



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Χημικών Μηχανικών

Διπλωματική εργασία

Μοριακές Προσομοιώσεις Ελεύθερων Υμενίων Γραμμικού
Πολυαιθυλενίου Σε Ατομιστική Αναπαράσταση

Νικολακοπούλου Αναστασία

Επιβλέπων:
Καθηγητής Δώρος Ν. Θεοδώρου

Αθήνα, Ιούλιος 2015

Περίληψη

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας μελετώνται ενεργειακά, δομικά και θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά ενός ελεύθερου υμενίου γραμμικού μονοδιάσπαρτου πολυαιθυλενίου μήκους αλυσίδων C_{100} , C_{200} και C_{500} για διάφορα πάχη υμενίων με μεθόδους μοριακών προσομοιώσεων σε ατομιστική αναπαράσταση. Οι προσομοιώσεις πραγματοποιούνται στο κανονικό στατιστικό σύνολο NVT για θερμοκρασίες 450 K, 480 K και 520 K. Αρχικά, πραγματοποιούνται προσομοιώσεις απλού Monte Carlo, στις οποίες οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις υπολογίζονται με ένα δυναμικό Lennard-Jones 6-12, για γρήγορη εξισορρόπηση της διαμόρφωσης των πολυμερικών αλυσίδων και ακολούθως τα αποτελέσματα τροφοδοτούνται σε έναν πιο αργό αλλά πιο ακριβή κώδικα υβριδικού Monte Carlo. Ο κώδικας υβριδικού Monte Carlo λαμβάνει υπόψη τις αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας με χρήση των αθροισμάτων κατά Ewald. Κατά τη διάρκεια των προσομοιώσεων Monte Carlo διατηρείται σταθερό το μήκος των δεσμών μεταξύ των ενοποιημένων ατόμων, ενώ μεταβάλλονται οι γωνίες δεσμών και οι δίεδρες γωνίες. Οι απεικονίσεις του υβριδικού Monte Carlo τροφοδοτούνται με τη σειρά τους στο πακέτο LAMMPS Μοριακής Δυναμικής. Στις προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής γίνεται άρση της παραδοχής για σταθερό μήκος δεσμών και μπορεί πλέον να υπολογιστεί η επιφανειακή τάση των συστημάτων. Η επιφανειακή τάση υπολογίζεται σε συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα στα πλαίσια του υπολογιστικού σφάλματος για τις αλυσίδες C_{100} καθώς και συναρτήσει της θερμοκρασίας. Από τα προφίλ πυκνότητας εξάγονται τα πάχη της διεπιφάνειας των διάφορων συστημάτων. Ο υπολογισμός δομικών χαρακτηριστικών των υμενίων περιλαμβάνει και την εξέταση του προσανατολισμού των δεσμών καθώς και ολόκληρων των αλυσίδων. Οι δεσμοί εμφανίζουν μία τάση για

προσανατολισμό παράλληλα με τις ελεύθερες επιφάνειες λόγω συνεκτικών αλληλεπιδράσεων με τις αλυσίδες που βρίσκονται στο μέσο του υμενίου ενώ στα πέρατα του υμενίου ο προσανατολισμός φαίνεται κάθετος λόγω της τάσης των άκρων των αλυσίδων να προεξέχουν στο κενό. Σε επίπεδο ολόκληρων αλυσίδων, εμφανίζεται προτίμηση για προσανατολισμό αυτών κατά τη μεγαλύτερη διάστασή τους παράλληλα με τις ελεύθερες επιφάνειες κοντά στα άκρα του υμενίου. Τέλος, οι αλυσίδες για τα περισσότερα συστήματα προσεγγίζουν την αδιατάρακτη κατάσταση.

Abstract

Atomistic Monte Carlo and Molecular Dynamics simulations have been performed on linear monodisperse polyethylene free films exposed to vacuum. All simulations have been carried out in the canonical statistical ensemble NVT . Polyethylene chains C_{100} , C_{200} and C_{500} have been simulated at various temperatures, 450 K, 480 K, and 520 K, and thicknesses of the free films. MC simulations are carried out to achieve a fast equilibration of the polymer chains, using a Lennard-Jones 12-6 potential for non-bonded interactions. Moreover, a hybrid MC scheme is implemented to take into consideration long-range cohesive interactions using the Ewald summation method. Configurations from the simple MC simulations constitute the initial configurations of the hybrid MC simulations, which are responsible for calculating correctly the energetics of the systems. During all MC simulations bond lengths are kept constant at their average value $l = 1.54 \text{ \AA}$, while bond angles fluctuate around an equilibrium value, according to a harmonic oscillator potential. Dihedral angles are subject to Toxvaerd's torsional potential. LAMMPS is used to perform MD simulations on hybrid MC configurations. The MC and MD data have been analyzed to provide information on the energetics, structure and thermodynamics of the free films. By fitting density profiles to a hyperbolic tangent function the width of the films as well as the interfacial widths are calculated. Bond order parameter analysis suggests that bonds in the vicinity of the free surface tend to lie parallel to the free surface, due to favorable cohesive interactions with chains in the interior of the film. At the extreme edge of the film, bond orientation is perpendicular to the free surfaces due to the tendency of chain ends to stick out into the vacuum phase. An analysis of order parameters formed from the eigenvectors of the chain radius of gyration tensors shows a preference for the chains to lie flat at the surface with their largest dimension parallel to the free surfaces. Moreover, chains

appear to approximate an unperturbed state in most cases. Surface tension is calculated in agreement with experimental data within the margin of the calculated error for C_{100} chains and as a function of temperature. Lack of equilibration for C_{200} and C_{500} films leads to unreliable results concerning surface tension as a function of molecular weight.

Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή	1
1.1	Μοριακές Προσομοιώσεις	1
1.2	Το Σύστημα που Μελετάται	2
1.3	Βιβλιογραφία των Ελεύθερων Υμενίων	4
2	Μεθοδολογία	9
2.1	Στατιστική Μηχανική	9
2.2	Μέθοδος Monte Carlo	10
2.2.1	Metropolis Monte Carlo	12
2.2.2	Κινήσεις Monte Carlo	15
2.3	Μοριακή Δυναμική	25
2.4	Περιοδικές Οριακές Συνθήκες	28
2.5	Το Μοριακό Μοντέλο	31
2.5.1	Η Ενέργεια του Συστήματος	31
2.5.2	Ελκτικές Αλληλεπιδράσεις Μακράς Εμβέλειας	33
2.6	Υβριδικό Monte Carlo	39
2.7	Δημιουργία Αρχικών Απεικονίσεων	40
2.8	Υπολογισμός Τάσεων	41
2.9	Υπολογισμός Επιφανειακής Τάσης	42
2.10	Η Διαδικασία που Ακολουθήθηκε	43
3	Αποτελέσματα	45
3.1	Τα Συστήματα που Προσομοιώθηκαν	45

3.2	Υπολογιστικός Χρόνος	49
3.3	Ποσοστά Αποδοχής Κινήσεων MC	52
3.4	Ενεργειακά Χαρακτηριστικά	57
3.5	Δομικά Χαρακτηριστικά	61
3.5.1	Πυκνότητες	61
3.5.2	Προσανατολισμός των Δεσμών	70
3.5.3	Προσανατολισμός των Ιδιοδιανυσμάτων της Γυροσκοπικής Ακτίνας	75
3.5.4	Κατανομή των Αλυσίδων	78
3.5.5	Εξισορρόπηση των Αλυσίδων	81
3.6	Τάσεις	84
3.7	Επιφανειακή Τάση	89
4	Συμπεράσματα	93

Κατάλογος σχημάτων

2.1	Αναπαράσταση της περιστροφής εσωτερικού ατόμου αλυσίδας (flip).	17
2.2	Αναπαράσταση της περιστροφής άκρου αλυσίδας (end rotation).	18
2.3	Αναπαράσταση της κίνησης ερπυσμού (reptation).	18
2.4	Σχηματική αναπαράσταση του προβλήματος της τριμερούς γεφύρωσης.	20
2.5	Σχηματική αναπαράσταση της κίνησης συντονισμένης περιστροφής (concerted rotation).	21
2.6	Σχηματική αναπαράσταση της κίνησης διπλής γεφύρωσης (double bridging). (a) Τοπική απεικόνιση των αλυσίδων πριν την κίνηση. (b) Τοπική απεικόνιση των δύο αλυσίδων μετά την κίνηση.	23
2.7	Σχηματική αναπαράσταση των πιθανών απεικονίσεων των αλυσίδων που μπορούν να προκύψουν από τους διαφορετικούς συνδυασμούς γεφύρωσης.	24
2.8	Σχηματική αναπαράσταση της κίνησης διπλής ενδομοριακής αναγεφύρωσης.	26
2.9	Περιοδικές οριακές συνθήκες.	29
2.10	Περιοδικές οριακές συνθήκες σε δύο διαστάσεις κατά τους άξονες x και y .	30
2.11	Σχηματική αναπαράσταση πολυαιθυλενίου, μοντελοποιημένου με το μοντέλο ενοποιημένων ατόμων.	31
2.12	Τέσσερα διαδοχικά άτομα ορίζουν μία δίεδρη γωνία.	32
2.13	Εικονική αναπαράσταση του τρόπου με τον οποίο υπολογίζονται τα αθροίσματα κατά Ewald.	36

3.1	Υπολογιστικός χρόνος ανά επανάληψη MC για την περίπτωση του απλού και υβριδικού MC.	49
3.2	Ενέργεια ανά mol ατόμων για το σύστημα C_{100} , $4 \times 4 \times 4 R_g$, 400 εκατομ. βήματα απλού MC.	58
3.3	Ενέργεια ανά mol ατόμων για το σύστημα C_{100} , $4 \times 4 \times 4 R_g$, 1 000 000 βήματα υβριδικού MC, έχουν προηγηθεί άλλα 290 000 βήματα υβριδικού MC.	60
3.4	Πυκνότητα του συστήματος C_{100} , 450 K, $3 \times 3 \times 4 R_g$, όπως προκύπτει από τις προσομοιώσεις απλού MC και MD.	62
3.5	Πυκνότητα του συστήματος C_{100} , 450 K, $4 \times 4 \times 4 R_g$, όπως προκύπτει από τις προσομοιώσεις υβριδικού MC και MD.	63
3.6	Πυκνότητα των συστημάτων C_{100} , 450 K, $3 \times 3 \times 3$, $3 \times 3 \times 4$ και $3 \times 3 \times 5 R_g$	64
3.7	Πυκνότητα των συστημάτων C_{100} , 450 K, $3 \times 3 \times 5$, $4 \times 4 \times 5$ και $5 \times 5 \times 5 R_g$	64
3.8	Πυκνότητα των συστημάτων C_{100} , 450 K, $3 \times 3 \times 4$, $4 \times 4 \times 4$ και $5 \times 5 \times 4 R_g$	65
3.9	Πυκνότητα του συστήματος C_{100} , $4 \times 4 \times 4 R_g$, συναρτήσει της θερμοκρασίας.	66
3.10	Πυκνότητα των συστημάτων C_{100} , 450 K, $3 \times 3 \times 4 R_g$, C_{200} , 450 K, $3 \times 3 \times 4 R_g$ και C_{500} , 450 K, $3 \times 3 \times 4 R_g$	67
3.11	Η γωνία θ σχηματίζεται μεταξύ του μοναδιαίου διανύσματος του δεσμού δύο ενοποιημένων ατόμων και του μοναδιαίου διανύσματος στη διεύθυνση z	70
3.12	Προσανατολισμός των δεσμών κατά μήκος των αλυσίδων και πυκνότητα του συστήματος C_{100} , 450 K, $3 \times 3 \times 4 R_g$	72
3.13	Προσανατολισμός των δεσμών κατά μήκος των αλυσίδων των συστημάτων C_{100} , 450 K, $4 \times 4 \times 3 R_g$, C_{100} , 450 K, $4 \times 4 \times 4 R_g$ και C_{100} , 450 K, $4 \times 4 \times 5 R_g$, όπως προκύπτει από τις προσομοιώσεις MD.	72
3.14	Προσανατολισμός των δεσμών κατά μήκος των αλυσίδων των συστημάτων C_{100} , 450 K, $3 \times 3 \times 3 R_g$, C_{100} , 450 K, $4 \times 4 \times 3 R_g$ και C_{100} , 450 K, $5 \times 5 \times 3 R_g$, όπως προκύπτει από τις προσομοιώσεις MD.	73

3.15 Προσανατολισμός των δεσμών κατά μήκος των αλυσίδων των συστημάτων C_{100} , 450 K, $4 \times 4 \times 4 R_g$, C_{100} , 480 K, $4 \times 4 \times 4 R_g$ και C_{100} , 520 K, $4 \times 4 \times 4 R_g$, όπως προκύπτει από τις προσομοιώσεις MD.	74
3.16 Προσανατολισμός των δεσμών κατά μήκος των αλυσίδων των συστημάτων C_{100} , 450 K, $3 \times 3 \times 4 R_g$ και C_{200} , 450 K, $3 \times 3 \times 4 R_g$, όπως προκύπτει από τις προσομοιώσεις MD.	74
3.17 Προσανατολισμός των ιδιοδυναυσμάτων της γυροσκοπικής ακτίνας των συστημάτων C_{100} , 450 K, $3 \times 3 \times 4 R_g$ και C_{100} , 450 K, $3 \times 3 \times 5 R_g$, όπως προκύπτει από τις προσομοιώσεις MD.	77
3.18 Επεξήγηση του ορισμού των τμημάτων προσροφημένων σε στερεό υπόστρωμα αλυσίδων ως trains, loops και tails.	78
3.19 Κατανομή των τμημάτων των αλυσίδων στο χώρο για το σύστημα C_{100} , 450 K, $5 \times 5 \times 4 R_g$, όπως προκύπτει από τις προσομοιώσεις MD.	80
3.20 Κατανομή των τμημάτων των αλυσίδων στο χώρο για το σύστημα C_{500} , 450 K, $3 \times 3 \times 4 R_g$, όπως προκύπτει από τις προσομοιώσεις MD.	80
3.21 Από άκρο σε άκρο διάνυσμα μίας γραμμικής πολυμερικής αλυσίδας.	81
3.22 Τάσεις για το σύστημα C_{100} , 450 K, $5 \times 5 \times 5 R_g$	85
3.23 Διαφορά της εγκάρσιας με την ορθή τάση για το σύστημα C_{100} , 450 K, $5 \times 5 \times 5 R_g$	85
3.24 Τάσεις για τα συστήματα C_{100} , 450 K, $3 \times 3 \times 3 R_g$, C_{100} , 450 K, $3 \times 3 \times 4 R_g$ και C_{100} , 450 K, $3 \times 3 \times 5 R_g$	86
3.25 Τάσεις για τα συστήματα C_{100} , 450 K, $3 \times 3 \times 3 R_g$ και C_{100} , 450 K, $4 \times 4 \times 3 R_g$	87
3.26 Τάσεις για τα συστήματα C_{100} , 450 K, $4 \times 4 \times 4 R_g$, C_{100} , 480 K, $4 \times 4 \times 4 R_g$ και C_{100} , 520 K, $4 \times 4 \times 4 R_g$	87
3.27 Τάσεις για τα συστήματα C_{100} , 450 K, $3 \times 3 \times 4 R_g$, C_{200} , 450 K, $3 \times 3 \times 4 R_g$ και C_{500} , 450 K, $3 \times 3 \times 4 R_g$	88
3.28 Επιφανειακή τάση για πολυαιθυλένιο C_{100} σε 0 atm και 450 K για τα διάφορα συστήματα προσομοίωσης.	90
3.29 Επιφανειακή τάση συναρτήσει της θερμοκρασίας για πολυαιθυλένιο C_{100} σε 0 atm.	91

Κατάλογος πινάκων

2.1	Δυναμικά του μοριακού μοντέλου και οι παράμετροί τους.	34
3.1	Χαρακτηριστικά των συστημάτων που προσομοιώθηκαν.	48
3.2	Αριθμός επαναλήψεων MC και υπολογιστικός χρόνος (απλό MC).	50
3.3	Αριθμός επαναλήψεων MC, υπολογιστικός χρόνος και ποσοστό αποδοχής υβριδικού MC.	51
3.4	Ποσοστά αποδοχής κινήσεων MC, C_{100} , 450 K, απλό MC.	53
3.5	Ποσοστά αποδοχής κινήσεων MC, C_{100} , 450 K, υβριδικό MC.	54
3.6	Ποσοστά αποδοχής κινήσεων MC, C_{200} και C_{500} στους 450 K και C_{100} στους 480 K, απλό MC.	55
3.7	Ποσοστά αποδοχής κινήσεων MC, C_{200} και C_{500} στους 450 K και C_{100} στους 480 K και 520 K, υβριδικό MC.	55
3.8	Ποσοστό εγχειρήματος κινήσεων MC.	56
3.9	Συνιστώσες του δυναμικού για τα διάφορα συστήματα που προσομοιώθηκαν. Ο τρέχων μέσος όρος αναφέρεται στην τελευταία απεικόνιση για κάθε τρέξιμο, με βάση τα δεδομένα του Πίνακα 3.3.	59
3.10	Αποτελέσματα προσαρμογής του προφίλ πυκνότητας για διάφορα συστήματα C_{100} , 450 K, στην εξίσωση (3.4).	68
3.11	Αποτελέσματα προσαρμογής του προφίλ πυκνότητας για το σύστημα C_{100} , $4 \times 4 \times 4 R_g$ στους 450 K, 480 K και 520 K, στην εξίσωση (3.4).	69
3.12	Αποτελέσματα προσαρμογής του προφίλ πυκνότητας για συστήματα αλυσίδων C_{100} , C_{200} και C_{500} , 450 K, $4 \times 4 \times 4 R_g$, στην εξίσωση (3.4).	69

3.13	Θεωρητικός υπολογισμός και υπολογιστική εκτίμηση των μεγεθών $\langle R_e^2 \rangle$, $\langle R_g^2 \rangle$ και του λόγου τους.	82
3.14	Επιφανειακή τάση για ελεύθερο υμένιο πολυαιθυλενίου, όπως προέκυψε από προσομοιώσεις MD, στους 450 K, 0 atm για αλυσίδες C ₁₀₀	90
3.15	Επιφανειακή τάση συναρτήσει της θερμοκρασίας για πολυαιθυλένιο C ₁₀₀ σε 0 atm.	91
3.16	Επιφανειακή τάση για αλυσίδες διάφορων μοριακών βαρών στους 450 K, 0 atm.	92

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

1.1 Μοριακές Προσομοιώσεις

Οι μοριακές προσομοιώσεις είναι ένα εργαλείο με το οποίο μπορούμε να λάβουμε ακριβή αποτελέσματα για προβλήματα της στατιστικής μηχανικής που ειδάλλως δε θα ήταν αντιμετωπίσιμα ή θα μπορούσαν να επιλυθούν μόνο προσεγγιστικά. Με τη βοήθεια των μοριακών προσομοιώσεων μπορούμε με βάση τις μάζες και τις αλληλεπιδράσεις των ατόμων, τη γεωμετρία των μορίων κλπ. ενός συστήματος να υπολογίσουμε θερμοδυναμικές, δυναμικές και δομικές ιδιότητές του. Τα υπολογιστικά πειράματα που μπορούν να διεξαχθούν με τη βοήθεια των προσομοιώσεων μπορούν να δώσουν πληροφορίες για τα συστήματα, σε συνθήκες υπό τις οποίες θα ήταν δύσκολο ή και αδύνατο να πραγματοποιηθεί ένα συμβατικό πείραμα [1]. Ένα ακόμα μεγάλο πλεονέκτημα των μοριακών προσομοιώσεων είναι ότι με τη βοήθειά τους μπορούν να προβλεφθούν οι ιδιότητες υλικών που δεν έχουν ακόμη υπάρξει σε φυσική μορφή στο εργαστήριο, διευκολύνοντας τους ερευνητές στο χρονοβόρο και επίπονο έργο της εύρεσης ενός υλικού με συγκεκριμένες ιδιότητες το οποίο απαιτείται για κάποια εξειδικευμένη εφαρμογή.

Με τις προσομοιώσεις μπορεί να ελεγχθεί η ισχύς διάφορων θεωριών και μοντέλων, μετά από σύγκριση με θεωρητικές προβλέψεις και πειραματικά δεδομένα. Πριν τις μοριακές προσομοιώσεις η εκτίμηση των ιδιοτήτων ενός συστήματος μορίων ήταν εφικτή μόνο με την εφαρμογή μιας θεωρίας που θα περιέγραφε προσεγγ-

γιστικά το σύστημα, δίνοντας επαρκείς πληροφορίες για τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, για τις οποίες επίσης δε διαθέτουμε παρά περιορισμένη γνώση, για μόρια πέραν των απλών. Έτσι, αν ο έλεγχος μίας θεωρίας με τη βοήθεια πειραμάτων έδειχνε διαφωνία μεταξύ των δύο, αυτό θα σήμαινε είτε ότι η θεωρία είναι λάθος, είτε ότι έχει γίνει κακή εκτίμηση των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων, είτε και τα δύο [2].

Οι μοριακές προσομοιώσεις δίνουν τη λύση σε αυτό το πρόβλημα, χωρίς να χρειάζεται πλέον να βασιζόμαστε σε προσεγγιστικές θεωρίες για να λάβουμε ουσιώδη και ακριβή αποτελέσματα. Μία ασυμφωνία μεταξύ των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης και των πειραμάτων είναι ενδεικτική του ότι το μοντέλο που χρησιμοποιείται για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων των ατόμων χρήζει βελτίωσης. Επιπλέον, μία ασυμφωνία μεταξύ των αποτελεσμάτων μιας προσομοίωσης για ένα σύστημα με τις προβλέψεις μίας προσεγγιστικής αναλυτικής θεωρίας για το ίδιο μοντέλο, μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η θεωρία είναι λανθασμένη. Οι μοριακές προσομοιώσεις δηλαδή, διαδραματίζουν το ρόλο πειραμάτων σχεδιασμένων για τον έλεγχο της θεωρίας [2].

Οι προσομοιώσεις έχουν συμβάλει στη μελέτη συστημάτων και πρόβλεψη των ιδιοτήτων τους, από τη μελέτη του νερού ως τη μελέτη των πρωτεϊνών. Οι μοριακές προσομοιώσεις έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατανόηση των συστημάτων από την απλή υγρή φάση μέχρι μεταπτώσεις φάσεων, τη συμπεριφορά κοντά στις διεπιφάνειες και τη μέτρηση συντελεστών μεταφοράς με τη χρήση μεθόδων που περιγράφουν τα συστήματα εκτός ισορροπίας [1].

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας γίνεται χρήση δύο ευρέως διαδεδομένων μεθόδων μοριακών προσομοιώσεων: της μεθόδου Monte Carlo (MC) και της Μοριακής Δυναμικής (Molecular Dynamics ή εν συντομία MD).

1.2 Το Σύστημα που Μελετάται

Οι ελεύθερες επιφάνειες πολυμερών καθώς και οι διεπιφάνειες πολυμερούς - πολυμερούς εμφανίζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για εφαρμογές στις επικαλύψεις επιφανειών και σε τεχνολογίες όπως η μικροηλεκτρονική [3, 4]. Ελέγχοντας τη συνάφεια, την τριβή, την διαβρεκτικότητα μίας επιφάνειας με τη χρήση διάφορων πολυμερι-

κών υλικών και μεθόδων επεξεργασίας μπορεί να επιτευχθεί η επιθυμητή συμπεριφορά της επιφάνειας για την κάθε εφαρμογή [4]. Η κατανόηση και ο έλεγχος των διεργασιών που σχετίζονται με αυτές τις εφαρμογές σχετίζονται άμεσα και διευκολύνονται από μία σε βάθος κατανόηση σε μοριακό επίπεδο. Αυτή την κατανόηση μπορούμε να την αποκτήσουμε με τη βοήθεια των μοριακών προσομοιώσεων. Σε μοριακό επίπεδο μία διεπιφάνεια πολυμερούς-πολυμερούς είναι κατανοητή λεπτομερέστερα σε σχέση με μία ελεύθερη επιφάνεια, διότι μία ελεύθερη επιφάνεια εκτός από μεταβλητή σύσταση κατά μήκος της διεπιφάνειας, περιλαμβάνει και μεταβλητή πυκνότητα, κάτι το οποίο περιπλέκει την ανάλυση [3].

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, μελετώνται ελεύθερα υμένα γραμμικού μονοδιάσπαρτου πολυαιθυλενίου για αλυσίδες μήκους κυρίως C_{100} , C_{200} , C_{500} ενώ προσομοιώνεται και ένα υμένιο C_{1000} για την εκτίμηση της επιφανειακής τάσης. Οι βασικοί υπολογισμοί πραγματοποιούνται για τα υμένα C_{100} . Προσομοιώνονται υμένα για διάφορα πάχη, καθώς επίσης και σε διαφορετικές θερμοκρασίες: 450, 480 και 520 K. Οι αλυσίδες του πολυμερούς μοντελοποιούνται ατομιστικά σε αναπαράσταση ενοποιημένων ατόμων άνθρακα, δηλαδή κάθε ομάδα CH_2 και CH_3 κάθε αλυσίδας μοντελοποιείται ως ένα κέντρο αλληλεπίδρασης Lennard-Jones. Το κουτί της προσομοίωσης είναι παραλληλεπίπεδο. Κατά τη x και y διεύθυνση του συστήματος συντεταγμένων εφαρμόζονται περιοδικές οριακές συνθήκες, δηλαδή σε αυτές τις διευθύνσεις το σύστημα συμπεριφέρεται ως άπειρο. Έτσι, σχηματίζεται ένα σύστημα λεπτού υμένιου πολυαιθυλενίου άπειρου κατά τη διεύθυνση x και τη διεύθυνση y και πεπερασμένου πάχους κατά τη διεύθυνση z , στην οποία δεν εφαρμόζονται περιοδικές οριακές συνθήκες. Όλα τα υμένα που προσομοιώνονται έχουν ικανό πάχος, ώστε μακριά από τις διεπιφάνειες οι δομικές, δυναμικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες να είναι ίδιες με αυτές τμήματος πολυαιθυλενίου άπειρης έκτασης (bulk) στις εκάστοτε συνθήκες. Οι ομάδες CH_2 και CH_3 σε κάθε αλυσίδα συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς σταθερού μήκους l , οι γωνίες μεταξύ δύο διαδοχικών δεσμών μεταβάλλονται αρμονικά, οι διεδρες γωνίες με βάση ένα δυναμικό που χρησιμοποιήθηκε από τον Toxvaerd [5] και οι μη-δεσμικές αλληλεπιδράσεις (δηλαδή οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ ατόμων διαφορετικής αλυσίδας ή μεταξύ ατόμων της ίδιας αλυσίδας που απέχουν περισσότερο από τρεις δεσμούς περιγράφονται από

ένα δυναμικό Lennard-Jones 6-12. Τέλος, οι αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας περιγράφονται από τη μέθοδο αθροισμάτων κατά Ewald. Οι προσομοιώσεις MC και MD πραγματοποιούνται στο κανονικό στατιστικό σύνολο NVT .

Με την παρούσα εργασία, επιχειρείται μία πλήρης προσέγγιση στις προσομοιώσεις των ελεύθερων υμενίων, καθώς το λεπτομερές μοντέλο που χρησιμοποιείται δίνει αποτελέσματα που σχετίζονται με τη δομή αλλά και τη θερμοδυναμική των συστημάτων σε πολύ καλή συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα. Οι βελτιώσεις στην υπολογιστική ταχύτητα του κώδικα MC που χρησιμοποιήθηκε κατέστησαν εφικτή την προσομοίωση συστημάτων πολύ μεγαλύτερων από αυτά για τα οποία υπάρχουν διαθέσιμα στοιχεία στη βιβλιογραφία.

1.3 Βιβλιογραφία των Ελεύθερων Υμενίων

Οι Cifra και συνεργάτες (1994) [3] μελέτησαν συμπιεστά τήγματα πολυμερούς με μία ελεύθερη επιφάνεια, και προσδιόρισαν την επιφανειακή τάση και το πάχος της διεπιφάνειας με προσομοιώσεις πλέγματος MC. Η μεταβολή των ποσοτήτων αυτών συσχετίστηκε με μεταβολές στην συνεκτική ενέργεια, τη θερμοκρασία και την πυκνότητα. Τα πολυμερή προσομοιώθηκαν με τις διαμορφώσεις των αλυσίδων σε ένα κυβικό πλέγμα και με ενέργεια αλληλεπίδρασης κοντινότερου γείτονα, μεταξύ των τμημάτων του πολυμερούς.

Οι Doruker και Mattice (1999) [6] πραγματοποίησαν αδρομερείς (coarse-grained) προσομοιώσεις Monte Carlo λεπτού υμενίου μονοδιάσπαρτου πολυαιθυλενίου με αλυσίδες C_{100} (100 άτομα άνθρακα ανά πολυμερική αλυσίδα), με εκτεθειμένες και τις δύο πλευρές σε κενό στους 509 K για διάφορα πάχη υμενίων, για τη μελέτη της δυναμικής των αλυσίδων. Έδειξαν ότι κοντά στην ελεύθερη επιφάνεια μεμονωμένες αλυσίδες και αδρομερή σωματίδια εμφανίζουν τοπικά εντονότερη κίνηση σε σχέση με το εσωτερικό του υμενίου. Εάν, όμως, η κινητικότητα των αλυσίδων εξεταστεί σε επίπεδο ολόκληρης αλυσίδας, τότε η κινητικότητα κοντά στην επιφάνεια είναι μικρότερη σε σχέση με αυτή στο κέντρο του υμενίου. Επίσης έδειξαν ότι η διάχυση των αλυσίδων παράλληλα στις επιφάνειες αυξάνει με αύξηση του πάχους του υμενίου, ενώ μειώνεται στη διεύθυνση κάθετη της διεπιφάνειας με αύξηση του πάχους

του υμενίου.

Υμένια μονοδιάσπαρτου πολυαιθυλενίου C_{120} , 40 αλυσίδων προσομοιώθηκαν [7] με MC πλέγματος (lattice Monte Carlo), στους 443 και 343 K από τους Jang και Mattice (1999). Οι αλληλεπιδράσεις μικρής εμβέλειας περιγράφηκαν από τη θεωρία περιστροφικών ισομερικών καταστάσεων (Rotational Isomeric State, RIS) και οι μακράς εμβέλειας από ένα δυναμικό Lennard-Jones. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης έδειξαν ότι σε χαμηλότερη θερμοκρασία το προφίλ της πυκνότητας κατά μήκος του άξονα z (κάθετος στη διεπιφάνεια) δείχνει πιο απότομη μείωση της πυκνότητας κοντά στα άκρα του υμενίου και η πυκνότητα στο μέσο του υμενίου είναι μεγαλύτερη (σε σχέση με την αντίστοιχη σε υψηλότερη θερμοκρασία). Στην περίπτωση παρουσίας τοιχώματος στη μία πλευρά του υμενίου, το πάχος της διεπιφάνειας βρέθηκε μικρότερο σε σχέση με αυτό ενός ελεύθερου υμενίου. Από το προφίλ πυκνότητας και την τοπική κινητικότητα των αδρομερών σωματιδίων, εξήχθη το συμπέρασμα ότι η επίδραση της ελεύθερης επιφάνειας γίνεται αισθητή μέχρι απόσταση $\sim 2 R_g$ (βλ. εξίσωση 3.1).

Από τους Jang και συνεργάτες (2000) [8] προσομοιώθηκαν ελεύθερα υμένια άμορφου πολυαιθυλενίου C_{60} και C_{80} σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες (443 και 503 K) με τη βοήθεια της μεθόδου MC πλέγματος. Οι αλληλεπιδράσεις του συστήματος περιγράφονται με τον ίδιο τρόπο όπως και στις προσομοιώσεις των Jang και Mattice (1999) [7]. Στις προσομοιώσεις αυτές τα άκρα των αλυσίδων τροποποιούνται και αλληλεπιδρούν με διαφορετική τιμή της παραμέτρου ϵ_{end} (η οποία δείχνει την μέγιστη κατά απόλυτη τιμή που μπορεί να λάβει η ελκτική ενέργεια μεταξύ δύο ατόμων) του δυναμικού Lennard-Jones σε σχέση με τα τμήματα του πολυμερούς που βρίσκονται στο μέσο του υμενίου ϵ_{middle} . Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων έδειξαν ότι οι αλυσίδες, για τις οποίες ισχύει $\epsilon_{\text{end}} \leq \epsilon_{\text{middle}}$, τείνουν να συγκεντρώνονται κοντά στην ελεύθερη επιφάνεια του υμενίου, ενώ τα άκρα των αλυσίδων με $\epsilon_{\text{end}} \gg \epsilon_{\text{middle}}$ εντοπίζονται κυρίως στο μέσο του υμενίου. Στην περίπτωση όπου η τιμή ϵ_{end} είναι ελάχιστα μεγαλύτερη από ϵ_{middle} επέρχεται σχετική ισορροπία μεταξύ εντροπικών και ενθαλπικών αλληλεπιδράσεων. Ακόμη, για $\epsilon_{\text{end}} < \epsilon_{\text{middle}}$ προκύπτει ταχύτερη δυναμική στο μέσο του υμενίου, κάτι που φαίνεται από τη μετατόπιση του κέντρου μάζας και τη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης του σχήματος των αλυσίδων.

Οι Xu και συνεργάτες (2003) [9] μελέτησαν τη διαμόρφωση των αλυσίδων κατά την κρυστάλλωση ελεύθερου υμενίου πολυαιθυλενίου χρησιμοποιώντας MC σε αδρομερή αναπαράσταση σε πλέγμα διαμαντιού δεύτερου κοντινότερου γείτονα (second nearest neighbor diamond lattice). Κάθε θέση στο πλέγμα καταλαμβάνεται από μία ομάδα C_2H_4 ή C_2H_5 . Το σύστημα που προσομοιώθηκε αποτελούνταν από 155 αλυσίδες C_{40} . Η περιγραφή των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων μικρής εμβέλειας έγινε με το μοντέλο RIS. Οι αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας (ενδομοριακές και διαμοριακές μακράς εμβέλειας) περιγράφηκαν με δυναμικό Lennard Jones. Η ελεύθερη ενέργεια για το σχηματισμό πυρήνων κρυστάλλωσης είναι μικρότερη κοντά στην ελεύθερη επιφάνεια του υμενίου, και συνεπώς από εκεί αρχίζει η κρυστάλλωση. Ανάλογα με τον προσανατολισμό των κρυστάλλων που σχηματίζονται αρχικά στην επιφάνεια και την κατάσταση του υμενίου πριν την απότομη ψύξη (ομογενές ή μη υμένιο), προκύπτουν τρεις διαφορετικές μορφές κρυσταλλικού PE.

Οι Daoulas και συνεργάτες (2005) [10] μοντελοποίησαν σε ατομιστικό επίπεδο ένα λεπτό υμένιο μονοδιάσπαρτου πολυαιθυλενίου με ελεύθερη τη μία εκ των δύο επιφανειών και την άλλη ροφημένη σε γραφίτη. Πραγματοποίησαν προσομοιώσεις Monte Carlo στο ισοβαρές-ισοθερμοκρασιακό στατιστικό σύνολο (NPT) για αλυσίδες έως C_{400} . Παρουσίασαν αποτελέσματα για την πυκνότητα, τη δομή και τη διαμόρφωση του πολυαιθυλενίου στις διεπιφάνειες.

Σε συνέχεια του προηγούμενου, οι Harmandaris και συνεργάτες (2005) [11] εφήρμοσαν ατομιστική μοριακή δυναμική για αλυσίδες C_{78} , C_{156} και C_{250} στους 450 K και 0 atm. Οι υπολογισμοί που έγιναν αποσκοπούσαν στον υπολογισμό δυναμικών ιδιοτήτων του συστήματος σε μικρούς χρόνους καθώς και της κινητικότητας στο υμένιο σε μεγάλους χρόνους (μεταφορά και διάχυση). Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων έδειξαν ότι η διάχυση των τμημάτων των αλυσίδων είναι ανομοιογενής κάθετα στη διεύθυνση της διεπιφάνειας σε αποστάσεις μέχρι $5-6 R_g$. Στην ελεύθερη επιφάνεια τα ενοποιημένα άτομα άνθρακα κινούνται γρηγορότερα σε σχέση με αυτά στο κέντρο του υμενίου (bulk atoms). Κοντά στη στερεή διεπιφάνεια η δυναμική των αλυσίδων σε μικρούς χρόνους αποδείχτηκε έντονα ανισότροπη, καθώς ήταν γρηγορότερη και πρακτικά αμετάβλητη στο επίπεδο xy αλλά μειωνόταν αισθητά κατά μήκος της z διεύθυνσης.

Οι Peter και συνεργάτες (2006) [12] εφήρμοσαν μοριακή δυναμική για την προσομοίωση υμενίων πολυμερικού τήγματος, χρησιμοποιώντας ένα αδροποιημένο μοντέλο. Η περιγραφή των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων έγινε με ένα αποκομμένο και μετατοπισμένο δυναμικό Lennard-Jones και οι δεσμοί των μονομερών περιγράφηκαν από ένα δυναμικό αρμονικού ελατηρίου. Η δυναμική των υμενίων βρέθηκε να είναι γρηγορότερη σε σχέση με αυτή στην κύρια μάζα του πολυμερικού τήγματος. Η αυξημένη αυτή κινητικότητα ξεκινάει από τις επιφάνειες κι είναι εντονότερη σε ένα ελεύθερο υμένιο σε σχέση με ένα περιορισμένο από στερεές επιφάνειες υμένιο. Η γνώση της κινητικότητας του υμενίου είναι άκρως απαραίτητη προκειμένου να μπορούμε να ελέγξουμε την τριβή και τη διαβροχή του συστήματος.

Η εργασία αυτή έρχεται να συμπληρώσει τη μέχρι σήμερα έρευνα πάνω στα λεπτά ελεύθερα υμένια, με την πραγματοποίηση ατομιστικών προσομοιώσεων για συστήματα αλυσίδων μεγαλύτερων μοριακών βαρών από αυτά που έχουν προσομοιωθεί μέχρι σήμερα, αλλά και μεγαλύτερου αριθμού ενοποιημένων ατόμων. Επίσης, η εκτίμηση της επιφανειακής τάσης συναρτήσει της θερμοκρασίας και του μοριακού βάρους και η σύγκρισή της με τα υπάρχοντα πειραματικά δεδομένα δεν έχουν πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας ένα ατομιστικό μοντέλο, το οποίο να λαμβάνει υπόψη τις αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας με ακριβή τρόπο.

Κεφάλαιο 2

Μεθοδολογία

2.1 Στατιστική Μηχανική

Σε ένα σύστημα N ατόμων κάθε χρονική στιγμή οι θέσεις και οι ορμές των ατόμων μπορούν να θεωρηθούν ως οι συντεταγμένες σε ένα χώρο πολλών διαστάσεων: το χώρο φάσεων (phase space), ο οποίος έχει $6N$ διαστάσεις. Εάν συμβολίσουμε με Γ ένα συγκεκριμένο σημείο στο χώρο φάσεων και θεωρήσουμε μία ιδιότητα του συστήματος $\mathcal{A}(\Gamma)$, εφόσον το σύστημα εξελίσσεται στο χρόνο το ίδιο θα συμβαίνει και στο Γ και κατ' επέκταση στην τιμή της $\mathcal{A}(\Gamma)$. Είναι λογικό να υποθέσει κανείς ότι η πειραματικά παρατηρούμενη «μακροσκοπική» ιδιότητα \mathcal{A}_{obs} είναι ο χρονικός μέσος όρος της $\mathcal{A}(\Gamma)$, όπως φαίνεται στην εξίσωση (2.1) [1]:

$$\mathcal{A}_{\text{obs}} = \langle \mathcal{A} \rangle_{\text{time}} = \langle \mathcal{A}(\Gamma(t)) \rangle_{\text{time}} = \lim_{t_{\text{obs}} \rightarrow \infty} \frac{1}{t_{\text{obs}}} \int_0^{t_{\text{obs}}} \mathcal{A}(\Gamma(t)) dt \quad (2.1)$$

Η χρονική εξέλιξη ενός απλού κλασσικού συστήματος μπορεί να υπολογιστεί επίλυοντας τις εξισώσεις κίνησης του Νεύτωνα για το σύνολο των ατόμων του συστήματος. Εμφανώς, αυτό δεν μπορεί να γίνει για άπειρο χρόνο αλλά για ένα μεγάλο πεπερασμένο χρόνο. Αυτό ακριβώς συμβαίνει στις προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής, όπου οι εξισώσεις λύνονται για ένα μεγάλο αριθμό χρονικών βημάτων. Σε αυτή την περίπτωση η εξίσωση (2.1) επαναδιατυπώνεται ως [1]:

$$\mathcal{A}_{\text{obs}} = \langle \mathcal{A} \rangle_{\text{time}} = \frac{1}{\tau_{\text{obs}}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{\text{obs}}} \mathcal{A}(\Gamma(\tau)) \quad (2.2)$$

Λόγω της πολυπλοκότητας της χρονικής εξέλιξης της $\mathcal{A}(\mathbf{\Gamma})$ για μεγάλους αριθμούς ατόμων, ο Gibbs πρότεινε την αντικατάσταση του χρονικού μέσου όρου με τον μέσο όρο στατιστικού συνόλου. Ως στατιστικό σύνολο θεωρούμε ένα σύνολο σημείων $\mathbf{\Gamma}$ στο χώρο των φάσεων, όπου τα σημεία κατανέμονται σύμφωνα με τη συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας $\rho(\mathbf{\Gamma})$. Η συνάρτηση αυτή καθορίζεται με βάση τις επιλεγμένες μακροσκοπικές παραμέτρους, οι οποίες θα μένουν σταθερές. Στα πλαίσια αυτής της εργασίας όλες οι προσομοιώσεις έγιναν υπό σταθερό αριθμό ατόμων N , όγκο V και θερμοκρασία T , ή όπως αποκαλείται στο κανονικό στατιστικό σύνολο (NVT). Κάθε σημείο $\mathbf{\Gamma}$ αναπαριστά ένα σύστημα σε κάποια συγκεκριμένη χρονική στιγμή. Εάν το σύστημα μπορεί να περάσει από όλες τις μικροκαταστάσεις του χώρου φάσεων τότε λέγεται *εργοδικό*. Για ένα εργοδικό σύστημα μπορεί να αντικατασταθεί ο χρονικός μέσος όρος ισοδύναμα από ένα μέσο όρο στατιστικού συνόλου [1]:

$$\mathcal{A}_{\text{obs}} = \langle \mathcal{A} \rangle_{\text{ens}} = \langle \mathcal{A} | \rho_{\text{ens}} \rangle = \sum_{\mathbf{\Gamma}} \mathcal{A}(\mathbf{\Gamma}) \rho_{\text{ens}}(\mathbf{\Gamma}) \quad (2.3)$$

Αντί του $\rho_{\text{ens}}(\mathbf{\Gamma})$ μπορεί να χρησιμοποιηθεί μία συνάρτηση στατιστικού βάρους:

$$\rho_{\text{ens}}(\mathbf{\Gamma}) = \frac{w_{\text{ens}}(\mathbf{\Gamma})}{\sum_{\mathbf{\Gamma}} w_{\text{ens}}(\mathbf{\Gamma})}, \quad Q_{\text{ens}} = \sum_{\mathbf{\Gamma}} w_{\text{ens}}(\mathbf{\Gamma}) \quad (2.4)$$

Στο κανονικό στατιστικό σύνολο ισχύει:

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} \exp(-\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})/k_B T) \quad (2.5)$$

όπου N είναι ο αριθμός των ατόμων, h η σταθερά Planck, \mathcal{H} η χαμιλτονιανή, k_B η σταθερά Boltzmann. Εντέλει, ο υπολογισμός του μέσου όρου στατιστικού συνόλου ανάγεται στην εξίσωση [1]:

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{NVT} = \frac{\int d\mathbf{r} \mathcal{A} \exp(-\beta \mathcal{V})}{\int d\mathbf{r} \exp(-\beta \mathcal{V})} \quad (2.6)$$

όπου $\beta = 1/k_B T$ και \mathcal{V} ο όρος δυναμικής ενέργειας της Χαμιλτονιανής.

2.2 Μέθοδος Monte Carlo

Η μέθοδος Monte Carlo όπως την ξέρουμε σήμερα έχει τις βάσεις της στην πρώτη προσομοίωση υγρού που πραγματοποιήθηκε με ηλεκτρονικό υπολογιστή από τους

Metropolis, Rosenbluth, Rosenbluth, Teller και Teller (1953). Στη μέθοδο αυτή αναφερόμαστε συνήθως ως «μέθοδος Metropolis Monte Carlo» και την εισήγαγαν οι προαναφερθέντες ερευνητές. Τα μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν στην αρχή για μοριακές προσομοιώσεις με τη μέθοδο MC (όπως θα αποκαλείται για συντομία) περιέγραφαν τα μόρια ως σκληρές σφαίρες ή δίσκους, αλλά μόλις το 1957 άρχισε να χρησιμοποιείται το δυναμικό Lennard-Jones για την περιγραφή των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων [1].

Οι μέθοδοι Monte Carlo χρησιμοποιούνται ευρύτατα στα μαθηματικά για τον υπολογισμό πολυδιάστατων ορισμένων ολοκληρωμάτων, στις οικονομικές επιστήμες, στην υπολογιστική φυσικοχημεία και εν γένει σε προβλήματα με πολλούς βαθμούς ελευθερίας, των οποίων η λύση δεν μπορεί να προκύψει από έναν ντετερμινιστικό αλγόριθμο.

Το πλεονέκτημα της μεθόδου MC στις μοριακές προσομοιώσεις έγκειται στο ότι οι «μη φυσικές» κινήσεις τις οποίες πραγματοποιεί το σύστημα μπορούν να το οδηγήσουν γρηγορότερα στην ισορροπία σε σχέση με τις μεθόδους Μοριακής Δυναμικής [13].

Αποτελούν «υπολογιστικά πειράματα» με δεδομένα εισόδου τη μοριακή γεωμετρία, το δυναμικό αλληλεπίδρασης που διέπει το σύστημα και συνθήκες όπως π.χ. η πίεση P ή η θερμοκρασία T και αποτελέσματα εξόδου διαδοχικές απεικονίσεις του συστήματος. Από την επεξεργασία των απεικονίσεων αυτών προκύπτουν διάφορες μακροσκοπικές ιδιότητες και η μικροσκοπική δομή του συστήματος [14].

Το όνομα 'Monte Carlo' επιλέχθηκε διότι οι τυχαίοι αριθμοί έχουν σημαντικό ρόλο στην πραγματοποίηση της μεθόδου. Με τη μέθοδο MC δειγματοληπτείται με τη βοήθεια των τυχαίων αριθμών ο χώρος φάσεων (όλες οι δυνατές απεικονίσεις) του συστήματος για τον υπολογισμό μέσων όρων πάνω σε κάποιο στατιστικό σύνολο. Η απλή δειγματοληψία μπορεί να οδηγήσει, όμως, σε καταστάσεις υψηλής ενέργειας, οι οποίες δε συνεισφέρουν σχεδόν καθόλου στη διαμόρφωση της μέσης τιμής μιας θερμοδυναμικής ιδιότητας (βλ. εξίσωση (2.6)). Για το λόγο αυτό, καθίσταται αναγκαία δειγματοληψία η οποία θα επισκέπτεται συχνότερα τις καταστάσεις του χώρου φάσεων, οι οποίες συνεισφέρουν περισσότερο στη διαμόρφωση της μέσης τιμής (π.χ. περιοχές χαμηλής δυναμικής ενέργειας στο στατιστικό σύνολο NVT). Αυ-

τού του είδους η δειγματοληψία ονομάζεται *επιλεκτική* (importance sampling). Εάν, λοιπόν, η συχνότητα δειγματοληψίας μίας απεικόνισης είναι ίση με την πυκνότητα πιθανότητας της απεικόνισης αυτής στην ισορροπία ρ_{ens} , τότε ο υπολογισμός της μέσης τιμής της ιδιότητας \mathcal{A} στο κανονικό στατιστικό σύνολο μπορεί να εκφραστεί ως [1]:

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{NVT} = \langle \mathcal{A} \rangle_{\text{trials}} \approx \frac{\sum_{n=1}^{N_{\text{trials}}} \mathcal{A}(n) \exp(-\beta \mathcal{V}(n))}{\sum_{n=1}^{N_{\text{trials}}} \exp(-\beta \mathcal{V}(n))} \quad (2.7)$$

Τελικά, ακόμα και αν για απλά ολοκληρώματα η μέθοδος MC δεν είναι ανταγωνιστική σε σχέση με άλλες μεθόδους (π.χ. Simpson) για τον υπολογισμό ολοκληρωμάτων στο χώρο φάσεων) αποδεικνύεται εξαιρετικά χρήσιμη.

Η εξίσωση (2.7) προέκυψε με την υπόθεση ότι η δειγματοληψία των απεικονίσεων του συστήματος έγινε με πυκνότητα πιθανότητας ρ ίση με την πυκνότητα πιθανότητας ρ_{ens} . Παρόλα αυτά η αναζήτηση μίας μεθόδου με την οποία θα δημιουργείται μία αλληλουχία τυχαίων καταστάσεων, έτσι ώστε με το πέρας της προσομοίωσης η κάθε κατάσταση θα έχει υποστεί δειγματοληψία με την επιθυμητή πιθανότητα, δεν είναι απλή υπόθεση [1]. Η λύση στο πρόβλημα αυτό, δόθηκε από τους Metropolis και συνεργάτες (1953) και θα περιγραφεί παρακάτω.

2.2.1 Metropolis Monte Carlo

Η λύση στο πρόβλημα της επιλεκτικής δειγματοληψίας βασίζεται στη δημιουργία μίας αλυσίδας Markov των καταστάσεων του προς προσομοίωση συστήματος, με οριακή κατανομή ρ_{ens} [1]. Η αλυσίδα Markov είναι μία ακολουθία δοκιμών (στοχαστική ανέλιξη) η οποία υπακούει σε δύο συνθήκες:

1. Το αποτέλεσμα κάθε δοκιμής ανήκει σε ένα πεπερασμένο σύνολο αποτελεσμάτων $\{\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_m, \Gamma_n, \dots\}$, το οποίο καλείται χώρος φάσεων.
2. Το αποτέλεσμα κάθε δοκιμής εξαρτάται μόνο από το αποτέλεσμα της ακριβώς προηγούμενης δοκιμής.

Οι δύο διαδοχικές καταστάσεις Γ_m και Γ_n συνδέονται με μία πιθανότητα μετάβασης P_{mn} , δηλαδή την πιθανότητα το σύστημα να μεταβεί από την κατάσταση m στην κατάσταση n . Ο πίνακας των πιθανοτήτων μετάβασης (transition matrix) έχει διαστάσεις $N \times N$, όπου N είναι ο αριθμός των πιθανών καταστάσεων του συστήματος και θα πρέπει να είναι στοχαστικός και εργοδικός. Κάθε σειρά του πίνακα \mathbf{P} αθροίζεται στη μονάδα, δηλαδή:

$$\sum_n P_{mn} = 1 \quad (2.8)$$

Η πιθανότητα το σύστημα να βρίσκεται σε μία δεδομένη κατάσταση εκφράζεται από το διάνυσμα πιθανότητας $\boldsymbol{\rho}$:

$$\boldsymbol{\rho} = (\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_m, \rho_n, \dots, \rho_N) \quad (2.9)$$

όπου ρ_1 είναι η πιθανότητα το σύστημα να βρίσκεται στην κατάσταση 1, ρ_m η πιθανότητα το σύστημα να βρίσκεται στην κατάσταση m κλπ. Αν $\boldsymbol{\rho}(1)$ είναι η πιθανότητα της αρχικής τυχαία επιλεγμένης απεικόνισης τότε η πιθανότητα της δεύτερης κατάστασης είναι:

$$\boldsymbol{\rho}(2) = \boldsymbol{\rho}(1)\mathbf{P} \quad (2.10)$$

Μετά από άπειρες δοκιμές η οριακή πιθανότητα της αλυσίδας Markov θα είναι:

$$\boldsymbol{\rho}_{\text{limit}} = \lim_{k \rightarrow \infty} \boldsymbol{\rho}(1)\mathbf{P}^k \quad (2.11)$$

Αυτή η οριακή πιθανότητα θέλουμε να ισούται με ρ_{ens} . Επιπλέον, όταν επιτευχθεί η ισορροπία θα πρέπει η επόμενη δοκιμή να δώσει μία απεικόνιση που θα βρίσκεται και αυτή σε ισορροπία:

$$\boldsymbol{\rho}_{\text{limit}} = \boldsymbol{\rho}_{\text{limit}}\mathbf{P} \quad (2.12)$$

Συνεπώς θα πρέπει τα στοιχεία του διανύσματος $\boldsymbol{\rho}$ να ικανοποιούν τη συνθήκη:

$$\sum_m \rho_m P_{mn} = \rho_n \quad (2.13)$$

Το πρόβλημα, λοιπόν, στο κανονικό στατιστικό σύνολο για διάνυσμα πιθανότητας με στοιχεία $\rho_m = \rho_{NVT}$, ανάγεται στην εύρεση ενός στοχαστικού και εργοδικού πίνακα \mathbf{P} , ο οποίος να ικανοποιεί τις εξισώσεις (2.8) και (2.13). Ένα χρήσιμο τέχνασμα

είναι η αντικατάσταση της συνθήκης της εξίσωσης (2.13) με την ισχυρή συνθήκη μικροσκοπικής αντιστρεψιμότητας ή λεπτομερούς ισορροπίας (microscopic reversibility), η οποία εξασφαλίζει ότι η πιθανότητα πραγματοποίησης μίας μετάβασης από την κατάσταση m στην κατάσταση n είναι ίση με την πιθανότητα πραγματοποίησης της αντίστροφης μετάβασης:

$$\rho_m P_{mn} = \rho_n P_{nm} \quad (2.14)$$

Επομένως, θα πρέπει ο πίνακας \mathbf{P} να επιλεγθεί έτσι ώστε να ισχύουν οι εξισώσεις (2.13) και (2.14). Ο Metropolis και συνεργάτες πρότειναν ως λύση την ακόλουθη:

$$\begin{aligned} P_{mn} &= \alpha_{mn} & \rho_n &\geq \rho_m & m &\neq n \\ P_{mn} &= \alpha_{mn}(\rho_n/\rho_m) & \rho_n &< \rho_m & m &\neq n \\ P_{mm} &= 1 - \sum_{n \neq m} P_{mn} \end{aligned} \quad (2.15)$$

Ο πίνακας με στοιχεία α_{mn} είναι στοχαστικός και συμμετρικός και θα πρέπει να προσδιοριστεί προκειμένου να εφαρμοστεί η λύση Metropolis. Τελικά, από τη σχέση (2.15) προκύπτει ότι η πιθανότητα μετάβασης από την κατάσταση m στην κατάσταση n ισούται με το γινόμενο δύο παραγόντων:

1. ο πρώτος παράγοντας μπορεί να ερμηνευτεί ως η πιθανότητα εγχειρήματος της κίνησης (attempt probability), $\alpha(m \rightarrow n) = \alpha_{mn}$ και
2. ο δεύτερος παράγοντας μπορεί να ερμηνευτεί ως η πιθανότητα αποδοχής της κίνησης (acceptance probability), $P_{acc}(m \rightarrow n) = \min(1, \rho_n/\rho_m)$

Στην περίπτωση του κανονικού στατιστικού συνόλου η πιθανότητα αποδοχής της κίνησης $m \rightarrow n$ δίνεται από τη σχέση:

$$P_{acc}(m \rightarrow n) = \min(1, e^{-\beta \Delta \mathcal{V}_{m \rightarrow n}}) \quad (2.16)$$

Ο αλγόριθμος Metropolis MC ανήκει στις αμερόληπτες τεχνικές MC (συμμετρικός πίνακας α). Εντούτοις, η δειγματοληψία του χώρου φάσεων μπορεί να γίνει πιο αποτελεσματική εάν η πιθανότητα εγχειρήματος μίας κίνησης $m \rightarrow n$ γίνει με κάποια μεροληψία (bias), η οποία θα αυξάνει τις πιθανότητες αποδοχής της. Στην

περίπτωση αυτή, η συνθήκη μικροσκοπικής αντιστρεψιμότητας εξασφαλίζεται από τη σχέση:

$$P_{\text{acc}}(m \rightarrow n) = \min \left(1, \frac{\alpha(n \rightarrow m) \rho_n}{\alpha(m \rightarrow n) \rho_m} \right) \quad (2.17)$$

2.2.2 Κινήσεις Monte Carlo

Με τις κινήσεις Monte Carlo μεταβάλλεται η θέση διαφόρων ατόμων μίας αλυσίδας και μπορεί να τροποποιηθεί η συνδετικότητα των αλυσίδων, με κατάλληλο τρόπο, ώστε το σύστημα να προσεγγίσει την ισορροπία σε ικανό υπολογιστικό χρόνο. Το γεγονός ότι οι κινήσεις Monte Carlo είναι «αφύσικες», δηλαδή δεν απαντώνται σε ένα φυσικό πολυμερές, τις καθιστά χρήσιμες στο να βοηθήσουν το σύστημα να υπερβεί τοπικούς ενεργειακούς περιορισμούς και να το οδηγήσουν σε θερμοδυναμική ισορροπία με αποτελεσματικό τρόπο.

Σε κάθε βήμα του κώδικα Monte Carlo επιλέγεται τυχαία ένα άτομο (ενοποιημένο άτομο) από μία αλυσίδα του συστήματος, το οποίο ανάλογα την κίνηση μπορεί να υπόκειται σε περιορισμούς ως προς τη θέση του στην αλυσίδα, και μεταβάλλεται η θέση του ή η συνδετικότητά του ή και τα δύο επηρεάζοντας ανάλογα τα γειτονικά του άτομα. Ακολουθώς ελέγχεται εάν η νέα θέση του ατόμου (ή οι νέες θέσεις των ατόμων) επικαλύπτεται με τη θέση κάποιου άλλου ατόμου του συστήματος και στην περίπτωση αυτή η κίνηση απορρίπτεται. Επικάλυψη σημαίνει απόσταση από κάποιο άλλο άτομο του συστήματος μικρότερη από τη διάμετρο κρούσης σ_{ij} του δυναμικού Lennard-Jones (βλ. κεφ. 2.5.1). Εάν δεν προκύπτει αλληλεπικάλυψη με κάποιο άλλο άτομο ο κώδικας υπολογίζει τη νέα ενέργεια του συστήματος. Σε περίπτωση που με την κίνηση Monte Carlo επιτευχθεί χαμηλότερη ενέργεια η κίνηση γίνεται αποδεκτή και το σύστημα λαμβάνει τη νέα απεικόνιση. Σε περίπτωση υψηλότερης ενέργειας γίνεται έλεγχος αποδοχής της κίνησης σύμφωνα με το κριτήριο Metropolis.

Οι κινήσεις Monte Carlo μπορούν να διαχωριστούν σε απλές και σύνθετες. Στις απλές κινήσεις μεταβάλλεται η θέση ενός μονομερούς της αλυσίδας ενώ στις σύνθετες μεταβάλλονται οι θέσεις περισσότερων μονομερών, ολόκληρων τμημάτων της αλυσίδας, συχνά αλλάζοντας τη συνδετικότητα του συστήματος.

Στον κώδικα που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια αυτής της εργασίας πραγματο-

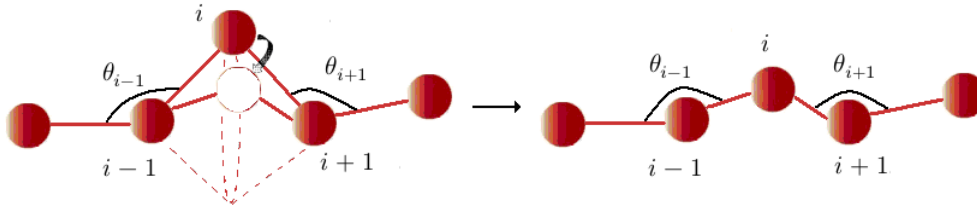
ποιούνται έξι κινήσεις Monte Carlo. Η κίνηση περιστροφής εσωτερικού ατόμου αλυσίδας (flip), η περιστροφή άκρου αλυσίδας (end rotation) και ο ερπυσμός (reptation) ανήκουν στις απλές κινήσεις και η συντονισμένη περιστροφή (concerted rotation), η διπλή γεφύρωση (double bridging) και η διπλή ενδομοριακή αναγεφύρωση (intramolecular double rebridging) στις σύνθετες.

Απλές Κινήσεις Monte Carlo

Οι απλές κινήσεις έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για την προσομοίωση ολιγομερών, αλλά για συστήματα πολυμερών μεγάλου μοριακού βάρους ο συνδυασμός απλών και σύνθετων κινήσεων είναι απαραίτητος.

Η *περιστροφή εσωτερικού ατόμου αλυσίδας* (flip) είναι μία σχετικά απλή κίνηση για ατομιστικά μοντέλα πολυμερικών αλυσίδων με εύκαμπτες γωνίες δεσμών και εισάγει τοπικές διακυμάνσεις στις αλυσίδες [15]. Το ιδανικό ποσοστό διενέργειας της κίνησης σχετίζεται με το μήκος των αλυσίδων. Πραγματοποιείται με τυχαία επιλογή ενός εσωτερικού ατόμου i μίας τυχαίας αλυσίδας του συστήματος. Το επίπεδο που ορίζουν το επιλεγμένο άτομο και τα γειτονικά του άτομα στην ίδια αλυσίδα, $i - 1$ και $i + 1$, αποτελεί τον άξονα περιστροφής γύρω από τον οποίο περιστρέφεται το άτομο κατά μία τυχαία επιλεγμένη γωνία, που όμως θα ανήκει στο διάστημα $[-\Delta\phi_{\max}, \Delta\phi_{\max}]$, $\Delta\phi_{\max} = 10^\circ$. Οι δεσμικές γωνίες θ_{i-1} και θ_{i+1} και μέχρι τέσσερις διέδρες γωνίες μεταβάλλονται. Την κατασκευή της νέας απεικόνισης ακολουθεί ο έλεγχος επικάλυψης του ατόμου i με κάποιο ενοποιημένο άτομο του συστήματος και σε περίπτωση που όντως υπάρχει επικάλυψη η κίνηση απορρίπτεται. Εάν δεν απορριφθεί, υπολογίζονται οι ενέργειες του συστήματος στην παλιά απεικόνιση m και στη νέα απεικόνιση n , και εφαρμόζεται το κριτήριο αποδοχής Metropolis. Το κριτήριο Metropolis στην περίπτωση της κίνησης αυτής περιλαμβάνει τις Ιακωβιανές που προκύπτουν από το μετασχηματισμό των συντεταγμένων [14] και δίνεται από την εξίσωση (2.18).

$$P_{\text{acc,flip}}(m \rightarrow n) = \min \left(1, \frac{\sin \theta_{i-1}^{(n)} \sin \theta_{i+1}^{(n)}}{\sin \theta_{i-1}^{(m)} \sin \theta_{i+1}^{(m)}} e^{-\beta \Delta \mathcal{V}_{m \rightarrow n}} \right) \quad (2.18)$$



Σχήμα 2.1: Αναπαράσταση της περιστροφής εσωτερικού ατόμου αλυσίδας (flip).

Η κίνηση περιστροφής άκρου αλυσίδας (end rotation) πραγματοποιείται με την περιστροφή ενός τυχαία επιλεγμένου άκρου μίας τυχαίας πολυμερικής αλυσίδας του συστήματος κατά μία διέδρη γωνία ϕ γύρω από τον προηγούμενο δεσμό (βλ. Σχήμα 2.2).

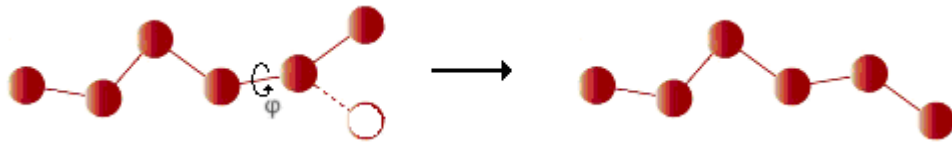
Η διέδρη γωνία είναι επιλεγμένη ισοπίθανα από το διάστημα $[-\Delta\phi_{\max}, \Delta\phi_{\max}]$, $\Delta\phi_{\max} = \pi$. Ταυτόχρονα μεταβάλλεται και η γωνία θ μεταξύ του περιστρεφόμενου ατόμου και του αμέσως επόμενου ατόμου της αλυσίδας, σύμφωνα με την κατανομή Boltzmann της δυναμικής ενέργειας κάμψης της γωνίας δεσμών. Δηλαδή, μία γωνία θ που ευνοεί τις διαμορφώσεις χαμηλής ενέργειας έχει μεγαλύτερη πιθανότητα να επιλεγθεί.

$$P(\theta) \propto e^{-\beta\mathcal{V}_{\text{bend}}} \quad (2.19)$$

Την κατασκευή της νέας διαμόρφωσης ακολουθεί έλεγχος για επικάλυψη μεταξύ ατόμων, ο υπολογισμός της ενέργειας του συστήματος στη νέα κατάσταση και ο έλεγχος για αποδοχή της κίνησης σε περίπτωση που δεν υπάρχουν επικαλύψεις μεταξύ των ατόμων. Η εισαγωγή της μεροληψίας ως προς την επιλογή της γωνίας θ κατά τη δειγματοληψία θα πρέπει να μην υπάρχει στο κριτήριο αποδοχής [2] και επομένως το κριτήριο Metropolis τροποποιείται και δεν περιλαμβάνει στη συνολική ενέργεια την ενέργεια κάμψης δεσμών, η οποία ενέχει την αμεροληψία.

$$P_{\text{acc,rot}}(\mathbf{m} \rightarrow \mathbf{n}) = \min(1, e^{-\beta\Delta\mathcal{V}'_{\mathbf{m} \rightarrow \mathbf{n}}}), \quad \mathcal{V}' \equiv \mathcal{V}_{\text{LJ}} + \mathcal{V}_{\text{tor}} \quad (2.20)$$

Στον ερπυσμό (reptation) ένα τυχαία επιλεγμένο άκρο μίας γραμμικής πολυμερικής αλυσίδας αποκόπτεται και προστίθεται στο άλλο άκρο της αλυσίδας. Το μήκος

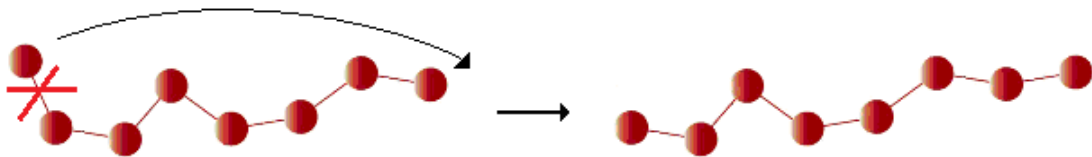


Σχήμα 2.2: Αναπαράσταση της περιστροφής άκρου αλυσίδας (end rotation).

δεσμού διατηρείται σταθερό και το αποκομμένο άτομο σχηματίζει με το αμέσως επόμενο άτομο της αλυσίδας γωνία δεσμού θ σύμφωνα με την κατανομή Boltzmann της δυναμικής ενέργειας κάμψης της γωνίας δεσμών, όπως και στην κίνηση περιστροφής άκρου αλυσίδας. Η διεδρη γωνία ϕ που προκύπτει από τα τέσσερα τελευταία άτομα του άκρου στο οποίο προσαρτάται το αποκομμένο άτομο επιλέγεται τυχαία από το διάστημα $[-\Delta\phi_{\max}, \Delta\phi_{\max})$, $\Delta\phi_{\max} = \pi$. Εάν δεν προκύψει επικάλυψη με κάποιο από τα άλλα άτομα του συστήματος, υπολογίζεται η ενέργεια του συστήματος και πραγματοποιείται έλεγχος με βάση το κριτήριο Metropolis. Όπως και στην περίπτωση της περιστροφής άκρου αλυσίδας το κριτήριο Metropolis πρέπει να μην περιλαμβάνει την αμεροληψία που εισάγεται κατά την επιλογή της γωνίας δεσμού, και επομένως η πιθανότητα αποδοχής της κίνησης δίνεται από την εξίσωση (2.21).

$$P_{\text{acc, rept}}(m \rightarrow n) = \min(1, e^{-\beta\Delta\mathcal{V}'_{m \rightarrow n}}) \quad (2.21)$$

Ο ερπυσμός επιταχύνει τη διάχυση του κέντρου μάζας των αλυσίδων [13] αλλά η



Σχήμα 2.3: Αναπαράσταση της κίνησης ερπυσμού (reptation).

αποτελεσματικότητά του μειώνεται για μεγάλα μήκη αλυσίδων. Εντούτοις, χρησιμοποιείται διότι διευκολύνει σε συνδυασμό με άλλες κινήσεις (π.χ. τη συντονισμένη περιστροφή) την αναδιάταξη του κενού χώρου του συστήματος, αποτρέποντας έτσι την παλινδρόμηση του συστήματος σε μία προηγούμενη κατάσταση και βελτιώνοντας την αποδοτικότητα του αλγορίθμου [16]. Επίσης, σε συνδυασμό με την κίνηση

περιστροφής άκρου αλυσίδας συμβάλλει στην εξισορρόπηση των άκρων των αλυσίδων ενώ στην εξισορρόπηση των εσωτερικών ατόμων από τις απλές κινήσεις Monte Carlo συμβάλλει η κίνηση περιστροφής εσωτερικού ατόμου (flip). Τόσο για τον ερπυσμό όσο και για την περιστροφή άκρου αλυσίδας ισχύει ότι το ιδανικό ποσοστό εγχειρήματος σχετίζεται με τον αριθμό των αλυσίδων, ενώ για την κίνηση περιστροφής εσωτερικού ατόμου σχετίζεται με το μήκος των αλυσίδων [14].

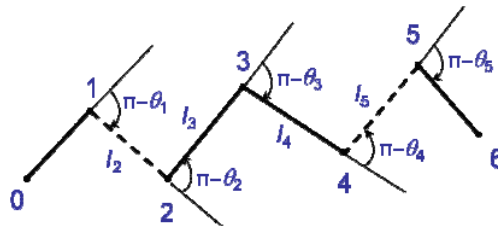
Σύνθετες Κινήσεις Monte Carlo

Οι σύνθετες κινήσεις Monte Carlo μετακινούν ένα σχετικά μεγάλο αριθμό ατόμων συχνά τροποποιώντας τη συνδετικότητα των αλυσίδων. Επιλύουν το πρόβλημα της τριμερούς γεφύρωσης το οποίο διατυπώνεται ως εξής: «Δεδομένων δύο διμερών στο χώρο, να κατασκευαστεί τριμερές που να τα συνενώνει κατά τέτοιο τρόπο ώστε το επταμερές που προκύπτει να έχει προκαθορισμένα μήκη και γωνίες δεσμών».

Στο Σχήμα 2.4 εικονίζεται ένα μοντέλο ολιγομερούς σε σύστημα τοπικών συντεταγμένων του Flory, όπου τα άτομα $i - 1$ και i μίας πολυμερικής αλυσίδας ενώνονται με το δεσμό i , μήκους l_i , η παραπληρωματική της γωνίας μεταξύ των δεσμών $i - 1$ και i είναι η $\pi - \theta_{i-1}$ και έχει ως κορυφή το άτομο $i - 1$, και η διέδρη γωνία του δεσμού i είναι η ϕ_i . Για την κατασκευή της νέας απεικόνισης γίνεται μετασχηματισμός από τις τοπικές στις καρτεσιανές συντεταγμένες, όπου η διαμόρφωση των αλυσίδων περιγράφεται από τα διανύσματα θέσης του κάθε ατόμου r , τα μοναδιαία διανύσματα των δεσμών u και τις γωνίες Euler γ , οι οποίες προσδιορίζουν τον προσανατολισμό των μοναδιαίων διανυσμάτων των δεσμών [16]. Ο μετασχηματισμός αυτός πραγματοποιείται με τη βοήθεια Ιακωβιανών, οι οποίες υπεισέρχονται στο κριτήριο Metropolis.

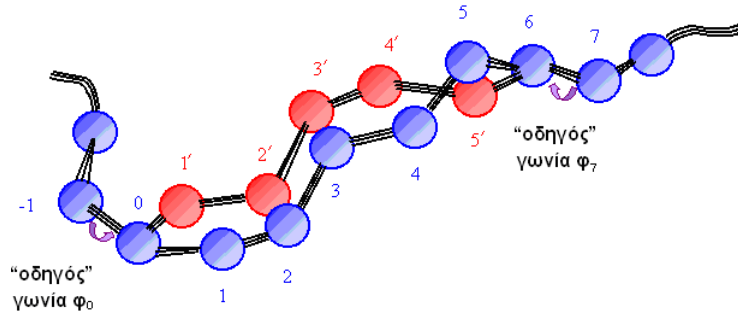
Το γεωμετρικό πρόβλημα της γεφύρωσης αρχικά επιλύθηκε από τους Pant και Theodorou [13]. Στις προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε η γεωμετρική λύση των Mavrantzas και συνεργατών [17].

Η *συντονισμένη περιστροφή* (concerted rotation) είναι μία σύνθετη κίνηση Monte Carlo, η οποία έχει ως στόχο την αναδιάταξη της εσωτερικής διαμόρφωσης των αλυσίδων. Η κίνηση concerted rotation βελτιώνει τη δειγματοληψία των τοπικών διακυ-



Σχήμα 2.4: Σχηματική αναπαράσταση του προβλήματος της τριμερούς γεφύρωσης.

μάνσεων στη δομή της πολυμερικής αλυσίδας [13]. Το ποσοστό αποδοχής της κίνησης αυτής σχετίζεται με το μήκος των αλυσίδων και δε μπορεί να εξισορροπήσει χαρακτηριστικά διαμόρφωσης σε μεγάλες κλίμακες μήκους. Πραγματοποιείται γύρω από, το πολύ, επτά διαδοχικούς σκελετικούς δεσμούς αφήνοντας την υπόλοιπη αλυσίδα ανεπηρέαστη [16]. Στην κίνηση αυτή επιλέγεται τυχαία μία αλυσίδα και ένα τριμερές το οποίο θα πρέπει να απέχει τουλάχιστον τέσσερις δεσμούς από τα άκρα της αλυσίδας. Έστω ότι επιλέγεται το τριμερές $\{2,3,4\}$ όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.5, και αποκόπτεται. Οι οδηγίοι διέδρες γωνίες ϕ_0 και ϕ_7 περιστρέφονται κατά μία γωνία ϕ επιλεγμένη ισοπίθανα στο διάστημα $[-\Delta\phi_{\max}, \Delta\phi_{\max}]$, $\Delta\phi_{\max} = 10^\circ$. Έτσι, τα άτομα 1 και 5 μετατοπίζονται και θα πρέπει να επιλυθεί το πρόβλημα της τριμερούς γεφύρωσης προκειμένου να ενωθεί ξανά το τριμερές που αποκόπηκε στη νέα του θέση $\{2',3',4'\}$. Με αυτή την κίνηση μετατοπίζονται πέντε άτομα και μεταβάλλονται οχτώ διέδρες γωνίες. Η επίλυση του προβλήματος γίνεται για σταθερό μήκος δεσμών και η επιλογή των παραπληρωματικών γωνιών θ γίνεται σύμφωνα με την κατανομή Boltzmann της δυναμικής ενέργειας κάμψης της γωνίας δεσμών (εξίσωση (2.19)). Μετά την επίλυση του γεωμετρικού προβλήματος απορρίπτονται οι λύσεις εκείνες οι οποίες δίνουν μεταβολή στη ενέργεια στρέψης διέδρων γωνιών μεγαλύτερη από $\mathcal{V}_{\text{tor}} = 3.5 \text{ kcal/mol}$ [18]. Με αυτό τον τρόπο μειώνουμε την πιθανότητα να γίνει δεκτή μία κίνηση η οποία λόγω μεγάλης ενέργειας πιθανότατα θα απορριφθεί αργότερα κατά την εφαρμογή του κριτηρίου Metropolis. Ακολουθεί έλεγχος για επικαλύψεις με άλλα άτομα και ακολούθως σταθμίζονται οι λοιπές λύσεις του γεωμετρικού προβλήματος με βάση την ενέργεια στρέψης των διέδρων γωνιών. Η



Σχήμα 2.5: Σχηματική αναπαράσταση της κίνησης συντονισμένης περιστροφής (concerted rotation).

πιθανότητα επιλογής μίας εκ των (το πολύ) δεκαέξι δυνατών λύσεων s είναι:

$$W_s = \frac{e^{-\beta \mathcal{V}_{\text{tor}}^{(s)}}}{\sum_s e^{-\beta \mathcal{V}_{\text{tor}}^{(s)}}} \quad (2.22)$$

Κατόπιν, επιχειρείται η διενέργεια της αντίστροφης κίνησης. Εάν ένα τριμερές που προκύψει κατά την επίλυση αυτού του αντίστροφου προβλήματος τριμερούς γεφύρωσης είναι ίδιο με το αρχικό $\{2,3,4\}$, τότε η κίνηση είναι έγκυρη. Τέλος, εφαρμόζεται το κριτήριο Metropolis, στο οποίο ενσωματώνονται οι Ιακωβιανές λόγω του μετασχηματισμού από το τοπικό στο καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων, η πιθανότητα με την οποία επιλέγεται η λύση της τριμερούς γεφύρωσης [16] (εξίσωση (2.22)), καθώς και το στατιστικό βάρος με το οποίο γίνεται η επιλογή της γωνίας δεσμών (εξίσωση (2.23)) [19]. Οι Ιακωβιανές J εκφράζουν το λόγο του στοιχειωδών όγκων σε καρτεσιανές συντεταγμένες προς τους αντίστοιχους σε τοπικές συντεταγμένες [13].

$$W_\theta = \prod_{k=1}^5 \frac{\sin(\theta_k) e^{-\beta \mathcal{V}_{\text{bend}}(\theta_k)}}{\int_0^\pi \sin(\theta_k) e^{-\beta \mathcal{V}_{\text{bend}}(\theta_k)} d\theta_k} \quad (2.23)$$

Η πιθανότητα να εγχειρηθεί μετάβαση από μία αρχική απεικόνιση m σε μία νέα απεικόνιση n είναι:

$$\alpha(m \rightarrow n) = W_s(n) W_\theta(n) \quad (2.24)$$

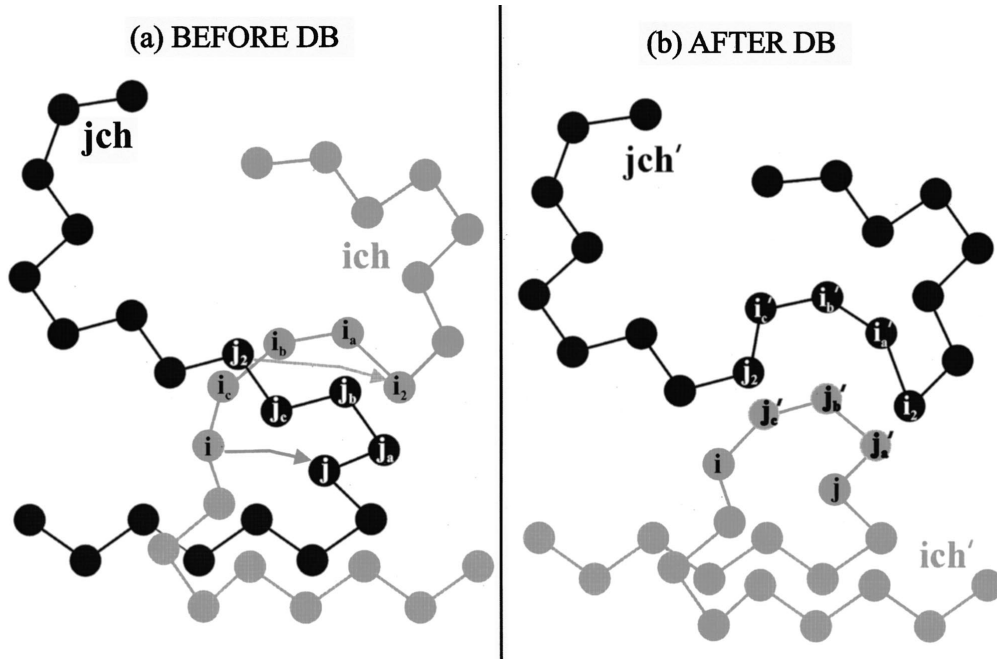
Τελικά το κριτήριο Metropolis δίνεται από την εξίσωση:

$$P_{\text{acc,conrot}}(\mathbf{m} \rightarrow \mathbf{n}) = \min \left(1, \frac{\alpha(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{m}) J_{\mathbf{n}} e^{-\beta \mathcal{V}(\mathbf{n})}}{\alpha(\mathbf{m} \rightarrow \mathbf{n}) J_{\mathbf{m}} e^{-\beta \mathcal{V}(\mathbf{m})}} \right) \quad (2.25)$$

Η *διπλή γεφύρωση* (bouble bridging ή εν συντομία DB) είναι μία σύνθετη κίνηση η οποία προκαλεί μεταβολή στη συνδετικότητα των αλυσίδων, οδηγώντας σε εντελώς διαφορετικές διαμορφώσεις και διευκολύνοντας το σύστημα να κάνει μεγάλα βήματα στο χώρο φάσεων και επομένως να προσεγγίσει την ισορροπία. Αποτελεί κλειδί για την εξισορρόπηση συστημάτων με μεγάλα μήκη πολυμερικών αλυσίδων.

Στην κίνηση συμμετέχουν δύο αλυσίδες, οι *ich* και *jch*. Το εσωτερικό άτομο *i* της αλυσίδας *ich* επιτίθεται στο εσωτερικό άτομο *j* της *jch*. Ένα τριμερές (j_a, j_b, j_c) συνδεδεμένο με το άτομο *j* αποκόπτεται από την αλυσίδα *jch*, και σχηματίζεται μία νέα γέφυρα μεταξύ των ατόμων *i* και *j*, αποτελούμενη από το τριμερές (j'_a, j'_b, j'_c) (πρωτεύουσα γεφύρωση). Για να ολοκληρωθεί η κίνηση, ένα δεύτερο τριμερές θα πρέπει να γεφυρώσει το άτομο j_2 , το οποίο βρισκόταν στην αρχική διαμόρφωση δίπλα στο αποκομμένο τριμερές (j_a, j_b, j_c), με το άτομο i_2 , το οποίο κατά την αρχική διαμόρφωση βρισκόταν τέσσερις δεσμούς μακριά από το άτομο *i* (δευτερεύουσα γεφύρωση). Το τριμερές (i_a, i_b, i_c), μεταξύ των μονομερών *i* και i_2 , αποκόπτεται από την *ich*, και τελικά τα μονομερή i_2 και j_2 ενώνονται μέσω της τριμερούς γέφυρας (i'_a, i'_b, i'_c). Στη νέα απεικόνιση του συστήματος, εάν τελικά η κίνηση γίνει αποδεκτή, οι αλυσίδες *ich* και *jch* έχουν αντικατασταθεί από τις *ich'* και *jch'*, με εντελώς διαφορετικές διαμορφώσεις, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.6 [18].

Εν γένει, για δύο αλυσίδες και δύο εσωτερικά άτομα, υπάρχουν τέσσερις το πολύ διαφορετικοί συνδυασμοί με τους οποίους μπορεί να επιτευχθεί η κίνηση DB, ανάλογα με τη θέση των αποκομμένων τριμερών. Αν η αρχική απεικόνιση είναι αυτή του Σχήματος 2.6, τότε οι τέσσερις πιθανές απεικονίσεις δίνονται στο Σχήμα 2.7. Εντούτοις, μόνο η απεικόνιση 2.7(a) διατηρεί τον αριθμό ατόμων των αλυσίδων (μονοδιάσπαρτο σύστημα). Επομένως, μόνο αυτή η απεικόνιση, στην περίπτωση αυτή, θα λαμβανόταν υπόψη για την αποδοχή της κίνησης, λόγω του ότι στα πλαίσια της εργασίας αυτής προσομοιώνονται αυστηρά μονοδιάσπαρτα συστήματα. Κάθε άτομο, το οποίο θα βρίσκεται τουλάχιστον δύο δεσμούς μακριά από τα άκρα της αλυσίδας στην οποία ανήκει, μπορεί να ξεκινήσει μία κίνηση DB επιτιθέμενο σε ένα άτομο

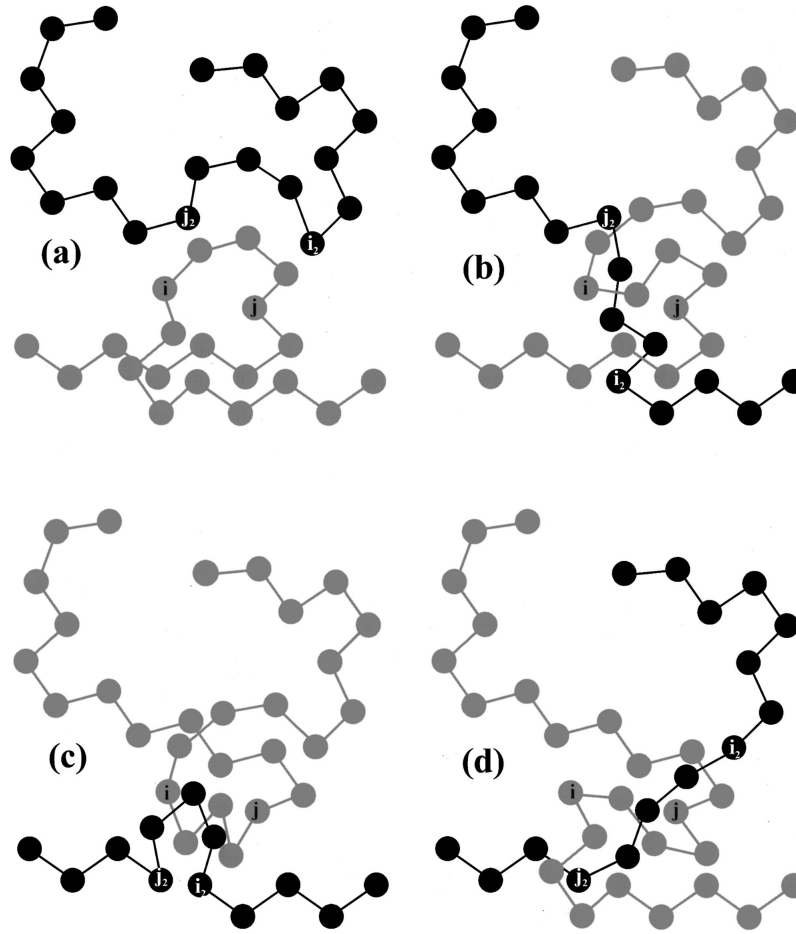


Σχήμα 2.6: Σχηματική αναπαράσταση της κίνησης διπλής γεφύρωσης (double bridging). (a) Τοπική απεικόνιση των αλυσίδων πριν την κίνηση. (b) Τοπική απεικόνιση των δύο αλυσίδων μετά την κίνηση.

γειτονικής αλυσίδας. Εντούτοις, μόνο ορισμένα γειτονικά άτομα μπορούν να συμμετάσχουν στην κίνηση, λόγω των περιορισμών που επιβάλλονται από τη γεωμετρική κατασκευή της κίνησης. Για κάθε επιτιθέμενο άτομο i διατηρείται κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης μία λίστα διαμοριακών γειτόνων με τους οποίους θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί η κίνηση. Η πιθανότητα να επιλεχθεί ένα άτομο j για γεφύρωση από ένα επιτιθέμενο άτομο i είναι:

$$P_i = \frac{1}{N_{\text{DB}}(i)} \quad (2.26)$$

όπου $N_{\text{DB}}(i)$ είναι ο αριθμός των υποψήφιων μονομερών j . Εάν η δυνατή απεικόνιση η οποία εξασφαλίζει μονοδιάσπαρτο σύστημα, πληροί κάποιες γεωμετρικές προϋποθέσεις [18], επιλύεται. Οι λύσεις τόσο στην πρωτεύουσα όσο και στη δευτερεύουσα γεφύρωση μπορούν να είναι μέχρι δεκάξι. Για όσες λύσεις προκύψουν, ελέγχεται η ενέργεια στρέψης των δίεδρων γωνιών να είναι μικρότερη από $\mathcal{V}_{\text{tor}} = 7.0$



Σχήμα 2.7: Σχηματική αναπαράσταση των πιθανών απεικονίσεων των αλυσίδων που μπορούν να προκύψουν από τους διαφορετικούς συνδυασμούς γεφύρωσης.

kcal/mol, ειδάλως η λύση απορρίπτεται. Ακολούθως, γίνεται έλεγχος για την πιθανή επικάλυψη ατόμων. Εντέλει, επιλέγεται μία από τις δυνατές λύσεις s με πιθανότητα:

$$W_s = \frac{e^{-\beta(\mathcal{V}_{\text{tor}}^{(s)} + \mathcal{V}_{\text{L}}^{(s)})}}{\sum_s e^{-\beta(\mathcal{V}_{\text{tor}}^{(s)} + \mathcal{V}_{\text{L}}^{(s)})}} \quad (2.27)$$

Το κριτήριο Metropolis δίνεται από την εξίσωση (2.28).

$$P_{\text{acc,db}}(m \rightarrow n) = \min \left(1, \frac{P_{n \rightarrow m} W_{n \rightarrow m} J_n e^{-\beta \mathcal{V}(n)}}{P_{m \rightarrow n} W_{m \rightarrow n} J_m e^{-\beta \mathcal{V}(m)}} \right) \quad (2.28)$$

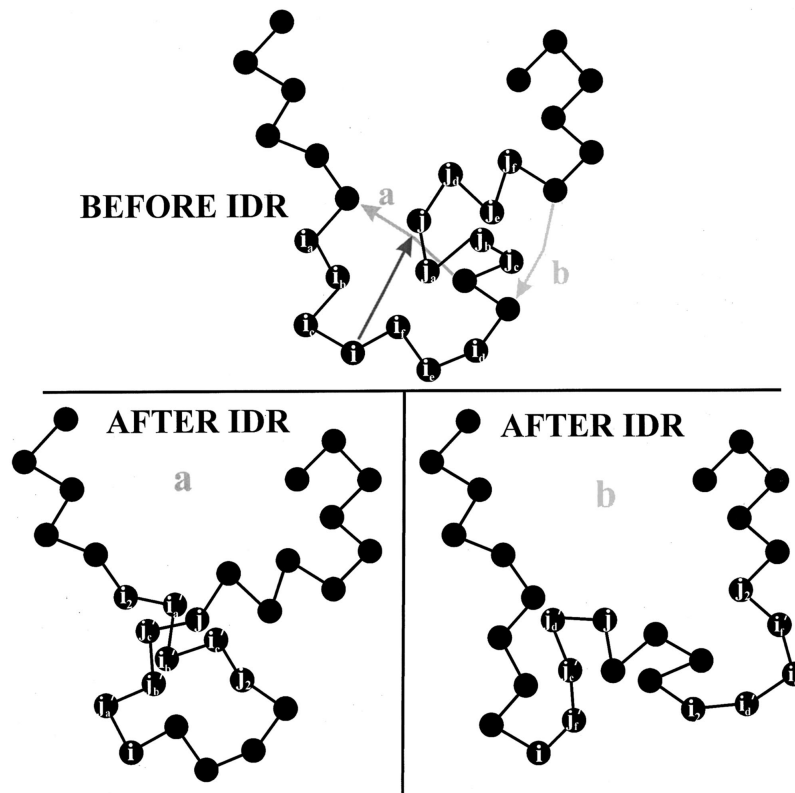
Η διπλή ενδομοριακή αναγεφύρωση (intramolecular double rebridging ή εν συντομία IDR) είναι όμοια με την διπλή γεφύρωση, αλλά πραγματοποιείται σε άτομα που ανήκουν αποκλειστικά στην ίδια αλυσίδα. Δεδομένων δύο εσωτερικών ατόμων i και j κατά μήκος μίας αλυσίδας μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο τρόπους. Το εσωτερικό άτομο i επιτίθεται σε έναν από τους γείτονές του j , στην ίδια αλυσίδα (πρωτεύουσα γεφύρωση). Το τριμερές (j_a, j_b, j_c) συνδεδεμένο με το άτομο j αποκόπτεται, και τα άτομα i και j ενώνονται μέσω ενός τριμερούς (j'_a, j'_b, j'_c) ή εναλλακτικά το τριμερές (j_d, j_e, j_f) συνδεδεμένο με το άτομο j αποκόπτεται, και τα άτομα i και j ενώνονται μέσω ενός τριμερούς (j'_d, j'_e, j'_f). Η δευτερεύουσα γεφύρωση περιλαμβάνει την αποκοπή του τριμερούς (i_a, i_b, i_c), δίπλα στο άτομο i , και τη γεφύρωση των ατόμων i_2 και j_2 (τα οποία θα βρίσκονται τέσσερις δεσμούς απόσταση από τα άτομα i και j αντίστοιχα) μέσω του τριμερούς (i'_a, i'_b, i'_c). Ομοίως για τη δεύτερη περίπτωση. Η IDR εικονίζεται σχηματικά στο Σχήμα 2.8 [18]. Η επιλογή των λύσεων ακολουθεί την ίδια διαδικασία όπως και στην περίπτωση της διπλής γεφύρωσης. Το κριτήριο Metropolis είναι αντίστοιχο:

$$P_{\text{acc,idr}}(m \rightarrow n) = \min \left(1, \frac{P_{n \rightarrow m} W_{n \rightarrow m} J_n e^{-\beta V(n)}}{P_{m \rightarrow n} W_{m \rightarrow n} J_m e^{-\beta V(m)}} \right) \quad (2.29)$$

Η IDR τροποποιεί την εσωτερική διαμόρφωση της πολυμερικής αλυσίδας και δεν επιδρά στα άκρα της. Αυτή η αναδιαμόρφωση του εσωτερικού των αλυσίδων διευκολύνει την DB να δράσει σε νέες διαμορφώσεις αλυσίδων, και έτσι οι δύο αυτές κινήσεις Monte Carlo δρουν συνεργατικά σε συστήματα μακρών πολυμερικών αλυσίδων [19].

2.3 Μοριακή Δυναμική

Η Μοριακή Δυναμική (Molecular Dynamics) είναι μία μεθοδολογία η οποία επιτρέπει να υπολογίσουμε τις δυναμικές ιδιότητες ενός συστήματος πολλών σωματιδίων. Με τη Μοριακή Δυναμική επιλύονται οι εξισώσεις κίνησης του Νεύτωνα για ένα σύστημα μορίων. Οι Alder και Wainwright (1957, 1959) χρησιμοποίησαν τη Μοριακή Δυναμική σε ένα σύστημα σκληρών σφαιρών, όπου τα σωματίδια κινούνταν με σταθερή ταχύτητα και πραγματοποιώντας μόνο ελαστικές κρούσεις. Το 1964 χρησιμο-



Σχήμα 2.8: Σχηματική αναπαράσταση της κίνησης διπλής ενδομοριακής αναγεφύρωσης.

ποιήθηκε με επιτυχία η Μοριακή Δυναμική σε ένα σύστημα σωματιδίων των οποίων οι αλληλεπιδράσεις περιγράφονταν από το δυναμικό Lennard-Jones [1]. Οι μέθοδοι MD χρησιμοποιούνται, μεταξύ άλλων, εκτενώς για τη μελέτη της δυναμικής πολυμερικών αλυσίδων, της υαλώδους μετάπτωσης, για την πρόβλεψη της διάχυσης αερίων διαμέσου πολυμερικών τηγμάτων, για την πρόβλεψη θερμοδυναμικών ιδιοτήτων των πολυμερικών τηγμάτων κ.ά. [13].

Προκειμένου να υπολογιστούν θερμοδυναμικές ιδιότητες με αλγορίθμους MD, απαιτείται ικανός υπολογιστικός χρόνος για την εξισορρόπηση των πολυμερικών αλυσίδων, ώστε οι χρονικές απεικονίσεις που θα ληφθούν από το χώρο των φάσεων να είναι στατιστικά σημαντικές και ικανές για τον υπολογισμό ενός χρονικού μέσου όρου (time average) που να ισοδυναμεί με ένα μέσο όρο στατιστικού συνό-

λου (ensemble average). Επομένως οι αρχικές απεικονίσεις που θα τροφοδοτηθούν σε έναν αλγόριθμο MD θα πρέπει να είναι κοντά στην ισορροπία [13].

Στις μεθόδους MD λόγω του υπολογιστικού χρόνου που δαπανάται για τον υπολογισμό των δυνάμεων, ο οποίος θα πρέπει να γίνεται σε κάθε βήμα, η ταχύτητα του αλγορίθμου ολοκλήρωσης είναι συγκριτικά ασήμαντη. Το πιο σημαντικό σε έναν αλγόριθμο MD είναι να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα μεγάλο βήμα δt , έτσι ώστε για ένα δεδομένο χρόνο προσομοίωσης να μπορεί να καλυφθεί ένα ικανοποιητικό χρονικό διάστημα εξέλιξης του συστήματος που προσομοιώνεται [1].

Η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος MD για την ολοκλήρωση των εξισώσεων κίνησης είναι μία μέθοδος που πρώτα υιοθετήθηκε από το Verlet (1967) [1]. Η μέθοδος αυτή δίνει μία άμεση λύση στο σύστημα των $3N$ διαφορικών εξισώσεων δεύτερης τάξης, για ένα σύστημα N σωματιδίων:

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}_i \quad (2.30)$$

όπου m_i είναι η μάζα του σωματιδίου i και $\mathbf{f}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{V}$ είναι η δύναμη που ασκείται στο σωματίδιο αυτό.

Η εύρεση της θέσης κάθε σωματιδίου τη χρονική στιγμή $t + \delta t$ βασίζεται στις θέσεις των σωματιδίων $\mathbf{r}(t)$, στις επιταχύνσεις $\mathbf{a}(t)$ και στις θέσεις $\mathbf{r}(t - \delta t)$ του προηγούμενου βήματος:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t) + \delta t^2 \mathbf{a}(t) \quad (2.31)$$

Οι ταχύτητες δε συμμετέχουν στην εξίσωση (2.31), διότι απαλείφονται προσθέτοντας τις εξισώσεις, οι οποίες προκύπτουν από ανάπτυγμα Taylor:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t + \delta t) &= \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{a}(t) + \dots \\ \mathbf{r}(t - \delta t) &= \mathbf{r}(t) - \delta t \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{a}(t) - \dots \end{aligned} \quad (2.32)$$

Οι ταχύτητες δεν είναι απαραίτητες για τον υπολογισμό των τροχιών, αλλά για την εκτίμηση της κινητικής ενέργειας και δίνονται από τη σχέση:

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t - \delta t)}{2 \delta t} \quad (2.33)$$

Στα πλαίσια αυτής της εργασίας, με βάση τη μέθοδο Verlet και τη χρήση του πακέτου μοριακής δυναμικής LAMMPS υπολογίστηκαν οι δυνάμεις/άτομο, οι οποίες στη συνέχεια υποβλήθηκαν σε επεξεργασία για τον υπολογισμό της επιφανειακής τάσης.

Οι προσομοιώσεις MD πραγματοποιήθηκαν για μεταβαλλόμενο μήκος και γωνία δεσμών, σύμφωνα με το μοντέλο αρμονικού ταλαντωτή, ενώ η δυναμική ενέργεια στρέψης δίδρων γωνιών περιγράφεται από το μοντέλο OPLS [20]. Τα μοντέλα αυτά υπάρχουν διαθέσιμα στο πακέτο LAMMPS και λαμβάνονται έτοιμα. Οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις περιγράφονται από ένα δυναμικό Lennard-Jones 12-6 και οι αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας υπολογίζονται με άθροιση κατά Ewald (βλ. κεφ. 2.5.1). Οι περιοδικές οριακές συνθήκες, όπως και στην προσομοίωση MC, εφαρμόστηκαν μόνο κατά x και y . Το χρονικό βήμα με το οποίο γίνεται η ολοκλήρωση των εξισώσεων κίνησης λαμβάνεται σχεδόν σε όλες τις προσομοιώσεις ίσο με $\delta t = 2.0 \times 10^{-15}$ s, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν στο κανονικό στατιστικό σύνολο NVT .

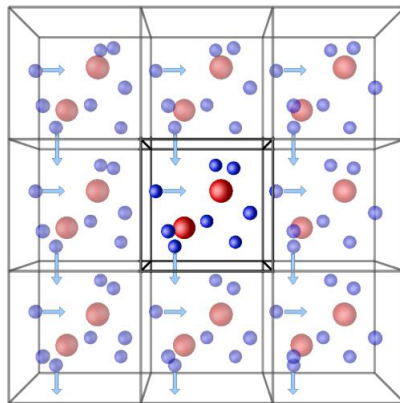
2.4 Περιοδικές Οριακές Συνθήκες

Ο τρόπος με τον οποίο διαχειριζόμαστε στις μοριακές προσομοιώσεις τις οριακές συνθήκες του συστήματος προσομοίωσης είναι μέγιστης σημασίας, διότι είναι αυτός που καθορίζει εάν μπορούμε να υπολογίσουμε μακροσκοπικές ιδιότητες από συστήματα λίγων σχετικά ατόμων.

Οι *περιοδικές οριακές συνθήκες* δίνουν τη δυνατότητα πραγματοποίησης μίας μοριακής προσομοίωσης με λίγα μόρια, με τέτοιο τρόπο ώστε τα σωματίδια να μην «αισθάνονται» τα τοιχώματα του χώρου στον οποίο προσομοιώνονται και άρα οι ιδιότητες που υπολογίζονται να μην ελέγχονται από επιφανειακά φαινόμενα αλλά να υπολογίζονται σαν το σύστημα να αποτελούταν από ένα πολύ μεγάλο αριθμό σωματιδίων [21].

Αυτό γίνεται με τον ακόλουθο τρόπο. Ένα κουτί (πρωτεύον κουτί της προσομοίωσης) περιβάλλεται από άπειρες εικόνες του εαυτού του, οι οποίες εκτείνονται προς όλες τις διευθύνσεις, δημιουργώντας ένα άπειρο πλέγμα. Κάθε αντίγραφο κουτί

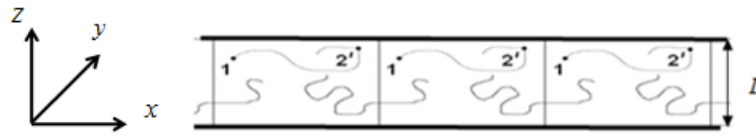
έχει είκοσι έξι κοντινότερους γείτονες. Οι συντεταγμένες των ατόμων των γειτονικών κουτιών μπορούν να υπολογιστούν απλά προσθέτοντας ή αφαιρώντας ακέραια πολλαπλάσια του μήκους της κατάλληλης πλευράς του κουτιού. Κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης καθώς ένα άτομο κινείται στο πρωτεύον κουτί της προσομοίωσης, κάθε «εικόνα» του σε κάθε γειτονικό κουτί κινείται με τον ίδιο ακριβώς τρόπο. Εάν ένα άτομο βγει έξω από τα όρια του κουτιού κατά τη διάρκεια μιας προσομοίωσης, αντικαθίσταται από μία «εικόνα» του, η οποία εισέρχεται από την αντίθετη πλευρά, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.9. Κατ' αυτόν τον τρόπο ο αριθμός των σωματιδίων σε ένα κουτί παραμένει σταθερός και το κεντρικό κουτί δεν έχει κανένα τοίχωμα ή όριο. Στα πλαίσια αυτής της εργασίας όλες οι προσομοιώσεις πραγμα-



Σχήμα 2.9: Περιοδικές οριακές συνθήκες.

τοποιήθηκαν για παραλληλεπίπεδο κουτί προσομοίωσης, διαστάσεων L_x , L_y , L_z . Επίσης, λόγω του ότι προσομοιώνεται ένα ελεύθερο υμένιο πολυαιθυλενίου στη διεύθυνση του άξονα z δεν εφαρμόζονται περιοδικές οριακές συνθήκες (Σχήμα 2.10). Κατά μήκος του άξονα z το κουτί της προσομοίωσης τίθεται αρκετά μεγαλύτερο από το πάχος του υμενίου έτσι ώστε οι αλυσίδες να έχουν χώρο να ξεδιπλωθούν χωρίς να βγαίνουν από το κουτί της προσομοίωσης.

Για να υπολογιστούν οι αλληλεπιδράσεις των ατόμων ανά ζεύγη στο άπειρο πλέγμα που δημιουργείται, για κάθε ζεύγος ατόμων θα χρειαζόντουσαν άπειρες πράξεις, όσος και ο αριθμός ζευγών στο άπειρο πλέγμα που δημιουργείται εφαρμόζοντας περιοδικές οριακές συνθήκες. Αν, όμως, θεωρήσουμε ένα άτομο i στο μέσο μίας



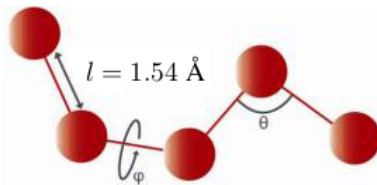
Σχήμα 2.10: Περιοδικές οριακές συνθήκες σε δύο διαστάσεις κατά τους άξονες x και y .

περιοχής διαστάσεων πανομοιότυπων με αυτών του πρωτεύοντος κουτιού της προσομοίωσης, για ένα δυναμικό μικρής εμβέλειας μπορούν να υπολογιστούν οι αλληλεπιδράσεις του ατόμου i με τα λοιπά $N - 1$ άτομα που θα βρίσκονται σε αυτό το κουτί, τα οποία θα είναι οι κοντινότερες στο i εικόνες των λοιπών $N - 1$ ατόμων του συστήματος προσομοίωσης. Αυτή η τεχνική ονομάζεται «συνθήκη πλησιέστερων εικόνων» (minimum image convention). Συνήθως οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις υπολογίζονται σε απόσταση ακόμα μικρότερη αυτής του μήκους του κουτιού: ορίζεται μία ακτίνα r_c και η σφαίρα που ορίζει το άτομο i με ακτίνα r_c είναι ο χώρος εντός του οποίου λαμβάνονται υπόψη οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις για το άτομο αυτό. Όσα άτομα ή εικόνες ατόμων βρίσκονται εκτός της ακτίνας r_c δεν αλληλεπιδρούν κατά ζεύγη με το άτομο i . Η συνθήκη πλησιέστερων εικόνων, αν και αναγκαία, δεν είναι ικανή για να εξασφαλίσει ότι η περιοδικότητα, η οποία εισάγεται με τις περιοδικές οριακές συνθήκες, δεν αλλάζει σημαντικά τα αποτελέσματα της προσομοίωσης. Για το λόγο αυτό επιδιώκεται το μέγεθος του πρωτεύοντος κουτιού της προσομοίωσης να είναι αρκετά μεγάλο, ώστε η περιοδικότητα να μην επηρεάζει τις δομικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες του συστήματος [22]. Εν γένει, για ένα ρευστό Lennard-Jones με κυβικό κουτί προσομοίωσης ακμής $L \approx 6\sigma$, όπου σ η διάμετρος κρούσης του δυναμικού Lennard-Jones, οι εκτιμώμενες εντατικές ιδιότητες δεν επηρεάζονται από τις περιοδικές οριακές συνθήκες [1].

Η συνθήκη των πλησιέστερων εικόνων στα πλαίσια της εργασίας αυτής χρησιμοποιείται μόνο για τον υπολογισμό των απωστικών μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων. Οι ελκτικές μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις υπολογίζονται, όπως θα περιγραφεί παρακάτω, με τη βοήθεια των αθροισμάτων Ewald, τα οποία πραγματοποιούνται σε ένα άπειρο πλέγμα (βλ. κεφ. 2.5.1).

2.5 Το Μοριακό Μοντέλο

Στους κώδικες Monte Carlo και μοριακής δυναμικής που χρησιμοποιήθηκαν, το πολυαιθυλένιο (PE) μοντελοποιείται ατομιστικά σε αναπαράσταση ενοποιημένων ατόμων (απορρόφηση των ατόμων υδρογόνου στον άνθρακα), δηλαδή κάθε ομάδα CH_2 (μεθυλένιο) και CH_3 (μεθύλιο) αποτελεί ένα ανεξάρτητο κέντρο αλληλεπίδρασης, και αποτελεί πλέον «άτομο» (βλ. Σχήμα 2.11). Η αναπαράσταση ενοποιημένων ατόμων αποτελεί μία λεπτομερή αναπαράσταση του συστήματος, και ταυτόχρονα εξοικονομεί υπολογιστικό χρόνο λόγω του ότι με την απορρόφηση των ατόμων υδρογόνου μειώνονται οι βαθμοί ελευθερίας. Η προσρόφηση των υδρογόνων στους άνθρακες δεν καθιστά το μοντέλο αδροποιημένο, καθώς ένα σύνηθες αδροποιημένο μοντέλο PE μοντελοποιεί ως «άτομα» μεγαλύτερα τμήματα μίας αλυσίδας (π.χ. CH_2CH_2) [6].



Σχήμα 2.11: Σχηματική αναπαράσταση πολυαιθυλενίου, μοντελοποιημένου με το μοντέλο ενοποιημένων ατόμων.

2.5.1 Η Ενέργεια του Συστήματος

Η συνολική δυναμική ενέργεια του συστήματος είναι το άθροισμα της συνολικής δεσμικής και μη δεσμικής ενέργειας και δίνεται από τη σχέση:

$$\mathcal{V}_{\text{tot}} = \mathcal{V}_{\text{LJ, inter, repulsive}} + \mathcal{V}_{\text{LJ, intra, repulsive}} + \mathcal{V}_{\text{bend}} + \mathcal{V}_{\text{tor}} + \mathcal{V}_{\text{ewald, inter, attractive}} + \mathcal{V}_{\text{ewald, intra, attractive}} \quad (2.34)$$

Η δεσμική (bonded) ενέργεια του συστήματος είναι το άθροισμα του δυναμικού κάμψης $\mathcal{V}_{\text{bend}}$ και του δυναμικού στρέψης \mathcal{V}_{tor} . Στις προσομοιώσεις Monte Carlo το

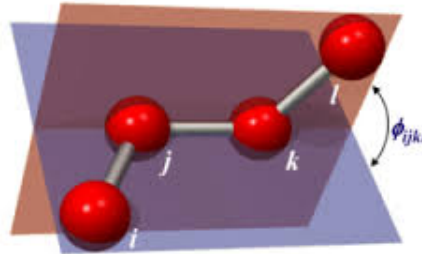
μήκος των χημικών δεσμών παραμένει σταθερό καθ' όλη τη διάρκεια της προσομοίωσης και ίσο με $l = 1.54 \text{ \AA}$ και επομένως δε συνεισφέρει στη δυναμική ενέργεια.

Η γωνία θ δύο διαδοχικών δεσμών ταλαντώνεται γύρω από μία θέση ισορροπίας θ_0 σύμφωνα με το δυναμικό κάμψης των van der Ploeg και Berendsen [23] και δίνεται από την εξίσωση (2.35). Οι παράμετροι του μοντέλου λαμβάνονται από το μοντέλο TraPPE-UA και είναι ίδιες με αυτές που χρησιμοποίησαν οι Martin και Sierpmann [24] και οι Karayiannis και Giannousaki [18].

$$\frac{\mathcal{V}_{\text{bend}}(\theta)}{k_B} = \frac{1}{2}k_\theta(\theta - \theta_0)^2 \quad (2.35)$$

Μία διεδρη γωνία ϕ σχηματίζεται από την τομή δύο επιπέδων, ή αλλιώς από τέσσερα διαδοχικά άτομα (Σχήμα 2.12). Για την περιγραφή του δυναμικού των διεδρων γωνιών ϕ χρησιμοποιείται το δυναμικό στρέψης και οι παράμετροι που δίνονται από τον Toxvaerd [5]:

$$\frac{\mathcal{V}_{\text{tor}}(\phi)}{k_B} = \sum_{i=0}^8 c_i \cdot \cos^i \phi \quad (2.36)$$



Σχήμα 2.12: Τέσσερα διαδοχικά άτομα ορίζουν μία διεδρη γωνία.

Οι λοιπές αλληλεπιδράσεις των ατόμων του συστήματος, δηλαδή αλληλεπιδράσεις ατόμων που ανήκουν σε διαφορετική πολυμερική αλυσίδα, σε διαφορετική εικόνα της ίδιας πολυμερικής αλυσίδας (βλ. Περιοδικές Οριακές Συνθήκες) και ατόμων που ανήκουν στην ίδια εικόνα μίας αλυσίδας και απέχουν περισσότερο από τρεις δεσμούς υπάγονται στη μη δεσμική ενέργεια (non bonded) του συστήματος. Η μη δεσμική ενέργεια διακρίνεται σε ελκτική (attractive) και απωστική (repulsive).

Επίσης, οι ελκτικές και οι απωστικές αλληλεπιδράσεις με βάση την προέλευσή τους διακρίνονται σε διαμοριακές (intermolecular) και ενδομοριακές (intramolecular). Ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις είναι αυτές μεταξύ ατόμων που ανήκουν στην ίδια εικόνα της ίδιας πολυμερικής αλυσίδας ενώ διαμοριακές όλες οι υπόλοιπες μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις.

Οι απωστικές μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις περιγράφονται από τον απωστικό όρο του δυναμικού Lennard-Jones. Οι παράμετροι του δυναμικού Lennard-Jones είναι ίδιες με αυτές που προτείνονται από τους Martin και Siermann [24] και Karayiannis και Giannousaki [18]. Η αποκοπή του απωστικού όρου του δυναμικού γίνεται σε απόσταση $r_c = 2.2\sigma_{ij}$.

$$\frac{V_{LJ}^{\text{rep}}(r_{ij})}{k_B} = 4\varepsilon_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} \quad (2.37)$$

Στην εξίσωση (2.37), ε_{ij} είναι το βάθος φρέατος δυναμικού, σ_{ij} η διάμετρος κρούσης, δηλαδή η απόσταση μεταξύ δύο ατόμων i και j τα οποία έχουν μηδενικό δυναμικό αλληλεπίδρασης και r_{ij} η απόσταση μεταξύ δύο αλληλεπιδρώντων ατόμων i και j . Οι παράμετροι ε_{ij} και σ_{ij} είναι συγκεκριμένες για κάθε είδους αλληλεπίδραση μεταξύ των διάφορων ειδών ατόμων. Στο μοντέλο που χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία, εντούτοις, δε γίνεται καμία διάκριση μεταξύ των αλληλεπιδράσεων $\text{CH}_2\text{-CH}_2$, $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ και $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ και επομένως χρησιμοποιούνται οι ίδιες παράμετροι για κάθε αλληλεπίδραση, και συγκεκριμένα αυτές για το μεθυλένιο CH_2 . Η ακρίβεια των αποτελεσμάτων δεν επηρεάζεται από τη μη διάκριση μεταξύ μεθυλίων και μεθυλενίων, αφενός λόγω του ότι τα μεθύλια είναι πολύ λιγότερα σε σχέση με τα μεθυλένια για συστήματα μεγάλου μοριακού βάρους, αφετέρου λόγω του ότι οι παράμετροι για το μεθύλιο και το μεθυλένιο είναι παρεμφερείς.

Οι παράμετροι των μοντέλων δυναμικού δίνονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 2.1.

2.5.2 Ελκτικές Αλληλεπιδράσεις Μακράς Εμβέλειας

Η συνεισφορά των ελκτικών μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων στην δυναμική ενέργεια του συστήματος υπολογίζεται με τη μέθοδο των αθροισμάτων Ewald. Η άθροιση κατά Ewald αποτελεί μία μέθοδο υπολογισμού των αλληλεπιδράσεων μακράς εμ-

Πίνακας 2.1: Δυναμικά του μοριακού μοντέλου και οι παράμετροί τους.

Δυναμικό αλληλεπίδρασης	Παράμετροι του μοντέλου
Κάμψη γωνίας δεσμών $\frac{\mathcal{V}_{\text{bend}}(\theta)}{k_{\text{B}}} = \frac{1}{2}k_{\theta}(\theta - \theta_0)^2$	$k_{\theta} = 62500 \text{ K rad}^{-2}$ $\theta_0 = 66^\circ$
Στρέψη δίδεδρων γωνιών $\frac{\mathcal{V}_{\text{tor}}(\phi)}{k_{\text{B}}} = \sum_{i=0}^8 c_i \cdot \cos^i \phi$	$c_0 = 1001 \text{ K}, c_1 = 2130 \text{ K},$ $c_2 = -303 \text{ K}, c_3 = -3612 \text{ K},$ $c_4 = 2227 \text{ K}, c_5 = 1966 \text{ K},$ $c_6 = -4489 \text{ K}, c_7 = -1736 \text{ K},$ $c_8 = 2817 \text{ K}$
Δυναμικό Lennard-Jones $\frac{\mathcal{V}_{LJ}^{\text{rep}}(r_{ij})}{k_{\text{B}}} = 4\varepsilon_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12}$ $i, j = \text{CH}_2, \text{CH}_3$	$\varepsilon_{ij} = 46 \text{ K}$ $\sigma_{ij} = 3.95 \text{ \AA}$
Σταθερό μήκος δεσμών	$l = 1.54 \text{ \AA}$

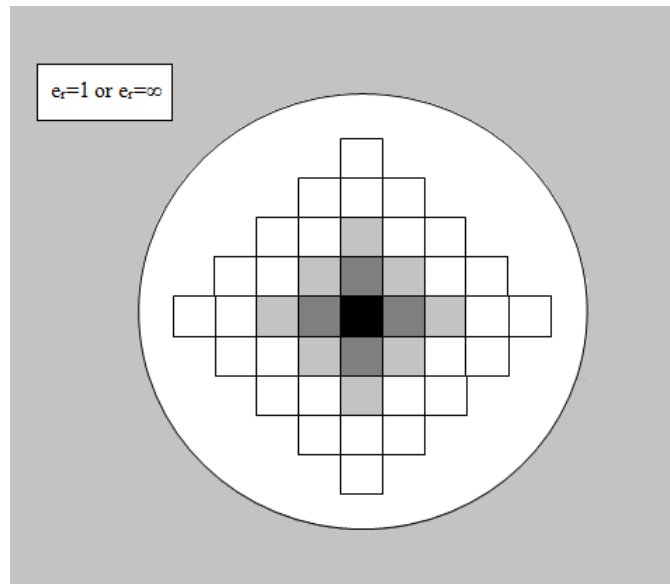
βέλειας ενός συστήματος. Αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας είναι εκείνες, των οποίων η χωρική εξάρτηση φθίνει βραδύτερα από τον παράγοντα r^{-d} , όπου d είναι η διαστατικότητα του συστήματος, και δε θα πρέπει να αγνοούνται στην περίπτωση πολυφασικών συστημάτων και στη μελέτη διεπιφανειακών ιδιοτήτων [25]. Αποτελούν ένα σοβαρό υπολογιστικό πρόβλημα λόγω της απαίτησης σε υπολογιστικό χρόνο, διότι το εύρος τους είναι μεγαλύτερο από το μισό μήκος του κουτιού της προσομοίωσης L , για μία απλή προσομοίωση $\mathcal{O}(10^3)$ ατόμων. Στις αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας ανήκουν οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ ιόντων ($u(r) \sim r^{-1}$) και οι αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου μεταξύ μορίων ($u(r) \sim r^{-3}$) [1].

Οι ελκτικές αλληλεπιδράσεις που περιγράφονται από ένα δυναμικό Lennard-Jones (βλ. εξίσωση 2.38) δε φθίνουν βραδύτερα από τον παράγοντα r^{-d} , $d = 3$. Εντούτοις, σε ένα ανισότροπο σύστημα είναι ιδιαίτερα επιτακτικό να υπολογισθεί σωστά η συνεκτική ενέργεια λόγω ελκτικών αλληλεπιδράσεων μέχρι άπειρη απόσταση. Η αποτελεσματική άθροιση των κατά ζεύγη αλληλεπιδράσεων όλων των ζευγών κέντρων αλληλεπίδρασης (εδώ: των ενοποιημένων ατόμων) σε ένα άπειρο μέσο, όπως είναι το σύστημα που μελετάται στην παρούσα εργασία, συνιστά επομένως ένα θεμελιώδες πρόβλημα των μοριακών προσομοιώσεων και αποτελεί τη βάση για τον υπολογισμό της μη δεσμικής ενέργειας.

Για την αντιμετώπιση του προβλήματος των αλληλεπιδράσεων μακράς εμβέλειας μπορούν να εφαρμοστούν δύο μέθοδοι. Στην πρώτη μέθοδο, οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις λαμβάνονται υπόψη μεταξύ ατόμων τα οποία απέχουν λιγότερο από μία απόσταση αποκοπής του δυναμικού, r_c . Επομένως, κάθε άτομο, εκ των N ατόμων που βρίσκονται στο κουτί της προσομοίωσης, αλληλεπιδρά με όσα εκ των λοιπών $N - 1$ σωματιδίων η πλησιέστερη εικόνα (minimum image convention) βρίσκεται σε απόσταση μικρότερης της ακτίνας αποκοπής. Για τον υπολογισμό της συνεισφοράς των αλληλεπιδράσεων μακράς εμβέλειας στο χημικό δυναμικό, την επιφανειακή τάση και σε άλλες θερμοδυναμικές ιδιότητες, γίνεται ολοκλήρωση από r_c μέχρι το άπειρο με την υπόθεση ότι η συνάρτηση ακτινικής κατανομής ζευγών (radial distribution function) $g(r)$ είναι ίση με τη μονάδα. Σε ορισμένες περιπτώσεις, όμως, απαιτήσεις για μεγάλη ακτίνα αποκοπής συνιστά τη μέθοδο αυτή δαπανηρή από υπολογιστικής σκοπιάς, ενώ επίσης η μέθοδος αυτή μπορεί να οδηγήσει σε εσφαλμένο υπολογισμό των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων [25].

Εναλλακτικά, η μέθοδος άθροισης κατά Ewald είναι μία τεχνική χάρη στην οποία οι αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας υπολογίζονται πάνω σε αντίγραφο του πρωτογενούς κουτιού προσομοίωσης. Η μέθοδος αυτή προτάθηκε από τον Ewald, για τη μελέτη ιονικών κρυστάλλων. Στο Σχήμα 2.13 αναπαρίσταται εικονικά η κατασκευή με τη βοήθεια τις οποίας γίνονται οι υπολογισμοί. Ένα άτομο που βρίσκεται στο κεντρικό κελί (μαύρο χρώμα) αλληλεπιδρά με όλα τα άλλα άτομα σε αυτό και με όλες τις «εικόνες» τους (συμπεριλαμβανομένης της δικής του), οι οποίες βρίσκονται στα κελιά γκρι αποχρώσεων. Κάθε κελί, «εικόνα» του κεντρικού, εντοπίζεται

στο χώρο με τη βοήθεια ενός διανύσματος μετατόπισης πλέγματος $\mathbf{r}_L = (\pm i L_x, \pm j L_y, \pm k L_z)$ με $i, j, k = 0, 1, 2, \dots$. Για παράδειγμα, σε απόσταση L από το κεντρικό κουτί με διάνυσμα θέσης \mathbf{r}_{box} , υπάρχουν έξι κελιά στο τρισδιάστατο χώρο, με τέσσερα από αυτά να εικονίζονται στη δισδιάστατη απεικόνιση του Σχήματος 2.13 με σκούρο γκρι χρώμα. Οι αλληλεπιδράσεις εξαρτώνται από την απόσταση από το κεντρικό κελί [21]. Η μέθοδος Ewald είναι μία μέθοδος η οποία λαμβάνει υπόψη επιτυχώς τις συνεισφορές από τις αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας στις μοριακές προσομοιώσεις, αλλά είναι υπολογιστικά ακριβή.



Σχήμα 2.13: Εικονική αναπαράσταση του τρόπου με τον οποίο υπολογίζονται τα αθροίσματα κατά Ewald.

Τα αθροίσματα Ewald εφαρμόζονται μόνο για τον ελκτικό όρο του δυναμικού Lennard-Jones, διότι ο απωστικός όρος r^{-12} φθίνει πολύ γρήγορα, και έτσι οι απωστικές αλληλεπιδράσεις είναι αμελητέες σε μακρινές αποστάσεις.

Θεωρούμε ότι οι ελκτικές μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων των πολυμερικών αλυσίδων περιγράφονται από τον ελκτικό όρο του δυναμικού Lennard-Jones:

$$V_{LJ}^{\text{attr}}(r_{ij}) = -4\varepsilon_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \quad (2.38)$$

όπου ε_{ij} είναι το βάθος φρέατος δυναμικού και σ_{ij} η διάμετρος κρούσης.

Η εξίσωση για τον υπολογισμό των αθροισμάτων Ewald που χρησιμοποιείται στα πλαίσια αυτής της εργασίας είναι αυτή των Karasawa και Goddard (1989) [26]:

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_{\text{long}} = & \frac{1}{2\eta^6} \sum_{L,i,j} B_{ij} \left(\alpha^{-6} + \alpha^{-4} + \frac{1}{2}\alpha^{-2} \right) e^{-\alpha^2} \\ & + \frac{\pi^{3/2}}{24V} \sum_{\mathbf{h}} h^3 \left[\pi^{1/2} \text{erfc}(b) + \left(\frac{1}{2b^3} - \frac{1}{b} \right) e^{-b^2} \right] \sum_{ij} B_{ij} \cos[\mathbf{h} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)] \\ & + \frac{\pi^{3/2}}{6V\eta^3} \sum_{i,j} B_{ij} - \frac{1}{12\eta^6} \sum_i B_{ii} \end{aligned} \quad (2.39)$$

όπου:

η είναι μία παράμετρος ενδεικτική του εύρους των αλληλεπιδράσεων που χρειάζεται να υπολογιστούν στον αντίστροφο χώρο και μετρείται σε Å. Για δεδομένη απόσταση μεταξύ δύο κέντρων αλληλεπίδρασης, μεγαλύτερη τιμή του η σημαίνει περισσότερες αλληλεπιδράσεις υπολογισμένες στον αντίστροφο χώρο.

$B_{ij} = 4\varepsilon_{ij}\sigma_{ij}^6$ (όπου ε_{ij} και σ_{ij} είναι οι παράμετροι του δυναμικού Lennard-Jones 2.38), $\alpha = \|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_L\|/\eta$, όπου \mathbf{r}_i το διάνυσμα θέσης του κέντρου αλληλεπίδρασης i , \mathbf{r}_j το διάνυσμα θέσης του κέντρου αλληλεπίδρασης j και \mathbf{r}_L το διάνυσμα μετατόπισης του πλέγματος,

$V = L_x L_y L_z$ είναι ο όγκος του πρωτεύοντος κουτιού προσομοίωσης (και άρα του κεντρικού κελιού στο κατασκεύασμα του Σχήματος 2.13),

$h = \|\mathbf{h}\|$, όπου \mathbf{h} είναι το κυματόνισμα στον αντίστροφο χώρο με $\mathbf{h} = (i 2\pi/L_x, j 2\pi/L_y, k 2\pi/L_z)$ με $i, j, k = 0, 1, 2, \dots, n_{\text{vec}}$ (n_{vec} ο αριθμός των κυματανυσμάτων στον αντίστροφο χώρο),

$b = \frac{1}{2}h\eta$ και $B_{ii} = B_{ij}$ (λόγω μη διάκρισης μεταξύ μεθυλίων και μεθυλενίων).

Ο πρώτος όρος της εξίσωσης (2.39) αποτελεί την άθροιση στον ευθύ χώρο, δηλαδή υπολογίζει τις αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας των ατόμων του πρωτεύοντος κουτιού της προσομοίωσης με τα λοιπά άτομα του πρωτεύοντος κουτιού και με τα άτομα που βρίσκονται στα αντίγραφα κουτιά. Ο δεύτερος όρος της εξίσωσης (2.39) είναι η άθροιση στον αντίστροφο χώρο για ορισμένο αριθμό κυματανυσμάτων, n_{vec} . Ο τρίτος όρος προκύπτει από το δεύτερο για $h = 0$ και ο τέταρτος προκύπτει από τον πρώτο όρο για $i = j$ όταν $L = 0$ (δηλαδή αφαιρείται η αλληλεπίδραση του

ατόμου i με τον εαυτό του στο πρωτεύον κουτί του πλέγματος).

Ο πρώτος όρος μπορεί να εκφραστεί ως άθροισμα δύο όρων, για λόγους υπολογιστικής αποδοτικότητας. Οι δύο αυτοί όροι είναι ο πρώτος και ο τρίτος όρος της εξίσωσης (2.40). Ακόμη, λόγω του ότι με τα αθροίσματα Ewald θέλουμε να υπολογίσουμε μόνο μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις, θα πρέπει να αφαιρεθούν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ ατόμων τα οποία αλληλεπιδρούν δεσμικά και βρίσκονται στο πρωτεύον κουτί προσομοίωσης, \mathbf{r}_L . Τα ζεύγη που πρέπει να εξαιρεθούν από την άθροιση Ewald συμβολίζονται με (i', j') . Η εξαίρεση αυτή υλοποιείται εισάγοντας στην εξίσωση (2.40) το δεύτερο όρο και το δεύτερο σκέλος του πέμπτου όρου.

$$\begin{aligned}
 \mathcal{V}_{\text{long/excl}} = & \frac{1}{\eta^6} \sum_L \sum_{j>1} B_{ij} \alpha^{-2} e^{-\alpha^2} \left(\alpha^{-4} + \alpha^{-2} + \frac{1}{2} \right) \\
 & - \frac{1}{\eta^6} \sum_{(i',j')} B_{i'j'} \alpha_0^{-2} e^{-\alpha_0^2} \left(\alpha_0^{-4} + \alpha_0^{-2} + \frac{1}{2} \right) \\
 & + \frac{1}{2\eta^6} \sum_L \left[\alpha_L^{-2} e^{-\alpha_L^2} \left(\alpha_L^{-4} + \alpha_L^{-2} + \frac{1}{2} \right) \sum_i B_{ii} \right] \\
 & + \frac{\pi^{3/2}}{24V} \sum_{\mathbf{h} \neq \mathbf{0}} h^3 \left[\pi^{1/2} \text{erfc}(b) + \left(\frac{1}{2b^3} - \frac{1}{b} \right) e^{-b^2} \right] \sum_{ij} B_{ij} \cos[\mathbf{h} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)] \\
 & + \frac{\pi^{3/2}}{6V\eta^3} \left[\sum_{i,j} B_{ij} - \sum_{(i',j')} B_{i'j'} \right] - \frac{1}{12\eta^6} \sum_i B_{ii}
 \end{aligned} \tag{2.40}$$

Στην εξίσωση (2.40): $\alpha_0 = \|\mathbf{r}_{j'}^{\text{min.im.}(i')} - \mathbf{r}_{i'}\|/\eta$ και $\alpha_L = \|\mathbf{r}_L\|/\eta$.

Για διάφορες τιμές του n_{vec} και της παραμέτρου η μεταβάλλεται η τιμή της ελκτικής ενέργειας. Στο μοντέλο που χρησιμοποιείται στα πλαίσια αυτής της εργασίας τα αθροίσματα Ewald πραγματοποιούνται μόνο για ένα διάνυσμα μετατόπισης του πλέγματος, διότι σε μεγαλύτερες αποστάσεις η ενέργεια φθίνει ταχύτατα και είναι αμελητέα. Επίσης το πλήθος των κυματανυσμάτων είναι $n_{\text{vec}} = 4096$ και η παράμετρος $\eta = 30.0 \text{ \AA}$. Τέλος, οι παράμετροι του δυναμικού (2.38) για το πολυαιθυλένιο λαμβάνονται ίσες με $\varepsilon_{ij} = 0.091 \text{ kcal/mol}$ και $\sigma_{ij} = 3.95 \text{ \AA}$.

2.6 Υβριδικό Monte Carlo

Οι ερευνητές στην προσπάθειά τους να συνδυάσουν τα πλεονεκτήματα της φυσικής δυναμικής των μεθόδων MD και των μεγάλων αλμάτων που προκαλούνται στο χώρο φάσεων με τη μέθοδο MC, έχουν προτείνει το συνδυασμό των δύο αυτών μεθόδων [2]. Αυτού του είδους το «υβριδικό» MC συνίσταται στο ότι μία κίνηση MC είναι επί της ουσίας ένα χρονικό διάστημα τροχιάς σε MD, το οποίο ακολούθως γίνεται αποδεκτό με βάση τις αρχές της μεθόδου Metropolis MC.

Στην περίπτωση των προσομοιώσεων ελεύθερων υμενίων πολυαιθυλενίου που πραγματοποιούνται στα πλαίσια αυτής της εργασίας, ο υπολογισμός των αλληλεπιδράσεων μακράς εμβέλειας με τη βοήθεια των αθροισμάτων Ewald καθιστά τον αλγόριθμο πολύ πιο αργό σε σχέση με έναν αλγόριθμο στον οποίο ο υπολογισμός των αλληλεπιδράσεων θα γινόταν με ένα αποκομμένο δυναμικό Lennard-Jones.

Για το λόγο αυτό, ο κώδικας έχει προσαρμοστεί ώστε να συνδυάζει τα πλεονεκτήματα της εφαρμογής των αθροισμάτων Ewald με μία ικανοποιητική υπολογιστική απόδοση, ώστε σε λογικό χρόνο να μπορεί να ληφθεί εξισορροπημένη απεικόνιση του συστήματος.

Συγκεκριμένα, τα αθροίσματα κατά Ewald δεν υπολογίζονται σε κάθε επανάληψη του κώδικα MC. Σε κάθε επανάληψη, η οποία ισοδυναμεί με μία κίνηση MC (εσωτερικό MC), η οποία είτε γίνεται αποδεκτή είτε όχι, ο υπολογισμός των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων, ελκτικών και απωστικών, γίνεται με το δυναμικό Lennard-Jones με ακτίνα αποκοπής $r_c = 2.2\sigma_{ij}$. Έστω ότι το σύστημα είχε την απεικόνιση m και μετά από N_{iter} επαναλήψεις MC βρίσκεται στην απεικόνιση n . Στην απεικόνιση n υπολογίζονται τα αθροίσματα κατά Ewald και λαμβάνονται υπόψη στη συνολική ενέργεια του συστήματος. Το κριτήριο Metropolis εφαρμόζεται για την αποδοχή της μετάβασης $m \rightarrow n$ (εξωτερικό MC). Εάν γίνει αποδεκτή η μετάβαση, τότε το σύστημα έχει προχωρήσει στο χώρο φάσεων τόσες απεικονίσεις όσες μεσολαβούσαν μεταξύ της κατάστασης m και της κατάστασης n . Ειδάλλως, παραμένει στην κατάσταση m και μετά από άλλες N_{iter} επαναλήψεις MC ελέγχεται η μετάβαση σε επόμενη κατάσταση. Η τεχνική αυτή εφαρμόζεται με το σκεπτικό ότι σε N_{iter} επαναλήψεις δε θα έχουν μεταβληθεί πολύ οι αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας. Επίσης, η τιμή N_{iter} πρέπει να επιλεγεί έτσι ώστε να επιτρέπει συχνές μεταβάσεις $m \rightarrow n$

αλλά ταυτόχρονα να μην υπολογίζονται συχνά τα χρονοβόρα αθροίσματα Ewald. Η μετάβαση $m \rightarrow n$ είναι πιο πιθανή εάν το σύστημα δεν αλλάξει πολύ ενεργειακή κατάσταση. Επομένως η τιμή N_{iter} είναι κρίσιμη για την επιτυχή εφαρμογή αυτού του υβριδικού MC.

2.7 Δημιουργία Αρχικών Απεικονίσεων

Στον κώδικα MC τροφοδοτούνται αρχικές απεικονίσεις του συστήματος οι οποίες δημιουργούνται με μία επέκταση [27] της μεθόδου των Theodorou και Suter [28]. Αρχικά δημιουργείται τυχαία ένα σύνολο πιθανών θέσεων για την ακραία τριάδα μονομερών της αλυσίδας και σταθμίζονται ως προς την ενέργεια που επιφέρει καθμία από αυτές στο σύστημα. Ακολούθως, χτίζεται δεσμό-προς δεσμό η αλυσίδα. Για την τοποθέτηση κάθε νέου μονομερούς λαμβάνεται υπόψη το μήκος ισορροπίας των δεσμών l , ενώ οι πιθανές γωνίες κάμψης θ_k του δεσμού που πρόκειται να δημιουργηθεί με τον αμέσως προηγούμενο προκύπτουν από την κατανομή γωνιών σύμφωνα με το δυναμικό κάμψης $\mathcal{V}_{\text{bend}}$.

Η ένθεση ενός μονομερούς σε μία θέση k επιφέρει μεταβολή στη συνολική ενέργεια του υπάρχοντος μέχρι εκείνη στιγμή συστήματος:

$$\mathcal{V}_k = \mathcal{V}_{\text{bend},k} + \mathcal{V}_{\text{tor},k} + \mathcal{V}_{\text{non-bonded},k} \quad (2.41)$$

όπου $\mathcal{V}_{\text{bend},k}$ η ενέργεια κάμψης της γωνίας που σχηματίζεται μεταξύ του προς ένθεση μονομερούς και του αμέσως προηγούμενου,

$\mathcal{V}_{\text{tor},k}$ η ενέργεια στρέψης της δίεδρης γωνίας που σχηματίζεται από το προς ένθεση μονομερές και τα τρία προηγούμενα μονομερή,

$\mathcal{V}_{\text{non-bonded},k}$ η μη δεσμική ενέργεια μεταξύ του προς ένθεση μονομερούς και όλων των υπαρχόντων μονομερών στο σύστημα μέχρι εκείνη τη στιγμή.

Τελικά, κάθε δυνατή νέα ένθεση k επιλέγεται με πιθανότητα:

$$p_k = \frac{\exp(-\beta\mathcal{V}_k)}{\sum_k \exp(-\beta\mathcal{V}_k)} \quad (2.42)$$

Έτσι, για κάποιο αριθμό επαναλήψεων επιχειρείται η ένθεση νέου μονομερούς και αν γίνει αποδεκτή τοποθετείται στη βάση του κώνου με κορυφή το αμέσως προηγούμενο μονομερές και μήκος πλευράς το μήκος ισορροπίας των δεσμών l .

Εάν η μέθοδος τυχαίας επιλογής αποτύχει, το μονομερές τοποθετείται στη θέση ελάχιστης δυναμικής ενέργειας, η οποία υπολογίζεται τοπικά και χωρίς να είναι απαραίτητη η γνώση της παραγώγου της συνάρτησης δυναμικής ενέργειας (derivative-free).

Ακολούθως, πραγματοποιείται ελαχιστοποίηση της ενέργειας αρχικής απεικόνισης με τη χρήση του πακέτου μοριακής δυναμικής LAMMPS.

Σημειώνεται ότι οι αρχικές απεικονίσεις των συστημάτων που προσομοιώνονται, δεν είναι ελεύθερα υμένα πολυαιθυλενίου, αλλά υμένα πολυαιθυλενίου περιορισμένα από ουδέτερα τοιχώματα κάθετα στον άξονα z .

2.8 Υπολογισμός Τάσεων

Ο *τανυστής των τάσεων* για κάθε ενοποιημένο άτομο του συστήματος μπορεί να υπολογιστεί με τη βοήθεια του πακέτου μοριακής δυναμικής LAMMPS. Ο *τανυστής* κάθε ατόμου έχει μόνο έξι διαφορετικά στοιχεία, καθώς είναι συμμετρικός. Κάθε στοιχείο του *τανυστή*, για ένα άτομο i , για τα συστήματα τα οποία προσομοιώνονται στα πλαίσια αυτής της εργασίας δίνεται από τη σχέση:

$$\begin{aligned}
 S_{i,ab} = & -m u_a u_b + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N_p} (r_{1a} F_{1b} + r_{2a} F_{2b}) \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{N_b} (r_{1a} F_{1b} + r_{2a} F_{2b}) \\
 & - \frac{1}{3} \sum_{n=1}^{N_a} (r_{1a} F_{1b} + r_{2a} F_{2b} + r_{3a} F_{3b}) \\
 & - \frac{1}{4} \sum_{n=1}^{N_d} (r_{1a} F_{1b} + r_{2a} F_{2b} + r_{3a} F_{3b} + r_{4a} F_{4b}) \quad (2.43)
 \end{aligned}$$

Ο πρώτος όρος είναι η συνεισφορά της κινητικής ενέργειας του ατόμου i . Ο δεύτερος όρος εκφράζει την κατά ζεύγη δυναμική ενέργεια, η οποία αθροίζεται πάνω σε όλους τους N_p γείτονες του ατόμου i , όπου r_1, r_2 είναι οι θέσεις των δύο ατόμων που συμμετέχουν στο εκάστοτε ζεύγος και F_1, F_2 είναι οι δυνάμεις των δύο ατόμων που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση. Ο τρίτος όρος είναι η συνεισφορά των δεσμών

N_b στους οποίους συμμετέχει το άτομο i . Ο τέταρτος και ο πέμπτος όρος εκφράζουν τη συνεισφορά της ενέργειας γωνίας δεσμών και των διέδρων γωνιών στις οποίες συμμετέχει το άτομο i . Τα a και b μπορούν να είναι ένα εκ των x, y, z .

Το κάθε στοιχείο του τανυστή για κάθε άτομο αποθηκεύεται σε ένα αρχείο, για διάφορα στιγμιότυπα της τροχιάς του συστήματος. Το υμένιο χωρίζεται σε στρώματα, πάχους Δz_k , κατά τη διεύθυνση z . Τα αντίστοιχα στοιχεία του τανυστή για κάθε άτομο που βρίσκεται στο στρώμα k αθροίζονται με στοιχεία των λοιπών ατόμων του στρώματος αυτού, και το άθροισμα διαιρείται με τον όγκο του στρώματος διότι η εξίσωση (2.43) δίνει τα στοιχεία του τανυστή πολλαπλασιασμένα με τον ατομικό όγκο του κάθε ατόμου, και επομένως αν δε γίνει διαίρεση με τον όγκο το αποτέλεσμα που θα προκύψει δε θα έχει μονάδες πίεσης. Ακολουθώντας, λαμβάνεται ο μέσος όρος πάνω σε όλα τα στιγμιότυπα για κάθε στρώμα k , και έτσι προκύπτει το προφίλ των τάσεων κατά μήκος του άξονα z του υμενίου.

$$\sigma_{k,ab} = \frac{1}{\tau_{\text{tot}}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{\text{tot}}} \frac{1}{V_k} \sum_{i \in k} S_{i,ab} V_i \quad (2.44)$$

όπου τ_{tot} ο αριθμός των στιγμιότυπων της προσομοίωσης MD, για τα οποία έγινε καταγραφή των $S_{i,ab}$.

2.9 Υπολογισμός Επιφανειακής Τάσης

Σύμφωνα με τους Mansfield και Theodorou (1990) [29], η επιφανειακή τάση δίνεται από τη σχέση:

$$\gamma = \frac{1}{2} \left\langle \sum_{\substack{k \\ \text{all sections of film}}} \left[\left(\frac{\sigma_{k,xx} + \sigma_{k,yy}}{2} \right) - \sigma_{k,zz} \right] \Delta z_k \right\rangle \quad (2.45)$$

όπου Δz_k είναι το πάχος του στρώματος k . Ο παράγοντας $1/2$ στην εξίσωση (2.45) οφείλεται στο ότι το υμένιο έχει δύο ελεύθερες επιφάνειες.

Ας σημειωθεί, ότι μακριά από τη διεπιφάνεια $(\sigma_{xx} + \sigma_{yy})/2 = \sigma_{zz}$, με αποτέλεσμα η επιφανειακή τάση να οφείλεται στις τάσεις των ατόμων της διεπιφάνειας.

2.10 Η Διαδικασία που Ακολουθήθηκε

Ο κώδικας MC στον οποίο βασίστηκε η εκτέλεση των προσομοιώσεων που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια αυτής της εργασίας, έχει αναπτυχθεί στο Εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών του Ε.Μ.Π. Ο κώδικας αυτός είναι γραμμένος σε γλώσσα προγραμματισμού FORTRAN και είναι σχεδιασμένος ώστε να εκτελείται σε έναν πυρήνα κεντρικού επεξεργαστή (CPU).

Ο αρχικός κώδικας πραγματοποιούσε προσομοίωση MC τήγματος πολυαιθυλενίου περιορισμένου από δύο ημίαιρεις φάσεις γραφίτη, κάθετες στον άξονα z . Για την προσομοίωση ελεύθερου υμενίου πολυαιθυλενίου έπρεπε να τροποποιηθούν τα τμήματα του κώδικα τα οποία πραγματοποιούσαν:

1. Έλεγχο για αλληλεπικάλυψη των ενοποιημένων ατόμων με τις πλάκες του γραφίτη.
2. Υπολογισμό της ενέργειας αλληλεπίδρασης των ενοποιημένων ατόμων με τις πλάκες του γραφίτη.

Σε ένα ελεύθερο υμένιο οι αλυσίδες κοντά στην επιφάνεια τείνουν να «ξεδιπλωθούν» και να προσανατολιστούν παράλληλα στον άξονα z , ξεπερνώντας τα όρια του κουτιού προσομοίωσης κατά τον άξονα z , μιας και πλέον δεν υπάρχει φυσικός περιορισμός στη διεύθυνση αυτή. Για το λόγο αυτό το κουτί της προσομοίωσης αυξανόταν σε κάθε προσομοίωση ώστε να είναι μεγαλύτερο στη διεύθυνση του z από το πάχος του υμενίου στην ισορροπία. Αυτό έγινε κατ' εκτίμηση, προσθέτοντας στο πάχος του κουτιού που προέκυπτε από τη δημιουργία των αρχικών απεικονίσεων μήκος $\approx 3R_g$ (R_g : για εξισορροπημένο τήγμα πολυαιθυλενίου ίδιου μήκους αλυσίδων) [10].

Επίσης, έγιναν τροποποιήσεις στη θέση και τη συχνότητα κλήσης διάφορων υπορουτίνων του κώδικα προκειμένου να βελτιωθεί η υπολογιστική ταχύτητα. Ο κώδικας προσομοίωσης ελεύθερου υμενίου σε σχέση με αυτόν προσομοίωσης του νανοσύνθετου με το γραφίτη γίνεται εντέλει, μέχρι και τρεις φορές πιο γρήγορος (για συστήματα αλυσίδων μικρού μήκους) και δύο φορές περίπου πιο γρήγορος για τα μεγαλύτερα συστήματα.

Λόγω του ότι οι αρχικές απεικονίσεις του συστήματος ελήφθησαν για σύστημα περιορισμένο από «ουδέτερο τοίχο», χρειάζονταν πολύ υπολογιστικό χρόνο για να λάβουν την διαμόρφωση ελεύθερου υμενίου, μιας και όπως προαναφέρθηκε ακόμα και ο κώδικας υβριδικού MC είναι χρονοβόρος λόγω των αθροισμάτων Ewald. Έτσι ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία:

1. Οι αρχικές απεικονίσεις τροφοδοτούνται σε κώδικα απλού MC. Η τιμή N_{iter} τίθεται μεγάλη, της τάξης των 10^8 επαναλήψεων MC, ενώ η πιθανότητα αποδοχής μίας κίνησης μετά την πραγματοποίηση των αθροισμάτων Ewald τίθεται ίση με τη μονάδα.
2. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τον κώδικα απλού MC τροφοδοτούνται στον κώδικα υβριδικού MC, για αριθμό επαναλήψεων της τάξης των 10^6 βημάτων εξωτερικού MC και 50 βημάτων εσωτερικού MC .

Από τον κώδικα απλού MC οι ενέργειες του συστήματος δεν υπολογίζονται ορθά, αλλά διευκολύνεται η εξισορρόπηση της διαμόρφωσης των αλυσίδων. Στον κώδικα υβριδικού MC υπολογίζονται ορθά οι αλληλεπιδράσεις και εξελίσσεται περαιτέρω το σύστημα στο χώρο των απεικονίσεων. Αξίζει να σημειωθεί πάντως ότι συναρτήσεις οι οποίες είναι ενδεικτικές του πόσο «προχώρησε» το σύστημα στο χώρο των φάσεων δείχνουν ότι με τα αθροίσματα Ewald η πρόοδος είναι πολύ μικρή σε όρους διαμόρφωσης των αλυσίδων. Αντιθέτως το απλό MC επιτυγχάνει πολύ καλή εξισορρόπηση της διαμόρφωσης των αλυσίδων σε ικανοποιητικό υπολογιστικό χρόνο.

Τέλος, οι απεικονίσεις που λαμβάνονται από τον κώδικα υβριδικού MC τροφοδοτούνται στο πακέτο μοριακής δυναμικής LAMMPS. Δεδομένου ότι το σύστημα θεωρείται αρκούντως εξισορροπημένο όταν τροφοδοτείται στο LAMMPS, πραγματοποιείται μία τροχιά, συνήθως γύρω στα 100 ns, για τον υπολογισμό των ατομικών τάσεων.

Επεξεργασία των δεδομένων πραγματοποιείται στο τέλος και των τριών σταδίων για τον υπολογισμό διάφορων δομικών και θερμοδυναμικών μεγεθών, τα οποία παρουσιάζονται παρακάτω.

Κεφάλαιο 3

Αποτελέσματα

3.1 Τα Συστήματα που Προσομοιώθηκαν

Όπως περιγράφηκε στο κεφ. 2.7, στις προσομοιώσεις MC τροφοδοτούνται αρχικές απεικονίσεις των συστημάτων που επιθυμούμε να προσομοιώσουμε, δηλαδή αρχικές συντεταγμένες για κάθε άτομο του συστήματος με βάση τους περιορισμούς που έχουν τεθεί. Οι αρχικές απεικονίσεις δημιουργούνται για συστήματα συγκεκριμένου μήκους αλυσίδων και διαστάσεων του αρχικού κουτιού (διότι, όπως αναφέρθηκε, οι αρχικές απεικονίσεις είναι περιορισμένες από ουδέτερο τοίχωμα). Επομένως κάθε σύστημα χαρακτηρίζεται από τον αριθμό των ανθράκων κατά μήκος μίας πολυμερικής αλυσίδας και από τις διαστάσεις του κουτιού. Για το λόγο αυτό, στη συνέχεια, αφού δοθούν τα χαρακτηριστικά των βασικών συστημάτων που προσομοιώθηκαν, θα αναφερόμαστε σε αυτά με βάση αυτά τα δύο χαρακτηριστικά. Ας σημειωθεί ότι ο αριθμός των αλυσίδων καθορίζεται με βάση τις επιθυμητές διαστάσεις του κουτιού.

Η γυροσκοπική ακτίνα R_g ορίζεται ως η μέση τιμή της απόστασης των ατόμων μίας αλυσίδας από το κέντρο μάζας της:

$$R_g^2 = \frac{1}{N_{\text{at}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{at}}} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{\text{cm}})^2 \quad (3.1)$$

όπου N_{at} ο αριθμός των ατόμων της πολυμερικής αλυσίδας, \mathbf{r}_i το διάνυσμα θέσης του ατόμου i και \mathbf{r}_{cm} το κέντρο μάζας της αλυσίδας.

Οι διαμορφώσεις των αλυσίδων σε ένα πολυμερικό τήγμα πρέπει να είναι αδιατάρακτες, δηλαδή να είναι παρόμοιες με αυτές απομονωμένων αλυσίδων που υπόκεινται μόνο σε τοπικές αλληλεπιδράσεις. Για αδιατάρακτες αλυσίδες μεγάλου μήκους, με βάση το μοντέλο περιστροφικών ισομερικών καταστάσεων, ο μέσος όρος πάνω σε όλες τις αλυσίδες του συστήματος για το μέγεθος R_g^2 , δίνεται από τη σχέση:

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{6} C_\infty (N_{\text{at}} - 1) l^2 \quad (3.2)$$

όπου ο χαρακτηριστικός λόγος C_∞ αποτελεί μέτρο της δυσκαμψίας των αλυσίδων και εξαρτάται από τη φύση των τοπικών αλληλεπιδράσεων οι οποίες καθορίζονται από τη χημική δομή των ατόμων και l είναι το μήκος των δεσμών, το οποίο είναι σταθερό και ίσο με 1.54 \AA για όλες τις προσομοιώσεις. Για το πολυαιθυλένιο επιλέγεται $C_\infty = 8.5$ [14].

Η γυροσκοπική ακτίνα αδιατάρακτων αλυσίδων τήγματος πολυαιθυλενίου λαμβάνεται ως η «μονάδα» για τις διαστάσεις του ορθορομβικού κουτιού των αρχικών απεικονίσεων. Επί παραδείγματι, ένα σύστημα με αλυσίδες C_{100} , το οποίο δημιουργήθηκε σε κουτί διαστάσεων $L_x = 3R_g$, $L_y = 3R_g$ και $L_z = 3R_g$ θα αναφέρεται στο εξής ως σύστημα C_{100} , $3 \times 3 \times 3$. Τα μήκη του κουτιού L_x και L_y επιλέγονται έτσι ώστε να είναι μεγαλύτερα δυο φορές από το εύρος των αλληλεπιδράσεων ζευγών του πολυμερούς. Το μήκος L_z επιλέγεται και προς μικρότερες διαστάσεις από αυτές που θεωρούνται ότι είναι αναγκαίες για να καταστεί η περιοχή στο μέσο του υμενίου παρόμοια προς την κύρια μάζα ομοπολυμερικού τήγματος πολυαιθυλενίου (bulk) ($\approx 4 - 5R_g$) [8, 11, 30]. Σημειώνεται ότι η απόσταση αυτή έχει βρεθεί στην περίπτωση στερεών επιφανειών ως περιοριστικών τοιχωμάτων για ένα πολυμερικό σύστημα. Στην περίπτωση ελεύθερων υμενίων έχει βρεθεί ότι η απόσταση στην οποία η ελεύθερη επιφάνεια επηρεάζει το εσωτερικό του υμενίου σχετικά με την πυκνότητα και την τοπική κινητικότητα των μονομερών είναι $\approx 2R_g$ [7].

Η πίεση είναι ίση με την τάση ατμών του πολυμερικού τήγματος, δηλαδή πρακτικά $P = 0 \text{ atm}$. Η θερμοκρασία είναι στην πλειονότητα των συστημάτων 450 K , ενώ επίσης δύο από τα συστήματα προσομοιώνονται στους 480 K και στους 520 K . Οι θερμοκρασίες αυτές είναι αρκετά μεγαλύτερες από τις θερμοκρασία τήξεως του πολυαιθυλενίου σε 1 atm , 388 K . Υπάρχει απαίτηση η πυκνότητα στο μέσο του

υμενίου να ισούται με την πυκνότητα της κύριας μάζας πολυαιθυλενίου (bulk) στην ίδια πίεση και θερμοκρασία.

Για επιθυμητές διαστάσεις κουτιού, μήκος αλυσίδας, πίεση και θερμοκρασία μπορεί να υπολογιστεί ο αριθμός των αλυσίδων του συστήματος:

$$n = \frac{\rho L_x L_y L_z N_A}{Mr_{CH_2} N_{at}} \quad (3.3)$$

όπου N_A είναι ο αριθμός Avogadro και $Mr_{CH_2} = 14 \text{ g/mol}$ (θεωρείται αμελητέα η επίδραση των μεθυλίων των άκρων των αλυσίδων).

Τα χαρακτηριστικά των βασικών συστημάτων που προσομοιώθηκαν δίνονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 3.1.

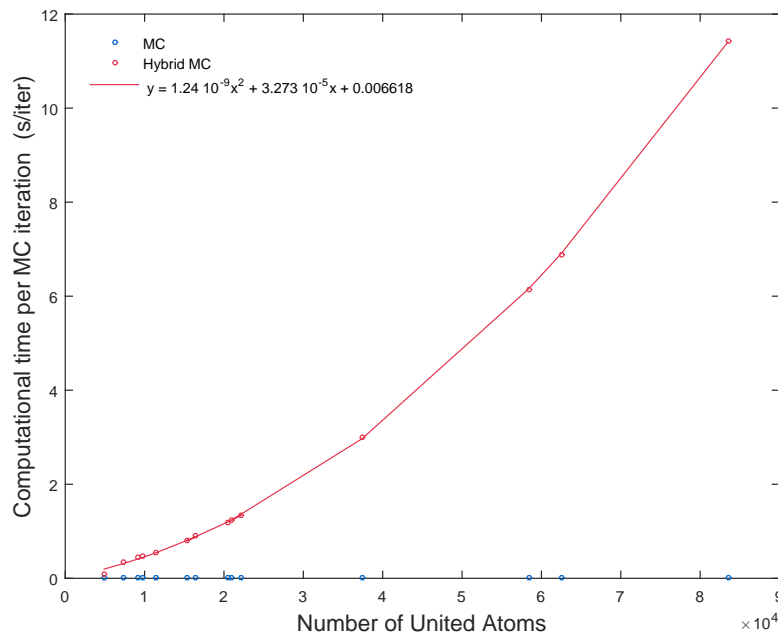
Πίνακας 3.1: Χαρακτηριστικά των συστημάτων που προσομοιώθηκαν.

Διαστάσεις Συστήματος (R_g)	Αριθμός Αλυσίδων	Αριθμός Ατόμων	Θερμοκρασία (K)
C_{100}			
3x3x3	49	4900	450
3x3x4	73	7300	450
3x3x5	92	9200	450
4x4x3	98	9800	450
4x4x4	114	11400	450
4x4x5	164	16400	450
5x5x3	153	15300	450
5x5x4	205	20500	450
5x5x5	222	22200	450
C_{200}			
3x3x4	105	21000	450
C_{500}			
3x3x4	167	83500	450
C_{100}			
4x4x4	114	11400	480
4x4x4	114	11400	520

3.2 Υπολογιστικός Χρόνος

Για κάθε σύστημα του Πίνακα 3.1 δίνονται τα χαρακτηριστικά που σχετίζονται με τον υπολογιστικό χρόνο για τις προσομοιώσεις απλού MC (Πίνακας 3.2) και για τις προσομοιώσεις υβριδικού MC (Πίνακας 3.3). Παρατηρείται ότι για τις προσομοιώσεις απλού MC ο χρόνος πραγματοποίησης ενός βήματος είναι πρακτικά ανεξάρτητος του συστήματος και είναι της τάξης των 0.2 ms. Αντιθέτως, για τις προσομοιώσεις υβριδικού MC ο χρόνος που απαιτείται για ένα βήμα υβριδικού MC (50 βήματα απλού MC) είναι ανάλογος του τετραγώνου του αριθμού των ενοποιημένων ατόμων του συστήματος (Σχήμα 3.1).

Επιπροσθέτως, παρατηρείται ότι το ποσοστό αποδοχής των κινήσεων υβριδικού MC είναι γύρω στο 30%. Σύμφωνα με άλλες προσομοιώσεις υβριδικού MC [22] τα ποσοστά αποδοχής κινήσεων υβριδικού MC στα αρχικά στάδια της προσομοίωσης είναι γύρω στο 60%. Επομένως μπορούμε να υποθέσουμε ότι το ποσοστό αποδοχής αν και χαμηλό είναι ενδεικτικό του ότι τα συστήματα δε βρίσκονται μακριά από την ισορροπία.



Σχήμα 3.1: Υπολογιστικός χρόνος ανά επανάληψη MC για την περίπτωση του απλού και υβριδικού MC.

Πίνακας 3.2: Αριθμός επαναλήψεων MC και υπολογιστικός χρόνος (απλό MC).

Διαστάσεις Συστήματος (R_g)	Βήματα MC (εκατομ.)	Υπολογιστικός Χρόνος (sec/iter)
C_{100}		
3x3x3	500	$2.12 \cdot 10^{-4}$
3x3x4	500	$2.23 \cdot 10^{-4}$
3x3x5	500	$2.23 \cdot 10^{-4}$
4x4x3	500	$2.11 \cdot 10^{-4}$
4x4x4	400	$2.29 \cdot 10^{-4}$
4x4x5	500	$2.17 \cdot 10^{-4}$
5x5x3	500	$2.09 \cdot 10^{-4}$
5x5x4	500	$2.13 \cdot 10^{-4}$
5x5x5	500	$1.52 \cdot 10^{-4}$
C_{200}		
3x3x4	600	$2.06 \cdot 10^{-4}$
C_{500}		
3x3x4	2000	$2.59 \cdot 10^{-4}$
C_{100}		
4x4x4 (480 K)	500	$2.50 \cdot 10^{-4}$
4x4x4 (520 K)	-	-

Πίνακας 3.3: Αριθμός επαναλήψεων MC, υπολογιστικός χρόνος και ποσοστό αποδοχής υβριδικού MC.

Διαστάσεις Συστήματος (R_g)	Βήματα Υβριδικού MC	Υπολογιστικός Χρόνος (sec/iter)	Ποσοστό Αποδοχής
C_{100}			
3x3x3	2140000	0.097	36%
3x3x4	1610000	0.341	34%
3x3x5	1520000	0.451	33%
4x4x3	1500000	0.464	33%
4x4x4	1290000	0.558	32%
4x4x5	1750000	0.901	32%
5x5x3	1790000	0.802	32%
5x5x4	1690000	1.193	32%
5x5x5	1528000	1.329	32%
C_{200}			
3x3x4	1607000	1.238	31%
C_{500}			
3x3x4	120000	11.430	35%
C_{100}			
4x4x4 (480 K)	1630000	0.557	32%
4x4x4 (520 K)	1780000	0.567	30%

3.3 Ποσοστά Αποδοχής Κινήσεων MC

Στον Πίνακα 3.8 δίνονται τα ποσοστά εγχειρήματος των κινήσεων MC. Τα ποσοστά είναι ίδια τόσο για την περίπτωση απλού MC όσο και για τις προσομοιώσεις με υβριδικό MC. Στους Πίνακες 3.4 και 3.6 δίνονται τα ποσοστά αποδοχής των προσομοιώσεων απλού MC. Τα ποσοστά αποδοχής κινήσεων MC, για την προσομοίωση απλού MC στους 520 K για το υμένιο C_{100} , $4 \times 4 \times 4 R_g$, δε δίνονται διότι προσομοιώθηκε απευθείας με υβριδικό MC. Παρατηρείται ότι με αύξηση του μήκους των αλυσίδων μειώνεται το ποσοστό αποδοχής της κίνησης διπλής γεφύρωσης (DB) και της διπλής ενδομοριακής αναγεφύρωσης (IDR). Στους Πίνακες 3.5 και 3.7 δίνονται τα ποσοστά αποδοχής των κινήσεων για την περίπτωση των προσομοιώσεων υβριδικού MC. Παρατηρείται ότι για όλες τις κινήσεις εκτός της περιστροφής εσωτερικού ατόμου αλυσίδας (Hip), τα ποσοστά αποδοχής των κινήσεων είναι χαμηλότερα. Αυτό οφείλεται στο ότι λόγω του μεγάλου υπολογιστικού χρόνου οι προσομοιώσεις υβριδικού MC δεν έχουν τρέξει αρκετά ώστε να πραγματοποιηθούν πολλές κινήσεις και το ποσοστό αποδοχής τους να προσεγγίσει μία τιμή ισορροπίας πιθανότητας αποδοχής. Και στις προσομοιώσεις απλού και στις προσομοιώσεις υβριδικού MC, τα ποσοστά αποδοχής των κινήσεων αυξάνονται συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Το γεγονός ότι τα ποσοστά αποδοχής δεν είναι μεγάλα δεν σημαίνει κατ' ανάγκη κακή εξισορρόπηση, δεδομένου ότι η αποδοχή πολλών κινήσεων πιθανόν να οδηγήσει σε παλινδρόμηση του συστήματος σε προηγούμενες απεικονίσεις. Η εξισορρόπηση μπορεί να ελεγχθεί με τη βοήθεια άλλων μεγεθών, όπως είναι οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης, οι συνιστώσες της ενέργειας του συστήματος, η διαμόρφωση των αλυσίδων κλπ.

Πίνακας 3.4: Ποσοστά αποδοχής κινήσεων MC, C₁₀₀, 450 K, απλό MC.

Κίνηση	C ₁₀₀		
	3x3x3	3x3x4	3x3x5
Flip	78%	78%	78%
End Rotation	24%	23%	22%
Reptation	15%	13%	13%
CONROT	9%	9%	9%
DB	0.00081%	0.00081%	0.00096%
IDR	0.00062%	0.00047%	0.00047%
	4x4x3	4x4x4	4x4x5
Flip	78%	78%	78%
End Rotation	24%	23%	21%
Reptation	15%	13%	12%
CONROT	9%	9%	8%
DB	0.00080%	0.00098%	0.00089%
IDR	0.00046%	0.00055%	0.00041%
	5x5x3	5x5x4	5x5x5
Flip	78%	78%	78%
End Rotation	23%	22%	22%
Reptation	14%	13%	13%
CONROT	9%	9%	9%
DB	0.00074%	0.00086%	0.00079%
IDR	0.00058%	0.00049%	0.00039%

Πίνακας 3.5: Ποσοστά αποδοχής κινήσεων MC, C_{100} , 450 K, υβριδικό MC.

Κίνηση	C_{100}		
	3x3x3	3x3x4	3x3x5
Flip	80%	80%	80%
End Rotation	16%	16%	16%
Reptation	8%	7%	8%
CONROT	4%	5%	5%
DB	0.00000%	0.00002%	0.00000%
IDR	0.00000%	0.00000%	0.00000%
Κίνηση	C_{100}		
	4x4x3	4x4x4	4x4x5
Flip	80%	80%	80%
End Rotation	16%	16%	16%
Reptation	8%	7%	7%
CONROT	5%	5%	5%
DB	0.00000%	0.00000%	0.00000%
IDR	0.00000%	0.00000%	0.00004%
Κίνηση	C_{100}		
	5x5x3	5x5x4	5x5x5
Flip	80%	80%	80%
End Rotation	17%	16%	16%
Reptation	8%	8%	8%
CONROT	5%	5%	5%
DB	0.00004%	0.00004%	0.00000%
IDR	0.00000%	0.00003%	0.00000%

Πίνακας 3.6: Ποσοστά αποδοχής κινήσεων MC, C_{200} και C_{500} στους 450 K και C_{100} στους 480 K, απλό MC.

Κίνηση	C_{200}	C_{500}	C_{100}
	450 K	450 K	480 K
	3x3x4	3x3x4	4x4x4
Flip	78%	77%	78%
End Rotation	21%	18%	25%
Reptation	11%	8%	16%
CONROT	8%	8%	10%
DB	0.00081%	0.00047%	0.00160%
IDR	0.00041%	0.00034%	0.00088%

Πίνακας 3.7: Ποσοστά αποδοχής κινήσεων MC, C_{200} και C_{500} στους 450 K και C_{100} στους 480 K και 520 K, υβριδικό MC.

Κίνηση	C_{200}	C_{500}	C_{100}	C_{100}
	450 K	450 K	480 K	520 K
	3x3x4	3x3x4	4x4x4	4x4x4
	31%	35%	32%	30%
Flip	80%	78%	81%	81%
End Rotation	17%	16%	18%	19%
Reptation	8%	7%	8%	9%
CONROT	5%	7%	5%	5%
DB	0.00001%	0.00017%	0.00002%	0.00000%
IDR	0.00000%	0.00000%	0.00000%	0.00000%

Πίνακας 3.8: Ποσοστό εγχειρήματος κινήσεων MC.

Κίνηση	Ποσοστό Εγχειρήματος
Flip	5%
End Rotation	2%
Reptation	8%
CONROT	65%
DB	10%
IDR	10%

3.4 Ενεργειακά Χαρακτηριστικά

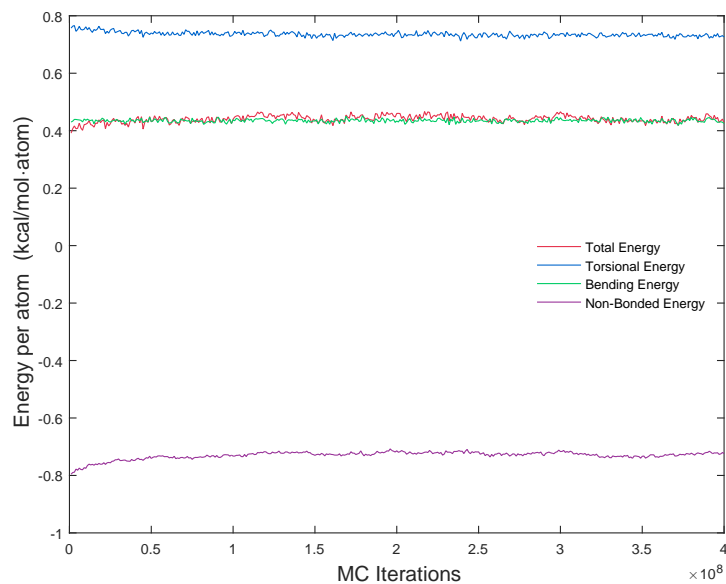
Η ενέργεια του συστήματος αποτελεί ένα χαρακτηριστικό με βάση το οποίο μπορεί να ελεγχθεί εν μέρει η εξισορρόπηση του. Για να θεωρηθεί ότι ένα σύστημα έχει εξισορροπήσει ως προς τα ενεργειακά του χαρακτηριστικά θα πρέπει οι επιμέρους συνιστώσες της ενέργειας να έχουν συγκλίνει σε σταθερή τιμή με απόκλιση μικρότερη του 1%.

Στα Σχήματα 3.2 και 3.3 παρουσιάζεται σχηματικά η πορεία που ακολουθούν συν τα χρόνια η συνολική ενέργεια και οι συνιστώσες της για το σύστημα C_{100} , $4 \times 4 \times 4 R_g$, στους 450 K. Η πορεία όλων των λοιπών συστημάτων είναι αντίστοιχη. Εν γένει, η ενέργεια κάμψης δεσμών και ακολούθως των δίεδρων γωνιών λαμβάνουν σταθερή τιμή πριν τις υπόλοιπες συνιστώσες. Ακολουθεί η μη δεσμική ενέργεια και κατ' επέκταση η συνολική ενέργεια του συστήματος. Αξίζει να σημειωθεί ότι για το ίδιο ακριβώς σύστημα τα αθροίσματα κατά Ewald οδηγούν σε ενέργεια πολύ διαφορετική σε σχέση με ένα σύστημα στο οποίο οι αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας έχουν αγνοηθεί. Ειδικότερα, παρατηρείται με βάση τα Σχήματα 3.2 και 3.3 ότι όλες οι συνιστώσες της δυναμικής ενέργειας είναι υπερτιμημένες στην περίπτωση του απλού MC. Αυτό είναι αναμενόμενο, δεδομένου ότι τα αθροίσματα Ewald υπολογίζουν ελκτικές αλληλεπιδράσεις που ειδάλτως αγνοούνται, και επομένως ένα σύστημα θα εμφανίζεται πιο «συνεκτικό» και άρα με πιο αρνητική ενέργεια. Επίσης, στα Σχήματα αυτά δεν παρουσιάζονται οι τρέχοντες μέσοι όροι κάθε συνιστώσας (running averages), διότι συμπίπτουν με τις καθαυτό τιμές (κάτι που επίσης είναι ενδεικτικό εξισορρόπησης).

Η ενέργεια παρουσιάζεται ανηγμένη προκειμένου να μπορεί να γίνει σύγκριση μεταξύ των συστημάτων με διαφορετικό αριθμό ατόμων. Οι τιμές των διάφορων συνιστωσών της δυναμικής ενέργειας παρουσιάζονται συνοπτικά για διάφορα συστήματα στον Πίνακα 3.9. Οι τιμές αυτές είναι ο τρέχων μέσος όρος κάθε συνιστώσας για την τελευταία απεικόνιση τρεξίματος υβριδικού MC χαρακτηριστικών που δίνονται για το αντίστοιχο σύστημα στον Πίνακα 3.3. Για τα συστήματα C_{100} οι τιμές είναι παρεμφερείς. Άλλωστε για το ίδιο σύστημα η ανηγμένη ενέργεια θα πρέπει να είναι η ίδια, εφόσον είναι εντατική ιδιότητα. Δεδομένου ότι σε όλα τα συστήματα παρατηρείται να έχουν σταθεροποιηθεί οι τιμές, μικρές αποκλίσεις ενδεχομένως

οφείλονται στο ότι στο υβριδικό MC μπορεί να περάσει ικανός χρόνος χωρίς να έχει γίνει κάποια αισθητή μεταβολή στο σύστημα και η ενέργεια που εμφανίζεται να είναι αυτή ενός παγιδευμένου προσωρινά συστήματος.

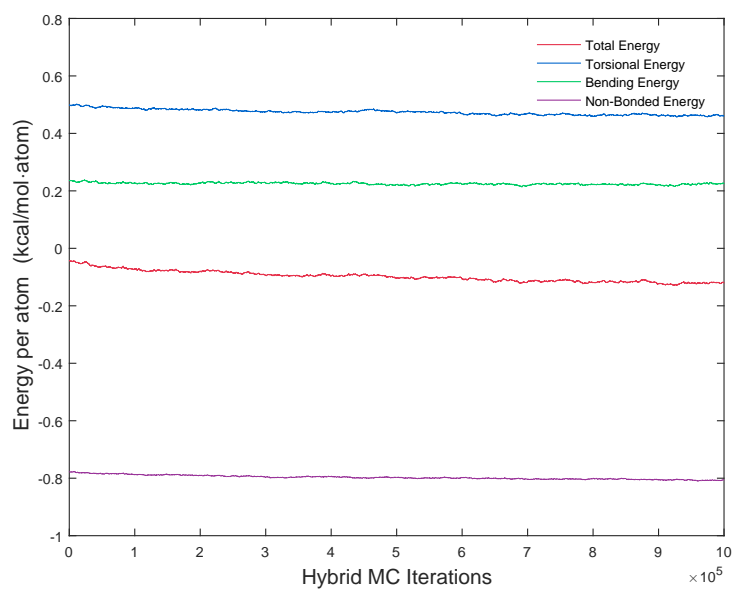
Επιπροσθέτως, αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται να οδηγεί σε ασθενέστερες συνεκτικές αλληλεπιδράσεις (λιγότερο αρνητική συνολική ενέργεια). Τέλος, για μεγαλύτερο μήκος αλυσίδων η συνεκτική ενέργεια του συστήματος φαίνεται να μειώνεται. Σε αυτή τη μείωση συνεισφέρουν όλες οι συνιστώσες της δυναμικής ενέργειας. Αυτή η παρατήρηση αντιτίθεται στο ότι τα υμένα μεγαλύτερου μοριακού βάρους είναι πιο συνεκτικά, και αποδίδεται στο ότι λόγω του μεγέθους του συστήματος δεν έχει εξισορροπήσει πλήρως.



Σχήμα 3.2: Ενέργεια ανά mol ατόμων για το σύστημα C_{100} , $4 \times 4 \times 4 R_g$, 400 εκατομ. βήματα απλού MC.

Πίνακας 3.9: Συνιστώσες του δυναμικού για τα διάφορα συστήματα που προσομοιώθηκαν. Ο τρέχων μέσος όρος αναφέρεται στην τελευταία απεικόνιση για κάθε τρέξιμο, με βάση τα δεδομένα του Πίνακα 3.3.

Τρέχων Μέσος Όρος				
	\mathcal{V}_{tot} (kcal/mol·atom)	\mathcal{V}_{tor} (kcal/mol·atom)	$\mathcal{V}_{\text{bend}}$ (kcal/mol·atom)	\mathcal{V}_{LJ} (kcal/mol·atom)
C ₁₀₀ , 450 K				
3x3x3	-0.1651	0.4392	0.2215	-0.8259
3x3x4	-0.1534	0.4654	0.2223	-0.8412
3x3x5	-0.1248	0.4657	0.2222	-0.8126
4x4x3	-0.1184	0.4697	0.2223	-0.8104
4x4x4	-0.0978	0.4741	0.2250	-0.7970
4x4x5	-0.1015	0.4839	0.2243	-0.8097
5x5x3	-0.0886	0.4777	0.2261	-0.7923
5x5x4	-0.0567	0.4932	0.2311	-0.7810
5x5x5	-0.0886	0.4835	0.2272	-0.7993
C ₁₀₀ , 4x4x4 R _g				
450 K	-0.0978	0.4741	0.225	-0.7970
480 K	-0.0760	0.4765	0.2358	-0.7884
520 K	-0.0540	0.4976	0.2553	-0.8069
450 K, 3x3x4 R _g				
C ₁₀₀	-0.1534	0.4654	0.2223	-0.8412
C ₂₀₀	-0.0841	0.5036	0.2320	-0.8197



Σχήμα 3.3: Ενέργεια ανά mol ατόμων για το σύστημα C_{100} , $4 \times 4 \times 4 R_g$, 1 000 000 βήματα υβριδικού MC, έχουν προηγηθεί άλλα 290 000 βήματα υβριδικού MC.

3.5 Δομικά Χαρακτηριστικά

3.5.1 Πυκνότητες

Η πυκνότητα είναι ένα βασικό δομικό χαρακτηριστικό ενός συστήματος. Για τη μελέτη της πυκνότητας ενός ελεύθερου υμενίου πρέπει να έχουμε κατά νου ότι το υμένιο θα πρέπει να εμφανίζει ανομοιογένεια στην πυκνότητα μόνο στη διεύθυνση κάθετη στις ελεύθερες επιφάνειές του. Στις διευθύνσεις x και y αναμένεται η συμπεριφορά του υμενίου να είναι ομοιογενής και η πυκνότητα ίση με την πυκνότητα μίας άπειρης έκτασης πολυμερούς ρ_{bulk} . Έτσι, εξετάζεται η πυκνότητα κατά μήκος του άξονα z για τα διάφορα συστήματα που προσομοιώθηκαν στα πλαίσια αυτής της εργασίας.

Η πυκνότητα μελετάται ως συνάρτηση του μήκους στη διεύθυνση z της αρχικής απεικόνισης του υμενίου (πάχος του υμενίου), ως συνάρτηση του εμβαδού xy του πρωτεύοντος κουτιού της προσομοίωσης, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και τέλος ως συνάρτηση του αριθμού ατόμων C κατά μήκος των πολυμερικών αλυσίδων του συστήματος.

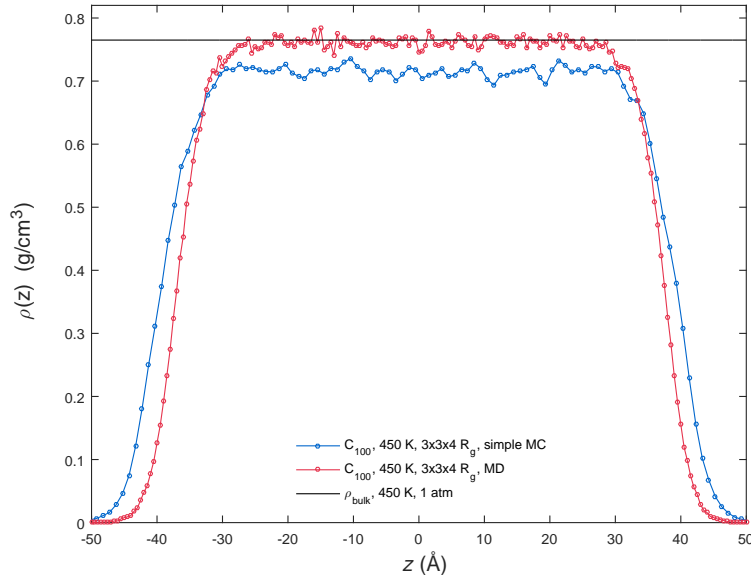
Στο Σχήμα 3.4 δίνεται το προφίλ πυκνότητας του υμενίου όπως προκύπτει από τις προσομοιώσεις MD και απλού MC. Είναι εμφανές ότι η προσομοίωση MD υπολογίζει επιτυχώς την πυκνότητα, εφόσον στο μέσο του υμενίου η πυκνότητα ταυτίζεται με αυτή άπειρης ποσότητας πολυμερούς των ίδιων χαρακτηριστικών (bulk). Αντιθέτως, ο κώδικας απλού MC αποτυγχάνει να προβλέψει την πυκνότητα στο μέσο του υμενίου, κάτι που συμβαίνει και με τις ενέργειες του συστήματος. Όπως είναι αναμενόμενο τα αθροίσματα Ewald (τα οποία εφαρμόζονται και στις προσομοιώσεις MD) εκτιμούν ακριβέστερα τις συνεκτικές αλληλεπιδράσεις του υμενίου με αποτέλεσμα να προκύπτει υμένιο μεγαλύτερης πυκνότητας στο μέσο και μικρότερου πάχους. Το προφίλ πυκνότητας δείχνει ότι το ελεύθερο υμένιο στη μεγαλύτερή του έκταση έχει πυκνότητα bulk και στα άκρα του η πυκνότητα μειώνεται απότομα, μέχρι το μηδέν.

Στο Σχήμα 3.5 παρουσιάζεται το προφίλ πυκνότητας του ίδιου συστήματος, όπως αυτό προκύπτει από τις προσομοιώσεις υβριδικού MC και MD για ικανό υπολογιστικό χρόνο. Ο θόρυβος στο προφίλ που προκύπτει από την προσομοίωση MC οφείλεται στην καταγραφή λίγων απεικονίσεων προκειμένου να επιταχυνθεί η εκτέλεση

της προσομοίωσης. Το προφίλ της απεικόνισης MD καθιστά φανερή την αναγκαιότητα περαιτέρω πραγματοποίησης της προσομοίωσης για να επιτευχθεί καλύτερη εξισορρόπηση. Σε κάθε περίπτωση, για την πλειονότητα των συστημάτων οι προσομοιώσεις MD δίνουν καλύτερα προφίλ πυκνότητας σε λιγότερο υπολογιστικό χρόνο και για το λόγο αυτό η ανάλυση της πυκνότητας των συστημάτων θα γίνει με βάση τις προσομοιώσεις MD.

Στο Σχήμα 3.6 δίνονται τα προφίλ πυκνότητας για συστήματα ίδιου μήκους αλυσίδων, στους 450 K αλλά με διαφορετικό μήκος της πλευράς z των αρχικών απεικονίσεων των συστημάτων. Αυτό σημαίνει ότι τα συστήματα με μεγαλύτερο μήκος z έχουν μεγαλύτερο πάχος λόγω μεγαλύτερου αριθμού αλυσίδων. Όπως είναι αναμενόμενο το σύστημα $3 \times 3 \times 5$ έχει το μεγαλύτερο πάχος. Και τα τρία συστήματα εμφανίζουν στο μέσο τους συμπεριφορά bulk πολυαιθυλενίου. Το υμένιο $3 \times 3 \times 5$ εμφανίζει σχετικά με τα άλλα δύο υμένια του ίδιου Σχήματος μεγαλύτερο θόρυβο, ενδεικτικό του ότι απαιτείται περαιτέρω πραγματοποίηση της προσομοίωσης, κάτι που φαίνεται και σε άλλα αποτελέσματα που σχετίζονται με το σύστημα αυτό.

Για συστήματα ίδιου πάχους, όπως αυτά του Σχήματος 3.7, το προφίλ πυκνότη-

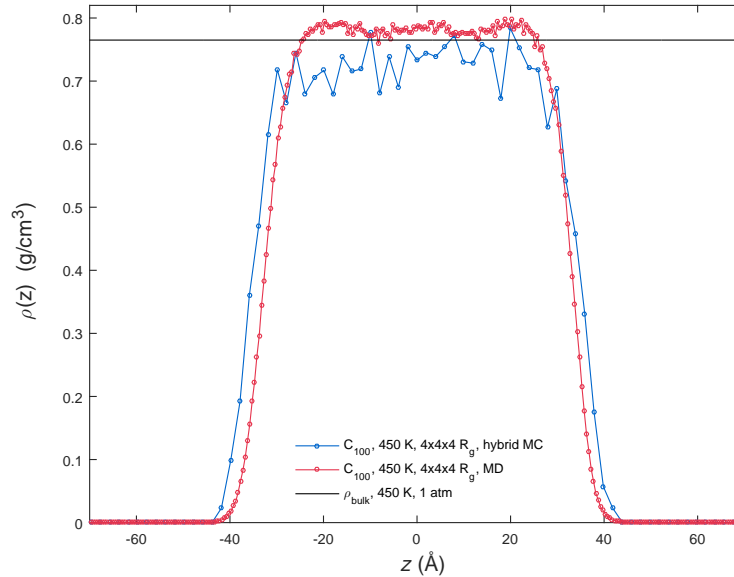


Σχήμα 3.4: Πυκνότητα του συστήματος C_{100} , 450 K, $3 \times 3 \times 4 R_g$, όπως προκύπτει από τις προσομοιώσεις απλού MC και MD.

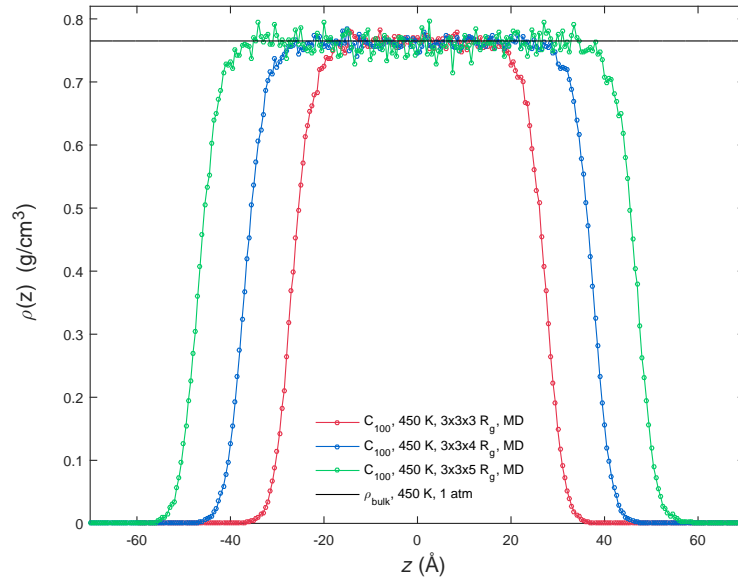
τας αναμένεται να είναι το ίδιο. Αυτό επαληθεύεται από τα συστήματα 3x3x5 και 4x4x5 του Σχήματος 3.7. Το σύστημα 5x5x5 φαίνεται να έχει μεγαλύτερη πυκνότητα στο μέσο του υμενίου και ακολούθως μικρότερο πάχος, κάτι που οφείλεται πιθανότατα σε ελλιπή εξισορρόπηση του τρεξίματος. Περισσότερα βήματα MD και άρα περισσότερα στιγμιότυπα θα δώσουν το σωστό προφίλ πυκνότητας. Το γεγονός ότι τα συστήματα 3x3x5 και 4x4x5 έχουν ίδιο πάχος είναι ενδεικτικό της απουσίας διακυμάνσεων τριχοειδών κυμάτων (capillary wave fluctuations) μήκους κύματος μικρότερου από $4 R_g$.

Το αντίστοιχο γράφημα για τα συστήματα 3x3x4, 4x4x4 και 5x5x4 R_g (Σχήμα 3.8) μας ωθεί να εικάσουμε ότι οι διακυμάνσεις αυτές αν υπάρχουν είναι σίγουρα μεγαλύτερου μήκους κύματος από $5 R_g$. Στο Σχήμα αυτό το σύστημα 4x4x4 πιθανόν χρειάζεται περαιτέρω απεικονίσεις για τον υπολογισμό της πυκνότητας, και για το λόγο αυτό δίνει πυκνότητα στο μέσο του υμενίου μεγαλύτερη από αυτή ενός bulk συστήματος.

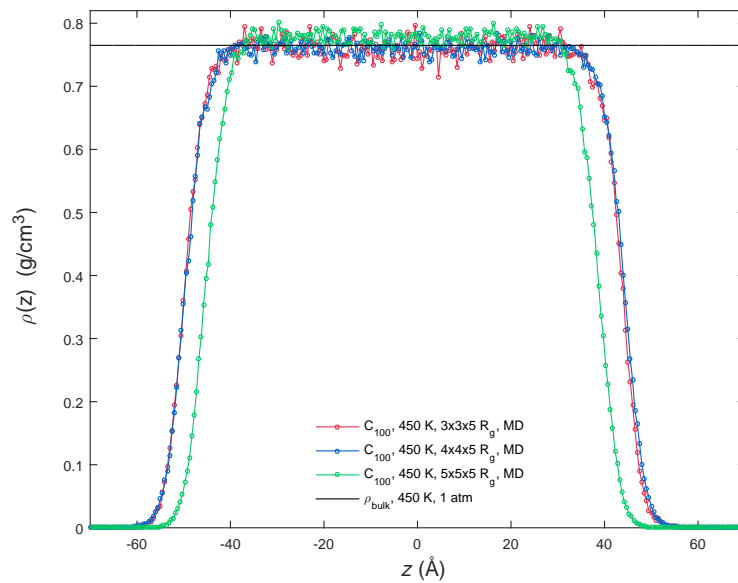
Με αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται μείωση της πυκνότητας στο μέσο του υμενίου με συνακόλουθη αύξηση του πάχους του, όπως είναι αναμενόμενο με βάση



Σχήμα 3.5: Πυκνότητα του συστήματος C_{100} , 450 K, $4x4x4 R_g$, όπως προκύπτει από τις προσομοιώσεις υβριδικού MC και MD.



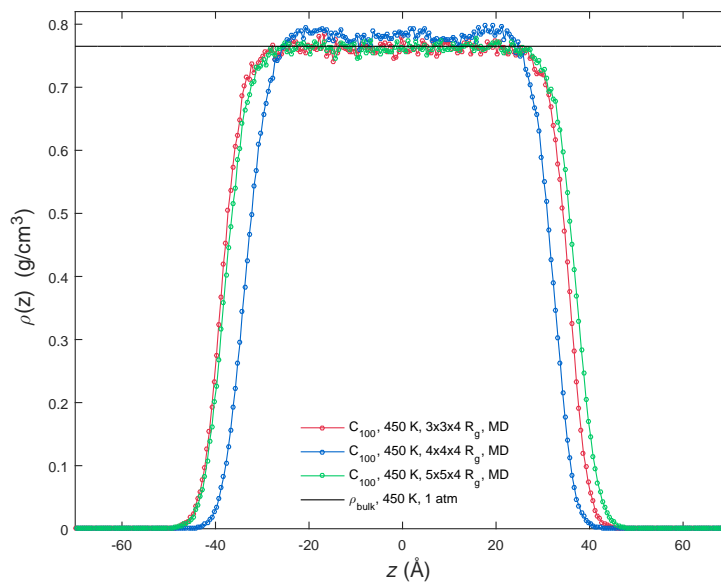
Σχήμα 3.6: Πυκνότητα των συστημάτων C_{100} , 450 K, $3 \times 3 \times 3$, $3 \times 3 \times 4$ και $3 \times 3 \times 5 R_g$.



Σχήμα 3.7: Πυκνότητα των συστημάτων C_{100} , 450 K, $3 \times 3 \times 5$, $4 \times 4 \times 5$ και $5 \times 5 \times 5 R_g$.

τη βιβλιογραφία [7]. Στους 450 K το υμένιο στο μέσο δεν έχει την πυκνότητα του αντίστοιχου bulk, το οποίο οφείλεται, όπως προαναφέρθηκε, σε ελλιπή εξισορρόπηση. Στους 480 K η συμπεριφορά είναι η αναμενόμενη και επιθυμητή. Στους 520 K το υμένιο παρουσιάζει ελαφρώς μικρότερη πυκνότητα στο κέντρο του σε σχέση με το αντίστοιχο bulk σύστημα.

Για μεγάλα μήκη αλυσίδων στην ίδια θερμοκρασία και διαστάσεις συστήματος αναμένεται να μεταβληθεί μόνο το πάχος του υμενίου. Αυτό φαίνεται στο Σχήμα 3.10. Αν και εν γένει η πυκνότητα πολυμερούς άπειρης έκτασης (bulk) εξαρτάται από το μήκος των αλυσίδων, για τις αλυσίδες C_{100} , C_{200} και C_{500} η πυκνότητα στο κέντρο αναμένεται να είναι η ίδια, λόγω του ότι είναι αλυσίδες μεγάλου μήκους και άρα οι πυκνότητες θα βρίσκονται πολύ κοντά στην οριακή πυκνότητα για αλυσίδες άπειρου μοριακού βάρους [14]. Το σύστημα C_{500} εμφανίζει θόρυβο λόγω ελλιπούς εξισορρόπησης και επομένως δεν μπορεί να γίνει εμφανής πιθανή αύξηση της πυκνότητας στο μέσο του υμενίου. Επίσης για τις αλυσίδες μεγαλύτερου μοριακού βάρους το προφίλ πυκνότητας θα πρέπει να μειώνεται πιο απότομα καθώς το πάχος της διεπιφάνειας μειώνεται για αλυσίδες μεγαλύτερου μοριακού βάρους. Η μείωση του πάχους της διεπιφάνειας συνδέεται με την αύξηση της επιφανειακής τά-



Σχήμα 3.8: Πυκνότητα των συστημάτων C_{100} , 450 K, $3 \times 3 \times 4$, $4 \times 4 \times 4$ και $5 \times 5 \times 4 R_g$.

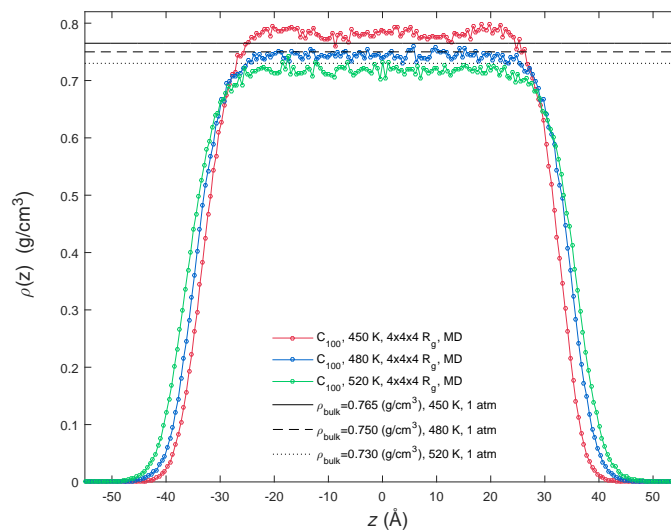
σης [10]. Εντούτοις, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 3.12 δεν παρατηρείται μείωση του πάχους της διεπιφάνειας ενδεχομένως λόγω ελλιπούς εξισορρόπησης, εξαιτίας του μεγέθους των συστημάτων και των απαιτήσεων σε υπολογιστικό χρόνο. Αυτό αντικατοπτρίζεται και στην επιφανειακή τάση συναρτήσει του μοριακού βάρους των αλυσίδων, όπως θα φανεί παρακάτω.

Για διάφορα συστήματα που προσομοιώθηκαν για ικανοποιητικό χρόνο, έγινε προσαρμογή του προφίλ πυκνότητας του υμενίου στην εξίσωση (3.4), η οποία εισήχθη για την περιγραφή της διεπιφάνειας μη αναμίξιμων μιγμάτων [7, 8]

$$\rho(z) = \frac{1}{2}\rho_{\text{bulk}} \left[1 - \tanh \left(2 \frac{z - h}{w} \right) \right] \quad (3.4)$$

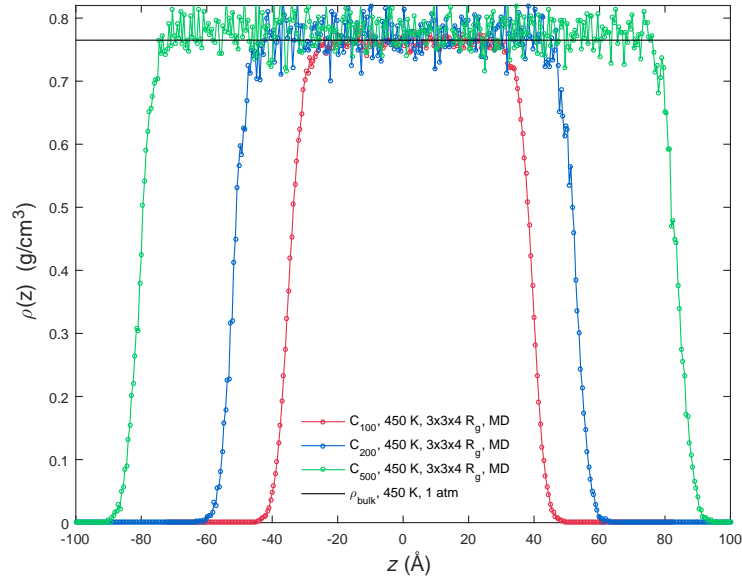
όπου ρ_{bulk} είναι η πυκνότητα στο μέσο του υμενίου, h η συντεταγμένη z της διεπιφάνειας, w το πλάτος της διεπιφάνειας και z η απόσταση από το μέσο του υμενίου.

Τα αποτελέσματα της προσαρμογής αυτής παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στους Πίνακες 3.10, 3.11 και 3.12. Δεν παρουσιάζονται αποτελέσματα για το σύστημα C_{100} , $5 \times 5 \times 3 R_g$ λόγω ελλιπούς εξισορρόπησης του. Η προσαρμογή είναι πολύ καλή για όλα τα συστήματα. Το πάχος της διεπιφάνειας είναι της τάξης των 8 Å. Οι Mansfield και Theodorou [4] προσομοιώνοντας ατακτικό πολυπροπυλένιο με μοριακή



Σχήμα 3.9: Πυκνότητα του συστήματος C_{100} , $4 \times 4 \times 4 R_g$, συναρτήσει της θερμοκρασίας.

δυναμική υπολόγισαν το πάχος της διεπιφάνειας του ελεύθερου υμενίου στα 7 Å. Το πάχος της διεπιφάνειας φαίνεται να αυξάνει με τη θερμοκρασία, το οποίο είναι σύμφωνο με τα ευρήματα των Jang και Mattice [7]. Μία πιθανή εξήγηση για αυτό είναι ότι η διεύρυνση της διεπιφάνειας οφείλεται σε θερμικές διακυμάνσεις, οι οποίες μπορούν να κατασταλθούν με μείωση της θερμοκρασία ή με την επιβολή κάποιου περιοριστικού τοιχώματος (στερεή διεπιφάνεια) [7].



Σχήμα 3.10: Πυκνότητα των συστημάτων C_{100} , 450 K, $3 \times 3 \times 4 R_g$, C_{200} , 450 K, $3 \times 3 \times 4 R_g$ και C_{500} , 450 K, $3 \times 3 \times 4 R_g$.

Πίνακας 3.10: Αποτελέσματα προσαρμογής του προφίλ πυκνότητας για διάφορα συστήματα C_{100} , 450 K, στην εξίσωση (3.4).

	Σύστημα		
	3x3x3	4x4x3	
ρ_{bulk}	0.7628 ± 0.0023	0.7626 ± 0.0014	
h	26.94 ± 0.05	27.97 ± 0.04	
w	7.968 ± 0.166	8.503 ± 0.109	
Πάχος υμενίου	53.88 ± 0.1	55.94 ± 0.08	
R^2	0.9992	0.9997	
	3x3x4	4x4x4	5x5x4
ρ_{bulk}	0.7611 ± 0.0017	0.783 ± 0.0038	0.7623 ± 0.002
h	37.09 ± 0.05	32.84 ± 0.09	37.47 ± 0.06
w	7.909 ± 0.153	8.81 ± 0.327	8.755 ± 0.185
Πάχος υμενίου	74.18 ± 0.1	65.68 ± 0.18	74.94 ± 0.12
R^2	0.9993	0.9972	0.9991
	3x3x5	4x4x5	5x5x5
ρ_{bulk}	0.7607 ± 0.0016	0.7605 ± 0.0015	0.7794 ± 0.0016
h	46.75 ± 0.05	46.9 ± 0.05	41.92 ± 0.04
w	7.975 ± 0.164	8.35 ± 0.164	8.522 ± 0.159
Πάχος υμενίου	93.5 ± 0.1	93.8 ± 0.1	83.84 ± 0.08
R^2	0.9992	0.9993	0.9993

Πίνακας 3.11: Αποτελέσματα προσαρμογής του προφίλ πυκνότητας για το σύστημα C_{100} , $4 \times 4 \times 4 R_g$ στους 450 K, 480 K και 520 K, στην εξίσωση (3.4).

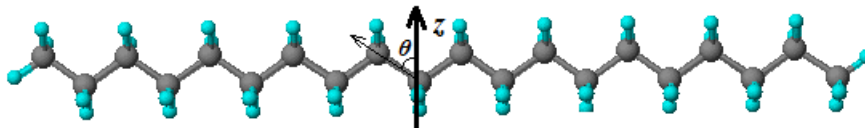
	450 K	480 K	520 K
ρ_{bulk}	0.783 ± 0.0038	0.5435 ± 0.0011	0.7177 ± 0.0013
h	32.84 ± 0.09	34.58 ± 0.02	35.83 ± 0.04
w	8.81 ± 0.327	8.989 ± 0.094	9.761 ± 0.133
Πάχος υμενίου	65.68 ± 0.18	69.16 ± 0.04	71.66 ± 0.08
R^2	0.9972	0.9998	0.9996

Πίνακας 3.12: Αποτελέσματα προσαρμογής του προφίλ πυκνότητας για συστήματα αλυσίδων C_{100} , C_{200} και C_{500} , 450 K, $4 \times 4 \times 4 R_g$, στην εξίσωση (3.4).

	C_{100}	C_{200}	C_{500}
ρ_{bulk}	0.7611 ± 0.0017	0.7721 ± 0.0031	0.779 ± 0.0033
h	37.09 ± 0.05	52.31 ± 0.1	82.13 ± 0.14
w	7.909 ± 0.153	8.061 ± 0.338	9.428 ± 0.479
Πάχος υμενίου	74.18 ± 0.1	104.62 ± 0.2	164.26 ± 0.28
R^2	0.9993	0.9968	0.9942

3.5.2 Προσανατολισμός των Δεσμών

Ο προσανατολισμός των δεσμών κατά μήκος των αλυσίδων ενός πολυμερικού συστήματος μπορεί να μελετηθεί ως εξής: λαμβάνεται το εσωτερικό γινόμενο μεταξύ του μοναδιαίου διανύσματος δεσμού δύο ενοποιημένων ατόμων και του μοναδιαίου διανύσματος στη διεύθυνση z και έτσι υπολογίζεται το συνημίτονο της γωνίας θ μεταξύ του δεσμού και του άξονα z (Σχήμα 3.11).



Σχήμα 3.11: Η γωνία θ σχηματίζεται μεταξύ του μοναδιαίου διανύσματος του δεσμού δύο ενοποιημένων ατόμων και του μοναδιαίου διανύσματος στη διεύθυνση z .

Η παράμετρος τάξης προσανατολισμού των δεσμών (second rank bond order parameter) εξάγεται από πολυώνυμο Legendre δεύτερης τάξης:

$$P_2 = 1.5 \langle \cos^2(\theta) \rangle - 0.5 \quad (3.5)$$

Διακρίνονται οι εξής ακραίες περιπτώσεις:

1. $P_2 = 1$, εάν οι δεσμοί είναι προσανατολισμένοι παράλληλα στον άξονα z ,
2. $P_2 = -0.5$, εάν οι δεσμοί είναι προσανατολισμένοι κάθετα στον άξονα z , και
3. $P_2 = 0$, εάν οι δεσμοί είναι προσανατολισμένοι τυχαία.

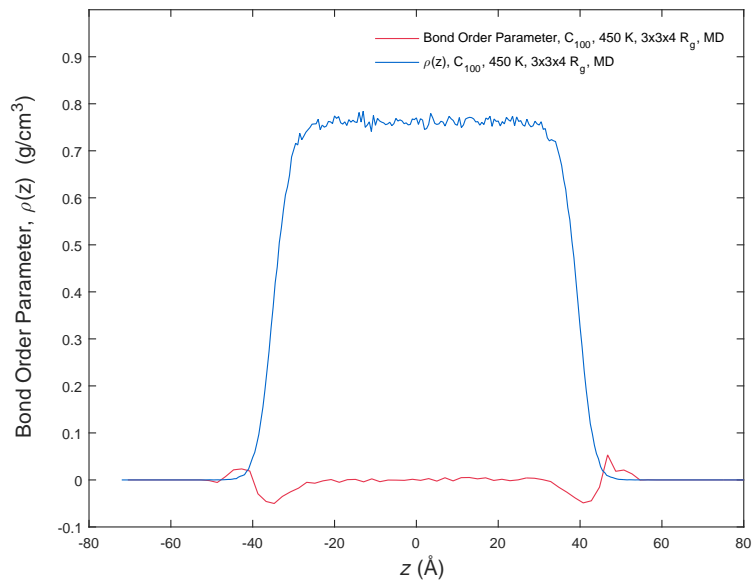
Στην περίπτωση αδιατάρακτου πολυαιθυλενίου οι δεσμοί θα είναι τυχαία προσανατολισμένοι. Το ίδιο αναμένεται, επομένως, να συμβαίνει και στο μέσο του υμενίου. Αρνητική τιμή P_2 ερμηνεύεται ως τάση για παράλληλο προσανατολισμό προς την ελεύθερη επιφάνεια, ενώ κάθετος προσανατολισμός γίνεται εμφανής λόγω θετικών τιμών στην τιμή P_2 .

Στο Σχήμα 3.12 παρατηρείται ότι κοντά στην ελεύθερη επιφάνεια οι δεσμοί έχουν μία ασθενή τάση να προσανατολιστούν παράλληλα με την ελεύθερη επιφάνεια (κάθετα στον άξονα z). Η περιοχή εμφάνισης τάσης για παράλληλο προσανατολισμού συμπίπτει με την περιοχή όπου η πυκνότητα μειώνεται απότομα από την τιμή που έχει στο μέσο του υμενίου προς το μηδέν. Η P_2 λαμβάνει ελάχιστη τιμή λίγο πριν το άκρο του υμενίου, το οποίο δείχνει την τάση των αλυσίδων να προσανατολίζονται παράλληλα με την επιφάνεια και να μεγιστοποιούν τις ευνοϊκές συνεκτικές αλληλεπιδράσεις με τις αλυσίδες που βρίσκονται στο εσωτερικό του υμενίου [29]. Στο πέρας της διεπιφάνειας, λίγο πριν μηδενιστεί η πυκνότητα, εμφανίζεται ασθενής τάση για προσανατολισμό κάθετα στην ελεύθερη επιφάνεια, λόγω των τάσεων των άκρων των αλυσίδων να προεξέχουν στο κενό. Στο μέσο του υμενίου, όπως είναι αναμενόμενο ο προσανατολισμός των δεσμών είναι τυχαίος και επομένως $P_2 = 0$.

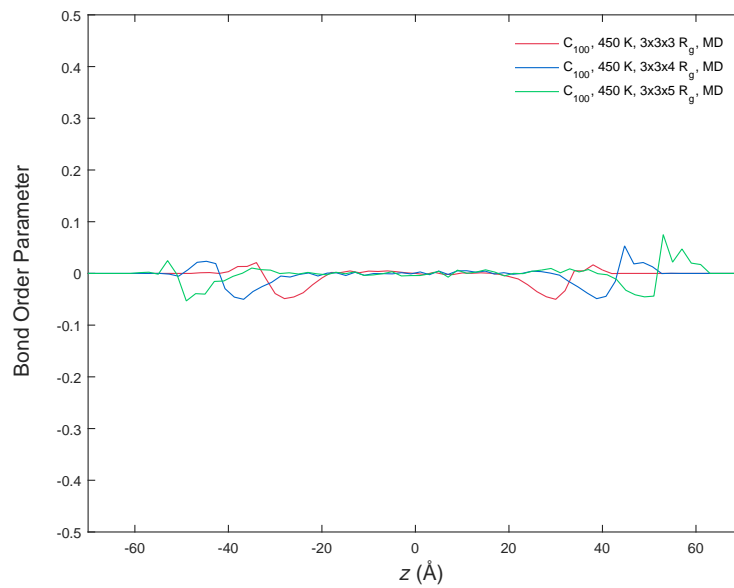
Τα παραπάνω αποτελέσματα βρίσκονται σε συμφωνία με αυτά ατομιστικών προσομοιώσεων υμενίου πολυαιθυλενίου περιορισμένου από γραφίτη και μία ελεύθερη επιφάνεια [10]. Η προτίμηση των δεσμών να προσανατολιστούν παράλληλα στην επιφάνεια προέκυψε και στην περίπτωση ενός ελεύθερου υμενίου ατακτικού πολυπροπυλενίου [29].

Για τα συστήματα C_{100} , $3 \times 3 \times 3$, $3 \times 3 \times 4$ και $3 \times 3 \times 5$ R_g (Σχήμα 3.13) παρατηρείται τυχαίος προσανατολισμός των δεσμών στο μέσο του υμενίου. Στη μία πλευρά του υμενίου φαίνεται οι δεσμοί να προσανατολίζονται εντονότερα κάθετα στη διεπιφάνεια καθώς αυξάνει το πάχος του υμενίου. Αυτό μάλλον οφείλεται σε ελλιπή εξισορρόπηση του συστήματος $3 \times 3 \times 5$ (η οποία φαίνεται και από το προφίλ πυκνότητας του υμενίου αυτού, όπως αναφέρθηκε παραπάνω).

Για υμένια ίδιου πάχους, όπως τα συστήματα του Σχήματος 3.14, ο προσανατολισμός των δεσμών δεν εμφανίζει διαφορές μεταξύ των συστημάτων. Η τάση για προσανατολισμό παράλληλα και ακολούθως κάθετα στην ελεύθερη επιφάνεια φαίνεται να είναι εξίσου ισχυρή σε κάθε περίπτωση. Ομοίως, για συστήματα διαφορετικής θερμοκρασίας, δεν υπάρχει κάποια ένδειξη ότι η θερμοκρασία επηρεάζει τον προσανατολισμό των δεσμών. Αντιθέτως, για συστήματα διαφορετικού μήκους αλυσίδων ο προσανατολισμός επηρεάζεται. Με βάση το Σχήμα 3.16 παρατηρείται

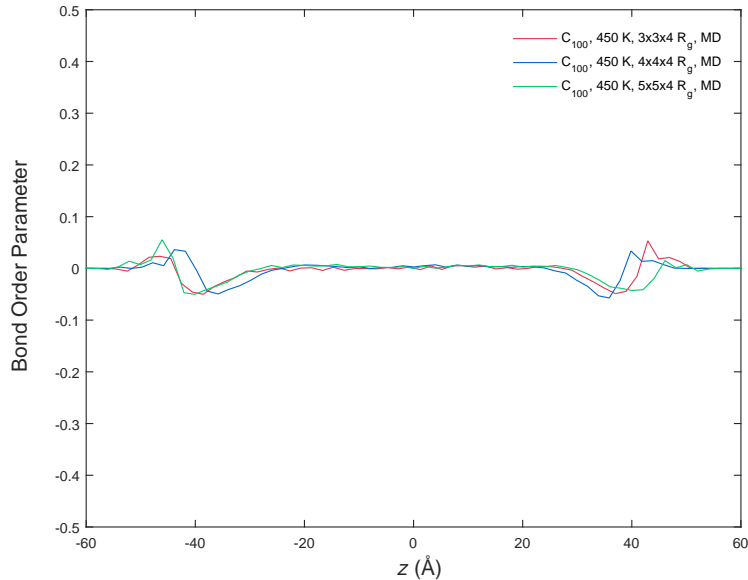


Σχήμα 3.12: Προσανατολισμός των δεσμών κατά μήκος των αλυσίδων και πυκνότητα του συστήματος C_{100} , 450 K, $3 \times 3 \times 4 R_g$.

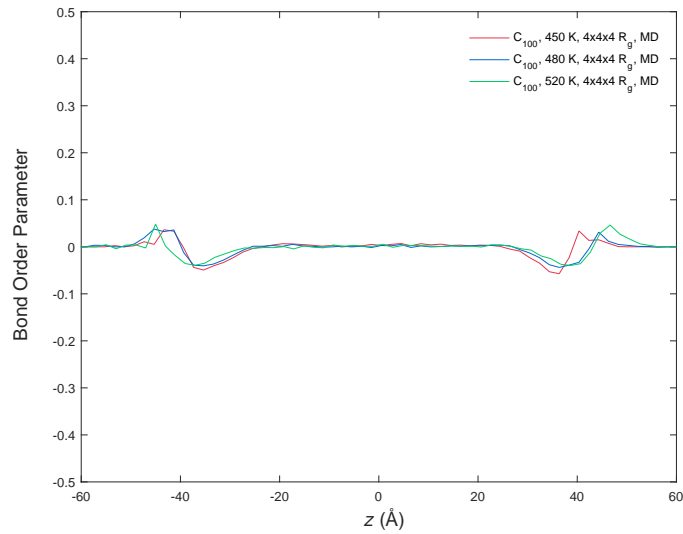


Σχήμα 3.13: Προσανατολισμός των δεσμών κατά μήκος των αλυσίδων των συστημάτων C_{100} , 450 K, $4 \times 4 \times 3 R_g$, C_{100} , 450 K, $4 \times 4 \times 4 R_g$ και C_{100} , 450 K, $4 \times 4 \times 5 R_g$, όπως προκύπτει από τις προσομοιώσεις MD.

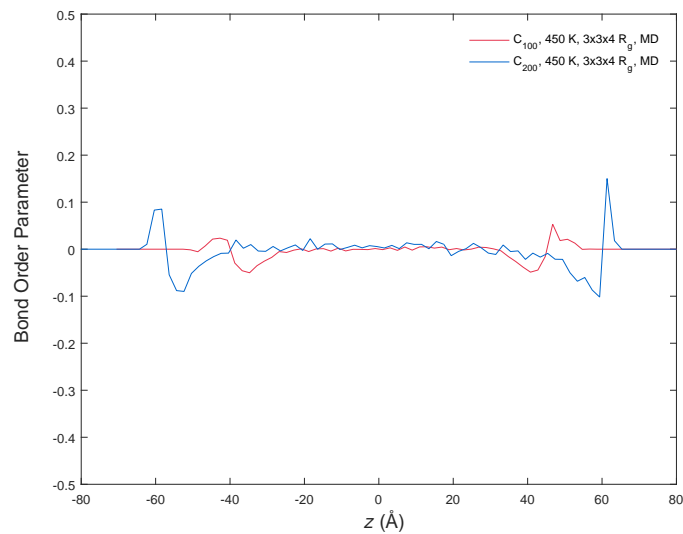
εντονότερη τάση για παράλληλο και κάθετο προσανατολισμό των δεσμών στις αντίστοιχες περιοχές του υμενίου με αλυσίδες C_{200} σε σχέση με το υμένιο αλυσίδων C_{100} . Εντούτοις, οι Mansfield και Theodorou [29] αναφέρουν ότι ο προσανατολισμός των δεσμών δεν δείχνει κάποια ευαισθησία σε σχέση με το μοριακό βάρος των αλυσίδων για ελεύθερα υμένα ατακτικού πολυπροπυλενίου. Περαιτέρω εξισορρόπηση του συστήματος C_{200} απαιτείται προκειμένου να ελεγχθεί η ορθότητα αυτού του αποτελέσματος. Εντονότερη τάση στην περίπτωση του υμενίου C_{200} για προσανατολισμό παράλληλα στην ελεύθερη επιφάνεια θα μπορούσε να αιτιολογηθεί από το ότι οι συνεκτικές αλληλεπιδράσεις στο υμένιο αυτό είναι εντονότερες, και όπως είδαμε ο παράλληλος προσανατολισμός είναι ενδεικτικός των ευνοϊκών συνεκτικών αλληλεπιδράσεων με τις αλυσίδες στο μέσο του υμενίου.



Σχήμα 3.14: Προσανατολισμός των δεσμών κατά μήκος των αλυσίδων των συστημάτων C_{100} , 450 K, $3 \times 3 \times 3 R_g$, C_{100} , 450 K, $4 \times 4 \times 3 R_g$ και C_{100} , 450 K, $5 \times 5 \times 3 R_g$, όπως προκύπτει από τις προσομοιώσεις MD.



Σχήμα 3.15: Προσανατολισμός των δεσμών κατά μήκος των αλυσίδων των συστημάτων C₁₀₀, 450 K, 4x4x4 R_g, C₁₀₀, 480 K, 4x4x4 R_g και C₁₀₀, 520 K, 4x4x4 R_g, όπως προκύπτει από τις προσομοιώσεις MD.



Σχήμα 3.16: Προσανατολισμός των δεσμών κατά μήκος των αλυσίδων των συστημάτων C₁₀₀, 450 K, 3x3x4 R_g και C₂₀₀, 450 K, 3x3x4 R_g, όπως προκύπτει από τις προσομοιώσεις MD.

3.5.3 Προσανατολισμός των Ιδιοδιανυσμάτων της Γυροσκοπικής Ακτίνας

Ο προσανατολισμός ολόκληρων των αλυσίδων μπορεί να εξεταστεί με βάση τον προσανατολισμό του τανυστή της γυροσκοπικής ακτίνας. Ο τανυστής της γυροσκοπικής ακτίνας είναι ένα μέγεθος με το οποίο χαρακτηρίζεται η μορφή των αλυσίδων.

Για μία αλυσίδα N δεσμών και $N + 1$ ενοποιημένων ατόμων, το κέντρο μάζας της αλυσίδας ορίζεται έτσι ώστε:

$$\sum_{i=0}^N \mathbf{s}_i = \mathbf{0} \quad (3.6)$$

όπου \mathbf{s}_i είναι το διάνυσμα θέσης του ενοποιημένου ατόμου i ως προς το κέντρο βάρους της αλυσίδας.

Ο τανυστής γυροσκοπικής ακτίνας, τελικά, δίνεται από τη σχέση [31]:

$$\mathbf{S} = \frac{1}{N+1} \sum_{i=0}^N \mathbf{s}_i \mathbf{s}_i^T = \begin{bmatrix} \overline{x\bar{x}} & \overline{x\bar{y}} & \overline{x\bar{z}} \\ \overline{x\bar{y}} & \overline{y\bar{y}} & \overline{y\bar{z}} \\ \overline{x\bar{z}} & \overline{y\bar{z}} & \overline{z\bar{z}} \end{bmatrix} \quad (3.7)$$

Με διαγωνοποίηση προκύπτει ο διαγώνιος πίνακας \mathbf{S} , έτσι ώστε:

$$\mathbf{S} = \text{diag}(\overline{X^2}, \overline{Y^2}, \overline{Z^2}) \quad (3.8)$$

Για τις ιδιοτιμές ισχύει $\overline{X^2} \geq \overline{Y^2} \geq \overline{Z^2}$ και $\overline{X^2} + \overline{Y^2} + \overline{Z^2} = R_g^2$.

Στο Σχήμα 3.17 δίνεται η τιμή της δεύτερης παραμέτρου τάξης για τα ιδιοδιανύσματα του τανυστή της γυροσκοπικής ακτίνας, η οποία ορίζεται ως:

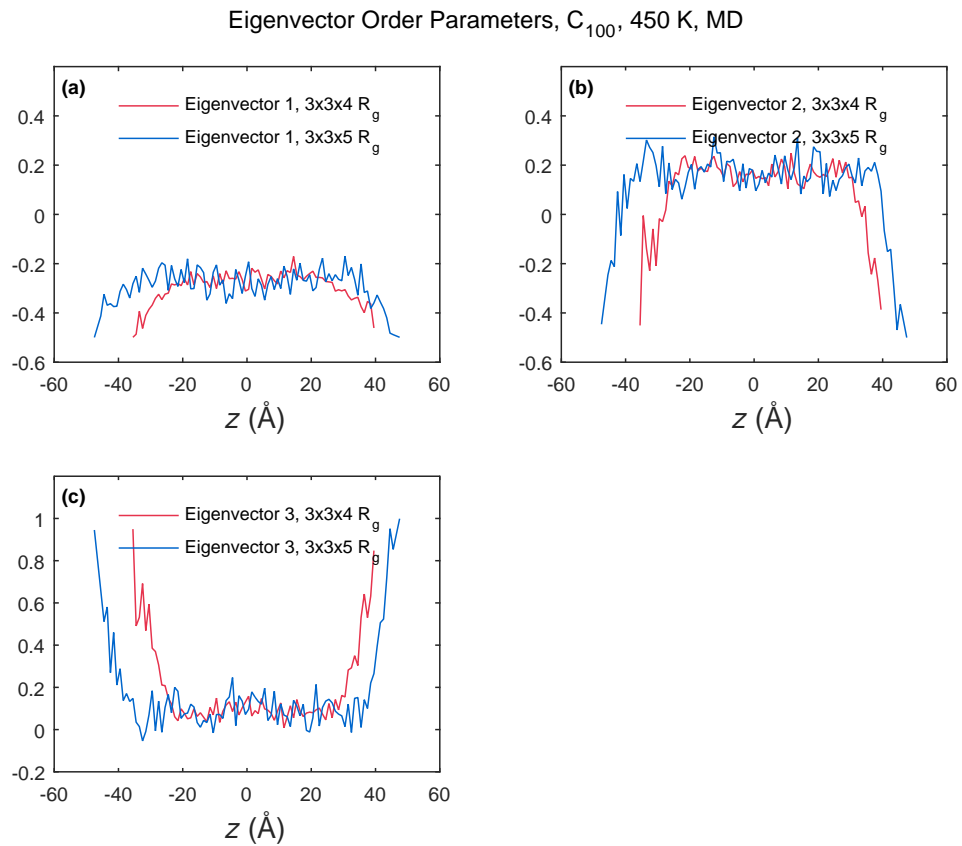
$$S_L = 1.5 \langle \cos^2(\theta) \rangle - 0.5 \quad (3.9)$$

όπου θ είναι η γωνία που σχηματίζει το ιδιοδιάνυσμα με τον άξονα z . Στο Σχήμα 3.17 ως Eigenvector 1 ορίζεται το ιδιοδιάνυσμα που αντιστοιχεί στη μεγάλη ιδιοτιμή $\overline{X^2}$, ως Eigenvector 2 το ιδιοδιάνυσμα που αντιστοιχεί στη μεσαία ιδιοτιμή $\overline{Y^2}$ και ως Eigenvector 3 το ιδιοδιάνυσμα που αντιστοιχεί στη μικρή ιδιοτιμή $\overline{Z^2}$. Και για τα δύο υμένα του Σχήματος προκύπτει ότι το ιδιοδιάνυσμα που αντιστοιχεί στη μεγάλη ιδιοτιμή $\overline{X^2}$ προσανατολίζεται παράλληλα με τις ελεύθερες επιφάνειες. Το ιδιοδιάνυσμα που αντιστοιχεί στη μεσαία ιδιοτιμή $\overline{Y^2}$ προσανατολίζεται και αυτό παράλληλα με τις ελεύθερες επιφάνειες στα άκρα του υμενίου. Τέλος, το ιδιοδιάνυσμα που

αντιστοιχεί στη μικρή ιδιοτιμή \overline{Z}^2 προσανατολίζεται κάθετα με τις ελεύθερες επιφάνειες στα άκρα του υμενίου, ενώ στο μέσο αυτού ο προσανατολισμός φαίνεται να είναι τυχαίος.

Ο προσανατολισμός των ιδιοδιανυσμάτων δεν φαίνεται να επηρεάζεται από το πάχος του υμενίου ή το εμβαδό του κουτιού xy για υμένια, τα οποία αποτελούνται από αλυσίδες ίδιου μήκους (C_{100}). Για τον προσανατολισμό συναρτήσε του μοριακού βάρους και της θερμοκρασίας δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο συμπέρασμα λόγω του θορύβου στα υπολογισμένα μεγέθη. Άλλωστε ο μέσος όρος στην εξίσωση 3.9 εξάγεται πάνω στις αλυσίδες του υμενίου, και λόγω μικρού δείγματος τα γραφήματα είναι μάλλον ποιοτικά μιας και δεν παρατηρείται για όλα τα ιδιοδιανύσματα η τιμή της παρεμέτρου τάξης να ισούται με μηδέν στο μέσο του υμενίου.

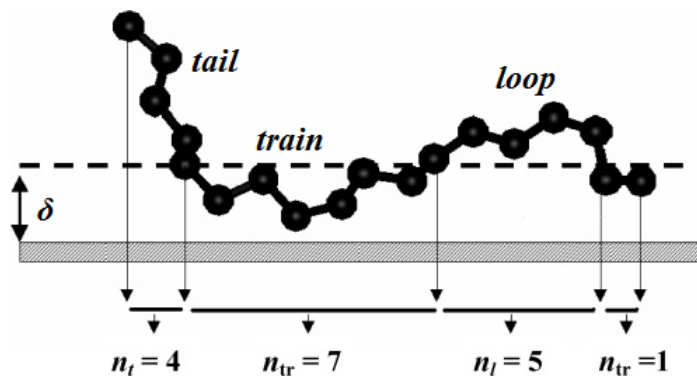
Τα αποτελέσματα αυτά υποστηρίζονται και από προσομοιώσεις ελεύθερου υμενίου ατακτικού πολυπροπυλενίου, από τις οποίες προέκυψε ότι οι αλυσίδες προτιμούν να προσανατολίζονται παράλληλα με την επιφάνεια κατά τη μεγαλύτερή τους διάσταση ενώ στο κέντρο του υμενίου οι αλυσίδες προσανατολίζονται κατά τυχαίο τρόπο [29]. Τα αποτελέσματα αυτά επαληθεύονται και από προσομοιώσεις ελεύθερων υμενίων πολυαιθυλενίου [32].



Σχήμα 3.17: Προσανατολισμός των ιδιοδυνασμάτων της γυροσκοπικής ακτίνας των συστημάτων C_{100} , 450 K, $3 \times 3 \times 4 R_g$ και C_{100} , 450 K, $3 \times 3 \times 5 R_g$, όπως προκύπτει από τις προσομοιώσεις MD.

3.5.4 Κατανομή των Αλυσίδων

Στις στερεές διεπιφάνειες οι αλυσίδες των πολυμερών μπορεί να προσροφηθούν κατά τμήματα με αποτέλεσμα να παρατηρείται κατανομή των μονομερών κοντά στις διεπιφάνειες: τα τμήματα μίας αλυσίδας τα οποία βρίσκονται σε ορισμένη απόσταση δ από μία διεπιφάνεια χαρακτηρίζονται ως *trains*. Τα διάφορα προσροφημένα τμήματα ενώνονται μεταξύ τους μέσω τμημάτων της ίδιας αλυσίδας τα οποία δεν βρίσκονται κοντά στη διεπιφάνεια (σε απόσταση μικρότερη της δ). Τα τμήματα αυτά χαρακτηρίζονται ως *loops*. Όσα τμήματα μίας προσροφημένης αλυσίδας βρίσκονται σε απόσταση μεγαλύτερη της δ αλλά δεν συνδέουν μεταξύ τους δύο *loops* θεωρούνται *tails*, αποτελούν δηλαδή τα άκρα της αλυσίδας. Αν μία αλυσίδα έχει προσροφημένα τμήματά της σε δύο στερεές διεπιφάνειες τότε το τμήμα της αλυσίδας που φτάνει από τη μία στερεή διεπιφάνεια ως την άλλη χαρακτηρίζεται ως *bridge*. Και τέλος, οι αλυσίδες που δεν έχουν προσροφημένα τμήματα αποκαλούνται ελεύθερες αλυσίδες (*free chains*) [10].



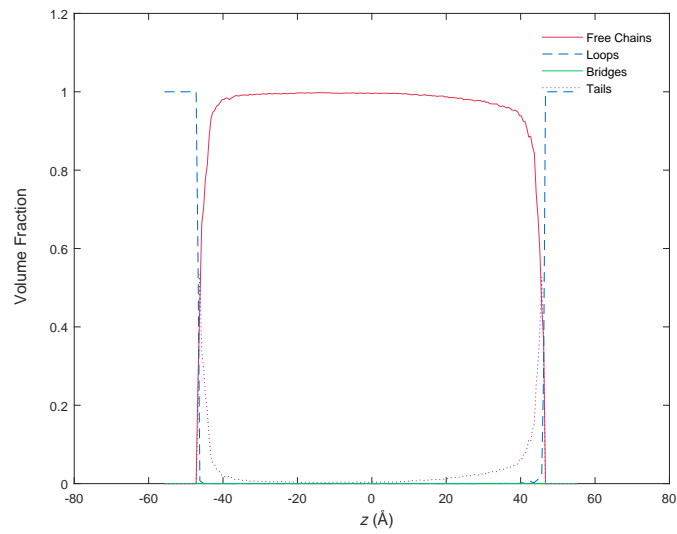
Σχήμα 3.18: Επεξήγηση του ορισμού των τμημάτων προσροφημένων σε στερεό υπόστρωμα αλυσίδων ως *trains*, *loops* και *tails*.

Στις προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν σε ελεύθερο υμένιο, για την εκτίμηση της κατανομής των ατόμων των αλυσίδων στις διάφορες περιοχές του υμενίου κατά μήκος του άξονα z «προσροφημένα» θεωρήθηκαν τα άτομα τα οποία βρίσκονται σε απόσταση μικρότερη του πάχους της διεπιφάνειας w του εκάστοτε συστήματος (βλ. Πίνακες 3.10, 3.11 και 3.12). Επίσης έγινε διαχωρισμός των τμημάτων της αλυσίδας σε τέσσερις κατηγορίες:

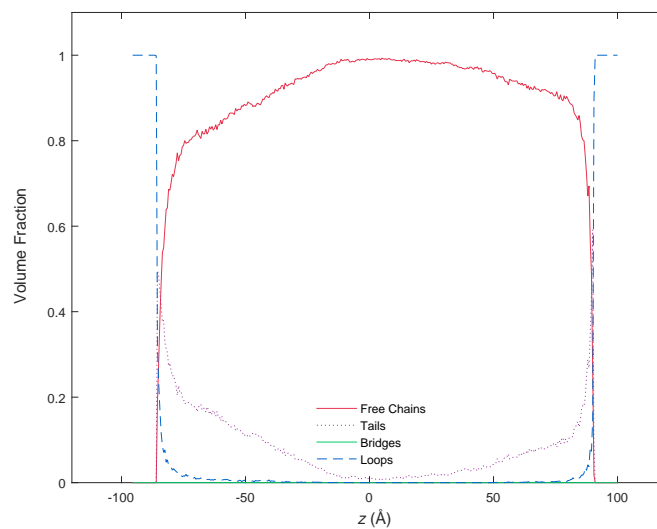
1. στα άτομα που βρίσκονται στη διεπιφάνεια (loops),
2. στα άτομα τα οποία βρίσκονται εκτός της διεπιφάνειας, δε συνδέουν δύο τμήματα της ίδιας αλυσίδας που βρίσκονται στη διεπιφάνεια, αλλά συνδέονται με ένα τμήμα της αλυσίδας το οποίο βρίσκεται στη διεπιφάνεια (tails),
3. στα άτομα-γέφυρες (bridges) όπως περιγράφηκαν και στην περίπτωση στερεών διεπιφανειών και
4. στα άτομα τα οποία ανήκουν σε αλυσίδες, οι οποίες δεν έχουν κανένα τμήμα τους εντός της διεπιφάνειας.

Στο Σχήμα 3.19 παρατηρείται ότι το μεγαλύτερο ποσοστό των αλυσίδων δεν έχει τμήμα της στη διεπιφάνεια. Επίσης, στη διεπιφάνεια ένα μεγάλο ποσοστό των ατόμων ανήκουν στα άκρα των αλυσίδων. Στα ακραίο τμήμα της διεπιφάνειας παρατηρούνται αποκλειστικά τμήματα των αλυσίδων τα οποία δεν αποτελούν άκρα. Τέλος, δεν υπάρχουν τμήματα αλυσίδων-γεφυρών για το σύστημα C_{100} , 450 K, $5 \times 5 \times 4 R_g$.

Αντίστοιχη συμπεριφορά παρουσιάζει και το σύστημα C_{500} , 450 K, $3 \times 3 \times 4 R_g$. Εντούτοις, τα άκρα των αλυσίδων οι οποίες έχουν ακραία τμήματα, συναντώνται σε μεγαλύτερες αποστάσεις από τη διεπιφάνεια προσεγγίζοντας το μέσο του υμενίου, ενώ το ποσοστό των ατόμων που ανήκουν σε ελεύθερη αλυσίδα αρχίζει να φθίνει σε μικρότερη απόσταση από το κέντρο του υμενίου. Σύμφωνα με τους Jang και Mattice[7] στην ελεύθερη επιφάνεια του υμενίου υπάρχει συσσώρευση των άκρων των αλυσίδων, με αποτέλεσμα τα άκρα των αλυσίδων να είναι σχεδόν διπλάσια κοντά στην ελεύθερη επιφάνεια σε σχέση με το κέντρο του υμενίου.



Σχήμα 3.19: Κατανομή των τμημάτων των αλυσίδων στο χώρο για το σύστημα C_{100} , 450 K, $5 \times 5 \times 4 R_g$, όπως προκύπτει από τις προσομοιώσεις MD.



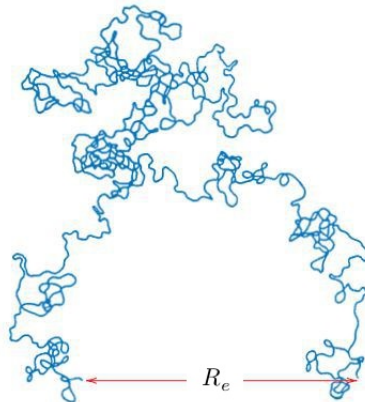
Σχήμα 3.20: Κατανομή των τμημάτων των αλυσίδων στο χώρο για το σύστημα C_{500} , 450 K, $3 \times 3 \times 4 R_g$, όπως προκύπτει από τις προσομοιώσεις MD.

3.5.5 Εξισορρόπηση των Αλυσίδων

Η εξισορρόπηση των αλυσίδων μπορεί να ελεγχθεί υπολογίζοντας το λόγο του απ' άκρου σε άκρο διάνυσματος προς τη γυροσκοπική ακτίνα (μέσος όρος πάνω στις αλυσίδες του συστήματος).

Το απ' άκρο σε άκρο διάνυσμα R_e , όπως δηλώνει το όνομά του, είναι το διάνυσμα που ενώνει την αρχή μίας γραμμικής πολυμερικής αλυσίδας με το τέλος της. Ο μέσος όρος του R_e^2 πάνω σε όλες τις αλυσίδες και τις απεικονίσεις δίνει το μέγεθος $\langle R_e^2 \rangle$. Αντίστοιχα λαμβάνεται ο μέσος όρος του μεγέθους R_g^2 πάνω σε όλες τις αλυσίδες και τις απεικονίσεις. Ο λόγος των δύο αυτών μεγεθών για αδιατάρακτες αλυσίδες μεγάλου μήκους θα πρέπει να ισούται περίπου με 6. Η μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα $\langle R_g^2 \rangle_{th}$ μπορεί να υπολογιστεί θεωρητικά με βάση την εξίσωση (3.1). Το μέσο τετραγωνικό απ' άκρο σε άκρο διάνυσμα $\langle R_e^2 \rangle_{th}$ μπορεί να υπολογιστεί θεωρητικά πολλαπλασιάζοντας τη μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα επί έξι.

Έτσι, μπορούμε να συγκρίνουμε τη θεωρητικά προβλεπόμενη τιμή με την υπολογισμένη για τα δύο αυτά μεγέθη, καθώς και τον λόγο αυτών. Για τα διάφορα συστήματα που προσομοιώθηκαν, δίνονται συγκεντρωτικά τα μεγέθη αυτά περιγράφηκαν στον Πίνακα 3.13.



Σχήμα 3.21: Από άκρο σε άκρο διάνυσμα μίας γραμμικής πολυμερικής αλυσίδας.

Από τον Πίνακα 3.13 παρατηρείται ότι ο λόγος $\frac{\langle R_e^2 \rangle}{\langle R_g^2 \rangle}$ είναι μεγαλύτερος από 6 για

Πίνακας 3.13: Θεωρητικός υπολογισμός και υπολογιστική εκτίμηση των μεγεθών $\langle R_e^2 \rangle$, $\langle R_g^2 \rangle$ και του λόγου τους.

	$\langle R_e^2 \rangle$ (\AA^2)	$\langle R_g^2 \rangle$ (\AA^2)	$\frac{\langle R_e^2 \rangle}{\langle R_g^2 \rangle}$	$\langle R_e^2 \rangle_{\text{th}}$ (\AA^2)	$\langle R_g^2 \rangle_{\text{th}}$ (\AA^2)	$\frac{\langle R_e^2 \rangle}{\langle R_e^2 \rangle_{\text{th}}}$	$\frac{\langle R_g^2 \rangle}{\langle R_g^2 \rangle_{\text{th}}}$
C ₁₀₀ , 3x3x3	1829.70	279.47	6.55	1995.70	332.62	0.92	0.84
C ₁₀₀ , 3x3x4	1645.49	237.78	6.92	1995.70	332.62	0.82	0.71
C ₁₀₀ , 3x3x5	1878.26	276.46	6.79	1995.70	332.62	0.94	0.83
C ₁₀₀ , 4x4x3	1749.92	265.38	6.59	1995.70	332.62	0.88	0.80
C ₁₀₀ , 4x4x4	1676.38	251.29	6.67	1995.70	332.62	0.84	0.76
C ₁₀₀ , 4x4x5	1619.62	250.46	6.47	1995.70	332.62	0.81	0.75
C ₁₀₀ , 5x5x3	1658.87	251.97	6.58	1995.70	332.62	0.83	0.76
C ₁₀₀ , 5x5x4	1634.32	251.22	6.51	1995.70	332.62	0.82	0.76
C ₁₀₀ , 5x5x5	1857.82	279.10	6.66	1995.70	332.62	0.93	0.84
C ₂₀₀ , 3x3x4	2985.69	489.93	6.09	4011.56	668.59	0.74	0.73
C ₅₀₀ , 3x3x4	7319.19	1678.87	4.36	10059.14	1676.52	0.73	1.00
C ₁₀₀ , 480 K	1794.51	256.04	7.01	1995.70	332.62	0.90	0.77
C ₁₀₀ , 520 K	1770.99	261.76	6.77	1995.70	332.62	0.89	0.79

όλα τα συστήματα C_{100} . Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία με άλλα υπολογιστικά πειράματα στα οποία ο λόγος $\frac{\langle R_e^2 \rangle}{\langle R_g^2 \rangle}$ κυμαίνεται από 6.53 έως 6.92 για αλυσίδες C_{102} [33]. Λαμβάνοντας υπόψη ότι το στατιστικό σφάλμα για την εκτίμηση των μεγεθών αυτών είναι μεγάλο (της τάξης του 40% για τη μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα και της τάξης του 50% για το μέσο τετραγωνικό από άκρο σε άκρο διάνυσμα) λόγω του μικρού δείγματος, μπορούμε να ισχυριστούμε ότι τα αποτελέσματα της προσομοίωσης βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τη θεωρία και άρα οι αλυσίδες είναι αρκετά εξισορροπημένες και προσεγγίζουν την αδιατάρακτη κατάσταση. Για τα υμένια μήκους αλυσίδων 200 και 500 ανθράκων αυτό μπορούμε να το ισχυριστούμε με μικρότερη βεβαιότητα.

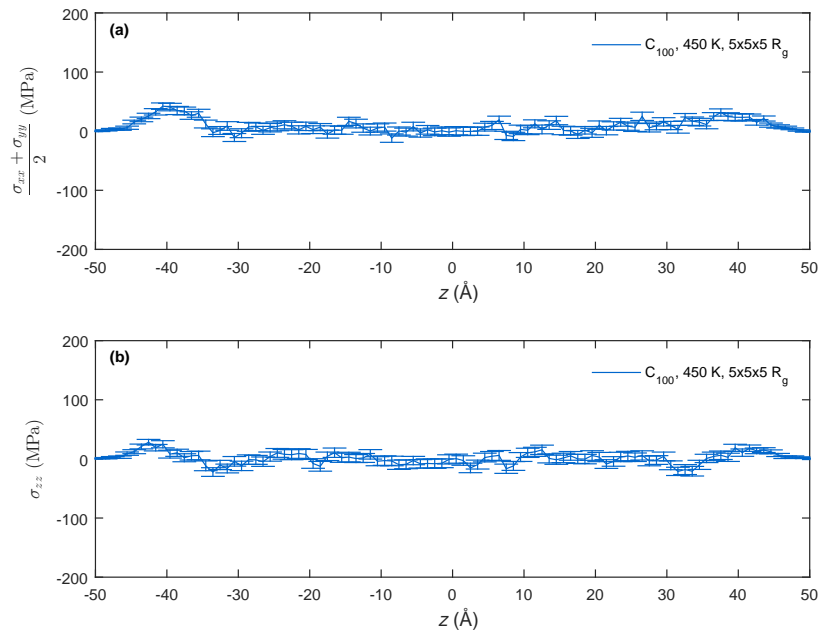
Επιπλέον, παρατηρείται ότι όλα τα συστήματα πλησιάζουν τη θεωρητική τιμή για αδιατάρακτες αλυσίδες πολυαιθυλενίου, τόσο για το από άκρο σε άκρο διάνυσμα όσο και για τη γυροσκοπική ακτίνα.

3.6 Τάσεις

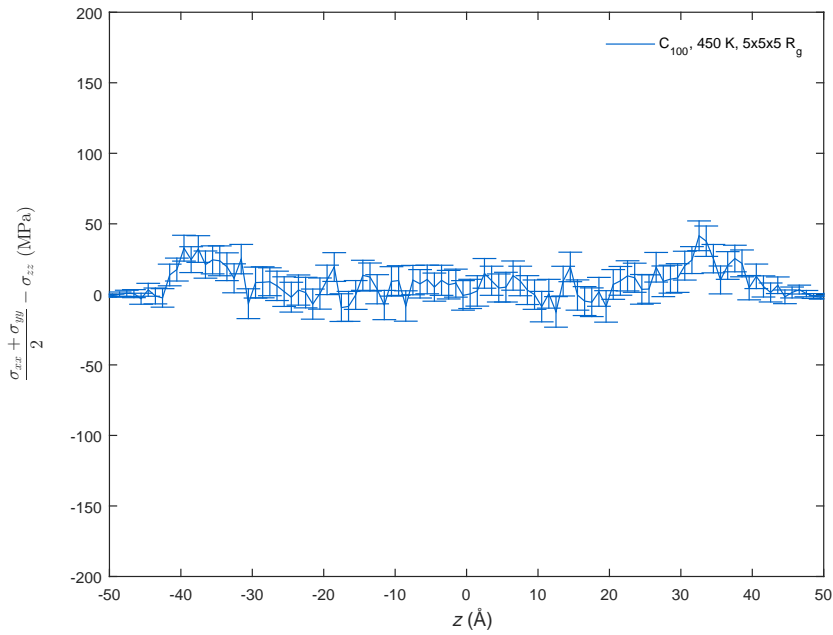
Ο υπολογισμός του προφίλ των τάσεων κατά μήκος του άξονα z , κάθετου στο υμένιο, από τις ατομικές τάσεις περιγράφεται στο κεφ. 2.8. Οι τάσεις είναι εντατικό θερμοδυναμικό μέγεθος και επομένως θα πρέπει για όλα τα υμένια ίδιο μήκους ανθράκων στην ίδια πίεση και θερμοκρασία να εμφανίζουν την ίδια συμπεριφορά. Στα Σχήματα που ακολουθούν απεικονίζονται τα προφίλ των τάσεων που σχετίζονται με την ορθή (normal) και την εγκάρσια (transverse) τάση στο σύστημα, από τις οποίες εξάγεται η επιφανειακή τάση (βλ. εξίσωση (2.45)).

Στο Σχήμα 3.22 απεικονίζεται το προφίλ των τάσεων $\frac{\sigma_{xx} + \sigma_{yy}}{2}$ (transverse) και σ_{zz} (normal) συναρτήσει της απόστασης από το κέντρο του υμενίου μαζί με το αντίστοιχο σφάλμα που υπεισέρχεται στον υπολογισμό αυτό. Οι προσομοιώσεις έχουν πραγματοποιηθεί σε $P = 0$ atm, και επομένως αναμένεται ένα εξισορροπημένο υμένιο να έχει στο μέσο του πίεση ίση με $P = 0$ atm. Παρατηρείται ότι μέσα στα όρια του σφάλματος, στο μέσο του υμενίου οι τάσεις εν γένει λαμβάνουν την τιμή αυτή και μόνο κοντά στην ελεύθερη επιφάνεια οι τάσεις εμφανίζουν μία αυξομείωση. Η απόκλιση των τάσεων από την τιμή ισορροπίας στα άκρα του υμενίου είναι αυτή στην οποία οφείλεται η επιφανειακή τάση του συστήματος. Αυτό φαίνεται και από το Σχήμα 3.23, όπου απεικονίζεται η συνάρτηση, η οποία ολοκληρούμενη δίνει την επιφανειακή τάση. Παρατηρείται ότι στο μέσο του υμενίου η τιμή της προσεγγίζει το μηδέν, ενώ στα άκρα του υμενίου η συνάρτηση λαμβάνει θετικές τιμές, οι οποίες συνεισφέρουν στον υπολογισμό της επιφανειακής τάσης. Η ορθή τάση καθώς απομακρυνόμαστε από το μέσο του υμενίου και κοντά στα άκρα παίρνει αρνητικές τιμές που δηλώνει ελαφριά θλίψη και ακολούθως θετικές τιμές, ενδεικτικές εφελκυσμού. Η θλίψη οφείλεται στις συνεκτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων ενώ ο εφελκυσμός μάλλον οφείλεται στα άκρα των αλυσίδων τα οποία ξεχωρίζουν από την κύρια μάζα και προεξέχουν στο κενό. Σε κάθε περίπτωση, η θλίψη και ο εφελκυσμός επ' ουδενί δεν είναι ισχυρά σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές σε ένα υμένιο περιορισμένο από στερεές επιφάνειες [22].

Αντίστοιχη συμπεριφορά εμφανίζουν όλα τα υμένια C_{100} . Ο θόρυβος που εμφανίζεται σε ορισμένα υμένια, τα οποία εικονίζονται στα Σχήματα 3.24, 3.25 3.26, οφεί-

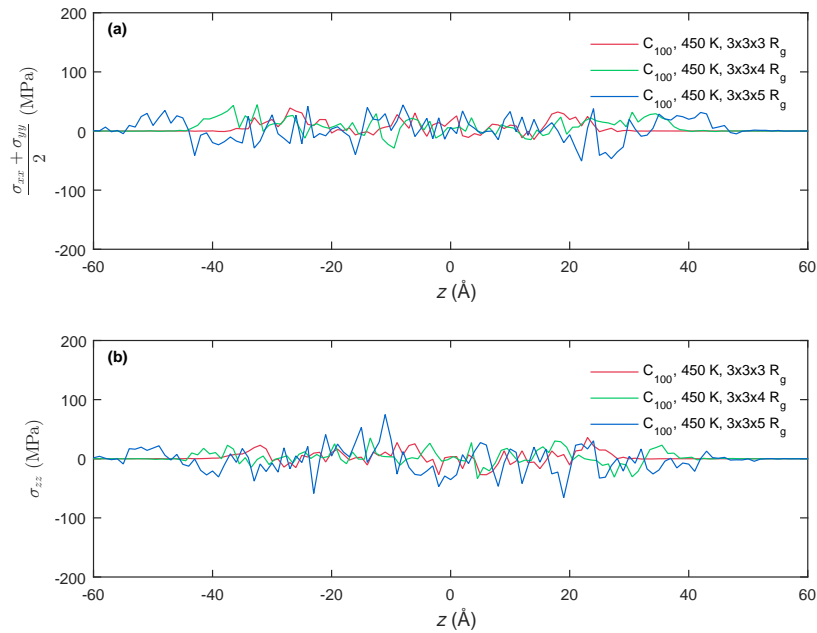


Σχήμα 3.22: Τάσεις για το σύστημα C_{100} , 450 K, $5 \times 5 \times 5 R_g$.



Σχήμα 3.23: Διαφορά της εγκάρσιας με την ορθή τάση για το σύστημα C_{100} , 450 K, $5 \times 5 \times 5 R_g$.

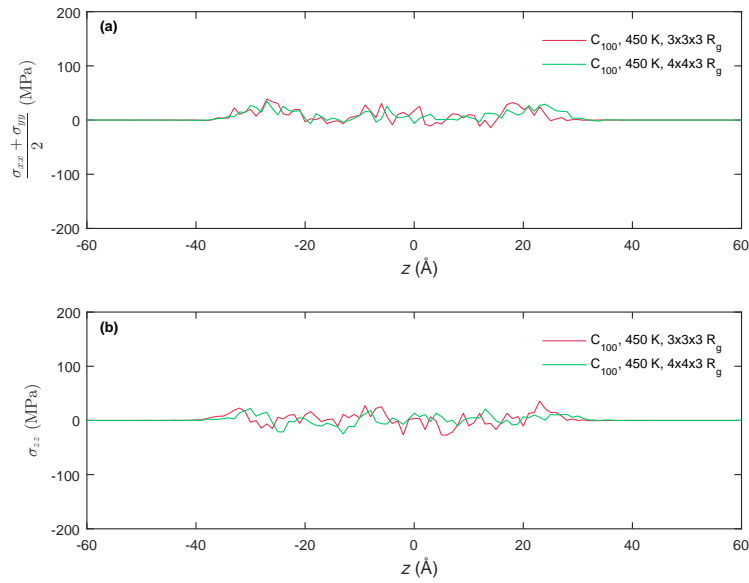
λεται σε ελλιπή εξισορρόπηση και εξαλείφεται με περαιτέρω προσομοιώσεις MD για μεγαλύτερο



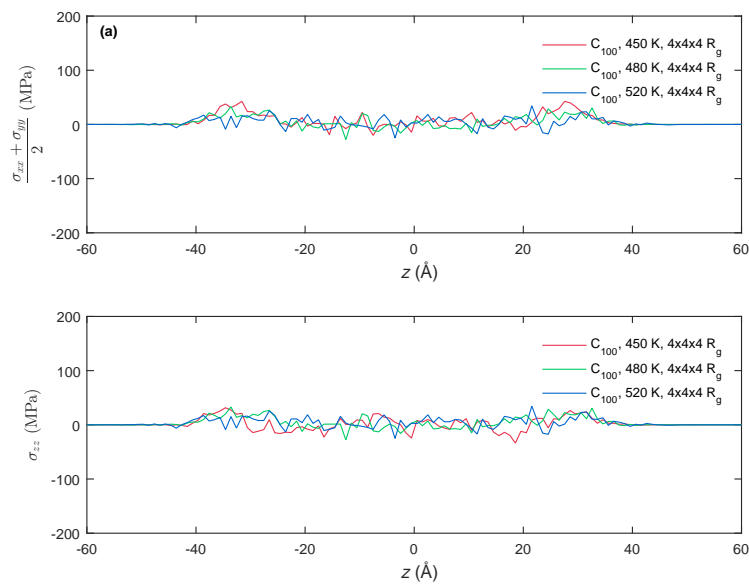
Σχήμα 3.24: Τάσεις για τα συστήματα C_{100} , 450 K, $3 \times 3 \times 3 R_g$, C_{100} , 450 K, $3 \times 3 \times 4 R_g$ και C_{100} , 450 K, $3 \times 3 \times 5 R_g$.

Οι τάσεις συναρτήσει της θερμοκρασίας αναμένεται να εμφανίζουν λιγότερο έντονο εφελκυσμό και θλίψη λόγω του ότι με αύξηση της θερμοκρασίας αναμένεται μικρότερη επιφανειακή τάση και άρα μικρότερες αυξομειώσεις στις τάσεις στα άκρα του υμενίου. Αυτό δεν είναι αισθητό στο Σχήμα 3.26, λόγω του θορύβου.

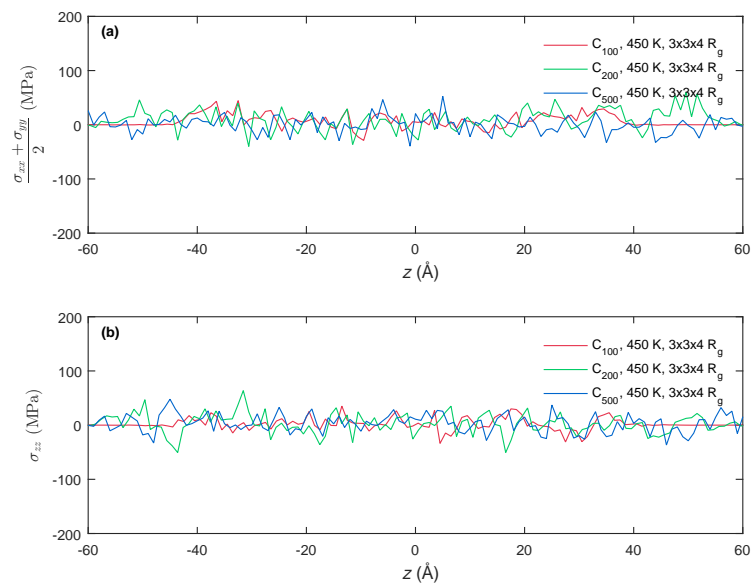
Ομοίως εντονότερη αυξομείωση της τιμής των τάσεων κοντά τα άκρα του υμενίου αναμένεται για μεγαλύτερα μοριακά βάρη, όμως λόγω του θορύβου δεν γίνεται αντιληπτή.



Σχήμα 3.25: Τάσεις για τα συστήματα C_{100} , 450 K, $3 \times 3 \times 3 R_g$ και C_{100} , 450 K, $4 \times 4 \times 3 R_g$.



Σχήμα 3.26: Τάσεις για τα συστήματα C_{100} , 450 K, $4 \times 4 \times 4 R_g$, C_{100} , 480 K, $4 \times 4 \times 4 R_g$ και C_{100} , 520 K, $4 \times 4 \times 4 R_g$.



Σχήμα 3.27: Τάσεις για τα συστήματα C_{100} , 450 K, $3 \times 3 \times 4 R_g$, C_{200} , 450 K, $3 \times 3 \times 4 R_g$ και C_{500} , 450 K, $3 \times 3 \times 4 R_g$.

3.7 Επιφανειακή Τάση

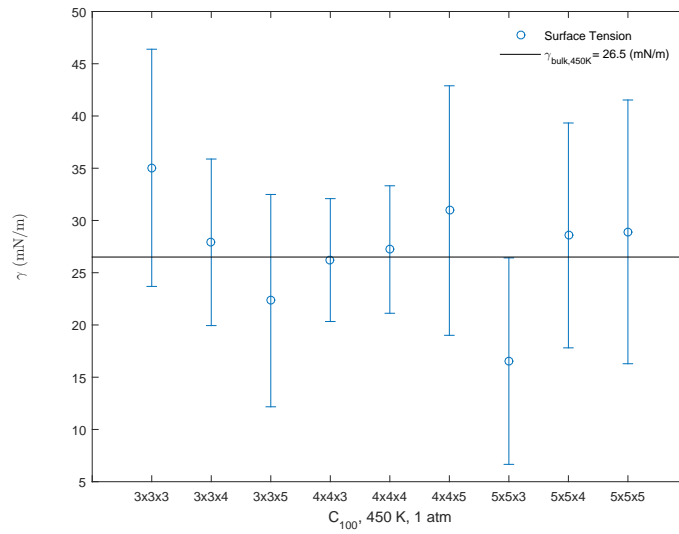
Η επιφανειακή τάση είναι εντατικό θερμοδυναμικό μέγεθος και επομένως θα πρέπει για υμένα ίδιας μήκους πολυμερικών αλυσίδων, στην ίδια πίεση και θερμοκρασία να είναι αμετάβλητη. Η επιφανειακή τάση για τα συστήματα που προσομοιώθηκαν υπολογίστηκε από τη σχέση 2.45.

Αρχικά εξετάζεται για τα διάφορα υμένα C_{100} στους 450 K κατά πόσο η επιφανειακή τάση προκύπτει ίδια. Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 3.14. Ο χρόνος t είναι ο χρόνος για τον οποίο το σύστημα υποβλήθηκε σε μοριακή δυναμική, και όχι ο υπολογιστικός χρόνος. Τα συστήματα που προσομοιώθηκαν για μικρότερους χρόνους, αναμένεται να εμφανίζουν μεγαλύτερο σφάλμα στο υπολογισμένο αποτέλεσμα και μεγαλύτερη απόκλιση από την πειραματική τιμή. Πειραματικοί υπολογισμοί για την επιφανειακή τάση του πολυαιθυλενίου στους 450 K και σε 1 atm δίνουν $\gamma_{\text{exp}} = 26.50 \text{ mN/m}$ [34, 35]. Στο Σχήμα 3.28 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του Πίνακα 3.14, σε συνδυασμό με την πειραματική τιμή για την επιφανειακή τάση του πολυαιθυλενίου. Παρατηρείται ότι μέσα στα πλαίσια του σφάλματος η επιφανειακή τάση που προκύπτει από τις προσομοιώσεις είναι σε συμφωνία με την πειραματική τιμή.

Στον Πίνακα 3.15 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την επιφανειακή τάση συναρτήσει της θερμοκρασίας. Οι πειραματικές τιμές γ_{exp} στους 480 K και στους 520 K λαμβάνονται από την εξίσωση [34]:

$$\gamma_{\text{exp}} = 35.7 - 0.057(T - 273.15 - 20), \quad T \text{ σε K} \quad (3.10)$$

Λόγω του ότι η εξίσωση έχει προκύψει από πειραματικά δεδομένα μέχρι τους 473 K, στους 480 K και 520 K η εφαρμογή της εξίσωσης (3.10) ισοδυναμεί με προεκβολή. Στην πέμπτη στήλη του Πίνακα 3.15 δίνεται η κλίση της ευθείας που προκύπτει από τη γραμμική συσχέτιση των υπολογισμένων επιφανειακών τάσεων για τις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, όπως φαίνεται και από το Σχήμα 3.29. Στην έκτη στήλη δίνεται το αντίστοιχο μέγεθος που προκύπτει από προσαρμογή ευθείας σε πειραματικά δεδομένα [34]. Παρατηρείται ότι με τις προσομοιώσεις εμφανίζεται μεγαλύτερη πτώση της επιφανειακής τάσης συναρτήσει της θερμοκρασίας από



Σχήμα 3.28: Επιφανειακή τάση για πολυαιθυλένιο C_{100} σε 0 atm και 450 K για τα διάφορα συστήματα προσομοίωσης.

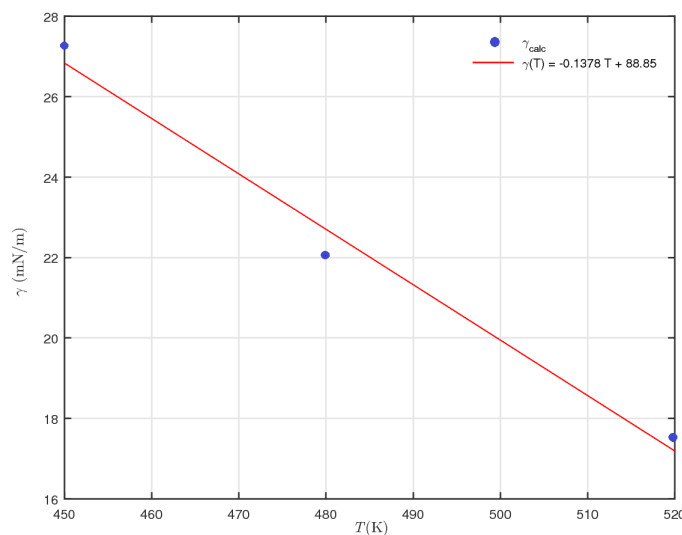
Πίνακας 3.14: Επιφανειακή τάση για ελεύθερο υμένιο πολυαιθυλενίου, όπως προέκυψε από προσομοιώσεις MD, στους 450 K, 0 atm για αλυσίδες C_{100} .

	γ (mN/m)	t (ns)
3x3x3	35.04 ± 11.35	159.2
3x3x4	27.91 ± 7.97	100.0
3x3x5	22.33 ± 10.16	55.3
4x4x3	26.21 ± 5.88	100.0
4x4x4	27.22 ± 6.10	100.0
4x4x5	30.95 ± 11.94	36.2
5x5x3	16.54 ± 9.88	43.8
5x5x4	28.57 ± 10.76	77.1
5x5x5	28.91 ± 12.62	159.1

αυτή που παρατηρείται πειραματικά. Η διαφορά αυτή είναι κοντά στα όρια του σφάλματος που προκύπτει από τον υπολογισμό της κλίσης της ευθείας. Η μικρή εξάρτηση από τη θερμοκρασία είναι ενδεικτική του ότι οι εντροπικές συνεισφορές στην επιφανειακή τάση του πολυαιθυλενίου είναι μικρές, κάτι που ισχύει εν γένει για τα πολυμερή σε σχέση με τα απλά ρευστά [34]. Αυτό συμβαίνει διότι οι συνεκτικές αλληλεπιδράσεις μειώνονται με αύξηση της θερμοκρασίας στα πολυμερή λιγότερο έντονα σε σχέση με τα απλά ρευστά [35].

Πίνακας 3.15: Επιφανειακή τάση συναρτήσει της θερμοκρασίας για πολυαιθυλένιο C₁₀₀ σε 0 atm.

T	γ	γ_{exp}	$-\frac{d\gamma}{dT}$	$-\left[\frac{d\gamma}{dT}\right]_{\text{exp}}$	t
(K)	(mN/m)	(mN/m)	(mN/m K)	(mN/m K)	(ns)
450	27.22 ± 6.10	26.50			100.00
480	22.03 ± 6.08	25.05	0.138 ± 0.063	0.057	100.00
520	17.48 ± 7.46	22.77			75.90



Σχήμα 3.29: Επιφανειακή τάση συναρτήσει της θερμοκρασίας για πολυαιθυλένιο C₁₀₀ σε 0 atm.

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα πειραματικά δεδομένα αφορούν σε πολυαιθυλένιο άπειρου μοριακού βάρους και κατ' επέκταση θα πρέπει η υπολογισμένη επιφανειακή τάση να είναι μικρότερη από την πειραματική σύμφωνα με τη σχέση [36]:

$$\gamma = \gamma_{\infty} - K/M^{2/3} \quad (3.11)$$

όπου γ_{∞} είναι η επιφανειακή τάση για αλυσίδες άπειρου μήκους και M είναι το μοριακό βάρος.

Προσαρμογή της επιφανειακής τάσης για υμένια διάφορων μοριακών βαρών δίνει μη αξιόπιστα αποτελέσματα λόγω ελλιπούς εξισορρόπησης. Τα αποτελέσματα δίνονται στον Πίνακα 3.16. Η επιφανειακή τάση για C_{100} είναι ο μέσος όρος πάνω σε όλα τα αποτελέσματα του Πίνακα 3.14.

Πίνακας 3.16: Επιφανειακή τάση για αλυσίδες διάφορων μοριακών βαρών στους 450 K, 0 atm.

	γ (mN/m)	t (ns)
C_{100}	27.07 ± 9.63	92.3
C_{200}	43.47 ± 18.75	19.6
C_{500}	27.14 ± 14.17	24.5
C_{1000}	33.46 ± 8.73	19.1

Κεφάλαιο 4

Συμπεράσματα

Οι προσομοιώσεις MC και MD που πραγματοποιούνται στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, για ελεύθερα υμένα πολυαιθυλενίου στο κανονικό στατιστικό σύνολο NVT δίνουν αποτελέσματα που συμφωνούν με αυτά της βιβλιογραφίας, με την προϋπόθεση ότι η εξισορρόπηση έχει επιτευχθεί, για όλα τα συστήματα τα οποία μελετώνται.

Τα αθροίσματα Ewald αποτελούν κλειδί για την ορθή εκτίμηση των ενεργειακών χαρακτηριστικών καθώς και του προφίλ πυκνότητας των ελεύθερων υμενίων.

Η πυκνότητα κατά μήκος του κάθετου στις ελεύθερες επιφάνειες άξονα, έχει ομοιόμορφη τιμή και μόνο στα άκρα του υμενίου φθίνει απότομα, στην περιοχή της διεπιφάνειας. Το πάχος της διεπιφάνειας για διάφορα μοριακά βάρη συνδέεται με την επιφανειακή τάση συναρτήσει του μήκους των πολυμερικών αλυσίδων. Η τιμή της πυκνότητας στο μέσο του υμενίου προσεγγίζει με πολύ καλή ακρίβεια σε όλα τα υμένα την αντίστοιχη τιμή για πολυαιθυλένιο άπειρης έκτασης (bulk).

Οι δεσμοί των αλυσίδων προσανατολίζονται τυχαία στο μέσο του υμενίου ενώ στα άκρα τείνουν να προσανατολιστούν παράλληλα λόγω συνεκτικών αλληλεπιδράσεων με τις αλυσίδες που βρίσκονται στο κέντρο του υμενίου και τελικά κάθετα λόγω των αλυσίδων που προεξέχουν στο κενό.

Οι αλυσίδες τείνουν να προσανατολίζονται κατά το μεγαλύτερό τους άξονα παράλληλα με την ελεύθερη επιφάνεια στα άκρα του υμενίου, ενώ στο μέσο του υμενίου ο προσανατολισμός είναι τυχαίος.

Για τα περισσότερα συστήματα οι πολυμερικές αλυσίδες εμφανίζουν συμπεριφορά που μοιάζει με την αδιατάρακτη κατάσταση, όπως αυτή εκφράζεται με το λόγο του μέσου τετραγωνικού από άκρου σε άκρο διανύσματος προς τη μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα.

Οι τάσεις στο μέσο του υμενίου λαμβάνουν την επιθυμητή τιμή ισορροπίας στα πλαίσια του υπολογιστικού σφάλματος. Όσον αφορά στην επιφανειακή τάση υπολογίζεται ικανοποιητικά στα πλαίσια του υπολογιστικού σφάλματος, για τις αλυσίδες C_{100} αλλά και συναρτήσει της θερμοκρασίας. Ο θόρυβος που οφείλεται σε ελλιπή εξισορρόπηση των υμενίων μεγαλύτερου μήκους αλυσίδων καθιστά τις υπολογισμένες τιμές για την επιφανειακή τάση συναρτήσει του μοριακού βάρους αναξιόπιστες.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι τα συστήματα πάχους $3 R_g$ εμφανίζουν συμπεριφορά όμοια με αυτή ενός τήγματος πολυαιθυλενίου άπειρης έκτασης, για όλα τα χαρακτηριστικά που μελετήθηκαν στα πλαίσια αυτής της εργασίας. Επομένως, η ελεύθερη επιφάνεια γίνεται αισθητή σε μικρότερη απόσταση σε σχέση με μία στερεή επιφάνεια, και η παρατήρηση αυτή ανοίγει δρόμους για διερεύνηση των χαρακτηριστικών των ελεύθερων υμενίων ακόμα μικρότερου πάχους.

Βιβλιογραφία

- [1] M.P. Allen and D.J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [2] Daan Frenkel and Berend Smit. *Understanding Molecular Simulation From Algorithms to Applications*. Academic Press, 2nd edition, 2002.
- [3] P.Cifra, E. Nies, and F.E. Karasz. Free surface profile and surface tension in a polymer melt: A monte carlo study. *Macromolecules*, 27:1166–1171, 1994.
- [4] Kevin F. Mansfield and Doros N. Theodorou. Molecular dynamics simulation of a glassy polymer surface. *Macromolecules*, 24:6283–6294, 1991.
- [5] S. Toxvaerd. Equation of state of alkanes ii. *The Journal of Chemical Physics*, 107:5197–5203, 1997.
- [6] Pemra Doruker and Wayne L. Mattice. Mobility of the surface and interior of thin films composed of amorphous polyethylene. *Macromolecules*, 32:194–198, 1999.
- [7] J.H. Jang and W.L. Mattice. The effect of solid wall interaction on an amorphous polyethylene thin film, using a monte carlo simulation on a high coordination lattice. *Polymer*, 40:4685–4694, 1999.
- [8] Jee Hwan Jang, Rahmi Ozisik, and Wayne L. Mattice. A monte carlo simulation on the effects of chain end modification on freely standing films of amorphous polyethylene melts. *Macromolecules*, 33:7663–7671, 2000.

- [9] Guoqiang Xu, Heng Lin, and Wayne L. Mattice. Configuration selection in the simulations of the crystallization of short polyethylene chains in a free-standing thin film. *The Journal of Chemical Physics*, 119:6736–6743, 2003.
- [10] Kostas Ch. Daoulas, Vagelis A. Harmandaris, and Vlasis G. Mavrantzas. Detailed atomistic simulation of a polymer melt/solid interface: Structure, density, and conformation of a thin film of polyethylene melt adsorbed on graphite. *Macromolecules*, 38:5780–5795, 2005.
- [11] Vagelis A. Harmandaris, Kostas Ch. Daoulas, and Vlasis G. Mavrantzas. Molecular dynamics simulation of a polymer melt/solid interface: Local dynamics and chain mobility in a thin film of polyethylene melt adsorbed on graphite. *Macromolecules*, 38:5796–5809, 2005.
- [12] Simone Peter, Hendrik Meyer, and Joerg Baschnagel. Thickness-dependent reduction of the glass-transition temperature in thin polymer films with a free surface. *Wiley InterScience*, 44:2951–2967, 2006.
- [13] P.V. Krishna Pant and Doros N. Theodorou. Variable connectivity method for the atomistic monte carlo simulation of polydisperse polymer melts. *Macromolecules*, 28:7224–7234, 1995.
- [14] Ανδρέας Μόρφης. Υπολογιστικά αποτελεσματικές μοριακές προσομοιώσεις πολυμερικών τηγμάτων. Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2012.
- [15] Vlasis G. Mavrantzas and Doros N. Theodorou. Atomistic simulation of a polymer melt elasticity: Calculation of the free energy of an oriented polymer melt. *Macromolecules*, 31:6310–6332, 1998.
- [16] L. R. Dodd, T. D. Boone, and D. N. Theodorou. A concerted rotation algorithm for atomistic monte carlo simulation of polymer melts and glasses. *Molecular Physics*, 78:961–996, 1993.

-
- [17] Vlasis G. Mavrantzas, Travis D. Boone, Evangelia Zervopoulou, and Doros N. Theodorou. End-bridging monte carlo: A fast algorithm for atomistic simulation of condensed phases of long polymer chains. *Macromolecules*, 32:5072–5096, 1999.
- [18] Nikos Ch. Karayiannis and Ageliki E. Giannousaki. Atomistic monte carlo simulation of strictly monodisperse ling polyethylene melts through a generalized chain bridging algorithm. *The Journal of Chemical Physics*, 117:5465–5479, 2002.
- [19] Doros N. Theodorou. Variable-connectivity monte carlo algorithms for the atomistic simulation of long-chain polymer systems. In P. Nielaba, M. Mareschal, and G. Ciccotti, editors, *Bridging Time Scales: Molecular Simulations for the Next Decade*. Springer, 2002.
- [20] Edward K. Watkins and William L. Jorgensen. Perfluoroalkanes: Conformational analysis and liquid-state properties from ab initio and monte carlo calculations. *Journal of Physical Chemistry A*, 105:4118–4125, 2001.
- [21] Andrew R. Leach. *Molecular Modelling Principles and Applications*. Pearson Prentice Hall, 2nd edition, 2001.
- [22] Αριάδνη Μποζίκη. Μοριακές Προσομοιώσεις Πολυμερικών Τηγμάτων υπό Περιορισμό από Στερεές Επιφάνειες. Διπλωματική Εργασία, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2014.
- [23] P. van der Ploeg and H. J. C. Berendsen. Molecular dynamics simulation of a bilayer membrane. *The Journal of Chemical Physics*, 76:3271–3276, 1982.
- [24] Marcus G. Martin and J. Ilja Siepmann. Novel configurational-bias monte carlo method for branched molecules. transferable potentials for phase equilibria. 2. united-atom description of branched alkanes. *Journal of Physical Chemistry B*, 103:4508–4517, 1999.
- [25] Pieter J. in 't Veld, Ahmed E. Ismail, and Gary S. Grest. Application of ewald summations to long-range dispersion forces. *The Journal of Chemical Physics*, 127:144711, 2007.

- [26] Naoki Karasawa and William A. Goddard. Acceleration of convergence for lattice sums. *Journal of Physical Chemistry*, 93:7320–7327, 1989.
- [27] Georgios G. Vogiatzis and Doros N. Theodorou. Local segmental dynamics and stresses in polystyrene- c_{60} mixtures. *Macromolecules*, 47:387–404, 2014.
- [28] Doros N. Theodorou and Ulrich W. Suter. Detailed molecular structure of a vinyl polymer glass. *Macromolecules*, 18:1467–1478, 1985.
- [29] Kevin F. Mansfield and Doros N. Theodorou. Atomistic simulation of a glassy polymer surface. *Macromolecules*, 23:4430–4445, 1990.
- [30] Kevin F. Mansfield and Doros N. Theodorou. Atomistic simulation of a glassy polymer/graphite interface. *Macromolecules*, 24:4295–4309, 1991.
- [31] Doros N. Theodorou and Ulrich W. Suter. Shape of unperturbed linear polymers: Polypropylene. *Macromolecules*, 18:1206–1214, 1985.
- [32] Pemra Doruker and Wayne L. Mattice. Simulation of polyethylene thin films on a high coordination lattice. *Macromolecules*, 31:1418–1426, 1998.
- [33] Vagelis A. Harmandaris, Vlasis G. Mavrantzas, and Doros N. Theodorou. Atomistic molecular dynamics simulation of polydisperse linear polyethylene melts. *Macromolecules*, 31:7934–7943, 1998.
- [34] Souheng Wu. Surface and interfacial tension of polymer melts: I. polyethylene, polyisobutylene, and polyvinyl acetate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 31:153–161, 1969.
- [35] Ryong-Joon Roe. Surface tension of polymer liquids. *The Journal of Physical Chemistry*, 72:2013–2017, 1968.
- [36] D. G. Legrand and G. L. Gaines. The molecular weight dependence of polymer surface tension. *Journal of Colloid and Interface Science*, 31:162–167, 1969.