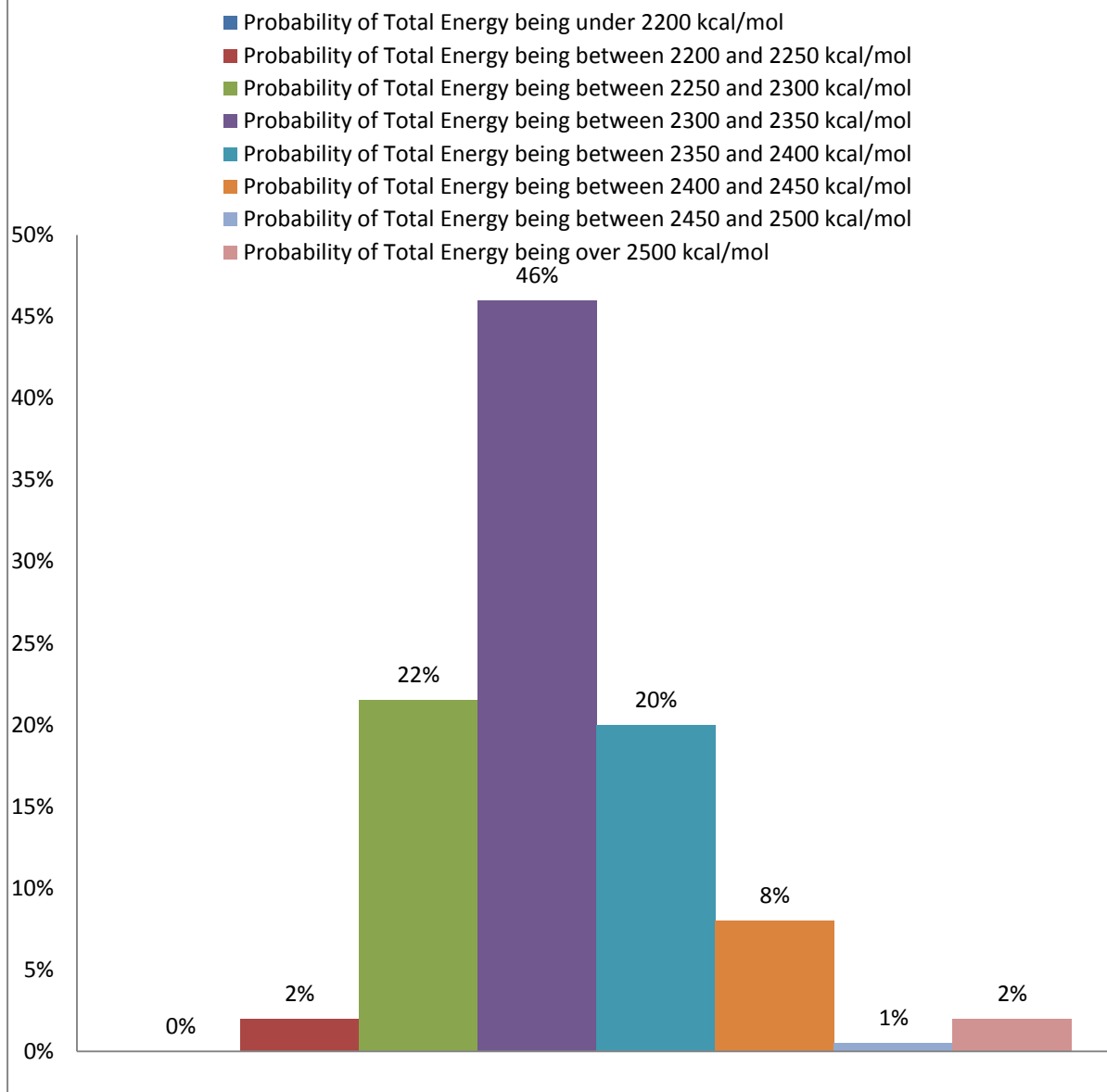
Μέσω του Πίνακα 3.6 τα αποτελέσματα των δοκιμών επαληθεύτηκαν στη συντριπτική πλειοψηφία των 200 διαμορφώσεων πολυστυρενίου. Δεν υπάρχουν μεγάλες διαφορές ανάμεσα στις ενέργειες που αφορούν την ίδια απεικόνιση, ωστόσο υπάρχει ειδοποιός διαφορά όσον αφορά την νόρμα των δυνάμεων. Πλέον με κριτήριο απόδοσης της ελαχιστοποίησης της τάξης του 10^{-5} με 10^{-6} (\AA)⁻¹ μπορεί να θεωρηθεί ότι οι απεικονίσεις βρίσκονται στους πυθμένες των κοιλοτήτων της υπερεπιφάνειας της ενέργειας με πρακτικά μηδενική νόρμα δυνάμεων. Υπενθυμίζεται ότι η νόρμα των δυνάμεων αποτελεί την πρώτη παράγωγο της ενέργειας ως προς τις ατομικές συντεταγμένες.

Στη συνέχεια τα στοιχεία των ενεργειών χρησιμοποιήθηκαν για να δημιουργηθούν διαγράμματα πυκνότητας πιθανότητας για τις ενέργειες των απεικονίσεων. Στο Σχήμα 3.11 παρουσιάζεται η συνάρτηση, για την οποία έγινε λόγος, και αφορά τις απεικονίσεις μετά την πρώτη ανεπαρκή ελαχιστοποίηση. Τα στοιχεία του διαγράμματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.6.

Πίνακας 3.6: Πιθανότητες εμφάνισης μίας απεικόνισης σε συγκεκριμένα εύρη τιμών της ενέργειας.

First Minimization						
Probability of Total Energy being under 2200 kcal/mol						
0%						
Probability of Total Energy being between 2200 and 2250 kcal/mol						
2%						
Probability of Total Energy being between 2250 and 2300 kcal/mol						
22%						
Probability of Total Energy being between 2300 and 2350 kcal/mol						
46%						
Probability of Total Energy being between 2350 and 2400 kcal/mol						
20%						
Probability of Total Energy being between 2400 and 2450 kcal/mol						
8%						
Probability of Total Energy being between 2450 and 2500 kcal/mol						
1%						
Probability of Total Energy being over 2500 kcal/mol						
2%						

Probability Distribution for Energy After First Minimization



Σχήμα 3.11: Ραβδόγραμμα πιθανότητας εμφάνισης μίας απεικόνισης σε συγκεκριμένα εύρη ενεργειών για τις απεικονίσεις της πρώτης ελαχιστοποίησης της ενέργειας.

Είναι φανερό ότι στο Σχήμα 3.11 υπάρχει μία μεγάλη συγκέντρωση μεταξύ των τιμών ενέργειας 2300-2350 kcal/mol και γύρω από αυτό το εύρος σταδιακά μειώνονται τα ποσοστά. Αν εξαιρεθούν οι απεικονίσεις με τιμές άνω των 2500 kcal/mol, θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι οι τιμές ακολουθούν κανονική κατανομή ή κατανομή Gauss.

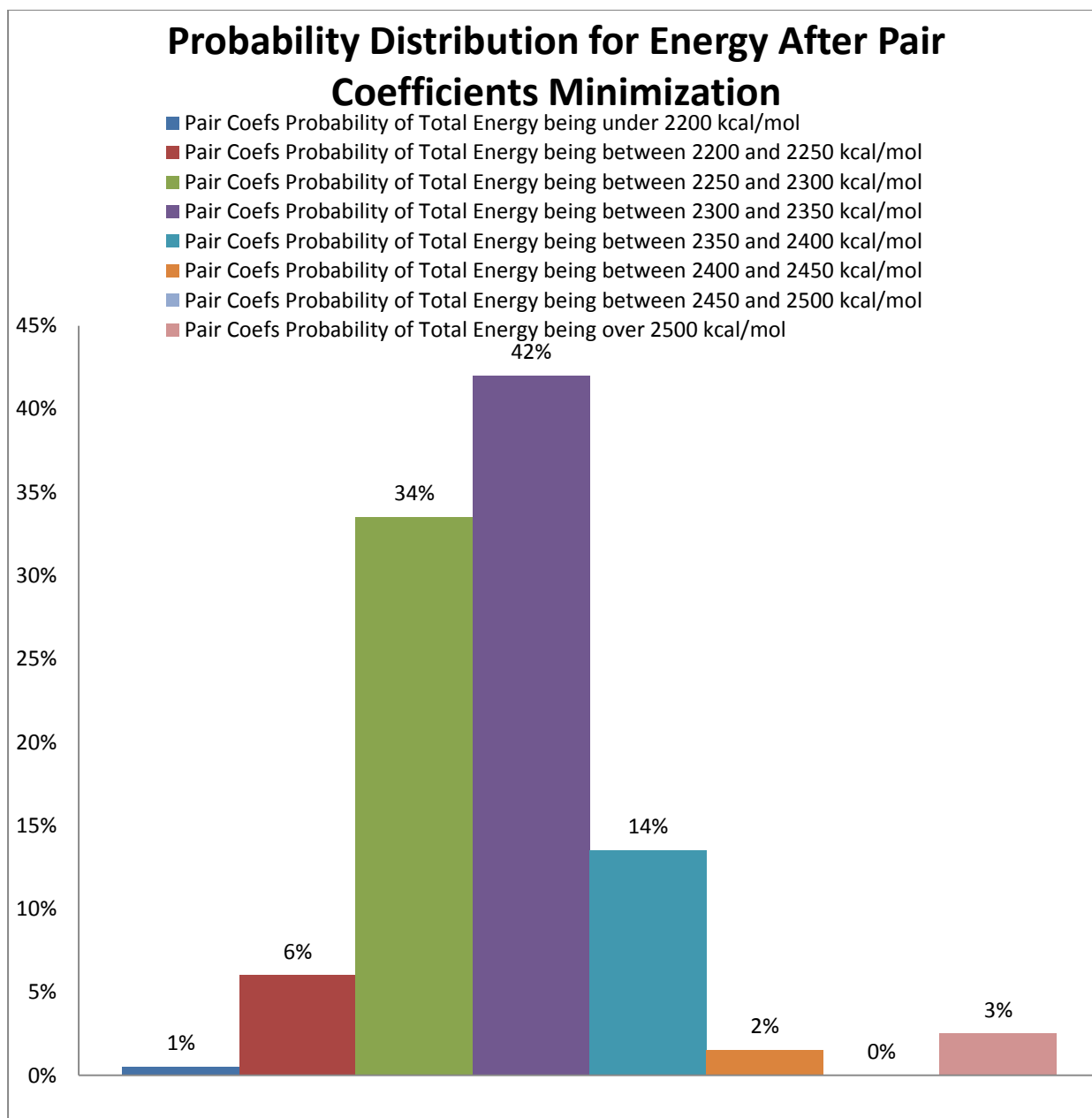
Εν συνεχεία θα παρουσιαστούν τα ίδια στοιχεία για την ελαχιστοποίηση της ενέργειας με αλλαγή των διαμέτρων κρούσης στο δυναμικό Lennard-Jones. Αυτές οι τιμές φαίνονται στον Πίνακα 3.7 και το Σχήμα 3.12 που ακολουθούν:

Πίνακας 3.7: Πιθανότητες εμφάνισης μίας διαμόρφωσης σε συγκεκριμένα εύρη τιμών της ενέργειας μετά την ελαχιστοποίηση με αλλαγή των διατομικών σταθερών.

Pair Coeffs							
Pair Coefs Probability of Total Energy being under 2200 kcal/mol							
1%							
Pair Coefs Probability of Total Energy being between 2200 and 2250 kcal/mol							
6%							
Pair Coefs Probability of Total Energy being between 2250 and 2300 kcal/mol							
34%							
Pair Coefs Probability of Total Energy being between 2300 and 2350 kcal/mol							
42%							
Pair Coefs Probability of Total Energy being between 2350 and 2400 kcal/mol							
14%							
Pair Coefs Probability of Total Energy being between 2400 and 2450 kcal/mol							
2%							
Pair Coefs Probability of Total Energy being between 2450 and 2500 kcal/mol							
0%							
Pair Coefs Probability of Total Energy being over 2500 kcal/mol							
3%							

Στο Σχήμα 3.12 που ακολουθεί γίνεται φανερή η περαιτέρω ελαχιστοποίηση της ενέργειας. Η ελαχιστοποίηση αυτή σε καμία περίπτωση δεν μπορεί να χαρακτηριστεί εντυπωσιακή, καθώς κυρίως υπάρχει μία μετατόπιση από το εύρος ενεργειών 2350-2400 kcal/mol στα αμέσως κατώτερα ενεργειακά εύρη, δηλαδή αυτό των 2300-2350 kcal/mol και αυτό των 2300-2250 kcal/mol. Γεγονός ενθαρρυντικό για την επαρκή ελαχιστοποίηση της ενέργειας των απεικονίσεων. Ωστόσο, στο Σχήμα 3.12 παρατηρείται ότι υπάρχει ένα ποσοστό 3% των απεικονίσεων, δηλαδή 6 απεικονίσεις, οι οποίες έχουν παραμείνει σε υψηλό ενεργειακό επίπεδο άνω των 2500 kcal/mol. Το φαινόμενο αυτό παρουσιάζεται και στην πρώτη ελαχιστοποίηση και ενδεχομένως να οφείλεται στην αλλαγή της διαμέτρου κρούσης. Αυτό δικαιολογείται μέσω της πιθανότητας «κλειδώματος» ή ανικανότητα αλλαγής θέσεων των ατόμων της αλυσίδας μεταξύ τους με αποτέλεσμα την παραμονή τους σε υψηλό ενεργειακό επίπεδο. Επίσης, υπάρχει πιθανότητα εμφάνισης κοιλοτήτων (λεκανών) της υπερεπιφάνειας της ενέργειας σε υψηλότερα επίπεδα σε σχέση με αυτά που επιζητούνται. Αποτέλεσμα αυτού είναι η παγίδευση απεικονίσεων σε κάποια τέτοια κοιλότητα χωρίς τη δυνατότητα μεταπήδησης σε γειτονικές κοιλοότητες.

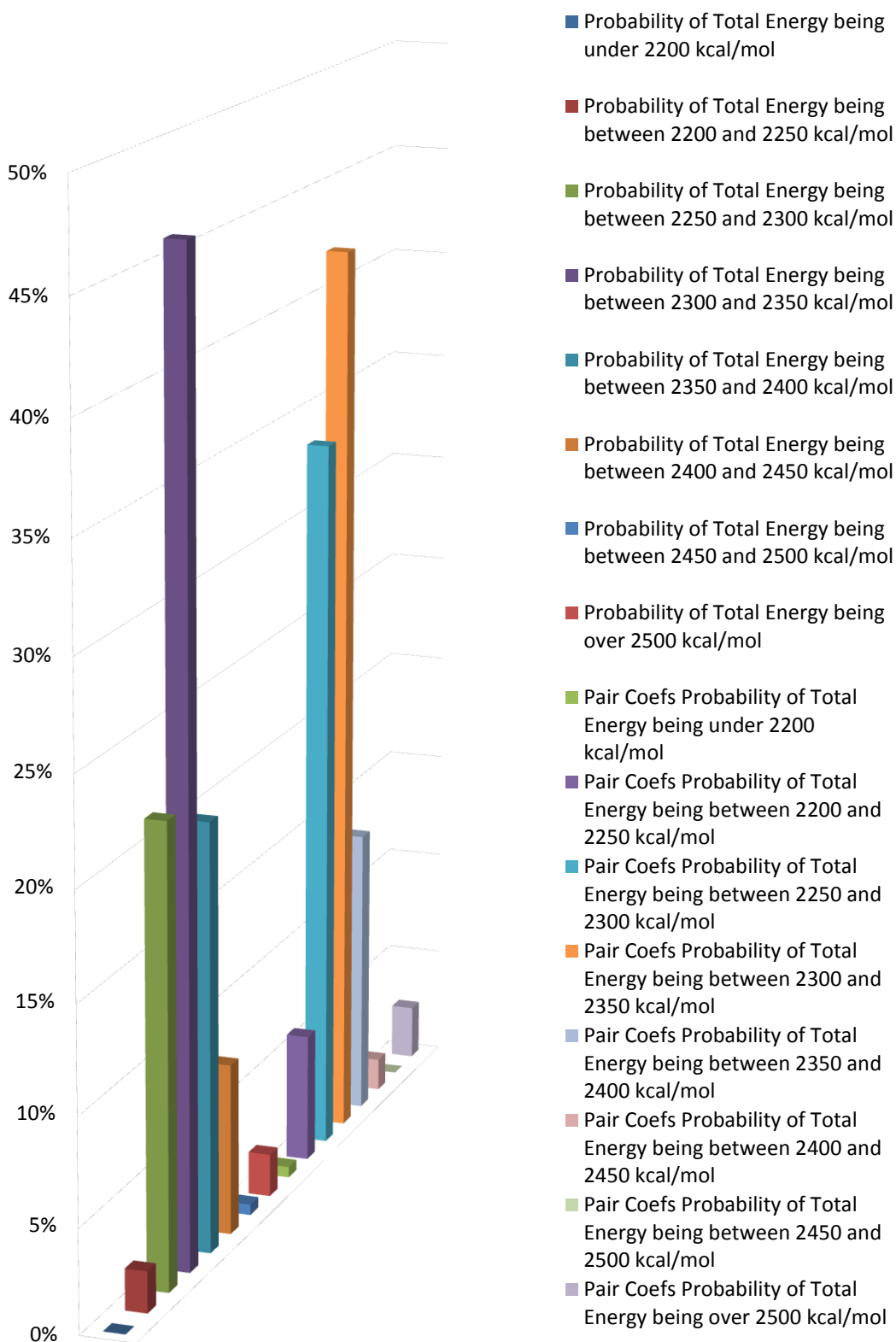
Εκτός αυτών, το Σχήμα 3.12 παρουσιάζει επίσης μία κατανομή που φαίνεται κανονική εκτός των τιμών πάνω από 2500 kcal/mol.



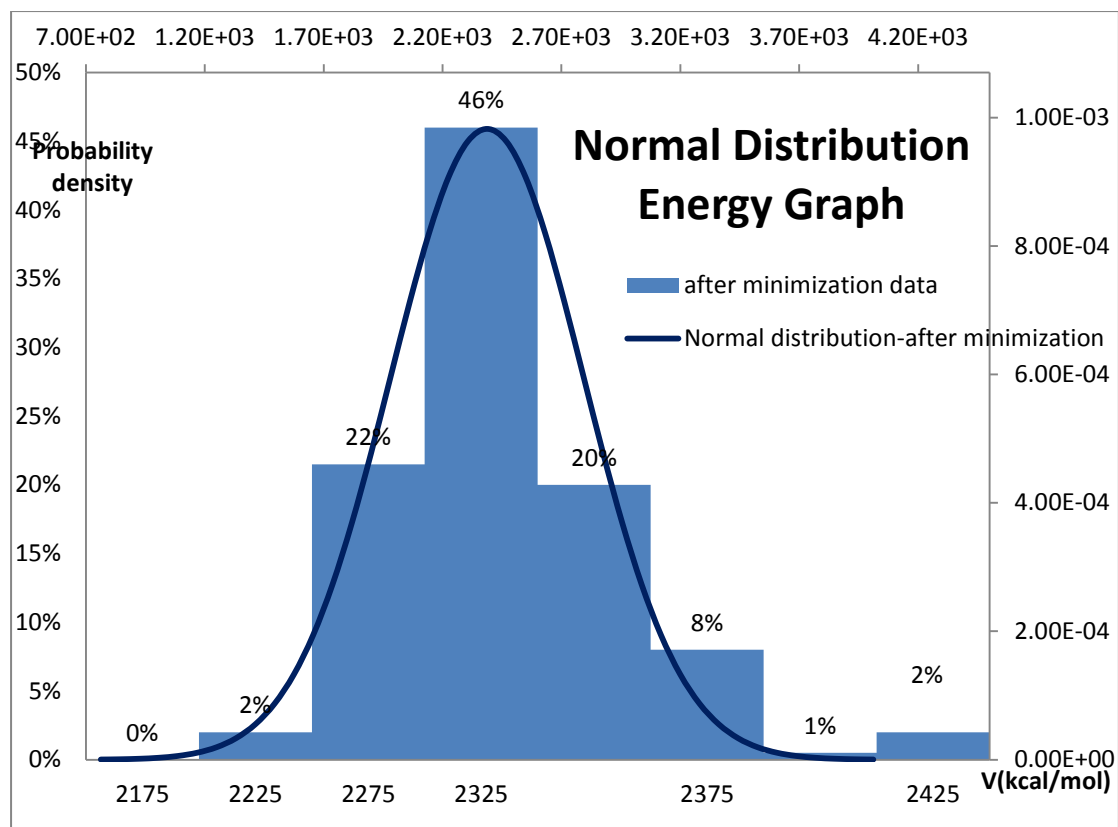
Σχήμα 3.12: Ραβδόγραμμα πιθανότητας εμφάνισης μίας απεικόνισης σε συγκεκριμένα εύρη ενεργειών για τις απεικονίσεις της ελαχιστοποίησης της ενέργειας με αλλαγή των διαμέτρων κρούσης.

Στη συνέχεια ακολουθούν τα Σχήματα 3.13 και 3.14 τα οποία παρουσιάζουν τα στοιχεία που ήδη προβλήθηκαν στα Σχήματα 3.11 και 3.12. Η χρησιμότητα των παρακάτω διαγραμμάτων έγκειται στην σύγκριση των δύο μεθόδων ελαχιστοποίησης και την απόδειξη των λεγομένων περί κανονικής κατανομής.

Probability Distribution Comparison for Energy

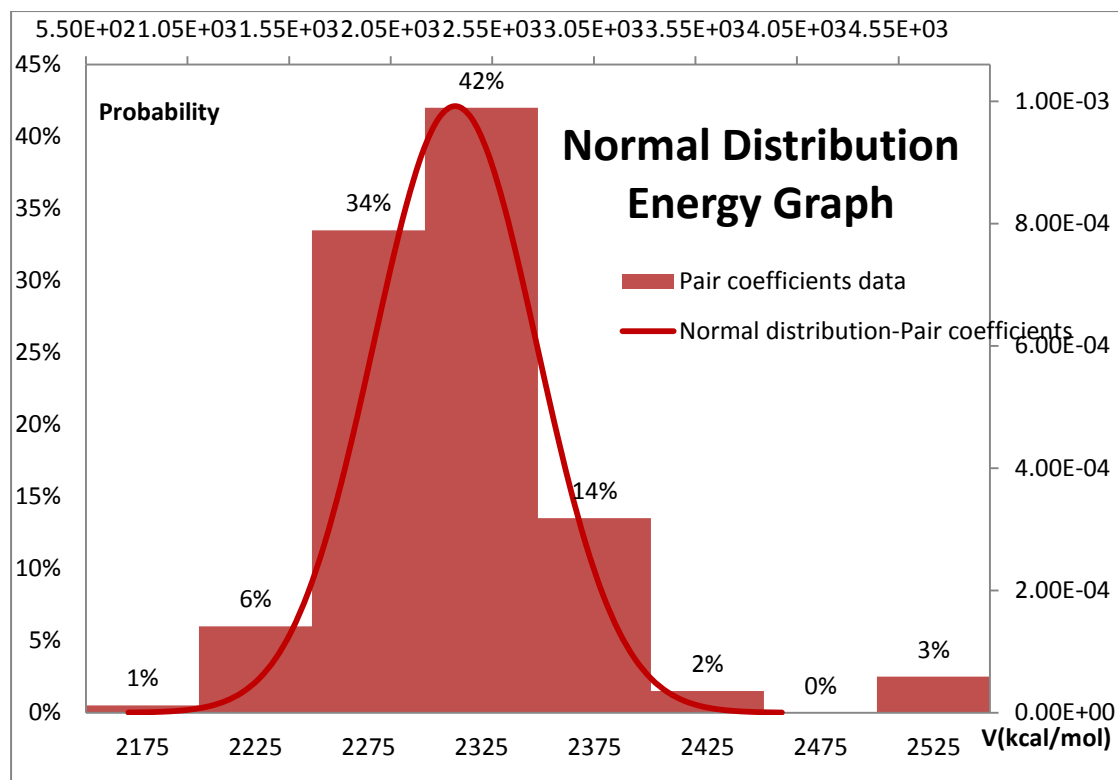


Σχήμα 3.13: Τριδιάστατο ραβδόγραμμα πιθανότητας εμφάνισης μίας απεικόνισης σε συγκεκριμένα εύρη ενεργειών για τις δύο μεθόδους που εφαρμόστηκαν.



Σχήμα 3.14: Κατανομή πυκνότητας πιθανότητας των ενεργειών των απεικονίσεων για τις δύο μεθόδους που εφαρμόστηκαν. Με μπλε χρώμα απεικονίζονται τα δεδομένα και η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας για τα στοιχεία της πρώτης ελαχιστοποίησης.

Μετά την ολοκλήρωση της ελαχιστοποίησης της ενέργειας των απεικονίσεων σε ικανοποιητικό βαθμό μέσω αυτής της διπλής ελαχιστοποίησης που εφαρμόστηκε, συμπεραίνεται ότι αναπτύχθηκε μία αρκετά αποτελεσματική μέθοδος ελαχιστοποίησης της ενέργειας υαλώδων απεικονίσεων αποτελούμενων από 80μερείς αλυσίδες ατακτικού πολυστυρενίου μέσω της εφαρμογής ανοιχτού κώδικα LAMMPS. Η μέθοδος, όπως ήδη ειπώθηκε, δεν αποτελεί πανάκεια καθώς υπάρχουν, μικρά βέβαια, ποσοστά απεικονίσεων που χαρακτηρίζονται από πολύ υψηλή ενέργεια. Η κατανομή πυκνότητας πιθανότητας των ενεργειών, που αναλύθηκε, μοιάζει πολύ με κανονική κατανομή ή κατανομή Gauss. Ενώ αν δεν υπήρχαν τα μικρά ποσοστά υψηλής ενέργειας, τότε η υπόθεση κανονικής κατανομής θα υποστηριζόταν αναμφισβήτητα. Οι απεικονίσεις που έχουν παγιδευτεί σε υψηλή ενεργειακή στάθμη δεν θα ληφθούν υπόψη στον υπολογισμό των ελαστικών σταθερών.



Σχήμα 3.15: Κατανομή πυκνότητας πιθανότητας των ενεργειών των απεικονίσεων για τις δύο μεθόδους που εφαρμόστηκαν. Με κόκκινο χρώμα απεικονίζονται τα δεδομένα και η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας για τα στοιχεία της πρώτης ελαχιστοποίησης.

Κεφάλαιο 4^ο: Παραγωγή υάλων και υπολογισμός
ελαστικών σταθερών

Μετά την ελαχιστοποίηση της ενέργειας στις απεικονίσεις του ατακτικού πολυστυρενίου και έχοντας διασφαλίσει, μέσω της ικανοποιητικής ελαχιστοποίησης της δυναμικής ενέργειας, ότι σημείο εκκίνησης αποτελεί ένα τοπικό ελάχιστο της υπερεπιφάνειας της δυναμικής ενέργειας ως προς τις ατομικές συντεταγμένες για δεδομένες διαστάσεις του κουτιού προσομοίωσης (πυκνότητα). Το ελάχιστο αυτό ορίζει μία κοιλότητα, ή λεκάνη, της υπερεπιφάνειας. Ο όρος υπερεπιφάνεια χρησιμοποιείται λόγω της ύπαρξης 641 μεταβλητών που καθορίζουν την απεικόνιση του συστήματος. Αυτές οι μεταβλητές είναι οι συντεταγμένες των ατόμων της «γονικής» αλυσίδας πολυστυρενίου από την οποία σηματίζεται το περιεχόμενο του κουτιού προσομοίωσης. Εφόσον, λοιπόν η εκκίνηση γίνεται από ένα ελάχιστο είναι δυνατή η παραγωγή υάλου μέσω βαφής τήγματος πολυστυρενίου. Αυτό θα συμβεί με απότομη ψύξη των δοκιμίων κρατώντας παράλληλα σταθερή την πίεση τόσο την ολική όσο και τις επιμέρους πιέσεις στις τρεις διαστάσεις x , y και z . Σκοπός είναι η δημιουργία δοκιμίων ή «κουτιών» υαλώδους ατακτικού πολυστυρενίου με σκοπό τον υπολογισμό των ελαστικών σταθερών με τις μεθόδους που αναλύθηκαν στο Κεφάλαιο 2 και αφορά τις διακυμάνσεις της τάσης απουσία παραμόρφωσης, αφ' ενός, και την απόκριση της τάσης στην εξωτερική επιβολή μονοαξονικών παραμορφώσεων, αφ' ετέρου.

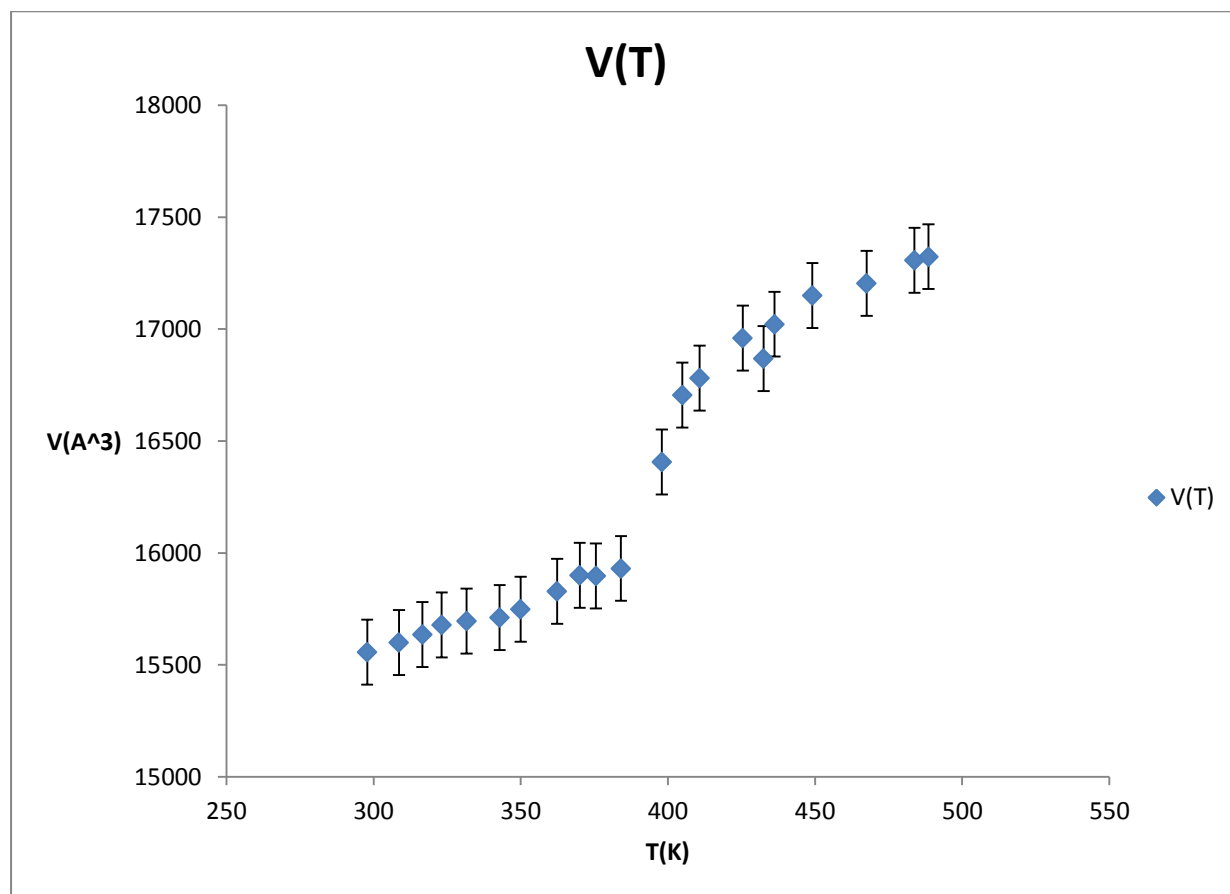
4.1 Βαφή τήγματος

Για την δημιουργία υάλων πολυστυρενίου επιλέγεται η απότομη ψύξη του τήγματος πολυστυρενίου. Αρχικά πρέπει να τονιστεί ξανά ότι αναπτύχθηκαν οι αρχικές απεικονίσεις του πολυμερικού συστήματος που προσομοιώνεται από «γονικές αλυσίδες» 80μερών μονάδων. Η στερεοχημική ακολουθία κάθε αλυσίδας αναπτύχθηκε σαν ακολουθία Bernoulli μέσο (meso) και ρακέμο (racemo) δυάδων⁴¹. Κάθε μονομερές αποτελείται από 8 ενοποιημένα άτομα, καθώς τα υδρογόνα απορροφήθηκαν από τα άτομα άνθρακα με τα οποία συνδέονταν. Η πολυμερική αλυσίδα έχει την εξής χημική σύσταση: $\text{CH}_3\text{--[CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{--CH}_2\text{]}_{79}\text{--CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$, οπότε αποτελείται από 641 άτομα, όπως προαναφέρθηκε. Το δυναμικό που χρησιμοποιήθηκε αναλύθηκε εκτενώς στο Κεφάλαιο 2. Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί ότι δεν χρησιμοποιήθηκαν διορθώσεις «ουράς», οι οποίες είναι «διορθώσεις» Van der Waals μακράς εμβέλειας που γίνονται στην ενέργεια και πίεση και αφορούν το μη δεσμικό δυναμικό. Το δυναμικό που χρησιμοποιείται εδώ έχει αποδειχθεί ότι δίνει καλύτερα αποτελέσματα χωρίς αυτές τις διορθώσεις.¹³ Συγκεκριμένα το δυναμικό που ανέπτυξαν Lyulin et al. για να ακολουθεί την ογκομετρική συμπεριφορά του τήγματος δεν εμπεριέχει αυτές διορθώσεις.

Δημιουργήθηκαν 200 αρχικές απεικονίσεις με τη μέθοδο που αναλύθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, σε κυβικό κουτί με πυκνότητα $0,97 \text{ g/cm}^3$ ⁴¹. Αυτές οι απεικονίσεις υπέστησαν ελαχιστοποίηση της δυναμικής τους ενέργειας, όπως αναλύθηκε στο Κεφάλαιο 3, ύστερα χρησιμοποιήθηκαν ως σημεία εκκίνησης προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής (MD). Οι προσομοιώσεις MD έγιναν στην εφαρμογή ανοιχτού κώδικα LAMMPS.⁴⁰ Οι αρχικές ταχύτητες των ατόμων δόθηκαν από την κατανομή Maxwell, έτσι ώστε η θερμοκρασία να καταλήγει στους 500 K όπου το πολυστυρένιο βρίσκεται σε φάση τήγματος. Κατόπιν πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις στο ισόθερμο-ισοβαρές στατιστικό σύνολο NpT καθώς και στο κανονικό στατιστικό σύνολο NVT . Για τις προσομοιώσεις χρησιμοποιήθηκε ο αλγόριθμος velocity Verlet, που παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 2, με χρονικό βήμα 1 fs. Αρχικά το τήγμα αφήνεται να ισορροπήσει σε θερμοκρασία 500 K για 40 ns και έπειτα ακολουθεί ταχεία ψύξη του σε θερμοκρασία 300 K εντός επίσης 40 ns. Και οι δύο προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν στο ισόθερμο-ισοβαρές στατιστικό σύνολο NpT . Η ψύξη πραγματοποιήθηκε με ρυθμό 5 K/ns, δηλαδή πολύ υψηλότερος από κάθε πειραματική διαδικασία, καθώς για να ακολουθηθεί ένας πειραματικός ρυθμός ψύξης θα χρειαζόταν υπέρογκος υπολογιστικός χρόνος για τα διαθέσιμα μέσα. Για τις προσομοιώσεις που αναφέρθηκαν υπήρχαν σταθερές συνθήκες πίεσης και στις τρεις διαστάσεις $p_x=p_y=p_z=1 \text{ atm}$.

Στις προσομοιώσεις αυτές και όσες θα ακολουθήσουν χρησιμοποιήθηκε θερμοστάτης Nosé-Hoover, ^{42,43} σε μία παραλλαγή που έχει αναπτυχθεί από τους Shinoda και συνεργάτες. ⁴⁴ Ο ίδιος αλγόριθμος χρησιμοποιήθηκε και σαν βαροστάτης για τις επιβαλλόμενες πιέσεις.

Μέσα από την προσομοίωση ψύξης των διαμορφώσεων προκύπτει το διάγραμμα $V(T)$, δηλαδή η γραφική παρουσίαση του όγκου των διαμορφώσεων έναντι της θερμοκρασίας καθώς αυτή μειώνεται δραστικά. Το γράφημα αυτό φαίνεται στο Σχήμα 4.1 που ακολουθεί:



Σχήμα 4.1: Γραφική αναπαράσταση του όγκου του συστήματος πολυστυρενίου 641 ατόμων έναντι της θερμοκρασίας $V(T)$ κατά τη διάρκεια της ταχείας ψύξης με σκοπό την παραγωγή υάλου. Το γράφημα αναφέρεται και στις 200 απεικονίσεις που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.

Στο διάγραμμα που προηγήθηκε είναι αντίστοιχο με το Σχήμα 2.1 που παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 2. Όπως αναλύθηκε η αλλαγή της κλίσης του διαγράμματος δείχνει την εκκίνηση της υαλοποίησης και τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Ο ρυθμός ψύξης των 5 K/s είναι σαφώς μεγαλύτερος από του επιβαλλόμενους πειραματικά ρυθμούς ψύξης και σαν αποτέλεσμα είναι αναμενόμενο να εμφανιστεί μεγαλύτερη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g . Επίσης, έχει δειχθεί ότι η διάχυση στα πεπερασμένα συστήματα με περιοδικές οριακές συνθήκες όπου προσομοιώνονται πολυμερικές αλυσίδες, είναι πιο αργή (υψηλότερη T_g) καθώς το κουτί προσομοίωσης και ο αριθμός των αλυσίδων συρρικνώνονται. Αντίθετα, η γραμμομοριακή μάζα του πολυστυρενίου είναι αρκετά μικρή σε σχέση με αυτές που

μελετώνται πειραματικά, καταλήγοντας σε μειωμένη T_g . Με αυτόν τον τρόπο, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης εμφανίζεται ελαφρώς μεγαλύτερη $T_g=390$ K, σε σχέση με τις πειραματικές τιμές $T_g=373$ K^{45,46}, καθώς και από προηγούμενη υπολογιστική μελέτη, που χρησιμοποιούσε ρυθμό ψύξης 0.5 K/ns, $T_g=380$ K²⁶. Σημειώνεται ότι η προσομοιούμενη υαλώδης μετάπτωση είναι αρκετά ευρεία, τυπικό χαρακτηριστικό των προσομοιώσεων⁴⁷. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ό,τι η καμπύλη συμπεριφορά που παρατηρείται στην περιοχή του τήγματος και συγκεκριμένα στο εύρος 450-500 K, οφείλεται στον υψηλότερο ρυθμό ψύξης που χρησιμοποιήθηκε. Δηλαδή, η απεικόνιση ψύχεται με τέτοια ταχύτητα που είναι αδύνατο να μεταβληθεί ο όγκος ανάλογα, με αποτέλεσμα η μεταβολή του όγκου να υστερεί χρονικά αυτής της θερμοκρασίας. Το φαινόμενο αυτό αποτυπώθηκε στο Σχήμα 4.1, στην καμπύλη $V(T)$ με την καμπυλότητα που παρατηρείται στην περιοχή του τήγματος.

Οι Jürgen και Schawe⁵² έδειξαν με πειραματικές μετρήσεις σε ρυθμούς ψύξης που καλύπτουν περισσότερες από έξι τάξεις μεγέθους ότι η εξάρτηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης με το ρυθμό ψύξης για το υαλώδες ατακτικό πολυστυρένιο μεταβάλλεται με την εξίσωση (4.1) που ακολουθεί:

$$\log(\dot{T}) = A_\beta - \frac{B}{T_g - T_v} \quad (4.1)$$

Όπου A_β , B και T_v αποτελούν σταθερές της εξίσωσης που είναι γνωστή ως Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse (VFTH). Οι τιμές των σταθερών είναι $A_\beta=13.5$, $B=570$ K και $T_v=333$ K. Με αυτές τις τιμές μπορούμε να πάρουμε μία εκτίμηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης για τον ρυθμό ψύξης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία. Αυτή η τιμή είναι:

$$T_g = 482.9594 \text{ K}$$

Δηλαδή περίπου 90 K παραπάνω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης που υπολογίστηκε μέσω προσομοιώσεων MD για τον ίδιο ρυθμό ψύξης. Η αυξημένη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι δικαιολογημένη λόγω όσων προαναφέρθηκαν. Το γεγονός ότι ένας ρυθμός ψύξης της τάξης μεγέθους που χρησιμοποιήθηκε δεν είναι δυνατόν να επιτευχθεί σε πειραματικές συνθήκες, καθώς και ότι το εύρος ισχύος της εξίσωσης δεν εμπεριέχει τον ρυθμό ψύξης των 5 K/ns, δικαιολογούν την μεγάλη απόκλιση στην υπολογιζόμενη από την εξίσωση (4.1) θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης.

4.2 Εξισορρόπηση και μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων με σχέσεις τάσεων παραμορφώσεων

Μετά τη μελέτη του Σχήματος 4.1 και την επιβεβαίωση της ογκομετρικής συμπεριφοράς των δοκιμίων σύμφωνα με τα θεωρητικά διαγράμματα, καθώς και την επιβεβαίωση της υαλώδους μετάπτωσης, η μελέτη μπορεί να προχωρήσει στη διερεύνηση των μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού.

Αρχικά, τα δοκίμια αφέθηκαν να εξισορροπήσουν σε θερμοκρασία 300 K και πίεση $p=p_x=p_y=p_z=1$ atm για 40 ns στο ισόθερμο-ισοβαρές στατιστικό σύνολο NpT . Μετά το πέρας αυτού τροποποιήθηκε το κουτί της προσομοίωσης, ώστε να προσαρμοστεί στα δεδομένα της καινούριας θερμοκρασίας. Το κουτί της προσομοίωσης τροποποιήθηκε επιβάλλοντας έναν τρέχοντα μέσο όρο σε κάθε διάσταση και ορίζοντας την τελική τιμή της κάθε διάστασης σαν μήκος, πλάτος και ύψος του δοκιμίου.

Έπειτα, θέλοντας να επιβεβαιωθεί το γεγονός ότι οι τάσεις που θα επιβληθούν βρίσκονται στην ελαστική περιοχή έγινε πείραμα σε μία τυχαία απεικόνιση από τις 200 και συγκεκριμένα αυτή με τον αριθμό 101. Στο πείραμα αυτό έγινε επιβολή σταδιακών τάσεων στον άξονα x με τιμές: +5 MPa, +10 MPa, +15 MPa, +20 MPa, +25 MPa και +30MPa και ξεκινώντας ξανά από την ίδια απεικόνιση, που προέκυψε μετά από εξισορρόπηση στους 300 K, επιβάλλονται τάσεις ίσες με: -5 MPa, -10 MPa, -15 MPa, -20 MPa, -25 MPa και -30MPa. Κάθε τάση επιβάλλεται για 40 ns και μετριοούνται οι παραμορφώσεις στην κάθε διεύθυνση. Στις διευθύνσεις y και z η πίεση ή τάση παραμένει σταθερή και ίση με 1 atm.

Οι παραμορφώσεις υπολογίζονται με τους εξής τύπους:

$$\varepsilon_{xx} = \ln\left(\frac{l_x}{l_{x,0}}\right) \quad (4.2)$$

$$\varepsilon_{yy} = \ln\left(\frac{l_y}{l_{y,0}}\right) = \varepsilon_{zz} = \ln\left(\frac{l_z}{l_{z,0}}\right) \quad (4.3)$$

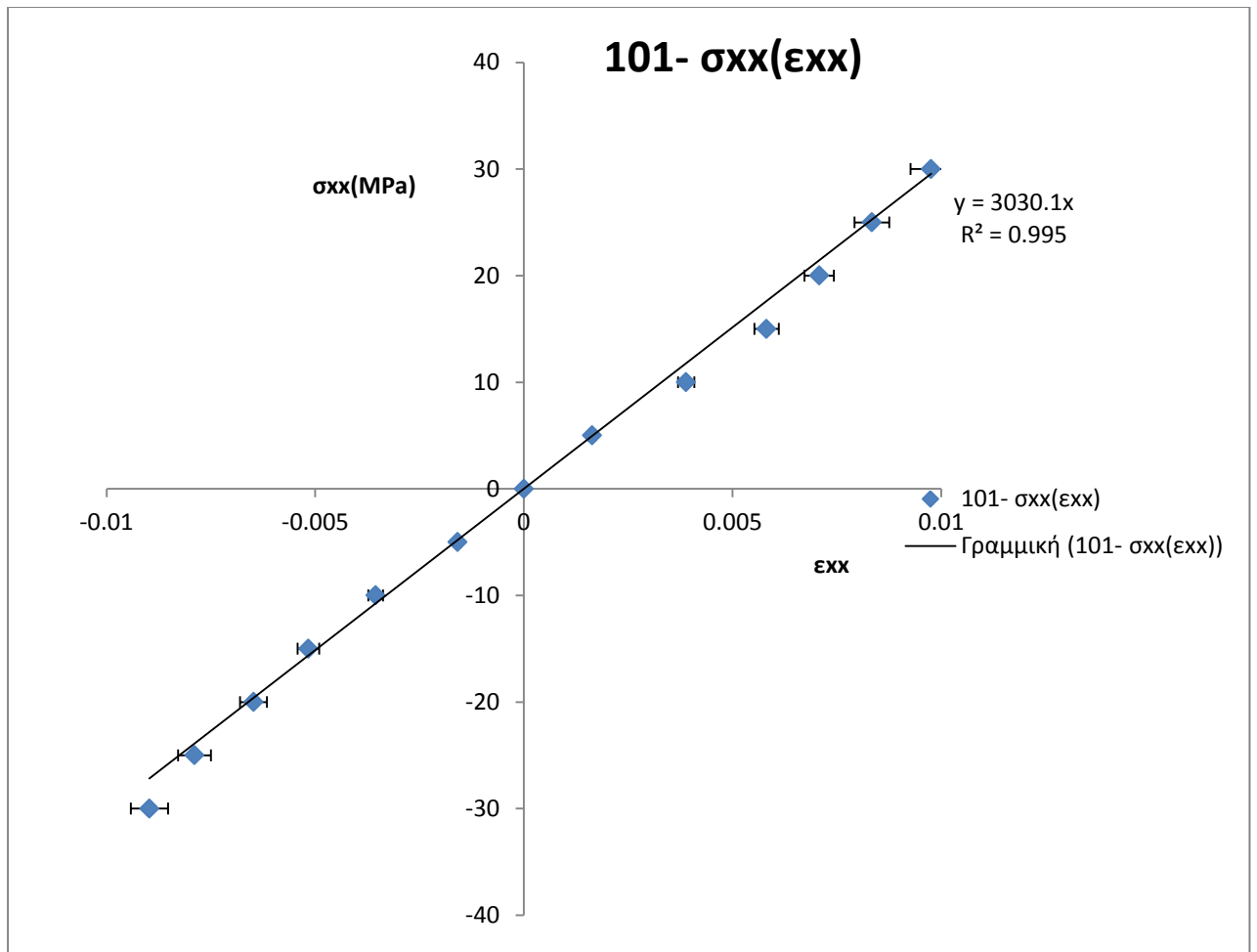
και

$$\nu = -\frac{\varepsilon_{yy}}{\varepsilon_{xx}} = -\frac{\varepsilon_{zz}}{\varepsilon_{xx}} \quad (4.4)$$

Όπου l_x , l_y και l_z είναι τα τελικά μήκη στην εκάστοτε διάσταση x, y,z και $l_{x,0}$, $l_{y,0}$ και $l_{z,0}$ είναι τα μήκη των πλευρών πριν την επιβολή τάσης και κατ' επέκταση την παραμόρφωση τους. Σημειώνεται ότι για την περιοχή μικρών παραμορφώσεων, που μελετάται στην εργασία αυτή, η εξισώσεις (4.2) και (4.3) παράγουν αποτελέσματα που συμφωνούν σχεδόν απόλυτα με το συμβατικό ορισμό της παραμόρφωσης:

$$\varepsilon_{xx} = \frac{l_x - l_{x,0}}{l_{x,0}} \quad (4.5)$$

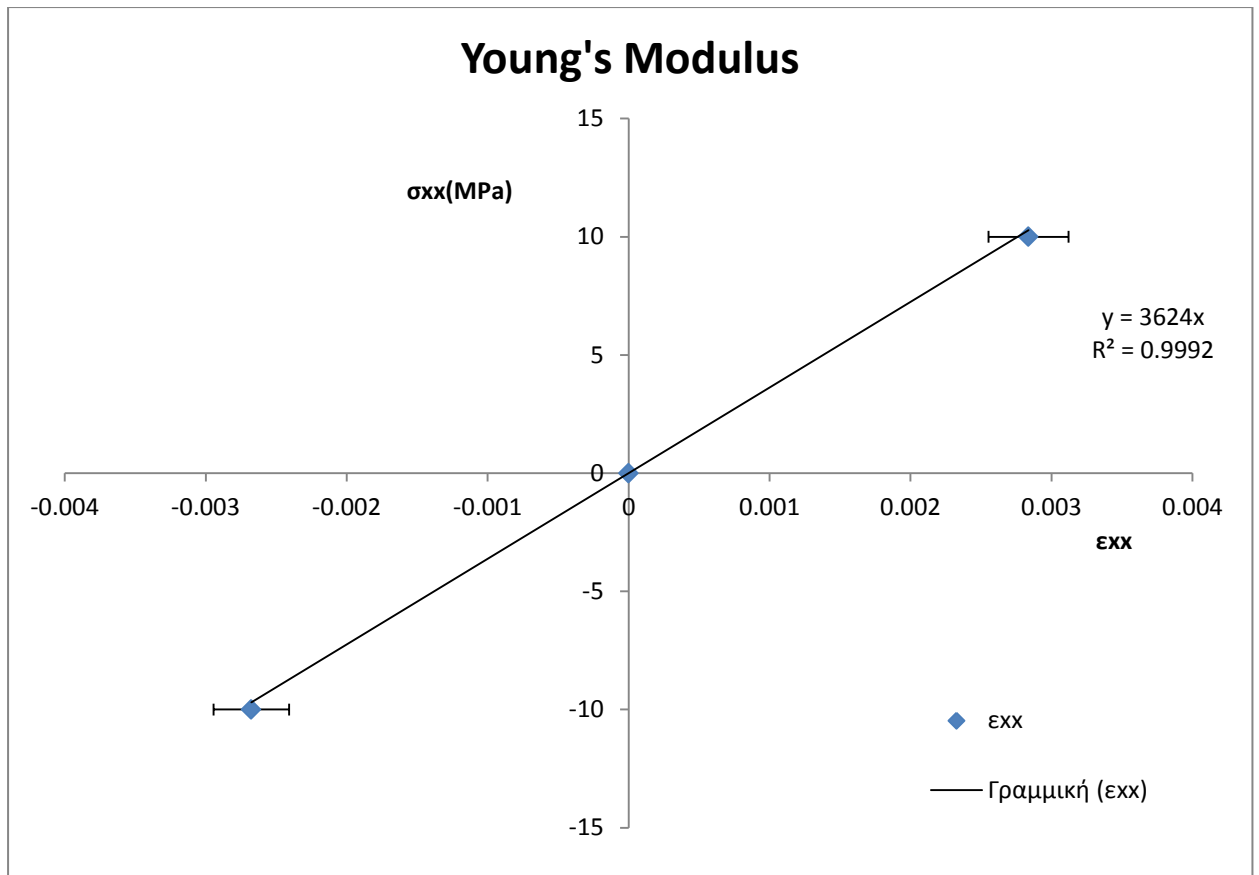
Τα αποτελέσματα των παραμορφώσεων της απεικόνισης 101 υπολογίστηκαν μέσω της εξίσωσης (4.2) και παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.2 που ακολουθεί:



Σχήμα 4.2: Γραφική αναπαράσταση των τάσεων που επιβάλλονται σε MPa με τις παραμορφώσεις που προκαλούνται για τη απεικόνιση 101.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα, η απεικόνιση για τις τιμές τάσης που επιβάλλονται βρίσκεται στην γραμμική περιοχή, δηλαδή στην ελαστική περιοχή για το εύρος τάσεων που δοκιμάστηκε. Οι μικρές αποκλίσεις που παρατηρούνται μπορούν να θεωρηθούν απόρροια του μικρού μεγέθους του δοκιμίου (περίπου 25 Å η κάθε πλευρά του παραλληλεπίπεδου) και δεν θεωρούνται ικανές να αμφισβητήσουν τη γραμμικότητα.

Με βάση τα αποτελέσματα από το διάγραμμα επιβεβαιώνεται η παρουσία των απεικονίσεων στη γραμμική περιοχή και πλέον σε κάθε απεικόνιση θα ασκείται τάση ± 100 MPa, με σκοπό τον υπολογισμό των ελαστικών σταθερών E (Young's Modulus) ή μέτρου του Young και ν (Poisson ratio) ή λόγου Poisson. Ακολουθεί το Σχήμα 4.3 που παρουσιάζει τα αποτελέσματα που προέκυψαν για τις τιμές των τάσεων που αναφέρθηκαν. Τα αποτελέσματα του διαγράμματος αυτού αποτελούν μέσους όρους για το σύνολο των 200 απεικονίσεων και λήφθηκαν μέσω της εξίσωσης (4.2).



Σχήμα 4.3: Παρουσίαση γραφήματος τάσεων-παραμορφώσεων για το σύνολο των απεικονίσεων. Ισχύει $E = \sigma_{xx} / \epsilon_{xx}$ για το λόγο αυτό η κλίση στο διάγραμμα ονομάζεται και *Young's Modulus*.

Από το Σχήμα 4.3 παρατηρείται ότι η κλίση της ευθείας που ορίζουν τα σημεία είναι 3624, άρα:

$$E = 3624 \text{ MPa} \text{ ή } 3.624 \pm 0,421 \text{ GPa}$$

σε θερμοκρασία πάντα 300K. Η τιμή που προέκυψε είναι σε συμφωνία με την αντίστοιχη υπολογιστική μελέτη²⁶, όπου παρατηρείται η τιμή του $E = 3.55 \text{ GPa}$ για 300 K πάλι. Ενώ και πειραματικές μελέτες⁴⁵ έχουν δείξει ότι $E_{\text{exp}} = 3.2\text{-}3.4 \text{ GPa}$, ενώ υψηλότερες τιμές αναφέρονται από άλλες πηγές⁴⁸ όπου $E_{\text{exp}} = 3.5\text{-}3.7 \text{ GPa}$. Οι πειραματικές τιμές αναφέρονται σε θερμοκρασία δωματίου άρα $T \approx 300 \text{ K}$. Οι ενδεχόμενες διακυμάνσεις στη θερμοκρασία των πειραματικών τιμών καθώς και ο υψηλότερος ρυθμός ψύξης που χρησιμοποιήθηκε για την εκπόνηση της παρούσας μελέτης δικαιολογούν απόλυτα την όποια διαφορά των τιμών που αφορούν το μέτρο του Young. Τα αποτελέσματα κρίνονται επιτυχή και σε πολύ καλή συμφωνία με όσες μελέτες προαναφέρθηκαν.

Χρησιμοποιούμε τώρα την εξίσωση (4.4) για τον λόγο Poisson και την εξίσωση (4.2) για τα ϵ_{yy} και ϵ_{zz} . Αρχικά επιβεβαιώθηκε η ισότητα $\epsilon_{yy} = \ln\left(\frac{l_y}{l_{y,0}}\right) = \epsilon_{zz} = \ln\left(\frac{l_z}{l_{z,0}}\right)$ μέσω των αποτελεσμάτων σε 10 διαφορετικές και αυθαίρετα ορισμένες απεικονίσεις που επιλέχθηκαν τυχαία και επιβεβαίωσαν την ισότητα απόλυτα. Στη συνέχεια υπολογίστηκε ο λόγος Poisson μέσω της εξίσωσης (4.4) με χρήση της παραμόρφωσης στον άξονα y , ϵ_{yy} . Ο λόγος Poisson που προέκυψε ισούται με:

$$\nu = 0,42 \pm 0,048$$

Η τιμή αυτή παρουσιάζει αρκετά μεγάλη απόκλιση τόσο από την μελέτη των Lempesis και συνεργατών²⁶, όπου υπολογίζεται ίσος με $\nu = 0,35$, όσο και από πειραματικές μελέτες όπου υπολογίζεται ίσος με $\nu = 0,33$.^{45,48}

Με τις τιμές που υπολογίστηκαν από την μελέτη που πραγματοποιήθηκε μέσω των τύπων που ακολουθούν θα υπολογιστεί το σύνολο των ελαστικών σταθερών:

$$G = \mu = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (4.6)$$

$$B = \frac{E}{3(1 - 2\nu)} \quad (4.7)$$

$$\lambda = \frac{E\nu}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)} \quad (4.8)$$

Έτσι προκύπτουν οι τιμές:

$$G = \mu = 1.27 \pm 0,152 \text{ GPa}$$

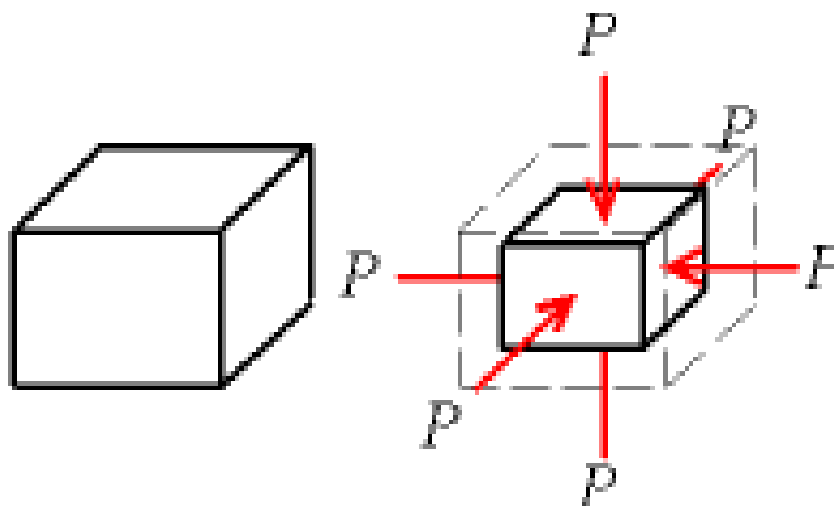
$$B = 8.18 \pm 0,793 \text{ GPa}$$

Και

$$\lambda = 7,34 \pm 0,756 \text{ GPa}$$

Η απόκλιση στην τιμή του λόγου Poisson επηρεάζει όλες τις τιμές των υπόλοιπων ελαστικών σταθερών.

Για την επιβεβαίωση των αρχικών υπολογισμών έγινε μελέτη σε μία τυχαία απεικόνιση, ώστε να επιβεβαιωθεί το μέτρο όγκου με ένα δεύτερο υπολογισμό. Με αυτό το σκοπό, η απεικόνιση υποβλήθηκε σε τάση 100 atm σε όλη την επιφάνεια του δοκιμίου, δηλαδή και στις 3 διαστάσεις, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.4 που ακολουθεί:



Σχήμα 4.4: Επιβολή ίσης πίεσης-τάσης στα τοιχώματα δοκιμίου.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.4 το δοκίμιο αντιδρά στην πίεση αυτή με συμπίεση του όγκου του, ενώ αν οι πιέσεις έχουν αντίθετο πρόσημο επιδεικνύει διόγκωση. Οι προσομοιώσεις έγιναν ξανά στο ισόθερμο-ισοβαρές στατιστικό σύνολο NpT , σε θερμοκρασία 300 K και πίεση 100 atm και στις 3 διαστάσεις, δηλαδή $p=p_x=p_y=p_z=100$ atm, για 40 ns. Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να υπολογιστεί το μέτρο όγκου ως:

$$B = -P \frac{V_{initial}}{dV} \quad (4.9)$$

Οπότε προκύπτει η τιμή:

$$B=2.8 \text{ GPa}$$

Τιμή που αποκλίνει από την υπολογισμένη, ωστόσο η απόκλιση δικαιολογείται από την τιμή του λόγου Poisson, που διαφέρει από τις πειραματικές. Η τιμή του λόγου Poisson που υπολογίζεται μέσω της χρήσης των E και B είναι:

$$\nu = \frac{3B - E}{6B} = 0,284 \quad (4.10)$$

Η τιμή αυτή είναι σαφώς μικρότερη της προηγούμενης και πλησιάζει αρκετά τις πειραματικές τιμές ($\nu=0.3$), ωστόσο το μέτρο όγκου υπολογίστηκε από μία μόνο απεικόνιση και δεν μπορεί

να ληφθεί υπόψη η τιμή του έναντι του λόγου Poisson, ο οποίος αποτελεί μέσο όρο από τις 200 απεικονίσεις.

4.3 Υπολογισμός ελαστικών σταθερών με διακυμάνσεις τάσεων

Με σκοπό τον υπολογισμό των ελαστικών σταθερών με έναν εναλλακτικό τρόπο, επιλέχθηκε η μέθοδος που αναπτύχθηκε από τους Vogiatzis και Theodorou.^{49,50} Η μέθοδος έχει ήδη αναλυθεί στο υποκεφάλαιο 2.5.3. Για την εφαρμογή της ακολουθήθηκε ελαφρώς διαφορετική διαδρομή από τη μέθοδο παραμορφώσεων που αναλύθηκε στο προηγούμενο υποκεφάλαιο.

Όπως και στην προηγούμενη μέθοδο, στις απεικονίσεις δόθηκαν ταχύτητες που συμβάλλουν στην ύπαρξη θερμοκρασίας 500 K. Έπειτα, αφέθηκαν να εξισορροπήσουν σε θερμοκρασία 500 K για 40 ns με θερμοστάτη και βαροστάτη Nosé-Hoover^{42, 43} για ανεξάρτητη σταθεροποίηση της πίεσης στις τρεις διαστάσεις x,y,z. Έπειτα ψύχθηκαν από τους 500 στους 300 K μέσα σε 40 ns, ακριβώς όπως και στην άλλη μέθοδο. Η διαδικασία παραγωγής επιλέχθηκε να είναι κοινή, ώστε να είναι εφικτή η σύγκριση ανάμεσα στις μεθόδους. Αν χρησιμοποιούνταν διαφορετικές μέθοδοι παραγωγής υάλου, ακόμα και για τις ίδιες αρχικές απεικονίσεις, τότε θα σχηματίζονταν υάλιοι με διαφορετικές ιδιότητες και άρα μία σύγκριση μεθόδων θα μπορούσε να γίνει μόνο τυπικά, αφού θα θεωρούνταν αμφίβολη. Ο λόγος έγκειται στην άμορφη μορφή των υαλώδων υλικών και την απουσία τάξεως μακράς εμβέλειας. Το γεγονός αυτό δίνει στις απεικονίσεις άπειρες διαφορετικές διατάξεις και απόρροιά τους αποτελούν οι διαφορετικές ιδιότητες ανάμεσα σε ίδια υλικά από χημικής δομής, που όμως δημιουργήθηκαν με πολλαπλούς τρόπους.

Μετά την απότομη ψύξη στους 300 K και την παραγωγή υάλου, οι απεικονίσεις ψύχονται να εξισορροπήσουν σε θερμοκρασία 300 K και πίεση μίας ατμόσφαιρας σε κάθε διάσταση x,y,z. Οι προσομοιώσεις που έχουν αναφερθεί έγιναν στο ισόθερμο-ισοβαρές στατιστικό σύνολο NpT . Μετά την εξισορρόπηση αυτή το κουτί της προσομοίωσης έχει ξεφύγει από την αρχική κυβική συμμετρία. Για το λόγο αυτό υπολογίζεται ο όγκος στον οποίο καταλήγει η κάθε απεικόνιση και επαναπροσδιορίζεται το κουτί ώστε να τηρεί κυβική συμμετρία έχοντας παράλληλα τον κατάλληλο όγκο. Ύστερα αφήνεται να εξισορροπήσει στους 300 K στο κανονικό στατιστικό σύνολο NVT , ώστε να εξαχθούν οι ισοθερμοκρασιακές ελαστικές σταθερές του υαλώδους ατακτικού πολυστυρενίου. Για το σκοπό αυτό καταγράφονται οι θέσεις των ατόμων κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης, ώστε να υπολογισθούν μετά το πέρας αυτής οι τανυστές τάσεων και ακαμψιάς. Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται οι σταθερές C_{11} , C_{12} και C_{44} για τη θερμοκρασία των 300 K.

Πίνακας 4.1: Ελαστικές σταθερές υαλώδους ατακτικού πολυστυρενίου σε θερμοκρασία 300 K. Στον Πίνακα αυτό φαίνονται οι όροι Born, διακυμάνσεων και ο κινητικός.

	Born contribution	Stress fluctuation contribution	kinetic contribution	Total
C_{11} (GPa)	227.34512	-218.52123	0.773871	9.59887
C_{12} (GPa)	61.47131	-59.07123	0	2.37635
C_{44} (GPa)	76.83710	-74.79999	0.386935	2.02414

Σύμφωνα με τον πίνακα που παρουσιάζει τις ελαστικές σταθερές ενός υαλώδους υλικού που παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 2 και φαίνεται παρακάτω:

$$C = \begin{bmatrix} 2\mu + \lambda & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & 2\mu + \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & 2\mu + \lambda & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{bmatrix} \quad (2.45)$$

Τότε έχουμε:

$$C_{11} = 2\mu + \lambda \quad (4.9)$$

$$C_{12} = \lambda \quad (4.10)$$

και

$$C_{44} = \mu \quad (4.11)$$

Αρα βάσει των στοιχείων του Πίνακα 4.1 προκύπτει:

$$C_{11} = 2\mu + \lambda = 9,59887 \pm 0,883421 \text{ GPa}$$

$$C_{12} = \lambda = 2,37635 \pm 0,218956 \text{ GPa}$$

και

$$C_{44} = \mu = 2,02414 \pm 0,192894 \text{ GPa}$$

Ωστόσο λόγω του ότι η ισότητα της εξίσωσης (4.9) δεν επαληθεύεται μέσω των τιμών που υπολογίστηκαν, θα ληφθεί υπόψη ο μέσος όρος όλων των σταθερών που αναφέρονται στο μ και λ . Δηλαδή θα ισχύει:

$$\lambda = \frac{C_{12} + C_{13} + C_{21} + C_{23} + C_{31} + C_{32}}{6} \quad (2.46)$$

$$\mu = \frac{C_{44} + C_{55} + C_{66}}{3} \quad (2.47)$$

$$2\mu + \lambda = C_{11} + C_{22} + C_{33} \quad (2.48)$$

Όπου $C_{13} = 1.42314 \pm 0.129875$ GPa, $C_{21} = 2.35 \pm 0.198753$ GPa, $C_{23} = 3.4 \pm 0.365212$ GPa, $C_{31} = 1.3 \pm 0.152341$ GPa, $C_{32} = 3.04 \pm 0.286541$ GPa, $C_{55} = 2.01 \pm 0.185423$ GPa, $C_{66} = 1.51235 \pm 0.147532$ GPa, $C_{22} = 2.42731 \pm 0.204521$ GPa και $C_{33} = 6.37811 \pm 0.521463$ GPa και άρα προκύπτουν οι τιμές:

$$\lambda = 2,31106 \pm 0.215476 \text{ GPa}$$

$$\mu = 1.84805 \pm 0.135246 \text{ GPa}$$

$$2\mu + \lambda = 6.13472 \pm 0.456321 \text{ GPa}$$

Η ισότητα της εξίσωσης (4.9) προσεγγίζεται με καλή ακρίβεια. Οπότε μέσω των δύο τιμών για τις παραμέτρους Lamé και σύμφωνα με τους τύπους (2.49), (2.50), (2.51) και (2.52), που αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 2 και φαίνονται και παρακάτω:

$$E = \mu \frac{3\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu} \quad (2.49)$$

$$B = \frac{1}{\kappa_T} = \lambda + \frac{2}{3}\mu \quad (2.50)$$

$$G = \mu \quad (2.51)$$

$$\nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} \quad (2.52)$$

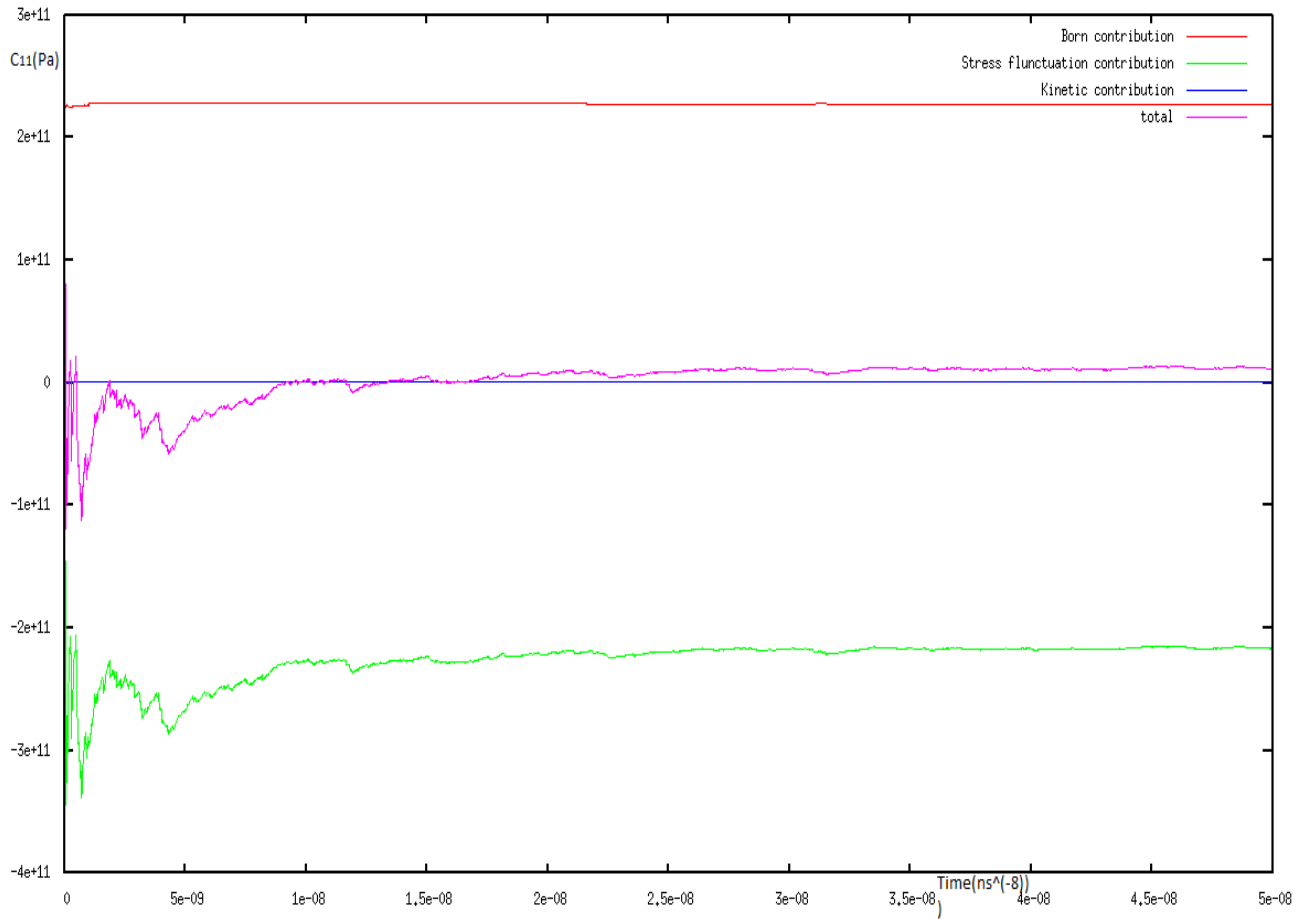
Οπότε προκύπτουν οι τιμές του συνόλου των ελαστικών σταθερών:

$$E = \mu \frac{3\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu} = 4.72298 \pm 0,421365 \text{ GPa}$$

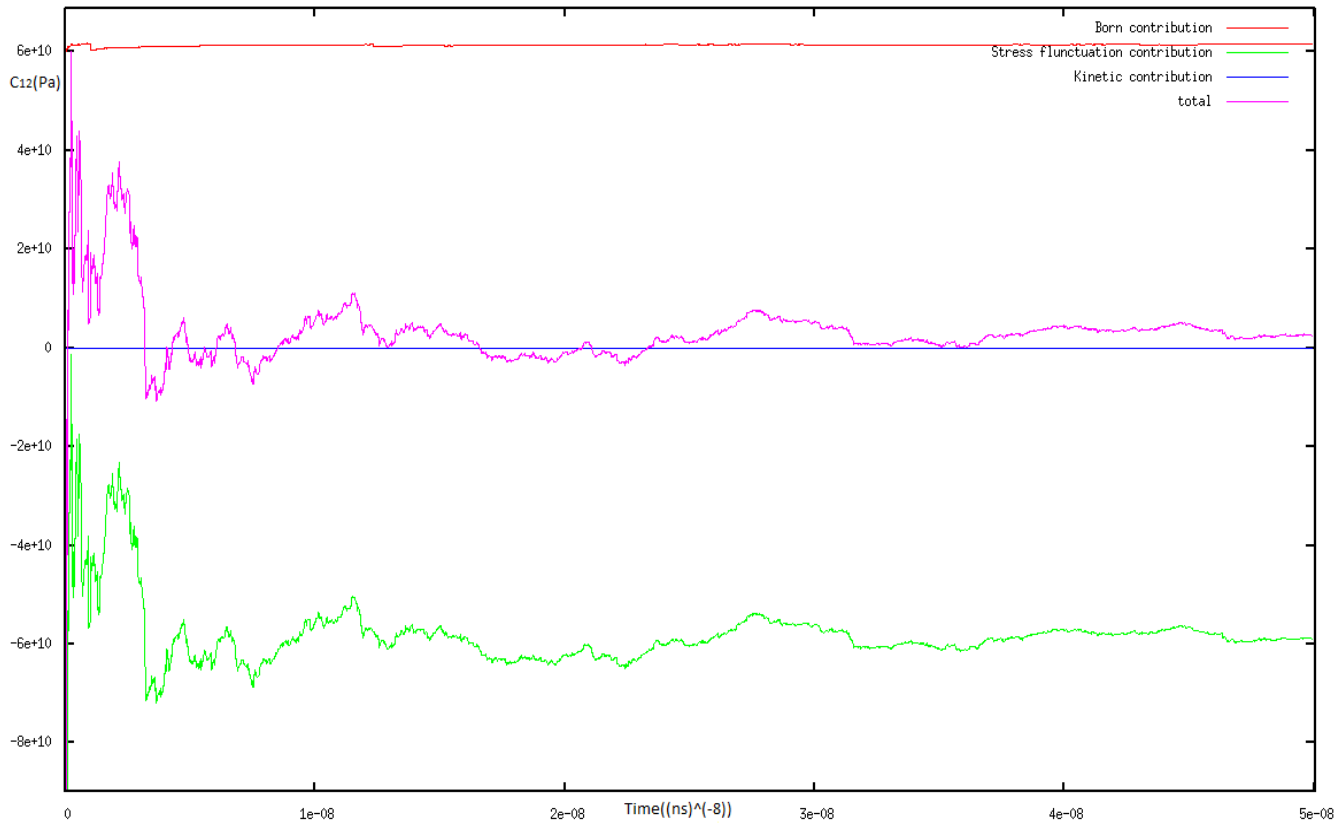
$$B = \frac{1}{\kappa_T} = \lambda + \frac{2}{3}\mu = 3.54309 \pm 0,305698 \text{ GPa}$$

$$G = \mu = 1.84805 \pm 0.135246 \text{ GPa}$$

$$\nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} = 0.27783 \pm 0,026342 \text{ GPa}$$

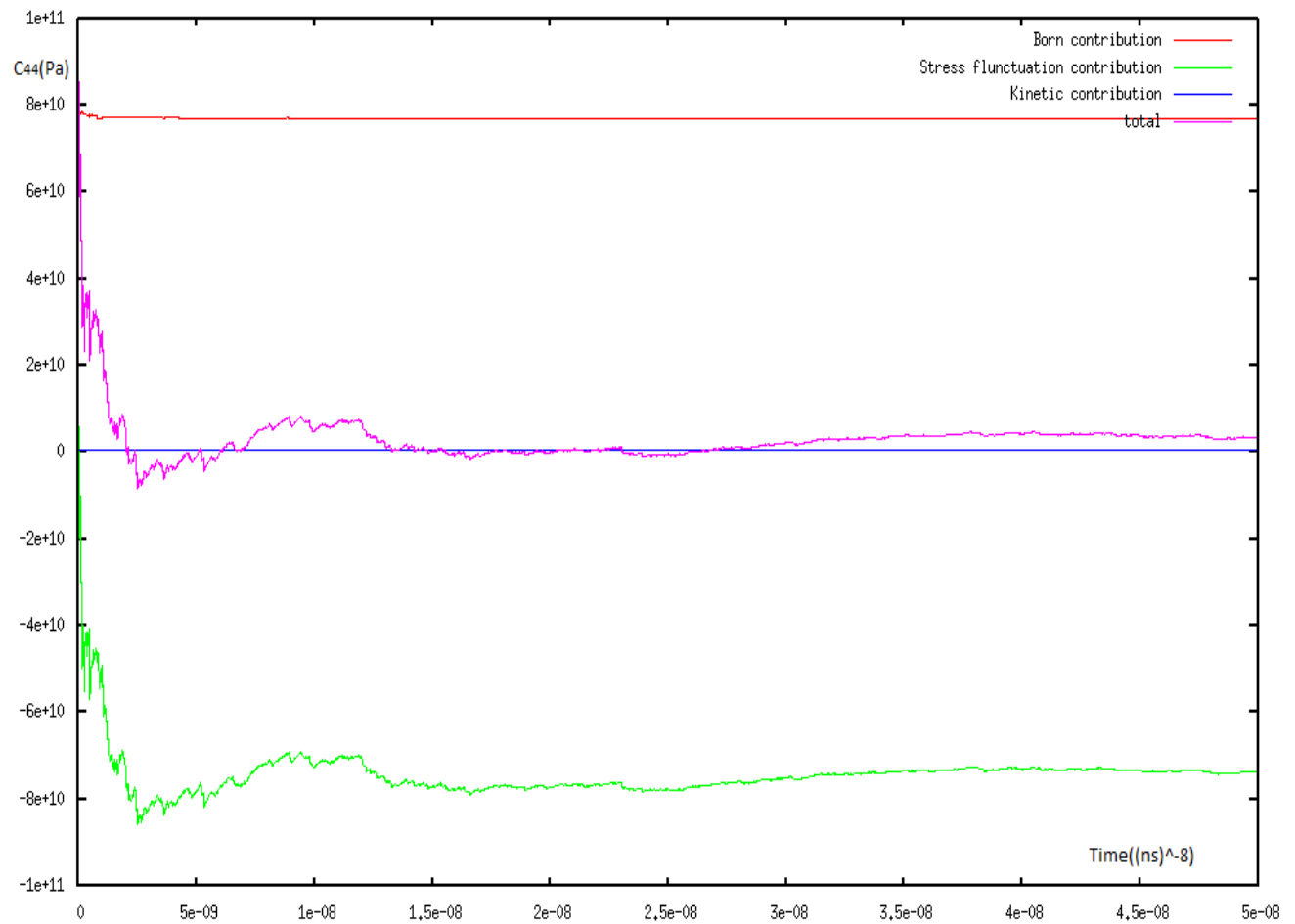


Σχήμα 4.5: Σταθερά C_{11} υπολογισμένη σαν άθροισμα του όρου Born, του όρου διακυμάνσεων των τάσεων και του κινητικού όρου. Όλοι οι όροι φαίνονται σαν συνάρτηση του χρόνου στο γράφημα. Η συνολική σταθερά φαίνεται με μωβ χρώμα.



Σχήμα 4.6: Σταθερά C_{12} υπολογισμένη σαν άθροισμα του όρου Born, του όρου διακυμάνσεων των τάσεων και του κινητικού όρου. Όλοι οι όροι φαίνονται σαν συνάρτηση του χρόνου στο γράφημα. Η συνολική σταθερά φαίνεται με μωβ χρώμα.

Στα Σχήματα 4.5, 4.6 και 4.7 φαίνονται χρονικές στιγμές, όπου οι απεικονίσεις παίρνουν αρνητικές τιμές ελαστικών σταθερών. Οι αρνητικές τιμές σε ελαστικές σταθερές δεν έχουν φυσική ερμηνεία, δηλαδή είναι αδύνατο ένα στερεό να εμφανίζει αρνητικές ελαστικές σταθερές. Το φαινόμενο αυτό ερμηνεύεται από το γεγονός ότι η απεικόνιση, καθώς αφήνεται να ηρεμήσει στο κανονικό στατιστικό σύνολο NVT , βρίσκεται σε θέσεις όπου δεν βρίσκεται σε μηχανική ισορροπία. Η μηχανική ισορροπία εξασφαλίζει την ύπαρξη του στερεού. Ένα υλικό, που έρχεται σε θέση μη μηχανικής ισορροπίας μέσα στην υπερεπιφάνεια της δυναμικής ενέργειας, δεν μπορεί να υπάρξει σαν δομή με αποτέλεσμα να διαλύεται. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η διάλυση ενός δοχείου, στο οποίο δεν ασκείται κάποια δύναμη, δηλαδή δεν υπάρχει εξωτερικός παράγοντας επιρροής.



Σχήμα 4.7: Σταθερά C_{44} υπολογισμένη σαν άθροισμα του όρου Born, του όρου διακυμάνσεων των τάσεων και του κινητικού όρου. Όλοι οι όροι φαίνονται σαν συνάρτηση του χρόνου στο γράφημα. Η συνολική σταθερά φαίνεται με μωβ χρώμα.

Κεφάλαιο 5^ο: Σύγκριση αποτελεσμάτων και Συμπεράσματα

Η σύγκριση των αποτελεσμάτων από τις δύο μεθόδους και με το πείραμα για το 80μερές του πολυστυρενίου είναι ικανή να αξιολογήσει τόσο την παραγωγή των δοκιμίων, όσο και την αποτελεσματικότητα των μεθόδων. Στο τέλος, θα γίνει επίσης μια σύντομη σύγκριση με τα αποτελέσματα μια τρίτης μεθόδου για τον υπολογισμό των ελαστικών σταθερών, της οριζοντίως αρμονικής προσέγγισης των Lempesis et al. ²⁶

Παρατηρείται μεγάλη απόκλιση των ελαστικών σταθερών ανάμεσα στη μέθοδο των τάσεων-παραμορφώσεων και αυτή των διακυμάνσεων τάσεων. Οι διαφορές παρουσιάζονται στον Πίνακα 5,1 , που ακολουθεί, αναλυτικά:

Πίνακας 5.1: Τιμές ελαστικών σταθερών για τις δύο μεθόδους που εφαρμόστηκαν, καθώς και με πειραματικές τιμές.

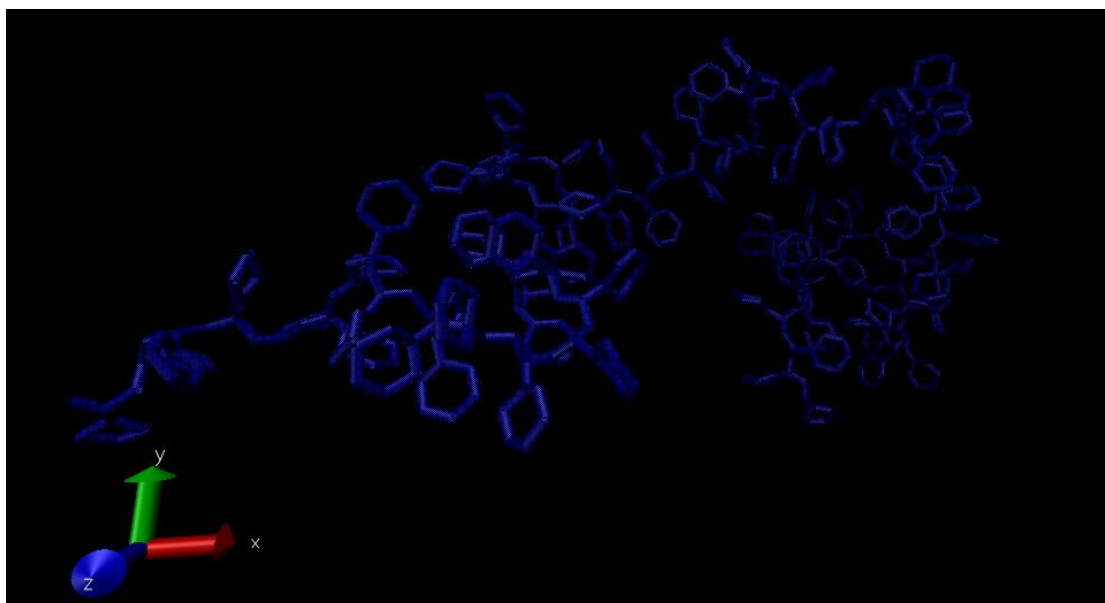
	Stress fluctuation method	Explicit deformation method	Experimental
E(Gpa)	4.72	3.62	3.5
B(Gpa)	3.54	8.18	2.92
G(Gpa)	1.84	1.27	1.35
ν (Gpa)	0.28	0.42	0.3
λ (Gpa)	2.31	7.34	2.02

Οι διαφορές παίρνουν πολύ μεγάλες τιμές σε συγκεκριμένες σταθερές όπως το μέτρο Young E , όπου υπάρχει διαφορά 23%, το μέτρο όγκου B , όπου υπάρχει διαφορά 56%, στο μέτρο διάτμησης G υπάρχει διαφορά 30%, ο λόγος Poisson ν έχει διαφορά 33% και η παράμετρος Lamé λ όπου υπάρχει διαφορά 68%. Ωστόσο αν ληφθεί υπόψη η μέτρηση του μέτρου όγκου που έγινε παράλληλα με τη μέθοδο των τάσεων-παραμορφώσεων ($B=2.8$ GPa), τότε φαίνεται ότι γεφυρώνονται αυτές οι διαφορές ($\nu=0,284$) που ενδεχομένως να ήταν μικρότερες αν υπολογίζονταν όλες οι σταθερές από κάθε απεικόνιση και ακολούθως λαμβάνονταν μέσες τιμές ως προς τις διευθύνσεις, που πρέπει να είναι ισοδύναμες για ένα ισότροπο στερεό. Με τον υπολογισμό δύο μόνων σταθερών και χρήση των τύπων για τις υπόλοιπες μπορεί να υπάρξει μεγάλη ανακρίβεια, διότι ένα σφάλμα 10% σε έναν υπολογισμό μεταφέρεται και διογκώνεται στις υπόλοιπες σταθερές.

Παρ' όλα αυτά γίνεται φανερό ότι οι ελαστικές σταθερές μπορούν να υπολογιστούν με αρκετά καλή ακρίβεια μέσω της μεθόδου των διακυμάνσεων τάσεων που εφαρμόστηκε. Συγκεκριμένα, ο λόγος Poisson ν , η παράμετρος Lamé λ και το μέτρο όγκου B υπολογίζονται με καλύτερη ακρίβεια σε σχέση με την μέθοδο τάσεων-παραμορφώσεων. Αν και αυτό είναι ενθαρρυντικό δεν μπορεί να θεωρηθεί ότι η μέθοδος υπολογίζει τις ελαστικές σταθερές με απόλυτη ακρίβεια.

Παρατηρούμε ότι στη μέθοδο διακυμάνσεων των τάσεων το υλικό πιο δύσκαμπτο, εφόσον το μέτρο Young που προκύπτει εμφανίζεται σημαντικά υψηλότερο. Αυτή η δυσκαμψία οφείλεται, τουλάχιστον εν μέρει, στην παραδοχή ότι θεωρούμε ότι η απεικόνιση παραμένει εντός της κοιλότητας (λεκάνης) όπου κατέληξε μετά την ελαχιστοποίηση της ενέργειας. Όμως μελέτες ²⁶ έχουν δείξει ότι ενδεχομένως μέσω έστω και μικρής παραμόρφωσης η απεικόνιση μπορεί να μεταπηδά σε γειτονική κοιλότητα. Το φαινόμενο αυτό δεν λαμβάνεται υπόψη στη μέθοδο της διακύμανσης τάσεων. Επίσης, στη μέθοδο διακύμανσης τάσεων

υποθέτουμε ότι η απεικόνιση βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία, ώστε να υπολογίσουμε τις ελαστικές σταθερές, ωστόσο αυτή η ισορροπία δεν υφίσταται, όπως ειπώθηκε στο Κεφάλαιο 2. Αντίθετα οι απεικονίσεις βρίσκονται σε μια αέναη προσπάθεια προσέγγισης της θερμοδυναμικά ευνοούμενης κατάστασης, ώστε να βρεθούν σε ισορροπία. Με βάση αυτά τα δεδομένα συμπεραίνουμε ότι η μέθοδος τάσεων-παραμορφώσεων (explicit deformation), αν και πιο βραδεία χρονικά (χρειάζονται 40 ns σε εφελκυστική τάση και 40 ns σε θλιπτική) είναι πιο αξιόπιστη στον υπολογισμό των ελαστικών σταθερών σε σχέση με τη μέθοδο διακυμάνσεων των τάσεων (stress fluctuation).



Σχήμα 5.1: Απεικόνιση 80μερούς ατακτικού υαλώδους πολυστυρενίου στους 300 K.

Μία απεικόνιση του χρησιμοποιούμενου συστήματος υαλώδους ατακτικού πολυστυρενίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.1.

Η σύγκριση με τα αποτελέσματα της οιονεί αρμονικής προσέγγισης²⁶ είναι εφάμιλλη αυτής με της πειραματικές τιμές, καθώς οι τιμές βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία. Ωστόσο, αυτή η σύγκριση είναι αμφίβολη και πρέπει να γίνει εφαρμόζοντας και τις δύο μεθόδους στα ίδια δοκίμια, ώστε να συγκριθούν ακριβώς οι ίδιες ύαλοι. Έχει ήδη ειπωθεί ότι οι ύαλοι που δημιουργούνται με διαφορετικό τρόπο παρουσιάζουν και διαφορετικές ιδιότητες. Το γεγονός αυτό συμβαίνει και στο παρόν πόνημα, εφόσον τα αποτελέσματα δύο μεθόδων αποκλίνουν από τα αντίστοιχα πειραματικά και αυτά προηγούμενων μελετών. Ο διαφορετικός ρυθμός ψύξης που χρησιμοποιήθηκε σίγουρα παίζει σημαντικό ρόλο σε αυτά τα αποτελέσματα. Ο υπολογισμός του μέτρου όγκου στην μέθοδο τάσεων-παραμορφώσεων εν μέρει επιβεβαιώνει τον ισχυρισμό αυτό, όπως επίσης και ο υπολογισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης μέσω της εξίσωσης (4.1) στο Κεφάλαιο 4, όπου θ' αναμενόταν αυξημένη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης κατά 90 K.

Βιβλιογραφία- Αναφορές

1. Zallen, R., *The Physics of Amorphous Solids (Wiley Classics Library)*. Wiley-VCH: 1998.
2. Jaeger, G., The Ehrenfest Classification of Phase Transitions: Introduction and Evolution. *Arch Hist Exact Sc.* **1998**, 53 (1), 51-81.
3. Kopsias, N. P. Structural relaxation molecular simulations for inorganic and polymer glassy materials. Dissertation, N.C.S.R Demokritos, Athens, 2005.
4. Tsalikis, D. G.; Lempesis, N.; Boulougouris, G. C.; Theodorou, D. N., On the Role of Inherent Structures in Glass-Forming Materials: I. The Vitrification Process. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112 (34), 10619-10627.
5. Prigogine, I.; Defay, R., *Chemical Thermodynamics*. Longman: London, 1950; Vol. 1.
6. Angell, C. A., Structural instability and relaxation in liquid and glassy phases near the fragile liquid limit. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1988**, 102 (1-3), 205-221.
7. Kob, W.; Andersen, H. C., Scaling Behavior in the β -Relaxation Regime of a Supercooled Lennard-Jones Mixture. *Physical Review Letters* **1994**, 73 (10), 1376-1379.
8. (a) Fox, J. T. G.; Flory, P. J., Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight. *Journal of Applied Physics* **1950**, 21 (6), 581-591; (b) Fox, T. G.; Flory, P. J., Further Studies on the Melt Viscosity of Polyisobutylene. *The Journal of Physical Chemistry* **1951**, 55 (2), 221-234.
9. (a) Cohen, M. H.; Turnbull, D., Molecular Transport in Liquids and Glasses. *The Journal of Chemical Physics* **1959**, 31 (5), 1164-1169; (b) Turnbull, D.; Cohen, M. H., Free-Volume Model of the Amorphous Phase: Glass Transition. *The Journal of Chemical Physics* **1961**, 34 (1), 120-125; (c) Turnbull, D.; Cohen, M. H., On the Free-Volume Model of the Liquid-Glass Transition. *The Journal of Chemical Physics* **1970**, 52 (6), 3038-3041.
10. (a) Cohen, M. H.; Grest, G. S., A NEW FREE-VOLUME THEORY OF THE GvoLASS TRANSITION*. *Annals of the New York Academy of Sciences* **1981**, 371 (1), 199-209; (b) Grest, G. S.; Cohen, M. H., Liquids, Glasses, and the Glass Transition: A Free-Volume Approach. In *Advances in Chemical Physics*, John Wiley & Sons, Inc.: 2007; pp 455-525.
11. Doolittle, A. K., Studies in Newtonian Flow. II. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Free-Space. *Journal of Applied Physics* **1951**, 22 (12), 1471-1475.
12. Jones, J. E., On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* **1924**, 106 (738), 463-477.
13. Lyulin, A. V.; Michels, M. A. J., Molecular Dynamics Simulation of Bulk Atactic Polystyrene in the Vicinity of Tg. *Macromolecules* **2002**, 35 (4), 1463-1472.
14. Λεμπέσης Ν.Ι., Μοριακή Προσομοίωση Υαλωδών Υλικών, 2013, Παράρτημα Α
15. Βογιατζής Γ., Ατομιστικές Προσομοιώσεις Δυναμικής Νανοσύνθετων Τηγμάτων Πολυστυρενίου- Φουλερενίων, Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, 2012, 13.
16. Scienomics *Materials and Processes Simulations - MAPS Amorphous builder*, 3.2; 2009.
17. <https://www.molnac.unisa.it/deve.html>

18. Alder, B. J.; T. E. Wainwright (1959). "Studies in Molecular Dynamics. I. General Method". *J. Chem. Phys.* **31** (2): 459.
19. Rahman, A. (19 October 1964). "Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon". *Physical Review* **136** (2A): A405–A411.
20. Allen, P.; Tildesley, D. "Computer Simulation of Liquids"; Oxford Science Publ; Clarendon Press, 1989.
21. Verlet, L. "Computer 'Experiments' on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules". *Phys. Rev.* **1967**, *159*, 98–103.
22. Swope, W. C.; Andersen, H. C.; Berens, P. H.; Wilson, K. R. "A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters". *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 637–649.
23. Sprik, M.; Impey, R. W.; Klein, M. L. *Phys. Rev. B* **1984**, *29*, 4368--4374.
24. Theodorou, D. N.; Suter, U. W. *Macromolecules* **1986**, *19*, 139--154.
25. Kopsias, N. P.; Theodorou, D. N. *J. Chem. Phys.* **1998**, 109.
26. Lempesis, N.; Vogiatzis, G. G.; Boulougouris, G. C.; van Breemen, L. C.; Hütter, M.; Theodorou, D. N. *Mol. Phys.* **2013**, *111*, 3430--3441.
27. Parrinello, M.; Rahman, A. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 1196--1199.
28. Parrinello, M.; Rahman, A. *J. Appl. Phys. (Melville, NY, U. S.)* **1981**, *52*, 7182--7190.
29. Parrinello, M.; Rahman, A. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 2662--2666.
30. Ray, J. R.; Rahman, A. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4423--4428.
31. Ray, J. R.; Rahman, A. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 4243--4247.
32. Squire, D.; Holt, A.; Hoover, W. *Physica* **1969**, *42*, 388 -- 397.
33. Hoover, W.; Holt, A.; Squire, D. *Physica* **1969**, *44*, 437 -- 443.
34. Voyiatzis, E. *Comput. Phys. Commun.* **2013**, *184*, 27 -- 33.
35. Ray, J. R. *J. Appl. Phys.* **1982**, *53*, 6441--6443.
36. Zwanzig, R.; Mountain, R. D. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 4464--4471.
37. Van Workum, K.; Gao, G.; Schall, J. D.; Harrison, J. A. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, --.
38. Weiner, J. *Statistical Mechanics of Elasticity*; Dover Publications, 2012.
39. Fung, Y. *A First Course in Continuum Mechanics: For Physical and Biological Engineers and Scientists*; Tsinghua University Press, 1994.
40. Plimpton, S. J. *Comp. Phys.* 1995, *117*, 1 -- 19.
41. Theodorou, D. N.; Suter, U. W. *Macromolecules* **1985**, *18*, 1467--1478.
42. Nosé, S. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 511--519.
43. Hoover, W. G. *Phys. Rev. A* **1985**, *31*, 1695--1697.
44. Shinoda, W.; Shiga, M.; Mikami, M. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 134103.
45. J.E. Mark, *Polymer Data Handbook* (Oxford University Press, New York, 1999).
46. J. Hintermeyer, A. Herrmann, R. Kahlau, C. Goiceanu, and E.A. Rossler, *Macromolecules* *41* (23), 9335 (2008).
47. J. Han, R.H. Gee, and R.H. Boyd, *Macromolecules* *27* (26), 7781 (1994); J.I. McKechnie, D. Brown, and J.H.R. Clarke, *Macromolecules* *25* (5), 1562 (1992).
48. K. Miyake, N. Satomi, and S. Sasaki, *Appl. Phys. Lett.* **89** (3), 031925 (2006); I. Oral, H. Guzel, and G. Ahmetli, *Polym. Bull.* **67** (9), 1893 (2011).
49. Vogiatzis, G.G ; Theodorou, D.N. *Macromolecules* **2014**, *47*, 387—404.
50. Vogiatzis, G.G. Multiscale simulations of polymer-matrix nanocomposites, phd thesis, 2015.

51. Γ. Γ. Βογιατζής. Δομή και φασική συμπεριφορά νανοσύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας όπως προβλέπονται από μεσοσκοπικές προσομοιώσεις βασισμένες στη θεωρία αυτοσυνεπούς πεδίου, έκθεση προόδου, Ίδρυμα Ωνάση, Σεπτέμβριος 2014.
52. Jürgen E.K. Schawe. Measurement of the thermal glass transition of polystyrene in a cooling rate range of more than six decades. *Thermochimica Acta* 603 (2015) 128–134.