



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**  
**ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ**  
**ΥΛΙΚΩΝ**

*Διπλωματική Εργασία*

---

Μελέτη επιφανειών πολυμερικών τηγμάτων με τη  
Θεωρία Αυτο-συνεπούς Πεδίου

---

Ζηνέλης Κωνσταντίνος

*Επιβλέπων*

Καθηγητής Δώρος Ν. Θεοδώρου

Αθήνα, Ιούνιος 2017

## Ευχαριστίες

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, το οποίο διευθύνεται από τον καθηγητή Θεόδωρο Ν. Θεοδώρου. Με την ολοκλήρωση της Διπλωματικής Εργασίας κλείνει ουσιαστικά ο κύκλος των προπτυχιακών μου σπουδών, δίνοντας μου την ευκαιρία να κάνω το επόμενο και σημαντικότερο έως τώρα βήμα στην επιστήμη της Χημικής Μηχανικής με την έναρξη μεταπτυχιακών σπουδών στον ευρύτερο τομέα της Υπολογιστικής Επιστήμης των Υλικών.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ειλικρινέστερες ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα καθηγητή Θεόδωρο Ν. Θεοδώρου για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου, αναθέτοντάς μου ένα πολύ ενδιαφέρον θέμα, δίνοντας μου την ευκαιρία να γνωρίσω και να γοητευτώ από τις προκλήσεις και τις προοπτικές του επιστημονικού μας τομέα. Καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου, αποτέλεσε πρότυπο για μένα τόσο ως επιστήμονας για τις γνώσεις του, όσο και ως άνθρωπος για το ήθος και τις αξίες του. Τον ευχαριστώ επίσης για τις πολύτιμες συμβουλές που μου έδωσε, οι οποίες συντέλεσαν καταλυτικά στο να πάρω σημαντικές αποφάσεις στη ζωή μου.

Επιπρόσθετα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Αποστόλη Λάκκα ο οποίος συνεπέβλεψε τη δουλειά μου. Πάντα πρόθυμος να με βοηθήσει, συνέβαλε καθοριστικά στο να μετατραπεί η ενασχόληση μου σε μια διαδικασία συνεχούς μάθησης και βελτίωσης, πάντα στα πλαίσια μιας άψογης συνεργασίας. Τον ευχαριστώ θερμά για τον χρόνο που μου αφιέρωσε και για τις γνώσεις που μου μετέφερε. Στο σημείο αυτό θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου ως προς μεταπτυχιακό φοιτητή Γεώργιο Κίσσα για τις καθοριστικές και ενδιαφέρουσες γνώσεις που μου μετέφερε όσον αφορά στο μαθηματικό σκέλος της εργασίας μου.

Παράλληλα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Άρη Σγουρό και τον απόφοιτο μεταπτυχιακό φοιτητή Διονύσιο Λιβέρη για την εποικοδομητική και καθόλα σημαντική συνεργασία μας στην εξαγωγή και χρήση δεδομένων από τις έρευνες που έχουν εκπονήσει οι ίδιοι. Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω τις πιο θερμές μου ευχαριστίες στα μέλη του εργαστηρίου Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών Ορέστη Ζιώγο, Γρηγόρη Μεσαριώτη, Στέφανο Ανωγιαννάκη, Στέφανο Κωνσταντινόπουλο, Χρήστο Μπάρδα, Παναγιώτη Τζούνη και Βασίλειο Γεωργιλά με τους οποίους μοιραστήκαμε ευχάριστες στιγμές στο εργαστήριο και ήταν πάντα πρόθυμοι να με βοηθήσουν.

# Περίληψη

Στην παρούσα εργασία εφαρμόστηκε η Θεωρία Αυτο-συνεπούς πεδίου για τη μελέτη λεπτών υμενίων τηγμάτων γραμμικού πολυαιθυλενίου, με τις ελεύθερες επιφάνειές τους εκτεθειμένες σε κενό. Το σύστημα διαφορικών, ολοκληρωτικών και αλγεβρικών εξισώσεων που υλοποιεί τη Θεωρία Αυτο-συνεπούς πεδίου επιλύθηκε με τη μέθοδο των πεπερασμένων διαφορών. Αρχικά επιλέχθηκε και εφαρμόστηκε η προσέγγιση Helfand για την περιγραφή των μη-δεσμικών αλληλεπιδράσεων των πολυμερικών αλυσίδων, με σκοπό τον υπολογισμό θερμοδυναμικών ιδιοτήτων του πολυμερούς, όπως είναι η επιφανειακή τάση. Στη συνέχεια αναπτύχθηκε μια νέα μεθοδολογία, οι οποία είχε ως βάση την Καταστατική εξίσωση των Sanchez-Lacombe, ώστε να προκύψουν ακόμα ακριβέστερα αποτελέσματα για την επιφανειακή τάση. Έπειτα, η νέα αυτή μεθοδολογία ενισχύθηκε με την εφαρμογή της Θεωρίας των Κλίσεων (Gradient Theory), με στόχο την αναλυτικότερο προσδιορισμό της κατανομής της πυκνότητας των πολυμερικών αλυσίδων στη διεπιφανειακή περιοχή και συνεπακόλουθα τον περιορισμό του σφάλματος στον υπολογισμό της επιφανειακής τάσης. Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από τα τρία θεωρητικά μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία συγκρίθηκαν με πειραματικά δεδομένα και αποτελέσματα από λεπτομερείς μοριακές προσομοιώσεις, προερχόμενα από τη βιβλιογραφία, ώστε να εξετασθεί η ορθότητα τους και έτσι να προσδιορισθεί ποιο από αυτά είναι το καταλληλότερο μοντέλο για την επίλυση του συγκεκριμένου προβλήματος. Τέλος, εξετάστηκε η εξάρτηση της επιφανειακής τάσης από τη θερμοκρασία και το Μοριακό Βάρος των αλυσίδων του πολυμερικού τήγματος.

## Abstract

In this Diploma Thesis, polymer Self-consistent Field (SCF) Theory was applied to study thin films of molten polyethylene exposed to vacuum on both sides. The system of differential, integral, and algebraic equations resulting from application of SCF theory was solved with the method of finite differences. Initially the Helfand approximation was chosen and applied for the description of nonbonded interactions among polymer chains, leading to estimates of surface thermodynamic properties, such as the surface tension of the polymer melt. Subsequently, a new methodology was developed based on the Sanchez-Lacombe equation of state, to obtain more accurate results for the surface tension. Next, this methodology was reinforced by application of Gradient Theory, aiming at a more accurate determination of the density profile of the polymer in the interfacial region and a reduced error in the calculation of surface tension. The results obtained from the three theoretical models were compared against experimental data and molecular simulation estimates from the literature in order to validate the calculations and to determine which model provides the best solution for the problem at hand. Finally, the dependence of surface tension on temperature and on the molecular weight of the melt was studied.

# Περιεχόμενα

|  |           |
|--|-----------|
| <b>I. ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b> .....   | <b>12</b> |
| 1. Οι θεωρητικές προσεγγίσεις ως πυρήνας εφαρμογής προσομοιώσεων και μοντελοποιήσεων υλικών συστημάτων .....   | 12        |
| 2. Παλαιότερες θεωρητικές αναλύσεις και μοριακές προσομοιώσεις για τη μελέτη των διεπιφανειακών ιδιοτήτων πολυμερικών τηγμάτων.....  | 14        |
| 3. Καταστατική Εξίσωση Sanchez- Lacombe .....  | 15        |
| 4. Θεωρία Κλίσεων (Gradient Theory).....   | 20        |
| 5. Σκοπός της παρούσας εργασίας.....   | 21        |
| <b>II. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ</b> .....   | <b>23</b> |
| 1. Εισαγωγή στη Θεωρία Αυτό-συνεπούς πεδίου (Self-Consistent Field Theory) - Αλυσίδες Gauss στο συνεχή χώρο .....  | 23        |
| 2. Κατάστρωση της θεωρίας Αυτο-συνεπούς πεδίου στο μεγάλο κανονικό στατιστικό σύνολο.....  | 30        |
| 2.1. Προσέγγιση σαγματικού σημείου .....   | 35        |
| 2.2 Θεωρήσεις σχετικά με τον κύριο όγκο του πολυμερούς (bulk πολυμερές).....   | 37        |
| 2.3 Τελικές εκφράσεις για το Αυτο-συνεπές Πεδίο και τη φαινόμενη Χαμιλτονιανή.....   | 38        |
| 2.4 Θερμοδυναμικές Ιδιότητες από τη λύση του προβλήματος αυτό-συνεπούς πεδίου .....  | 39        |
| 3. Εφαρμογή της μεθόδου με τη μη δεσμική πυκνότητα ελεύθερης ενέργειας που προκύπτει από την καταστατική εξίσωση Sanchez-Lacombe.....  | 40        |
| 4. Εφαρμογή της μεθόδου με τη μη δεσμική πυκνότητα ελεύθερης ενέργειας που προκύπτει από την καταστατική εξίσωση Sanchez-Lacombe σε συνδυασμό με τη θεωρία Κλίσεων ( Gradient Theory)..... | 43        |
| 5. Εκφράσεις του Αυτό-συνεπούς πεδίου και της Ελεύθερης Ενέργειας του συστήματος για το μοντέλο Helfand .....  | 45        |
| 6. Αριθμητική επίλυση .....  | 46        |
| 6.1 Διατύπωση του προβλήματος SCF.....   | 46        |
| 6.2 Αλγόριθμος Thomas.....   | 52        |
| 6.3 Μέθοδος Ολοκλήρωσης κατά Simpson.....  | 54        |
| 7. Επιλογή Πειραματικών Δεδομένων .....  | 55        |
| <b>III. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ</b> .....   | <b>59</b> |
| 1. Συστήματα που μελετήθηκαν .....   | 59        |
| 2. Επίδραση της θερμοκρασίας στην επιφανειακή τάση και στα προφίλ της τοπικής πυκνότητας και του αυτό-συνεπούς πεδίου του διεπιφανειακού συστήματος .....                                  | 60        |
| 2.1. Επιφανειακή τάση και θερμοκρασία.....   | 60        |
| 2.2 Προφίλ τοπικής πυκνότητας των αλυσίδων και θερμοκρασία.....  | 67        |
| 2.3 Προφίλ αυτό-συνεπούς πεδίου και θερμοκρασία.....   | 71        |
| 3. Επίδραση του Μοριακού Βάρους του πολυμερούς στην επιφανειακή τάση και στα προφίλ της τοπικής πυκνότητας και του Αυτο-συνεπούς Πεδίου του διεπιφανειακού συστήματος .....                | 75        |
| 3.1 Επιφανειακή τάση και Μοριακό Βάρος .....   | 75        |
| 3.2 Εξάρτηση των προφίλ τοπικής πυκνότητας των αλυσίδων από το Μοριακό Βάρος....   | 79        |

|  |           |
|--|-----------|
| 3.3 Εξάρτηση των προφίλ του αυτό-συνεπούς πεδίου από το Μοριακό Βάρος.....               | 80        |
| <b>IV. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>   | <b>83</b> |
| 1. Μοντέλα υπολογισμού για τον προσδιορισμό της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος ..... | 83        |
| 2. Επιφανειακή τάση και θερμοκρασία .....  | 84        |
| 3. Επιφανειακή τάση και Μοριακό Βάρος.....   | 85        |
| <b>V. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>  | <b>86</b> |

# Κατάλογος Σχημάτων

|   |    |
|---|----|
| Σχήμα 1 Σχηματική απεικόνιση των λύσεων του πολυωνύμου $h(\tilde{\rho})$ για τον προσδιορισμό των τιμών της ανηγμένης πυκνότητας, για τις οποίες μηδενίζεται η καταστατική εξίσωση Sanchez-Lacombe και του χαρακτήρα της λύσης αυτής (εξ I.3.4). .....  | 18 |
| Σχήμα 2 Σχηματική απεικόνιση της μεταβολής της ανηγμένης Ενέργειας Gibbs (εξ. I.3.3) συναρτήσει της ανηγμένης πυκνότητας σε δεδομένη πίεση και θερμοκρασία, όπου η υγρή φάση είναι μετασταθής ως προς την αέρια φάση. ....  | 19 |
| Σχήμα 3 Γραφική αναπαράσταση της Θεωρίας του αυτο-συνεπούς Πεδίου κατά την οποία οι πολυμερικές αλυσίδες περιγράφονται ως τυχαίοι περίπατοι μέσα σε ένα εξαρτώμενο από τη θέση πεδίο χημικού δυναμικού, το οποίο με τη σειρά του εξαρτάται κατά συνεπή τρόπο από τις θέσεις των στατιστικών τμημάτων των αλυσίδων. ....                                 | 23 |
| Σχήμα 4 (a) Σχηματική επεξήγηση της εξίσωσης (2.13) (b) Σχήμα για την εξαγωγή της εξίσωσης διάχυσης για τη συνάρτηση Green μιας αλυσίδας Gauss μέσα σε ένα πεδίο. ....  | 27 |
| Σχήμα 5 Το στατιστικό βάρος $q(r, s)$ ενός τμήματος αλυσίδας μήκους περιγράμματος $s$ , συνδέεται στο σημείο $r$ με το στατιστικό βάρος $q(r, 1-s)$ του “συμπληρωματικού” τμήματος αλυσίδας, που έχει μήκος περιγράμματος $1-s$ . ....  | 29 |
| Σχήμα 6 Μέθοδος ολοκλήρωσης κατά Simpson. Η μέθοδος εφαρμόζεται μόνο εάν το πλήθος των υποδιαστημάτων είναι άρτιος αριθμός .....  | 55 |
| Σχήμα 7 Επιφανειακή τάση $\gamma$ συναρτήσει της θερμοκρασίας όπως προκύπτει από την εργασία του Ryon-Joon Roe. [32] .....  | 56 |
| Σχήμα 8 Τιμές της επιφανειακής τάσης συναρτήσει της θερμοκρασίας και του μοριακού βάρους του πολυμερούς υπολογισμένες με την τεχνική Wilhelmy και τη Θεωρία των Κλίσεων με την καταστατική εξίσωση Sanchez-Lacombe. Τα σύμβολα αναπαριστούν τα πειραματικά αποτελέσματα και οι ευθείες τα αντίστοιχα που εξήχθησαν από τη θεωρία των κλίσεων [35]... .. | 58 |
| Σχήμα 9 Σύγκριση των αποτελεσμάτων για την επιφανειακή τάση των 3 μοντέλων προσομοίωσης μαζί με τα αντίστοιχα σφάλματα με τα πειραματικά δεδομένα της εργασίας του Souheng Wu [33]. ....  | 63 |
| Σχήμα 10 Σύγκριση των αποτελεσμάτων για την επιφανειακή τάση των 3 μοντέλων προσομοίωσης μαζί με τα αντίστοιχα σφάλματα με τα δεδομένα μοριακής δυναμικής της εργασίας του Δ. Λιβέρη [28]. ....   | 66 |
| Σχήμα 11 Προφίλ τοπικής πυκνότητας του μοντέλου Helfand, του μοντέλου Sanchez-Lacombe και διορθωμένου με τη θεωρία Κλίσεων μοντέλου Sanchez-Lacombe σε διάφορες θερμοκρασίες .....  | 68 |
| Σχήμα 12 Σύγκριση του προφίλ τοπικής πυκνότητας μεταξύ των 3 μοντέλων προσομοίωσης της παρούσας εργασίας και προσομοίωσης Μοριακής Δυναμικής για τις θερμοκρασίες 450 K, 500 K και 550 K [28]. ....   | 70 |
| Σχήμα 13 Σύγκριση του προφίλ του αυτό-συνεπούς πεδίου μεταξύ των τριών μοντέλων προσομοίωσης της παρούσας εργασίας στους 450 K. ....  | 72 |
| Σχήμα 14 Σύγκριση του προφίλ του αυτό-συνεπούς πεδίου για τα τρία μοντέλα προσομοίωσης για θερμοκρασίες από 400 K έως 500 K .....   | 74 |

|   |    |
|---|----|
| Σχήμα 15 Τιμές της επιφανειακής τάσης με τα αντίστοιχα σφάλματα για μήκη αλυσίδας από 100 έως και 1000 τμήματα πολυμερικής αλυσίδας για τα μοντέλα Helfand , Sanchez-Lacombe και διορθωμένο με τη Θεωρία Κλίσεων Sanchez-Lacombe..... | 77 |
| Σχήμα 16 Προφίλ τοπικής πυκνότητας των μοντέλων Helfand, Sanchez-Lacombe και διορθωμένο Sanchez-Lacombe για 100-500 και 1000 τμήματα πολυμερικής αλυσίδας. ....   | 79 |
| Σχήμα 17 Σύγκριση του προφίλ του αυτό-συνεπούς πεδίου ανάμεσα στα μοντέλα Helfand, Sanchez-Lacombe και διορθωμένο Sanchez-Lacombe για μήκη αλυσίδας 100, 200 και 500 τμήματα πολυμερικής αλυσίδας στους 450 K. ....                   | 80 |

# Κατάλογος Πινάκων

|  |    |
|--|----|
| Πίνακας 1 Τιμές επιφανειακές τάσης σε διάφορες θερμοκρασίες με χρήση τριών διαφορετικών μοντέλων επίλυσης σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα των Ryon-Joon Roe [32] και Souheng Wu [33].                                       | 60 |
| Πίνακας 2 Τιμές συντελεστή συμπίεστότητας $\kappa_T$ σε διάφορες θερμοκρασίες [39].  | 61 |
| Πίνακας 3 Απόκλιση επιφανειακής τάσης των 3 μοντέλων από τα πειραματικά δεδομένα του Ryon-Joon Roe [32].   | 62 |
| Πίνακας 4 Απόκλιση επιφανειακής τάσης των 3 μοντέλων από τα πειραματικά δεδομένα του Souheng Wu [33].  | 62 |
| Πίνακας 5 Τιμές της ποσότητας $\frac{1}{\gamma} \left( \frac{d\gamma}{dT} \right)$ για τα 3 μοντέλα και για τα πειραματικά δεδομένα της εργασίας του Souheng Wu ως μέτρο της θερμοκρασιακής εξάρτησης της επιφανειακής τάσης [33]. | 64 |
| Πίνακας 6 Τιμές επιφανειακές τάσης σε διάφορες θερμοκρασίες με χρήση τριών διαφορετικών μοντέλων επίλυσης σε σύγκριση με τα δεδομένα μοριακής δυναμικής του Δ. Λιβέρη [28].  | 65 |
| Πίνακας 7 Απόκλιση επιφανειακής τάσης των 3 μοντέλων από τα δεδομένα μοριακής δυναμικής του Δ Λιβέρη. [28].  | 65 |
| Πίνακας 8 Τιμές της επιφανειακής τάσης για την προσέγγιση Helfand , το απλό και το διορθωμένο μοντέλο μοντέλο Sanchez-Lacombe για διάφορα μήκη αλυσίδας.   | 76 |
| Πίνακας 9 Τιμές της πυκνότητας των μονομερικών τμημάτων στον κύριο όγκο του πολυμερούς συναρτήσει του μήκους αλυσίδας στους 450 K  | 78 |
| Πίνακας 10 Τιμές του ελαχίστου σημείου του προφίλ του πεδίου για τα μοντέλα Sanchez-Lacombe για μήκη αλυσίδας 100, 200 και 500 τμήματα αλυσίδας στους 450 K μαζί με αντίστοιχα ποσοστά μεταβολής.                                  | 81 |



# Κατάλογος συμβόλων

---

|                                  |   |
|----------------------------------|---|
| $a$                              | μήκος στατιστικού τμήματος. Επίσης, συνολική επιφάνεια επαφής   |
| $A$                              | Ελεύθερη ενέργεια Helmholtz μιας αλυσίδας με περιορισμένα άκρα σε ελεύθερη κατάσταση.   |
| $b$                              | Μήκος δεσμού  |
| $C_N$                            | Χαρακτηριστικός λόγος του Flory   |
| $C(r)$                           | Συνάρτηση συσχέτισης στη Θεωρία Κλίσεων   |
| $D$                              | Αριθμός διάχυσης  |
| $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; n)$ | Συνάρτηση διάδοσης, ανάλογη της πυκνότητας πιθανότητας μια αλυσίδα η οποία ξεκίνησε στο $\mathbf{r}_0$ να βρίσκεται στο $\mathbf{r}$ μετά από $n$ το πλήθος βήματα.                               |
| $G$                              | Ελεύθερη ενέργεια Gibbs   |
| $H[w]$                           | Χαμιλτονιανή συνάρτηση.   |
| $l$                              | Ολοκλήρωμα μιας τυχαίας καμπύλης  |
| $k_B$                            | Σταθερά του Boltzmann   |
| $I_i$                            | Διάνυσμα δεσμού   |
| $M$                              | Μοριακό Βάρος των μορίων του ρευστού που καταλαμβάνουν μια θέση του πλέγματος.  |
| $m$                              | φαινόμενη μάζα για ένα στατιστικό τμήμα πολυμερούς, σε θερμοκρασία $T$  |
| $n$                              | Αριθμός των αλυσίδων στο σύστημα  |
| $N$                              | Μήκος της αλυσίδας (σε στατιστικά τμήματα)  |
| $\tilde{N}$                      | Παράγοντας κανονικοποίησης ανά αλυσίδα  |
| $\tilde{P}$                      | Ανηγμένη Πίεση  |
| $P^*$                            | Χαρακτηριστική πίεση ενός ρευστού για την Καταστατική Εξίσωση Sanchez-Lacombe   |
| $Q[iw+U_s]$                      | Συνάρτηση μερισμού μίας ανεξάρτητης αλυσίδας που υπόκειται στο πεδίο $iw+U_s$ , το οποίο δρα πάνω στα τμήματα της, σε σχέση με τη συνάρτηση μερισμού μιας αλυσίδας εκτός της επίδρασης του πεδίου |
| $q(\mathbf{r}, n)$               | Περιορισμένη συνάρτηση μερισμού   |
| $\mathbf{r}$                     | Διάνυσμα θέσης στον τρισδιάστατο χώρο   |
| $R_g$                            | Γυροσκοπική ακτίνα  |
| $r$                              | Αριθμός των θέσεων που είναι κατειλημμένες από μόρια του ρευστού  |
| $\mathbf{r}_\alpha(s)$           | Συνεχής καμπύλη που αντιπροσωπεύει μια πολυμερική αλυσίδα $\alpha$ , από την αρχή ( $s=0$ ) ως το τέλος ( $s=1$ ), $0 \leq s \leq 1$ .  |
| $s$                              | Αδιάστατη θέση κατά μήκος του περιγράμματος της αλυσίδας. Στην αρχή της αλυσίδας $s=0$ , ενώ στο τέλος της $s=N/N=1$ .  |

---

---

|                          |   |
|--------------------------|---|
| $T$                      | Θερμοκρασία σε Kelvin   |
| $\tilde{T}$              | Ανηγγμένη θερμοκρασία   |
| $T^*$                    | Χαρακτηριστική θερμοκρασία ενός ρευστού για την Καταστατική Εξίσωση Sanchez-Lacombe   |
| $U_s(\mathbf{r})$        | Δυναμικό του στερεού ανά στατιστικό τμήμα που εντοπίζεται στη θέση $\mathbf{r}$   |
| $\tilde{v}$              | Ανηγγμένος όγκος  |
| $v^*$                    | Χαρακτηριστικός όγκος που καταλαμβάνει ένα ρευστό για την Καταστατική Εξίσωση Sanchez-Lacombe                               |
| $w$                      | Αριθμός των διαφορετικών διαθέσιμων διαμορφώσεων σε ένα σύστημα $N$ μορίων που καταλαμβάνουν $r$ θέσεις πλέγματος           |
| $w(\mathbf{r})$          | Αυτο-συνεπές πεδίο ανά τμήμα αλυσίδας στη θέση $\mathbf{r}$   |
| $Z_{\text{free}}$        | Συνάρτηση μερισμού μιας ελεύθερης, ανεξάρτητης αλυσίδας   |
| $Z(x)$                   | Ολοκλήρωμα απεικονίσεων   |
| $\beta$                  | $\beta = 1/(k_B T)$   |
| $\gamma$                 | Επιφανειακή τάση του πολυμερούς   |
| $\varepsilon^*$          | Ενέργεια μη δεσμικής αλληλεπίδρασης μεταξύ μορίων που καταλαμβάνουν μια θέση $r$ στο πλέγμα.                                |
| $\kappa$                 | Παράμετρος επιρροής στη Θεωρία Κλίσεων  |
| $\kappa_T$               | Ισόθερμη συμπιεστότητα στον κύριο όγκο του τήγματος για θερμοκρασία $T$ και χημικό δυναμικό $\mu N$                         |
| $\mu$                    | Χημικό δυναμικό ανά στατιστικό τμήμα αλυσίδας   |
| $\Lambda_i$              | Θερμικό μήκος κύματος του ατόμου $i$ ενός μορίου  |
| $\Xi$                    | Συνάρτηση μερισμού του συστήματος στο μεγάλο κανονικό στατιστικό σύνολο   |
| $\rho_m$                 | Μοριακή πυκνότητα μάζας   |
| $\rho_0$                 | Μέση πυκνότητα στατιστικών τμημάτων στον κύριο όγκο του τήγματος για θερμοκρασία $T$ και χημικό δυναμικό $\mu N$            |
| $\tilde{\rho}$           | Ανηγγμένη πυκνότητα μάζας   |
| $\rho^*$                 | Χαρακτηριστική πυκνότητα μάζας ενός ρευστού για την Καταστατική Εξίσωση Sanchez-Lacombe                                     |
| $\phi(\mathbf{r})$       | Λόγος της μέσης τοπικής πυκνότητας τμημάτων στο σημείο $\mathbf{r}$ προς τη μέση πυκνότητα του τήγματος                     |
| $\hat{\phi}(\mathbf{r})$ | Τελεστής που δίνει την ανηγμένη τοπική πυκνότητα στο σημείο $\mathbf{r}$ δεδομένης μιας στιγμιαίας απεικόνισης του τήγματος |
| $\chi$                   | Λόγος της χαρακτηριστικής θερμοκρασίας Sanchez-Lacombe, $T^*$ , για κάθε πολυμερές προς τη Θερμοκρασία του συστήματος, $T$  |
| $\Omega$                 | Δυναμικό μεγάλου κανονικού στατιστικού συνόλου  |

---

---

$\Omega(E, V, N)$  ο αριθμός των δυνατών απεικονίσεων ενός συστήματος  $N$  Μορίων, με Δυναμική Ενέργεια,  $E$ , και όγκο,  $V$  στο Μικροκανονικό Στατιστικό Σύνοιο

---

# I. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## 1. Οι θεωρητικές προσεγγίσεις ως πυρήνας εφαρμογής προσομοιώσεων και μοντελοποιήσεων υλικών συστημάτων

Οι προσομοιώσεις και η μοντελοποίηση των υλικών συστημάτων είναι πολύ χρήσιμες για το σχεδιασμό και την ανάπτυξη νέων υλικών, κυρίως σύγχρονων ανομοιογενών πολυμερών. Η ύπαρξη μαθηματικών μοντέλων σε συνδυασμό με τη φυσική και τη χημεία συγκεκριμένων πολυμερκών συστημάτων δίνουν τη δυνατότητα για την ανάπτυξη αριθμητικών προσομοιώσεων με σκοπό τη μελέτη της συμπεριφοράς “αυτο-οργάνωσης” (self-assembly) των πολυμερών και των φυσικών ιδιοτήτων τους. Δεδομένου ότι η εφαρμογή καθαρά πειραματικών μεθόδων για την ανακάλυψη νέων υλικών απαιτεί πολύ ακριβό εξοπλισμό αλλά και ανθρώπινο δυναμικό με υψηλά και εξειδικευμένα προσόντα, οι θεωρητικές μέθοδοι καθίστανται σημαντικά ελκυστικές και ικανές να επιταχύνουν την ερευνητική διαδικασία. Συγκεκριμένα, η διαθεσιμότητα εξελιγμένων, οικονομικών και μεγάλης ισχύος υπολογιστικών συστημάτων σε συνδυασμό με τις παράλληλες αρχιτεκτονικές επιτρέπει την εκτέλεση μεγάλης κλίμακας αριθμητικών υπολογισμών, οι οποίοι αποτελούν τον πυρήνα εφαρμογής των θεωρητικών μεθόδων [1].

Η ανάπτυξη φυσικών θεωριών έχει διαδραματίσει πολύ σημαντικό ρόλο στην επιστήμη και τεχνολογία των πολυμερών, από την εμφάνισή τους στα μέσα του 20ού αιώνα, μέχρι και σήμερα. Η πρώτη γενιά θεωρητικών της επιστήμης των πολυμερών, όπως οι P.J. Flory [2], E. Guth [3] και W.H. Stockmayer[4], χρησιμοποίησαν το υπόβαθρο και την προοπτική της φυσικοχημείας για να αντιμετωπίσουν τα θεμελιώδη προβλήματα της στατιστικής περιγραφής των διαμορφώσεων των πολυμερικών αλυσίδων, τις προσθετικές ιδιότητες των πολυμερικών διαλυμάτων, καθώς και τις μεταπτώσεις φάσεων και τα διαγράμματα φάσεων πολυμερικών συστημάτων.

Για την ανάπτυξη ενός ικανοποιητικού μοντέλου περιγραφής ενός πολύπλοκου υλικού συστήματος η πρώτη απόφαση που πρέπει να ληφθεί αφορά στην κλίμακα που θα προτιμηθεί για την κατασκευή του φυσικού μοντέλου. Καταλυτικό ρόλο στην ανάπτυξη των μεθολογιών κλιμάκωσης έχει διαδραματίσει μία δεύτερη γενιά θεωρητικών, με προεξέχοντες τους S.F. Edwards [5] και P.G. de Gennes[6], οι οποίοι εισήγαγαν τα εργαλεία της θεωρητικής φυσικής στην επιστήμη των πολυμερών. Η σύνδεση της στατιστικής μηχανικής των πολυμερών και των άλλων κλάδων της στατιστικής φυσικής και της θεωρίας

συμπυκνωμένης ύλης πραγματοποιήθηκε από αυτούς τους ερευνητές και χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση ενός μεγάλου πλήθους προβλημάτων.

Στην παρούσα εργασία επιλέγεται και εφαρμόζεται η “μεσοσκοπική” κλίμακα, σύμφωνα με την οποία ομάδες ατόμων αθροίζονται σε μεγαλύτερες οντότητες (τμήματα πολυμερικής αλυσίδας) καθιστώντας έτσι το μοντέλο αδροποιημένο. Αυτά τα τμήματα πολυμερικής αλυσίδας μπορεί είτε να ανταποκρίνονται είτε όχι σε κάποιο μοριακό είδος, όπως τμήματα μονομερών μέσα στις πολυμερικές αλυσίδες. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του πολυαιθυλενίου, αρχικά γειτονικές ομάδες  $-CH_2-$  ομαδοποιούνται, διαμορφώνοντας το αντίστοιχο τμήμα πολυμερικής αλυσίδας κατά μήκος μιας αλυσίδας πολυαιθυλενίου και έπειτα οι διάφορες παράμετροι του μοντέλου προσαρμόζονται εμπειρικά ή μέσω κβαντο-χημικών υπολογισμών σε δυναμικές συναρτήσεις που περιγράφουν τις δεσμικές και μη-δεσμικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα σωματίδια που προκύπτουν [1].

Η στατιστική μηχανική θεωρείται ένα από τα βασικότερα εργαλεία για τη γενική κατάστροψη των θεωρητικών μοντέλων υλικών συστημάτων. Τις περισσότερες φορές η ακριβής και αναλυτική επίλυση των καταστρώσεων αυτών κρίνεται αδύνατη και επομένως είναι η αναγκαία η εισαγωγή προσεγγίσεων για να επιτευχθεί επίλυση κλειστής μορφής. Μια από τις βασικότερες και συχνότερες προσεγγίσεις για μεσοσκοπικές κλίμακες θεωρείται η προσέγγιση μέσου πεδίου. Σύμφωνα με αυτήν, αμελούνται οι συσχετίσεις μεταξύ διαφόρων τμημάτων του συστήματος, με αποτέλεσμα να περιορίζεται ικανοποιητικά ο αριθμός των απεικονίσεων που πρέπει να θεωρηθούν. Στα πλαίσια μιας κατάστροψης μέσου πεδίου, οι ιδιότητες ενός συστήματος αλληλεπιδρώντων σωματιδίων συχνά προσεγγίζονται με τη θεώρηση ενός «ισοδύναμου» συστήματος μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων που βρίσκονται υπό την επίδραση ενός πεδίου. Το «μέσο» αυτό πεδίο περιγράφει πώς, κατά μέσο όρο, η συμπεριφορά κάθε σωματιδίου επηρεάζεται από την παρουσία άλλων σωματιδίων γύρω του [1]. Συγκεκριμένη και πολύ σημαντική εφαρμογή της προσέγγισης τύπου μέσου πεδίου αποτελεί η θεωρία του Αυτο-συνεπούς πεδίου Self Consistent Field Theory - SCFT), κατά την οποία, όπως υποδηλώνει και το όνομά της, η απόκριση που επιβάλλει το “μέσο” πεδίο επενεργώντας σε ένα σωματίδιο πρέπει να είναι συνεπής προς τη μέση κατάσταση των γύρω σωματιδίων που προκαλεί το πεδίο. Η συγκεκριμένη θεωρία άρχισε να αναπτύσσεται στις αρχές της δεκαετίας του 1970 από τους S.F. Edwards, P.G. de Gennes και E. Helfand [7]. Μέχρι το 1975 ενσωματώθηκαν επίσης σε αυτήν οι μέθοδοι ολοκλήρωσης συναρτησιακών (functional integral methods), οι προσεγγίσεις σαγματικού σημείου (saddle point approximations) και η προτυποποίηση των αλληλεπιδράσεων (interaction models), με αποτέλεσμα να ενισχύουν και να διευκολύνουν σημαντικά την εφαρμογή της σε διάφορα είδη προβλημάτων. Τέλος, τη δεκαετία του 1980 με την εισαγωγή τεχνικών αριθμητικής επίλυσης των εξισώσεων που διαμορφώνουν τη θεωρία αυτή καθίσταται πλέον δυνατή η προσεγγιστική επίλυση της θεωρίας, με αποτέλεσμα αυτή να βρίσκει εφαρμογή σε ένα μεγάλο πλήθος συστημάτων, τα οποία περιλαμβάνουν συμπολυμερή και επιφανειακά στρώματα μιγμάτων πολυμερών.

Στη δεκαετία του 1990 σημειώνεται μεγάλη αύξηση στον αριθμό των αριθμητικών μεθόδων επίλυσης των εξισώσεων αυτο-συνεπούς πεδίου, κυρίως χάρη στη συνεχώς

ενισχυόμενη ισχύ των ψηφιακών υπολογιστικών. Συγκεκριμένα, οι E. Helfand, J. Noolandi και M.D. Whitmore [8] επικαλέστηκαν τη μέθοδο των πεπερασμένων διαφορών και σφαιρικών προσεγγίσεων για τα μοναδιαία κελιά του πλέγματος που χρησιμοποιούνταν για να περιγράψουν τη δομή των μεσοφάσεων των συμπολυμερών σε μία διάσταση. Οι G.J. Fleer και J.M.H.M. Scheutjens[9] ανέπτυξαν παραπλήσιες μεθοδολογίες σε διεπιφάνειες, κάνοντας χρήση υποκείμενου πλέγματος. Οι M.W. Matsen και M. Schick[10] ανέπτυξαν μια καινοτόμο φασματική μέθοδο (spectral method) για την επίλυση των εξισώσεων σε μοναδιαία κελιά πλέγματος σύνθετων μεσοφάσεων συμπολυμερών. Το 1994 ο J.G.E.M. Fraaije [11] και οι συνεργάτες εισήγαγαν αλγορίθμους πεπερασμένων διαφορών σε χώρο τριών διαστάσεων με περιοδικές οριακές συνθήκες, οδηγώντας τον G.H. Fredrickson [12] στην ανάπτυξη αριθμητική μεθόδου για την εξαγωγή της συμπεριφοράς φάσεων αυθαίρετων μορφών πολυμερικών σχηματισμών.

## 2. Παλαιότερες θεωρητικές αναλύσεις και μοριακές προσομοιώσεις για τη μελέτη των διεπιφανειακών ιδιοτήτων πολυμερικών τηγμάτων.

Λόγω της μεγάλης τεχνολογικής σημασίας τους, τα πολυμερή σε διεπιφάνειες έχουν μελετηθεί αρκετά σε μοριακό επίπεδο με θεωρητικές μεθόδους και προσομοιώσεις [13], [14],[15],[16]. Οι παλαιότερες εργασίες εστιάζουν τόσο σε χαρακτηριστικά δομής και διαμόρφωσης και θερμοδυναμικές ιδιότητες, όσο και στη δυναμική των αλυσίδων κοντά στη διεπιφάνεια, όμως σε λιγότερο βαθμό. Μάλιστα, κυρίως έχουν μελετηθεί περιπτώσεις νανοσύνθετων υλικών με πολυμερική μήτρα, δηλαδή συστήματα διεπιφανειών πολυμερούς με στερεό υπόστρωμα.[17],[18]. Σε αυτά τα συστήματα, οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις αναπαρίστανται στο αδροοποιημένο επίπεδο, περιορίζοντας τις διακυμάνσεις της πυκνότητας του πολυμερούς γύρω από τη μέση τιμή της, η οποία είναι χαρακτηριστική για τον κύριο όγκο του πολυμερούς, μέσω ενός απλού αρμονικού δυναμικού της μορφής:

$$U = \frac{1}{2\kappa_T} \int [\phi(\mathbf{r}) - 1]^2 d^3r, \text{ όπου } \phi(r) \text{ η ανηγμένη πυκνότητα του πολυμερούς στο σημείο } \mathbf{r} \text{ και}$$

ισούται με  $\frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho_0}$ . Η συνάρτηση  $\rho(\mathbf{r})$  ορίζεται ως η αριθμητική πυκνότητα μονομερικών

τμημάτων στο σημείο  $\mathbf{r}$ , ενώ  $\rho_0$  είναι η αριθμητική πυκνότητα μονομερικών τμημάτων στον κύριο όγκο (bulk) του πολυμερούς. Τέλος, η παράμετρος  $\kappa_T$  αποτελεί την ισόθερμη

συμπιεστότητα, η οποία δίνεται από τη σχέση  $\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_{n,T}$  για τη θερμοκρασία  $T$  του

συστήματος. Είναι εμφανές ότι η συγκεκριμένη έκφραση είναι αρκετά απλή και άρα εύκολη ως προς τη χρήση της, καθώς εξαρτάται μόνο από δύο παραμέτρους, την ισόθερμη συμπιεστότητα και την τιμή της ανηγμένης πυκνότητας στο χώρο.

Σημειώνεται επίσης ότι το δυναμικό  $U$  έχει την έννοια της ελεύθερης ενέργειας, σε σχέση με μια τελείως ομοιογενή κατάσταση πυκνότητας τμημάτων  $\rho_0$ . Το δυναμικό αυτό

εφαρμόστηκε για πρώτη φορά από τον Helfand και τους συνεργάτες στις μελέτες, με τη θεωρία Αυτο-συνεπούς πεδίου, διεπιφανειών πολυμερούς/πολυμερούς και συστημάτων συμπολυμερών κατά συστάδες. Παρά την αρκετά απλή μορφή που διαθέτει η συγκεκριμένη έκφραση δυναμικού, σε προβλήματα όπου ένα συμπιεσμένο πολυμερικό τήγμα βρίσκεται κοντά σε έναν ενθαλπικά ουδέτερο (δηλαδή σκληρό) τοίχο, έχει αποδειχθεί ικανή να λάβει υπόψη της τη συνδυασμένη επίδραση του σκληρού τοίχου και της συμπιεστότητας του πολυμερούς πάνω στις ιδιότητες διαμόρφωσης των πολυμερικών αλυσίδων. Από την άλλη πλευρά, ένα δυναμικό αυτής της μορφής δεν μπορεί να συλλάβει τις λεπτομέρειες της τοπικής δομής ενός τήγματος, όπως οι ταλαντώσεις πυκνότητας κοντά στο στερεό υπόστρωμα, οι οποίες προκύπτουν από τη στοίβαξη των μονομερών στην περιοχή αυτή [18].

Στο πρόβλημα που εξετάζεται στην παρούσα διπλωματική εργασία οι διακυμάνσεις της πυκνότητας των πολυμερικών αλυσίδων στο χώρο είναι σημαντικά έντονες και απότομες. Συγκεκριμένα, στον κύριο όγκο του πολυμερούς η ανηγμένη πυκνότητα των πολυμερικών αλυσίδων ισούται με τη μονάδα, η οποία και αποτελεί τη μέγιστη τιμή της στην περίπτωση ελεύθερης επιφάνειας. Μέσα σε ελάχιστα Ångström απόστασης πέφτει στο μηδέν στην περιοχή της διεπιφάνειας του πολυμερούς με μια αέρια φάση. Η προσέγγιση Helfand θα μπορούσε να δράσει αποτελεσματικά μόνο σε περιπτώσεις όπου η πυκνότητα των αλυσίδων στο χώρο έπαιρνε παντού τιμές αρκετά κοντά στην πυκνότητα του κύριου όγκου του πολυμερούς. Έτσι, για το συγκεκριμένο πρόβλημα, αποδεικνύεται υπολογιστικά σε επόμενο κεφάλαιο ότι η εφαρμογή της προσέγγισης Helfand σε αυτή την περίπτωση παράγει μη ικανοποιητικά αποτελέσματα, καθώς αδυνατεί να λάβει υπόψη επαρκώς όλες εκείνες τις παραμέτρους που επηρεάζουν το προφίλ τοπικής πυκνότητας. Για να αντιμετωπιστεί η δυσκολία αυτή απαιτείται η εύρεση εναλλακτικού τρόπου για την έκφραση της μη δεσμικής ελεύθερης ενέργειας του συστήματος. Επιλέγεται, λοιπόν, η εφαρμογή της καταστατικής εξίσωσης των Sanchez– Lacombe μέσω της οποίας θα προκύψει η ζητούμενη ελεύθερη ενέργεια. Προτιμάται η συγκεκριμένη καταστατική εξίσωση, καθώς σύμφωνα με πειράματα που έχουν πραγματοποιηθεί δείχνει να βρίσκει ικανοποιητική εφαρμογή σε πολυμερικά μίγματα και κατ' επέκταση στα πολυμερή υψηλού μοριακού βάρους γενικότερα [19].

### 3. Καταστατική Εξίσωση Sanchez- Lacombe

Το 1976 οι Isaac C. Sanchez και Robert H. Lacombe δημοσίευσαν μια καινοτόμο ερευνητική εργασία, παρουσιάζοντας μία νέα μοριακή θεωρία για τα κλασσικά και τα καθαρά ρευστά. Το αποτέλεσμα της παραπάνω θεωρίας είναι μια νέα καταστατική εξίσωση, γνωστή πλέον ως Καταστατική Εξίσωση Sanchez- Lacombe [19].

Γενικότερα, η πιο σημαντική χρήση μιας καταστατικής εξίσωσης είναι το να συσχετίσει πυκνότητες υγρών και αερίων με θερμοκρασίες και πιέσεις, δηλαδή η εξαγωγή δεδομένων  $p$ - $V$ - $T$ . Στη στατιστική μηχανική, η ενέργεια Gibbs,  $G$ , σχετίζεται με το ολοκλήρωμα απεικονίσεων,  $Z(T,P)$ , στο Ισόθερμο– Ισοβαρές Στατιστικό Σύνολο μέσω της εξίσωσης :

$$G = -k_B T \ln Z(T, P) \quad (\text{I.3.1})$$

όπου το ολοκλήρωμα απεικονίσεων στο Ισόθερμο – Ισοβαρές Στατιστικό Σύνολο δίνεται από την εξίσωση :

$$Z(T, P) = \sum_V \sum_E \Omega(E, V, N) \exp[-\beta(E + PV)] \quad (\text{I.3.2})$$

με  $\Omega(E, V, N)$  να είναι ο αριθμός των δυνατών απεικονίσεων ενός συστήματος  $N$  Μορίων, με Δυναμική Ενέργεια,  $E$ , και όγκο,  $V$ . Επιλέγεται η Συνάρτηση Gibbs και το Ισόθερμο– Ισοβαρές Στατιστικό Σύνολο, καθώς θεωρούνται ως πιο εύχρηστα και κατάλληλα για τη μελέτη της ισοροπίας φάσεων ενός ρευστού.

Για την εξαγωγή μιας Καταστατικής εξίσωσης απαιτείται η αποτελεσματική και ικανοποιητική έκφραση του  $\Omega(E, V, N)$ . Για να το κατορθώσουν αυτό, οι Sanchez και Lacombe ανέπτυξαν ένα στατιστικομηχανικό μοντέλο πλέγματος, όπου οι πολυμερικές αλυσίδες καταλαμβάνουν  $Nr$  διακριτές θέσεις πλέγματος, με κάθε αλυσίδα να καταλαμβάνει  $r$  θέσεις, ενώ οι υπόλοιπες  $N_0$  θέσεις παραμένουν κενές. Οι κενές θέσεις καλούνται και σπές (holes) . Η ενέργεια Gibbs με βάση την καταστατική εξίσωση Sanchez –Lacombe είναι :

$$\frac{G}{Nr\varepsilon^*} \equiv \tilde{G} = -\tilde{\rho} + \tilde{P}\tilde{V} + \tilde{T} \left[ (\tilde{V} - 1) \ln(1 - \tilde{\rho}) + \frac{1}{r} \ln \left( \frac{\tilde{\rho}}{w} \right) \right] \quad (\text{I.3.3})$$

όπου  $\tilde{\rho} = \frac{Nr}{V} \frac{RT^*}{P^*}$ : ανηγμένη πυκνότητα μάζας,  $\tilde{T} = T/T^* = k_B T / \varepsilon^*$ : ανηγμένη θερμοκρασία,

$\tilde{P} = P/P^*$  ανηγμένη πίεση,  $\tilde{V} = 1/\tilde{\rho}$ : ο ανηγμένος όγκος και  $r$ : ο αριθμός των θέσεων που είναι κατειλημμένες από ένα μόριο του ρευστού. Επίσης, η παράμετρος  $1/w$  είναι ένα ενδομοριακό ολοκλήρωμα απεικονίσεων πάνω σε όλους τους βαθμούς ελευθερίας ενός μορίου πλην τριών, που αναφέρονται στη συνολική μεταφορά του μορίου ως στερεού σώματος στις τρεις διαστάσεις. Τέλος, η παράμετρος  $\varepsilon^*$  ορίζεται ως η ενέργεια μη δεσμικής αλληλεπίδρασης μεταξύ τμημάτων μορίων που καταλαμβάνουν γειτονικές θέσεις στο πλέγμα.

Σημειώνεται ότι στο Ισόθερμο– Ισοβαρές Στατιστικό Σύνολο , τα ανηγμένα μεγέθη  $\tilde{T}$  και  $\tilde{P}$  είναι οι ανεξάρτητες μεταβλητές, ενώ η ανηγμένη πυκνότητα  $\tilde{\rho}$  είναι η εξαρτημένη μεταβλητή.

Από την παραγωγή της συνάρτησης ενέργειας Gibbs ως προς το συνολικό όγκο του συστήματος, υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία, για την εύρεση του ελαχίστου της, δηλαδή



$\left. \frac{\partial \tilde{G}}{\partial \tilde{V}} \right|_{\tilde{T}, \tilde{P}} = 0$  [20], προκύπτει η Καταστατική Εξίσωση Sanchez-Lacombe, η οποία δίνεται από τη

σχέση :

$$\tilde{\rho}^2 + \tilde{P} + \tilde{T} \left[ \ln(1 - \tilde{\rho}) + \left( 1 - \frac{1}{r} \right) \tilde{\rho} \right] = 0 \quad (\text{I.3.4})$$

Με την εφαρμογή, λοιπόν, της παραπάνω καταστατικής εξίσωσης προσδιορίζεται η τιμή εκείνη της πυκνότητας μάζας ρευστού, για την οποία σε δεδομένη θερμοκρασία και πίεση ελαχιστοποιείται η ενέργεια Gibbs του ρευστού. Μέσω του μοντέλου των Sanchez-Lacombe, ένα ρευστό μπορεί να χαρακτηριστεί πλήρως και επαρκώς από τρεις παραμέτρους. Αυτές οι παράμετροι είναι οι μοριακές παράμετροι  $\varepsilon^*$ ,  $\nu^*$  και  $r$ , ή αντίστοιχα τα χαρακτηριστικά για την εξίσωση Sanchez-Lacombe μεγέθη  $T^*$ ,  $P^*$  και  $\rho^*$ . Η παράμετρος  $\nu^*$  αντιστοιχεί στον όγκο μιας θέσης του πλέγματος (closed-packed volume), ενώ οι  $\varepsilon^*$  και  $r$  έχουν ορισθεί παραπάνω. Τώρα η χαρακτηριστική θερμοκρασία και πίεση δίνονται από τις παρακάτω σχέσεις:  $T^* = \varepsilon^* / k_B$ ,  $P^* = \varepsilon^* / \nu^*$ , όπου  $k_B$  η σταθερά του Boltzmann [20].

Συχνά αντί της  $r$  εισάγεται ως παράμετρος της Sanchez-Lacombe μια χαρακτηριστική «closed-packed» πυκνότητα μάζας  $\rho^*$ . Η παράμετρος αυτή συνδέεται με τις προαναφερθείσες μέσω των σχέσεων

$$\rho^* RT^* / P^* = \rho^* \nu^* = M / r \quad (\text{I.3.5})$$

όπου

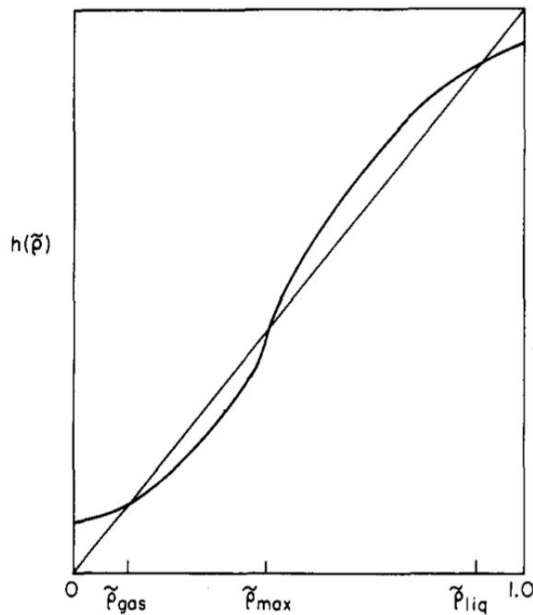
$$P^* \nu^* / (RT^*) = 1 \quad (\text{I.3.6})$$

και  $M$  το μοριακό βάρος των μορίων του ρευστού .

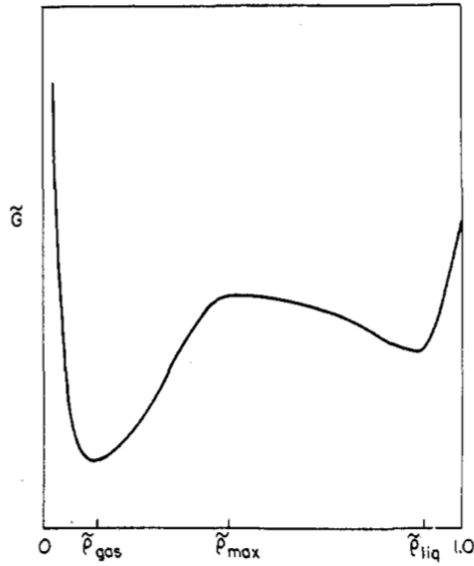
Στην εργασία των Sanchez-Lacombe «An Elementary molecular theory of Classical Fluids. Pure Fluids» [19] όπου παρουσιάστηκε για πρώτη φορά το παραπάνω μοντέλο δημοσιεύθηκε πλήθος δεδομένων όσον αφορά στις τιμές των τριών παραμέτρων μέσω των οποίων πλέον περιγράφεται το ρευστό ( $\varepsilon^*$ ,  $\nu^*$ ,  $r$ , ή  $T^*$ ,  $P^*$ ,  $\rho^*$ ) για διάφορα αλκάνια και πολυμερή. Στην εξίσωση (I.3.4) οι μεταβλητές πίεσης και θερμοκρασίας χρησιμοποιούνται σε ανηγμένη-αδιάστατη μορφή και συγκεκριμένα ισχύουν οι σχέσεις  $\tilde{T} = T / T^*$  και  $\tilde{P} = P / P^*$ .

Πρέπει να τονισθεί ότι οι τιμές των παραμέτρων που προβλέπονται από την Καταστατική Εξίσωση Sanchez-Lacombe ποικίλουν ανάλογα το μοριακό βάρος του ρευστού. Για παράδειγμα, πειράματα έχουν δείξει ότι οι παράγοντες συμπιεστότητας, οι ισόθερμες συμπιεστότητες και οι ελεύθεροι όγκοι μειώνονται με την αύξηση του βαθμού πολυμερισμού.

Όσον αφορά στην αλλαγή φάσης Υγρού-Ατμού του ρευστού, για τη λύση της καταστατικής εξίσωσης των Sanchez- Lacombe η τιμή της ανηγμένης πυκνότητας για την οποία μηδενίζεται μπορεί να υπολογιστεί από την εξ. I.3.4, αν αυτή επιλυθεί ως προς  $\tilde{\rho}$  ως εξής:  $\tilde{\rho} = 1 - \exp[-\tilde{\rho}^2 / \tilde{T} - (1-1/r)\tilde{\rho} - \tilde{P}/\tilde{T}] = h(\tilde{\rho})$ , όπου  $h(\tilde{\rho})$  είναι το πολυώνυμο του οποίου η λύση παράγει τις ζητούμενες τιμές της ανηγμένης πυκνότητας, οι οποίες είναι αυτές που προσδιορίζουν το χαρακτήρα της λύσης της καταστατικής εξίσωσης. Συγκεκριμένα, η χαμηλότερη και η υψηλότερη λύση για την ανηγμένη πυκνότητα αντιστοιχεί σε ελάχιστο της συνάρτησης ενέργειας Gibbs, ενώ η ενδιάμεση λύση αντιστοιχεί σε μέγιστο αυτής, όπως φαίνεται και στα παρακάτω διάγραμμα πολυωνύμου  $h(\tilde{\rho})$  – πυκνότητας και ενέργειας Gibbs-πυκνότητας [19]:



Σχήμα 1 Σχηματική απεικόνιση των λύσεων του πολυωνύμου  $h(\tilde{\rho})$  για τον προσδιορισμό των τιμών της ανηγμένης πυκνότητας, για τις οποίες μηδενίζεται η καταστατική εξίσωση Sanchez-Lacombe (εξ I.3.4).



Σχήμα 2 Σχηματική απεικόνιση της μεταβολής της ανηγμένης Ενέργειας Gibbs (εξ. I.3.3) συναρτήσει της ανηγμένης πυκνότητας σε δεδομένη πίεση και θερμοκρασία, όπου η υγρή φάση είναι μετασταθής ως προς την αέρια φάση.

Τελευταίο και κυριότερο για το πρόβλημα που επιλύεται στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι ότι η ζητούμενη πυκνότητα ενέργειας Helmholtz για την κατάστροψη της θεωρίας Αυτο-συνεπούς πεδίου προσδιορίζεται με βάση την Καταστατική Εξίσωση των Sanchez-Lacombe. Συγκεκριμένα, για την πυκνότητα ενέργειας Helmholtz (ενέργεια ανά μονάδα όγκου) συναρτήσει της μοριακής πυκνότητας,  $\rho_m$ , (δηλαδή αριθμού μορίων ανά μονάδα όγκου) και της θερμοκρασίας ισχύει γενικά:

$$f(\rho_m, T) = \frac{A(N, V, T)}{V} = \rho_m k_B T \left[ \ln \left( \frac{\rho_m \prod_i \Lambda_i^3}{Z_{intra}} \right) - 1 \right] + \rho_m k_B T \int_0^{\rho_m} \frac{1}{\rho'_m} \left( \frac{P}{\rho'_m k_B T} - 1 \right) d\rho'_m \quad (I.3.7)$$

η οποία με εφαρμογή της εξίσωσης I.3.4 αποκτά τη μορφή :

$$\frac{1}{P^*} f(\rho_m, T) = \frac{\tilde{T}}{r} \tilde{\rho} \left[ \ln \left( \frac{P^* \prod_i \Lambda_i^3}{r_{SL} k_B T^* Z_{intra}} \right) + r_{SL} - 1 \right] + \frac{\tilde{T}}{r} \tilde{\rho} \ln \tilde{\rho} + \tilde{T} (1 - \tilde{\rho}) \ln (1 - \tilde{\rho}) - \tilde{\rho}^2 \quad (I.3.8)$$

όπου το  $Z_{intra}$  είναι το ολοκλήρωμα απεικονίσεων ενός μεμονωμένου μορίου πάνω σε όλους τους βαθμούς ελευθερίας, εκτός από τους τρεις μεταφορικούς βαθμούς, ενώ το  $\Lambda_i$  είναι το θερμικό μήκος κύματος του ατόμου  $i$  ενός μορίου [20].

#### 4. Θεωρία Κλίσεων (Gradient Theory)

Για τη μελέτη των επιφανειακών ιδιοτήτων των πολυμερικών τηγμάτων, όπως είναι η επιφανειακή τάση, υπάρχουν αρκετοί τρόποι υπολογισμού. Τέτοιες μέθοδοι είναι για παράδειγμα η θεωρία διαταραχών (perturbation theory), η θεωρία συναρτησοειδούς πυκνότητας (density functional theory) και η θεωρία κλίσεων (Gradient Theory). Όσον αφορά στην τελευταία θεωρία, είναι πια από τις δημοφιλέστερες για τον υπολογισμό της επιφανειακής τάσης και εμφανίζει αρκετά υψηλή ακρίβεια για τα καθαρά ρευστά και τα μίγματα. Αναπτύχθηκε από τους Cahn και Hilliard το 1958. Τα μόνα δεδομένα εισόδου που απαιτεί να δοθούν η συγκεκριμένη θεωρία είναι η πυκνότητα της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz του ομοιογενούς ρευστού και η παράμετρος επιρροής (influence parameter),  $\kappa$ , του ανομοιογενούς ρευστού. Η πυκνότητα της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz μπορεί να προσδιορισθεί από κάποια καταστατική εξίσωση, όπως είναι η Peng-Robinson ή η Sanchez-Lacombe. Μεγάλη σημασία έχει, λοιπόν, με ποια καταστατική εξίσωση συνδυάζεται η θεωρία αυτή, ώστε να προβλεφθούν οι ζητούμενες ιδιότητες των πολυμερικών ρευστών. Για παράδειγμα, οι Sahimi και συνεργάτες χρησιμοποίησαν την Peng-Robinson (PR) και τη Soave-Redlich-Kwong (SRK) ως καταστατικές εξισώσεις σε συνδυασμό με τη θεωρία Κλίσεων για τον υπολογισμό της επιφανειακής τάσης μιγμάτων CO<sub>2</sub>/Υδρογονανθράκων. Ο ίδιος συνδυασμός επίλυσης επιλέχθηκε και από τους Gurta και Robinson για την πρόβλεψη της διεπιφανειακής τάσης συστημάτων CO<sub>2</sub>/Υδρογονανθράκων.

Η παράμετρος τώρα επιρροής,  $\kappa$ , μπορεί να υπολογιστεί από το μοριακό θεωρητικό ορισμό της ή από μια ημι-εμπειρική έκφραση. Παρ' όλα αυτά αν προτιμηθεί ο πρώτος τρόπος η απόδοση πρόβλεψης της επιφανειακής τάσης είναι χαμηλή, εξαιτίας της πολυπλοκότητας του μοριακού θεωρητικού ορισμού. Στην εφαρμογή της θεωρίας των Κλίσεων (Gradient Theory), λοιπόν, μείζονα ρόλο κατέχει ο προσδιορισμός της συγκεκριμένης παραμέτρου και η συσχέτιση της με τα καθαρά ρευστά, αλλά και τα μίγματα αυτών. Για παράδειγμα, στην ερευνητική εργασία των Hong Lin, Yuan- Yuan Duan και Qi Min [21] σχετικά με τη χρήση της θεωρίας αυτής για τη μοντελοποίηση της επιφανειακής τάσης για καθαρά ρευστά και δυαδικά μίγματα, η οποία δημοσιεύτηκε το 2007, ο παράγοντας επιρροής για τα καθαρά ρευστά προσδιορίζεται από την άμεση συνάρτηση συσχέτισης  $C(r)$ , μέσω της σχέσης [21]:

$$\kappa = \frac{k_B T}{6} \int r^2 C(r) dr \quad (\text{I.4.1})$$

όπου  $r$  είναι η χωρική συντεταγμένη

Για το πρόβλημα που επιλύεται στην παρούσα εργασία, ο υπολογισμός του παράγοντα επιρροής βασίζεται στην προσέγγιση αυτο-συνεπούς πεδίου βασισμένη σε μοντέλο πλέγματος που αναπτύχθηκε από τον Δώρο Ν. Θεοδώρου στην ερευνητική έκθεση «Molecular Thermodynamics of Polymer Melts at Interfaces» το 1988 και στην εργασία «Variable Density Model of Polymer Melt Surfaces: Structure and Surface Tension» το 1989. Το μοντέλο πλέγματος είναι το ίδιο με αυτό από ότι οποίο εξάγεται η Καταστατική Εξίσωση Sanchez-

Lacombe. Σύμφωνα, λοιπόν, με την παραπάνω προσέγγιση η παράμετρος επιρροής,  $\kappa$ , σχετίζεται με τα χαρακτηριστικά μεγέθη του μοντέλου των Sanchez και Lacombe, αλλά και με το μήκος Kuhn,  $b$ . Έτσι, η παράμετρος  $\kappa$  δίνεται από τη σχέση :

$$\kappa = \frac{1}{\beta} \chi v^* \frac{b^2}{3} = k_B T \frac{T^*}{T} \frac{k_B T^*}{P^*} \frac{b^2}{3} = \frac{(k_B T^*)^2}{P^*} \frac{b^2}{3} = P^* (v^*)^2 \frac{b^2}{3} \quad (I.4.2)$$

όπου  $\chi$  είναι ο λόγος της χαρακτηριστικής θερμοκρασίας Sanchez-Lacombe,  $T^*$ , για κάθε πολυμερές προς τη θερμοκρασία του συστήματος,  $T$  και  $b=1.4 \text{ nm}$  για την περίπτωση του γραμμικού πολυαιθυλενίου [22],[15].

## 5. Σκοπός της παρούσας εργασίας

Στην παρούσα εργασία μελετώνται ιδιότητες και φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια ενός πολυμερούς. Η βασική επιφανειακή ιδιότητα που μελετάται είναι η επιφανειακή τάση του πολυμερούς. Η επιφανειακή τάση είναι βασική θερμοδυναμική ιδιότητα, η οποία διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο σε ποικίλες βιομηχανικές διεργασίες. Ιδιαίτερα, η επιφανειακή τάση συστήματος Υγρού – Ατμού επηρεάζει και ελέγχει πολλές διεργασίες της Χημικής Μηχανικής, όπως τη μεταφορά θερμότητας μέσω επιφανειών εναλλαγής θερμότητας με φυσαλίδες ή σταγόνες ρευστού.

Το πολυμερές που επιλέγεται ως αντικείμενο μελέτης είναι το Πολυαιθυλένιο. Επιλέχθηκε το συγκεκριμένο πολυμερές λόγω της μεγάλης τεχνολογικής και βιομηχανικής αξίας του. Το πολυαιθυλένιο είναι το αποτέλεσμα του πολυμερισμού του αιθυλενίου και έχει από μόνο του ιδιαίτερα καλές μηχανικές ιδιότητες, οι οποίες μεταβάλλονται αναλόγως με τη μέθοδο κατεργασίας στην οποία έχει υποβληθεί το υλικό κατά ή μετά τον πολυμερισμό. Χρησιμοποιείται εκτεταμένα στη βιομηχανία κατασκευής μέσω μεταφοράς, καθώς λόγω του χαμηλού του βάρους βοηθάει στην εξοικονόμηση καυσίμου.

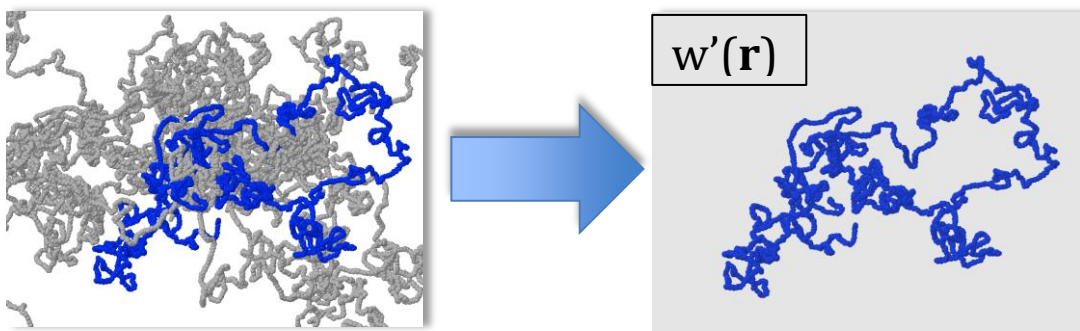
Για την κατάστρωση, λοιπόν, του προβλήματος της παρούσας εργασίας επιλέγεται όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, μια αδροποιημένη περιγραφή των αλυσίδων, βασισμένη στο μοντέλο Gauss. Μοριακές παράμετροι που λαμβάνονται υπ' όψη είναι το μήκος των αλυσίδων (μοριακό βάρος) και η γυροσκοπική τους ακτίνα (radius of gyration), καθώς επίσης η πυκνότητα και η ισόθερμη συμπίεσιμότητα του τήγματος. Η θεωρητική ανάπτυξη βασίζεται στη θεωρία αυτό-συνεπούς πεδίου (self-consistent field theory, SCF), καθώς αυτή παρέχει τη δυνατότητα υπολογισμού θερμοδυναμικών ιδιοτήτων, για παράδειγμα της επιφανειακής τάσης, όσο και δομικών χαρακτηριστικών των αλυσίδων, όπως οι διαστάσεις και διαμορφώσεις αλυσίδων συναρτήσει της θέσης τους στη διεπιφάνεια [18]. Ένα από τα βασικότερα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η παραπάνω θεωρία είναι ότι η πρόσβαση που εξασφαλίζει σε μεγάλους χρόνους με μικρό υπολογιστικό κόστος, σε αντίθεση προς τις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής. Η

θεωρητική κατάστρωση, υπό μορφή ενός συστήματος αλγεβρικών, μερικών διαφορικών και ολοκληρωτικών εξισώσεων, επιλύθηκε με συνδυασμό των αριθμητικών μεθόδων Crank-Nicolson και του αλγορίθμου Thomas. Τέλος, για την περιγραφή της τοπικής πυκνότητας της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος χρησιμοποιούνται τρεις διαφορετικοί τρόποι. Αρχικά, όπως έχει αναφερθεί ήδη, εφαρμόζεται η αρκετά απλή προσέγγιση Helfand η οποία δεν παρέχει ικανοποιητικά αποτελέσματα. Στη συνέχεια, χρησιμοποιείται η πυκνότητα ενέργειας Helmholtz, όπως αυτή εξάγεται από την καταστατική εξίσωση Sanchez-Lacombe, η οποία αναμένεται να αποδώσει πολύ καλύτερη προσέγγιση αποτελεσμάτων για την επιφανειακή τάση. Τέλος, χρησιμοποιείται η θεωρία Κλίσεων (Gradient Theory) ως διόρθωση του προηγούμενου μοντέλου με βάση τη θεωρία των Sanchez-Lacombe, με στόχο την επίτευξη αποτελεσμάτων που έρχονται σε μεγάλη συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα.

## II. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

### 1. Εισαγωγή στη Θεωρία Αυτό-συνεπούς πεδίου (Self-Consistent Field Theory) - Αλυσίδες Gauss στο συνεχή χώρο

Στα μέσα της δεκαετίας του 1960 ο Edwards εντόπισε μια αξιοσημείωτη αναλογία μεταξύ του προβλήματος των αλληλεπιδρώντων πολυμερών και του κλασσικού προβλήματος των αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων. Δηλαδή, μέθοδοι οποίες είχαν χρησιμοποιηθεί για την εύρεση της κυματοσυνάρτησης ενός ηλεκτρονίου υπό την παρουσία πολλών άλλων ηλεκτρονίων που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, μπορούσαν να υιοθετηθούν και στην περίπτωση προβλημάτων υπολογισμού της διαμόρφωσης μιας πολυμερικής αλυσίδας, η οποία περιβάλλεται από πολλές άλλες πολυμερικές αλυσίδες, με τις οποίες και αλληλεπιδρά. Τέτοιες μέθοδοι που αποδείχθηκαν επιτυχημένες στην περίπτωση μελέτης διεπιφανειών, αρχικά αναπτύχθηκαν από τους Helfand και Tagami [7], στη συνέχεια από τους Edwards και Dolan και τέλος από πολλούς ακόμα επιστήμονες [23]. Αυτές οι θεωρίες αποτέλεσαν τη βάση ανάπτυξης της Θεωρίας του Αυτο-συνεπούς πεδίου (Self-Consistent Field Theory, SCF), η οποία εν συντομία περιγράφεται ως εξής: ένα σύστημα αλυσίδων που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους ανάγεται σε μια ισοδύναμη κατάστρωση ανεξάρτητων μεταξύ τους αλυσίδων που αλληλεπιδρούν με ένα εξωτερικό πεδίο. Το πεδίο αυτό αναπαριστά τις υπόλοιπες αλυσίδες που βρίσκονται στο περιβάλλον μιας αλυσίδας και επηρεάζει τον τρόπο με τον οποίο θα εξελιχθεί η διαμόρφωση της αλυσίδας στο χώρο. Από την άλλη μεριά, το πεδίο καθορίζεται από την κατανομή πυκνότητας, άρα και από τις διαμορφώσεις των αλυσίδων. Πρέπει, λοιπόν, να προσδιορισθεί «αυτο-συνεπώς», μέχρις ότου οι διαμορφώσεις που παράγει να αναπαράγουν, με τη σειρά τους, το ίδιο το πεδίο. Η βασική ιδέα είναι απλή και ξεκάθαρη. Αυτός είναι ο λόγος που βρίσκει μεγάλη απήχηση σε μεγάλο πεδίο εφαρμογών και ασκεί ισχυρή έλξη στους επιστήμονες των πολυμερών από τη στιγμή που διατυπώθηκε.



Σχήμα 3 Γραφική αναπαράσταση της Θεωρίας του αυτο-συνεπούς Πεδίου κατά την οποία οι πολυμερικές αλυσίδες περιγράφονται ως τυχαίοι περίπατοι μέσα σε ένα εξαρτώμενο από τη θέση πεδίο χημικού δυναμικού, το οποίο με τη σειρά του εξαρτάται κατά συνεπή τρόπο από τις θέσεις των στατιστικών τμημάτων των αλυσίδων.

Για την εξαγωγή των βασικών εξισώσεων της θεωρίας του Αυτο-συνεπούς πεδίου, είναι αναγκαίο να προσδιορισθεί και να αναλυθεί το μοντέλο, το οποίο επιλέγεται για την περιγραφή μιας πολυμερικής αλυσίδας. Πράγματι, έχουν αναπτυχθεί αρκετά σημαντικά τέτοια μοντέλα, αλλά στη συγκεκριμένη περίπτωση έχει επιλεγθεί το μοντέλο των αλυσίδων Gauss (Gaussian chain model), καθώς είναι το απλούστερο μοντέλο για την περιγραφή της στατιστικής των διαμορφώσεων αδιατάρακτων πολυμερικών αλυσίδων σε διάλυμα ή τήγμα. Είναι επίσης λιγότερο ρεαλιστικό από το μοντέλο της ελεύθερα διασυνδεδεμένης αλυσίδας (freely jointed chain model) ή το σκωληκοειδές μοντέλο (wormlike chain model), αλλά ευκολότερο στο μαθηματικό του χειρισμό. Με σκοπό να περιγραφούν οι διαμορφώσεις που μπορεί να πάρει μια γραμμική, εύκαμπτη πολυμερική αλυσίδα στο συνεχές χώρο, την προτυποποιούμε ως μια σειρά στατιστικών τμημάτων στις θέσεις  $\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N$ , που συνδέονται με τα διανύσματα (ισοδύναμων) δεσμών  $\mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2, \dots, \mathbf{l}_N$ . Ο αριθμητικός συμβολισμός είναι τέτοιος ώστε ο δεσμός  $\mathbf{l}_i$  συνδέει τα τμήματα  $i-1$  και  $i$ , συνεπώς  $\mathbf{l}_i = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1}$ . Η πυκνότητα πιθανότητας των διαμορφώσεων της αλυσίδας στο μοντέλο αυτό εμπνέεται από την ασυμπτωτική μορφή του  $\Phi(\mathbf{r}; N)$  για μακριές αδιατάρακτες αλυσίδες. Η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας για όλα τα διανύσματα δεσμών της αλυσίδας είναι

$$\Psi(\mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2, \dots, \mathbf{l}_N) = \psi(\mathbf{l}_1) \psi(\mathbf{l}_2) \dots \psi(\mathbf{l}_N) \quad (\text{II.1.1})$$

με  $l_i = |\mathbf{l}_i|$ , όπου κάθε διάνυσμα δεσμού ακολουθεί κατανομή Gauss:

$$\psi(\mathbf{l}_n) = \left( \frac{3}{2\pi a^2} \right)^{3/2} \exp\left( -\frac{3l_n^2}{2a^2} \right), \quad 1 \leq n \leq N \quad (\text{II.1.2})$$

Οι δεσμοί έχουν τώρα διάφορα μήκη, με  $\langle \mathbf{l}_n \rangle = 0$  και  $\langle \mathbf{l}_n^2 \rangle = \langle l_n^2 \rangle = a^2$ . Η αλυσίδα παρουσιάζεται σαν μια διαδοχή από «χάντρες» οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με ελατήρια, με σταθερά ελατηρίου  $3k_B T / a^2$ , με  $a^2$  να είναι το μέσο τετράγωνο του μήκους κάθε στατιστικού τμήματος που συνδέει δύο «χάντρες». Είναι, λοιπόν,

$$\Psi(\mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2, \dots, \mathbf{l}_N) = \left( \frac{3}{2\pi a^2} \right)^{3N/2} \exp\left( -\sum_{n=1}^N \frac{3(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})^2}{2a^2} \right) \quad (\text{II.1.3})$$

Αυτό είναι ένα ικανοποιητικό μοντέλο για διαμορφώσεις πραγματικών αλυσίδων όταν ισχύουν οι ακόλουθες δύο προϋποθέσεις.

α) τα τμήματα της αλυσίδας που αντιστοιχίζονται με ελατήρια είναι αρκετά μακριά κατά μήκος του περιγράμματος (παρεμβάλλονται, δηλαδή αρκετοί χημικοί δεσμοί μεταξύ τους – ένας ισοδύναμος δεσμός του μοντέλου αντιστοιχεί σε πολλούς χημικούς δεσμούς) ώστε κάθε συνιστώσα του απ' άκρου εις άκρο διανύσματος να ακολουθεί κατανομή Gauss και

β) τα τμήματα που αντιστοιχίζονται με ελατήρια δεν έχουν εκταθεί αρκετά στο χώρο, καθώς η πεπερασμένη εκτασιμότητα των πραγματικών αλυσίδων δεν μπορεί να εκφραστεί με το μοντέλο αυτό.



Η κατανομή του διανύσματος  $\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m$ , που συνδέει οποιαδήποτε δύο στατιστικά στοιχεία του πολυμερούς  $m$  και  $n$  κατά μήκος της αλυσίδας προκύπτει να είναι κατανομή Gauss:

$$\Phi(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m; n-m) = \left( \frac{3}{2\pi|n-m|a^2} \right)^{3/2} \exp\left( -\frac{3(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)^2}{2|n-m|a^2} \right) \quad (\text{II.1.4})$$

όπου  $\langle (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)^2 \rangle = |n-m|a^2$ . Ως ειδική περίπτωση μπορεί κανείς να ανακτήσει την κατανομή κατά Gauss για το από άκρο σε άκρο διάνυσμα της αλυσίδας  $\mathbf{r} = \mathbf{R}_N - \mathbf{R}_0$ , με  $\langle \mathbf{r}^2 \rangle = \langle r^2 \rangle = Na^2$ . Η πυκνότητα πιθανότητας  $\Psi(\mathbf{I}_1, \mathbf{I}_2, \dots, \mathbf{I}_N)$  για τα διανύσματα δεσμών μπορεί να γραφεί και ως πυκνότητα πιθανότητας για τις θέσεις των στατιστικών τμημάτων 1, 2, ...,  $N$  δεδομένης της θέσης  $\mathbf{R}_0$  της αρχής της αλυσίδας. Αυτό διότι η Ιακωβιανή του μετασχηματισμού από  $\mathbf{I}_1, \mathbf{I}_2, \dots, \mathbf{I}_N$  σε  $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N$  είναι μονάδα. Μπορεί, λοιπόν, κανείς να γράψει την εξίσωση (2.9) ως

$$\Psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N; \mathbf{R}_0) = \left( \frac{3}{2\pi a^2} \right)^{3N/2} \exp\left( -\frac{3}{2a^2} \sum_{n=1}^N (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})^2 \right) \quad (\text{II.1.5})$$

Η τελευταία έκφραση οδηγεί σε μια ελεύθερη ενέργεια Helmholtz ως συνάρτηση της απεικόνισης της αλυσίδας με αρχή στο  $\mathbf{R}_0$ , της μορφής:

$$A(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N; \mathbf{R}_0) = \frac{3k_B T}{2a^2} \sum_{n=1}^N (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})^2 + \text{const.} \quad (\text{II.1.6})$$

Υπό ορισμένες συνθήκες περιβάλλοντος και θερμοκρασίας, μία αλυσίδα μπορεί να συμπεριφέρεται ως να μην αισθάνεται τις μη τοπικές αλληλεπιδράσεις με το περιβάλλον της. Υπό από αυτές τις συνθήκες, η αλυσίδα χαρακτηρίζεται ως αδιατάρακτη. Η ανάλυση των διαμορφώσεων αδιατάρακτων αλυσίδων είναι ιδιαίτερα απλή, καθώς απαιτεί να ληφθούν υπόψη μόνο οι τοπικές αλληλεπιδράσεις. Το 1949 ο P.J. Flory πρότεινε ότι οι διαμορφώσεις των αλυσίδων στο άμορφο συνεχές (amorphous bulk, δηλ. σε υαλώδη κατάσταση ή σε κατάσταση τήγματος) θα πρέπει να είναι αδιατάρακτες, ως αποτέλεσμα ισορροπίας μεταξύ των ενδο- και διαμοριακών αλληλεπιδράσεων αποκλειόμενου όγκου μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων [2],[24].

Το μοντέλο Gauss μπορεί να οδηγηθεί σε μια συνεχή περιγραφή, όπου η αλυσίδα θεωρείται ως μια συνεχής καμπύλη (“Gaussian thread”) στον τρισδιάστατο χώρο,  $\mathbf{R}(n)$ , με παράμετρο  $n$ , όπου  $0 \leq n \leq N$ . Η καμπύλη  $\mathbf{R}(n)$  ονομάζεται και «δρόμος» ή «μονοπάτι» (path) της αλυσίδας. Θεωρούμε μια τέτοια συνεχή αλυσίδα Gauss παρουσία εξωτερικού πεδίου  $w(\mathbf{R})$ . Οι διαμορφώσεις της αλυσίδας θα υπαγορεύονται από την εξίσωση ελεύθερης ενέργειας [25]

$$U[\mathbf{R}(n)] = \frac{3k_B T}{2a^2} \int_0^N dn \left( \frac{\partial \mathbf{R}}{\partial n} \right)^2 + \int_0^N dn w(\mathbf{R}(n)) = U_0[\mathbf{R}(n)] + \int_0^N dn w(\mathbf{R}(n)) \quad (\text{II.1.6})$$

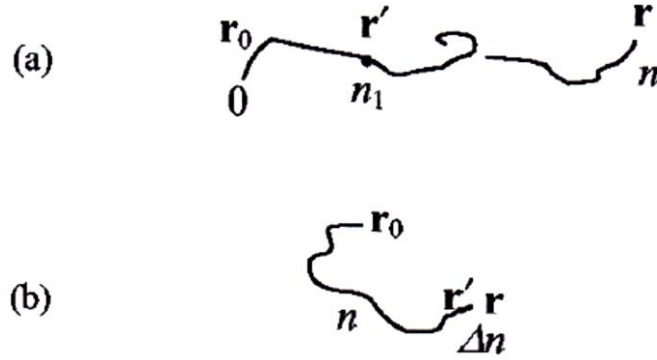
Ο πρώτος όρος  $U_0[\mathbf{R}(n)]$  στην εξίσωση (II.1.6) προέρχεται από τη συνδετικότητα κατά μήκος της αλυσίδας και είναι μια προφανής γενίκευση, για τη συνεχή περιγραφή, της έκφρασης (II.1.5) για την ενέργεια Helmholtz μιας αλυσίδας Gauss. Ο δεύτερος όρος περιγράφει την αλληλεπίδραση των σημείων κατά μήκος του περιγράμματος της αλυσίδας με το εξωτερικό πεδίο. Η συμβολή  $w(\mathbf{R})$  αναφέρεται προφανώς στη μονάδα μήκους περιγράμματος, όπως αυτό μετρείται από την παράμετρο  $n$  και, δεδομένου ότι το  $n$  κυμαίνεται από 0 έως  $N$ , με  $N$  το συνολικό αριθμό των «τμημάτων» της συνεχούς αλυσίδας, λέμε ότι το  $w(\mathbf{R})$  αναφέρεται σε ένα τμήμα της αλυσίδας.

Υπενθυμίζουμε ότι οι ποσότητες  $U$  και  $w$  που εμφανίζονται στην εξίσωση (II.1.5) είναι στην πραγματικότητα ελεύθερες ενέργειες, Έχουν, δηλαδή, και ενεργειακή και εντροπική συνεισφορά. Η εντροπική συνεισφορά προέρχεται από την αδροποίηση μιας πραγματικής αλυσίδας προς το μοντέλο Gaussian thread. Οι ποσότητες  $U[\mathbf{R}(n)]$  και  $U_0[\mathbf{R}(n)]$  είναι συναρτησοειδή (functionals), εξαρτώμενα από το μονοπάτι  $\mathbf{R}(n)$ . Σύμφωνα με το κανονικό στατιστικό σύνολο της στατιστικής θερμοδυναμικής, η πιθανότητα με την οποία εμφανίζεται ένα συγκεκριμένο μονοπάτι  $\mathbf{R}(n)$  υπό δεδομένη θερμοκρασία  $T$  θα πρέπει να είναι ανάλογη του παράγοντα Boltzmann  $\exp(-\beta U[\mathbf{R}(n)])$ , με  $\beta = 1/(k_B T)$  και  $k_B$  τη σταθερά του Boltzmann.

Ορίζουμε τη συνάρτηση Green για τη συνεχή αλυσίδα Gauss στο πεδίο ως

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; n) = \frac{\int_{\mathbf{R}(0)=\mathbf{r}_0}^{\mathbf{R}(n)=\mathbf{r}} \mathcal{D}[\mathbf{R}(n_1)] \exp\left[-\beta U_0[\mathbf{R}(n_1)] - \beta \int_0^n dn_1 w(\mathbf{R}(n_1))\right]}{\int_{\mathbf{R}(0)=\mathbf{r}_0}^{\mathbf{R}(n)=\mathbf{r}} d^3 r \int \mathcal{D}[\mathbf{R}(n_1)] \exp[-\beta U_0[\mathbf{R}(n_1)]]} \quad (\text{II.1.7})$$

Από φυσικής άποψης, η συνάρτηση  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; n)$ , αποτελεί μία μη ανηγμένη συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας, η οποία εκφράζει την πιθανότητα μία αλυσίδα η οποία ξεκίνησε από το σημείο  $\mathbf{r}_0$  να βρεθεί στο σημείο  $\mathbf{r}$  μετά από  $n$  το πλήθος βήματα. Στον αριθμητή της εξίσωσης (II.1.2) έχουμε μια συνάρτηση μερισμού για την αλυσίδα, υποκείμενη στο πεδίο  $w$ , υπό την προϋπόθεση ότι αρχίζει στο  $\mathbf{r}_0$  και το  $n$ -τμήμα της καταλήγει στο  $\mathbf{r}$ . Στον παρονομαστή της εξίσωσης (II.1.2) έχουμε μια συνάρτηση μερισμού για μια ελεύθερη αλυσίδα (μή υποκείμενη στο πεδίο) που αρχίζει στο  $\mathbf{r}_0$  και το  $n$ -τμήμα της μπορεί να καταλήγει οπουδήποτε (ολοκλήρωση πάνω στο  $r$ ). Από μαθηματική άποψη, τα ολοκληρώματα που εμφανίζονται στη (II.1.1) είναι συναρτησιακά ολοκληρώματα (functional integrals) πάνω σε όλους τους δρόμους που μπορούν να υιοθετηθούν από μια αλυσίδα μήκους  $n$  τμημάτων υποκείμενη στο πεδίο (αριθμητής) ή ελεύθερη πεδίου (παρονομαστής), καθώς πηγαίνει από το  $\mathbf{r}_0$  στο  $\mathbf{r}$ . Είναι φανερό ότι η συνάρτηση Green  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; n)$  έχει διαστάσεις αντίστροφου όγκου, λόγω της επιπλέον χωρικής ολοκλήρωσης στον παρονομαστή.



Σχήμα 4 (a) Σχηματική επεξήγηση της εξίσωσης (II.1.8) (b) Σχήμα για την εξαγωγή της εξίσωσης διάχυσης για τη συνάρτηση Green μιας αλυσίδας Gauss μέσα σε ένα πεδίο.

Όπως αναφέρθηκε, ο παρονομαστής που εμφανίζεται στον ορισμό του  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; n)$  αποτελεί τη συνάρτηση μερισμού μίας μη περιορισμένης και εκτός δράσης του πεδίου αλυσίδας Gauss μήκους  $n$  τμημάτων. Η συνάρτηση μερισμού αυτή είναι ανεξάρτητη του σημείου αφετηρίας της αλυσίδας  $\mathbf{r}_0$  και εξαρτάται μόνο από το  $n$  και το  $a$ . Είναι, λοιπόν, ο παρονομαστής ανεξάρτητος του  $\mathbf{r}_0$ .

Εξ ορισμού, αν κάποιος θεωρήσει ένα ενδιάμεσο σημείο  $\mathbf{r}'$  πάνω σε μια αλυσίδα Gauss η οποία βρίσκεται μέσα σε πεδίο, σε πλήθος βημάτων  $n_1$ , η συνάρτηση Green ικανοποιεί την εξίσωση [15],[24]

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; n) = \int d^3 r' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; n - n_1) G(\mathbf{r}', \mathbf{r}_0; n_1) \quad (\text{II.1.8})$$

Επεκτείνουμε τον ορισμό του  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; n)$  και για αρνητικά  $n$ , απαιτώντας  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; n) = 0$  για  $n < 0$ . Με αυτούς τους ορισμούς η συνάρτηση Green μπορεί ναδειχτεί [15], [24] ότι ικανοποιεί την εξίσωση «διάχυσης»:

$$\left[ \frac{\partial}{\partial n} - \frac{a^2}{6} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + \beta w(\mathbf{r}) \right] G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; n) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \delta(n) \quad (\text{II.1.9})$$

ή σε όρους της ανηγμένης συντεταγμένης κατά μήκος του περιγράμματος,  $s = n/N$ , όπου  $s \leq 1$ ,

$$\left[ \frac{\partial}{\partial s} - R_g^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2 + \beta N w(\mathbf{r}) \right] G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; s) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \delta(s) \quad (\text{II.1.10})$$

όπου  $R_g^2 = Na^2/6$  είναι η μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα της αλυσίδας Gauss υπό αδιατάρακτες συνθήκες.

Ορίζουμε την περιορισμένη συνάρτηση μερισμού (restricted partition function) για το μοντέλο αλυσίδας Gauss παρουσία ενός πεδίου  $w(\mathbf{r})$  ως

$$\begin{aligned}
q(\mathbf{r}, n) &= \int d^3 r_0 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; n) \\
&= \frac{\int_{\mathbf{R}(0)=\mathbf{r}_0}^{\mathbf{R}(n)=\mathbf{r}} d^3 r_0 \int D[\mathbf{R}(n_1)] \exp \left[ -\beta U_0[\mathbf{R}(n_1)] - \beta \int_0^n dn_1 w(\mathbf{R}(n_1)) \right]}{\int_{\mathbf{R}(0)=\mathbf{r}_0}^{\mathbf{R}(n)=\mathbf{r}} d^3 r \int D[\mathbf{R}(n_1)] \exp \left[ -\beta U_0[\mathbf{R}(n_1)] \right]} \quad (\text{II.1.11})
\end{aligned}$$

Ο παρανομαστής της εξίσωσης (II.1.11) αναφέρεται σε μια αλυσίδα ελεύθερη πεδίου και, όπως προαναφέρθηκε, είναι ανεξάρτητος των  $\mathbf{r}$  και  $\mathbf{r}_0$ . Εξ ορισμού, το  $q(\mathbf{r}, n)$  είναι ανάλογο της πιθανότητας μία αλυσίδα, η οποία μπορεί να έχει ξεκινήσει από οποιοδήποτε σημείο το χώρου, να βρεθεί στη θέση  $\mathbf{r}$  μετά από  $n$  στατιστικά τμήματα. Εκ κατασκευής το  $q(\mathbf{r}, n)$  είναι αδιάστατη ποσότητα και υπακούει στην αρχική συνθήκη

$$q(r, 0) = 1 \quad (\text{II.1.12})$$

καθώς, για  $n = 0$ , η επίδραση του πεδίου εξαφανίζεται και ο αριθμητής και ο παρανομαστής της εξίσωσης (II.1.11) γίνονται ίσοι.

Για  $n > 0$ , η σχέση (II.1.9) παίρνει τη μορφή:

$$\left( \frac{\partial}{\partial n} - \frac{a^2}{6} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + \beta w(\mathbf{r}) \right) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; n) = 0 \quad (\text{II.1.13})$$

Ολοκλήρωση ως προς το  $\mathbf{r}_0$  της εξίσωσης διάχυσης, σχέσης (II.1.13), που ακολουθείται από τη συνάρτηση Green, οδηγεί σε μια αντίστοιχη εξίσωση για την περιορισμένη συνάρτηση μερισμού:

$$\left[ \frac{\partial}{\partial n} - \frac{a^2}{6} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + \beta w(\mathbf{r}) \right] q(\mathbf{r}, n) = 0 \quad (\text{II.1.14})$$

ή, σε όρους της μεταβλητής  $s = n/N$ ,  $0 < s \leq 1$ ,

$$\left[ \frac{\partial}{\partial s} - R_g^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2 + \beta N w(\mathbf{r}) \right] q(\mathbf{r}, s) = 0 \quad (\text{II.1.15})$$

Αυτή είναι, λοιπόν, η βασική εξίσωση του αυτο-συνεπούς πεδίου. Μάλιστα, είναι εμφανές ότι η παραπάνω εξίσωση είναι ανάλογης μορφής της εξίσωσης του Schrödinger:

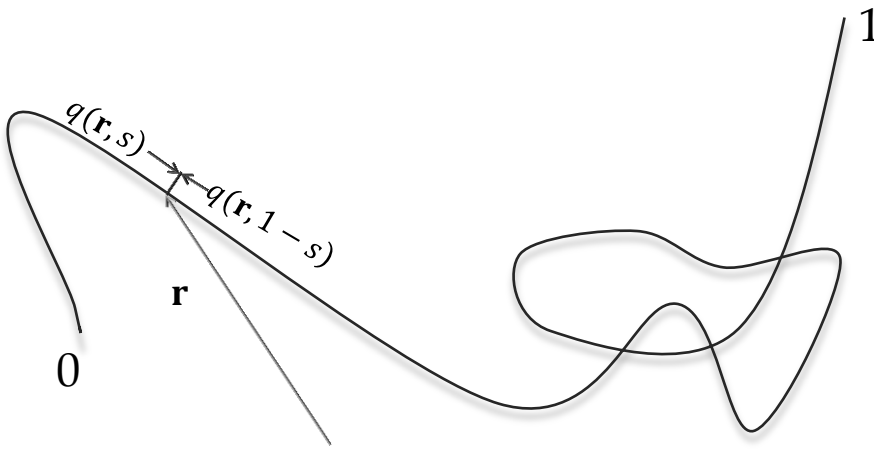
$((-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r))\Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t))$ . Αυτό αποτελεί τη βάση της αναλογίας μεταξύ στις διαμορφώσεις των πολυμερικών αλυσίδων που αλληλεπιδρούν και τις ιδιότητες των αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων [23].

Με βάση τώρα την εξ. II.1.15, θεωρώντας ένα τμήμα της αλυσίδας μήκους  $N$  που βρίσκεται στη θέση  $\mathbf{r}$  ως κοινό πέρας δύο υποαλυσίδων που μπορεί να έχουν ξεκινήσει από οπουδήποτε, μπορεί κανείς να εξαγάγει [15], [24] μια σχέση «ισοζυγίου τμημάτων»,

$$\frac{1}{N} \int_0^N q(\mathbf{r}, n) q(\mathbf{r}, N-n) dn = \frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho_0} \quad (\text{II.1.16})$$

όπου  $\rho(\mathbf{r})$  είναι η τοπική πυκνότητα τμημάτων της αλυσίδας στο σημείο  $\mathbf{r}$  και  $\rho_0$  η αντίστοιχη πυκνότητα για μια αλυσίδα ελεύθερη πεδίου. Σε όρους  $s = n/N$ , η σχέση αυτή γίνεται

$$\int_0^1 q(\mathbf{r}, s) q(\mathbf{r}, 1-s) ds = \frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho_0} \quad (\text{II.1.17})$$



Σχήμα 5 Το στατιστικό βάρος  $q(\mathbf{r}, s)$  ενός τμήματος αλυσίδας μήκους περιγράμματος  $s$ , συνδέεται στο σημείο  $\mathbf{r}$  με το στατιστικό βάρος  $q(\mathbf{r}, 1-s)$  του “συμπληρωματικού” τμήματος αλυσίδας, που έχει μήκος περιγράμματος  $1-s$ .

Οι εξισώσεις (II.1.15) και (II.1.17) διαμορφώνουν ένα κλειστό σύστημα εξισώσεων προς επίλυση εφόσον το πεδίο  $w(\mathbf{r})$  εκφραστεί συναρτήσει της πυκνότητας  $\rho(\mathbf{r})$ . Σκοπό, λοιπόν, της θεωρίας του Αυτό-Συνεπούς Πεδίου αποτελεί ο προσδιορισμός των συναρτήσεων  $q(\mathbf{r}, s)$ , ώστε αυτός να οδηγήσει αυτοσυνεπώς στη ζητούμενη έκφραση των  $\rho(\mathbf{r})$ . Για να επιτευχθεί αυτό απαιτείται η εύρεση της κατάλληλης έκφρασης του δυναμικού πεδίου, καθώς επίσης και η χρήση αριθμητικών μεθόδων, όπως η Newton- Rapshon και οι διαδοχικές αντικαταστάσεις, για τη σύγκλιση του παραπάνω συστήματος εξισώσεων.

Συνοψίζοντας, οι εξ. II.1.15 και II.1.17 σε συνδυασμό με τη ζητούμενη έκφραση του πεδίου είναι αυτές που δομούν τη βάση της Θεωρίας του Αυτό-συνεπούς Πεδίου. Παρακάτω, λοιπόν, παρουσιάζεται συγκεντρωμένα το κλειστό σύστημα των τριών προς επίλυση διαφορικών εξισώσεων, με σκοπό την επιτυχή αντιμετώπιση του προβλήματος της παρούσας εργασίας:

$$\frac{\partial q(\mathbf{r}, s)}{\partial s} = R_g^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2 q(\mathbf{r}, s) - \beta N w(\mathbf{r}) q(\mathbf{r}, s) \quad (\text{II.1.18})$$

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho_0} = \int_0^1 q(\mathbf{r}, s) q(\mathbf{r}, 1-s) ds \quad (\text{II.1.19})$$

$$w(\mathbf{r}) = \left. \frac{\partial f(\rho)}{\partial \rho} \right|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} + U_s(\mathbf{r}) \quad (\text{II.1.20}),$$

όπου  $\varphi(\mathbf{r})$  είναι η ανηγμένη πυκνότητα τμημάτων αλυσίδων στο χώρο,  $f(\rho)$  ορίζεται η πυκνότητα ελεύθερης ενέργειας Helmholtz του συστήματος, η οποία και πρέπει να προσδιορισθεί με χρήση του κατάλληλου μοντέλου προσέγγισης, και  $U_s(\mathbf{r})$  αποτελεί το δυναμικό που ασκείται μεταξύ δύο πολυμερών όταν αυτά είναι σε επαφή ή από το στερεή υπόστρωμα σε ένα πολυμερές όταν αυτά βρίσκονται σε επαφή. Σε κάθε άλλη περίπτωση, όπως στο πρόβλημα της παρούσας εργασίας, ισούται με το μηδέν και δεν επηρεάζει τη διαδικασία επίλυσης. Η εξίσωση II.1.20 εκφράζει τη σχέση μεταξύ του αυτό-συνεπούς πεδίου και της πυκνότητας ελεύθερης ενέργειας Helmholtz του συστήματος και κατ'επέκταση και της ίδιας της πυκνότητας τμημάτων αλυσίδων. Η σχέση αυτή προκύπτει από την εφαρμογή της προσέγγισης Σαγματικού Σημείου (Saddle Point Approximation), η οποία αναλύεται σε επόμενο κεφάλαιο. Η συγκεκριμένη προσέγγιση προσδιορίζει το πεδίο και επομένως και την πυκνότητα τμημάτων αλυσίδας για τα οποία η ελεύθερη ενέργεια, δηλαδή η φαινόμενη Χαμιλτονιανή, του υπό μελέτη συστήματος λαμβάνει την ελάχιστη τιμή της στο χώρο.

## 2. Κατάστρωση της θεωρίας Αυτο-συνεπούς πεδίου στο μεγάλο κανονικό στατιστικό σύνολο

Θεωρούμε ένα πολυμερικό τήγμα με την επιφάνειά του εκτεθειμένη στο κενό. Κάθε αλυσίδα αναπαρίσταται ως μία ακολουθία  $N$  στατιστικών τμημάτων, οι αποστάσεις μεταξύ των οποίων ακολουθούν κατανομή Gauss. Εξετάζεται μια περιοχή συνολικού όγκου  $V$  που καταλαμβάνεται από τήγμα πολυμερούς θερμοκρασίας  $T$ . Το πολυμερές στο συγκεκριμένο όγκο ελέγχου βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία με τον κύριο όγκο του πολυμερικού τήγματος, με τον οποίο λαμβάνει χώρα ελεύθερη ανταλλαγή πολυμερικών αλυσίδων. Το χημικό δυναμικό μιας αλυσίδας είναι  $\mu N$ . Αξίζει να σημειωθεί ότι εξ'ορισμού το  $\mu$  αντιστοιχεί στο χημικό δυναμικό ανά τμήμα αλυσίδας.

Η αλληλεπίδραση ανάμεσα στα στατιστικά τμήματα μπορεί να περιγραφεί από μία αδρή (μεσοσκοπική) συνάρτηση ελεύθερης ενέργειας που ενσωματώνει τις αλληλεπιδράσεις πολυμερούς – πολυμερούς. Επιπρόσθετα προς τον παράγοντα Boltzmann αυτής της ελεύθερης ενέργειας, οι διαμορφώσεις των πολυμερικών μορίων κατανομονται βάσει ενός εγγενούς (intrinsic) στατιστικού βάρους  $\mathcal{P}[\mathbf{r}_\alpha(\bullet)]$ , το οποίο ενσωματώνει τη συνεισφορά της εσωτερικής ενέργειας της αλυσίδας και το μέρος της εντροπίας διαμόρφωσης το οποίο πηγάζει από κλίμακες μήκους μικρότερες από το μεσοσκοπικό μήκος (coarse-graining length). Στην ανάπτυξη της μεθόδου οι πολυμερικές αλυσίδες θεωρούνται αλυσίδες τύπου Gauss, οι οποίες αποτελούν

συνεχείς χωρικές καμπύλες. Μικρότερες ή περισσότερο άκαμπτες αλυσίδες μπορούν να αναπαρασταθούν με διαφορετικά μοντέλα διαμορφώσεων πολυμερικών αλυσίδων (wormlike, rod-like, κ.α.). Στην περίπτωση των αλυσίδων τύπου Gauss, το στατιστικό βάρος η αλυσίδα  $a$  να ακολουθήσει το μονοπάτι  $\mathbf{r}_\alpha(\bullet)$  είναι  $\exp(-\beta U_0[\mathbf{r}_\alpha(n)])$  με  $U_0[\mathbf{R}(n)]$  οριζόμενο από την εξίσωση (II.1.6), λαμβάνοντας υπ' όψη ότι  $R_g^2 = Na^2 / 6$  και  $s = n/N$ :

$$\mathcal{P}[\mathbf{r}_\alpha(\bullet)] = \exp\left[-\frac{1}{4R_g^2} \int_0^1 \left(\frac{d\mathbf{r}_\alpha}{ds}\right)^2 ds\right] \quad (\text{II.2.1})$$

Πολύ σημαντική παράμετρος στην περιγραφή αυτή μιας αλυσίδας είναι η μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα στο συνεχές τήγμα,  $R_g^2$ , μέτρο του πόσο εκτείνεται μια αλυσίδα στο χώρο. Σε ένα συνεχές τήγμα οι αλυσίδες προσλαμβάνουν αδιατάρακτες (από μή τοπικές αλληλεπιδράσεις) διαμορφώσεις και το  $R_g^2$  είναι ανάλογο του μήκους της αλυσίδας  $N$ .

Σε όλες τις περιπτώσεις που έχουν εξετασθεί μέχρι τώρα, η στατιστική περιγραφή των αλυσίδων καθορίζεται από τοπικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών μονομερών κατά μήκος της αλυσίδας και πηγάζουν από την περιγραφή τυχαίων διαδρομών. Η εισαγωγή ενός τέτοιου μοντέλου μέσα στην προσέγγιση του αυτο-συνεπούς πεδίου καταλήγει στην επίλυση μίας εξίσωσης διάχυσης, με δυναμικό διάχυσης τις τιμές των εξωτερικών μέσων πεδίων. Το γεγονός αυτό κάνει ιδιαίτερα ελκυστική την προσέγγιση αυτή.

Στη συνέχεια θα χρησιμοποιηθεί ο συμβολισμός  $\mathcal{D}\mathbf{r}_\alpha(\bullet)\mathcal{P}[\mathbf{r}_\alpha(\bullet)]$  για το σταθμισμένο άθροισμα πάνω σε όλες τις διαμορφώσεις της αλυσίδας  $a$ , το οποίο, όπως επισημάναμε σε σχέση με την εξίσωση (II.1.11), είναι ένα συναρτησιακό ολοκλήρωμα (functional integral, path integral) στην περίπτωση της αναπαράστασής της ως συνεχούς καμπύλης.

Ακολουθώντας τη στατιστική μηχανική ανάπτυξη των Daoulas και συνεργατών [35], και βασιζόμενοι σε μία γενική έκφραση της Χαμιλτονιανής για τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ πολυμερών συνάρτησε της μοριακής πυκνότητας των πολυμερικών αλυσίδων, η συνάρτηση μερισμού του συστήματος στο μεγάλο κανονικό στατιστικό σύνολο (grand canonical ensemble) δίνεται ως:

$$\Xi = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \exp\left[\frac{\mu N n}{k_B T}\right] \tilde{N}^n \int \prod_{\alpha=1}^n \mathcal{D}\mathbf{r}_\alpha(\bullet)\mathcal{P}[\mathbf{r}_\alpha(\bullet)] \exp\left(-\beta \int f[\hat{\rho}(\mathbf{r})] d^3r\right) \quad (\text{II.2.2}),$$

όπου

$V$  είναι ο όγκος που καταλαμβάνει το πολυμερές.

$T$  είναι η απόλυτη Θερμοκρασία.

$$\beta = 1 / (k_B T)$$

$N$  είναι το μήκος της αλυσίδας (σε στατιστικά τμήματα)

$\mu N$  είναι το χημικό δυναμικό αλυσίδας

$n$  είναι ο αριθμός των αλυσίδων στο σύστημα (ο οποίος επιτρέπεται να παρουσιάζει διακυμάνσεις στο Μεγάλο Κανονικό Στατιστικό Σύνολο)

$\tilde{N}$  είναι ένας παράγοντας κανονικοποίησης ανά αλυσίδα

$\kappa_T$  είναι η ισόθερμη συμπιεστότητα του τήγματος στον κύριο όγκο του σε θερμοκρασία  $T$  και χημικό δυναμικό  $\mu N$ .

$\rho_0$  είναι η μέση πυκνότητα των στατιστικών τμημάτων στο ομοιογενές συνεχές (bulk) πολυμερές σε θερμοκρασία  $T$  και χημικό δυναμικό  $\mu N$ .

$f[\hat{\rho}(\mathbf{r})]$  είναι η πυκνότητα της ενέργειας Helmholtz (ενέργεια Helmholtz ανά μονάδα όγκου) των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων, η οποία προκύπτει από την καταστατική εξίσωση.

Ο τελεστής πυκνότητας των τμημάτων του πολυμερούς ορίζεται ως :

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = N \sum_{\alpha=1}^n \int_0^1 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha(s)) ds \quad (\text{II.2.3})$$

$\mathbf{r}_\alpha(s)$  είναι η συνεχής καμπύλη που αναπαριστά το περίγραμμα μιας αλυσίδας από την αρχή ( $s=0$ ) προς το τέλος ( $s=1$ ),  $0 \leq s \leq 1$ .

$\mathbf{r}$  είναι ένα διάνυσμα θέσης στον τρισδιάστατο χώρο

Ο παράγοντας  $N$  στην εξίσωση II.2.3 προκύπτει από την μετατροπή της ολοκλήρωσης από τον πραγματικό αριθμό των στατιστικών τμημάτων στην κλιμακούμενη μεταβλητή  $s$ .

$\mathcal{D}\mathbf{r}_\alpha(\bullet)$  συμβολίζει το συναρτησιακό ολοκλήρωμα πάνω σε όλα τα μονοπάτια  $\mathbf{r}_\alpha(s)$ ,  $0 \leq s \leq 1$ , μιας αλυσίδας  $\alpha$ .

$\mathcal{P}[\mathbf{r}_\alpha(\bullet)]$  είναι το στατιστικό βάρος για το μονοπάτι  $\mathbf{r}_\alpha(s)$ ,  $0 \leq s \leq 1$ , της αλυσίδας  $\alpha$  υπό την απουσία οποιουδήποτε πεδίου στο μοντέλο γκαουσιανού νήματος το οποίο εφαρμόζεται εδώ. Ισχύει η εξίσωση:

$$\mathcal{P}[\mathbf{r}_\alpha(\bullet)] = \exp \left[ -\frac{1}{4R_g^2} \int_0^1 \left( \frac{d\mathbf{r}}{ds} \right)^2 ds \right] \quad (\text{II.2.4})$$

Ακολουθώντας τις κατά F. Schmid, Θεωρίες Αυτο-συνεπούς πεδίου για τα πολύπλοκα ρευστά [26], προσπαθούμε να εκφράσουμε εκ νέου τον παράγοντα Boltzmann στο δεξί μέλος της εξίσωσης II.2.2 σε όρους πυκνότητας τμημάτων  $\rho(\mathbf{r})$  και ενέργειας πεδίου  $w(\mathbf{r})$  από την



χρήση της έκφρασης του αντιστρόφου του μετασχηματισμού Fourier για μια Dirac Δέλτα συνάρτηση :

$$\exp\left(-\beta \int f[\hat{\rho}(\mathbf{r})] d^3r\right) = \int \mathcal{D}\rho(\mathbf{r}) \delta[\rho(\mathbf{r}) - \hat{\rho}(\mathbf{r})] \exp\left(-\beta \int f[\rho(\mathbf{r})] d^3r\right) \quad (\text{II.2.5})$$

και

$$\delta[\rho(\mathbf{r}) - \hat{\rho}(\mathbf{r})] = C \int \mathcal{D}[\beta w(\mathbf{r})] \exp\left\{i \int d^3r \beta w(\mathbf{r}) [\rho(\mathbf{r}) - \hat{\rho}(\mathbf{r})]\right\} \quad (\text{II.2.6})$$

με το  $C$  να είναι μια σταθερά κανονικοποίησης [27]

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις II.2.5 και II.2.6,

$$\begin{aligned} \exp\left(-\beta \int f[\hat{\rho}(\mathbf{r})] d^3r\right) &= \\ &= C \int \mathcal{D}\rho(\mathbf{r}) \int \mathcal{D}[\beta w(\mathbf{r})] \exp\left\{i \int d^3r \beta w(\mathbf{r}) [\rho(\mathbf{r}) - \hat{\rho}(\mathbf{r})]\right\} \exp\left(-\beta \int f[\rho(\mathbf{r})] d^3r\right) \end{aligned} \quad (\text{II.2.7})$$

Χρησιμοποιώντας την εξ II.2.7 στην εξ II.2.2,

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \exp\left[\frac{\mu N n}{k_B T}\right] \tilde{N}^n \int \prod_{\alpha=1}^n \mathcal{D}\mathbf{r}_{\alpha}(\bullet) \mathcal{P}[\mathbf{r}_{\alpha}(\bullet)] \\ &\quad C \int \mathcal{D}\rho(\mathbf{r}) \int \mathcal{D}[\beta w(\mathbf{r})] \exp\left\{i \int d^3r \beta w(\mathbf{r}) [\rho(\mathbf{r}) - \hat{\rho}(\mathbf{r})]\right\} \exp\left(-\beta \int f[\rho(\mathbf{r})] d^3r\right) \end{aligned} \quad (\text{II.2.8})$$

ή

$$\begin{aligned} \Xi &= C \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \exp\left[\frac{\mu N n}{k_B T}\right] \tilde{N}^n \int \prod_{\alpha=1}^n \mathcal{D}\mathbf{r}_{\alpha}(\bullet) \mathcal{P}[\mathbf{r}_{\alpha}(\bullet)] \\ &\quad \int \mathcal{D}\rho(\mathbf{r}) \int \mathcal{D}[\beta w(\mathbf{r})] \exp\left(i \int d^3r \beta w(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r})\right) \exp\left(-\beta \int f[\rho(\mathbf{r})] d^3r\right) \exp\left(-i \int d^3r \beta w(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r})\right) \end{aligned} \quad (\text{II.2.9})$$

Ο τελευταίος παράγοντας μέσα στο συναρτησιακό ολοκλήρωμα της εξ. II.2.9 ενσωματώνει τον τελεστή πυκνότητας  $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ . Εισάγοντας τον ορισμό του  $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ , εξ II.2.3, παίρνουμε

$$\begin{aligned} \exp\left(-i \int d^3r \beta w(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r})\right) &= \exp\left[-i \int d^3r \beta w(\mathbf{r}) N \sum_{\alpha=1}^n \int_0^1 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}(s)) ds\right] = \exp\left[-\sum_{\alpha=1}^n i \int d^3r \beta N w(\mathbf{r}) \int_0^1 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}(s)) ds\right] \\ &= \prod_{\alpha=1}^n \exp\left[-i \int d^3r \beta N w(\mathbf{r}) \int_0^1 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}(s)) ds\right] \end{aligned} \quad (\text{II.2.10})$$

Συνδυάζοντας τις εξ. II.2.9 και II.2.10,

$$\Xi = C \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \exp\left[\frac{\mu N n}{k_B T}\right] \tilde{N}^n \int \mathcal{D}\rho(\mathbf{r}) \int \mathcal{D}[\beta w(\mathbf{r})] \exp\left(i \int d^3 r \beta w(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r})\right) \exp\left(-\beta \int f[\rho(\mathbf{r})] d^3 r\right) \\ \int \prod_{\alpha=1}^n \mathcal{D}\mathbf{r}_{\alpha}(\bullet) \mathcal{P}[\mathbf{r}_{\alpha}(\bullet)] \prod_{\alpha=1}^n \exp\left[-i \int_0^1 ds \int d^3 r \beta N w(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}(s))\right]$$

ή

$$\Xi = C \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \exp\left[\frac{\mu N n}{k_B T}\right] \tilde{N}^n \int \mathcal{D}\rho(\mathbf{r}) \int \mathcal{D}[\beta w(\mathbf{r})] \exp\left(\int d^3 r \beta \{i w(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) - f[\rho(\mathbf{r})]\}\right) \\ \prod_{\alpha=1}^n \left\{ \int \mathcal{D}\mathbf{r}_{\alpha}(\bullet) \mathcal{P}[\mathbf{r}_{\alpha}(\bullet)] \exp\left[-i \int_0^1 ds \beta N w(\mathbf{r}_{\alpha}(s))\right] \right\} \quad (\text{II.2.11})$$

Ακολουθώντας τη θεωρία του Edwards [15][24] εισάγουμε τον συμβολισμό  $Q[iw]$  για την κανονική συνάρτηση μερισμού μιας απλής αλυσίδας που υπόκειται στο πεδίο  $iw$  το οποίο δρα στα τμήματα της, ανηγμένη με την συνάρτηση μερισμού μιας ελεύθερης από πεδίο αλυσίδας. Τότε

$$\int \mathcal{D}\mathbf{r}_{\alpha}(\bullet) \mathcal{P}[\mathbf{r}_{\alpha}(\bullet)] \exp\left[-\int d^3 r \int_0^1 ds \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}(s)) (\beta i N w(\mathbf{r}))\right] = \\ = \int \mathcal{D}\mathbf{r}_{\alpha}(\bullet) \mathcal{P}[\mathbf{r}_{\alpha}(\bullet)] \exp\left[-i \int_0^1 ds \beta N w(\mathbf{r}_{\alpha}(s))\right] = \quad (\text{II.2.12}) \\ \left\{ \int \mathcal{D}\mathbf{r}_{\alpha}(\bullet) \mathcal{P}[\mathbf{r}_{\alpha}(\bullet)] \right\} Q[iw] = Z_{\text{free}} Q[iw]$$

όπου  $Z_{\text{free}} = \int \mathcal{D}\mathbf{r}_{\alpha}(\bullet) \mathcal{P}[\mathbf{r}_{\alpha}(\bullet)]$  είναι η συνάρτηση μερισμού μιας ελεύθερης αλυσίδας. Με αυτό τον συμβολισμό προκύπτει,

$$\Xi = C \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \exp\left[\frac{\mu N n}{k_B T}\right] (\tilde{N} Z_{\text{free}})^n \\ \int \mathcal{D}\rho(\mathbf{r}) \int \mathcal{D}[\beta w(\mathbf{r})] (Q[iw])^n \exp\left(\int d^3 r \beta \{i w(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) - f[\rho(\mathbf{r})]\}\right) \quad (\text{II.2.13})$$

ή

$$\Xi = C \int \mathcal{D}\rho(\mathbf{r}) \int \mathcal{D}[\beta w(\mathbf{r})] \exp\left(\int d^3 r \beta \{i w(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) - f[\rho(\mathbf{r})]\}\right) \times \\ \times \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \exp\left[\frac{\mu N n}{k_B T}\right] (\tilde{N} Z_{\text{free}})^n (Q[iw])^n \right\} \quad (\text{II.2.14})$$

Τώρα, η άθροιση πάνω στα διάφορα  $n$  μπορεί να πραγματοποιηθεί οδηγώντας στη σχέση

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \exp\left[\frac{\mu N n}{k_B T}\right] (\tilde{N} Z_{\text{free}})^n (Q[iw])^n = \exp\left\{\exp\left[\frac{\mu N}{k_B T}\right] \tilde{N} Z_{\text{free}} Q[iw]\right\} \quad (\text{II.2.15})$$

Η μεγάλη συνάρτηση μερισμού της εξ. II.2.14 γράφεται ως

$$\begin{aligned} \Xi = C \int \mathcal{D}\rho(\mathbf{r}) \int \mathcal{D}[\beta w(\mathbf{r})] \exp\left(\int d^3 r \beta \{i w(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) - f[\rho(\mathbf{r})]\}\right) \times \\ \times \exp\left\{\exp\left[\frac{\mu N}{k_B T}\right] \tilde{N} Z_{\text{free}} Q[iw]\right\} \end{aligned} \quad (\text{II.2.16})$$

ή ισοδύναμα

$$\Xi = C \int \mathcal{D}\rho(\mathbf{r}) \int \mathcal{D}[\beta w(\mathbf{r})] \exp(-\beta H[w(\mathbf{r}), \rho(\mathbf{r})]) \quad (\text{II.2.17})$$

με

$$H[w(\mathbf{r}), \rho(\mathbf{r})] = \int d^3 r \{(-i w(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) + f[\rho(\mathbf{r})]\} - \frac{1}{\beta} \exp(\beta \mu N) \tilde{N} Z_{\text{free}} Q[iw] \quad (\text{II.2.18})$$

Είναι αξιοσημείωτο ότι η φαινόμενη Χαμιλτονιανή  $H[w(\mathbf{r}), \rho(\mathbf{r})]$  ενσωματώνει ένα όρο ανάλογο προς το  $\exp\left[\frac{\mu N}{k_B T}\right]$  και το  $Q[iw]$ , και όχι ανάλογο προς το  $\mu N$  και το  $Q[iw]$ , επειδή υιοθετήθηκε η κατάστροψη του μεγάλου στατιστικού συνόλου.

## 2.1. Προσέγγιση σαγματικού σημείου

Αντικαθιστούμε τώρα το συναρτησιακό ολοκλήρωμα το οποίο εμφανίζεται στην εξ. II.2.17 για το  $\Xi$  με τον κύριο όρο του, ο οποίος προκύπτει θέτοντας

$$\frac{\delta H}{\delta w} = 0 \quad (\text{II.2.19})$$

Από την εξ. II.2.18 παίρνουμε

$$\frac{\delta H}{\delta w} = -i \rho(\mathbf{r}) - \frac{1}{\beta} \exp(\beta \mu N) \tilde{N} Z_{\text{free}} \frac{\delta Q[iw]}{\delta w} \quad (\text{II.2.20})$$

Τώρα, εξ ορισμού [24], καθώς και από την εξ. II.2.2,

$$Q[iw] = \frac{\int \mathcal{D}\mathbf{r}_\alpha(\bullet) \mathcal{P}[\mathbf{r}_\alpha(\bullet)] \exp\left[-\int_0^1 ds (\beta i N w(\mathbf{r}_\alpha(s)))\right]}{\int \mathcal{D}\mathbf{r}_\alpha(\bullet) \mathcal{P}[\mathbf{r}_\alpha(\bullet)]} \quad (\text{II.2.21})$$

η οποία μπορεί να γραφτεί εκ νέου ως

$$Q[iw] = \frac{\int \mathcal{D}\mathbf{r}_\alpha(\bullet) \mathcal{P}[\mathbf{r}_\alpha(\bullet)] \exp\left[-\int d^3r \int_0^1 ds \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha(s)) (\beta i N w(\mathbf{r}))\right]}{\int \mathcal{D}\mathbf{r}_\alpha(\bullet) \mathcal{P}[\mathbf{r}_\alpha(\bullet)]} \quad (\text{II.2.22})$$

Τα συναρτησιακά ολοκληρώματα υπολογίζονται πάνω στα μονοπάτια μιας αλυσίδας,  $\alpha$ . Η τελευταία από την εξ. II.2.22, έχει χρησιμοποιηθεί στη εξ. II.2.12

Από την εξ. II.2.13,

$$\begin{aligned} \frac{\delta Q[iw]}{\delta w} &= \frac{\int \mathcal{D}\mathbf{r}_\alpha(\bullet) \mathcal{P}[\mathbf{r}_\alpha(\bullet)] \left( -\beta i N \int_0^1 ds \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha(s)) \right) \exp\left[-\int d^3r \int_0^1 ds \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha(s)) (\beta i N w(\mathbf{r}))\right]}{\int \mathcal{D}\mathbf{r}_\alpha(\bullet) \mathcal{P}[\mathbf{r}_\alpha(\bullet)]} = \\ &= -\beta i N Q[iw] \frac{\int \mathcal{D}\mathbf{r}_\alpha(\bullet) \mathcal{P}[\mathbf{r}_\alpha(\bullet)] \left( \int_0^1 ds \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha(s)) \right) \exp\left[-\int d^3r \int_0^1 ds \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha(s)) (\beta i N w(\mathbf{r}))\right]}{\int \mathcal{D}\mathbf{r}_\alpha(\bullet) \mathcal{P}[\mathbf{r}_\alpha(\bullet)] \exp\left[-\int d^3r \int_0^1 ds \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha(s)) (\beta i N w(\mathbf{r}))\right]} \end{aligned} \quad (\text{II.2.23})$$

Ανακαλώντας (εξ. II.2.3) τον όρο  $\hat{\rho}(\mathbf{r}) = N \sum_{\alpha=1}^n \int_0^1 ds \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha(s))$ , η εξ II.2.23 μπορεί να γραφτεί

ξανά ως

$$\frac{\delta Q[iw]}{\delta w} = -\beta N i Q[iw] \frac{1}{Nn} \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle = -i\beta \frac{Q[iw]}{n} \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle \quad (\text{II.2.24})$$

με το  $\langle \rangle$  να αποδίδει έναν μέσο όρο πάνω στην κατανομή όπως ορίζεται από τη συνάρτηση Μερισμού μεμονωμένης αλυσίδας  $Q[iw]$ , εξ II.2.22. Στους μέσους όρους της πυκνότητας  $\hat{\rho}(\mathbf{r})$  της εξ II.2.24, όλες οι  $n$  αλυσίδες που συμπεριλαμβάνονται στην άθροιση για  $\alpha=1$  μέχρι  $n$  έχουν την ίδια συνεισφορά.

Από τις εξ II.2.20, II.2.24 στο βέλτιστο:

$$\frac{\delta H}{\delta w} = -i\rho(\mathbf{r}) - \frac{1}{\beta} \exp(\beta\mu N) \tilde{N} Z_{\text{free}} \left( -i\beta \frac{Q[iw]}{\bar{n}} \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle \right) = 0$$

με το  $\bar{n}$  να είναι ο μέσος όρος των αλυσίδων στην διεπιφανειακή περιοχή. Έτσι, παίρνουμε

$$\rho(\mathbf{r}) = \exp(\beta\mu N) \tilde{N}Z_{\text{free}} \frac{Q[iw]}{\bar{n}} \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle \quad (\text{II.2.25})$$

Απαιτούμε επίσης προσέγγιση μέγιστου όρου ως προς το  $\rho(\mathbf{r})$ . Από την εξ II.2.17,

$$\frac{\delta H}{\delta \rho(\mathbf{r})} = -iw(\mathbf{r}) + \left. \frac{\partial f(\rho)}{\partial \rho} \right|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} = 0$$

ή

$$w(\mathbf{r}) = -i \left[ \left. \frac{\partial f(\rho)}{\partial \rho} \right|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} \right] \quad (\text{II.2.26})$$

Το αυτο-συνεπές πεδίο καταλήγει να είναι ένας καθαρά φανταστικός αριθμός.

Με την προσέγγιση μέγιστου όρου, η εξ II.2.18 δίνει

$$\bar{H} = \int d^3r \left\{ f[\rho(\mathbf{r})] - \rho(\mathbf{r}) \left. \frac{\partial f(\rho)}{\partial \rho} \right|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} \right\} - k_B T \exp(\beta\mu N) \tilde{N}Z_{\text{free}} Q[iw] \quad (\text{II.2.27})$$

## 2.2 Θεωρήσεις σχετικά με τον κύριο όγκο του πολυμερούς (bulk πολυμερές)

Ας θεωρήσουμε περιοχή ίδιου όγκου με εκείνον του bulk πολυμερούς σε θερμοκρασία  $T$  και χημικό δυναμικό, το οποίο βρίσκεται σε ισορροπία με το θεωρούμενο διεπιφανειακό πολυμερές. Η πυκνότητα των τμημάτων στο bulk πολυμερές είναι  $\rho_0$ . Ο αριθμός των αλυσίδων του bulk πολυμερούς στον όγκο  $V$  είναι

$$n_{\text{bulk}} = \frac{\rho_0 V}{N} \quad (\text{II.2.28})$$

Στο bulk ισχύει  $w=0$  και  $Q[0]=1$ . Η διατύπωση του αυτο-συνεπούς πεδίου όπως περιγράφηκε παραπάνω, εφαρμοζόμενη στο bulk, τελικά οδηγεί στο ακόλουθο ανάλογο της εξ II.2.25:

$$\rho_0 = \exp(\beta\mu N) \tilde{N}Z_{\text{free}} \frac{1}{n_{\text{bulk}}} \rho_0, \text{ ή}$$

$$\exp(\beta\mu N) \tilde{N}Z_{\text{free}} = n_{\text{bulk}} \quad (\text{II.2.29})$$

Συνδυάζοντας τις εξ II.2.25, II.2.28, II.2.29 παίρνουμε

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{n_{\text{bulk}}}{\bar{n}} Q[iw] \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle \quad (\text{II.2.30})$$

Σημειώνεται ότι, αν το διεπιφανειακό σύστημα περιέχει μία περιοχή όπου το πολυμερές είναι μη διακριτό από το bulk πολυμερές (πχ κεντρική περιοχή ενός αρκετά παχέος υμενίου), τότε η εξ. II.2.30, όταν εφαρμόζεται στην περιοχή αυτή, οδηγεί στην εξίσωση  $Q[iw] = \frac{\bar{n}}{n_{\text{bulk}}}$ , δηλαδή

$Q[iw]$  αποκτά την φυσική σημασία του συντελεστή κατανομής μεταξύ του διεπιφανειακού συστήματος και του bulk. Γενικά, παρόλα αυτά, δεν μπορούμε να αποδώσουμε αυτήν τη φυσική σημασία στο  $Q[iw]$ .

Ο μέσος αριθμός  $\bar{n}$  των αλυσίδων στο θεωρούμενο διεπιφανειακό πολυμερές όγκου  $V$  μπορεί πάντα να προκύψει από την πυκνότητα πεδίου  $\rho(\mathbf{r})$  ως

$$\bar{n} = \frac{1}{N} \int d^3r \rho(\mathbf{r}) \quad (\text{II.2.31})$$

όπου η χωρική ολοκλήρωση πραγματοποιείται πάνω στον όγκο  $V$ .

### 2.3 Τελικές εκφράσεις για το Αυτο-συνεπές Πεδίο και τη φαινόμενη Χαμιλτονιανή

Θέτοντας  $w'(\mathbf{r}) = iw(\mathbf{r})$ , ένα πραγματικό πεδίο ανά τμήμα, παίρνουμε από την εξ II.2.26

$$w'(\mathbf{r}) = \left. \frac{\partial f(\rho)}{\partial \rho} \right|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II.2.32})$$

Από την άλλη η εξ II.2.27, σε συνδυασμό με τις εξ. II.2.28 και II.2.29, δίνει

$$\bar{H} = \int d^3r \left\{ f[\rho(\mathbf{r})] - \rho(\mathbf{r}) \left. \frac{\partial f(\rho)}{\partial \rho} \right|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} \right\} - \frac{\rho_0 V}{\beta N} Q[w'] \quad (\text{II.2.33})$$

Σε μια bulk περιοχή όγκου  $V$  και χημικού δυναμικού  $\mu$  σε θερμοκρασία  $T$ , η τμηματική πυκνότητα είναι σταθερή και ίση με  $\rho_0$ . Στο bulk το ολοκλήρωμα που εμφανίζεται στην εξ. II.2.33 είναι παντού το ίδιο, και ίσο με

$$f(\rho_0) - \rho_0 \left. \frac{\partial f}{\partial \rho} \right|_{\rho=\rho_0} = \frac{A_{\text{bulk}}}{V} - \frac{n_{\text{bulk}}}{V} \mu = -P_{\text{bulk}}, \quad (\text{II.2.34})$$

δηλαδή ίσο προς την πίεση ισορροπίας του bulk πολυμερούς, σε θερμοκρασία  $T$  και τμηματική πυκνότητα  $\rho_0$ . Για αυτό, στο bulk στην ισορροπία παίρνουμε,

$$w'_{\text{bulk}}(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{II.2.35})$$

$$\text{με αποτέλεσμα } Q_{\text{bulk}}[w'] = Q[0] = 1 \quad (\text{II.2.36})$$

Η φαινόμενη Χαμιλτονιανή, εξ II.2.33 όταν εφαρμόζεται στο bulk πολυμερές, δίνει

$$\bar{H}_{\text{bulk}} = -P_{\text{bulk}}V - \frac{\rho_0 V}{\beta N} \quad (\text{II.2.37})$$

## 2.4 Θερμοδυναμικές Ιδιότητες από τη λύση του προβλήματος αυτό-συνεπούς πεδίου

Από την προσέγγιση Σαγματικού Σημείου στην εξ II.2.17 παίρνουμε για το Μεγάλο Δυναμικό του διεπιφανειακού πολυμερούς  $\Omega(\mu, V, T) = -\frac{1}{\beta} \ln \Xi = -\frac{1}{\beta} \ln [\exp(-\beta \bar{H})] = \bar{H}$  (II.2.38)

Παρομοίως, για μία ποσότητα του bulk πολυμερούς, η οποία καταλαμβάνει όγκο  $V$  σε θερμοκρασία  $T$  και χημικό δυναμικό αλυσίδας  $\mu$ :

$$\Omega_{\text{bulk}}(\mu, V, T) = -\frac{1}{\beta} \ln \Xi_{\text{bulk}} = \bar{H}_{\text{bulk}} \quad (\text{II.2.39})$$

Για αυτό, λαμβάνοντας υπ' όψιν τις εξ II.2.33 και II.2.34 παίρνουμε

$$\begin{aligned} \Omega(\mu, V, T) - \Omega_{\text{bulk}}(\mu, V, T) &= \bar{H} - \bar{H}_{\text{bulk}} = \\ &= \int d^3r \left\{ f[\rho(\mathbf{r})] - \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial f(\rho)}{\partial \rho} \Big|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} \right\} - \frac{\rho_0 V}{\beta N} Q[w'] + P_{\text{bulk}}V + \frac{\rho_0 V}{\beta N} = \\ &= \int d^3r \left\{ f[\rho(\mathbf{r})] - \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial f(\rho)}{\partial \rho} \Big|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} + P_{\text{bulk}} \right\} + \frac{\rho_0 V}{\beta N} (1 - Q[w']) \end{aligned} \quad (\text{II.2.40})$$

με την πίεση  $P_{\text{bulk}}$  στην ισορροπία της bulk φάσης να δίνεται από την καταστατική εξίσωση II.2.34.

Για την ιδιαίτερη περίπτωση ενός πολυμερικού τήγματος το οποίο οριοθετείται από επίπεδες διεπιφάνειες με το κενό, ισχύει

$$\Omega(V, T, \mu) - \Omega_{\text{bulk}}(V, T, \mu) = a\gamma \quad (\text{II.2.41})$$

όπου  $a$  η συνολική διεπιφανειακή επιφάνεια επαφής και  $\gamma$  είναι η επιφανειακή τάση του πολυμερικού τήγματος.

### 3. Εφαρμογή της μεθόδου με τη μη δεσμική πυκνότητα ελεύθερης ενέργειας που προκύπτει από την καταστατική εξίσωση Sanchez-Lacombe.

Όπως αναφέρθηκε στο πρώτο κεφάλαιο η πυκνότητα της Ενέργειας Helmholtz, όπως αυτή προκύπτει με εφαρμογή της καταστατικής εξίσωσης Sanchez-Lacombe, δίνεται από την εξίσωση I.3.8:

$$\frac{1}{P^*} f(\rho_m, T) = \frac{\tilde{T}}{r} \tilde{\rho} \left[ \ln \left( \frac{P^* \prod_i \Lambda_i^3}{r k_B T^* Z_{\text{intra}}} \right) + r - 1 \right] + \frac{\tilde{T}}{r} \tilde{\rho} \ln \tilde{\rho} + \tilde{T}(1 - \tilde{\rho}) \ln(1 - \tilde{\rho}) - \tilde{\rho}^2$$

όπου  $f(\rho_m, T)$  είναι η πυκνότητα της Ενέργειας Helmholtz, η οποία συμβολίζεται και ως  $A(\rho_m, T)$  και για το πολυαιθυλένιο ισχύει  $T^* = 649K$  και  $P^* = 426MPa$  [19].

Εδώ το  $N$  δηλώνει το μήκος της αλυσίδας σε χημικά τμήματα (πχ μεθυλένια ή άτομα άνθρακα για το πολυαιθυλένιο) και μπορεί να διακριθεί από το  $r$ , το οποίο το μήκος αλυσίδας σε τμήματα Sanchez-Lacombe. Οι δύο ποσότητες πρέπει να είναι ανάλογες η μία προς την άλλη στο μοντέλο αυτό. Η ανηγμένη πυκνότητα για την εξίσωση Sanchez-Lacombe μπορεί να εκφραστεί ως

$$\tilde{\rho} = \rho_m r v^* = \rho \frac{r}{N} v^* = \frac{\rho_{\text{mass}}}{M} r \frac{k_B T^*}{P^*} = \rho \frac{r}{N} \frac{k_B T^*}{P^*} \quad (\text{II.3.1})$$

Από την εξ I.1.8,

$$\frac{\partial f}{\partial \rho} = \frac{k_B T}{N} \ln \left( \frac{\rho \prod_i \Lambda_i^3}{N Z_{\text{intra}}} \right) - 2k_B T^* \left( \frac{r}{N} \right)^2 \rho v^* - k_B T \frac{r}{N} \ln \left( 1 - \rho \frac{r}{N} v^* \right) \quad (\text{II.3.2})$$

ή

$$\frac{1}{k_B T^*} \frac{\partial f}{\partial \rho} = \frac{\tilde{T}}{N} \ln \left( \tilde{\rho} \frac{P^* \prod_i \Lambda_i^3}{k_B T^* r Z_{\text{intra}}} \right) - 2 \left( \frac{r}{N} \right) \tilde{\rho} - \tilde{T} \frac{r}{N} \ln(1 - \tilde{\rho}) \quad (\text{II.3.3})$$

Σημειώνεται ότι το χημικό δυναμικό (ανά αλυσίδα) σχετίζεται με την μερική παράγωγο την πυκνότητα ενέργειας Helmholtz ως προς την τμηματική πυκνότητα  $\rho$  μέσω της σχέσης

$$\mu = N \frac{\partial f}{\partial \rho} \quad (\text{II.3.4})$$

και η εξ. II.3.3 μπορεί να εκφραστεί ως

$$\frac{\mu}{k_B T^*} = \tilde{T} \ln \left( \tilde{\rho} \frac{P^* \prod_i \Lambda_i^3}{k_B T^* r Z_{\text{intra}}} \right) - 2r_{\text{SL}} \tilde{\rho} - \tilde{T} r \ln(1 - \tilde{\rho}) \quad (\text{II.3.5})$$



Η εξ. II.3.5 ανάγεται στο σωστό χημικό δυναμικό ιδανικού αερίου στο όριο της μηδενικής πυκνότητας. Η εξ II.3.5 πρέπει να είναι ισοδύναμη της έκφρασης που προκύπτει για το  $r\left(\frac{G}{Nr\varepsilon^*}\right)$  από την εξ. 19b της ερευνητικής εργασίας των Sanchez Lacombe το 1976, λαμβάνοντας υπ' όψιν την αντιστοιχία μεταξύ του  $\omega$  των Sanchez-Lacombe και της έκφραση που χρησιμοποιούμε για το θερμικό μήκος κύματος και το ενδομοριακό ολοκλήρωμα απεικονίσεων .

Μια ποσότητα που εμφανίζεται συχνά στην διατύπωση του αυτο-συνεπούς πεδίου είναι

$$f(\rho) - \rho \frac{\partial f}{\partial \rho} = -P(\rho, T) \quad (\text{II.3.6})$$

Συνδυάζοντας τις εξ. II.1.8 και II.3.6, παίρνουμε

$$\begin{aligned} \frac{1}{P^*} \left( f(\rho) - \rho \frac{\partial f}{\partial \rho} \right) &= \tilde{\rho} \frac{\tilde{T}}{r} \left[ \ln \left( \tilde{\rho} \frac{P^* \prod_i \Lambda_i^3}{r k_B T^* Z_{\text{intra}}} \right) + r_{\text{SL}} - 1 \right] - \tilde{\rho}^2 + \tilde{T}(1 - \tilde{\rho}) \ln(1 - \tilde{\rho}) - \\ &- \rho v^* \left\{ \frac{\tilde{T}}{N} \ln \left( \tilde{\rho} \frac{P^* \prod_i \Lambda_i^3}{k_B T^* r Z_{\text{intra}}} \right) - 2 \left( \frac{r}{N} \right) \tilde{\rho} - \tilde{T} \frac{r}{N} \ln(1 - \tilde{\rho}) \right\} = \\ &= \tilde{\rho} \frac{\tilde{T}}{r} \left[ \ln \left( \tilde{\rho} \frac{P^* \prod_i \Lambda_i^3}{r k_B T^* Z_{\text{intra}}} \right) + r - 1 \right] - \tilde{\rho}^2 + \tilde{T}(1 - \tilde{\rho}) \ln(1 - \tilde{\rho}) - \\ &- \tilde{\rho} \frac{N}{r} \left\{ \frac{\tilde{T}}{N} \ln \left( \tilde{\rho} \frac{P^* \prod_i \Lambda_i^3}{k_B T^* r Z_{\text{intra}}} \right) - 2 \left( \frac{r}{N} \right) \tilde{\rho} - \tilde{T} \frac{r}{N} \ln(1 - \tilde{\rho}) \right\} = \\ &= \tilde{\rho} \tilde{T} \left( 1 - \frac{1}{r} \right) + \tilde{\rho}^2 + \tilde{T}(1 - \tilde{\rho}) \ln(1 - \tilde{\rho}) + \tilde{\rho} \tilde{T} \ln(1 - \tilde{\rho}) \end{aligned}$$

ή

$$\frac{1}{P^*} \left( f(\rho) - \rho \frac{\partial f}{\partial \rho} \right) = -\frac{P}{P^*} = \tilde{\rho}^2 + \tilde{T} \left[ \ln(1 - \tilde{\rho}) + \left( 1 - \frac{1}{r} \right) \tilde{\rho} \right] \quad (\text{II.3.7})$$

η οποία είναι συνεπής με την καταστατική εξίσωση Sanchez-Lacombe I.1.4.

Με την πυκνότητα ελεύθερης ενέργειας Sanchez-Lacombe για τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις, το αυτό-συνεπές πεδίο που ορίζεται από την εξ II.2.32 γίνεται

$$\begin{aligned}
w'(\mathbf{r}) = iw(\mathbf{r}) &= \left. \frac{\partial f(\rho)}{\partial \rho} \right|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} = \\
&= k_B T^* \left\{ \frac{\tilde{T}}{N} \ln \left( \tilde{\rho}(\mathbf{r}) \frac{P^* \prod_i \Lambda_i^3}{k_B T^* r Z_{\text{intra}}} \right) - 2 \left( \frac{r}{N} \right) \tilde{\rho}(\mathbf{r}) - \tilde{T} \frac{r}{N} \ln(1 - \tilde{\rho}(\mathbf{r})) \right\} \\
&= k_B T^* \left\{ \frac{\tilde{T}}{N} \ln \left( \frac{P^* \prod_i \Lambda_i^3}{k_B T^* r Z_{\text{intra}}} \right) - 2 \left( \frac{r}{N} \right) \tilde{\rho}(\mathbf{r}) + \tilde{T} \frac{1}{N} \ln \tilde{\rho}(\mathbf{r}) - \tilde{T} \frac{r}{N} \ln(1 - \tilde{\rho}(\mathbf{r})) \right\}
\end{aligned} \tag{II.3.8}$$

όπου

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) \frac{r}{N} \nu^* = \rho(\mathbf{r}) \frac{r}{N} \frac{k_B T^*}{P^*} \tag{II.3.9}$$

Σημειώνεται ότι ο πρώτος όρο στις αγκύλες της εξ. II.3.10 είναι ανεξάρτητος από την πυκνότητα και μπορεί να συμπεριφερθεί σαν εξαρτώμενη από την θερμοκρασία σταθερή συνεισφορά στο χημικό δυναμικό, για τον οποίο δεν απαιτείται συγκεκριμένη γνώση.

Στην πραγματικότητα, μπορεί να απαιτηθεί ότι ισχύει  $w'(\mathbf{r}) = 0$  στην ισορροπία του συνεχούς ομοιογενούς τμήματος (bulk), και για αυτό

$$k_B T^* \left\{ \frac{\tilde{T}}{N} \ln \left( \frac{P^* \prod_i \Lambda_i^3}{k_B T^* r Z_{\text{intra}}} \right) - 2 \left( \frac{r}{N} \right) \tilde{\rho}_0 + \tilde{T} \frac{1}{N} \ln \tilde{\rho}_0 - \tilde{T} \frac{r}{N} \ln(1 - \tilde{\rho}_0) \right\} + 0 = 0 \tag{II.3.10}$$

οδηγώντας στην απλούστερη έκφραση

$$\begin{aligned}
w'(\mathbf{r}) = iw(\mathbf{r}) &= \left. \frac{\partial f(\rho)}{\partial \rho} \right|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} - \left. \frac{\partial f(\rho)}{\partial \rho} \right|_{\rho=\rho_0} = \\
&= k_B T^* \left\{ 2 \left( \frac{r}{N} \right) (\tilde{\rho}_0 - \tilde{\rho}(\mathbf{r})) + \tilde{T} \frac{1}{N} \ln \left( \frac{\tilde{\rho}(\mathbf{r})}{\tilde{\rho}_0} \right) - \tilde{T} \frac{r}{N} \ln \left( \frac{1 - \tilde{\rho}(\mathbf{r})}{1 - \tilde{\rho}_0} \right) \right\}
\end{aligned} \tag{II.3.11}$$

Τώρα συσχετίζουμε την έκφραση για το Μεγάλο Δυναμικό του διεπιφανειακού πολυμερούς σε έναν όγκο ίσο με τον όγκο ισορροπίας του bulk πολυμερούς με το ίδιο χημικό Δυναμικό.

Από την εξ II.2.40,

$$\Omega(\mu, V, T) - \Omega_{\text{bulk}}(\mu, V, T) = \int d^3 r \left\{ f[\rho(\mathbf{r})] - \rho(\mathbf{r}) \left. \frac{\partial f(\rho)}{\partial \rho} \right|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} + P_{\text{bulk}} \right\} + \frac{\rho_0 V}{\beta N} (1 - Q[w'])$$

Λαμβάνοντας υπόψιν την εξ II.3.7,

$$\begin{aligned}
\frac{1}{k_B T^*} [\Omega(\mu, V, T) - \Omega_{\text{bulk}}(\mu, V, T)] &= \frac{1}{k_B T^*} \int d^3 r [P_{\text{bulk}} - P(\rho(\mathbf{r}), T)] + \tilde{T} \frac{\rho_0 V}{N} (1 - \mathcal{Q}[w']) = \\
&= \frac{P^*}{k_B T^*} \int d^3 r \left\{ \tilde{P}_{\text{bulk}} + [\tilde{\rho}(\mathbf{r})]^2 + \tilde{T} \ln[1 - \tilde{\rho}(\mathbf{r})] + \left(1 - \frac{1}{r_{\text{SL}}}\right) \tilde{T} \tilde{\rho}(\mathbf{r}) \right\} + \tilde{T} \frac{\rho_0 V}{N} (1 - \mathcal{Q}[w'])
\end{aligned}
\tag{II.3.12}$$

Στο σημείο αυτό υπενθυμίζουμε ότι η σχέση που συνδέει την επιφανειακή τάση με το Μεγάλο δυναμικό είναι η ακόλουθη:

$$\Omega(V, T, \mu) - \Omega_{\text{bulk}}(V, T, \mu) = a\gamma \tag{II.3.13}$$

όπου  $a$  είναι το συνολικό εμβαδό της διεπιφάνειας.

#### 4. Εφαρμογή της μεθόδου με τη μη δεσμική πυκνότητα ελεύθερης ενέργειας που προκύπτει από την καταστατική εξίσωση Sanchez-Lacombe σε συνδυασμό με τη θεωρία Κλίσεων ( Gradient Theory)

Μια πιο γενική έκφραση της Μεγάλης Συνάρτησης Μερισμού θα μπορούσε να είναι η εξής :

$$\Xi = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \exp\left[\frac{\mu N n}{k_B T}\right] \tilde{N}^n \int \prod_{\alpha=1}^n \mathcal{D}\mathbf{r}_{\alpha}(\bullet) \mathcal{P}[\mathbf{r}_{\alpha}(\bullet)] \exp\left(-\beta \int F[\hat{\rho}(\mathbf{r}), \nabla \hat{\rho}(\mathbf{r})] d^3 r\right) \tag{II.4.1}$$

Όπου η πυκνότητα της Ενέργειας Helmholtz  $F[\hat{\rho}(\mathbf{r}), \nabla \hat{\rho}(\mathbf{r})]$  εξαρτάται όχι μόνο από την πυκνότητα , αλλά και από τη βαθμίδα πυκνότητας.

Η προσέγγιση Σαγματικού Σημείου ή Μέγιστου Όρου ως προς την πυκνότητα πεδίου  $\rho(\mathbf{r})$  , με παραγωγή της Χαμιλτονιανής του συστήματος ως προς την πυκνότητα  $\rho(\mathbf{r})$  (εξίσωση Euler-Lagrange ) οδηγεί στην ακόλουθη έκφραση, η οποία είναι ανάλογη της εξίσωσης 4.41:

$$w(\mathbf{r}) = -i \left[ \left. \frac{\partial F(\rho)}{\partial \rho} \right|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} - \nabla \cdot \left. \frac{\partial F}{\partial \nabla \rho} \right|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} \right] \tag{II.4.2}$$

Το πραγματικό πεδίο  $w'(\mathbf{r})$  στην προσέγγιση του αυτό-συνεπούς πεδίου δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση, η οποία είναι ανάλογη της εξ. II.2.32:

$$w'(\mathbf{r}) = \left. \frac{\partial F(\rho)}{\partial \rho} \right|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} - \nabla \cdot \left. \frac{\partial F}{\partial \nabla \rho} \right|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} \tag{II.4.3}$$

Η έκφραση του Μεγάλου Δυναμικού, η οποία σχετίζεται με την αντίστοιχη έκφραση για μια ίσου όγκου φάση κύριου όγκου πολυμερούς, στην προσέγγιση του αυτό-συνεπούς πεδίου γίνεται:

$$\begin{aligned} \Omega(\mu, V, T) - \Omega_{\text{bulk}}(\mu, V, T) &= \bar{H} - \bar{H}_{\text{bulk}} = \\ &= \int d^3r \left\{ F[\rho(\mathbf{r})] - \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial F(\rho)}{\partial \rho} \Big|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} + \rho(\mathbf{r}) \nabla \cdot \frac{\partial F}{\partial \nabla \rho} \Big|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} + P_{\text{bulk}} \right\} + \frac{\rho_0 V}{\beta N} (1 - Q[w']) \end{aligned} \quad (\text{II.4.4})$$

Μια κοινή μορφή που υποτίθεται για τον όρο  $F[\hat{\rho}(\mathbf{r}), \nabla \hat{\rho}(\mathbf{r})]$  είναι [21]:

$$F[\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})] = f[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \kappa (\nabla \rho(\mathbf{r}))^2 \quad (\text{II.4.5})$$

Για αυτή τη συγκεκριμένη μορφή, η εξ. II.4.3 για το αυτό-συνεπές πεδίο γίνεται:

$$w'(\mathbf{r}) = \frac{\partial f(\rho)}{\partial \rho} \Big|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} - \kappa \nabla^2 \rho \Big|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II.4.6})$$

Ενώ η εξ II.4.4 γίνεται

$$\begin{aligned} \Omega(\mu, V, T) - \Omega_{\text{bulk}}(\mu, V, T) &= \bar{H} - \bar{H}_{\text{bulk}} = \\ &= \int d^3r \left\{ f[\rho(\mathbf{r})] - \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial f(\rho)}{\partial \rho} \Big|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} + \kappa \rho(\mathbf{r}) \nabla^2 \rho \Big|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} + P_{\text{bulk}} \right\} + \frac{\rho_0 V}{\beta N} (1 - Q[w']) \end{aligned} \quad (\text{II.4.7})$$

όπου τελικά για την αυτήν τη μεθοδολογία ο συντελεστής  $\kappa$  δεν δίνεται ακέραια από την εξ I.4.2, αλλά προσαρμόζεται στο υπό επίλυση πρόβλημα της παρούσας εργασίας με βάση δεδομένων από ατομιστικές προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής [28] με σκοπό την καλύτερη δυνατή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα, λαμβάνοντας έτσι την τιμή  $1,66 \times 10^{-4}$  σε μονάδες Joules/mol επί  $\text{m}^5$ . Επομένως, ο παράγοντας επιρροής,  $\kappa$ , λειτουργεί ως παράμετρος προσαρμογής (fitting parameter).

## 5. Εκφράσεις του Αυτό-συνεπούς πεδίου και της Ελεύθερης Ενέργειας του συστήματος για το μοντέλο Helfand

Όπως έχει αναφερθεί ήδη, η μη δεσμική ελεύθερη ενέργεια του συστήματος είναι μια συνάρτηση της μοριακής πυκνότητας των πολυμερικών αλυσίδων στο χώρο. Στην προηγούμενη παράγραφο, αναπτύχθηκε η κατάστρωση του προβλήματος που απασχολεί την παρούσα εργασία, κατά την οποία γίνεται χρήση της θεωρίας των Sanchez-Lacombe για την εξαγωγή της έκφρασης της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος. Σημειώνεται σε αυτό το σημείο ότι στη συγκεκριμένη εργασία αρχικά επιλέχθηκε και εξετάστηκε η προσέγγιση Helfand για τον προσδιορισμό της ενέργειας, όπως είχε συμβεί και σε προηγούμενες εργασίες [17], [29] και στη συνέχεια διαμορφώθηκε και αναπτύχθηκε το μοντέλο Sanchez-Lacombe. Επομένως, κρίνεται σκόπιμη η εξαγωγή και η παρουσίαση των αντίστοιχων εξισώσεων για την περίπτωση του μοντέλου Helfand.

Έτσι, εφαρμόζουμε εκ νέου την εξ II.2.27 για συγκεκριμένη συναρτησιακή πυκνότητα ενέργειας, την προσέγγιση Helfand .

$$\text{Για } f(\rho) = \frac{1}{2\kappa_T} \left( \frac{\rho}{\rho_0} - 1 \right)^2 \quad (\text{II.5.1})$$

Παίρνουμε

$$\left. \frac{\partial f(\rho)}{\partial \rho} \right|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} = \frac{1}{\kappa_T \rho_0} \left( \frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho_0} - 1 \right) \quad (\text{II.5.2})$$

Η εξ II.2.26 δίνει σε αυτήν την περίπτωση

$$i w(\mathbf{r}) = \left[ \left. \frac{\partial f(\rho)}{\partial \rho} \right|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} \right] = \frac{1}{\kappa_T \rho_0} \left( \frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho_0} - 1 \right) \quad (\text{II.5.3})$$

ενώ η εξ II.2.27 δίνει

$$\bar{H} = \int d^3 r \left\{ \frac{1}{2\kappa_T} \left( \frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho_0} - 1 \right)^2 - \frac{\rho(\mathbf{r})}{\kappa_T \rho_0} \left( \frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho_0} - 1 \right) \right\} - k_B T \exp(\beta \mu N) \tilde{N} Z_{\text{free}} Q[iw] \quad (\text{II.5.4})$$

Ακολουθώντας την ανάπτυξη της μεθοδολογίας που παρουσιάστηκε εκτενώς νωρίτερα και με βάση τις εξισώσεις II.5.1-II.5.4 οι εκφράσεις του πεδίου και του Μεγάλου Δυναμικού δίνονται αντίστοιχα από τις ακόλουθες σχέσεις:

$$w(\mathbf{r}) = \frac{1}{\kappa_T \rho_0} [\phi(\mathbf{r}) - 1] \quad (\text{II.5.5})$$

και

$$\Omega(V, T, \mu) = -k_B T \ln \Xi = \bar{H} = -\rho_0 \int d^3r w'(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) + \frac{1}{2\kappa_T} \int d^3r [1 - \phi(\mathbf{r})]^2 + \rho_0 \int d^3r \phi(\mathbf{r}) - \frac{\rho_0}{N\beta} \int d^3r \phi(\mathbf{r}) \quad (\text{II.5.6})$$

## 6. Αριθμητική επίλυση

### 6.1 Διατύπωση του προβλήματος SCF

Το πρώτο βήμα στην επίλυση του προβλήματος του αυτο-συνεπούς Πεδίου είναι η λύση της εξίσωσης διάχυσης του Edwards :

$$\frac{\partial q(\mathbf{r}, s)}{\partial s} = R_g^2 \nabla_r^2 q(\mathbf{r}, s) - \beta N w'(\mathbf{r}) q(\mathbf{r}, s)$$

η οποία για μια διάσταση ( $x$ - διάσταση) και για  $W(x) = \beta N w'(x)$  γίνεται

$$\frac{\partial q(x, s)}{\partial s} = R_g^2 \frac{\partial^2 q(x, s)}{\partial x^2} - W(x) q(x, s) \quad (\text{II.6.1})$$

Όσον αφορά στις συνοριακές συνθήκες, αρχικά στην διεπιφανειακή περιοχή, για  $x=0$ , όπου το πολυμερές είναι σε επαφή με το αέριο θεωρούμε συνοριακές συνθήκες τύπου Dirichlet, δηλαδή ισχύει:

$$q(0, s) = 0 \quad (\text{II.6.2})$$

Τώρα στο bulk πολυμερές, για  $x = l_x$ , θεωρούμε συνοριακές συνθήκες τύπου Neumann, δηλαδή ισχύει, λόγω συμμετρίας

$$\left. \frac{\partial q(x, s)}{\partial x} \right|_{x=l_x} = 0 \quad (\text{II.6.3})$$

Τέλος, για την παραπάνω εξίσωση ισχύει επίσης η αρχική συνθήκη  $q(x, 0) = 1$ .

Όπως δείχνει η εξίσωση η περιορισμένη συνάρτηση μερισμού  $q(x, s)$  εξαρτάται από δύο μεταβλητές, τη  $x$  και την  $s$ . Επομένως η διακριτοποίηση λαμβάνει χώρα στο χώρο και στον «χρόνο». Στη δική μας περίπτωση η χωρική μεταβλητή είναι η  $x$  σε μονάδες Ångström και το ρόλο της χρονικής μεταβλητής τον έχει η μεταβλητή  $s$  που είναι ένα κλασματικό μήκος

περιγράμματος της αλυσίδας πολυμερούς. Η διακριτοποίηση κατά  $s$  είναι ανάλογη της διακριτοποίησης του χρόνου σε προβλήματα διάχυσης. Συγκεκριμένα πρόκειται για το «χρόνο» κατά τον οποίο το περίγραμμα μιας αλυσίδας αφήνεται, με αφετηρία την αρχή της αλυσίδας, να «διαχυθεί» μέσα στο πολυμερικό τήγμα που το περιβάλλει.

Διακριτοποιούμε τον άξονα  $x$  σε  $n_x$  ίσα διαστήματα μήκους  $dx = \frac{l_x}{n_x}$  και τον άξονα  $s$  σε  $n_s$  ίσα διαστήματα μήκους  $ds = \frac{1}{n_s}$ . Θεωρούμε ότι και τα δύο,  $n_x$  και  $n_s$ , είναι άρτιοι αριθμοί.

Έτσι, για να διακριτοποιηθεί η παραπάνω εξίσωση, πρέπει να εκφραστούν η πρώτη μερική παράγωγος της περιορισμένης συνάρτησης μερισμού ως προς τη μεταβλητή  $s$  και αντίστοιχα η δεύτερη μερική παράγωγός της ως προς τη μεταβλητή  $x$ .

Για την αριθμητική επίλυση διαφορικών εξισώσεων μπορεί να χρησιμοποιηθούν έμμεσες ή μη έμμεσες (implicit ή explicit) πεπερασμένων διαφορών αλγόριθμοι. Στην μη έμμεση μέθοδο η λύση σε κάθε επόμενο χρονικό βήμα εξαρτάται από την κατάσταση όπου βρίσκεται το σύστημα εκείνη τη χρονική στιγμή. Παρ' όλο που αυτοί οι explicit αλγόριθμοι είναι εύκολο να εφαρμοστούν, έχουν το μειονέκτημα ότι είναι αριθμητικά ασταθείς, δηλαδή μπορεί οι λύσεις που παράγουν να μην συγκλίνουν ή να συγκλίνουν πολύ δύσκολα. Όσον αφορά στις implicit μεθόδους, η αριθμητική λύση εξαρτάται τόσο από την τρέχουσα κατάσταση όπου βρίσκεται το σύστημα, όσο και από την ακριβώς επόμενη χρονική στιγμή.[1] Έτσι επιτυγχάνεται σταθερότητα ως προς τις λύσεις που προκύπτουν και ακρίβεια κυρίως όταν εφαρμόζονται σε δεύτερης τάξης διαφορικές εξισώσεις. Μια ειδική περίπτωση των implicit μεθόδων αποτελεί η μέθοδος κατά την οποία η αριθμητική λύση της εξίσωσης αποτελείται κατά 50% από την τωρινή κατάσταση που βρίσκεται το σύστημα και από 50% από την ακολουθούμενη χρονικά κατάσταση Αυτή λοιπόν η μέθοδος πεπερασμένων διαφορών ονομάζεται Crank- Nicolson, κατά την οποία η εξίσωση διάχυσης διακριτοποιείται με βάση τα παρακάτω βήματα [30]:

Η μερική παράγωγος ως προς την «χρονική» μεταβλητή του συστήματος εκφράζεται με πεπερασμένες προς τα μπροστά διαφορές:

$$\frac{\partial q(x, s)}{\partial s} \approx \frac{q(x, s + \Delta s) - q(x, s)}{\Delta s} \quad (\text{II.6.4})$$

Υπολογίζουμε την χωρική παράγωγο με κεντρικές διαφορές, χρησιμοποιώντας το μέσο όρο στα  $s$  και  $s + \Delta s$ :

$$\frac{\partial^2 q(x, s)}{\partial x^2} \approx \frac{1}{2} \left[ \frac{q(x + \Delta x, s + \Delta s) - 2q(x, s + \Delta s) + q(x - \Delta x, s + \Delta s)}{(\Delta x)^2} + \frac{q(x + \Delta x, s) - 2q(x, s) + q(x - \Delta x, s)}{(\Delta x)^2} \right] \quad (\text{II.6.5})$$

Τέλος, η περιορισμένη συνάρτηση μερισμού στην εξίσωση διάχυσης αντικαθίσταται και αυτή από τον μέσο όρο των τιμών της στα  $s$  και  $s+\Delta s$ :

$$q(x, s) = \frac{1}{2}q(x, s) + q(x, s + \Delta s) \quad (\text{II.6.6})$$

Με αντικατάσταση των εξισώσεων (II.6.3), (II.6.4), (II.6.5) στην (II.6.1) προκύπτει :

$$q(x, s + \Delta s) - q(x, s) = D[q(x + \Delta x, s + \Delta s) - 2q(x, s + \Delta s) + q(x - \Delta x, s + \Delta s) + q(x + \Delta x, s) - 2q(x, s) + q(x - \Delta x, s)] - W(x)\Delta s \frac{1}{2}[q(x, s) + q(x, s + \Delta s)]$$

ή

$$-Dq(x - \Delta x, s + \Delta s) + \left[1 + 2D + \frac{\Delta s}{2}W(x)\right]q(x, s + \Delta s) - Dq(x + \Delta x, s + \Delta s) = Dq(x - \Delta x, s) + \left[1 - 2D - \frac{\Delta s}{2}W(x)\right]q(x, s) + Dq(x + \Delta x, s) \quad (\text{II.6.7})$$

με  $D = \frac{(\Delta s)R_g^2}{2(\Delta x)^2}$ , που αποτελεί έναν “αριθμό διάχυσης”

Έτσι, τώρα οι τελεστές της μεθόδου των πεπερασμένων διαφορών και στα δύο μέλη της εξίσωσης αναφέρονται στο σημείο  $(x, s + \Delta s/2)$  στο χώρο  $(x, s)$ , λόγω της εφαρμογής του semi-implicit σχήματος διακριτοποίησης.

Η εξίσωση (II.6.6) λύνεται για  $x=0, 2\Delta x, \dots, l_x$  και για  $s=0, \Delta s, 2\Delta s, \dots, 1-\Delta s$ . Στο bulk πολυμερές, δηλαδή για  $x = l_x$ , λόγω των συνοριακών συνθηκών τύπου Neumann, ισχύει  $\left.\frac{\partial q(x, s)}{\partial x}\right|_{x=l_x} = 0$  ή ισοδύναμα  $q(l_x + \Delta x, s) = q(l_x, s)$ . Αντικαθιστούμε, λοιπόν, αυτούς τους δυο όρους με  $q(l_x, s + \Delta s)$  και  $q(l_x, s)$ , αντίστοιχα. [1]

Επομένως, για  $x = l_x$  η (II.6.5) μετατρέπεται σε



$$\begin{aligned}
-Dq(l_x - \Delta x, s + \Delta s) + (1 + D + \frac{1}{2}W(l_x)\Delta s) q(l_x, s + \Delta s) = \\
D[q(l_x - \Delta x, s)] + \left[1 - D - \frac{1}{2}W(l_x)\Delta s\right] q(l_x, s)
\end{aligned}
\tag{II.6.8}$$

Άρα για την αριθμητική επίλυση της εξίσωσης διάχυσης προκύπτει ένα σύστημα εξισώσεων για  $x=0, 2\Delta x, \dots, l_x$  και για  $s=0, \Delta s, 2\Delta s, \dots, 1-\Delta s$ . Συγκεκριμένα, σε ένα δεδομένο  $s = j\Delta s$  για  $x=0, 2\Delta x, \dots, l_x$  ορίζονται οι εξής πίνακες:

$$\mathbf{q}_j = \begin{bmatrix} 0 \\ q(\Delta x, j\Delta s) \\ q(2\Delta x, j\Delta s) \\ \vdots \\ q(l_x, j\Delta s) \end{bmatrix}, \text{ ένα διάνυσμα μήκους } n_{x+1}$$

και για τον επόμενο χρόνο  $j+1$  ο πίνακας της περιορισμένης συνάρτησης μερισμού θα είναι

$$\mathbf{q}_{j+1} = \begin{bmatrix} q(0, (j+1)\Delta s) \\ q(\Delta x, (j+1)\Delta s) \\ q(2\Delta x, (j+1)\Delta s) \\ \vdots \\ q(l_x, (j+1)\Delta s) \end{bmatrix}$$

Θεωρούνται επίσης οι πίνακες :

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & & & & & \\ 1 & -2 & 1 & & & & \\ & \cdot & \cdot & \cdot & & & \\ & & \cdot & \cdot & \cdot & & \\ & & & 1 & -2 & 1 & \\ & & & & 1 & -1 & \end{bmatrix}, \text{ τριδιαγώνιος πίνακας}$$

έτσι ώστε να διαμορφώνεται ο  $(n_x + 1) \times (n_x + 1)$  τριδιαγώνιος πίνακας

$$\mathbf{I} - D\mathbf{T} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & & & & \\ -D & 1+2D & -D & & & \\ & \cdot & \cdot & \cdot & & \\ & & \cdot & \cdot & \cdot & \\ & & & -D & 1+2D & -D \\ & & & & -D & 1+D \end{bmatrix}$$

, αντίστοιχα για τον  $(n_x + 1) \times (n_x + 1)$  τριδιαγώνιο πίνακα  $\mathbf{I} + D\mathbf{T}$

Ο παραπάνω Πίνακας που διαμορφώνεται έχει το πρώτο του στοιχείο ίσο με την μονάδα και το δεύτερο στοιχείο της πρώτης γραμμής ίσο με το μηδέν, ώστε να εξασφαλιστεί ότι  $q(0, s + \Delta s) = 0$ . Απαιτείται το  $q(0, s + \Delta s)$  να έχει αυτή την τιμή, λόγω της εφαρμογής συνοριακών συνθηκών τύπου Dirichlet κατά την οποία ισχύει  $q(0, s) = 0$ , όπως αναφέρθηκε παραπάνω.

$$\mathbf{W} = \begin{bmatrix} W(0) \\ W(\Delta x) \\ \cdot \\ \cdot \\ W(l_x) \end{bmatrix}, \text{ διάνυσμα του πεδίου το οποίο μετατρέπεται σε διαγώνιο πίνακα}$$

$$\text{ως } \text{diag}(\mathbf{W}) = \begin{bmatrix} W(0) & & & & \\ & W(\Delta x) & & & \\ & & \cdot & & \\ & & & W(l_x - \Delta x) & \\ & & & & W(l_x) \end{bmatrix} = \Omega$$

Με την χρήση των παραπάνω πινάκων προκύπτει

$$\begin{aligned}
& \begin{bmatrix} 1 & 0 & & & & & \\ -D & 1+2D & -D & & & & \\ & \cdot & \cdot & \cdot & & & \\ & & & & -D & 1+2D & -D \\ & & & & & -D & 1+D \end{bmatrix} \mathbf{q}_{j+1} + \begin{bmatrix} 0 \\ \left[\frac{1}{2}W(\Delta x)\Delta s\right]q(\Delta x, (j+1)\Delta s) \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \left[\frac{1}{2}W(l_x)\Delta s\right]q(l_x, (j+1)\Delta s) \end{bmatrix} = \\
& = \begin{bmatrix} 1 & 0 & & & & & \\ D & 1-2D & D & & & & \\ & \cdot & \cdot & \cdot & & & \\ & & & & D & 1-2D & D \\ & & & & & D & 1-D \end{bmatrix} \mathbf{q}_j + \begin{bmatrix} 0 \\ \left[-\frac{1}{2}W(\Delta x)\Delta s\right]q(\Delta x, j\Delta s) \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \left[-\frac{1}{2}W(l_x)\Delta s\right]q(l_x, j\Delta s) \end{bmatrix}
\end{aligned}$$

Για να εξασφαλίσουμε τη μηδενική τιμή του  $q(0, s + \Delta s)$  θέτουμε ίσο με το μηδέν το πρώτο στοιχείο του Διανύσματος  $\left(\frac{\Delta s}{2}\mathbf{\Omega}\right)\mathbf{q}_j$  στο πρώτο μέλος. Επειδή ισχύει  $q(0, s) = 0$  το πρώτο στοιχείο του Διανύσματος  $\left(-\frac{\Delta s}{2}\mathbf{\Omega}\right)\mathbf{q}_j$  του δεύτερου μέλους ισούται με το μηδέν και λόγω των παραπάνω παίρνουμε ως τελικό Πίνακα τον παρακάτω:

$$\begin{aligned}
& \begin{bmatrix} 1 & 0 & & & & & \\ -D & 1+2D & -D & & & & \\ & \cdot & \cdot & \cdot & & & \\ & & & & -D & 1+2D & -D \\ & & & & & -D & 1+D \end{bmatrix} \mathbf{q}_{j+1} + \begin{bmatrix} 0 \\ \left[\frac{1}{2}W(\Delta x)\Delta s\right]q(\Delta x, (j+1)\Delta s) \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \left[\frac{1}{2}W(l_x)\Delta s\right]q(l_x, (j+1)\Delta s) \end{bmatrix} = \\
& = \begin{bmatrix} 1 & 0 & & & & & \\ D & 1-2D & D & & & & \\ & \cdot & \cdot & \cdot & & & \\ & & & & D & 1-2D & D \\ & & & & & D & 1-D \end{bmatrix} \mathbf{q}_j + \begin{bmatrix} 0 \\ \left[-\frac{1}{2}W(\Delta x)\Delta s\right]q(\Delta x, j\Delta s) \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \left[-\frac{1}{2}W(l_x)\Delta s\right]q(l_x, j\Delta s) \end{bmatrix}
\end{aligned}$$

ή ισοδύναμα

$$\left(\mathbf{I} - D\mathbf{T} + \frac{\Delta s}{2}\mathbf{\Omega}\right)\mathbf{q}_{j+1} = \left(\mathbf{I} + D\mathbf{T} - \frac{\Delta s}{2}\mathbf{\Omega}\right)\mathbf{q}_j, \quad j = 0, 1, 2, \dots, n_s - 1 \quad (\text{II.6.9})$$

Επομένως, προκύπτει σύστημα  $n_x + 1$  γραμμικών εξισώσεων, το οποίο επιλύεται για  $j$  χρονικά βήματα με  $j = 0, 1, \dots, n_s - 1$ , με την αρχική συνθήκη

$$\mathbf{q}_0 = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ 1 \end{bmatrix} \quad (\text{II.6.10})$$

## 6.2 Αλγόριθμος Thomas

Παρατηρείται ότι έχουμε ένα σύστημα της μορφής  $[A][X] = [B]$ , όπου ο πίνακας  $[A]$  είναι τριδιαγώνιος. Επομένως για να λυθεί το σύστημα αυτό χρησιμοποιείται ο Αλγόριθμος Thomas, ο οποίος αποτελεί μια απλοποιημένη μορφή της Απαλοιφής Gauss και συγκεκριμένα είναι μια ειδική περίπτωση της μεθόδου « LU Decomposition» με εφαρμογή σε τριδιαγώνια συστήματα. Στην γενική του μορφή, τα βήματα επίλυσης του συστήματος κατά τον αλγόριθμο Thomas είναι: Αρχικά από τον γνωστό τριδιαγώνιο πίνακα  $[A]$  δημιουργούνται δύο υποπίνακες, ο πάνω τριδιαγώνιος πίνακας  $[U]$  και ο κάτω τριδιαγώνιος πίνακας  $[L]$ , ώστε να ισχύει  $[U][L] = [A]$ . Έπειτα, πραγματοποιείται μια προς τα εμπρός αντικατάσταση, ώστε να υπολογιστεί ο άγνωστος πίνακας  $[D]$  από την εξίσωση  $[L][D] = [B]$  και στη συνέχεια μια προς τα πίσω αντικατάσταση για να υπολογιστεί ο ζητούμενος πίνακας  $[X]$  από την εξίσωση  $[U][X] = [D]$  [30].

Αναλυτικότερα, ένα τριδιαγώνιο σύστημα στη γενική του μορφή είναι :

$$\begin{bmatrix} f_1 & g_1 & & & & & \\ e_2 & f_2 & g_2 & & & & \\ & e_3 & f_3 & g_3 & & & \\ & & & \cdot & \cdot & \cdot & \\ & & & & \cdot & \cdot & \cdot \\ & & & & & e_n & f_n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ T_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ r_n \end{bmatrix}$$

και στην περίπτωση του προβλήματος της παρούσας εργασίας, με βάση τους παραπάνω πίνακες που αναπτύχθηκαν, έχουμε την αντιστοιχία  $f_i = 1, g_1 = 0,$

$$e_2 = -D, \quad f_2 = 1 - 2D + \frac{1}{2}W(\Delta x)\Delta s, \quad g_2 = -D, \quad \dots, \quad e_n = -D, \quad f_n = 1 - 2D + \frac{1}{2}W(l_x)\Delta s, \\ T_1 = q(0, (j+1)\Delta s), \quad T_2 = q(\Delta x, (j+1)\Delta s), T_n = q(l_x, (j+1)\Delta s), \quad r_1 = q(0, j\Delta s), \\ r_2 = Dq(\Delta x, j\Delta s) + (1 - 2D - \frac{1}{2}W(\Delta x)\Delta s)q(2\Delta x, j\Delta s) + Dq(3\Delta x, j\Delta s), \\ r_n = Dq(l_x - \Delta x, j\Delta s) + (1 - D - \frac{1}{2}W(l_x)\Delta s)q(l_x, j\Delta s).$$

Πιο συγκεκριμένα, στο στάδιο της «αποσύνθεσης» η διαδικασία επίλυσης ακολουθεί τα παρακάτω βήματα: Αρχικά διαιρείται το  $e_2$  με το  $f_1$ , στη συνέχεια πολλαπλασιάζεται με το  $g_1$  και τελικά το αποτέλεσμα αφαιρείται από το  $f_2$ . Η ίδια διαδικασία ακολουθείται και για τα υπόλοιπα στοιχεία του τριδιαγώνιου πίνακα με βάση την παρακάτω φόρμουλα: για  $i = n-1, \dots, 1$  αφαιρείται από το κάθε στοιχείο  $f_{i+1}$  το κάθε στοιχείο  $e_{i+1}$  πολλαπλασιασμένο σε κάθε βήμα με  $g_i$  και διαιρεμένο με  $f_i$ . Έτσι, προκύπτει ένας τροποποιημένος πίνακας  $A$ .

Στη συνέχεια στο στάδιο της «εμπρός αντικατάστασης» για τον υπολογισμό του αγνώστου πίνακα  $D$ , όπως έχει αναφερθεί παραπάνω, για  $i = n-1, \dots, 1$  από κάθε στοιχείο  $r_{i+1}$  του πίνακα  $B$  του τριδιαγώνιου συστήματος  $[A][X] = [B]$  που επιλύεται αφαιρείται σε κάθε βήμα το στοιχείο  $e_n$  πολλαπλασιασμένο με το στοιχείο  $r_i$ , δηλαδή από κάθε στοιχείο του πίνακα  $B$  αφαιρείται το προηγούμενο στοιχείο του πολλαπλασιασμένο με το αντίστοιχο στοιχείο  $e_i$ , δίνοντας τελικά τα στοιχεία του πίνακα  $D$ . Τέλος, στο στάδιο της προς τα πίσω αντικατάστασης για τον υπολογισμό του ζητούμενου διανύσματος  $T_i$ , η επίλυση αρχίζει από το τελευταίο στοιχείο του διανύσματος  $T_n$  που ισούται με το πηλίκο της διαίρεσης  $\frac{r_n}{f_n}$ , όπου  $r_n$  και

$p(x) = ax^2 + bx + \gamma$  όπως έχουν προκύψει από τα στάδια της «αποσύνθεσης» και της «εμπρός αντικατάστασης». Για τον υπολογισμό των υπόλοιπων στοιχείων του ζητούμενου διανύσματος  $T_i$  ισχύει ότι με γνωστό πλέον το  $T_n$ , κάθε προηγούμενο στοιχείο  $T_i$  για  $i = n-1, \dots, 1$  προκύπτει αν αρχικά αφαιρεθεί σε κάθε βήμα από το στοιχείο  $r_i$  του πίνακα  $D$  το στοιχείο  $g_i$  πολλαπλασιασμένο με το επόμενο κάθε φορά στοιχείο του διανύσματος  $T$ , δηλαδή το  $T_{i+1}$  και τελικά το αποτέλεσμα της τελευταίας αφαίρεσης διαιρεθεί με το αντίστοιχο  $f_i$  [31].

Με την χρήση του Αλγορίθμου Thomas, λοιπόν, επιλύεται μέσω του κώδικα Fortran που έχει αναπτυχθεί το τριδιαγώνιο σύστημα της εξίσωσης (II.6.9) και υπολογίζεται η περιορισμένη

συνάρτηση μερισμού  $q(x, s)$  σε όλα τα σημεία του χώρου  $x$  κάθε φορά για τον επόμενο «χρόνο»  $s$ .

### 6.3 Μέθοδος Ολοκλήρωσης κατά Simpson

Στην παρούσα εργασία για τον υπολογισμό των ολοκληρωμάτων που διαμορφώνουν και επιλύουν το πρόβλημα του αυτο-συνεπούς Πεδίου, και συγκεκριμένα των ολοκληρωμάτων της περιορισμένης συνάρτησης μερισμού  $q(x)$ , της συνάρτησης μερισμού απλής αλυσίδας  $Q(x)$ , της τοπικής ανηγμενης πυκνότητας τμημάτων  $\varphi(x)$  και της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος  $\Omega(\mu, V, T) - \Omega_{\text{bulk}}(\mu, V, T)$  εφαρμόζεται η γνωστή μέθοδος ολοκλήρωσης κατά Simpson. Επιλέγεται η συγκεκριμένη αριθμητική μέθοδος ολοκλήρωσης έναντι της επίσης ευρέως γνωστής μεθόδου του τραπεζίου, καθώς αν και απαιτούνται λίγες περισσότερες πράξεις, επιτυγχάνεται ακρίβεια σημαντικά μεγαλύτερη. Συγκριμένα, σε αυτή την μέθοδο το διάστημα στο οποίο εφαρμόζεται κάθε φορά διαιρείται σε υποδιαστήματα ίσου πλάτους. Για παράδειγμα, ένα υποδιάστημα  $(\alpha, \beta)$

διαιρείται σε  $n$  υποδιαστήματα πλάτους  $h = \frac{\alpha - \beta}{n}$ . [5] Στο πρόβλημα της παρούσας εργασίας,

υπολογίζονται ολοκληρώματα τόσο στο χώρο  $[0, l_x]$  όσο και στο «χρόνο»  $[0, 1]$  τα οποία χωρίζονται, όπως έχει αναφερθεί ήδη, σε  $n_x$  υποδιαστήματα πλάτους  $dx$  και σε  $n_s$  υποδιαστήματα πλάτους  $ds$ , αντίστοιχα. Πρέπει να σημειωθεί ότι απαιτείται ο αριθμός των υποδιαιρέσεων του διαστήματος να είναι άρτιος και άρα συνεπακόλουθα απαιτείται τα  $n_x$  και  $n_s$  να είναι άρτιοι. Κατά τη μέθοδο Simpson, τα διαδοχικά σημεία που ορίζουν τα υποδιαστήματα πλάτους  $h$  ενώνονται μεταξύ τους με καμπύλη που δεν είναι ευθεία, όπως στην περίπτωση του όπως στην περίπτωση του τραπεζίου, αλλά παραβολή της γενικής μορφής  $p(x) = ax^2 + bx + \gamma$ .

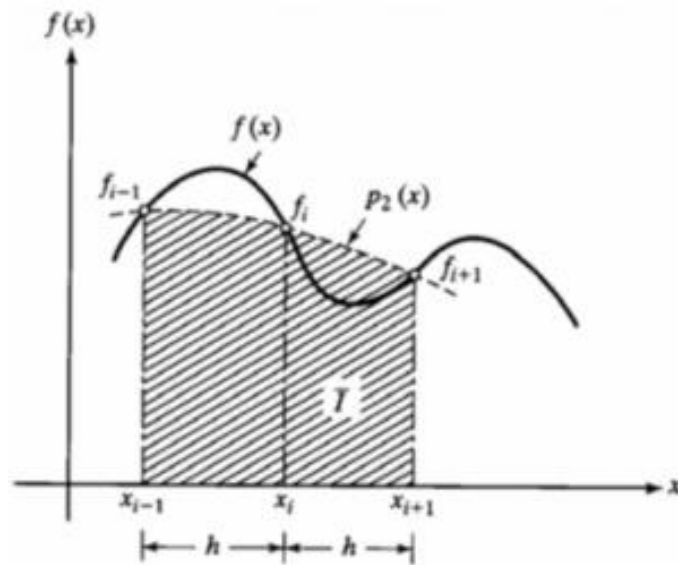
Στην εφαρμογή αυτής της μεθόδου, κάθε σημείο έχει έναν ειδικό συντελεστή που πολλαπλασιάζεται. Συγκεκριμένα, το πρώτο και το τελευταίο σημείο πολλαπλασιάζονται με  $\frac{1}{3}$ ,

τα άρτια σημεία με  $\frac{4}{3}$  και τα περιττά με  $\frac{2}{3}$ . Το ολοκλήρωμα της καμπύλης, υπολογίζεται ως εξής :

$$I \cong (b-a) \frac{f(x_0) + 4 \sum_{i=1,3,5}^{n-1} f(x_i) + 2 \sum_{i=2,4,6}^{n-2} f(x_i) + f(x_n)}{3n}, \text{ όπου } (b-a) \text{ είναι το πλάτος και το}$$

$$\frac{f(x_0) + 4 \sum_{i=1,3,5}^{n-1} f(x_i) + 2 \sum_{i=2,4,6}^{n-2} f(x_i) + f(x_n)}{3n} \text{ είναι το μέσος ύψος [4].}$$

Στην ουσία το ζητούμενο ολοκλήρωμα προκύπτει προσεγγιστικά από την άθροιση των ολοκληρωμάτων  $I_i$  σε όλα τα υποδιαστήματα πλάτους  $h$ , δηλαδή στην περίπτωση μας  $dx$  και  $ds$  [5].



**Σχήμα 6** Μέθοδος ολοκλήρωσης κατά Simpson. Η μέθοδος εφαρμόζεται μόνο εάν το πλήθος των υποδιαστημάτων είναι άρτιος αριθμός

Πιο συγκεκριμένα τώρα για το πρόβλημα της παρούσας εργασίας για την τοπική ανηγμένη πυκνότητα αλυσίδας  $\varphi(x)$  εισάγουμε ένα σύνολο συντελεστών,  $k_j$  ( $j=0,1,\dots,n_x$ ) για τους οποίους θα ισχύει

$k_0 = 1/3$ ,  $k_1 = k_3 = \dots = k_{n_x-1} = 4/3$ ,  $k_2 = k_4 = \dots = k_{n_x-2} = 2/3$ , και  $k_{n_x} = 1/3$  και έτσι το  $\varphi(x)$

υπολογίζεται αριθμητικά ως  $\varphi(i\Delta x) = \sum_{j=0}^{n_x} k_j \Delta s q(i\Delta x, j\Delta s) q(i\Delta x, 1-j\Delta s)$  ή  $\varphi_i = \Delta s \sum_{j=0}^{n_x} k_j q_{i,j} q_{i,n_x-j}$ , με

$\varphi_0 = 0$ . Ομοίως γίνεται και ο υπολογισμός της συνάρτησης μερισμού απλής αλυσίδας  $Q(x)$  με χρήση νέων συντελεστών ολοκλήρωσης  $k_i^0$  ( $i=0,1,\dots,n_x$ ) με  $k_0^0 = 1/3$ ,  $k_1^0 = k_3^0 = \dots = k_{n_x-1}^0 = 4/3$ ,  $k_2^0 = k_4^0 = \dots = k_{n_x-2}^0 = 2/3$ , και  $k_{n_x}^0 = 1/3$ , όπως και στην προηγούμενη περίπτωση,

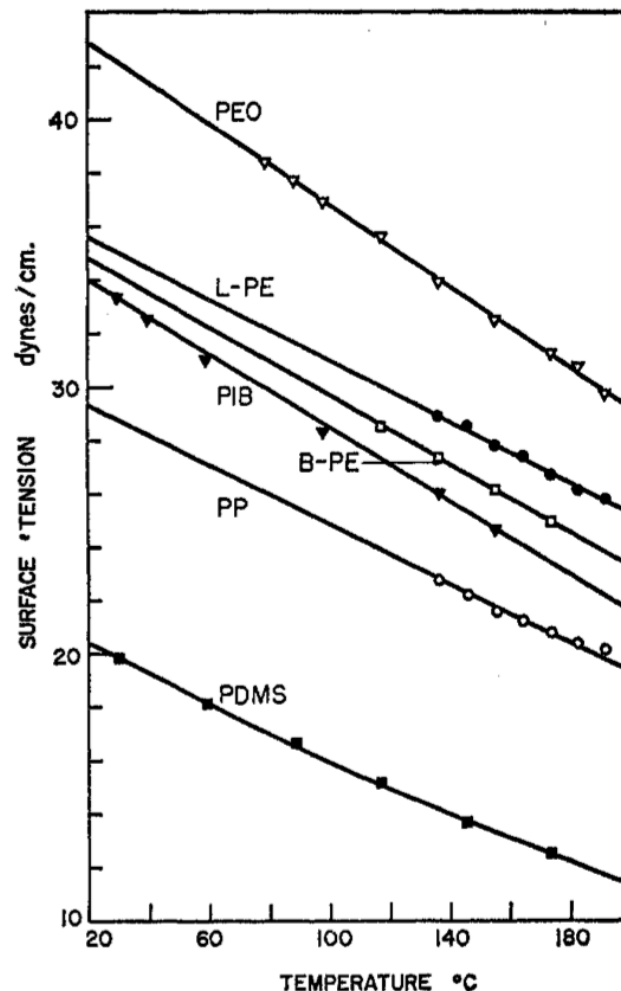
$$\text{ως εξής : } Q = \frac{1}{n_x} \sum_{i=0}^{n_x} k_i^0 q_{i,n_x} \quad \text{ή} \quad Q = \frac{1}{n_x} \sum_{i=0}^{n_x} k_i^0 \phi_i.$$

## 7. Επιλογή Πειραματικών Δεδομένων

Στην παρούσα εργασία, όπως έχει ήδη αναφερθεί, αναπτύχθηκαν και εφαρμόστηκαν τρία διαφορετικά μοντέλα: Η Προσέγγιση Helfand (Helfand Approximation), το μοντέλο Sanchez-Lacombe και το διορθωμένο με τη θεωρία Κλίσεων μοντέλο Sanchez-Lacombe (Gradient Theory). Για την επιλογή από τα τρία αυτά μοντέλα του αποτελεσματικότερου για τον προσεγγιστικό υπολογισμό της επιφανειακής τάσης τήγματος γραμμικού πολυαιθυλενίου κρίνεται αναγκαία η εύρεση κατάλληλων πειραματικών δεδομένων. Οι εργασίες του Ryon-Joon

Roe το 1968 [32] και του Souheng Wu το 1969 [33] διαθέτουν χρήσιμα αποτελέσματα για την επιφανειακή τάση και τελικά από αυτά εξάγονται τα ζητούμενα βιβλιογραφικά δεδομένα, τα οποία θα χρησιμοποιηθούν ως βάση σύγκρισης των αποτελεσμάτων των τριών μοντέλων που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, με σκοπό την εξέταση της ορθότητας τους. Και στις δύο παραπάνω εργασίες, η επιφανειακή τάση υπολογίστηκε πειραματικά με τη μέθοδο της κρεμάμενης σταγόνας («pendent drop»), η οποία αναπτύχθηκε για πρώτη φορά από τους Andreas, Hauser και Tucker το 1938 [34]. Κατά την εφαρμογή της παραπάνω τεχνικής, λοιπόν, στην περίπτωση των Roe και Wu, για τον προσδιορισμό της επιφανειακής τάσης μελετήθηκαν, μέσω φωτογραφικών στιγμιότυπων με χρήση κατάλληλης κάμερας, μορφολογικά χαρακτηριστικά σταγόνων υγρού, όπως η διάμετρος τους, όταν αυτές έπεφταν πάνω στις επιφάνειες διαφόρων πολυμερών [32],[33].

Από την εργασία του Ryon-Joon Roe αξιοποιήθηκε το παρακάτω διάγραμμα για την εξαγωγή της επιφανειακής τάσης του γραμμικού πολυαιθυλενίου:



Σχήμα 7 Επιφανειακή τάση  $\gamma$  συναρτήσει της θερμοκρασίας όπως προκύπτει από την εργασία του Ryon-Joon Roe. [32]

Από το παραπάνω διάγραμμα, λοιπόν, μπορούν προσεγγιστικά να υπολογιστεί η επιφανειακή τάση για τις αντίστοιχες θερμοκρασίες που μελετήθηκαν στην παρούσα



διπλωματική εργασία. Εξάιρεση αποτελεί η θερμοκρασία των 207 °C η οποία σε αυτή την περίπτωση θα αντιπαρατεθεί με το αποτέλεσμα που δίνουν οι 200 °C, η οποία είναι και η μέγιστη θερμοκρασία του παραπάνω διαγράμματος.

Τώρα, όσον αφορά στα πειραματικά αποτελέσματα της εργασίας του Souheng Wu είναι πολύ χρήσιμα , διότι παρέχουν μια συγκεκριμένη εξίσωση υπολογισμού της επιφανειακής τάσης του γραμμικού πολυαιθυλενίου για διάφορες θερμοκρασίες. Σύμφωνα, λοιπόν, με τον Souheng Wu, η επιφανειακή τάση δίδεται από τη εξίσωση:

$$\gamma = 35,7 - 0,0057(T - 20) \quad (4.2)$$

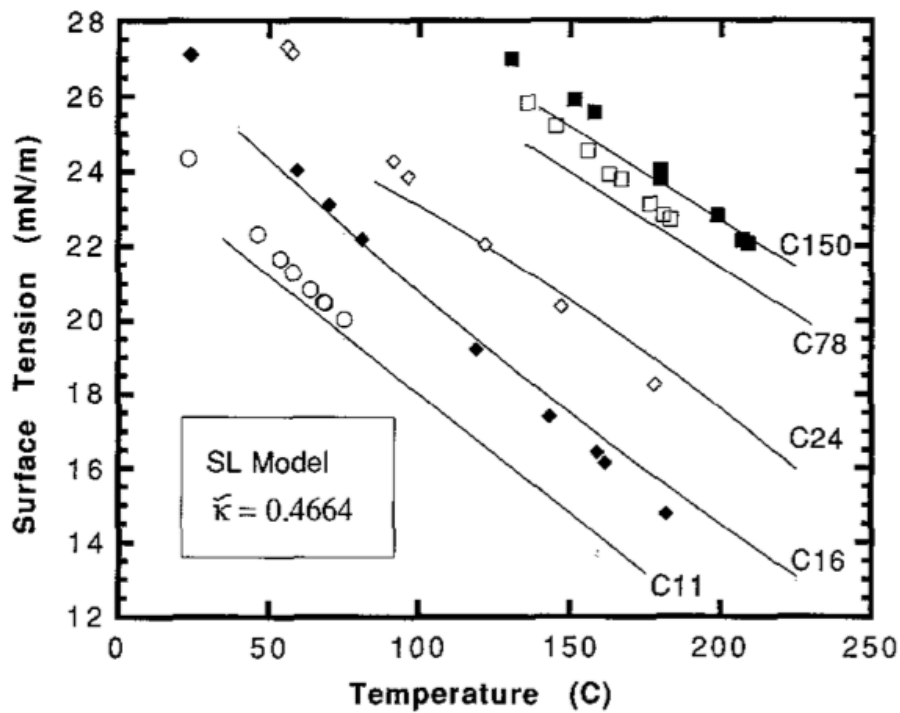
όπου  $T$  σε βαθμούς °C και  $\gamma$  σε dyn/cm ή ισοδύναμα mN/m[33]

Χρησιμοποιήθηκε η παραπάνω εξίσωση για εύρος θερμοκρασιών 127°C έως 247 °C για σύγκριση με τα τρία μοντέλα που εφαρμόστηκαν στην παρούσα εργασία.

Επιπρόσθετα, για την εξέταση της ορθότητας των αποτελεσμάτων για την επιφανειακή τάση και την κατανομή της πυκνότητας του πολυμερούς στην διεπιφανειακή περιοχή αξιοποιήθηκε η Μεταπτυχιακή Εργασία του Δ. Λιβέρη με τίτλο «Πρόβλεψη των διεπιφανειακών ιδιοτήτων πολυμερικών τηγμάτων με χρήση προσομοιώσεων Monte Carlo και Μοριακής Δυναμικής» [28]. Στην εργασία αυτή, μελετήθηκαν δομικά, ενεργειακά και θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά τόσο λεπτών υμενίων ελεύθερου πολυαιθυλενίου όσο και λεπτών υμενίων πλαισιωμένων από στρώματα γραφίτη, μέσω προσομοιώσεων Monte Carlo και του προγράμματος LAMMPS μοριακής δυναμικής. Συγκεκριμένα, αναπτύχθηκε μια νέα μεθοδολογία υπολογισμού των αλληλεπιδράσεων μακράς εμβέλειας, η οποία καλείται ATC (Anisotropic Tail Correction). Η εργασία αυτή παρείχε χρήσιμα δεδομένα για την επιφανειακή τάση και το προφίλ τοπικής πυκνότητας των πολυμερικών αλυσίδων σε θερμοκρασίες 450, 500 και 550 βαθμών Kelvin, τα οποία και συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας [28].

Τέλος, για την ανάλυση των αποτελεσμάτων της επιφανειακής τάσης συναρτήσε του μοριακού βάρους του γραμμικού πολυαιθυλενίου χρησιμοποιήθηκαν τα αντίστοιχα δεδομένα που προκύπτουν από την εργασία των Gregory T. Dee και Bryan B. Sauer το 1991. Στην εργασία αυτή με σκοπό τον προσδιορισμό της εξάρτησης της επιφανειακής τάσης διάφορων πολυμερών, ανάμεσα σε αυτά και το πολυαιθυλένιο, από τη θερμοκρασία και το μοριακό βάρος, συγκρίθηκαν μεταξύ τους τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εφαρμογή δύο διαφορετικών μεθόδων: της πειραματικής τεχνικής Wilhemly και της υπολογιστικής διεπιφανειακής Θεωρίας των Κλίσεων συνδυασμένης με την καταστατική εξίσωση των Flory, Orwoll και Vrij (FOV) και με την αντίστοιχη εξίσωση των Sanchez-Lacombe [35]. Για την περίπτωση του πολυαιθυλενίου αξιοποιήθηκε το διάγραμμα στο οποίο παρουσιάζονται οι τιμές της επιφανειακής τάσης, όπως αυτές προέκυψαν από το πείραμα και από εφαρμογή της Θεωρίας των Κλίσεων σε συνδυασμό με την καταστατική εξίσωση Sanchez-Lacombe με ανηγμένο

παράγοντα επιρροής ίσο με 0.4664, για θερμοκρασίες έως και 250 °C και μοριακά βάρη από 11 (C<sub>11</sub>) έως 150 άτομα άνθρακα (C<sub>150</sub>):



Σχήμα 8 Τιμές της επιφανειακής τάσης συναρτήσει της θερμοκρασίας και του μοριακού βάρους του πολυμερούς υπολογισμένες με την τεχνική Wilhelmy και τη Θεωρία των Κλίσεων με την καταστατική εξίσωση Sanchez-Lacombe. Τα σύμβολα αναπαριστούν τα πειραματικά αποτελέσματα και οι ευθείες τα αντίστοιχα που εξήχθησαν από τη θεωρία των κλίσεων [35].

Από το παραπάνω διάγραμμα είναι εμφανές ότι για μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, η αύξηση του μοριακού βάρους του πολυμερούς επιφέρει αύξηση στην τιμή της επιφανειακής τάσης.

### III. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

#### 1. Συστήματα που μελετήθηκαν

Μελετήθηκε σύστημα τήγματος γραμμικού πολυαιθυλενίου, του οποίου η επιφάνεια είναι ελεύθερη και εκτεθειμένη στο κενό. Με άλλα λόγια, μελετήθηκε διεπιφανειακό σύστημα τήγματος γραμμικού πολυαιθυλενίου-κενού. Συγκεκριμένα, εφαρμόστηκαν στο σύστημα αρχικά διαφορετικές θερμοκρασίες, καθώς επίσης διαφορετικά μοριακά βάρη των πολυμερικών αλυσίδων, με σκοπό τη μελέτη της επίδραση που έχουν αντίστοιχα τα δύο αυτά μεγέθη στην επιφανειακή τάση του πολυμερούς. Σημειώνεται ότι οι θερμοκρασίες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν σημαντικά υψηλότερες του σημείου τήξεως του πολυαιθυλενίου (388 K), έτσι ώστε το πολυμερές να είναι σε κατάσταση τήγματος. Όσον αφορά στα μοριακά βάρη επιλέχθηκαν στατιστικά μήκη πολυμερικών αλυσίδων (chain lengths) από 100 μέχρι και 1000 τμήματα αλυσίδας (chain segments) μαζί με τους κατάλληλους βαθμούς διακριτοποίησης, δηλαδή διαφορετικούς συνδυασμούς τιμών για τα μεγέθη  $n_x$  και  $n_s$ .

Για τον υπολογισμό της επιφανειακής τάσης του πολυμερικού τήγματος χρησιμοποιήθηκαν τρία διαφορετικά μοντέλα, όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα οποία προσδιορίζουν διαφορετικά την έκφραση της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος. Τα μοντέλα αυτά είναι: η Προσέγγιση Helfand (Helfand Approximation), το μοντέλο Sanchez-Lacombe, από το οποίο εξάγεται η πυκνότητα της ενέργειας Helmholtz, και τέλος εκ νέου το μοντέλο Sanchez-Lacombe, αλλά διορθωμένο με την εφαρμογή της θεωρίας των Κλίσεων (Gradient Theory) της μοριακής πυκνότητας των πολυμερικών αλυσίδων.

Η θεωρητική γυροσκοπική ακτίνα  $R_g$  εξαρτάται από το μήκος της υπό μελέτη πολυμερικής αλυσίδας (chain length) και υπολογίζεται σύμφωνα με το χαρακτηριστικό λόγο του Flory,  $C_N$ :

$$\langle R_g^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{\frac{(N-1)C_N l_{c-c}^2}{6}} \quad (\text{III.1.1}),$$

όπου  $N$  είναι το μήκος της πολυμερικής αλυσίδας γραμμικού πολυαιθυλενίου (chain length),  $C_N$  είναι ο χαρακτηριστικός λόγος του Flory για το πολυαιθυλένιο και  $l_{c-c}$  είναι το μήκος δεσμού άνθρακα-άνθρακα της αλυσίδας και ισούται με 0.154 nm. Στην παρούσα εργασία για την τιμή του χαρακτηριστικού λόγου του Flory υιοθετείται η τιμή 8.27, όπως αυτή προέκυψε από

ατομιστικές προσομοιώσεις Monte Carlo [36] και όχι η τιμή 7.8 η οποία προέρχεται από πειράματα που έχουν πραγματοποιηθεί [37],[38].

## 2. Επίδραση της θερμοκρασίας στην επιφανειακή τάση και στα προφίλ της τοπικής πυκνότητας και του αυτό-συνεπούς πεδίου του διεπιφανειακού συστήματος

### 2.1. Επιφανειακή τάση και Θερμοκρασία

#### 2.1.1. Εξάρτηση της επιφανειακής τάσης από την θερμοκρασία

Πρωταρχικό σκοπό της παρουσίας διπλωματικής εργασίας αποτέλεσε αρχικά ο υπολογισμός της επιφανειακής τάσης του πολυμερικού τήγματος γραμμικού πολυαιθυλενίου και στη συνέχεια η εύρεση και η εξέταση των ιδιοτήτων του υπό μελέτη διεπιφανειακού συστήματος που την επηρεάζουν. Στον παρακάτω πίνακα, λοιπόν, δίνονται τα αποτελέσματα της επιφανειακής τάσης σε διάφορες θερμοκρασίες, όπως αυτή προκύπτει από την εφαρμογή, με βάση τη μεθοδολογία που αναπτύχθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, των μοντέλων: Προσέγγιση Helfand (Helfand Approximation), μοντέλο Sanchez-Lacombe και μοντέλο Sanchez-Lacombe διορθωμένο με την εφαρμογή της θεωρίας των Διαβαθμίσεων (Gradient Theory) της μοριακής πυκνότητας των πολυμερικών αλυσίδων. Επίσης, ο παρακάτω πίνακας παρουσιάζει και τις τιμές της επιφανειακής τάσης, όπως αυτές προκύπτουν από τις εργασίες του Ryon-Joon Roe το 1968 [32] και του Souheng Wu το 1969 [33], με βάση τη μεθοδολογία της παραγράφου 7 του προηγούμενου κεφαλαίου.

**Πίνακας 1** Τιμές επιφανειακές τάσης σε διάφορες θερμοκρασίες με χρήση τριών διαφορετικών μοντέλων επίλυσης σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα των Ryon-Joon Roe [32] και Souheng Wu [33].

| Θερμοκρασία<br>(K) | Θερμοκρασία<br>(°C) | Επιφανειακή Τάση (mN/m) |                     |          |               |               |
|--------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|----------|---------------|---------------|
|                    |                     | Προσέγγιση<br>Helfand   | Sanchez-<br>Lacombe | Gradient | Ryon-<br>Joon | Souheng<br>Wu |
| 400                | 127                 | 62.25                   | 18.60               | 26.10    | 29.50         | 29.60         |
| 420                | 147                 | 65.34                   | 18.22               | 25.10    | 28.30         | 28.46         |
| 440                | 167                 | 64.30                   | 17.80               | 24.06    | 27.40         | 27.32         |
| 460                | 187                 | 62.99                   | 17.36               | 23.08    | 26.00         | 26.18         |
| 480                | 207                 | 59.92                   | 16.88               | 22.10    | ≈25.20        | 25.04         |
| 500                | 227                 | 57.33                   | 16.39               | 21.15    |               | 23.90         |
| 520                | 247                 | 52.72                   | 15.88               | 20.20    |               | 22.76         |

Όπως εύκολα μπορεί να παρατηρηθεί από τον πίνακα με τις τιμές της επιφανειακής τάσης στις διάφορες θερμοκρασίες για τα τρία μοντέλα και τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα, η θερμοκρασία επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την τελική τιμή της επιφανειακής τάσης του πολυμερικού τήγματος. Συγκεκριμένα, η επίδραση της θερμοκρασίας είναι εντονότερη στο μοντέλο όπου χρησιμοποιείται η προσέγγιση του Helfand, καθώς υπάρχει πτώση της τιμής της επιφανειακής τάσης μέχρι και περίπου 10 mN/m ή διαφορετικά τυπική απόκλιση της τάξης του 4.7% από τους 400 K μέχρι τους 520 K. Η ευαισθησία του συγκεκριμένου μοντέλου ως προς την θερμοκρασία μπορεί να εξηγηθεί έμμεσα από την εξάρτηση του συντελεστή συμπίεστότητας,  $\kappa_T$ , από την θερμοκρασία. Όπως δείχνουν οι εξισώσεις II.5.5 και II.5.6, ο συντελεστής συμπίεστότητας και η θερμοκρασία περιέχονται στις εκφράσεις του αυτο-συνεπούς πεδίου και της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος και άρα συνεπακόλουθα επηρεάζουν και την επιφανειακή τάση, λόγω της σύνδεσης της με την ελεύθερη ενέργεια, όπως έχει δειχθεί παραπάνω. Σύμφωνα, λοιπόν, με την εργασία των G.T Dee, T. Ougizawa και D. J. Walsh το 1991, οι τιμές του συντελεστή συμπίεστότητας που χρησιμοποιήθηκαν συναρτήσεως της θερμοκρασίας για το μοντέλο Helfand δίνονται από τον παρακάτω πίνακα [39]:

**Πίνακας 2 Τιμές συντελεστή συμπίεστότητας  $\kappa_T$  σε διάφορες θερμοκρασίες [39].**

| <i>Θερμοκρασία (K)</i> | <i>Θερμοκρασία (°C)</i> | <i><math>\kappa_T</math> (Pa<sup>-1</sup>)</i> |
|------------------------|-------------------------|--|
| <b>400</b>             | <b>127</b>              | <b>1.2*10<sup>-9</sup></b>                     |
| <b>420</b>             | <b>147</b>              | <b>1.3*10<sup>-9</sup></b>                     |
| <b>440</b>             | <b>167</b>              | <b>1.4*10<sup>-9</sup></b>                     |
| <b>460</b>             | <b>187</b>              | <b>1.5*10<sup>-9</sup></b>                     |
| <b>480</b>             | <b>207</b>              | <b>1.7*10<sup>-9</sup></b>                     |
| <b>500</b>             | <b>227</b>              | <b>1.9*10<sup>-9</sup></b>                     |
| <b>520</b>             | <b>247</b>              | <b>2.3*10<sup>-9</sup></b>                     |

Όσον αφορά στα άλλα δύο μοντέλα που έχουν ως βάση την καταστατική εξίσωση των Sanchez και Lacombe, παρατηρείται ότι το πρώτο από τα δύο μοντέλα επηρεάζεται και αυτό από την θερμοκρασία, αλλά σε λιγότερο βαθμό σε σχέση και με το μοντέλο Helfand, αλλά και με το διορθωμένο μοντέλο Sanchez-Lacombe. Στο συγκεκριμένο μοντέλο η πτώση στην τιμή της επιφανειακής τάσης φτάνει μέχρι και τα 3 mN/m ή αλλιώς παρουσιάζει τυπική απόκλιση περίπου 0.9%, ενώ στο διορθωμένο μοντέλο φτάνει περίπου τα 6 mN/m με τυπική απόκλιση μεταξύ των τιμών της περίπου 1.97% στο εύρος θερμοκρασιακών που επιλέχθηκαν. Σε σύγκριση με το μοντέλο Helfand και τα δύο μοντέλα με βάση την καταστατική εξίσωση Sanchez-Lacombe δεν επηρεάζονται από το συντελεστή συμπίεστότητας και την εξάρτησή του από τη θερμοκρασία, όπως δείχνουν οι εξισώσεις II.3.12, II.3.13 και II.5.5, II.5.6 αντίστοιχα. Σύμφωνα, όμως με τις προαναφερθείσες εξισώσεις, είναι επίσης εμφανής η εξάρτηση και των δύο μοντέλων από τη θερμοκρασία, δικαιολογώντας την αλλαγή των τιμών της επιφανειακής τάσης

που εξάγονται από τα δύο αυτά μοντέλα. Η εντονότερη εξάρτηση του διορθωμένου μοντέλου Sanchez-Lacombe με τη θεωρία των Κλίσεων πιθανώς να οφείλεται στις πολυπλοκότερες εκφράσεις του αυτό-συνεπούς πεδίου και της ελεύθερης ενέργειας, δεδομένου ότι σε αυτές υπεισέρχεται η μεταβολή της μοριακής πυκνότητας τμημάτων των αλυσίδων στο χώρο.

Έπειτα, δίνονται ακόμη δύο πίνακες, οι οποίοι απεικονίζουν την απόκλιση που εμφανίζει κάθε ένα από τα τρία μοντέλα στην τιμή της επιφανειακής τάσης από τα δύο είδη πειραματικών δεδομένων αντίστοιχα.

Πίνακας 3 Απόκλιση επιφανειακής τάσης των 3 μοντέλων από τα πειραματικά δεδομένα του Ryon-Joon Roe [32].

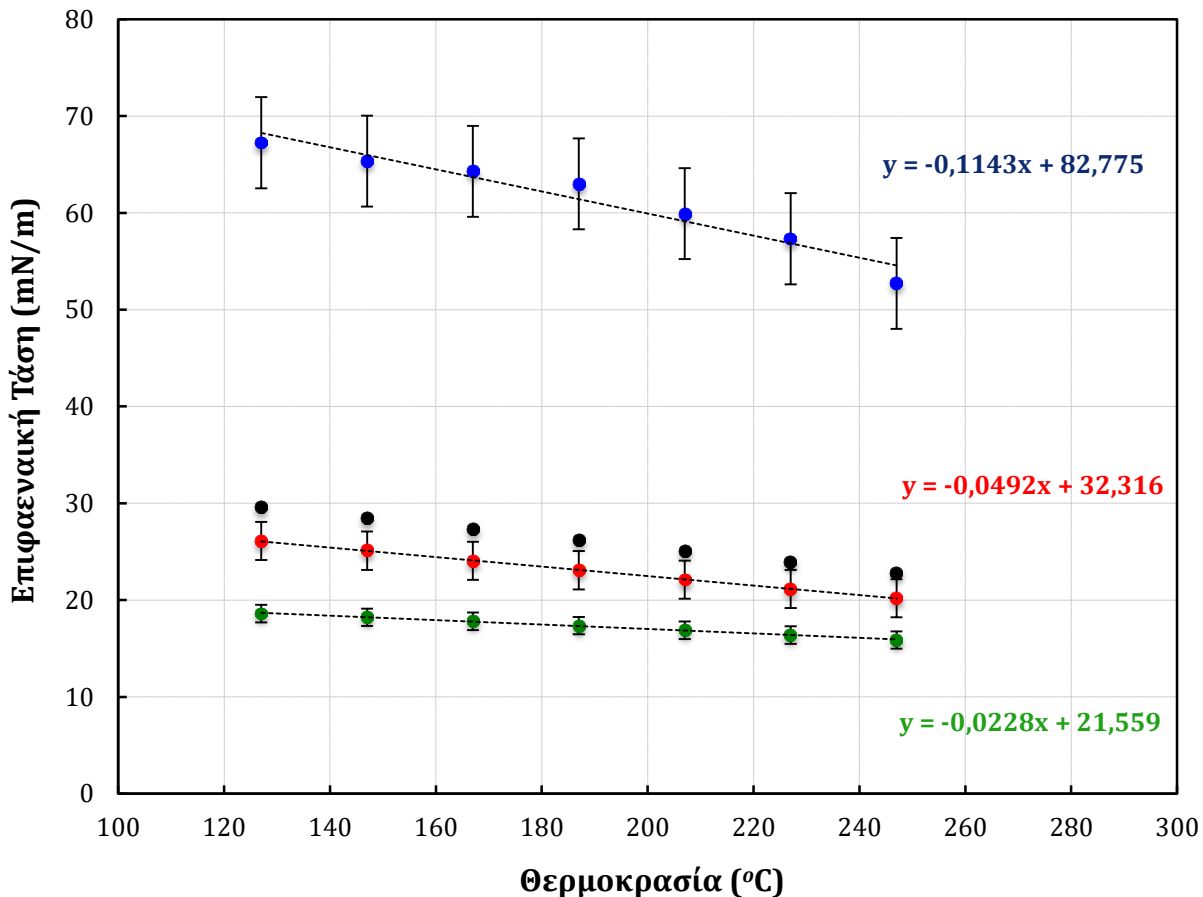
| Θερμοκρασία<br>(K) | Θερμοκρασία<br>(°C) | Απόκλιση (%)          |                     |          |
|--------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|----------|
|                    |                     | Προσέγγιση<br>Helfand | Sanchez-<br>Lacombe | Gradient |
| 400                | 127                 | + 127.97              | -36.95              | -11.53   |
| 420                | 147                 | + 130.88              | -35.62              | -11.31   |
| 440                | 167                 | + 134.67              | -35.04              | -12.19   |
| 460                | 187                 | + 142.27              | -33.23              | -11.23   |
| 480                | 207                 | + 137.78              | -33.02              | -12.30   |

Πίνακας 4 Απόκλιση επιφανειακής τάσης των 3 μοντέλων από τα πειραματικά δεδομένα του Souheng Wu [33].

| Θερμοκρασία<br>(K) | Θερμοκρασία<br>(°C) | Απόκλιση (%)          |                     |          |
|--------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|----------|
|                    |                     | Προσέγγιση<br>Helfand | Sanchez-<br>Lacombe | Gradient |
| 400                | 127                 | + 127.19              | -37.16              | -11.83   |
| 420                | 147                 | + 129.57              | -35.98              | -11.81   |
| 440                | 167                 | + 135.35              | -34.84              | -11.94   |
| 460                | 187                 | + 140.59              | -33.69              | -11.84   |
| 480                | 207                 | + 139.29              | -32.59              | -11.74   |
| 500                | 227                 | +139.87               | -31.43              | -11.25   |
| 520                | 247                 | +131.63               | -30.23              | -10.87   |

Η μεταβολή της επιφανειακής τάσης συναρτήσει της θερμοκρασίας με βάση τις τιμές του πίνακα 1, αλλά και η απόκλιση των αποτελεσμάτων των τριών μοντέλων της εργασίας αυτής από τα αντίστοιχα πειραματικά κατά τον Souheng Wu απεικονίζεται συγκεντρωτικά και λεπτομερώς στο παρακάτω διάγραμμα:

### Επιφανειακή τάση και Θερμοκρασία



- Helfand Approximation
- Sanchez-Lacombe Model-Gradient
- Sanchez-Lacombe Model
- Souheng Wu
- Linear (Helfand Approximation)
- Linear (Sanchez-Lacombe Model-Gradient)
- Linear (Sanchez-Lacombe Model)

Σχήμα 9 Σύγκριση των αποτελεσμάτων για την επιφανειακή τάση των 3 μοντέλων προσομοίωσης μαζί με τα αντίστοιχα σφάλματα με τα πειραματικά δεδομένα της εργασίας του Souheng Wu [33].

Σημειώνεται ότι στο σχήμα 8 περιλαμβάνεται και για τις τρεις περιπτώσεις η αντίστοιχη γραμμική τάση, από την οποία εξάγεται η εξίσωση υπολογισμού της επιφανειακής τάσης με τη χρήση του αντίστοιχου μοντέλου.

Συνολικά, τα πειραματικά δεδομένα και των δύο εργασιών που μελετήθηκαν μαρτυρούν τη σημαντική θερμοκρασιακή εξάρτηση της επιφανειακής τάσης. Έπειτα, όπως εύλογα παρατηρείται από τους πίνακες σύγκρισης, αλλά και από το παραπάνω διάγραμμα, το μοντέλο που προσεγγίζει σε μεγαλύτερο βαθμό τα πειραματικά αποτελέσματα είναι το διορθωμένο με τη

θεωρία Κλίσεων της πυκνότητας τμημάτων μοντέλο Sanchez-Lacombe. Συγκεκριμένα, σε σύγκριση με τα αποτελέσματα των εργασιών των Ryon-Joon Roe και Souheng Wu, η απόκλιση στην επιφανειακή τάση κυμαίνεται κατά μέσο όρο περίπου στο 11.78% με χρήση του παραπάνω μοντέλου. Το παραπάνω ποσοστό απόκλισης μπορεί να χαρακτηριστεί έως και ικανοποιητικό, δεδομένου ότι πρόκειται για μεσοσκοπικής κλίμακας προσομοίωση. Επίσης, είναι εμφανές ότι η αντιμετώπιση του προβλήματος του τήγματος του γραμμικού πολυαιθυλενίου με την ελεύθερη επιφάνεια του εκτεθειμένη στο κενό με τη προσέγγιση του Helfand (Helfand Approximation) αποτυγχάνει πλήρως, καθώς τα σφάλματα υπολογισμού φτάνουν και το 140%. Η αποτυχία αυτή του συγκεκριμένου μοντέλου οδήγησε στην ανάπτυξη του μοντέλου που έχει ως βάση την εξίσωση Sanchez-Lacombe. Το μοντέλο αυτό στην απλή του μορφή, χωρίς δηλαδή να λαμβάνει υπόψη τον τρόπο μεταβολής της πυκνότητας των πολυμερικών αλυσίδων στο χώρο, και μεν περιορίζει το σφάλμα υπολογισμού σημαντικά φτάνοντας μέχρι και 30.23%, αλλά και πάλι τα αποτελέσματα διαφέρουν σημαντικά από τα πειραματικά. Έτσι, η απόκλιση κατορθώνει να περιορισθεί σε ικανοποιητικότερο βαθμό μέσω της ενίσχυσης του μοντέλου Sanchez-Lacombe με τη θεωρία Κλίσεων, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω.

Ένας ακόμη τρόπος προσδιορισμού της θερμοκρασιακής εξάρτησης της επιφανειακής τάσης είναι ο υπολογισμός της ποσότητας  $\frac{1}{\gamma} \left( \frac{d\gamma}{dT} \right)$  για τα τρία μοντέλα και για τα πειραματικά δεδομένα. Έτσι, στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι τιμές της υπό προσδιορισμό ποσότητας για θερμοκρασίες από 400 έως 520 βαθμούς Kelvin και για τιμές της επιφανειακής τάσης όπως αυτές προκύπτουν από τις γραμμικές παρεμβολές του Σχήματος 8:

Πίνακας 5 Τιμές της ποσότητας  $\frac{1}{\gamma} \left( \frac{d\gamma}{dT} \right)$  για τα 3 μοντέλα και για τα πειραματικά δεδομένα της εργασίας του Souheng Wu ως μέτρο της θερμοκρασιακής εξάρτησης της επιφανειακής τάσης [33].

| Θερμοκρασία<br>(K) | Θερμοκρασία<br>(oC) | (1/γ)*(dγ/dT)<br>(1/K) |                     |          |               |
|--------------------|---------------------|------------------------|---------------------|----------|---------------|
|                    |                     | Προσέγγιση<br>Helfand  | Sanchez-<br>Lacombe | Gradient | Souheng<br>Wu |
| 400                | 127                 | -0.0016                | -0.0010             | -0.0019  | -0.0019       |
| 420                | 147                 | -0.0016                | -0.0010             | -0.0020  | -0.0020       |
| 440                | 167                 | -0.0017                | -0.0011             | -0.0021  | -0.0021       |
| 460                | 187                 | -0.0018                | -0.0011             | -0.0022  | -0.0022       |
| 480                | 207                 | -0.0018                | -0.0011             | -0.0023  | -0.0023       |
| 500                | 227                 | -0.0019                | -0.0011             | -0.0024  | -0.0024       |
| 520                | 247                 | -0.0020                | -0.0012             | -0.0025  | -0.0025       |



Από τον Πίνακα 5 είναι εμφανές ότι το διορθωμένο μοντέλο Sanchez-Lacombe παρουσιάζει ταυτόσημες τιμές για την ποσότητα  $\frac{I}{\gamma} \left( \frac{d\gamma}{dT} \right)$  με τα πειραματικά δεδομένα κατά Souheng Wu.

Δηλαδή εμφανίζουν παραπλήσια συμπεριφορά ως προς τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της επιφανειακής τάσης, επιβεβαιώνοντας εκ νέου ότι αυτό είναι το μοντέλο που προσεγγίζει αποτελεσματικότερα το πείραμα.

Τέλος, ακολουθεί πίνακας και το αντίστοιχο διάγραμμα σύγκρισης των αποτελεσμάτων για την επιφανειακή τάση της παρούσας εργασίας με εκείνα της Μεταπτυχιακής εργασίας του Δ. Λιβέρη, σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν επίσης στην παράγραφο 7 του προηγούμενου κεφαλαίου.

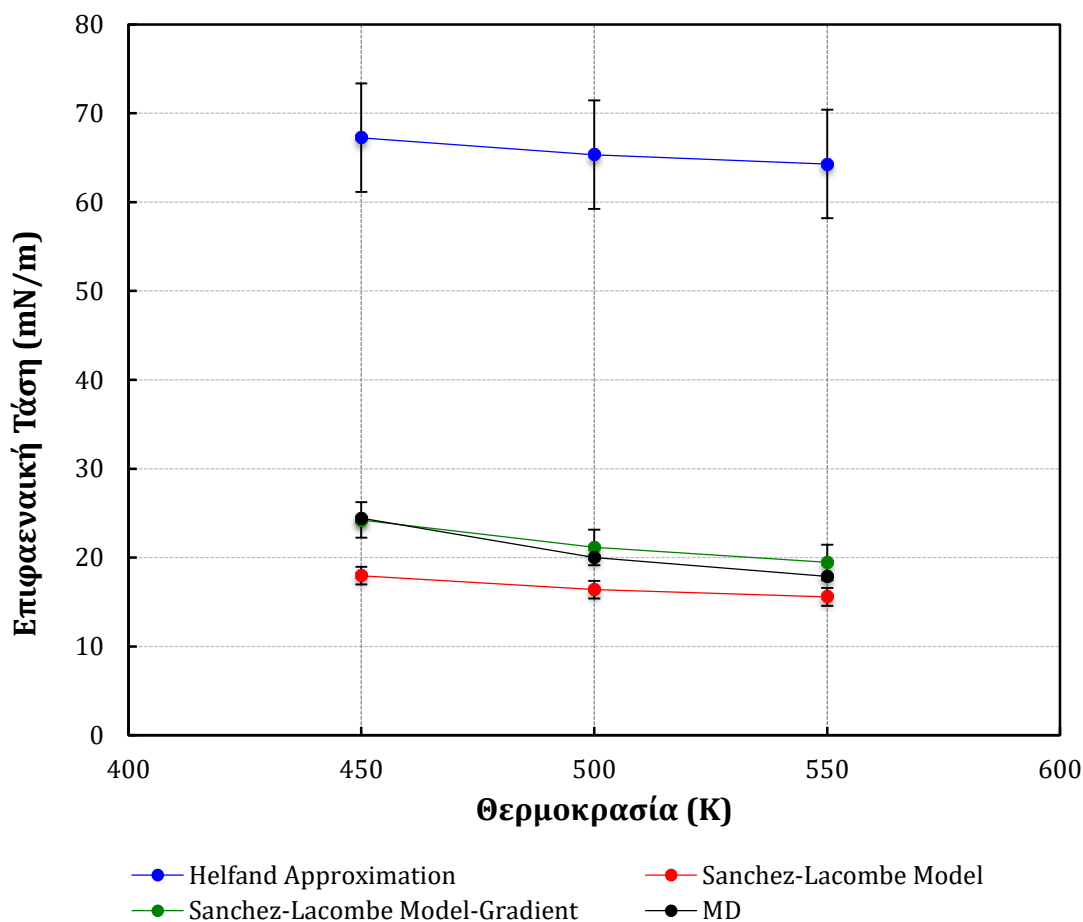
**Πίνακας 6** Τιμές επιφανειακές τάσης σε διάφορες θερμοκρασίες με χρήση τριών διαφορετικών μοντέλων επίλυσης σε σύγκριση με τα δεδομένα μοριακής δυναμικής του Δ. Λιβέρη [28].

| Θερμοκρασία<br>(K) | Θερμοκρασία<br>(°C) | Επιφανειακή Τάση (mN/m) |                 |          |                  |
|--------------------|---------------------|-------------------------|-----------------|----------|------------------|
|                    |                     | Προσέγγιση Helfand      | Sanchez-Lacombe | Gradient | Μοριακή Δυναμική |
| 450                | 177                 | 64.29                   | 17.97           | 24.23    | 24.43            |
| 500                | 227                 | 57.33                   | 16.39           | 21.15    | 20.02            |
| 550                | 277                 | 49.39                   | 15.58           | 19.46    | 17.88            |

**Πίνακας 7** Απόκλιση επιφανειακής τάσης των 3 μοντέλων από τα δεδομένα μοριακής δυναμικής του Δ Λιβέρη [28].

| Θερμοκρασία<br>(K) | Θερμοκρασία<br>(°C) | Απόκλιση (%)       |                 |          |
|--------------------|---------------------|--------------------|-----------------|----------|
|                    |                     | Προσέγγιση Helfand | Sanchez-Lacombe | Gradient |
| 450                | 177                 | + 163.20           | -26.42          | -0.80    |
| 500                | 227                 | + 186.39           | -18.12          | -13.40   |
| 550                | 277                 | + 176.25           | -12.85          | -20.33   |

### Σύγκριση αποτελεσμάτων επιφανειακής τάσης με τα αποτελέσματα προσομοίωσης Μοριακής Δυναμικής



Σχήμα 10 Σύγκριση των αποτελεσμάτων για την επιφανειακή τάση των 3 μοντέλων προσομοίωσης μαζί με τα αντίστοιχα σφάλματα με τα δεδομένα μοριακής δυναμικής της εργασίας του Δ. Λιβέρη [28].

Από τους παραπάνω πίνακες και το αντίστοιχο διάγραμμα παρατηρείται αρχικά εκ νέου η ευαισθησία της επιφανειακής τάσης του πολυαιθυλενίου ως προς την μεταβολή της θερμοκρασίας. Στην περίπτωση της μοριακής δυναμικής, η μείωση της τιμής επιφανειακής τάσης με την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 450 K στους 550 K είναι σημαντικής, της τάξης του 26.8%. Η συμπεριφορά αυτή συμφωνεί πλήρως με όσα έχουν διαπιστωθεί έως τώρα με τη χρήση των μοντέλων της παρούσας εργασίας. Τέλος, το διορθωμένο μοντέλο Sanchez-Lacombe είναι εκείνο που και σε αυτή την περίπτωση εμφανίζει την μικρότερη απόκλιση, κατά μέσο όρο 11.5%, από τα αποτελέσματα της μοριακής δυναμικής. Εξαιρέση αποτελεί η τιμή της επιφανειακής τάσης στους 550 K, όπου λόγω της μεγάλης μείωσης που υφίσταται η τιμή της επιφανειακής τάσης στο μοντέλο μοριακής δυναμικής, σε αντίθεση με το διορθωμένο μοντέλο Sanchez-Lacombe που δείχνει να επηρεάζεται σε μικρότερο βαθμό, η τιμή που προκύπτει από το απλό μοντέλο Sanchez-Lacombe είναι αυτή που έρχεται σε μεγαλύτερη συμφωνία με τα δεδομένα μοριακής δυναμικής.

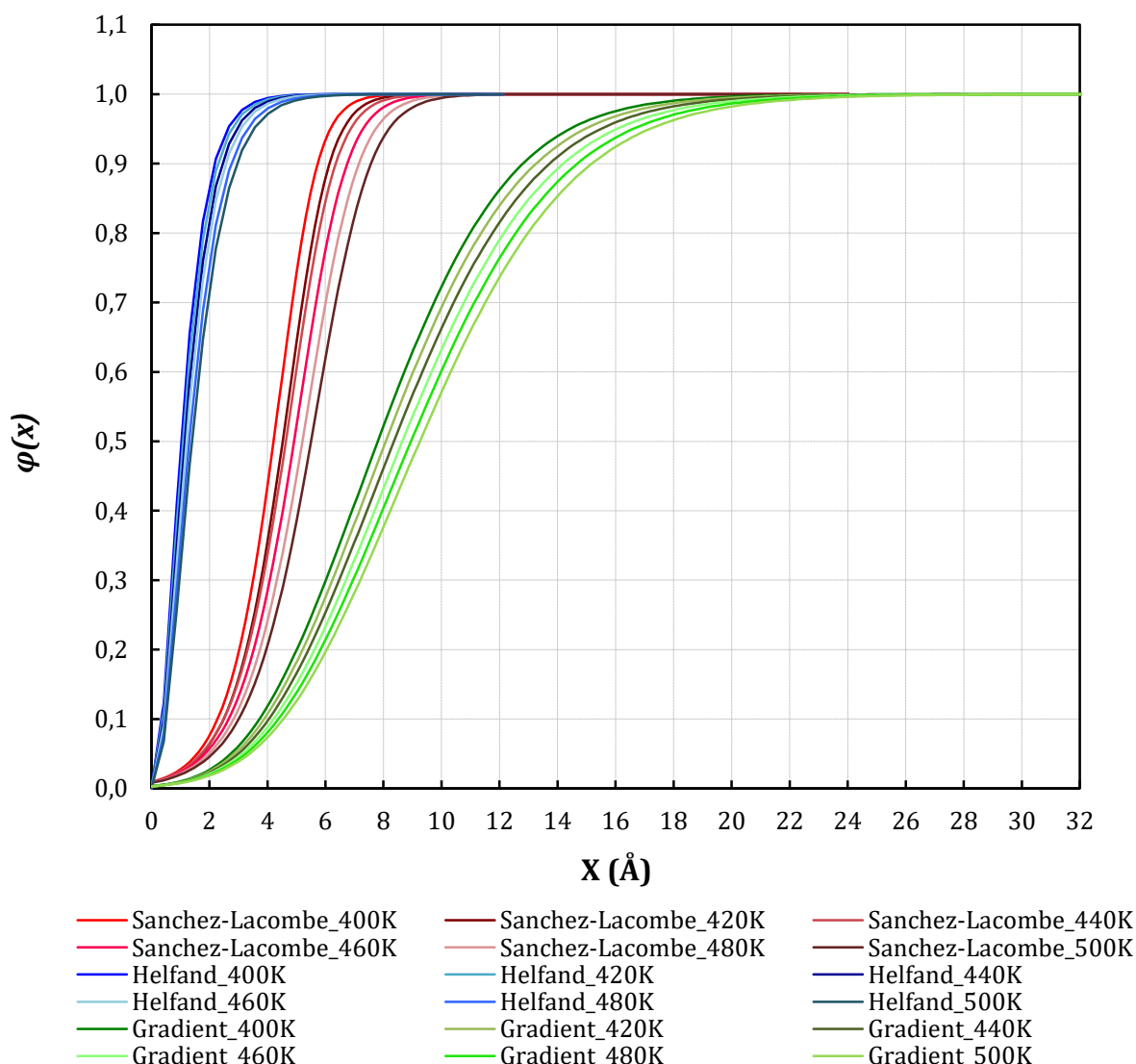
## **2.2 Προφίλ τοπικής πυκνότητας των αλυσίδων και Θερμοκρασία**

### **2.2.1 Εξάρτηση των προφίλ τοπικής πυκνότητας των αλυσίδων των 3 μοντέλων προσομοίωσης από τη θερμοκρασία**

Τα προφίλ τοπικής ανηγμένης πυκνότητας των πολυμερικών αλυσίδων αποτελούν ένα πολύ σημαντικό εργαλείο για τη μελέτη των διακυμάνσεων στην τιμή που εμφανίζει μέσα στο χώρο που δημιουργεί και εξετάζει το κάθε μοντέλο προσομοίωσης του διεπιφανειακού συστήματος. Η ανηγμένη πυκνότητα είναι ένα μέγεθος που επηρεάζει σημαντικά τους υπολογισμούς της επιφανειακής τάσης, καθώς υπεισέρχεται σε όλες τις εξισώσεις που διαμορφώνουν το πρόβλημα που επιλύεται στην παρούσα εργασία. Συγκεκριμένα, ο υπολογισμός της ανηγμένης πυκνότητας αποτελεί την τρίτη βασική εξίσωση προς επίλυση της θεωρίας του Αυτο-συνεπούς πεδίου (εξ.Π.1.19). Επομένως, κρίνεται αναγκαία η επιλογή του μοντέλου προσομοίωσης που λαμβάνει αποτελεσματικά και επαρκώς τις διακυμάνσεις της ανηγμένης πυκνότητας, καθώς επίσης η επίδραση που έχουν ιδιότητες του συστήματος, όπως η θερμοκρασία στην τιμή και το συνολικό προφίλ της. Το προφίλ της τοπικής πυκνότητας των πολυμερικών αλυσίδων είναι σιγμοειδούς μορφής και οι τιμές που λαμβάνει το συγκεκριμένο μέγεθος κυμαίνονται από 0 στη διεπιφάνεια του πολυμερούς με το κενό, όπου θεωρητικά η συγκέντρωση των πολυμερικών αλυσίδων είναι σχεδόν μηδενική, μέχρι και 1 στον κύριο όγκο του πολυμερούς. Επομένως, πρόκειται για μια αρκετά απότομη μεταβολή της τιμής της ανηγμένης πυκνότητας μέσα στο χώρο, η οποία απαιτείται να ληφθεί αποτελεσματικά υπόψη.

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα προφίλ της τοπικής πυκνότητας για καθένα από τα τρία μοντέλα που εφαρμόστηκαν στην παρούσα εργασία και η επίδραση που έχει σε αυτά η μεταβολή της θερμοκρασίας σε εύρος 400 έως 500 βαθμών Kelvin.

## Προφίλ τοπικής πυκνότητας και θερμοκρασία



**Σχήμα 11** Προφίλ τοπικής πυκνότητας του μοντέλου Helfand, του μοντέλου Sanchez-Lacombe και διορθωμένου με τη θεωρία Κλίσεων μοντέλου Sanchez-Lacombe σε διάφορες θερμοκρασίες.

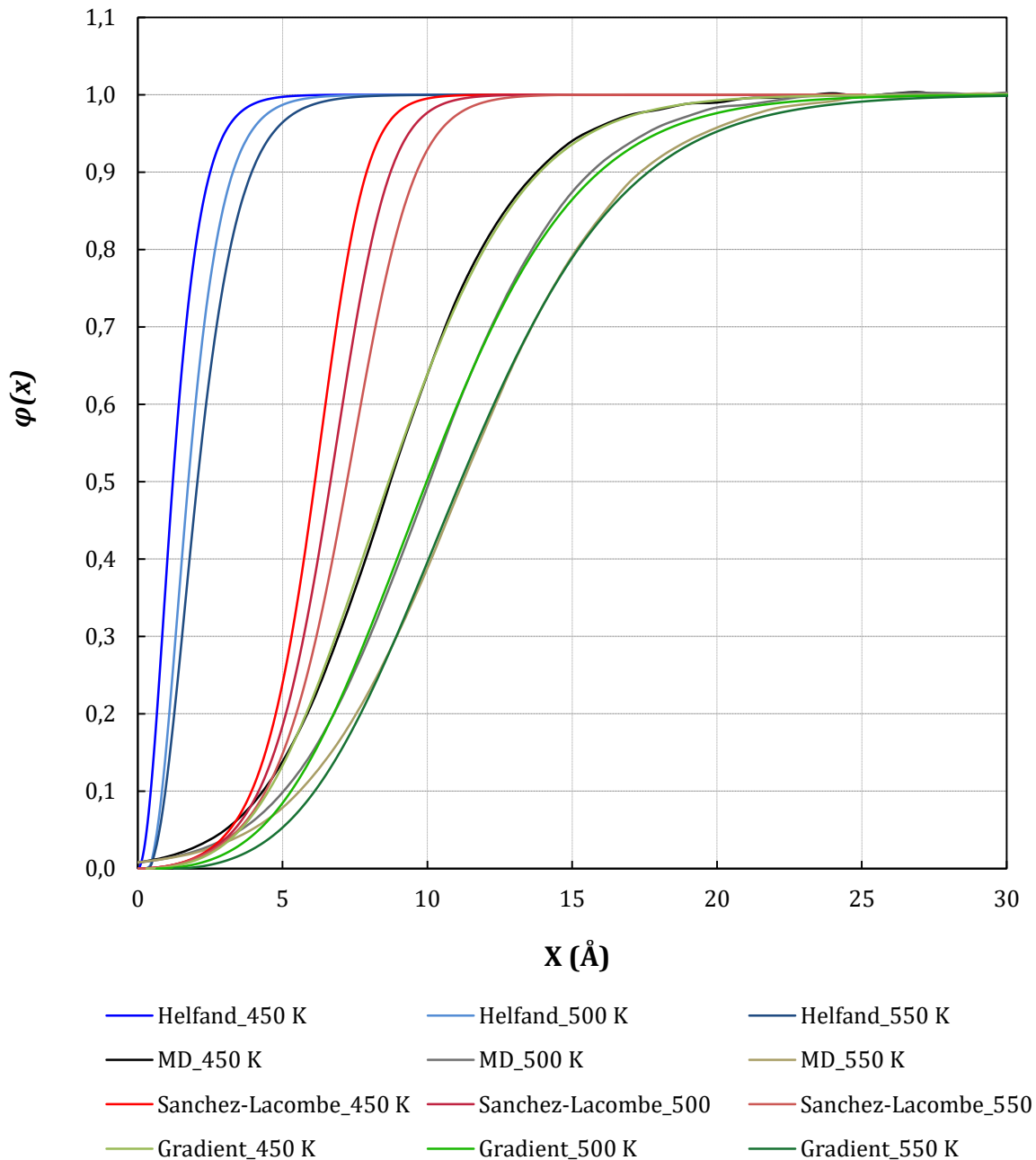
Είναι εμφανές από το παραπάνω διάγραμμα ότι και στα τρία μοντέλα, μπορεί τα προφίλ της τοπικής πυκνότητας να διατηρούν τη σιγμοειδή τους μορφή με την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 400 έως τους 500 Kelvin, αλλά η κλίση των καμπύλων υφίσταται μια μικρή αλλά σημαντική για το συγκεκριμένο πρόβλημα μεταβολή. Συγκεκριμένα, για το μοντέλο Helfand η μεταβολή της κλίσης φτάνει και τη διαφορά των  $0.14 \text{ \AA}^{-1}$ , δηλαδή από κλίση  $0.49 \text{ \AA}^{-1}$  στους 400 K σε  $0.35 \text{ \AA}^{-1}$  στους 500 K. Η εξάρτηση αυτή της τοπικής πυκνότητας από τη θερμοκρασία σε συνδυασμό με την αντίστοιχη εξάρτηση από συντελεστή συμπίεστος,  $\kappa_T$ , δικαιολογεί την ευαισθησία της επιφανειακής τάσης στη μεταβολή θερμοκρασίας για το συγκεκριμένο μοντέλο. Έπειτα, όσον αφορά στο μοντέλο Sanchez-Lacombe η μεταβολή στη κλίση των καμπύλων φτάνει μέχρι και τα  $0.04 \text{ \AA}^{-1}$ , συγκεκριμένα από  $0.09 \text{ \AA}^{-1}$  στους 400 K σε  $0.05 \text{ \AA}^{-1}$  στους 500 K. Η μεταβολή, λοιπόν, που υφίσταται η τοπική πυκνότητα των αλυσίδων συναρτίζεται της θερμοκρασίας δικαιολογεί και την αντίστοιχη αλλαγή στην τιμή της επιφανειακής τάσης και για αυτό το μοντέλο. Τέλος, στο διορθωμένο μοντέλο Sanchez-Lacombe, η κλίση των καμπύλων

κυμαίνεται από τα  $0.06 \text{ \AA}^{-1}$  στους 400 K σε  $0.04 \text{ \AA}^{-1}$  στους 500 K. Ακόμα και αυτή η μικρή σχετικά μεταβολή στην κλίση του προφίλ της τοπικής πυκνότητας επηρεάζει σημαντικά την τιμή της επιφανειακής τάσης. Αυτό συμβαίνει διότι το μοντέλο αυτό είναι ακόμα πιο ευαίσθητο προς την όποια μεταβολή πραγματοποιείται στην τιμή της τοπικής πυκνότητας, δεδομένου ότι λαμβάνει υπόψη τις διάφορες διαβαθμίσεις της πυκνότητας τμημάτων των αλυσίδων στο σύστημα. Έτσι, εξηγείται και η μεγαλύτερη ευαισθησία που παρουσιάζει το διορθωμένο μοντέλο Sanchez-Lacombe σε σχέση με το αντίστοιχο απλό μοντέλο.

### **2.2.2 Σύγκριση του προφίλ πυκνότητας μεταξύ των 3 μοντέλων και προσομοίωσης Μοριακής Δυναμικής**

Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 2.1.1 της παρούσας εργασίας, τα μοντέλα προσομοίωσης που δίνουν τα ικανοποιητικότερα αποτελέσματα για την επιφανειακή τάση είναι με φθίνουσα σειρά το διορθωμένο μοντέλο Sanchez-Lacombe, το απλό μοντέλο Sanchez-Lacombe και στο τέλος η προσέγγιση Helfand. Είναι σημαντικό να εξετασθεί ο ρόλος της τοπικής πυκνότητας στο συγκεκριμένο αποτέλεσμα. Για να επιτευχθεί αυτό θεωρείται χρήσιμη η σύγκριση του προφίλ πυκνότητας τόσο μεταξύ των 3 μοντέλων προσομοίωσης της παρούσας εργασίας όσο και με το αντίστοιχο που προέρχεται από άλλης κλίμακας προσομοίωσης. Συγκεκριμένα, γίνεται σύγκριση με τα δεδομένα της Μεταπτυχιακής Διπλωματικής Εργασίας του Δ. Λιβέρη, όπου μελετάται παρόμοιο πρόβλημα με τη χρήση προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής, οι οποίες αποδίδουν διαφορετικού τύπου, αλλά και ακριβέστερη περιγραφή του συστήματος κυρίως σε περιπτώσεις πολυμερών μικρού μοριακού βάρους [28]. Η σύγκριση μεταξύ των προφίλ συνολικά και των 4 προσομοιώσεων πραγματοποιείται σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, εκείνες των 450 K, 500 K και 550 K, με σκοπό την εξαγωγή όσο τον δυνατόν επαρκέστερων συμπερασμάτων. Τα προφίλ τοπικής ανηγμένης πυκνότητας δίνονται, λοιπόν, στα διαγράμματα που ακολουθούν.

## Προφίλ τοπικής πυκνότητας για 4 μοντέλα σε διαφορετικές θερμοκρασίες



**Σχήμα 12** Σύγκριση του προφίλ τοπικής πυκνότητας μεταξύ των 3 μοντέλων προσομοίωσης της παρούσας εργασίας και προσομοίωσης Μοριακής Δυναμικής για τις θερμοκρασίες 450 K, 500 K και 550 K [28].

Από το παραπάνω διαγράμμα παρατηρείται αρχικά μια έντονη διαφορά μεταξύ των κλίσεων των 4 διαφορετικών προφίλ της τοπικής πυκνότητας. Συγκεκριμένα, το μοντέλο Helfand παρουσιάζει την πιο απότομη κλίση, ενώ αντίστοιχα το μοντέλο Μοριακής Δυναμικής εμφανίζει την πιο ομαλή μετάβαση μεταξύ των δύο ακραίων τιμών της τοπικής ανηγμένης πυκνότητας των αλυσίδων στο σύστημα, δηλαδή από το 0 στην διεπιφανειακή περιοχή μέχρι το 1 στον κύριο όγκο του πολυμερούς. Η αρκετά απότομη κλίση του μοντέλου Helfand φαίνεται να αποτελεί την

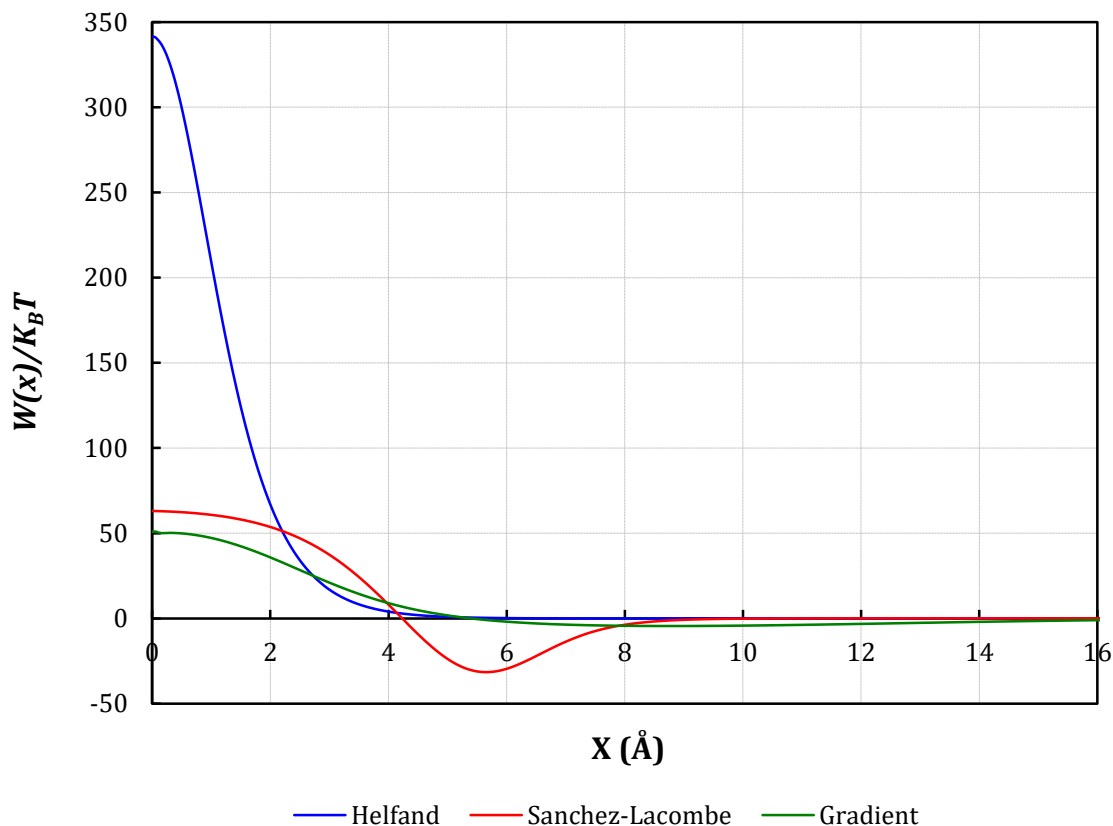
κυριότερη αιτία αποτυχίας εφαρμογής του συγκεκριμένου μοντέλου στο πρόβλημα που επιλύεται στην παρούσα εργασία. Με άλλα λόγια, δεν κατορθώνει να λάβει υπόψη επαρκώς και άρα να αποδώσει λεπτομερώς τις διακυμάνσεις στην τιμή της τοπικής πυκνότητας μέσα στο σύστημα. Αυτό συμβαίνει διότι η προσέγγιση Helfand δύναται να παρέχει ικανοποιητικά αποτελέσματα μόνο σε συστήματα όπου η τιμή της πυκνότητας τμημάτων πολυμερικών αλυσίδων παραμένει συνεχώς πολύ κοντά στην τιμή της πυκνότητας των μονομερικών τμημάτων αλυσίδων στον κύριο όγκο του πολυμερούς. Συμπεραίνουμε, επομένως, ότι αναζητείται μοντέλο τέτοιο ώστε το προφίλ πυκνότητας που παράγει να έχει την ομαλότερη δυνατή κλίση, στα πρότυπα της προσομοίωσης Μοριακής Δυναμικής. Έτσι, είναι εμφανές από το παραπάνω διάγραμμα ότι το απλό μοντέλο Sanchez-Lacombe παρουσιάζει ομαλότερη κλίση από το αντίστοιχο μοντέλο του Helfand, αλλά και πάλι απέχει αρκετά από την επιθυμητή κλίση της προσομοίωσης Μοριακής Δυναμικής. Με τη διόρθωση, όμως, του μοντέλου Sanchez-Lacombe με τη Θεωρία Κλίσεων, με την οποία και επιτυγχάνεται η επαρκής περιγραφή των διακυμάνσεων της μοριακής πυκνότητας τμημάτων αλυσίδων στο χώρο, το προφίλ τοπικής πυκνότητας προσεγγίζει σε μεγάλο και ικανοποιητικό βαθμό εκείνο της Μοριακής Δυναμικής. Άρα, η κλίση των παραπάνω προφίλ που παρουσιάζουν τα μοντέλα που μελετώνται και η σχέση που έχουν μεταξύ τους δικαιολογεί και τα αποτελέσματα της επιφανειακής τάσης, τα οποία παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο 2.1, δηλαδή την επικράτηση του διορθωμένου μοντέλου Sanchez-Lacombe έναντι των άλλων δύο. Τέλος, παρατηρείται ότι και σε αυτή την περίπτωση ότι η επίδραση της θερμοκρασίας στο προφίλ της τοπικής πυκνότητας και στα 3 υπό μελέτη μοντέλα της παρούσας εργασίας είναι σημαντική.

## **2.3 Προφίλ αυτό-συνεπούς πεδίου και Θερμοκρασία**

### **2.3.1 Εξαγωγή του προφίλ του αυτό-συνεπούς πεδίου και σύγκριση μεταξύ των 3 μοντέλων προσομοίωσης**

Στην επίλυση του προβλήματος που απασχολεί την παρούσα διπλωματική εργασία σημαντικό ρόλο έχει ο προσδιορισμός του αυτο-συνεπούς πεδίου, το οποίο αποτελεί και το δομικό λίθο της ομώνυμης θεωρίας. Για να μελετηθεί κατάλληλα το μέγεθος αυτό εξάγεται και αναλύεται το προφίλ του στο χώρο. Είναι σημαντικό να παρατηρηθεί η μορφή που έχει για κάθε ένα από τα τρία μοντέλα, καθώς επίσης σε ποιο βαθμό επηρεάζεται από τη θερμοκρασία. Έτσι, στη συνέχεια παρατίθενται αρχικά ένα διάγραμμα για θερμοκρασία 450 K, όπου απεικονίζεται το προφίλ του αυτο-συνεπούς πεδίου για τα τρία μοντέλα προσομοίωσης με σκοπό να συγκριθούν μεταξύ τους.

### Προφίλ αυτο-συνεπούς πεδίου για τα 3 μοντέλα προσομοίωσης στους 450 K



Σχήμα 13 Σύγκριση του προφίλ του αυτο-συνεπούς πεδίου μεταξύ των τριών μοντέλων προσομοίωσης της παρούσας εργασίας στους 450 K.

Είναι σημαντικό να αναλυθούν οι έντονα διαφορετικές μορφές που έχει το προφίλ για κάθε μοντέλο. Για να κατανοηθούν επαρκώς οι διαφορές αυτές χρειάζεται να ληφθούν υπόψη οι εκφράσεις του αυτο-συνεπούς πεδίου για κάθε μοντέλο, ώστε να γνωρίζουμε από ποια μεγέθη εξαρτώνται οι εκφράσεις αυτές. Οι πληροφορίες που εξάγονται σε αυτήν την περίπτωση είναι επίσης χρήσιμες για την εξέταση του προφίλ του πεδίου από τη θερμοκρασία και το μοριακό βάρος των αλυσίδων, όπως και αναλύεται στη συνέχεια.

Όσον αφορά, λοιπόν, στην προσέγγιση Helfand, σύμφωνα με την αρκετά απλής μορφής εξ. Π.4.6, το πεδίο επηρεάζεται από την τοπική ανηγμένη πυκνότητα των αλυσίδων,  $\phi(x)$ , και από τον συντελεστή ισόθερμης συμπίεστικότητας  $\kappa_T$ . Για τα δύο μοντέλα που χρησιμοποιούν την Καταστατική Εξίσωση Sanchez-Lacombe, οι αντίστοιχες εκφράσεις του πεδίου είναι σημαντικά πιο πολύπλοκης μορφής σε σχέση με εκείνη του μοντέλου Helfand. Σε αυτές υπεισέρχονται τα ανηγμένα μεγέθη της θερμοκρασίας, της πίεσης και της μοριακής πυκνότητας τμημάτων των πολυμερικών αλυσίδων, καθώς επίσης το αντίστοιχο μήκος αλυσίδας που προκύπτει από το μοντέλο Sanchez-Lacombe. Η εξάρτηση, λοιπόν, του αυτο-συνεπούς πεδίου από μια σειρά διαφορετικών μεγεθών οδηγεί σε προφίλ με περισσότερες διακυμάνσεις και σημεία καμψής σε σχέση με το αρκετά ομαλό προφίλ που εξάγεται από το μοντέλο Helfand. Είναι εμφανές από τα



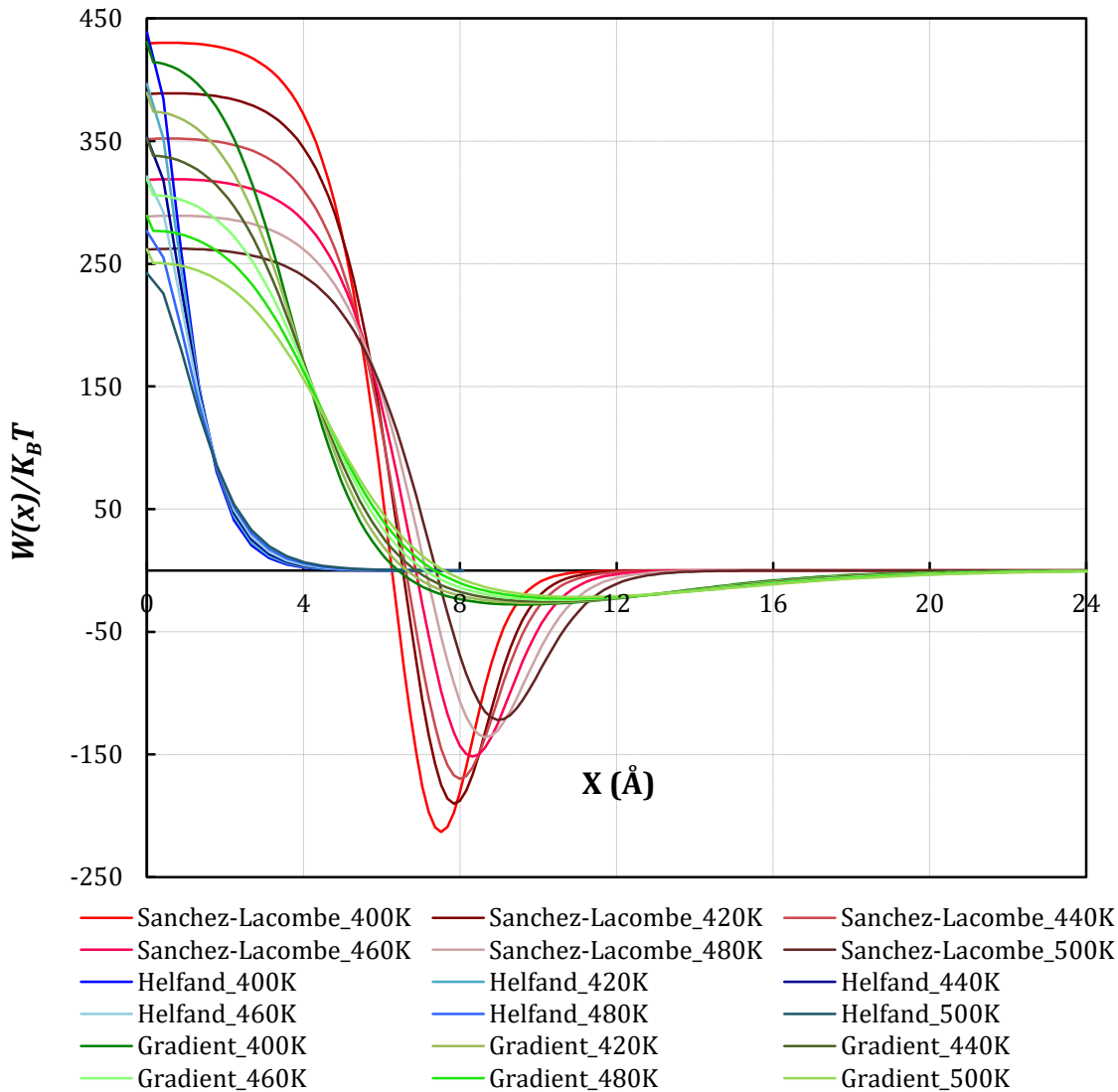
παραπάνω διαγράμματα, ότι το προφίλ για τη προσέγγιση Helfand, έχει τη μορφή μιας απλής φθίνουσας πολυωνυμικής συνάρτησης, η οποία κοντά στη διεπιφανειακή περιοχή λαμβάνει τις μέγιστες τιμές, ενώ μέσα σε λίγα μόνο Ångströms μηδενίζεται στον κύριο όγκο του πολυμερούς. Προφανώς, και για τα τρία μοντέλα στο κύριο όγκο του πολυμερούς δεν ασκείται καμιάς μορφής αυτό-συνεπές πεδίου στις αλυσίδες και για αυτό πρέπει να εστιάζουμε στο τι συμβαίνει σε όλη την έκταση της διεπιφανειακής περιοχής. Τέλος, είναι εμφανές ότι στο μοντέλο Helfand κοντά στην επιφάνεια επαφής μεταξύ του πολυμερούς και του κενού το πεδίο κατέχει πολύ υψηλότερες τιμές σε σχέση με τα άλλα δύο μοντέλα.

Σχετικά με τα δύο μοντέλα Sanchez-Lacombe, παρατηρείται ότι το πεδίο λαμβάνει θετικές και αρνητικές τιμές. Επίσης, και στα δύο μοντέλα το προφίλ εμφανίζει δύο σημεία καμπής, αλλά και μιας μορφής ενεργειακό «πηγάδι» στον αρνητικό άξονα. Συγκεκριμένα, στο διορθωμένο μοντέλο, αυτό το «πηγάδι» είναι ασθενές, ενώ αντίθετα στο απλό μοντέλο αρκετά έντονο. Αυτή η διαφορά είναι και η σημαντικότερη που παρατηρείται μεταξύ του πεδίου των δύο μοντέλων και μπορεί να δικαιολογηθεί με βάση τις εξ. II.3.12 και II.5.5. Δηλαδή, στο διορθωμένο μοντέλο Sanchez-Lacombe, το αυτό-συνεπές πεδίο στην ουσία προκύπτει από το αυτο-συνεπές πεδίο του απλού μοντέλου αν αυτό μειωθεί κατά την τιμή της δεύτερης παράγωγου της μοριακής πυκνότητας τμημάτων αλυσίδων στο χώρο.

### **2.3.2 Εξάρτηση των προφίλ του αυτό-συνεπές πεδίου των 3 μοντέλων προσομοίωσης από τη θερμοκρασία**

Δίνονται ακόμα τρία διαγράμματα του προφίλ του πεδίου, ένα για κάθε μοντέλο, για εύρος θερμοκρασιών από 400 έως 500 βαθμούς Kelvin. Τα τρία αυτά διαγράμματα χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της σχέσης μεταξύ αυτό-συνεπές πεδίου και θερμοκρασίας.

**Προφίλ αυτο-συνεπούς πεδίου για τα 3 μοντέλα προσομοίωσης σε διαφορετικές θερμοκρασίες**



**Σχήμα 14** Σύγκριση του προφίλ του αυτό-συνεπούς πεδίου για τα τρία μοντέλα προσομοίωσης για θερμοκρασίες από 400 K έως 500 K

Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν στην παράγραφο 2.3.1 του παρόντος κεφαλαίου, στο μοντέλο Helfand το αυτό-συνεπές πεδίο εξαρτάται από την τοπική ανηγμένη πυκνότητα των αλυσίδων,  $\phi(x)$ , και από το συντελεστή ισόθερμης συμπιεστότητας  $\kappa_T$ . Έτσι, δεδομένου ότι και τα δύο αυτά μεγέθη επηρεάζονται από τη θερμοκρασία, με την αύξηση της τελευταίας από τους 400 K έως τους 500 K, μεταβάλλεται με ανάλογο τρόπο και το προφίλ. Συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας πρώτον μειώνονται οι μέγιστες τιμές του πεδίου στην διεπιφανειακή περιοχή και δεύτερον η κλίση των καμπύλων γίνεται όλο και λιγότερο αρνητική. Στα μοντέλα Sanchez-Lacombe, η απόκριση απέναντι στις μεταβολές της θερμοκρασίας είναι παρεμφερής. Δηλαδή, το ύψος το προφίλ μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και το ενεργειακό «πηγάδι» που σχηματίζει το κάθε μοντέλο στον άξονα των αρνητικών τιμών εξασθενεί επίσης με την αύξηση της θερμοκρασίας. Τέλος, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία η κλίση των καμπύλων γίνεται λιγότερο απότομη. Η παραπάνω συμπεριφορά

κρίνεται αναμενόμενη, λαμβάνοντας υπόψη την παρουσία της θερμοκρασίας στις αντίστοιχες εκφράσεις του πεδίου στα δύο μοντέλα και τη σχέση του προφίλ τοπικής πυκνότητας και θερμοκρασίας που μελετήθηκε παραπάνω.

### **3. Επίδραση του Μοριακού Βάρους του πολυμερούς στην επιφανειακή τάση και στα προφίλ της τοπικής πυκνότητας και του Αυτο-συνεπούς Πεδίου του διεπιφανειακού συστήματος**

#### **3.1 Επιφανειακή τάση και Μοριακό Βάρος**

Το πλεονέκτημα των προσομοιώσεων μεσοσκοπικής κλίμακας, όπως αυτές που πραγματοποιούνται στην παρούσα εργασία, είναι ότι παρέχουν τη δυνατότητα μελέτης ιδιοτήτων πολυμερών αρκετά μεγάλου μοριακού βάρους σε αντίθεση με τις ατομιστικές προσομοιώσεις, οι οποίες αποδίδουν καλύτερα σε σχετικά μικρά μοριακά βάρη (συνήθως περίπου έως και 100 άτομα άνθρακα). Έτσι, για το πρόβλημα της παρούσας εργασίας θεωρείται σκόπιμη η αξιοποίηση της συγκεκριμένης δυνατότητας για τη ουσιαστική μελέτη της εξάρτησης της επιφανειακής τάσης ενός πολυμερικού τμήματος από το μοριακό βάρος του. Όταν αναφερόμαστε στο μοριακό βάρος του πολυαιθυλενίου στο συγκεκριμένο πρόβλημα, μιλάμε αντίστοιχα για το μήκος αλυσίδας (chain length),  $N$  του πολυμερούς. Για να εξετάσουμε, επομένως, ορθά τη σχέση μεταξύ επιφανειακής τάσης και του μοριακού βάρους του πολυαιθυλενίου, το σύστημα επιλέγεται να επιλυθεί για διάφορα μήκη αλυσίδας, από σχετικά μικρά, για παράδειγμα 100 και 200 τμήματα (segments) έως και αρκετά μεγάλα, όπως 1000 τμήματα (segments) πολυμερικής αλυσίδας αντίστοιχα.

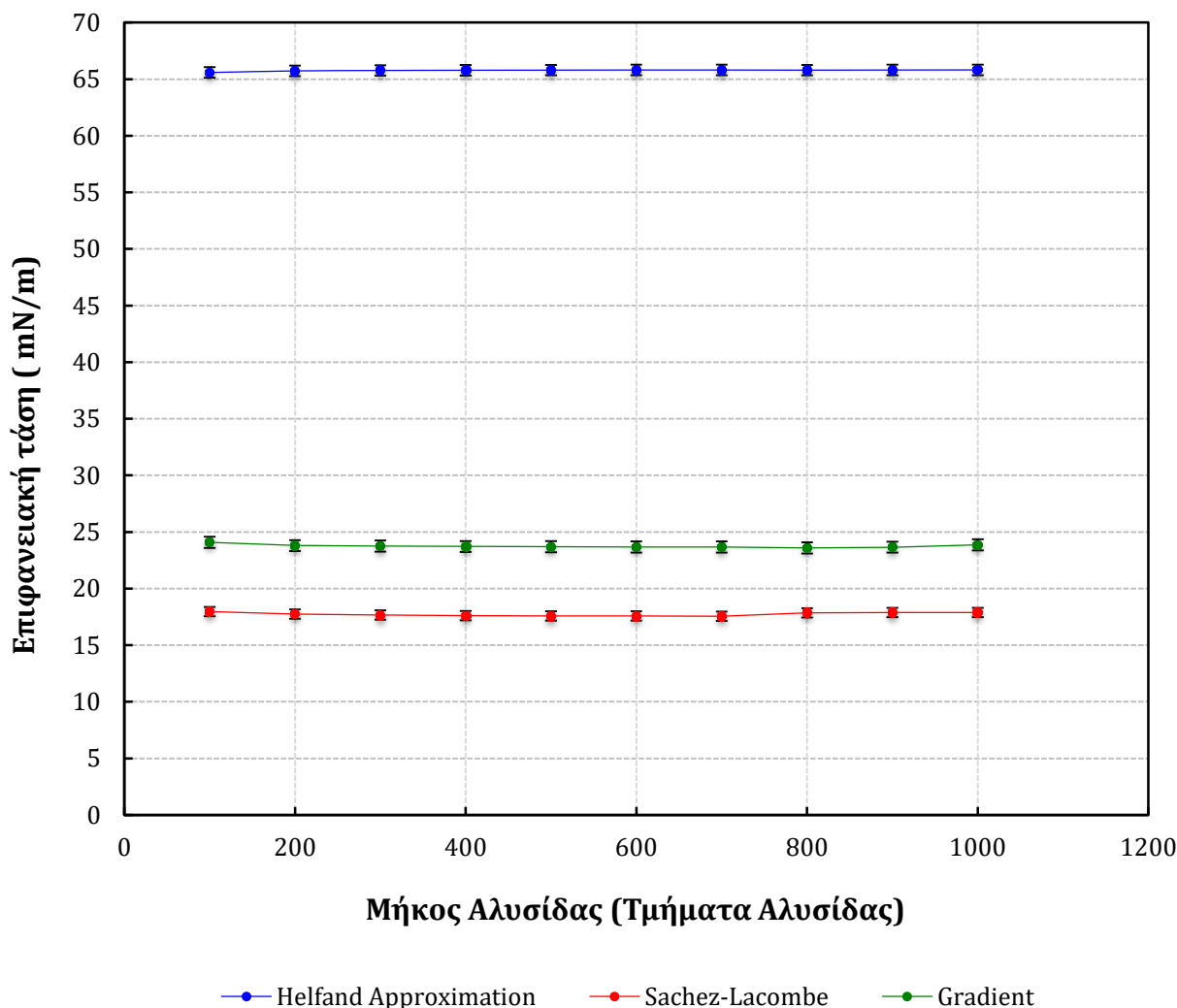
Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επιφανειακής τάσης για τα μοντέλα Helfand και Sanchez-Lacombe συναρτήσει διαφόρων μηκών αλυσίδας.

Πίνακας 8 Τιμές της επιφανειακής τάσης για την προσέγγιση Helfand , το απλό και το διορθωμένο μοντέλο μοντέλο Sanchez-Lacombe για διάφορα μήκη αλυσίδας.

| Μήκος αλυσίδας<br>(Τμήματα<br>αλυσίδας) | Επιφανειακή Τάση (mN/m) |                 |          |
|---|-------------------------|-----------------|----------|
|   | Προσέγγιση<br>Helfand   | Sanchez-Lacombe | Gradient |
| 100                                     | 65.59                   | 17.97           | 24.09    |
| 200                                     | 65.73                   | 17.75           | 23.88    |
| 300                                     | 65.77                   | 17.66           | 23.80    |
| 400                                     | 65.79                   | 17.61           | 23.75    |
| 500                                     | 65.80                   | 17.58           | 23.72    |
| 600                                     | 65.81                   | 17.58           | 23.70    |
| 700                                     | 65.81                   | 17.56           | 23.68    |
| 800                                     | 65.80                   | 17.86           | 23.67    |
| 900                                     | 65.81                   | 17.89           | 23.66    |
| 1000                                    | 65.82                   | 17.89           | 23.86    |

Από τον παραπάνω πίνακα είναι εμφανές ότι και στα τρία μοντέλα η επίδραση της μεταβολής του μοριακού βάρους του πολυμερούς στην τιμή της επιφανειακής τάσης είναι σχεδόν αμελητέα. Η όποια αλλαγή που υφίσταται αφορά στο πρώτο δεκαδικό ψηφίο με μέγιστη διακύμανση 0.23 mN/m για το μοντέλο Helfand, 0.41 mN/m για το απλό μοντέλο Sanchez-Lacombe και 0.43 mN/m, δηλαδή τυπική απόκλιση της τάξης του κατά 0.07%, 0.15% και 0.13% αντίστοιχα. Τέτοιας τάξης διακυμάνσεις δεν θεωρούνται σημαντικές στην περίπτωση της επιφανειακής τάσης. Πρέπει επίσης να τονισθεί ότι στις εξαγόμενες από τα τρία μοντέλα τιμές της επιφανειακής τάσης του παραπάνω πίνακα υπόκεινται σε αριθμητικό σφάλμα, καθώς δεν παρουσιάζουν ένα συγκεκριμένο μοτίβο Η μη ουσιαστική μεταβολή της επιφανειακής τάσης συναρτήσει του μοριακού βάρους απεικονίζεται ικανοποιητικά στο παρακάτω διάγραμμα.

### Επιφανειακή τάση για τα 3 μοντέλα συναρτήσεως του Μοριακού Βάρους του Πολυμερούς



Σχήμα 15 Τιμές της επιφανειακής τάσης με τα αντίστοιχα σφάλματα για μήκη αλυσίδας από 100 έως και 1000 τμήματα πολυμερικής αλυσίδας για τα μοντέλα Helfand , Sanchez-Lacombe και διορθωμένο με τη Θεωρία Κλίσεων Sanchez-Lacombe.

Τα παραπάνω αποτελέσματα αρχικά θεωρούνται ως ένα βαθμό αναμενόμενα, δεδομένου ότι και το πεδίο και η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος που οδηγούν στον υπολογισμό της επιφανειακής τάσης μετρούνται σε μονάδες ενέργειας  $Nk_B T$ , με αποτέλεσμα στην πράξη το μήκος αλυσίδας να απαλείφεται στις εκφράσεις αυτές και στα δύο μοντέλα. Σύμφωνα όμως με τα δεδομένα που προέρχονται από τη βιβλιογραφία, η επιφανειακή τάση θα έπρεπε να εμφάνιζε μια μικρή αύξηση με την αύξηση του μοριακού βάρους του πολυμερικού τμήματος[35]. Έτσι, καθίσταται κατανοητό ότι τα τρία μοντέλα της παρούσας εργασίας και δη το διορθωμένο μοντέλο Sanchez-Lacombe, που έχει επιλεγεί και ως το καταλληλότερο για την επίλυση του προβλήματος που μας απασχολεί, δεν παράγουν επαρκώς ποιοτικά αποτελέσματα. Η αύξηση της τιμής της επιφανειακής τάσης συναρτήσεως του μοριακού βάρους με βάση τα πειραματικά δεδομένα οφείλεται κατά κύριο λόγο στην αύξηση της πυκνότητας των μονομερικών τμημάτων στον κύριο όγκο του πολυμερούς. Επομένως, είναι σκόπιμο να εξετασθεί αν και σε ποιο βαθμό

αυτό συμβαίνει και στην παρούσα εργασία. Έτσι, δίνεται πίνακας με τις τιμές της πυκνότητας μονομερικών τμημάτων των πολυμερικών αλυσίδων στον κύριο όγκο του πολυμερούς για μήκη αλυσίδας από 100 έως 1000 τμήματα πολυμερικής αλυσίδας στους 450 K:

**Πίνακας 9** Τιμές της πυκνότητας των μονομερικών τμημάτων στον κύριο όγκο του πολυμερούς συναρτήσει του μήκους αλυσίδας στους 450 K

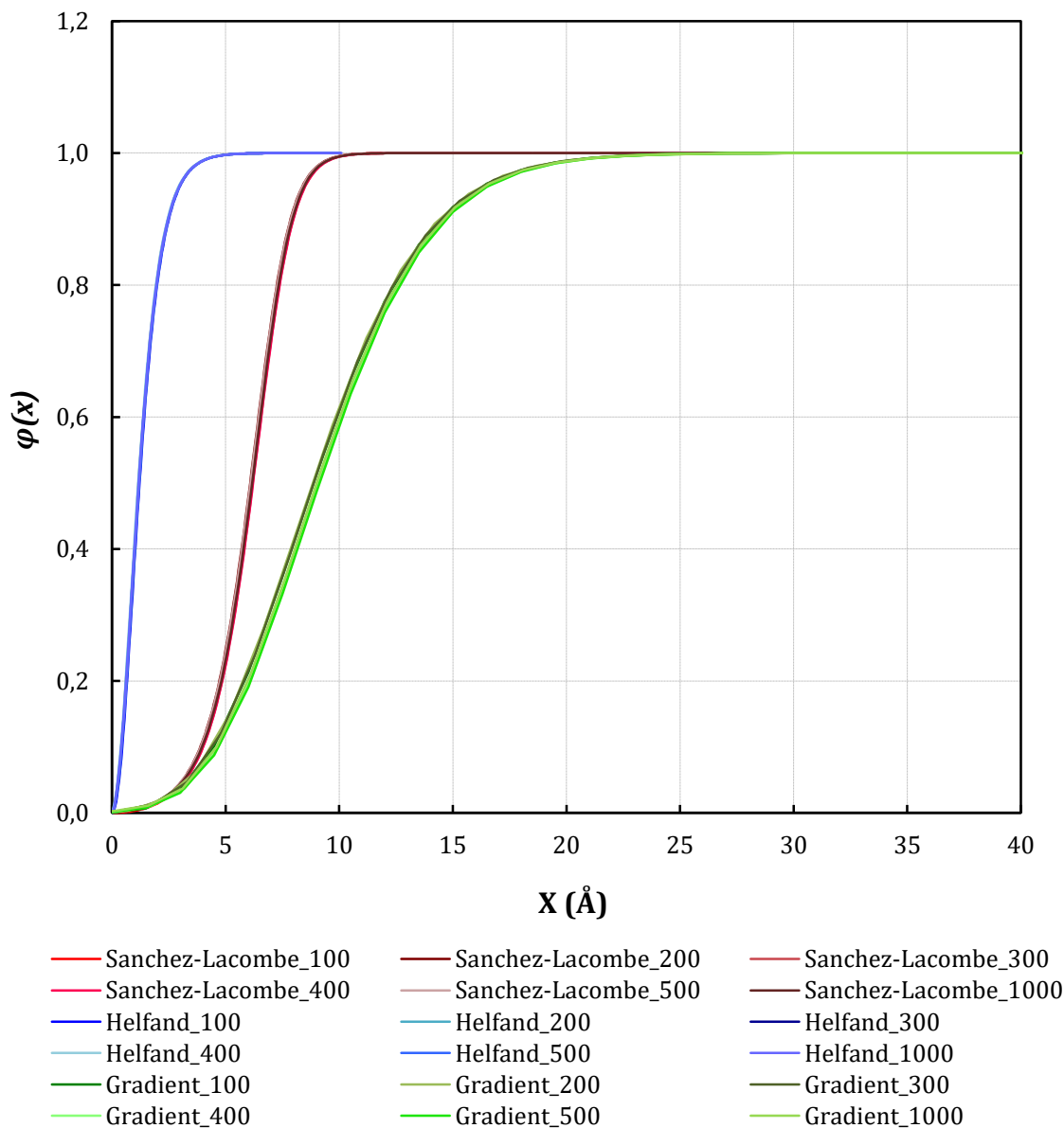
| <i>Μήκος αλυσίδας<br/>(Τμήματα αλυσίδας)</i> | <i>Πυκνότητα μονομερικών τμημάτων στον κύριο όγκο του<br/>πολυμερούς (τμήματα αλυσίδας/m<sup>3</sup>)</i> |
|--|---|
| <b>100</b>                                   | <b>54755</b>  |
| <b>200</b>                                   | <b>54828</b>  |
| <b>300</b>                                   | <b>53852</b>  |
| <b>400</b>                                   | <b>54864</b>  |
| <b>500</b>                                   | <b>54871</b>  |
| <b>600</b>                                   | <b>54876</b>  |
| <b>700</b>                                   | <b>54879</b>  |
| <b>800</b>                                   | <b>54882</b>  |
| <b>900</b>                                   | <b>54884</b>  |
| <b>1000</b>                                  | <b>54885</b>  |

Παρατηρείται από τον Πίνακα 9 ότι η πυκνότητα στον κύριο όγκο του πολυμερούς ναί μεν αυξάνεται, αλλά όχι σε πολύ σημαντικό βαθμό (το εύρος τιμών κυμαίνεται στα 140 τμήματα αλυσίδας ανά m<sup>3</sup>). Άρα, είναι πιθανό αυτή η μικρή σχετικά αύξηση να ευθύνεται επίσης για την αντίστοιχη μη έντονη μεταβολή στην τιμή της επιφανειακής τάσης συναρτήσει του μοριακού βάρους.

Για να διαπιστωθεί πλήρως ότι με βάση την μεθοδολογία που χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία η επιφανειακή τάση δεν επηρεάζεται από το μοριακό βάρος του πολυμερούς μένει να αποδειχθεί ότι ούτε το προφίλ της τοπικής ανηγμένης πυκνότητας μεταβάλλεται με το μοριακό βάρος. Για το σκοπό αυτό, παρατίθενται στη συνέχεια το προφίλ τοπικής πυκνότητας συναρτήσει του μήκους αλυσίδας για το μοντέλο Helfand , το απλό και το διορθωμένο μοντέλο Sanche-Lacombe.

### 3.2 Εξάρτηση των προφίλ τοπικής πυκνότητας των αλυσίδων από το Μοριακό Βάρος

*Προφίλ τοπικής πυκνότητας για τα 3 μοντέλα συναρτήσει του Μοριακού Βάρους του πολυμερύς*



Σχήμα 16 Προφίλ τοπικής πυκνότητας των μοντέλων Helfand, Sanchez-Lacombe και διορθωμένο Sanchez-Lacombe για 100-500 και 1000 τμήματα πολυμερικής αλυσίδας.

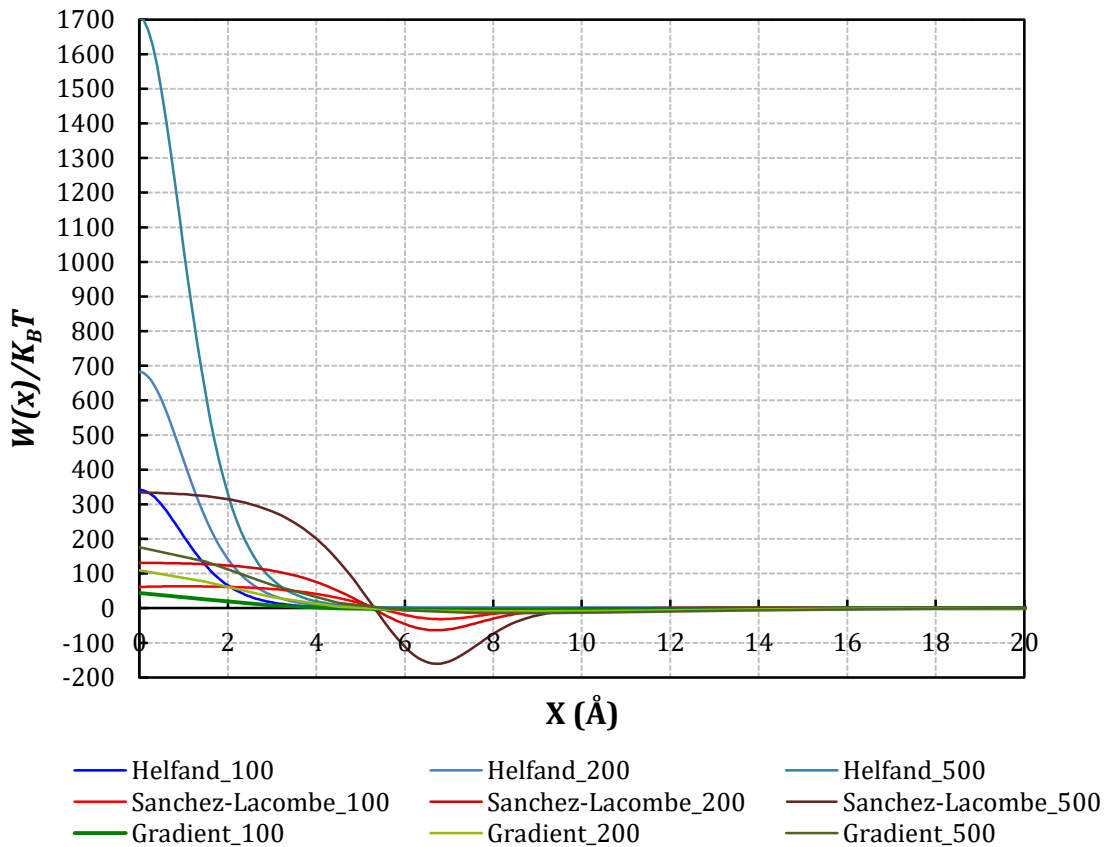
Στο παραπάνω διάγραμμα, παρουσιάζονται το προφίλ τοπικής πυκνότητας για το μοντέλο Helfand, το μοντέλο Sanchez-Lacombe και το διορθωμένο μοντέλο Sanchez-Lacombe για μήκη αλυσίδας από 100 έως 500 τμήματα πολυμερικής αλυσίδας, αλλά και για 1000 τμήματα αλυσίδας αντίστοιχα, με σκοπό την καλύτερη δυνατή ανάλυση και σύγκριση των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από τα τρία αυτά μοντέλα. Παρατηρείται, λοιπόν, ότι και στα τρία μοντέλα η κλίση των παραπάνω προφίλ παραμένει σταθερή καθώς μεταβάλλεται το μήκος

αλυσίδας. Συγκεκριμένα, είναι αξιοσημείωτο ότι τα προφίλ σε κάθε ένα από τα μοντέλα σχεδόν ταυτίζονται μεταξύ τους. Επομένως, το προφίλ τοπικής πυκνότητας δεν υφίσταται ουσιαστική μεταβολή με την αλλαγή του μήκους της πολυμερικής αλυσίδας και συνεπακόλουθα πιστοποιείται η παρατήρηση της προηγούμενης παραγράφου, σύμφωνα με την οποία η επιφανειακή τάση δεν εξαρτάται από το μοριακό βάρος του πολυμερούς.

### 3.3 Εξάρτηση των προφίλ του αυτό-συνεπούς πεδίου από το Μοριακό Βάρος

Στο σημείο αυτό κρίνεται σκόπιμο να προσδιορισθεί η επιρροή του μοριακού βάρους του πολυμερούς πάνω στο πεδίο και συγκεκριμένα στο προφίλ που παράγει. Όπως και στην περίπτωση της τοπικής πυκνότητας αναμένεται η μεταβολή του μοριακού βάρους να μην προκαλεί έντονες αλλαγές στο προφίλ του αυτο-συνεπούς πεδίου, όπως στη μορφή και την κλίση του. Για να διαπιστωθεί η παραπάνω υπόθεση παρατίθενται συγκεντρωτικό διάγραμμα για το μοντέλο Helfand , το μοντέλο Sanchez-Lacombe και το αντίστοιχο διορθωμένο μοντέλο για μήκη αλυσίδας 100, 200 και 500 τμήματα αλυσίδας, ώστε να ληφθεί υπόψη ένα επαρκές φάσμα μεταβολής του μοριακού βάρους.

#### Προφίλ αυτο-συνεπούς πεδίου για τα 3 μοντέλα συναρτήσει του Μοριακού Βάρους



Σχήμα 17 Σύγκριση του προφίλ του αυτό-συνεπούς πεδίου ανάμεσα στα μοντέλα Helfand, Sanchez-Lacombe και διορθωμένο Sanchez-Lacombe για μήκη αλυσίδας 100, 200 και 500 τμήματα πολυμερικής αλυσίδας στους 450 K.



Όπως ήταν αναμενόμενο σε κανένα από τα τρία μοντέλα δεν παρατηρείται κάποια ουσιαστική μεταβολή στη μορφή που έχει το προφίλ του πεδίου. Συγκεκριμένα, στο μοντέλο Helfand, η αύξηση του μήκους αλυσίδας επιφέρει αύξηση στο ύψος του προφίλ. Στα δύο μοντέλα με βάση την Καταστατική Εξίσωση Sanchez-Lacombe, η αλλαγή του μοριακού βάρους επηρεάζει αντίστοιχα τις μέγιστες και ελάχιστες τιμές που παίρνει το πεδίο στη διεπιφανειακή περιοχή. Αυτή η αύξηση δεν επηρεάζει ουσιαστικά την αντίστοιχη τιμή της επιφανειακής τάσης. Στο απλό μοντέλο Sanchez-Lacombe, είναι εμφανές επίσης ότι με την αύξηση του αριθμού των τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας η μετάβαση από τις θετικές στις αρνητικές τιμές του πεδίου γίνεται ελαφρώς με πιο σταδιακό τρόπο. Τέλος, παρατηρείται ότι το «βεληνεκές» (range) του πεδίου στα δύο μοντέλα που έχουν ως βάση την Καταστατική Εξίσωση Sanchez-Lacombe και κυρίως στο απλό μοντέλο αυξάνεται αισθητά με την αύξηση του μήκους αλυσίδας. Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται τα ελάχιστα σημεία του προφίλ του πεδίου για τα δύο αυτά μοντέλα με τα αντίστοιχα ποσοστά μεταβολής (ποσοστό επί τις εκατό αύξησης κατά απόλυτη τιμή) με την αύξηση του μήκους αλυσίδας από αρχικά από τα 100 στα 200 και τελικά στα 500 τμήματα αλυσίδας :

**Πίνακας 10** Τιμές του ελαχίστου σημείου του προφίλ του πεδίου για τα μοντέλα Sanchez-Lacombe για μήκη αλυσίδας 100, 200 και 500 τμήματα αλυσίδας στους 450 K μαζί με αντίστοιχα ποσοστά μεταβολής.

| <i>Μήκος αλυσίδας (Τμήματα αλυσίδας)</i> | <i>Ελάχιστο σημείο προφίλ του αυτο-συνεπούς πεδίου (<math>1/k_B T</math>)</i> |                 | <i>Ποσοστό μεταβολής (%)</i> |                 |
|--|---|-----------------|------------------------------|-----------------|
|  | <b>Sanchez-Lacombe</b>  | <b>Gradient</b> | <b>Sanchez-Lacombe</b>       | <b>Gradient</b> |
| <b>100</b>                               | <b>-31.52</b>   | <b>-4.31</b>    |                              |                 |
| <b>200</b>                               | <b>-63.77</b>   | <b>-9.04</b>    | <b>102.32</b>                | <b>109.75</b>   |
| <b>500</b>                               | <b>-160.51</b>  | <b>-14.05</b>   | <b>409.23</b>                | <b>225.99</b>   |

Παρατηρείται ότι με την αύξηση του μήκους αλυσίδας από τα 100 στα 500 τμήματα αλυσίδας το ποσοστό αύξησης κατά απόλυτη τιμή του ελαχίστου σημείου του αυτο-συνεπούς πεδίου φθάνει μέχρι και το 409.23% στο απλό μοντέλο και το 225.99% στο διορθωμένο. Είναι

πιθανό η σημαντική αυτή μεταβολή να οφείλεται στον όρο  $\tilde{T} \frac{r}{N} \ln \left( \frac{1 - \tilde{\rho}(\mathbf{r})}{1 - \tilde{\rho}_0} \right)$  των εξ. II.3.11 και

II.4.6. Συγκεκριμένα, όπως αναφέρθηκε παραπάνω η πυκνότητα των πολυμερικών αλυσίδων στον κύριο όγκο του πολυμερούς υφίσταται μια μικρή αύξηση, επηρεάζοντας συνεπακόλουθα τις ανηγμένες ποσότητες  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$  και  $\tilde{\rho}_0$ , οι οποίες εξαρτώνται από αυτήν. Έτσι, ο παραπάνω όρος αυξάνεται με τη σειρά και επομένως η ελάχιστη τιμή του πεδίου μειώνεται σε μεγαλύτερο βαθμό. Με άλλα λόγια, με την αύξηση του μοριακού βάρους πρακτικά ισχυροποιείται το πεδίο

χημικού δυναμικού που δρα πάνω σε κάθε αλυσίδα και αυτό αποτυπώνεται με την αύξηση του «βεληνεκούς» στο διάγραμμα.

## IV. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία αναπτύχθηκε μια νέα μεθοδολογία για τον υπολογισμό της επιφανειακής τάσης τήγματος γραμμικού πολυαιθυλενίου με την επιφάνεια του ελεύθερου στο κενό, με βάση τη θεωρία του αυτο-συνεπούς πεδίου. Στην ανάπτυξη της μεθοδολογίας αυτής κρίσιμο στάδιο αποτέλεσε η επιλογή του μοντέλου για την έκφραση της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος.

### 1. Μοντέλα υπολογισμού για τον προσδιορισμό της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος

Αρχικά, χρησιμοποιήθηκε η προσέγγιση Helfand, όπως έχει συμβεί και σε παλαιότερες εργασίες που εξετάζαν παρόμοια προβλήματα. Η προσέγγιση Helfand για τον προσδιορισμό της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος είναι μια αρκετά απλή τετραγωνικής μορφής έκφραση, αρκετά ευαίσθητη ως προς τις διακυμάνσεις της τοπικής πυκνότητας,  $\varphi(x)$ , των πολυμερικών τμημάτων στο χώρο, αλλά και ως προς την ίδια τη θερμοκρασία, καθώς λαμβάνει υπόψη τον ισόθερμο συντελεστή συμπίεστικότητας,  $\kappa_T$ . Το μοντέλο αυτό όμως παρήγαγε αποτελέσματα, τα οποία δεν έρχονταν σε καμία απολύτως συμφωνία με τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα. Συγκεκριμένα η αρκετά σημαντική απόκλιση στην τιμή της επιφανειακής τάσης από τα πειραματικά δεδομένα (της τάξεως του 134.78 % κατά μέσο όρο) οδήγησε στην ανάγκη ανάπτυξης ενός εναλλακτικού μοντέλου, ικανού να περιγράψει και να υπολογίσει επαρκώς όλους τους κρίσιμους παράγοντες του συστήματος.

Διαμορφώθηκε, λοιπόν, ένα νέο μοντέλο προσομοίωσης του συστήματος, το οποίο έκανε χρήση της γνωστής Καταστατικής Εξίσωσης Sanchez-Lacombe, μέσω της οποίας προέκυψε η έκφραση της πυκνότητας της ενέργειας Helmholtz, η οποία και αποτελεί τη ζητούμενη έκφραση για την ελεύθερη ενέργεια του συστήματος. Το νέο αυτό μοντέλο απέδωσε έναν ακόμα σημαντικότερο ρόλο στην πυκνότητα που εμφανίζουν τα τμήματα μιας πολυμερικής αλυσίδας στο χώρο, συσχετίζοντας ακόμα πιο έντονα και άμεσα τις εκφράσεις του αυτο-συνεπούς πεδίου και της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος με τις τιμές του συγκεκριμένου μεγέθους. Έτσι, η μεθοδολογία αυτή οδήγησε σε αρκετά πολυπλοκότερες εκφράσεις για το πεδίο και την επιφανειακή τάση, οι οποίες, σύμφωνα και με τα αποτελέσματα που προέκυψαν δείχνουν να περιγράφουν το σύστημα αποτελεσματικότερα, αλλά και πάλι όχι σε πλήρως ικανοποιητικό βαθμό. Συγκεκριμένα, η επιφανειακή τάση που υπολογίστηκε μέσω του απλού μοντέλου Sanchez-Lacombe παρουσίασε απόκλιση 33.70% κατά μέσο όρο από τα αντίστοιχα πειραματικά

δεδομένα. Η απόκλιση αυτή είναι εμφανώς πολύ μικρότερη από την αντίστοιχη που παρουσίασε το μοντέλο Helfand, αλλά δεν παύει να είναι αρκετά σημαντική.

Τέλος, διαπιστώνοντας το πόσο σημαντικό ρόλο διαδραματίζει η τοπική ανηγμένη πυκνότητα τμημάτων των πολυμερικών αλυσίδων στο πρόβλημα που απασχολεί την παρούσα εργασία επιλέχθηκε να αξιοποιηθούν τα πλεονεκτήματα που εμφανίζει η Θεωρία των Κλίσεων (Gradient Theory), με σκοπό τον υπολογισμό τιμής επιφανειακής τάσης σε ακόμη μεγαλύτερη συμφωνία με τα δεδομένα από την βιβλιογραφία. Έχοντας ως βάση την Καταστατική Εξίσωση Sanchez-Lacombe, η μεθοδολογία που αναπτύχθηκε ενισχύθηκε ακόμη περισσότερο με την εισαγωγή στις εκφράσεις του πεδίου και της ελεύθερης ενέργειας, όπως αυτές είχαν προκύψει από το απλό μοντέλο Sanchez-Lacombe, του διανύσματος κλίσης της μοριακής πυκνότητας των αλυσίδων στο χώρο, συνοδευόμενο από την παράγοντα επιρροής, κ. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα, η τιμή της επιφανειακής τάσης να εμφανίσει απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα της τάξης του 11.78% κατά μέσο όρο. Μια τέτοια τιμή σφάλματος κρίνεται ως ικανοποιητική για το συγκεκριμένο υπό επίλυση πρόβλημα.

Για την επικύρωση του παραπάνω συμπεράσματος, συγκρίθηκαν αρχικά οι τιμές της επιφανειακής τάσης και στη συνέχεια τα προφίλ της τοπικής πυκνότητας μεταξύ των τριών μοντέλων και μοντέλου προσομοίωσης Μοριακής Δυναμικής, το οποίο θεωρήθηκε ότι παρέχει μια αρκετά ακριβή περιγραφή του συστήματος. Όσον αφορά, στην τιμή της επιφανειακής τάσης το διορθωμένο μοντέλο Sanchez-Lacombe παρουσίασε κατά μέσο όρο τη μικρότερη απόκλιση κατά μέσο από τα αντίστοιχα αποτελέσματα μοριακής δυναμικής (11.5% έναντι 175.28% και 19.14% για το μοντέλο Helfand και το απλό μοντέλο Sanchez-Lacombe αντίστοιχα). Σχετικά με το προφίλ τοπικής πυκνότητας, όπως και αναμενόταν, το προφίλ που προσέγγιζε, ως προς την κλίση, σε μεγαλύτερο βαθμό εκείνο της προσομοίωσης της Μοριακής Δυναμικής ήταν το διορθωμένο μοντέλο Sanchez-Lacombe.

Συμπερασματικά, το αποδοτικότερο μοντέλο από τα τρία που εφαρμόστηκαν στην παρούσα εργασία είναι το διορθωμένο με τη θεωρία των Κίσεων μοντέλο Sanchez-Lacombe.

## 2. Επιφανειακή τάση και θερμοκρασία

Στη συνέχεια μελετήθηκε η εξάρτηση της επιφανειακής τάσης και κατ' επέκταση και εκείνη των προφίλ τοπικής πυκνότητας και αυτο-συνεπούς πεδίου από τη θερμοκρασία και το μοριακό βάρος του γραμμικού πολυαιθυλενίου. Όσον αφορά στη θερμοκρασία, όπως δείχθηκε και από τα τρία μοντέλα η μεταβολή της θερμοκρασίας επιδρά σημαντικά στην τιμή της επιφανειακής τάσης. Στο διορθωμένο μοντέλο Sanchez-Lacombe μεταβολή της θερμοκρασίας από τους 400 στους 500 K επιφέρει μείωση κατά 22.6% στην τιμή της επιφανειακής τάσης, ένα ποσοστό που κρίνεται αξιοσημείωτο. Σχετικά με τα προφίλ της τοπικής πυκνότητας και του πεδίου, η μεταβολή της θερμοκρασίας και στα τρία μοντέλα μεταβάλλει αντίστοιχα και την

κλίση των καμπύλων. Έτσι, δικαιολογείται σε σημαντικό βαθμό η επίδραση της θερμοκρασίας στην επιφανειακή τάση, δεδομένου της συσχέτισης της τελευταίας με τις τιμές της μοριακής πυκνότητας και του πεδίου.

Άρα, η επιφανειακή τάση και η κλίση του προφίλ τοπικής πυκνότητας τμημάτων των πολυμερικών αλυσίδων μειώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ το μοντέλο που αποδίδει ρεαλιστικότερα σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα την εξάρτηση αυτή είναι το διορθωμένο με τη Θεωρία των Κλίσεων μοντέλο Sanchez-Lacombe.

### 3. Επιφανειακή τάση και Μοριακό Βάρος

Όσον αφορά στην αντίστοιχη επιρροή του μοριακού βάρους του πολυμερούς, δείχθηκε ότι αυτή κρίνεται ως ασθενής ή και αμελητέα. Στα μοντέλα που έχουν ως βάση την Καταστατική εξίσωση Sanchez-Lacombe, η τυπική απόκλιση των τιμών της επιφανειακής τάσης σε διάφορα μήκη αλυσίδας κυμαίνεται στο 0.15% και 0.13% αντίστοιχα. Στο μοντέλο Helfand και τα δύο μοντέλα Sanchez-Lacombe, τα προφίλ τοπικής πυκνότητας διατηρούν τη μορφή και την κλίση τους, καθώς το μοριακό βάρος αυξάνει. Τέλος, η μεταβολή στο μήκος αλυσίδας δείχνει να επηρεάζει κυρίως τις μέγιστες και ελάχιστες τιμές του αυτο-συνεπούς πεδίου σε κάθε ένα από τα δύο μοντέλα Sanchez-Lacombe, και όχι τη μορφή και την κλίση που παρουσιάζουν τα αντίστοιχα προφίλ. Επομένως, η απόκριση της τοπικής ανηγμένης πυκνότητας και του πεδίου στην αλλαγή του μοριακού βάρους κρίνουν ως αναμενόμενη ως ένα βαθμό την αντίστοιχη μη μεταβολή στην τιμή της επιφανειακής τάσης του τήγματος του γραμμικού πολυαιθυλενίου. Τα αποτελέσματα αυτά όμως δεν μπορούν να κριθούν ως ικανοποιητικά ποιοτικά δεδομένου ότι με βάση τη βιβλιογραφία η επιφανειακή τάση έπρεπε να γνωρίζει μια σχετικά μικρή αύξηση με την αύξηση του μοριακού βάρους. Σύμφωνα με τα πειράματα αυτό οφείλεται στην αύξηση της πυκνότητας των μονομερικών τμημάτων στον κύριο όγκο του πολυμερούς, το οποίο συμβαίνει και στην παρούσα εργασία, αλλά σε πολύ μικρό βαθμό.

Επομένως, με την εφαρμογή της μεθοδολογίας που αναπτύχθηκε στην παρούσα εργασία η επιφανειακή τάση και η κατανομή της πυκνότητας των πολυμερικών αλυσίδων στη διεπιφανειακή περιοχή δεν επηρεάζονται σημαντικά από τη μεταβολή του μοριακού βάρους του πολυμερούς.

## V. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] G. Fredrickson, *The Equilibrium Theory of Inhomogeneous Polymers, Equilib. Theory Inhomogeneous Polym.*, p. 1–456, 2007.
- [2] P. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, 1953.
- [3] J. E. Mark and B. Erman., *Elastomeric polymer networks*. Prentice Hall, 1992.
- [4] M. Fixman, H. Yu, and J.E.G. Lipson, *Walter Hugo Stockmayer*. Physics Today, 2004. 57(12): p. 84-84.
- [5] S. F. Edwards, *The statistical mechanics of polymers with excluded volume, Proc. Phys. Soc.*, vol. 85, p. 613, 1965.
- [6] P.G.De Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*. 1979: Cornell University Press.
- [7] E. Helfand and Y. Tagami, *Theory of the Interface between Immiscible Polymers. II J. Chem. Phys.*, vol. 56, no. 7, p. 3592–3601, 1972.
- [8] M. D. Whitmore and J. D. Vavasour, *Feature Article Self-consistent field theory of block copolymers and block copolymer blends, Acta Polym.*, vol. 46, no. 5, p. 341–360, 2003.
- [9] J. M. H. M. Scheutjens and G.J. Fleer, *Statistical theory of the adsorption of interacting chain molecules. 1. Partition function, segment density distribution, and adsorption isotherms*. The Journal of Physical Chemistry, 1979. 83(12): p. 1619-1635.
- [10] M.W. Matsen and M. Schick, *Stable and unstable phases of a diblock copolymer melt*. Physical Review Letters, 1994. 72(16): p. 2660-2663.
- [11] B. A. C. Itevogt, P.E., O. A. Fraaije, J. G. E. M. Maurits, N. M. van Vlimmeren, *The MesoDyn project: software for mesoscale chemical engineering, J. Mol. Struct. Theochem*, vol. 463, no. 1–2, p. 139–143, 1999.
- [12] G. H. Fredrickson, V. Ganesan, and F. Drolet, *Field-theoretic computer simulation methods for polymers and complex fluids, Macromolecules*, vol. 35, no. 1, p. 16–39, 2002.
- [13] J. M. H. M. Scheutjens, *Macromolecules at Interfaces: A Flexible Theory for Hard Systems*. Landbouwhogeschool te Wageningen, 1985.
- [14] G. Fleer, *Polymers at Interfaces*. Springer, 1993.
- [15] B. Dünweg; D. P. Landau; A. I. Milchev, *Computer Simulations of Surfaces and Interfaces, in NATO Science Series*, vol. II, no. 114, Dordrecht, 2003, p. 329–419.
- [16] C. Isaac and E. Lee, *Physics of polymer surfaces and interfaces*.
- [17] V. A. Harmandaris, V. G. Mavrantzas, and D. N. Theodorou, *Atomistic Molecular Dynamics Simulation of Polydisperse Linear Polyethylene Melts, Macromolecules*, vol. 31, no. 22, p. 7934–7943, 1998.
- [18] K. C. Daoulas, D. N. Theodorou, V. A. Harmandaris, N. C. Karayiannis, and V. G. Mavrantzas, *Self-consistent-field study of compressible semiflexible melts adsorbed on a*

- solid substrate and comparison with atomistic simulations, Macromolecules*, vol. 38, no. 16, p. 7134–7149, 2005.
- [19] I. C. Sanchez and R. H. Lacombe, *An elementary molecular theory of classical fluids. Pure fluids, J. Phys. Chem.*, vol. 80, no. 21, p. 2352–2362, 1976.
- [20] Γ. Γ. Βογιατζής, *Προσομοιώσεις σε πολλαπλές κλίμακες μήκους και χρόνου, νανοσύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας, Διδακτορική Διατριβή*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, 2015.
- [21] H. Lin, Y. Y. Duan, and Q. Min, *Gradient theory modeling of surface tension for pure fluids and binary mixtures, Fluid Phase Equilib.*, vol. 254, no. 1–2, p. 75–90, 2007.
- [22] D. N. Theodorou, *Variable Density Model of Polymer Melt Surfaces: Structure and Surface Tension, Macromolecules*, 1989.
- [23] R. W. R. Richard A.L. Jones, *Polymers at Surfaces and Interfaces*. 2006.
- [24] E. S. F. Doi M., *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford, 1986.
- [25] T. O. J. Kresser, *Polyethylene*. Reinhold Pub. Corporation, 1957.
- [26] F. Schmid, *Self-consistent-field theories for complex fluids, J. Phys. Condens. Matter*, vol. 10, p. 8105–8138, 1998.
- [27] J. Hong, K.M., Noolandi, *Theory of Inhomogeneous Multicomponent Polymer Systems, Macromolecules*, no. 14, p. 727–736, 1981.
- [28] Δ. Λιβέρης, *Πρόβλεψη της Διεπιφανειακής Δομής και των Ιδιοτήτων Πολυμερικών Τηγμάτων με τη χρήση Προσομοιώσεων Monte Carlo και Μοριακής Δυναμικής, Μεταπτυχιακή Εργασία*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2017.
- [29] D. N. Theodorou, G. G. Vogiatzis, and G. Kritikos, *Self-consistent-field study of adsorption and desorption kinetics of polyethylene melts on graphite and comparison with atomistic simulations, Macromolecules*, vol. 47, no. 19, p. 6964–6981, 2014.
- [30] S. C. Chapra and R. P. Canale, *Numerical methods for engineers*, vol. 33, no. 3. McGraw-Hill Science/Engineering/Math, 2015.
- [31] L. H. Thomas, *Elliptic problems in linear differential equations over a network*, 1949.
- [32] R. J. Roe, *Surface tension of polymer liquids, J. Phys. Chem.*, vol. 72, no. 6, pp. 2013–2017, 1968.
- [33] S. Wu, *Surface and interfacial tensions of polymer melts, J. Colloid Interface Sci.*, vol. 31, no. 2, p. 153–161, 1969.
- [34] J. M. Andreas, E. A. Hauser, and W. B. Tucker, *Boundary tension by pendant drops, J. Phys. Chem.*, vol. 42, no. 8, p. 1001–1019, 1937.
- [35] G. T. Dee and B. B. Sauer, *The molecular weight and temperature dependence of polymer surface tension: Comparison of experiment with interface gradient theory, J. Colloid Interface Sci.*, vol. 152, no. 1, p. 85–103, 1992.
- [36] N. C. Karayiannis, A. E. Giannousaki, V. G. Mavrantzas, and D. N. Theodorou, *Atomistic Monte Carlo simulation of strictly monodisperse long polyethylene melts through a generalized chain bridging algorithm, J. Chem. Phys.*, vol. 117, no. 11, p. 5465–5479, 2002.
- [37] L. J. Fetters, W. W. Graessley, R. Krishnamoorti, and D. J. Lohse, *Melt chain dimensions of poly(ethylene-1-butene) copolymers via small angle neutron scattering, Macromolecules*, vol. 30, no. 17, p. 4973–4977, 1997.

- [38] R. J. C. Horton, G. L. Squires, A. T. Boothroyd, L. J. Fetters, R. J. Rennie, C. J. Glinka and R. A. Robinson, *Macromolecules*, no. 22, p. 681, 1989.
- [39] G. T. Dee, T. O, and D. J. Walsh, *The pressure-volume-temperature properties of polyethylene , poly ( dimethyl siloxane ), poly ( ethylene glycol ) and poly ( propylene glycol ) as a function of molecular weight*, *Polymer (Guildf)*., vol. 33, no. 16, p. 3462–3469, 1992.