



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Χημικών Μηχανικών

**Ανάλυση διαμορφώσεων αλυσίδων
πολυαιθυλενίου και υπολογισμός των
θερμοδυναμικών ιδιοτήτων τους**

Διπλωματική εργασία

Συγγραφέας: Φράγκου Μιχαήλ

Επιβλέπων: Θεοδώρου Θεόδωρος

7-1-2017

*Στους δασκάλους μου που με έμαθαν γράμματα,
στους φίλους μου που με έμαθαν ζωή και σε
κάθε ανιδιοτελή εραστή της επιστήμης εκεί έξω*

Πρόλογος

Η εκπόνηση μιας διπλωματικής εργασίας, αποτελεί αναμφίβολα το απόγειο της ακαδημαϊκής σταδιοδρομίας του κάθε σπουδαστή. Πράγματι, κατά την μικρή σχετικά αυτή περίοδο ο φοιτητής καλείται να συγκεντρώσει όλα τα όπλα και εργαλεία τα οποία μάζεψε τα τελευταία χρόνια και να τα χρησιμοποιήσει για να δημιουργήσει-για πρώτη φορά - κάτι ολόδικό του.

Συγκεντρώνοντας αυτά τα όπλα, δεν μπορεί κανείς να παραβλέψει το γεγονός ότι η ύπαρξή τους στην φαρέτρα οφείλεται εξαρχής στους ανθρώπους που του τα χάρισαν ή που έστω του έδειξαν πως μπορεί να τα αποκτήσει, κατά τα προηγούμενα χρόνια. Έτσι, κάθε μια τέτοια εργασία της οποίας μέρος δεν αποτελεί μια απόδοση ευχαριστίας σε αυτούς τους ανθρώπους, είναι μια μερικώς αποτυχημένη προσπάθεια. Προχωρώντας στο δια ταύτα λοιπόν, οφείλω αρχικά να ευχαριστήσω κάποιους ανθρώπους στους οποίους οφείλω το τι Χημικός Μηχανικός είμαι σήμερα και το τι Χημικός Μηχανικός θα να γίνω αύριο.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Κ. Δώρο Θεοδώρου. Είναι ένας αξιοθαύμαστος άνθρωπος, καθηγητής και επιστήμονας, με δυσέυρετο ήθος και ακόμα πιο σπάνιο μεράκι και πάθος για αυτό που εξασκεί. Η πόρτα του Κ. Θεοδώρου ήταν ανοιχτή για μένα από το 2013 μέχρι το 2017 για κάθε είδους απορία και ανησυχία που ήθελα να εκφράσω. Πίσω από αυτή την πόρτα, υπήρχαν πολύτιμες συμβουλές και ξεχωριστές γνώσεις που πάντα αποτελούσαν λύτρωση μα πάνω απ' όλα ερέθισμα για μένα να μην επαναπαύομαι, αλλά να ψάχνω διαρκώς να βρω απαντήσεις σε όλα τα 'γιατί' που τρέχουν στο μυαλό μου. Ειδικότερα θέλω να τον ευχαριστήσω και για την υπομονή που επέδειξε μαζί μου στα τελευταία στάδια τα εργασίας αυτής όπου υπό την επιρροή του άγχους κινδύνεψα να προβώ σε αχρείαστες περικοπές από την ποιότητα δουλειάς μου.

Έπειτα, ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να δώσω στον κύριο Ανδρέα Μπουντουβή. Η σχέση μου μαζί του ξέφευγε από τα στενά ακαδημαϊκά πλαίσια και επεκτεινόταν σε κάτι αυθεντικό και ανθρώπινο. Η καθοδήγησή του σε διάφορα σημεία της ακαδημαϊκής μου πορείας ήταν καίριας σημασίας, και η αγάπη που μου ενέπνευσε για τα Μαθηματικά με τον 'άνευ εκπτώσεων' τρόπο διδασκαλίας του, ήταν για μένα παράγοντες καταλυτικοί για την εξέλιξη μου ως μηχανικού.

Επιπλέον, μιας και ένας άνθρωπος δεν μπορεί να πάει ποτέ πολύ μακριά μόνος του, οφείλω να ευχαριστήσω και τους ανθρώπους που ήταν σύντροφοι μου σε αυτό το ταξίδι και των οποίων η παρουσία σε πολλά σημεία της πορείας αυτής ήταν πολύ σημαντική από ψυχολογικής και πνευματικής πλευράς. Χλόη, σε ευχαριστώ τα μέγιστα. Δεν ξέρω τί θα κατάφερνα χωρίς τη διαρκή σου στήριξη και πίστη σε μένα. Ελπίζω να πρόσφερα και εγώ σε σένα όσο εσύ σε εμένα. Τέλος, εσένα παππού μου, Μιχάλη, σε ευχαριστώ περισσότερο από όλους όχι μόνο για την στήριξη σου αυτό τον καιρό, αλλά και για την αρετή της ειλικρίνειας που μου μεταλαμπάδευσες από παιδί και η οποία αποτελεί ίσως το πιο δυνατό μου προσόν στη ζωή μέχρι σήμερα.

Κλείνοντας, θέλω να ευχαριστήσω τους μερικούς 'αφανείς' συντελεστές της 5χρονης πορείας μου-ο καθένας εκ των οποίων, χωρίς ενδεχομένως να το γνωρίζει, συνέβαλε έστω και στοιχειωδώς σε αυτήν: Τους καθηγητές Αθανάσιο Παπαθανασίου, Αντώνη Σπυρόπουλο, Απόστολο Κυρίτη, Επαμεινώνδα Βουτσά, Νικόλα Παπαγιαννάκο και Χάρη Σαρίμβη και τους φίλους Παναγιώτη Παύλου, Παναγιώτη Ηροδότου και Μυρτώ Περδικάρη.

Μιχάλης Φράγκου

Ιούνιος 2017

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	7
ABSTRACT	8
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	9
1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	12
1.1. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΦΥΣΙΚΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	12
1.1.1. Ιδανική αλυσίδα	12
1.1.1.1. Γεωμετρία πολυμερικών αλυσίδων	13
1.1.1.2. Ισοδύναμη ελεύθερα αρθρωτή αλυσίδα	15
1.1.1.3. Απ' άκρου εις άκρο απόσταση ιδανικής αλυσίδας (end-to-end distance)	22
1.1.1.4. Διάφορα μοντέλα ιδανικής αλυσίδας	33
1.1.2. Αδιατάρακτη αλυσίδα	35
1.1.2.1. Αλληλεπιδράσεις σε πολυμερή	36
1.1.2.2. Αδιατάρακτες συνθήκες	38
1.1.3. Θερμοδυναμική ελαστικότητας και εντροπία	40
1.2. ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ	45
1.2.1. Το κανονικό στατιστικό σύνολο	45
1.2.2. Ενέργεια, δυναμικό μέσης δύναμης και εντροπία ως συναρτήσεις αργών και γρήγορων βαθμών ελευθερίας	48
1.3. METROPOLIS-MONTE CARLO ΓΙΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΥΛΙΚΩΝ ΣΤΟ NVT	52
1.3.1. Αλυσίδες Markov και κριτήριο Metropolis	53
1.3.2. Δειγματοληψία ομπρέλας	56
2. ΜΕΘΟΔΟΣ	58
2.1. Ατομιστικό μοντέλο	58
2.2. Κινήσεις Monte Carlo	60
2.3. Υπολογιστικά πειράματα	63
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	64
3.1. Διαμόρφωση και θερμοδυναμική αλυσίδας 100 ατόμων	64
3.2. Μελέτη και εφαρμογή εκλεπτυσμένων μεθόδων δειγματοληψίας για μεγαλύτερα μόρια	73
3.3. Προσαρμογή παραμέτρων από πειραματικά δεδομένα σε αναλυτικές σχέσεις για την ενέργεια αλυσίδας	79
4. ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ	85
ΑΝΑΦΟΡΕΣ	89

Περιεχόμενα εικόνων

Εικόνα 1, δεσμικές γωνίες θ και μήκη δεσμών l μακρομορίου	13
Εικόνα 2, δίεδρη γωνία όπως ορίζεται σε ένα μακρομόριο	14
Εικόνα 3, ιδανική πολυμερική αλυσίδα.....	16
Εικόνα 4, τυχαίος περίπατος n βημάτων σε μια διάσταση	23
Εικόνα 5, ποιοτική αναπαράσταση της $P(R_x)$ (Stein & Powers, 2006)	30
Εικόνα 6, νοητή σφαίρα που διαγράφεται από όλα τα διανύσματα \mathbf{R} με ίδιο μέτρο	31
Εικόνα 7, κατανομή μέτρου της απ' άκρου εις άκρο απόστασης (Stein & Powers, 2006)....	32
Εικόνα 8, μοντέλο bead-spring πολυμερικής αλυσίδας	43
Εικόνα 9, από πάνω προς τα κάτω: μακρομόριο στο οποίο επιβάλλεται single atom displacement, flip και single bond rotation αντίστοιχα (Tzounis, Anogiannakis, & Theodorou, 2017).....	60
Εικόνα 10, κατανομή end-to-end distance για 100 άτομα άνθρακα.....	64
Εικόνα 11, κατανομή γυροσκοπικής ακτίνας για 100 άτομα άνθρακα	65
Εικόνα 12, κατανομή Z συνιστώσας end to end distance 100 ατόμων	66
Εικόνα 13, κατανομή Y συνιστώσας end to end distance 100 ατόμων	66
Εικόνα 14, κατανομή X συνιστώσας end to end distance 100 ατόμων	66
Εικόνα 15, προσαρμογή κανονικής κατανομής στην Z συνιστώσα της end to end distance κατανομής για 100 άτομα.....	67
Εικόνα 16, ενέργεια αλυσίδας συναρτήσει του end to end distance για 100 άτομα	68
Εικόνα 17, κλάσμα trans γωνιών συναρτήσει της από άκρου εις άκρο απόστασης για 100 άτομα.....	68
Εικόνα 18, ελεύθερη ενέργεια συναρτήσει απόστασης για 100 άτομα.....	69
Εικόνα 19, εντροπία συναρτήσει απόστασης για 100 άτομα.....	69
Εικόνα 20, σύγκριση συνεισφορών ελεύθερης ενέργειας	70
Εικόνα 21, θεωρητική Gaussian και πειραματική ελεύθερη ενέργεια.....	71
Εικόνα 22, σύγκριση προφίλ ελεύθερης ενέργειας.....	73
Εικόνα 23, εσωτερική ενέργεια για μόριο 200 ατόμων.....	74
Εικόνα 24, σύγκριση καμπύλων ενέργειας για διάφορες δυνάμεις	75
Εικόνα 25, ενέργεια συναρτήσει απόστασης μετά από συρραφή καμπύλων που λήφθηκαν μέσω umbrella sampling	77
Εικόνα 26, ελεύθερη ενέργεια μορίου 200 ατόμων	77
Εικόνα 27, εντροπία με και χωρίς εφαρμογή umbrella sampling	78
Εικόνα 28, εντροπία συναρτήσει απόστασης μετά από συρραφή καμπύλων που λήφθηκαν μέσω umbrella sampling	78
Εικόνα 29, σύγκριση προσεγγίσεων για ελεύθερη ενέργεια στο μόριο 200 ατόμων	79
Εικόνα 30, λογάριθμος μέσης τετραγωνικής απόστασης έναντι λογαρίθμου	82
Εικόνα 31, εξάρτηση μήκους $Kuhn$ από θερμοκρασία για μόριο 100 ατόμων	83
Εικόνα 32, προσαρμογή παραμέτρων σε Gaussian και inverse Langevin μοντέλα ενέργειας.....	84

Περιεχόμενα πινάκων

Πίνακας 1, παράμετροι ατομιστικού μοντέλου	59
Πίνακας 2, μέσες τετραγωνικές τιμές γεωμετρικών κατανομών για 100 άτομα	65
Πίνακας 3, αποτελέσματα προσομοιώσεων για υπολογισμό παραμέτρων	82
Πίνακας 4, παράμετροι ισόθερμων σχέσεων ενέργειας	83

Περίληψη

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής μελετώνται αδιατάρακτες αλυσίδες πολυαιθυλενίου με τη μέθοδο προσομοίωσης Metropolis Monte Carlo. Η προσομοίωση σε κάθε περίπτωση γίνεται στο κανονικό (NVT) σύνολο και σε διάφορες θερμοκρασίες γύρω από $T=450$ K, με τις μόνες ενεργές μη-δεσμικές αλληλεπιδράσεις να είναι αυτές μεταξύ ατόμων που διαχωρίζονται από 4 σκελετικούς δεσμούς. Για διάφορα μήκη αλυσίδων, αναλύονται οι τροχιές του συστήματος και εξάγονται οι κατανομές της από άκρου εις άκρο απόστασης της αλυσίδας, της γυροσκοπικής ακτίνας της αλυσίδας και του διανύσματος της από άκρου εις άκρο απόστασης. Από την ατομική προσομοίωση εξάγεται επίσης και η περίσσεια εσωτερικής ενέργειας του συστήματος συναρτήσει της από άκρου εις άκρο απόστασης. Εξάγεται η ενέργεια Helmholtz συναρτήσει της έκτασης της αλυσίδας απευθείας από την έκφραση για την απόσταση των άκρων μέσω αναστροφής Boltzmann, και έχοντας ήδη την έκφραση της ενέργειας, με απλή αφαίρεση υπολογίζεται τελικά η εντροπία των αλυσίδων συναρτήσει της απόστασης των άκρων τους. Ελέγχονται επίσης πιο εκλεπτυσμένες τεχνικές δειγματοληψίας βασισμένες σε δειγματοληψία «ομπρέλας», οι οποίες φαίνεται να είναι απαραίτητες για μεγάλα μόρια. Γίνεται τέλος μια προσπάθεια προσαρμογής των εξαγομένων αποτελεσμάτων σε αναλυτικές σχέσεις.

Λέξεις κλειδί: αδιατάρακτες αλυσίδες, umbrella sampling, προσέγγιση αντίστροφης συνάρτησης Langevin, προσέγγιση Gauss, Metropolis-Monte Carlo, πολυαιθυλένιο, ελαστομερή

Abstract

Metropolis Monte Carlo atomistic simulations are performed in order to analyze a single unperturbed polyethylene chain. The simulations take place in the canonical (NVT) ensemble, at a various temperatures around $T=450$ K, with the interactions between atoms separated by exactly 4 skeletal bonds being the only form of non-bonded interaction taken into account. For various chain sizes, the trajectories of the system are analyzed and the end to end distance, radius of gyration and end to end vector distributions are extracted. The excess internal energy as a function of the end to end distance is extracted as well from the atomistic simulation. Carrying out a Boltzmann inversion on the end to end distribution of the chain, the Helmholtz free energy is acquired and finally the entropy by simple subtraction since the internal energy is already available. In addition, more sophisticated sampling techniques based on umbrella sampling are implemented, since these seem to be necessary when simulating larger molecules. Finally, an attempt is made to formulate analytical expressions describing the various thermodynamic quantities extracted from simulation.

Keywords: unperturbed chains, umbrella sampling, inverse Langevin function approximation, Gaussian approximation, Metropolis Monte Carlo, polyethylene, elastomers

Εισαγωγή

Το 1839, όταν ο Charles Goodyear ανακάλυψε τη διεργασία του βουλκανισμού, αποτέλεσε ένα κομβικό σημείο για την εξέλιξη του κλάδου των υλικών. Έκτοτε τα ελαστομερή καταλαμβάνουν προοδευτικά σημαντικότερο ρόλο στη ζωή του ανθρώπου, έχοντας πλέον αποκτήσει μια περίοπτη θέση, τόσο μέσω των καθημερινών τους χρήσεων αλλά και μέσω των σημαντικών βιομηχανικών τους εφαρμογών. Η επιθυμία για κατανόηση της μηχανικής και θερμοδυναμικής συμπεριφοράς τους οδήγησε πολύ γρήγορα στην ανάγκη για κατανόηση της φυσικής των δομικών τους λίθων, που δεν είναι άλλοι από τα πολυμερικά μόρια.

Ο Werner Kuhn το 1934 χειρίστηκε για πρώτη φορά το πολυμερικό μόριο με στατιστική προσέγγιση, σύμφωνα με την οποία το πολυμερές μόριο αποτελεί κατ' ανάγκη ένα σύστημα τυχαία συνδεδεμένων διανυσμάτων, εκ των οποίων το καθένα αντιστοιχεί στους δεσμούς του. Με μια σειρά μελετών σε μεμονωμένες και πολλαπλές αλυσίδες (Kuhn & Franz, 1946), επέκτεινε τελικά τη θεωρία του μετά περίπου μια δεκαετία στα ελαστομερή συστήματα και μέσω της δουλειάς του καθιερώθηκε αυτό που αποκαλείται πλέον 'εντροπική ελαστικότητα' και αποτελεί αποκλειστική ιδιότητα των πολυμερών, στην οποία αποδίδεται η ελαστική δύναμή τους. Έκτοτε, διάφορες θεωρίες έχουν αναπτυχθεί αναφορικά με τη μηχανική και θερμοδυναμική συμπεριφορά των ελαστομερών, πάντα με απαρχή τις στατιστικές ιδιότητες που αποδόθηκαν από τον Kuhn και άλλους στα δομικά μακρομόρια.

Τα δύο πιο σημαντικά μοντέλα περιγραφής των ελαστομερών στο διάστημα αυτό ήταν (Mark & Erman, 2007) το 'μοντέλο δικτύου-φάντασμα' (phantom network model) το οποίο πρότειναν οι James και Guth το 1941 και το 'μοντέλο συγγενούς δικτύου' (affine network model) το οποίο πρότειναν οι Wall, Flory και Rehner το 1943. Οι διαφοροποιήσεις των μοντέλων αυτών υπεισέρχονται στις παραδοχές που γίνονται για την συμπεριφορά των σταυροδεσμών στο δίκτυο. Ακολούθησαν πιο εκλεπτυσμένα μοντέλα, με το μοντέλο των 'ολισθαινόντων συνδέσμων' (slip-link model), το οποίο διατυπώθηκε από τον Edwards το 1981, να έχει ως βάση του το μοντέλο-φάντασμα αλλά επιπλέον να εισάγει και μια θεώρηση

για τις διαπλοκές μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων-οι οποίες φυσικά υπάρχουν σε κάθε πραγματικό υλικό.

Σε κάθε περίπτωση, πειραματικά δεδομένα καθιστούν ξεκάθαρο εδώ και αρκετές δεκαετίες πως οι μεμονωμένες αλυσίδες σε ένα πολυμερικό τήγμα ή ελαστομερές είναι αδιατάρακτες από μακράς εμβέλειας αλληλεπιδράσεις. Έτσι, μελετώντας τις διάφορες συνεισφορές στην ελεύθερη ενέργεια ενός ελαστομερούς, καλό σημείο εκκίνησης αποτελεί η μελέτη μεμονωμένων αδιατάρακτων αλυσίδων και των ιδιοτήτων τους. Για το σκοπό αυτό ενδιαφέρον παρουσίασε τόσο η πιο εκλεπτυσμένη αναλυτική περιγραφή των διαμορφώσεων αδιατάρακτων πολυμερικών αλυσίδων, με τη δουλειά του Flory στα μοντέλα ιδανικής αλυσίδας (Flory P. J., 1953), αλλά κυρίως στο Rotational Isomeric State Model, να αποτελεί μια από τις πιο ιστορικές συμβολές στον τομέα αυτό (Flory P. J., 1974), όσο και η πιο αποτελεσματική υπολογιστική προσομοίωση πολυμερικών αλυσίδων.

Ο παραδοσιακός τρόπος υπολογιστικής μελέτης των συστημάτων αυτών είναι η μοριακή προσομοίωση, και συγκεκριμένα η μέθοδος Monte Carlo (MC). Η μέθοδος αυτή, που προσφέρει το πλεονέκτημα πολύ πιο γρήγορης εξισορρόπησης από ό,τι επιτυγχάνεται με μεθόδους μοριακής δυναμικής, χρησιμοποιείται κατά κόρον, αν και προέρχεται από μια εποχή στην οποία η υπολογιστική ισχύς που διατίθεται σήμερα ήταν ανύπαρκτη και έτσι κάθε προσπάθεια δυναμικής προσομοίωσης ήταν καταδικασμένη σε αποτυχία. Εισαγωγή μάλιστα ολοένα και πιο εκλεπτυσμένων κινήσεων MC ειδικά φτιαγμένων για προσομοίωση πολυμερών αλλά και πιο εκλεπτυσμένων τεχνικών δειγματοληψίας, ανοίγουν νέους, πολλά υποσχόμενους δρόμους στο πεδίο προσομοιώσεων πολυμερών με MC. Μια ανασκόπηση των εξελίξεων αυτών γίνεται από τον Theodorou (Theodorou, 2010).

Στο εργαστήριο Υπολογιστικής Επιστήμης και Μηχανικής Υλικών της σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, έχουν γίνει κατά το τελευταίο διάστημα διάφορες προσπάθειες εύρεσης καινούριων καταστατικών σχέσεων, ικανών να περιγράψουν τόσο τη θερμοδυναμική (Balafoutis, 2016) όσο και την μηχανική (Morozinis, Tzoumanekas, Anogiannakis, & Theodorou, 2013) συμπεριφορά ενός ελαστομερούς υπό μονοαξονική ή τριαξονική τάση.

Επιπλέον, μελέτες έχουν γίνει όσο αφορά την επάρκεια του μοντέλου ‘ολισθαινόντων ελατηρίων’ (slip-spring model) να περιγράψει την μηχανική απόκριση ελαστομερούς υπό τάση (Megariotis, Vogiatzis, Schneider, Muller, & Theodorou, 2016). Τέλος, το μοντέλο ‘ολισθαινόντων ελατηρίων’ έχει μελετηθεί και ως προς την επάρκεια του να περιγράψει την ιξωδοελαστική συμπεριφορά μονοδιάσπαρτων πολυμερικών τήγματων πολυαιθυλενίου (Sgouros, Megariotis, & Theodorou, 2017) ενώ σε άλλη δουλειά έχει αναλυθεί η δυναμική και ρεολογική συμπεριφορά πολυμερικών τηγμάτων cis1-4 πολυισοπρενίου (Vogiatzis, Megariotis, & Theodorou, 2017).

Στην εργασία αυτή, η προσοχή στρέφεται προς την ατομιστική μελέτη αδιατάρακτων αλυσίδων πολυαιθυλενίου με απώτερο σκοπό την εξαγωγή αναλυτικών σχέσεων που περιγράφουν τις θερμοδυναμικές τους ιδιότητες καθώς και την σύγκριση της συμπεριφοράς τους με τη συμπεριφορά ενός ελαστομερούς δικτύου. Έμφαση δίνεται στην ενεργειακή και εντροπική συνεισφορά στην ελαστικότητα τους. Η σωστή περιγραφή της συμπεριφοράς μεμονωμένων αλυσίδων αποτελεί ακρογωνιαίο λίθο για την μετέπειτα προσπάθεια επινόησης καταστατικών εξισώσεων που περιγράφουν πλήρως το ελαστομερές.

1. Θεωρητικό υπόβαθρο

1.1. Στοιχεία Φυσικής πολυμερών

1.1.1. Ιδανική αλυσίδα

Στην επιστήμη πολυμερών ως ιδανική θεωρείται η πολυμερική αλυσίδα στην οποία για κάθε πρακτικό σκοπό οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ ατόμων κατά μήκος της αλυσίδας, καθώς και οι αλληλεπιδράσεις αποκλειόμενου όγκου μεταξύ ατόμων που μπορεί να βρεθούν κοντά στο χώρο λόγω της χωρικής διαμόρφωσης της αλυσίδας, μπορούν να αγνοηθούν.

Η παντελής άγνοια κάθε μορφής αλληλεπίδρασης σε μια ιδανική αλυσίδα ουσιαστικά εκφυλίζει ένα φυσικοχημικό πρόβλημα σε ένα μαθηματικό πρόβλημα. Δηλαδή, μπορεί κανείς να προβλέψει τα διάφορα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του μορίου χρησιμοποιώντας μόνον βασικές αρχές γεωμετρίας και στατιστικής. Αυτή η προσέγγιση συχνά αποκαλείται το 'ιδανικό αέριο' των πολυμερών.

Αν και συνήθως, όπως και το ιδανικό αέριο, η θεώρηση αυτή απέχει από την πραγματική εικόνα, αποτελεί πάντα ένα καλό εναρκτήριο σημείο για την αδρή μοντελοποίηση ενός πραγματικού υλικού, ενώ, όπως θα δειχθεί και στη συνέχεια αυτής της εργασίας, υπό δεδομένες συνθήκες η συμπεριφορά μιας πολυμερικής αλυσίδας αλλά ακόμη και ενός πολυμερικού τήγματος ή διαλύματος μπορούν να προσεγγιστούν χωρίς μεγάλο σφάλμα από αυτή την θεώρηση.

Για να μελετηθεί όμως η μορφή των μακρομορίων αυτών, πρέπει πρώτα να κατανοηθεί η απλή γεωμετρία που χαρακτηρίζει μια πολυμερική αλυσίδα. Ακολούθως μπορούν να διατυπωθούν τα βασικότερα μοντέλα που υπάγονται στην κατηγορία ιδανικής αλυσίδας.

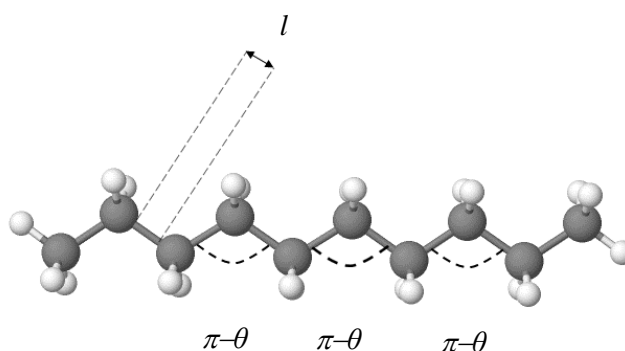
1.1.1.1. Γεωμετρία πολυμερικών αλυσίδων

Ένα μακρομόριο N ατόμων (αγνοώντας τα άτομα πλευρικών αλυσίδων των οποίων τους βαθμούς ελευθερίας θεωρούμε αμετάβλητους) καταλαμβάνει $3N$ καρτεσιανές συντεταγμένες. Κατ' επέκταση κάθε περιγραφή τέτοιου μορίου, ακόμα και σε ένα διαφορετικό σύστημα γενικευμένων συντεταγμένων όταν αυτό κρίνεται πιο βολικό (για παράδειγμα όταν δουλεύουμε με τη Χαμιλτονιανή ή Λαγκραντζιανή του συστήματος) είναι πλήρης μόνο όταν περιλαμβάνει $3N$ συντεταγμένες στο χώρο των απεικονίσεων.

Μια συνήθης θεώρηση για τις $3N$ χωρικές αυτές συντεταγμένες στην περίπτωση ενός πολυμερούς έχει ως εξής:

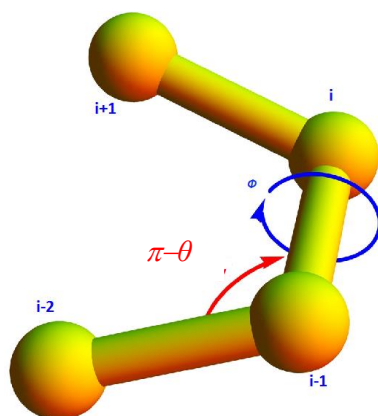
- $N-1$ μήκη δεσμών
- $N-2$ γωνίες δεσμών
- $N-3$ διεδρες γωνίες
- Αρχή αλυσίδας
- Προσανατολισμός πρώτου δεσμού

Στην εικόνα 1 παρουσιάζονται σχηματικά οι γωνίες και τα μήκη δεσμών τα οποία αποτελούν μέρος των συνολικών βαθμών ελευθερίας.



Εικόνα 1, δεσμικές γωνίες θ και μήκη δεσμών l μακρομορίου

Πέραν των γωνιών δεσμών, το μόριο χαρακτηρίζεται και από διεδρες γωνίες. Οι διεδρες γωνίες σχηματίζονται από τετράδες σκελετικών ατόμων κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας- δεδομένου ότι κάθε τριάδα ατόμων μπορεί να καταλάβει μόνη της ένα επίπεδο ενώ το 4^ο εν σειρά άτομο περιστρεφόμενο γύρω από το δεσμό του με το 3^ο μπορεί να φέρει το υπόλοιπο μόριο υπό γωνία σε σχέση με το επίπεδο που ορίζει η πρώτη τριάδα. Η σύμβαση που θα τηρηθεί σε όλη τη συνέχεια αυτής της εργασίας, είναι ότι η i διεδρη γωνία σχηματίζεται μεταξύ του $i-2$, $i-1$, i και $i+1$ ατόμων, όπως φαίνεται στη εικόνα 2. Επίσης, η σύμβαση που παρουσιάζεται στην εικόνα 1 θα τηρηθεί όσο αφορά και τους υπόλοιπους βαθμούς ελευθερίας.



Εικόνα 2, διεδρη γωνία όπως ορίζεται σε ένα μακρομόριο

Η κατανομή των διεδρων γωνιών σε μακρομόρια αποτελεί μια σημαντική παράμετρο για μελέτη, αφού πολλές ιδιότητες του μακρομορίου έχουν άμεση σχέση με αυτήν. Για παράδειγμα, η ελαστικότητα μιας πολυμερικής αλυσίδας μπορεί να αποδοθεί και σε αυτό τον μηχανισμό ο οποίος επιτρέπει στο μόριο να καταλάβει μια πληθώρα διαμορφώσεων (Rubinstein & Colby, 2011). Σε βιολογικά μόρια επίσης, η κατανομή των διεδρων γωνιών είναι καθοριστικής σημασίας για την τελική δομή που καταλαμβάνει το βιομόριο, και τελικά για την βιοδραστικότητα του (Atkins, 2012). Για παράδειγμα, μεγάλης σημασίας είναι η αναδίπλωση των πρωτεϊνών η οποία είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με τις διεδρες γωνίες των

πεπτιδικών μορίων (π.χ. διάγραμματα Ramachandran (Hoofst, Sander, & Vriend, 1997)) , και ο κλάδος αυτός της βιοχημείας παρουσιάζει υψηλή ερευνητική κινητικότητα, ειδικότερα αφού πιθανολογείται πως πολλές ασθένειες για τις οποίες δεν έχουμε ακόμη καλή μηχανιστική κατανόηση μπορεί να οφείλονται εν μέρει σε συσσώρευση κακώς αναδιπλωμένων πρωτεϊνών σε διάφορα σημεία του ανθρώπινου σώματος.

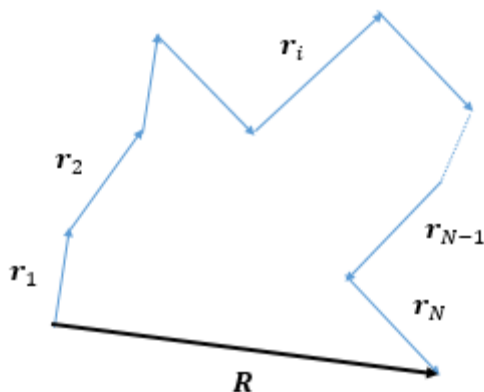
Σε κάθε περίπτωση, κάποιες διαμορφώσεις μακρομορίων είναι ευνοϊκότερες από άλλες και ο λόγος για αυτό είναι ότι η στρέψη ενός μέρους του μορίου γύρω από ένα δεσμό, η μεταβολή δηλαδή της δίδερης γωνίας του, δεν είναι ελεύθερη αλλά εξαρτάται από την δυναμική ενέργεια που χαρακτηρίζει κάθε τέτοια κίνηση. Η δε προέλευση αυτής της ενέργειας είναι στερεοχημική αλλά και φυσικοχημική και συνήθως εκφράζεται μέσω των δυναμικών που παρουσιάζονται συνοπτικά στη συνέχεια της εργασίας υπό μορφή αναπτύγματος (υποκεφάλαιο 1.1.2.1). Ωστόσο στη θεώρηση μιας ιδανικής αλυσίδας η επίδραση της ενέργειας αυτής στη διαμόρφωση του μορίου δεν λαμβάνεται υπόψη, παρά μόνο σε πιο εκλεπτυσμένα μοντέλα στα οποία θα γίνει επίσης μια συνοπτική αναφορά στη συνέχεια της εργασίας αυτής.

1.1.1.2. *Ισοδύναμη ελεύθερα αρθρωτή αλυσίδα*

Μια ιδανική πολυμερική αλυσίδα $N+1$ ατόμων, αποτελείται από N σκελετικούς δεσμούς οι οποίοι συνδέουν μεταξύ τους τα άτομα άνθρακα. Ορίζεται η διανυσματική απ' άκρου εις άκρο απόσταση του πολυμερούς ως:

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i = \mathbf{R}_{N+1} - \mathbf{R}_1 \quad (1)$$

Εδώ r_i αποτελεί την διανυσματική διαφορά των θέσεων των ατόμων που καταλαμβάνουν τις θέσεις i και $i+1$ θέσεις σε ένα μόριο στου οποίου αποδίδεται ο αριθμός 1 για το πρώτο άτομο και ο αριθμός $N+1$ για το τελευταίο άτομο. Έτσι R_{N+1} και R_1 αποτελούν τα διανύσματα θέσης του τελευταίου και πρώτου ατόμου της αλυσίδας αντίστοιχα (εικόνα 3).



Εικόνα 3, ιδανική πολυμερική αλυσίδα

Σε μια ιδανική αλυσίδα, η μέση τιμή της απ' άκρου εις άκρο απόστασης είναι μηδέν:

$$\langle R \rangle = 0 \quad (2)$$

Αυτό θα αποδειχθεί στη συνέχεια. Μια διαισθητική ερμηνεία του είναι το ότι, απουσία αλληλεπιδράσεων, σε ένα καρτεσιανό σύστημα αναφοράς το διάνυσμα της απ' άκρου εις άκρο απόστασης δεν έχει καμιά 'προτίμηση' ως προς το μέτρο ή την κατεύθυνση του-παρά μόνο ένα περιορισμό για το μέτρο που είναι φυσικά η μέγιστη απόσταση που θα μπορούσε να καταλάβει το πλήρως εκτεταμένο μόριο.

Με την πρώτη ροπή του από άκρου εις άκρο διανύσματος να είναι μηδενική, άλλα χαρακτηριστικά μεγέθη χρησιμοποιούνται συχνά για να περιγράψουν την ιδανική αλυσίδα. Τα δυο πιο κλασικά είναι η μέση τετραγωνική απ' άκρου εις άκρο απόσταση και η μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα του μορίου η οποία είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τον

χαρακτηρισμό υψηλά διακλαδισμένων (branched) μορίων, αφού σε αυτά δεν έχει νόημα ο λόγος σε 'άκρα' αλυσίδας. Για τα μέση τετραγωνική απόσταση θα ισχύει, όπως προκύπτει άμεσα από την (1):

$$\langle R^2 \rangle = \left\langle \left(\sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \right) \left(\sum_{j=1}^N \mathbf{r}_j \right) \right\rangle \quad (3)$$

Εφόσον η μέση τιμή παρουσιάζει γραμμικότητα ως προς τους όρους του αθροίσματος, η (3) τελικά γράφεται ως:

$$\langle R^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \mathbf{r}_i \mathbf{r}_j \rangle \quad (4)$$

Η (4) αποτελεί ένα διπλό άθροισμα εσωτερικών γινομένων. Θεωρώντας για το ιδανικό αυτό μοντέλο σταθερό μήκος δεσμού l , η 4 τελικά εκφυλίζεται στην:

$$\langle R^2 \rangle = l^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \cos \theta_{ij} \rangle \quad (5)$$

Ο όρος εντός του διπλού αθροίσματος δεν είναι τίποτα άλλο από το συνημίτονο της γωνίας που σχηματίζεται μεταξύ κάθε δυο δεσμών του μορίου (και *όχι* της γωνίας δεσμού). Αφού, όπως προαναφέρθηκε, βασική παραδοχή της θεώρησης της ιδανικής αλυσίδας είναι η απουσία αλληλεπιδράσεων μεταξύ ατόμων που απέχουν μεταξύ τους κατά αρκετούς σκελετικούς δεσμούς, μπορεί να γίνει αποδεκτή η εξής πρόταση (Rubinstein & Colby, 2011):

$$\lim_{|i-j| \rightarrow \infty} \langle \cos \theta_{ij} \rangle = 0 \quad (6)$$

Η (6) δεν λέει τίποτα παραπάνω από το ευνόητο, σε μια αλυσίδα στην οποία οι μακράς εμβέλειας αλληλεπιδράσεις θεωρούνται απύσες: όσο πιο μακριά είναι 2 δεσμοί, τόσο λιγότερο επηρεάζει ο ένας τον προσανατολισμό του άλλου. Το πώς ορίζεται αυτό το ‘μακριά’ είναι ουσιαστικά η ειδοποιός διαφορά μεταξύ των διαφόρων μοντέλων ιδανικής αλυσίδας-σε κάθε περίπτωση όμως, σε όλα τα μοντέλα, το βεληνεκές αλληλεπίδρασης είναι πεπερασμένο.

Δεδομένου, λοιπόν, του ότι η συσχέτιση μεταξύ των κατευθύνσεων των δεσμών εξαφανίζεται όσο πιο πολύ απομακρυσμένοι είναι αυτοί μεταξύ τους, συνεπάγεται πως για κάθε δεσμό i , μόνο ένας συγκεκριμένος αριθμός j δεσμών θα αποδίδουν μη-μηδενικούς όρους στο άθροισμα της (5). Με άλλα λόγια, η εξίσωση (5) πάντα θα συγκλίνει σε κάποια σταθερή τιμή για πολύ μεγάλους αριθμούς ατόμων ($N \rightarrow \infty$). Δηλαδή:

$$c_i = \sum_{j=1}^N \langle \cos \theta_{ij} \rangle = \text{σταθερό} \quad (7)$$

Κατ’ επέκταση, για την (5) τελικά θα ισχύει:

$$\langle R^2 \rangle = l^2 \sum_{i=1}^N c_i = C_n N l^2 \quad (8)$$

Στην (8) έχει γίνει η αντικατάσταση $\sum_{i=1}^N c_i = N C_n$, όπου το C_n αποτελεί ένα μέσο όρο των c_i . Η σταθερά αυτή αποκαλείται ‘χαρακτηριστικός λόγος’. Μπορεί να αποδειχθεί πως η τιμή αυτή αποκτά μια οριακή τιμή (Kotelyanskii & Theodorou, 2004), όταν το μόριο αποτελείται

από αρκετά μεγάλος αριθμό ατόμων, δηλαδή όταν $N \rightarrow \infty$. Η οριακή τιμή αυτή συμβολίζεται με C_∞ . Τελικά, για κάθε ιδανική αλυσίδα θα ισχύει:

$$\langle R^2 \rangle = C_\infty Nl^2 \quad (9)$$

Αυτό το αποτέλεσμα είναι εξαιρετικά σημαντικό στη φυσική πολυμερών: Δείχνει πως οποιαδήποτε θεώρηση και να κάνουμε για το μοντέλο της αλυσίδας, αν αυτό διέπεται από ιδανικότητα υπό την έννοια της απουσίας μακράς εμβέλειας αλληλεπιδράσεων, τότε το χαρακτηριστικό μέγεθος της μέσης τετραγωνικής απ' άκρου εις άκρο απόστασης θα είναι πάντα ανάλογο του αριθμού των δεσμών και του τετραγώνου του μήκους δεσμού. Η διαφορά δε μεταξύ του κάθε μοντέλου λόγω των διαφορετικών παραδοχών, θα ενσωματώνεται απλά στην τιμή του χαρακτηριστικού λόγου, C_∞ . Αυτή η σχέση είναι η σχέση που χαρακτηρίζει την κάθε -αρκούντως μακριά-αδιατάρακτη αλυσίδα, στην οποία θα αναφερθούμε ειδικότερα παρακάτω.

Επιπλέον, η τιμή του C_∞ αποτελεί ένα εύχρηστο εργαλείο στην πρόβλεψη της δυσκαμψίας (stiffness) ενός μακρομορίου. Πράγματι, μια χαμηλή τιμή του πάει να πει ότι η $\langle R^2 \rangle$ μπορεί να καταλάβει αρκετά μικρές τιμές σε σχέση με τον όρο Nl^2 , δηλαδή το μόριο παρουσιάζει την ευκαμψία που χρειάζεται ώστε να καταλάβει μια απ' άκρου εις άκρο απόσταση πολύ μικρότερη από αυτή που θα ήταν 'υποχρεωμένο' να καταλάβει εάν στερεοχημικές παρεμποδίσεις απέτρεπαν την κάμψη του σε διάφορα σημεία κατά μήκος της αλυσίδας.

Για παράδειγμα, στο μοντέλο της ελεύθερα αρθρωτής αλυσίδας, θεωρείται πως κάθε δεσμός έχει προσανατολισμό ανεξάρτητο από κάθε άλλο δεσμό. Δηλαδή εδώ $C_\infty = 1$. Για αυτό το μοντέλο η (9) γίνεται:

$$\langle R^2 \rangle = Nl^2 \quad (10)$$

Η σχέση αυτή εύκολα προκύπτει, αν στην (5) αντικαταστήσουμε όλους τους μέσους όρους συνημίτονων με μηδέν-καμιά συσχέτιση μεταξύ των δεσμών-πλην του όρου για $i=j$ ο οποίος ισούται με μονάδα (αφού η γωνία μεταξύ του διανύσματος ενός δεσμού με τον εαυτό του είναι μηδενική).

Λόγω της απλότητας του μοντέλου αυτού, βολικό θα ήταν εάν όλα τα υπόλοιπα μοντέλα ιδανικής αλυσίδας, μπορούσαν με κάποιο τρόπο να αναχθούν σε αυτό, δηλαδή σε μια ισοδύναμη ελεύθερα αρθρωτή αλυσίδα. Για το σκοπό αυτό, ορίζεται ένα ισοδύναμο μήκος μονομερούς, επονομαζόμενο 'μήκος Kuhn' και ένας ισοδύναμος αριθμός μονομερών Kuhn, τα οποία συμβολίζονται με b_k και N_k αντίστοιχα. Τότε:

$$N_k b_k = R_{max} \quad (11)$$

Απαίτηση τα δυο ισοδύναμα μεγέθη που ορίστηκαν να ικανοποιούν το μοντέλο ελεύθερα αρθρωτής αλυσίδας οδηγεί στην:

$$\langle R^2 \rangle = N_k b_k^2 = b_k R_{max} = C_{\infty} N l^2 \quad (12)$$

Στην (12) ο αριθμός των μονομερών Kuhn πήρε τη θέση του αριθμού των πραγματικών μονομερών, και το μήκος Kuhn την θέση του μήκους δεσμού, όπως αυτά εκφράζονταν στην (10). Με απλές αλγεβρικές πράξεις στην (12) (απαλοιφή του b_k μέσω της (11)) προκύπτει:

$$N_k = \frac{R_{max}^2}{C_\infty N l^2}$$

(13)

$$b_k = \frac{C_\infty N l^2}{R_{max}}$$

Υπό την ισχύ των (13), διαφαίνεται πως κάθε μακρομόριο που είναι αδιατάρακτο από μακράς εμβέλειας αλληλεπιδράσεις, μπορεί να αναχθεί σε ένα ισοδύναμο ιδανικό μοντέλο ελεύθερα αρθρωτής αλυσίδας. Ωστόσο, αφού όπως αναφέρθηκε C_∞ λαμβάνει την οριακή του τιμή μόνο όταν η αλυσίδα αποτελείται από μεγάλο αριθμό ατόμων-δεσμών, σε αλυσίδες μικρών σχετικά μοριακών βαρών οι αποκλίσεις από αυτή την ιδανική συμπεριφορά θα είναι εντονότερες.

Τέλος, για την γυροσκοπική ακτίνα ενός μορίου με N δεσμούς, ισχύει εξ ορισμού:

$$R_{gyr}^2 = \frac{1}{N+1} \sum_{i=1}^{N+1} (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{κ.μ.})^2$$

(14)

\mathbf{R}_i , $\mathbf{R}_{κ.μ.}$ είναι τα διανύσματα θέσης του κάθε μονομερούς και του κέντρου μάζας του μορίου, αντίστοιχα. Μπορεί να δειχθεί (Rubinstein & Colby, 2011) ότι για το μέγεθος αυτό ισχύουν τα ακόλουθα, στην περίπτωση ιδανικής αρκούντος μακριάς αλυσίδας:

$$\langle R_{gyr}^2 \rangle = \frac{1}{6} \langle R^2 \rangle$$

(15)

$$R_{gyr}^2 = \frac{1}{(N+1)^2} \sum_{j=1}^{N+1} \sum_{i=1}^{N+1} (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)^2$$

(16)

1.1.1.3. Απ' άκρου εις άκρο απόσταση ιδανικής αλυσίδας (*end-to-end distance*)

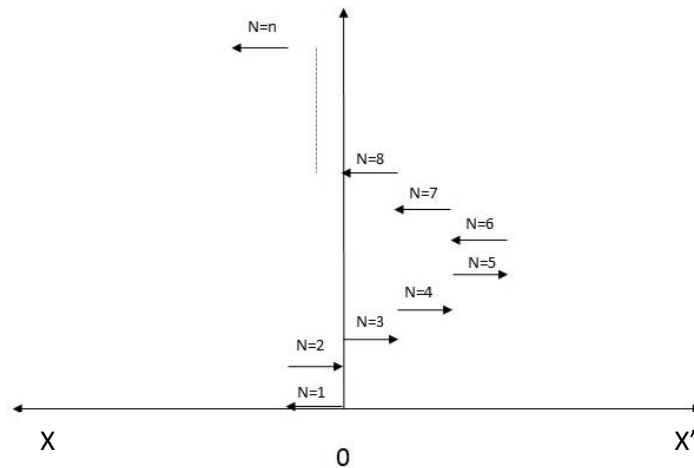
Στην παράγραφο 1.1.1.2 εξάχθηκε το πολύ σημαντικό συμπέρασμα ότι κάθε ιδανική αλυσίδα πολυμερούς μπορεί να αναχθεί σε μια ισοδύναμη ελεύθερα αρθρωτή αλυσίδα. Έτσι, θεωρώντας μια ελεύθερα αρθρωτή αλυσίδα και εξάγοντας τις διάφορες κατανομές που την χαρακτηρίζουν, όπως την κατανομή της απ' άκρου εις άκρο απόστασης, αυτόματα εξασφαλίζεται η ισχύς των κατανομών αυτών για κάθε ιδανική αλυσίδα. Η κατανομή της απ' άκρου εις άκρο απόστασης είναι υψηλής σημασίας ως προς τον τελικό σκοπό αυτής της εργασίας, και για αυτό θα επιχειρηθεί μια αναλυτική εξαγωγή της στη συνέχεια.

Η ανάλυση που γίνεται εδώ για την εξαγωγή της κατανομής της απ' άκρου εις άκρο απόστασης (η οποία θα συμβολίζεται με $P(R)$ όταν αναφέρεται στο μέτρο και με $P(\mathbf{R})$ όταν αναφέρεται στο διάνυσμα), είναι η λεγόμενη ανάλυση 'τυχαίου περιπάτου' (random walk). Η ανάλυση τυχαίου περιπάτου είναι μια θεμελιώδης έννοια με γενική ισχύ, αφού πέραν των πολυμερών χαρακτηρίζει και άλλα στοχαστικά συστήματα, όπως π.χ. συστήματα που εκτελούν κινήσεις Brown. Η απόδειξη αυτή -ελαφρώς τροποποιημένη- μπορεί να βρεθεί σε σχετικά συγγράμματα φυσικής πολυμερών (Rubinstein & Colby, 2011) (Stein & Powers, 2006). Γενικά, όμως, το ίδιο αποτέλεσμα μπορεί να εξαχθεί και με άλλες προσεγγίσεις, όπως π.χ. θεωρώντας πως η κατασκευή μιας πολυμερικής αλυσίδας δεσμό-δεσμό αποτελεί μια στοχαστική διαδικασία και δη μια αλυσίδα Markov (Grosberg & Khokhlov, 1994).

Στην εικόνα 4 παρουσιάζεται σχηματικά ένας τυχαίος περίπατος σε μια διάσταση. Η διαδρομή ξεκινάει από το μηδέν και συνεχίζεται με τυχαία 'βήματα' Δx μοναδιαίας διάστασης ώστε $\Delta x = +1$ ή $\Delta x = -1$, που το καθένα αρχίζει από το τέλος του προηγούμενου. Ως συνέπεια της ισότροπης φύσης του χώρου, αποδίδεται επίσης η ίδια πιθανότητα μετακίνησης δεξιά ή αριστερά (και πάνω ή κάτω και μπροστά ή πίσω, στις άλλες 2 διαστάσεις του καρτεσιανού συστήματος). Δηλαδή:

$$P_f = P_b = 0.5 \quad (17)$$

Γίνονται τελικά n βήματα, εκ των οποίων n_+ στην θετική κατεύθυνση του οριζοντίου άξονα και n_- στην αρνητική. Σε κάθε σημείο της διαδρομής αντιστοιχεί μια θέση, x . Τονίζεται πως τα βέλη της εικόνας 4 κανονικά βρίσκονται όλα σε μια διάσταση, στην οριζόντια διεύθυνση. Εδώ αναπαρίστανται καθ' ύψος για καλύτερη κατανόηση.



Εικόνα 4, τυχαίος περίπατος n βημάτων σε μια διάσταση

Ορίζεται η συνάρτηση:

$$W = f(n, x) \quad (18)$$

Η συνάρτηση αυτή εκφράζει τον αριθμό των δυνατών διαφορετικών τροχιών που μπορούν να ακολουθηθούν κατά τον τυχαίο περίπατο, ώστε να καταλήξουν τελικά στη θέση x σε n βήματα. Π.χ. το $W = f(3,1)$ εκφράζει τον αριθμό των διαδρομών που σε 3 βήματα μπορούν να καταλήξουν στη θέση $x = +1$. Αυτό μπορεί να γίνει με 3 δυνατούς τρόπους, οι οποίοι

εκφράζονται από τις εξής τρεις διαδοχές κινήσεων: (πίσω, μπροστά, μπροστά) (μπροστά, μπροστά, πίσω) ή (μπροστά, πίσω, μπροστά).

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, για τα βήματα ισχύει:

$$n = n_+ + n_- \quad (19)$$

Για την τελική θέση μετά τα n βήματα, αφού αυτά είναι ίσα και μοναδιαία, θα ισχύει:

$$x = n_+ - n_- \quad (20)$$

Για ένα σύνολο n βημάτων εκ των οποίων n_+ και n_- δεν είναι διακρίσιμα μεταξύ τους όλοι οι συνδυασμοί βημάτων που μπορούν να προκύψουν ισούνται με την τιμή επαναληπτικών μεταθέσεων n αντικειμένων εκ των οποίων n_+ και n_- είναι μη-διακρίσιμα:

$$M = \frac{n!}{n_+! n_-!} \quad (21)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (19) και (20), για τα n_+ και n_- θα ισχύει:

$$n_+ = \frac{n + x}{2} \quad (22)$$

$$n_- = \frac{n - x}{2}$$

Έτσι η (21) σε συνδυασμό με τις (22) γίνεται:

$$M = \frac{n!}{\left(\frac{n+x}{2}\right)! \left(\frac{n-x}{2}\right)!} \quad (23)$$

Όμως η (23) είναι συνάρτηση μόνο των n και x . Επομένως είναι η ζητούμενη συνάρτηση (18).

Άρα:

$$W(n, x) = \frac{n!}{\left(\frac{n+x}{2}\right)! \left(\frac{n-x}{2}\right)!} \quad (24)$$

Σε αυτό το σημείο, πρέπει να γίνει μια διευκρίνιση για τους όρους του παρονομαστή στην (24).

Οι όροι σε κάθε μια από τις παρενθέσεις, πρέπει να είναι ακέραιοι αριθμοί ώστε να έχουν παραγοντικό. Για να είναι ακέραιοι πρέπει φυσικά κάθε ένας από τους όρους $n+x$ και $n-x$ να είναι άρτιοι. Για αυτό το σκοπό ας ληφθεί υπόψιν ότι απευθείας από τις (19) και (20):

$$x = n - 2n_2 \quad (25)$$

Ο δεύτερος όρος στην (25) είναι προφανώς πάντα άρτιος αριθμός. Ο πρώτος, είναι ελεύθερος να είναι είτε άρτιος είτε περιττός. Έτσι, για άρτιο n το x είναι επίσης άρτιο αφού το άθροισμα 2 άρτιων αριθμών είναι πάντα άρτιος, ενώ για περιττό n το x είναι επίσης περιττός αριθμός. Έτσι οι όροι $n+x$ και $n-x$ αποτελούν πάντα αθροίσματα είτε 2 άρτιων είτε 2 περιττών αριθμών, και είναι έτσι πάντα άρτιοι αριθμοί. Αυτό εξασφαλίζει ότι η εξίσωση (23) είναι συνεπής.

Για τον δε ολικό αριθμό πιθανών τυχαίων περιπάτων σε n βήματα θα ισχύει ότι ισούνται με 2^n αφού κάθε κίνηση εμπρός ή πίσω είναι ισοπίθανη σύμφωνα με την (17). Άρα τελικά για την πιθανότητα σε n τυχαία βήματα να δημιουργηθεί μια διαδρομή με τελική θέση x θα ισχύει:

$$P(n, x) = \frac{n!}{\left(\frac{n+x}{2}\right)! \left(\frac{n-x}{2}\right)!} * \frac{1}{2^n} \quad (26)$$

Η (26) είναι μια ακριβής κατανομή πιθανότητας. Οι προσεγγίσεις που θα ακολουθήσουν έχουν σκοπό να την απαλλάξουν από τα παραγοντικά, που εν γένει είναι δύσκληστα, και να δώσουν την τελική προσέγγιση για την συνεχή πυκνότητα πιθανότητας.

Αρχικά λογαριθμίζεται η (26):

$$\ln[P(n, x)] = -n \ln[2] + \ln[n!] - \ln\left[\left(\frac{n+x}{2}\right)!\right] - \ln\left[\left(\frac{n-x}{2}\right)!\right] \quad (27)$$

Για τους 2 τελευταίους όρους, από τον ορισμό του παραγοντικού και εκτελώντας κάποιες αλγεβρικές πράξεις, ισχύει:

$$\begin{aligned} \ln\left[\left(\frac{n+x}{2}\right)!\right] &= \ln\left[\frac{n}{2}!\right] + \sum_{s=1}^{\frac{x}{2}} \ln\left[\frac{n}{2} + s\right] \\ \ln\left[\left(\frac{n-x}{2}\right)!\right] &= \ln\left[\frac{n}{2}!\right] - \sum_{s=1}^{\frac{x}{2}} \ln\left[\frac{n}{2} + s\right] \end{aligned} \quad (28)$$

Έτσι η (27) γίνεται:

$$\ln[P(n, x)] = -n \ln[2] + \ln[n!] - 2 \ln\left[\left(\frac{n}{2}\right)!\right] - \sum_{s=1}^{\frac{x}{2}} \ln\left[\frac{\left(\frac{n}{2} + s\right)}{\left(\frac{n}{2} + 1 - s\right)}\right] \quad (29)$$

Σε αυτό το σημείο, για τον φυσικό λογάριθμο στο άθροισμα της (29) χρησιμοποιείται η τετριμμένη προσέγγιση, που προκύπτει αποκόπτοντας το αντίστοιχο ανάπτυγμα Taylor μετά τον πρώτο όρο (όταν $|a| \ll 1$):

$$\ln(1 + a) \cong a$$

και έτσι

$$\ln \left[\frac{\left(\frac{n}{2} + s\right)}{\left(\frac{n}{2} + 1 - s\right)} \right] = \ln \left[\frac{\left(1 + \frac{2s}{n}\right)}{\left(1 - \frac{2s}{n} + \frac{2}{n}\right)} \right] \cong \frac{4s}{n} - \frac{2}{n}$$

Τελικά η (29) γίνεται:

$$\ln[P(n, x)] = -n \ln[2] + \ln[n!] - 2 \ln \left[\left(\frac{n}{2}\right)! \right] - \frac{4}{n} \sum_{s=1}^{\frac{x}{2}} s + \frac{2}{n} \sum_{s=1}^{\frac{x}{2}} 1 \quad (30)$$

Στην (30), οι 2 τελευταίοι όροι αποτελούν ο πρώτος άθροισμα $\frac{x}{2}$ όρων αριθμητικής προόδου

και ο δεύτερος $\frac{x}{2}$ άσων. Έτσι:

$$\begin{aligned} \ln[P(n, x)] &\cong -n \ln[2] + \ln[n!] - 2 \ln \left[\left(\frac{n}{2}\right)! \right] - \frac{4}{n} * \frac{\left(\frac{x}{2}\right) * \left(\frac{x}{2} + 1\right)}{2} + \frac{x}{n} \\ &= -n \ln[2] + \ln[n!] - 2 \ln \left[\left(\frac{n}{2}\right)! \right] - \frac{x^2}{2n} \end{aligned} \quad (31)$$

Η (31) απαλλάσσεται από τα παραγοντικά $n!$ και $\left(\frac{n}{2}\right)!$ με την προσέγγιση Stirling:

$$J! \cong \sqrt{2\pi J} * \left(\frac{J}{e}\right)^J$$

Τελικά:

$$P(n, x) = \sqrt{\frac{2}{\pi n}} \exp\left(-\frac{x^2}{2n}\right) \quad (32)$$

Η (32) πρέπει να ελεγχθεί κατά πόσο είναι κανονικοποιημένη. Για αυτό το σκοπό, υπολογίζεται το ολοκλήρωμα:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(n, x) dx$$

Το όρισμα εντός του ολοκληρώματος είναι το γνωστό ολοκλήρωμα Gauss, πολλαπλασιασμένο με κάποια σταθερά. Το τετριμμένο αυτό ολοκλήρωμα τελικά προκύπτει (Johnson, 2014):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(n, x) dx = 2$$

Έτσι η (32) διαιρεμένη με το 2 τελικά δίνει την ζητούμενη μονοδιάστατη κατανομή:

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} \exp\left(-\frac{x^2}{2n}\right) \quad (33)$$

Η (33) είναι μια κανονική κατανομή με μέσο όρο το $\mu = 0$, όπως είναι αναμενόμενο (παρ. 1.1.1.2), και διασπορά $\sigma^2 = n$. Ισχύει η ταυτότητα:

$$\sigma^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$$

Άρα:

$$n = \langle x^2 \rangle \quad (34)$$

Με συνδυασμό των (33) και (34) τελικά:

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \langle x^2 \rangle}} \exp\left(-\frac{x^2}{2 \langle x^2 \rangle}\right) \quad (35)$$

Η ίδια μορφή κατανομής προφανώς προκύπτει και από την ανάλυση σε κάθε μια από τις άλλες δυο διαστάσεις του καρτεσιανού συστήματος συντεταγμένων. Με την παραδοχή ότι οι περιθώριες αυτές κατανομές είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους προκύπτει:

$$P(\mathbf{R}) = P(R_x) * P(R_y) * P(R_z) \quad (36)$$

Επιπλέον για τις μέσες τιμές των τετραγώνων των αποστάσεων θα ισχύουν τα παρακάτω, λόγω ισοδυναμίας κάθε ιδανικής αλυσίδας με μια ελεύθερα αρθρωτή αλυσίδα και λόγω ισοτροπίας του χώρου, αντίστοιχα:

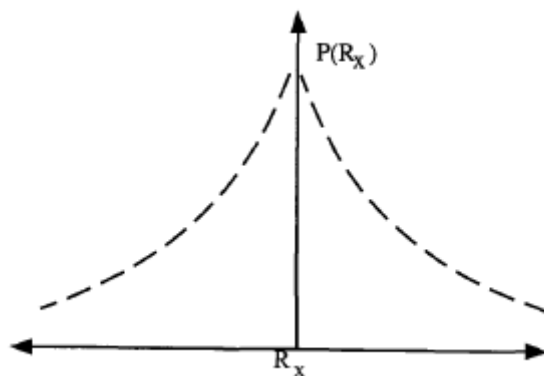
$$\langle R^2 \rangle = \langle R_x^2 \rangle + \langle R_y^2 \rangle + \langle R_z^2 \rangle = N_k b_k^2 = n * b_k^2$$

$$\langle R_x^2 \rangle = \langle R_y^2 \rangle = \langle R_z^2 \rangle \quad (37)$$

Με συνδυασμό των (35) ,(36) και (37) :

$$P(\mathbf{R}) = \left(\frac{3}{2\pi N_k b_k^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{3R^2}{2N_k b_k^2} \right) \quad (38)$$

Η (38) αποτελεί την τελική μορφή της ζητούμενης κατανομής. Το ότι είναι τελικά συνάρτηση μόνο του μέτρου και όχι της κατεύθυνσης του διανύσματος, είναι ακριβώς συνέπεια της απαίτησης ισοτροπίας που έχει τεθεί. Η μορφή της περιθωρίου κατανομής που εκφράζει η (35) παρουσιάζεται στην εικόνα 5.



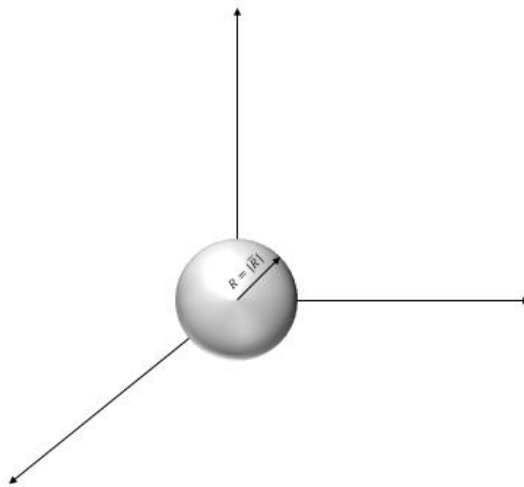
Εικόνα 5, ποιοτική αναπαράσταση της $P(R_x)$ (Stein & Powers, 2006)

Για εξαγωγή της κατανομής του μέτρου της απ' άκρου εις άκρο απόστασης ακολουθείται ο εξής συλλογισμός: Ζητείται μονοδιάστατη συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας $P(R)$. Για δεδομένο $R = |\mathbf{R}|$, τα άκρα όλων των διανυσμάτων που έχουν αυτό το μέτρο διαγράφουν μια σφαιρική επιφάνεια στο καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων, όπως φαίνεται στην εικόνα 6. Εάν τώρα ζητηθεί το ποσοστό των διανυσμάτων που έχουν μέτρο μεταξύ $R + dR = |\mathbf{R}| + dR$, αυτό θα είναι η τιμή της πυκνότητας πιθανότητας που εκφράζει η (38) επί τον 'όγκο' του φλοιού της νοητής σφαίρας στην εικόνα 6, που περιλαμβάνει όλα τα διανύσματα με μέτρο $R + dR$. Θα ισχύει δηλαδή:

$$\text{ποσοστό διανυσμάτων με μέτρο από } R \text{ έως } R + dR = 4\pi R^2 * dR * P(\mathbf{R})$$

Όμως, η ποσότητα αυτή ισούται ταυτόχρονα και με την αντίστοιχη έκφραση για την μονοδιάστατη κατανομή που ζητείται:

$$\text{ποσοστό διανυσμάτων με μέτρο από } R \text{ έως } R + dR = P(R) * dR$$

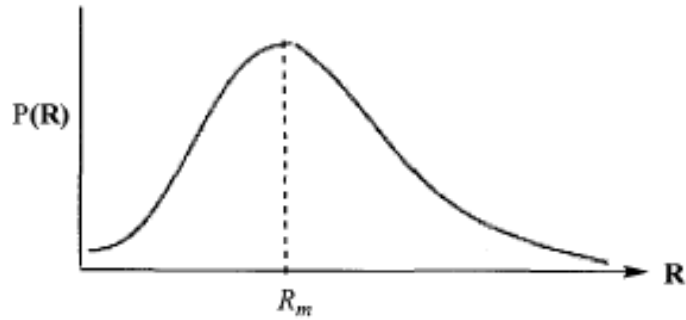


Εικόνα 6, νοητή σφαίρα που διαγράφεται από όλα τα διανύσματα \mathbf{R} με ίδιο μέτρο

Με εξίσωση των 2 τελευταίων σχέσεων, προκύπτει τελικά η κατανομή του μέτρου του της απ' άκρου εις άκρο απόστασης:

$$P(R) = P(\mathbf{R})4\pi R^2 \quad (39)$$

Η ανάλυση αυτή είναι προφανώς ισοδύναμη του να μετασχηματιστεί η κατανομή (38) σε σφαιρικές συντεταγμένες. Στην εικόνα 7 φαίνεται η μορφή της κατανομής που εκφράζεται μέσω της (39) καθώς και η πιο πιθανή τιμή αυτής, R_m .



Εικόνα 7, κατανομή μέτρου της απ' άκρου εις άκρο απόστασης (Stein & Powers, 2006)

Κάποιες σημαντικές παρατηρήσεις πρέπει να γίνουν για την παραπάνω ανάλυση: σε πολλά σημεία στις παραπάνω αποδείξεις έγιναν οι παραδοχές μεγάλου αριθμού δεσμών στην αλυσίδα. Είναι αναμενόμενο, λοιπόν, να παρατηρούνται αποκλίσεις από την Γκαουσιανή συμπεριφορά όταν το πολυμερές υπό εξέταση αποτελείται από μικρό αριθμό σκελετικών δεσμών. Είναι επίσης αναμενόμενο να έχουμε αποκλίσεις σε μεγάλες εκτάσεις της αλυσίδας, αφού η Γκαουσιανή κατανομή έχει πεδίο ορισμού $(-\infty, +\infty)$ ενώ στην πράξη η μέγιστη απ' άκρου εις άκρο απόσταση περιορίζεται από το φυσικό μέγιστο μήκος της αλυσίδας. Στο όριο αυτών των μεγάλων εκτάσεων της αλυσίδας, μπορεί να δειχθεί ότι πιο αντιπροσωπευτική κατανομή αποτελεί η κατανομή αντίστροφης συνάρτησης Langevin (Flory P. J., 1953):

$$P(\mathbf{R}) = cst.* \exp \left[-\frac{1}{B_k} \int_0^R L^{-1} \left(\frac{R'}{N_k B_k} \right) dR' \right] 4\pi R^2 \quad (40)$$

Στην (40) ο όρος L^{-1} αποτελεί την αντίστροφη συνάρτηση Langevin.

Τέλος, η ανάλυση έγινε υποθέτοντας μοναδιαίο βήμα κατά τον τυχαίο περίπατο, αλλά μόνο και μόνο για σκοπούς απλοποίησης των πράξεων. Τα ίδια αποτελέσματα προκύπτουν με οποιοδήποτε θεωρούμενο βήμα, φτάνει αυτό να είναι σταθερό.

1.1.1.4. Διάφορα μοντέλα ιδανικής αλυσίδας

Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 1.1.1.2. κάθε αλυσίδα η οποία είναι απαλλαγμένη από αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας υπακούει στην εξίσωση (12). Από εκεί και πέρα, το ακριβές μοντέλο που θα χρησιμοποιηθεί επηρεάζει μόνον την σταθερά αναλογίας που είναι το C_{∞} . Οι διαφοροποιήσεις μεταξύ των μοντέλων συνήθως υπεισέρχονται σε δύο σημεία: στις υποθέσεις που γίνονται για τις δεσμικές γωνίες και στις υποθέσεις που γίνονται για την περιστροφή των ατόμων της αλυσίδας γύρω από τους δεσμούς τους. Εδώ θα παρουσιαστούν συνοπτικά τα τελικά αποτελέσματα που χαρακτηρίζουν το κάθε μοντέλο. Λεπτομερείς αναλύσεις μπορούν να βρεθούν σε διάφορα συγγράμματα φυσικής πολυμερών (Rubinstein & Colby, 2011) (Grosberg & Khokhlov, 1994).

Το *μοντέλο ελεύθερα περιστρεφόμενης αλυσίδας* κρατά την τιμή της δεσμικής γωνίας, γ , σταθερή. Ταυτόχρονα επιτρέπει στην διέδρη γωνία, φ να περιστρέφεται ελεύθερα με ίσες πιθανότητες να πάρει οποιαδήποτε τιμή από 0 έως 2π . Τότε ο χαρακτηριστικός λόγος μπορεί να δειχθεί πως γίνεται:

$$C_{\infty} = \frac{1 + \cos(\theta)}{1 - \cos(\theta)} \quad (41)$$

Στην πράξη, η τιμή του χαρακτηριστικού λόγου που προκύπτει από αυτή την θεώρηση είναι πολύ μικρή σε σχέση με την πειραματικά ευρισκόμενη στις πλείστες των περιπτώσεων-κάτι αναμενόμενο αν ληφθεί υπόψιν ότι το μοντέλο αυτό αγνοεί την αδυναμία κατάληψης όλων των διεδρων γωνιών λόγω στερεοχημικών αλληλεπιδράσεων. Για αυτό και ο λόγος αυτός συχνά πολλαπλασιάζεται με ένα διορθωτικό παράγοντα με σκοπό να αποδίδει πιο ρεαλιστικές προβλέψεις. Τιμές για αυτό τον παράγοντα προκύπτουν μετά από πειραματικές μετρήσεις των χαρακτηριστικών μεγεθών του πολυμερούς και σύγκριση τους με τα μεγέθη όπως προκύπτουν από το μοντέλο ελεύθερα περιστρεφόμενης αλυσίδας (Nakajima, Hamada, & Hayashi, 1966)

Το μοντέλο *σκωληκοειδούς αλυσίδας* (wormlike chain model) αναφέρεται σε αλυσίδες οι οποίες χαρακτηρίζονται από σταθερές και πολύ μικρές τιμές δεσμικών γωνιών κατά μήκος της αλυσίδας, με τη διεδρική γωνία να εξακολουθεί να είναι ελεύθερη. Τέτοια πολυμερή συστήματα παρουσιάζουν πολύ χαμηλότερη ευκαμψία σε σχέση με τα υπόλοιπα, ωστόσο το μοντέλο αυτό αποτελεί και μια εξήγηση για το ότι τα μακρομόρια εν γένει είναι εύκαμπτα μόρια όχι μόνο λόγω της ελευθερίας των διεδρικών γωνιών, αλλά και λόγω της ταχύτατα φθίνουσας συσχέτισης των δεσμικών γωνιών του μορίου κατά μήκος της αλυσίδας. Σε αυτή την περίπτωση, ο χαρακτηριστικός λόγος προκύπτει:

$$C_{\infty} = \frac{4}{(\theta)^2} \quad (42)$$

Τέλος, το πλέον πιο ρεαλιστικό και επιτυχημένο μοντέλο ιδανικής αλυσίδας είναι το μοντέλο Περιστροφικών Ισομερικών Καταστάσεων, *RIS (Rotational Isomeric State)*. Και σε αυτό το μοντέλο το μήκος δεσμού και η δεσμική γωνία είναι σταθερά. Ωστόσο, η περιστροφή γύρω από τους δεσμούς δεν είναι ελεύθερη, αλλά διέπεται από κάποιας μορφής δυναμική ενέργεια. Επιπλέον λαμβάνονται υπόψιν και συσχετίσεις μεταξύ γειτονικών διεδρικών γωνιών. Οι τελευταίες αυτές θεωρήσεις είναι που καθιστούν αυτό το μοντέλο το πλέον ρεαλιστικό μοντέλο ιδανικής αλυσίδας. Και σε αυτήν την περίπτωση πάντως οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ ατόμων που απέχουν κατά πολύ αγνοούνται-και για αυτό ακριβώς αυτό το μοντέλο, αν και ιδιαίτερα εκλεπτυσμένο, εξακολουθεί να αφορά σε ιδανικές αλυσίδες. Τέλος, τιμές του χαρακτηριστικού λόγου εκφράζονται διαφορετικά αναλόγως του πολυμερούς που μοντελοποιείται.

1.1.2. Αδιατάρακτη αλυσίδα

Αδιατάρακτη αλυσίδα είναι η αλυσίδα που παρουσιάζει συμπεριφορά η οποία είναι ταυτόσημη με τη συμπεριφορά μιας ιδανικής αλυσίδας υπό κάποιες συνθήκες. Ουσιαστικά, σε αδιατάρακτες συνθήκες μια πραγματική αλυσίδα απαλλάσσεται από τις μακράς εμβέλειας αλληλεπιδράσεις και αλληλεπιδράσεις αποκλειόμενου όγκου, και συμπεριφέρεται πλέον σαν ιδανική αλυσίδα, υπακούοντας στις εξισώσεις που εξάχθηκαν προηγουμένως (1.1.1) και δη στην εξίσωση (12) για την μέση τετραγωνική απόσταση και στην εξίσωση (38) για την απ' άκρου εις άκρο απόσταση. Οι αδιατάρακτες συνθήκες, απαντώνται σε δύο κυρίως περιπτώσεις: σε αραιά διαλύματα πολυμερών σε σχετικά κακούς διαλύτες υπό τις συνθήκες που ονομάζονται 'θ-συνθήκες' καθώς και σε τήγματα και άμορφα συστήματα πολυμερών (Strobl, 2007).

Στην περίπτωση προσομοίωσης ενός πολυμερούς σε αδιατάρακτες συνθήκες, ο βαθμός στον οποίο θα ληφθούν υπόψιν οι μη-δεσμικές αλληλεπιδράσεις, δηλαδή το ατομιστικό μοντέλο που θα υιοθετηθεί, ποικίλει (Yamakawa & Yoshizaki, 2004). Το ζητούμενο πάντως σε κάθε περίπτωση είναι η συμπεριφορά των αλυσίδων ενός τήγματος ή διαλύματος όπως προκύπτει από την προσομοίωση να είναι ταυτόσημη με τη συμπεριφορά μιας αλυσίδας αδιατάρακτης από μακράς εμβέλειας αλληλεπιδράσεις. Εδώ θα γίνει μια σύντομη αναφορά στα βασικότερα είδη δεσμικών και μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων τα οποία λαμβάνονται υπόψιν ως δυναμικά αλληλεπίδρασης μεταξύ σχετικά κοντινών ατόμων σε μια αδιατάρακτη αλυσίδα, και θα ακολουθήσει μια-ως επι το πλείστον ποιοτική-ανάλυση των αδιατάρακτων συνθηκών.

1.1.2.1. Αλληλεπιδράσεις σε πολυμερή

Επιπλέον των αλληλεπιδράσεων μεταξύ ατόμων που δεν γειτνιάζουν άμεσα κατά μήκος της αλυσίδας του πολυμερούς, το μόνο είδος αλληλεπιδράσεων που υπάρχει είναι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των γειτονικών ατόμων, δηλαδή αυτές που συνολικά εμπίπτουν στην κατηγορία των ‘δεσμικών αλληλεπιδράσεων’.

Αυτές οι αλληλεπιδράσεις συνήθως περιορίζονται σε τρία είδη (Kotelyanskii & Theodorou, 2004) και είναι συναρτήσεις των βαθμών ελευθερίας για στους οποίους έγινε αναφορά πιο πάνω: αλληλεπιδράσεις λόγω δυναμικού γωνίας δεσμού, αλληλεπιδράσεις λόγω δυναμικού μήκους δεσμού και αλληλεπιδράσεις λόγω δυναμικού διέδρης γωνίας. Τα δυο πρώτα δυναμικά αναπαρίστανται ως αρμονικά δυναμικά, ενώ το τελευταίο ως ένα ανάπτυγμα σε σειρά Fourier, σύμφωνα με τις αντίστοιχες εξισώσεις:

$$E_{bond} = \frac{1}{2}k_b(l - l_o)^2 \quad (43)$$

$$E_{valance} = \frac{1}{2}k_v(\theta - \theta_o)^2 \quad (44)$$

$$E_{torsional} = \sum_n A_n \cos(n\varphi) \quad (45)$$

Στα παραπάνω, E_{bond} , $E_{valance}$, $E_{valance}$ αποτελούν τα αντίστοιχα δυναμικά, l_o είναι το μήκος δεσμού ισορροπίας, θ_o η γωνία δεσμού ισορροπίας, φ η διέδρη γωνία και οι σταθερές k_b , k_v και A_n αποτελούν παραμέτρους οι οποίες επιλέγονται ώστε να αρμόζουν στα πειραματικά δεδομένα.

Αναλόγως του μοντέλου που μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάθε φορά, κάποια από τα δυναμικά που παρουσιάζονται μπορεί να αγνοηθούν, δηλαδή οι αντίστοιχοι βαθμοί ελευθερίας να κρατηθούν σταθεροί, και να επιτραπεί η μεταβολή μόνο κάποιων από αυτούς.

Σε κάθε περίπτωση το άθροισμα των παραπάνω όρων, οι οποίοι υπολογίζονται για κάθε ζεύγος που αλληλοεπιδρά, μπορεί να αναπαρασταθεί συμπυκνόμενο ως μια ποσότητα που αντιπροσωπεύει το σύνολο των δεσμικών αλληλεπιδράσεων σε ένα μακρομόριο, σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$E_{bonded} = \sum E_{torsional} + \sum E_{valance} + \sum E_{bond} \quad (46)$$

Επιπλέον, με άρση της παραδοχής απουσίας αλληλεπιδράσεων μεταξύ ατόμων που δεν γειτνιάζουν άμεσα, μια θεώρηση πρέπει να υιοθετηθεί και για τις μη-δεσμικές αλληλεπιδράσεις. Αυτό σε μη πολικές αλυσίδες πολυμερών γίνεται συνήθως με χρήση δυναμικών Lennard-Jones τύπου 6-12 (Kotelyanskii & Theodorou, 2004), της μορφής δηλαδή:

$$V_{LJ} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (47)$$

Εδώ σ αποτελεί τη διάμετρο κρούσης, την διαμοριακή απόσταση στην οποία το δυναμικό μηδενίζεται, ε το βάθος δυναμικού, το ολικό ελάχιστο της παραπάνω παράστασης και r την απόσταση μεταξύ των σωματιδίων που αλληλοεπιδρούν.

Η (46) κατάλληλα υπολογισμένη για όλα τα κέντρα αλληλεπίδρασης (που όπως προαναφέρθηκε για το πολυαιθυλένιο περιορίζονται σε σκελετικά άτομα που απέχουν κατά 4 σκελετικούς δεσμούς), σε συνδυασμό με την (47), αποτελούν την ολική δυναμική ενέργεια του μακρομορίου.

1.1.2.2. Αδιατάρακτες συνθήκες

Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω, οι αδιατάρακτες συνθήκες μπορεί να επιτευχθούν είτε έχοντας ένα διάλυμα του πολυμερούς σε ένα σχετικά κακό διαλύτη-και σε κάποια συγκεκριμένη θερμοκρασία, είτε έχοντας ένα καθαρό τήγμα του πολυμερούς.

Και στις δυο παραπάνω περιπτώσεις, η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στη συμβολή των αλληλεπιδράσεων μεταξύ μονομερών της ίδιας αλυσίδας με μόρια διαλύτη ή άλλα μακρομόρια πολυμερούς. Στην περίπτωση ενός διαλύματος, οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ μορίων διαλύτη και πολυμερούς αντισταθμίζουν ακριβώς τις δυνάμεις που παρουσιάζονται στο μακρομόριο λόγω αλληλεπιδράσεων αποκλειόμενου όγκου. Αυτό επιτυγχάνεται στην αποκαλούμενη θ (theta)-θερμοκρασία. Μάλιστα, με προσθήκη ακόμα πιο κακού διαλύτη, η αλυσίδα προσπαθώντας να 'βλέπει' όσο λιγότερα μόρια διαλύτη γίνεται-αφού η αλληλεπίδραση μαζί του είναι ισχυρά απωστική- τελικά καταρρέει και σχηματίζει σφαιρίδιο (globule) . Στην τελευταία αυτή περίπτωση προφανώς η θεώρηση της ιδανικής αλυσίδας πλέον δεν επαρκεί.

Ένα βασικό μέγεθος που χαρακτηρίζει ένα διάλυμα μιας ουσίας, είναι η ωσμωτική του πίεση. Στην περίπτωση ενός διαλύματος πολυμερούς, αυτή η ποσότητα εκφράζεται μέσω ενός αναπτύγματος Virial της μορφής:

$$\Pi = k_B T (A_1 \rho_m + A_2 \rho_m^2 + \dots) \quad (48)$$

όπου Π η ωσμωτική πίεση, T η θερμοκρασία και ρ_m η μοριακή πυκνότητα μονομερών στο διάλυμα.

Όταν ο δεύτερος συντελεστής Virial, ο οποίος είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας, μηδενιστεί, το διάλυμα θα παρουσιάζει συμπεριφορά ιδανικού διαλύματος για ένα εύρος συγκεντρώσεων-μέχρι οι υπόλοιποι όροι του αναπτύγματος της (47) να γίνουν σημαντικοί ώστε να οδηγήσουν

σε απόκλιση από τη ιδανικότητα. Ο συντελεστής αυτός μπορεί να εκφραστεί ως εξής (Hu, 2013):

$$A_2 = \psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) f(x) \frac{v^2}{v_1} \quad (49)$$

όπου v ο ειδικός όγκος του πολυμερούς, v_1 ο μοριακός όγκος του διαλύτη, $f(x)$ μια συνάρτηση του μήκους της αλυσίδας και ψ_1 εμπειρική σταθερά.

Η θερμοκρασία μηδενισμού του A_2 είναι ακριβώς η θ -θερμοκρασία όπως φαίνεται στην (49). Σε αυτές τις συνθήκες το πολυμερές είναι αδιατάρακτο από μακράς εμβέλειας αλληλεπιδράσεις και αλληλεπιδράσεις αποκλειόμενου όγκου.

Παρόμοιος συλλογισμός ισχύει και στην περίπτωση του τήγματος. Εδώ, μια αλυσίδα υποβάλλεται σε αλληλεπιδράσεις αποκλειόμενου όγκου προερχόμενες τόσο από την ίδια την αλυσίδα, όσο και από τις άλλες αλυσίδες από τις οποίες περιβάλλεται. Τελικά, οι δύο αυτές αλληλεπιδράσεις αναιρούνται και η αλυσίδα μπορεί να συμπεριφερθεί σχεδόν ως ιδανική. Μαθηματικά, αυτό το αποτέλεσμα μπορεί να προκύψει αν στην (49) τεθεί $v_1 \rightarrow \infty$.

Η τελευταία περίπτωση είναι ιδιαίτερα σημαντική στα πλαίσια της εργασίας αυτής, αφού το ενδιαφέρον εστιάζεται στην εφαρμογή των αποτελεσμάτων της σε ελαστομερή συστήματα οποία κατά ανάγκη αποτελούν άμορφα συστήματα πολυμερών και για κάθε πρακτικό σκοπό μπορεί να θεωρηθεί πως οι αλυσίδες σε αυτά τα συστήματα είναι αδιατάρακτες. (Flory P. J., 1953)

1.1.3. Θερμοδυναμική ελαστικότητας και εντροπία

Στην παράγραφο 1.1.1 δείχθηκε πως ο αριθμός των τρόπων με τους οποίους μπορεί να λάβει χώρα μια τυχαία διαδρομή είναι συνάρτηση του αριθμού των βημάτων και της απόστασης μεταξύ των σημείων έναρξης και λήξης της διαδρομής. Με προσεκτική παρατήρηση μπορεί κάποιος να δει πως η εξίσωση (24)

$$W(n, x) = \frac{n!}{\left(\frac{n+x}{2}\right)! \left(\frac{n-x}{2}\right)!} \quad (24)$$

είναι μια φθίνουσα συνάρτηση του x . Δηλαδή, όσο πιο μικρή είναι η απόσταση έναρξης-λήξης μετά το πέρας της διαδρομής, για σταθερό αριθμό βημάτων, τόσο περισσότεροι τρόποι υπάρχουν να λάβει χώρα αυτή η διαδρομή. Αυτός ο ποιοτικός συλλογισμός, αποτελεί ουσιαστικά την σύνδεση μεταξύ της διαμόρφωσης ενός πολυμερούς και της εντροπίας του. Όχι μόνο αυτό, αλλά λαμβάνοντας υπόψη και ότι στον τυχαίο περίπατο αγνοούνται παντελώς οποιασδήποτε μορφής αλληλεπιδράσεις, μπορεί να ειπωθεί πως ο παράγοντας που τελικά καθορίζει την διαμόρφωση της ιδανικής αλυσίδας, είναι καθαρά εντροπικής φύσης.

Πράγματι, αρκεί κανείς να σκεφτεί το εξής: όσο μικρότερη είναι η απ' άκρου εις άκρο απόσταση του πολυμερούς, τόσο περισσότεροι τρόποι υπάρχουν με τους οποίους η αλυσίδα μπορεί να έχει δομηθεί-με άλλα λόγια τόσο περισσότερες μικροκαταστάσεις μπορεί να καταλάβει η αλυσίδα. Όμως ο αριθμός των μικροκαταστάσεων αυτών αποτελεί ένα μέτρο της έλλειψης πληροφορίας-δηλαδή της εντροπίας – του συστήματος. Υπό το φως της παρατήρησης αυτής λοιπόν και της φύσης της εξίσωσης (24), περιμένει κανείς να μπορεί να συνδεθεί μαθηματικά η μεταβολή του μήκους μιας πολυμερικής αλυσίδας με την εντροπία του-και μάλιστα περιμένει η εντροπία να είναι φθίνουσα συνάρτηση της επιμήκυνσης. Αυτό θα δειχθεί αργότερα με θεώρηση της στατιστικής μηχανικής που διέπει το σύστημα. Εδώ θα δειχθεί

παρόλα αυτά πως η σχέση αυτή που αναμένεται πηγάζει απευθείας και από την μακροσκοπική θερμοδυναμική του συστήματος.

Από τον πρώτο θερμοδυναμικό νόμο, κλειστό σύστημα, ισχύει:

$$dE = \delta Q - \delta W \quad (50)$$

όπου E η ενέργεια του συστήματος, δQ και δW η ενέργεια και το έργο που ανταλλάσσει με το περιβάλλον του.

Θεωρώντας α)αντιστρεπτή διεργασία, β)με τις μεταβολές όλων των μορφών ενέργειας πλην της εσωτερικής να είναι αμελητέες και η (51) γίνεται:

$$dU = TdS - pdV + FdL \quad (51)$$

όπου U η εσωτερική ενέργεια, T η θερμοκρασία, S η εντροπία, p η πίεση, V ο όγκος του συστήματος, και F , L η δύναμη που του ασκείται και η επιμήκυνση αντίστοιχα.

Με μετασχηματισμό Legendre επί της (52), λαμβάνεται:

$$dA = -pdV - SdT + FdL \quad (52)$$

Μπορεί να φανεί από την (53) ότι:

$$\left. \frac{\partial A}{\partial L} \right)_{T,V} = F \quad (53)$$

Η δύναμη που ασκείται λοιπόν για να κρατήσει ένα σώμα σε εφελκυσμό υπό σταθερή θερμοκρασία και όγκο, ισούται με την μερική παράγωγο της ελεύθερης ενέργειας αυτού. Αφού η ελεύθερη ενέργεια είναι:

$$A = U - TS \quad (54)$$

η (54) μπορεί να γίνει:

$$F = \left(\frac{\partial U}{\partial L} - T \frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T,V} \quad (55)$$

Η δύναμη αυτή λοιπόν μπορεί να σπάσει σε 2 συνιστώσες, η μια εκ των οποίων έχει την εντροπική προέλευση που αναφέρθηκε προηγούμενος. Στην περίπτωση ενός ιδανικού ελαστομερούς, ο πρώτος όρος στην (56) μπορεί να αγνοηθεί. Τελικά:

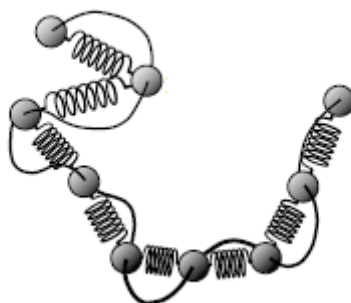
$$F \cong \left(-T \frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T,V} \quad (56)$$

Η (57) είναι μια εξίσωση που ισχύει για κάθε ιδανικό ελαστομερές αλλά και για μη ιδανικά ελαστομερή των οποίων πάντως οι πολυμερικές αλυσίδες για μικρές επιμήκυνσεις ακόμη δεν παρουσιάζουν ισχυρή εξάρτηση της ενέργειας από την επιμήκυνση. Αυτό είναι ένα πολύ σημαντικό συμπέρασμα το οποίο χαρακτηρίζει τα πολυμερή συστήματα, αφού σε άλλα υλικά όπως π.χ. μεταλλικά στα οποία η επιμήκυνση δεν μπορεί να αποδοθεί σε αλλαγές των διαμορφώσεων αλλά κατά κύριο λόγο σε επιμήκυνση δεσμών, ο ενεργειακός όρος στην (56) δεν μπορεί να αγνοηθεί. Έτσι αναδύεται αυτό που συχνά στην βιβλιογραφία αναφέρεται ως 'εντροπική ελαστικότητα' και το οποίο αποτελεί χαρακτηριστική ιδιότητα των πολυμερών.

Σε ελαστομερή τα οποία δεν παρουσιάζουν ιδανική συμπεριφορά πάντως, η (54) αποτελεί ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο πρόρρησης των μηχανικών ιδιοτήτων τους. Αρκεί να σκεφτεί κανείς πως αναπαράγοντας μια έκφραση για την ελεύθερη ενέργεια του ελαστομερούς, μέσω μιας

προσομοίωσης, μπορεί επακολούθως εύκολα να παραχθεί η καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης για το εν λόγω υλικό.

Εν όψει των παραπάνω, μπορεί να εξαχθεί ένα μοντέλο περιγραφής της ιδανικής πολυμερικής αλυσίδας το οποίο τελικά να είναι αντιπροσωπευτικό ως προς όλες τις προαναφερθείσες ιδιότητες-τόσο όσο αφορά την ιδανικότητα στις διαμορφώσεις όσο και την εντροπική ελαστικότητα του μορίου. Το μοντέλο αυτό είναι το γνωστό μοντέλο χάντρας-ελατηρίου (bead and spring model) όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 8, μοντέλο *bead-spring* πολυμερικής αλυσίδας

Το μοντέλο αυτό εξασφαλίζει αφενός την γεωμετρία της ιδανικής αλυσίδας όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 1.1.1 θεωρώντας ότι κάθε ελατήριο έχει μήκος ίσο με το ισοδύναμο μήκος Kuhn- και πως όλη η αλυσίδα αποτελείται από ένα αριθμό τέτοιων ελατηρίων. Αφετέρου, η εντροπική ελαστικότητα του μορίου αντικατοπτρίζεται από την ελαστικότητα των ιδίων των ελατηρίων, δηλαδή μέσω της ‘ψευδο-δυναμικής’ ενέργειας τους (ψευδο-δυναμικής, αφού, όπως τονίστηκε παραπάνω η ελαστικότητα σε μια ιδανική αλυσίδα είναι καθαρά εντροπικής προέλευσης).

Ορίζεται η συνάρτηση αυτής της ψευδο-δυναμικής ενέργειας ως:

$$U(R_1, R_2, \dots, R_{N+1}) = \frac{1}{2} k_{spring} \sum_{i=2}^{N+1} (R_i - R_{i-1})^2 \quad (57)$$

Η αντίστοιχη-μη κανονικοποιημένη- κατανομή για την κάθε απεικόνιση $(R_1, R_2, \dots, R_{N+1})$ του μορίου θα είναι (κατανομή Boltzmann) :

$$\exp\left(-\frac{U(R_1, R_2, \dots, R_{N+1})}{k_B T}\right) = \prod_{i=2}^{N+1} \exp\left[-\frac{k_{spring}}{2k_B T} (R_i - R_{i-1})^2\right]$$

Κάθε όρος στο γινόμενο των εκθετικών μπορεί να θεωρηθεί μια κατανομή για την από άκρου εις άκρο απόσταση καθενός από τα N ελατήρια. Συγκρίνοντας λοιπόν αυτή την έκφραση με την εξίσωση (38) μπορεί να φανεί ότι για την υποθετική σταθερά ελατηρίου θα ισχύει:

$$k_{spring} = \frac{3k_B T}{B_k^2}$$

Με παρόμοιο συλλογισμό (Rubinstein & Colby, 2011) μπορεί να δειχθεί ότι όλη η αλυσίδα εκτείνεται ως ένα ελατήριο με σταθερά:

$$K_{spring} = \frac{3k_B T}{N_k B_k^2}$$

Το παραπάνω αποτέλεσμα εκφράζει παρατηρήσεις που πειραματικά διαπιστώνονται πολύ συχνά για τα πολυμερή συστήματα και δη για τα ελαστομερή: είναι πολύ δυσκολότερο να εφελκύσουμε ένα ελαστικό μικρού μήκους και πολύ δυσκολότερο να εφελκύσουμε ένα ελαστικό σε υψηλή θερμοκρασία.

1.2. Στατιστική θερμοδυναμική

1.2.1. Το κανονικό στατιστικό σύνολο

Η προσομοίωση στην εργασία αυτή γίνεται στο κανονικό στατιστικό σύνολο το οποίο μακροσκοπικά αντιστοιχεί στις συνθήκες σταθερού όγκου, θερμοκρασίας και αριθμού σωματιδίων στο σύστημα:

$$(N, V, T) = cst.$$

Στο κανονικό στατιστικό σύνολο το σύστημα βρίσκεται σε θερμική ισορροπία με το περιβάλλον του. Η ισορροπία αυτή χαρακτηρίζεται από συνεχείς ανταλλαγές ενέργειας μεταξύ της δεξαμενής θερμότητας και του συστήματος, οι οποίες σε κάθε περίπτωση εξασφαλίζουν μια σταθερή μέση ενέργεια για το σύστημα και μια σταθερή θερμοκρασία που αντιστοιχεί στη μέση αυτή ενέργεια. Μπορεί ναδειχθεί πως μεταξύ όλων των μικροκαταστάσεων που μπορεί να καταλάβει το υπό μελέτη σύστημα, αυτές με χαμηλή ενέργεια είναι οι πιο πιθανές και η πιθανότητα αυτή εκφράζεται μέσω της περιφημής κατανομής Boltzmann:

$$P_i = \frac{\exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)} \quad (58)$$

με E_i την ενέργεια της κατάστασης με πιθανότητα κατάληψης P_i .

Σε περίπτωση επιπέδων ενέργειας που είναι εκφυλισμένα, η (58) πολλαπλασιάζεται με την ανάλογη σταθερά. Η (58) αναφέρεται σε ενεργειακά επίπεδα που είναι διακριτά μεταξύ τους. Στην περίπτωση που τα ενεργειακά επίπεδα απέχουν μεταξύ τους ασήμαντα σε σχέση με την ποσότητα $k_B T$, η πιθανότητα, η καλύτερά η κατανομή πλέον πιθανότητας των

μικροκαταστάσεων μπορεί να εκφραστεί ως εξής (Theodorou, Connecting microscopic and macroscopic properties through simulation, 2010):

$$\rho(\mathbf{X}) = \frac{1}{Q(N, V, T)} \frac{1}{N! h^{3N}} \exp\left(-\frac{H(\mathbf{X})}{k_B T}\right) \quad (59)$$

όπου \mathbf{X} οι βαθμοί ελευθερίας του συστήματος ($6N$ στο χώρο των φάσεων), N ο αριθμός μορίων, h η σταθερά του Planck, $H(\mathbf{X})$ η Χαμιλτονιανή του συστήματος και $Q(N, V, T)$ η συνάρτηση μερισμού του συστήματος:

$$Q(N, V, T) = \int_{phase\ space} \frac{\exp\left(-\frac{H(\mathbf{X})}{k_B T}\right)}{N! h^{3N}} d\mathbf{X} \quad (60)$$

Η Χαμιλτονιανή εκφράζει το σύνολο της μηχανικής ενέργειας του συστήματος ως συνάρτηση των $6N$ γενικευμένων βαθμών ελευθερίας στο χώρο των φάσεων. Σε συστήματα ωστόσο στα οποία οι θερμοδυναμικές ιδιότητες εξαρτώνται και από άλλους βαθμούς ελευθερίας (δονητικούς, ηλεκτρονιακούς κτλ) η αντικατάσταση της ολικής ενέργειας του συστήματος με τη Χαμιλτονιανή δεν είναι ορθή.

Αποδεικνύεται με σύγκριση μακροσκοπικών και στατιστικών θερμοδυναμικών σχέσεων πως το δυναμικό το οποίο αντιστοιχεί στο κανονικό σύνολο, αφού σταθερά είναι η θερμοκρασία και όγκος, είναι η ενέργεια Helmholtz (Pathria & Beale, 2011) η οποία δίνεται ως:

$$A = -k_B T \ln(Q(N, V, T)) \quad (61)$$

Στην (60) με κατάλληλο χειρισμό της Χαμιλτονιανής του συστήματος- που περιλαμβάνει την δυναμική και κινητική ενέργεια των σωματιδίων-μπορεί να ληφθεί μια παραγοντοποιημένη συνάρτηση μερισμού με τον ένα παράγοντα να αναφέρεται στην συνεισφορά λόγω κινητικής ενέργειας και στον άλλο λόγω δυναμικής (Kotelyanskii & Theodorou, 2004) . Ο δεύτερος όρος, ο οποίος ονομάζεται ολοκλήρωμα απεικονίσεων, είναι αυτός που χαρακτηρίζει το κάθε σύστημα αφού ο κινητικός όρος είναι στην ουσία ταυτόσημος με μια συνάρτηση μερισμού που αναφέρεται σε ιδανικό αέριο (μόνον κινητική ενέργεια η οποία μπορεί εύκολα να υπολογιστεί μέσω θεωρήματος ισοκατανομής). Η έκφραση αυτή είναι:

$$Z_{NVT} = \int_{config.sp.} \exp\left(-\frac{v(\mathbf{r})}{k_B T}\right) d\mathbf{r} \quad (62)$$

όπου v η δυναμική ενέργεια του συστήματος και \mathbf{r} οι $3N$ βαθμοί ελευθερίας στον χώρο των απεικονίσεων.

Σε αυτή την περίπτωση αντίστοιχος θερμοδυναμικός χειρισμός με αυτόν στην εξίσωση (61) θα δώσει απλά την ελεύθερη ενέργεια περισσειάς του συστήματος, δηλ. την ενέργεια Helmholtz του συστήματος μείον την ενέργεια Helmholtz ενός ιδανικού αερίου αποτελούμενου από τον ίδιο αριθμό σωματιδίων στον ίδιο όγκο και στην ίδια θερμοκρασία:

$$A^{ex} = -k_B T \ln(Z_{N,V,T}) \quad (63)$$

1.2.2. Ενέργεια, δυναμικό μέσης δύναμης και εντροπία ως συναρτήσεις αργών και γρήγορων βαθμών ελευθερίας

Για την πλήρη περιγραφή ενός μορίου, και εδώ συγκεκριμένα μιας πολυμερικής αλυσίδας, εξηγήθηκε (παράγραφος 1.1.1.1) ότι μια εναλλακτική προσέγγιση όσο αφορά την απεικόνιση του μορίου είναι η θεώρηση γενικευμένων βαθμών ελευθερίας που αντιστοιχούν στα πιο ‘βολικά’ μεγέθη που χαρακτηρίζουν την αλυσίδα. Εδώ υιοθετείται η εξής σύμβαση: εκφράζεται το σύνολο $3N$ βαθμών ελευθερίας στο χώρο των απεικονίσεων ως δυο υποσύνολα, ένα υποσύνολο ‘αργά μεταβαλλόμενων’ και ένα υποσύνολο ‘γρήγορα μεταβαλλόμενων’ βαθμών ελευθερίας. Στην περίπτωση του πολυμερούς οι βαθμοί αυτοί διαρθρώνονται ως εξής:

- $3N-3$ συντεταγμένες των $N-1$ μονομερών, \mathbf{x}
- 3 συντεταγμένες του απ’ άκρου εις άκρο διανύσματος, \mathbf{R}

Στην (62), η ολοκλήρωση γινόταν επί των $3N$ βαθμών ελευθερίας \mathbf{r} στο χώρο των απεικονίσεων. Με την νέα σύμβαση, θα ισχύει:

$$Z_{NVT} = \int_{config.sp.} \exp\left(-\frac{v(\mathbf{R}, \mathbf{x})}{k_B T}\right) d\mathbf{R}d\mathbf{x} \quad (64)$$

Για την κατανομή πιθανότητας των μικροκατατάσεων στο χώρο των απεικονίσεων θα ισχύει πλέον:

$$\rho(\mathbf{R}, \mathbf{x}) = \frac{\exp\left(-\frac{v(\mathbf{R}, \mathbf{x})}{k_B T}\right)}{Z_{N,V,T}} \quad (65)$$

Μπορεί επίσης να οριστεί στην περίπτωση αυτή ένα δυναμικό που αντιστοιχεί στην ελεύθερη ενέργεια του συστήματος ως συναρτήσει των αργών βαθμών ελευθερίας : (Theodorou, 2010):

$$A(\mathbf{R}) = -kT \ln \left(\int \exp \left(-\frac{v(\mathbf{R}, \mathbf{x})}{k_B T} \right) d\mathbf{x} \right) + C \quad (66)$$

Η (66) εκφράζει πως η ελεύθερη ενέργεια που έχει το σύστημα για συγκεκριμένο \mathbf{R} μπορεί να προκύψει μέσω της (63) κρατώντας όμως σταθερούς τους αργούς βαθμούς ελευθερίας, και ολοκληρώνοντας πάνω σε όλες τις τιμές των υπόλοιπων βαθμών ελευθερίας που είναι προσίτοι για δεδομένη τιμή των αργών. Αυτή είναι μια καλή πρακτική για αδρή προσομοίωση του υλικού που ενδιαφέρει όταν ο χρόνος χαλάρωσης των γρήγορων βαθμών είναι πολλές φορές μικρότερος του αντίστοιχου των αργών. Η ιδέα γενικά πάντως, είναι πως οι γρήγοροι βαθμοί ελευθερίας ισορροπούν άμεσα για κάθε τιμή των αργών- δηλαδή εδώ, για κάθε από άκρου εις άκρο απόσταση η αλυσίδα επισκέπτεται όλες τις πιθανές διατάξεις της.

Η κλίση της εξίσωσης (66) σε κάποιο σημείο \mathbf{R} , που σηματοδοτεί την θέση του ενός άκρου της αλυσίδας αν το άλλο κρατηθεί στην αρχή των αξόνων, μπορεί να υπολογιστεί ως:

$$-\nabla_{\mathbf{R}} (A(\mathbf{R})) = \frac{\int -\nabla_{\mathbf{R}}(v(\mathbf{R}, \mathbf{x})) \exp \left(-\frac{v(\mathbf{R}, \mathbf{x})}{k_B T} \right) d\mathbf{x}}{\int \exp \left(-\frac{v(\mathbf{R}, \mathbf{x})}{k_B T} \right) d\mathbf{x}} = \quad (67)$$

$$= \frac{\int F_{\mathbf{R}}(\mathbf{R}, \mathbf{x}) \exp \left(-\frac{v(\mathbf{R}, \mathbf{x})}{k_B T} \right) d\mathbf{x}}{\int \exp \left(-\frac{v(\mathbf{R}, \mathbf{x})}{k_B T} \right) d\mathbf{x}} = \langle F_{\mathbf{R}} \rangle$$

Η (67) δεν είναι τίποτα άλλο από την μέση δύναμη που ασκείται στα άκρα της αλυσίδας για δεδομένο απ' άκρου εις άκρο διάνυσμα \mathbf{R} αυτής. Για αυτό και το δυναμικό που εκφράζει η (66) αναφέρεται ως 'δυναμικό μέσης δύναμης' (potential of mean force).

Κρατώντας το \mathbf{R} σταθερό και επιτρέποντας στους υπόλοιπους βαθμούς ελευθερίας να ισορροπούν ταχύτατα, μπορεί επίσης να εξαχθεί μια περιθώριος κατανομή της απ' άκρου εις άκρο απόστασης ως:

$$\rho_R(\mathbf{R}) = \frac{\int \exp\left(-\frac{v(\mathbf{R}, \mathbf{x})}{k_B T}\right) d\mathbf{x}}{\int \exp\left(-\frac{v(\mathbf{R}, \mathbf{x})}{k_B T}\right) d\mathbf{x} d\mathbf{R}} \quad (68)$$

Η (68) είναι προφανώς μια ακριβής, γενικής εφαρμοσιμότητας, έκφραση της (38) (υποκεφάλαιο 1.1.1.3).

Συνδυάζοντας τώρα τις (68), (66) και (64):

$$\rho_R(\mathbf{R}) = \frac{1}{Z_{NVT}} \exp\left(-\frac{A(\mathbf{R}) - C}{k_B T}\right) \quad (69)$$

Παίρνοντας τον φυσικό λογάριθμο της (69):

$$A(\mathbf{R}) = -k_B T \ln(Z_{NVT}) - k_B T \ln(\rho_R(\mathbf{R})) + C \quad (70)$$

Με το ολοκλήρωμα απεικονίσεων να έχει μια σταθερή τιμή ανεξάρτητη του \mathbf{R} και με την σταθερά C να παίρνει αυθαίρετες τιμές-που πάντως πρέπει να εξασφαλίζουν ότι τα ορίσματα στους λογαρίθμους της (70) είναι αδιάστατα- η (70) αποτελεί ένα άμεσο τρόπο υπολογισμού της ελεύθερης ενέργειας μιας πολυμερικής αλυσίδας συναρτήσει της κατανομής του απ' άκρου εις άκρο διανύσματος αυτής (Sgouros, Megariotis, & Theodorou, 2017).

Η εσωτερική ενέργεια του συστήματος, $U(\mathbf{R})$, στην περίπτωση της εργασίας αυτής προκύπτει με κατάλληλο χειρισμό των αποτελεσμάτων της ατομιστικής προσομοίωσης που εκτελείται. Η

διαδικασία θα αναλυθεί στην συνέχεια. Σε κάθε περίπτωση, εάν αυτή ήταν να υπολογιστεί αναλυτικά, θα ισούταν ακριβώς με την μέση δυναμική ενέργεια που 'νοιώθει' το μακρομόριο για δεδομένη έκταση του (αφού όλες οι εξαγόμενες θερμοδυναμικές ιδιότητες παραπάνω αναφέρονται στο χώρο των απεικονίσεων-είναι δηλαδή ιδιότητες περιφέρειας):

$$U(\mathbf{R}) = \frac{\int v(\mathbf{R}, \mathbf{x}) \exp\left(-\frac{v(\mathbf{R}, \mathbf{x})}{k_B T}\right) d\mathbf{x}}{\int \exp\left(-\frac{v(\mathbf{R}, \mathbf{x})}{k_B T}\right) d\mathbf{x}} = \langle v(\mathbf{R}, \mathbf{x}) \rangle_{\mathbf{R}} \quad (71)$$

Μπορεί έτσι να υπολογιστεί και μια τιμή της εντροπίας συναρτήσει της απόστασης των άκρων της αλυσίδας, βάσει της (55):

$$S(\mathbf{R}) = \frac{U(\mathbf{R}) - A(\mathbf{R})}{T} \quad (72)$$

Η (72) είναι η έκφραση της εντροπίας σε σχέση με την έκταση της αλυσίδας, για την οποία έγινε μια ποιοτική αναφορά στην παράγραφο 1.1.3.

1.3. Metropolis-Monte Carlo για προσομοιώσεις υλικών στο NVT

Όπως δείχθηκε σε προηγούμενες παραγράφους, η κατανομή των προσιτών μικροκαταστάσεων ενός συστήματος στο κανονικό στατιστικό σύνολο υπακούει σε μια πυκνότητα πιθανότητας. Σκοπός κάθε προσομοίωσης λοιπόν, είναι η εξαγωγή αυτής της κατανομής ισορροπίας του συστήματος και έπειτα η εξαγωγή όλων των παράγωγων μεγεθών από αυτή. Η μέθοδος Monte Carlo αποτελεί μια διαδικασία με την οποία, προσομοιώνοντας το εκάστοτε υλικό, μπορεί να επιτευχθεί αυτός ο σκοπός.

Υπάρχει ωστόσο ένα πρόβλημα με το παραπάνω εγχείρημα. Αυτό είναι το με ποιο τρόπο πρέπει να δειγματοληπτήσει κανείς το σύστημα κατά την προσομοίωση, ώστε να πάρει την κατανομή που ανταποκρίνεται στην πραγματική κατανομή του συστήματος. Αν π.χ. η δειγματοληψία γίνεται ομοιόμορφα μεταξύ όλων των προσιτών καταστάσεων του συστήματος, ενέχεται ο κίνδυνος να υπερισχύουν στους μέσους όρους που υπολογίζονται κάποιες συνεισφορές που-αν και δειγματοληπτήθηκαν λόγω ομοιομορφίας της κατανομής- στην πράξη δεν καταλαμβάνονται σχεδόν ποτέ από το σύστημα λόγω της υψηλής τους ενέργειας. Από την άλλη, εάν επιλεγεί μια δειγματοληψία με bias ως προς το να δειγματοληπτεί καταστάσεις χαμηλής ενέργειας, πως θα εξασφαλίζεται πως οι καταστάσεις υψηλής ενέργειας δειγματοληπτούνται ικανοποιητικά; Έτσι, διαφαίνεται πως ο τρόπος με τον οποίο θα γίνει η δειγματοληψία είναι νευραλγικής σημασίας στη μέθοδο Monte Carlo. Αποδεικνύεται πως η σωστή αναπαράσταση της κατανομής επιτυγχάνεται μέσω της τεχνικής που καλείται 'importance sampling' (Newman & Barkema, 2001). Με αυτή τη μέθοδο, μπορεί κανείς τελικά να υπολογίσει ορθά τις μέσες τιμές κάθε ποσότητας B που ενδιαφέρει, ως:

$$\langle B \rangle = \frac{1}{N_{trials}} \sum_{i=1}^{N_{trials}} B_i \quad (73)$$

Ο αλγόριθμος Monte Carlo-Metropolis αναφέρεται ακριβώς σε αυτή την οικογένεια MC αλγορίθμων που πετυχαίνουν το παραπάνω με χρήση συγκεκριμένων διαδικασιών.

1.3.1. Αλυσίδες Markov και κριτήριο Metropolis

Ο αλγόριθμος Metropolis-Monte Carlo δημιουργεί μια στοχαστική ανάλιξη-δηλαδή μια διαδικασία δοκιμών- και δη μια αλυσίδα Markov. Βασικά αξιώματα που χαρακτηρίζουν τις αλυσίδες Markov είναι ότι αφενός υπάρχει ένα πεπερασμένο σύνολο προσιτών καταστάσεων στις οποίες μπορεί να μεταβεί κανείς μετά από μια δοκιμή και αφετέρου πως η μετάβαση από μια κατάσταση m σε μια κατάσταση n μετά τη δοκιμή, εξαρτάται μόνο από την κατάσταση m και όχι από την υπόλοιπη 'ιστορία' του συστήματος.

Δηλαδή, εάν ονομάσουμε:

$$P_{nm} = \text{πιθανότητα μετάβασης από την } m \text{ στην } n \quad (74)$$

μπορεί να κατασκευαστεί ένας πίνακας με όλες τις πιθανές μεταπτώσεις καταστάσεων, καλούμενος ως πίνακας πιθανοτήτων μετάπτωσης ως:

$$P = \begin{pmatrix} P_{1,1} & \cdots & P_{1,m} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ P_{n,1} & \cdots & P_{n,m} \end{pmatrix} \quad (75)$$

Για τις στήλες του πίνακα αυτού θα ισχύει:

$$\sum_n P_{n,m} = 1 \quad (76)$$

Η (76) εκφράζει το ευνόητο: ξεκινώντας από μια κατάσταση m , οι πιθανότητες να μεταβώ σε μια από τις υπόλοιπες (ή και να παραμείνω στην m) αθροίζονται στη μονάδα. Ο πίνακας (75) τότε αποτελεί ένα στοχαστικό πίνακα.

Αυτό που ζητείται είναι, έχοντας γνώση του \mathbf{P} και παίρνοντας ένα σύστημα με μια δεδομένη αρχική κατανομή πιθανότητας μεταξύ των καταστάσεων στις οποίες αυτό μπορεί να βρεθεί, το κατά πόσο υπάρχει ένα διάνυσμα που δίνει τελικά την πιθανότητα κατάληψης οποιασδήποτε κατάστασης μετά από ‘άπειρες’ δοκιμές. Αποδεικνύεται (Allen & Tildesley, 1991) ότι αυτό το διάνυσμα είναι τελικά το ιδιοδιάνυσμα του \mathbf{P} το οποίο αντιστοιχεί στην ιδιοτιμή 1. Έτσι αυτό το διάνυσμα, έστω ρ_{eq} , είναι ανεξάρτητο της αρχικής κατανομής πιθανότητας του συστήματος και το χαρακτηρίζει πλήρως σε κατάσταση ισορροπίας:

$$\mathbf{P}\rho_{eq} = \rho_{eq} \quad (77)$$

Συνεπάγεται απευθείας από την (77) εξισώνοντας τις γραμμές των δυο μελών της ισότητας:

$$\sum_{m \neq n} \rho_m P_{n,m} = \rho_n (1 - P_{n,n}) \quad (78)$$

Η (78) είναι ένα ‘ισοζύγιο καταστάσεων’: μας λέει πως στην ισορροπία, μια στοχαστική ανέλιξη Markov επιτρέπει με ίση πιθανότητα τόσο την επίσκεψη προς μια κατάσταση n από οποιαδήποτε άλλη κατάσταση, όσο και την επίσκεψη προς οποιαδήποτε άλλη κατάσταση ξεκινώντας από την n .

Τελικά, κατά την προσομοίωση ενός υλικού στο NVT, αυτό που ζητείται είναι ο ορθός πίνακας \mathbf{P} που θα εξασφαλίζει την ορθή κατανομή ισορροπίας, $\rho_{eq} \equiv \rho(\mathbf{X})$ -με άλλα λόγια να διενεργεί το importance sampling. Οι μόνη προϋπόθεση για τον \mathbf{P} είναι να είναι στοχαστικός. Αποδεικνύεται πως ένας πίνακας \mathbf{P} πετυχαίνει τα παραπάνω αν οριστεί ως εξής (Metropolis, Rosenbluth, Rosenbluth, & Teller, 1953):

$$P_{n,m} = \begin{cases} C_{nm}, & \text{εάν } \rho_n > \rho_m \\ C_{nm} * \frac{\rho_n}{\rho_m}, & \text{εάν } \rho_n < \rho_m \end{cases} \quad (79)$$

$$P_{m,m} = 1 - \sum_{n \neq m} P_{n,m}$$

Η (79), στην οποία C_{nm} είναι η πιθανότητα προσπάθειας μιας κίνησης και $\frac{\rho_n}{\rho_m}$ η πιθανότητα αποδοχής, αποτελεί ακριβώς το κριτήριο Metropolis. Κάποιες παρατηρήσεις για την (77) είναι (Theodorou, 2010):

- Ο C είναι στοχαστικός και προαιρετικά συμμετρικός
- Ο P είναι στοχαστικός και συμμετρικός και ικανοποιεί την συνθήκη μικροσκοπικής αντιστρεπτότητας:

$$\rho_m P_{n,m} = P_{m,n} \rho_n$$

Όσο αφορά τον λόγο που εμφανίζεται στην (77), $\frac{\rho_n}{\rho_m}$, γνωρίζοντας πως στο NVT η κατανομή μικροκαταστάσεων είναι τύπου Boltzmann (βλ. εξ. (59)) και δειγματολειπώντας τον χώρο απεικονίσεων μόνο, θα ισχύει:

$$\frac{\rho_n}{\rho_m} = \exp\left(-\frac{\Delta v_{m \rightarrow n}}{k_B T}\right) \quad (80)$$

Η δύναμη της (78) είναι ευθύς αμέσως προφανής: για την προσομοίωση δεν χρειάζεται ποτέ να υπολογίσουμε το ολοκλήρωμα απεικονίσεων, ένα εγχείρημα που θα ήταν εξαιρετικά δύσκολο. Τέλος, για τα C_{nm} ισχύει ότι αυτά διαμορφώνονται διαφορετικά, αναλόγως του συστήματος που μελετάται και των κινήσεων που επιχειρούνται.

1.3.2. Δειγματοληψία ομπρέλας

Όπως φαίνεται από την (80), μεταπτώσεις σε καταστάσεις πολύ υψηλότερης ενέργειας από την παροντική κατάσταση, λαμβάνουν ιδιαίτερα χαμηλή πιθανότητα αποδοχής. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε ‘φτωχή’ δειγματοληψία των περιοχών του χώρου απεικονίσεων που έχουν υψηλή ενέργεια, με συνεπακόλουθο την γένεση μεγάλου σφάλματος στις ιδιότητες του υλικού οι οποίες εξαρτώνται άμεσα από την πυκνότητα πιθανότητας του χώρου απεικονίσεων. Για απαλοιφή αυτού του περιορισμού, εφαρμόζεται συχνά η δειγματοληψία ομπρέλας (umbrella sampling).

Στην καρδιά της μεθόδου αυτής βρίσκεται η εξής ιδέα: αντί η δειγματοληψία να γίνει με μια κατανομή Boltzmann (εξίσωση 80) , μπορεί να γίνει με μια άλλη κατανομή η οποία θα είναι μεροληπτική (biased) προς το να δειγματοληφτεί καταστάσεις υψηλής ενέργειας. Ακολουθώντας, αφαιρώντας το bias αυτό μπορεί να ληφθεί τελικά η σωστή κατανομή η οποία όμως πλέον είναι αντιπροσωπευτική αφού είναι ‘εμπλουτισμένη’ και με τις καταστάσεις υψηλής ενέργειας που κανονικά δεν δειγματολειπτούνταν σχεδόν ποτέ με το συμβατικό κριτήριο Metropolis.

Κατά τις προσομοιώσεις μορίων πολυαιθυλενίου μικρού μοριακού βάρους, το πρόβλημα κακής δειγματοληψίας δεν είναι τόσο έντονο, όπως θα φανεί στα αποτελέσματα αυτής της εργασίας. Ωστόσο για μεγαλύτερα μοριακά βάρη, το σφάλμα που υπεισέρχεται λόγω αυτού του μειονεκτήματος του κριτηρίου Metropolis είναι πολύ σημαντικό και σε αυτές τις περιπτώσεις απαραίτητα χρησιμοποιείται το umbrella sampling.

Αν συμβολίσουμε το bias που εισάγουμε στην κατανομή με $w(\mathbf{r})$ όπου \mathbf{r} ο χώρος απεικονίσεων, τότε για τον μέσο όρο κάθε ιδιότητας, έστω $B(\mathbf{r})$, θα ισχύει:

$$B(\mathbf{r})_{avg} = \frac{\int \frac{B(\mathbf{r})}{w(\mathbf{r})} \rho(\mathbf{r}) w(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{\int \frac{1}{w(\mathbf{r})} \rho(\mathbf{r}) w(\mathbf{r}) d\mathbf{r}} = \frac{\langle \frac{B(\mathbf{r})}{w(\mathbf{r})} \rangle_{\rho, w}}{\langle \frac{1}{w(\mathbf{r})} \rangle_{\rho, w}} \quad (81)$$

Οι μέσες τιμές στην (79) αναφέρονται πλέον στην biased κατανομή $\rho(\mathbf{r})w(\mathbf{r})$. Όσο αφορά την $w(\mathbf{r})$, η επιλογή της είναι καθοριστικής σημασίας για την επιτυχία της μεθόδου και ουσιαστικά αυτή επιλέγεται με τέτοιο τρόπο ώστε να δίνει τα επιθυμητά αποτελέσματα-δηλαδή, να εξασφαλίζει επαρκή δειγματοληψία στις περιοχές χαμηλής πιθανότητας-υψηλής ενέργειας.

Μια τυπική περίπτωση υπολογισμού μέσης τιμής ιδιότητας, αποτελεί ο υπολογισμός της κατανομής μιας συνάρτησης του χώρου φάσεων. Πράγματι, μια ιδιότητα-συνάρτηση του χώρου φάσεων όπως η κατανομή που εκφράζει η εξίσωση (68) μπορεί να θεωρηθεί ως ένας μέσος όρος όλων των απεικονίσεων του συστήματος οι οποίες όμως κρατούν σταθερή τιμή για τους αργούς βαθμούς ελευθερίας. Σε αυτή την περίπτωση θα ισχύει:

$$\rho_R(R) = \int \delta\left(\left|\sum_{i=2} \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1}\right| - R\right) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \langle \delta\left(\left|\sum_{i=2} \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1}\right| - R\right) \rangle \quad (82)$$

Η (82) μετασχηματισμένη σύμφωνα με την (81) τελικά δίνει το ζητούμενο. Το \mathbf{r}_i εδώ είναι η θέση του κάθε μονομερούς, και να μην συγχέεται με το μήκος δεσμού. Η ίδια πορεία μπορεί να ακολουθηθεί σε όλες τις περιπτώσεις υπολογισμού μέσω τιμών, όπως π.χ. στον υπολογισμό της μέσης ενέργειας ως συναρτήσεως της από άκρου εις άκρο απόστασης φτάνει στην (82) να πολλαπλασιαστεί με το όρισμα του ολοκληρώματος η επιθυμητή ιδιότητα.

2. Μέθοδος

2.1. Ατομιστικό μοντέλο

Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 1.1.2, χαρακτηριστικό γνώρισμα της αδιατάρακτης αλυσίδας είναι η εισαγωγή στο ατομιστικό μοντέλο αλληλεπιδράσεων μικρής εμβέλειας μόνον. Στο μοντέλο αυτό οι μόνες ενεργές μη-δεσμικές αλληλεπιδράσεις που λαμβάνονται υπόψη είναι οι αλληλεπιδράσεις 1-5 κατά μήκος της αλυσίδας- δηλαδή μόνο τα άτομα που χωρίζονται από 4 σκελετικούς δεσμούς αλληλοεπιδρούν μεταξύ τους μη-δεσμικά.

Η αλληλεπίδραση αυτή εκφράζεται μέσω ενός δυναμικού 6-12, της μορφής της εξίσωσης (47)

Για τις παραμέτρους ϵ και σ υιοθετήθηκαν οι συνδυαστικοί κανόνες Lorentz-Berthelot αφού στην περίπτωση αλληλεπιδράσεων $-CH_2$ με $-CH_3$ οι παράμετροι αλληλεπίδρασης πρέπει να σταθμιστούν αναλόγως.

Όσο αφορά τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις, αυτές υπακούουν στις αντίστοιχες εξισώσεις της παραγράφου 1.1.2, εξ. 43, 44 και 45.

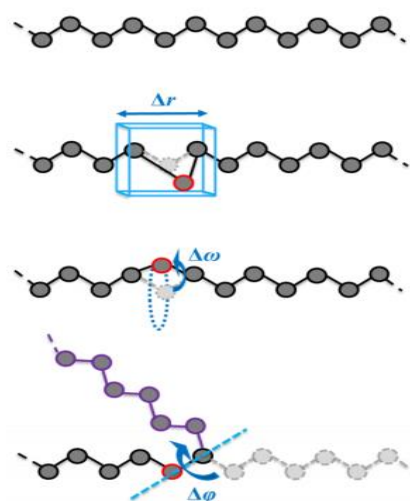
Στην ενέργεια στρέψης χρησιμοποιήθηκαν οι συντελεστές του Toxvaerd (Karayiannis, Giannousaki, Mavrantzas, & Theodorou, 2002). Τέλος επιλέχθηκαν και εμπειρικές σταθερές 'ελατηρίου' για τα αρμονικά δυναμικά. Σημειώνεται πως σε όλη την πορεία της εργασίας αυτής οι ενέργειες, και κατ' επέκταση και όλα τα παράγωγα θερμοδυναμικά μεγέθη, είναι ανηγμένες ως προς την σταθερά Boltzmann, k_B και συνεπώς είναι σε μονάδες Kelvin. Όλα τα παραπάνω σταθερά μεγέθη παρουσιάζονται συνοπτικά στον πίνακα 1.

Πίνακας 1, παράμετροι ατομιστικού μοντέλου

Δυναμικό	Παράμετροι
LJ 6-12	$\frac{\epsilon_{CH_2}}{k_B} = \frac{\epsilon_{CH_3}}{k_B} = 46 \text{ K}$ $\sigma_{CH_2} = \sigma_{CH_3} = 3.95 \text{ \AA}$
Μήκος δεσμού	$\frac{k_b}{k_B} = 318973 \frac{\text{K}}{\text{\AA}^2}$ $l_o = 1.54 \text{ \AA}$
Γωνία δεσμού	$\frac{k_v}{k_B} = 62500 \frac{\text{K}}{\text{rad}^2}$ $\theta_o = 114^\circ$
Διεδρη γωνία	$\frac{A_0}{k_B} = 1001 \text{ K}$ $\frac{A_1}{k_B} = 2130 \text{ K}$ $\frac{A_2}{k_B} = -303 \text{ K}$ $\frac{A_3}{k_B} = -3162 \text{ K}$ $\frac{A_4}{k_B} = 2227 \text{ K}$ $\frac{A_5}{k_B} = 1966 \text{ K}$ $\frac{A_6}{k_B} = -4489 \text{ K}$ $\frac{A_7}{k_B} = -1736 \text{ K}$ $\frac{A_8}{k_B} = 2817 \text{ K}$

2.2. Κινήσεις Monte Carlo

Κατά την προσομοίωση της αδιατάρακτης αλυσίδας πολυαιθυλενίου χρησιμοποιήθηκαν 3 κινήσεις Monte Carlo: τυχαία μετατόπιση ατόμου (single atom displacement), περιστροφή εσωτερικού ατόμου (flip) και τέλος περιστροφή γύρω από δεσμό (single bond rotation). Σχηματικά αυτές οι κινήσεις παρουσιάζονται στην εικόνα 9.



Εικόνα 9, από πάνω προς τα κάτω: μακρομόριο στο οποίο επιβάλλεται single atom displacement, flip και single bond rotation αντίστοιχα (Tzounis, Anogiannakis, & Theodorou, 2017)

Η τυχαία μετατόπιση ατόμου γίνεται επιλέγοντας αρχικά ένα άτομο κατά μήκος της αλυσίδας, με τυχαίο τρόπο. Η θέση αυτού του ατόμου αποθηκεύεται. Ακολουθεί μετατόπιση του κατά τυχαία ορισμένη απόσταση της οποίας το αντίστοιχο διάνυσμα κείται εντός κύβου με ακμή $2 \Delta R_{max}$, θεωρώντας πως το άτομο βρίσκεται στη θέση μηδέν. Ακολουθεί ο υπολογισμός των νέων συντεταγμένων μετά τη μετατόπιση. Τελικά, υπολογίζεται η νέα συνολική ενέργεια του συστήματος μετά την κίνηση καθώς και η παλιά συνολική ενέργεια, και βρίσκεται η διαφορά τους. Εάν αυτή η διαφορά υπερβαίνει κάποιο κατώφλι, τότε απορρίπτεται απευθείας. Σε διαφορετική περίπτωση, μετά τον υπολογισμό της διαφοράς χρησιμοποιείται το κριτήριο

Metropolis: εάν η ενέργεια του συστήματος μειώνεται, η νέα διαμόρφωση γίνεται αποδεκτή. Αλλιώς, σύμφωνα και με την εξίσωση (80), η κίνηση γινότανε αποδεκτή με ένα εύρος πιθανότητας, μετά από γένεση τυχαίου αριθμού.

Στην περίπτωση της *περιστροφής γύρω από δεσμό* επιλέγεται τυχαία ένας από τους δεσμούς το μορίου. Έπειτα επιλέγεται τυχαία πιο από τα δυο κομμάτια εκατέρωθεν του δεσμού αυτού θα περιστραφεί. Υπολογίζεται έτσι το μοναδιαίο διάνυσμα του δεσμού που λειτουργεί ως άξονας περιστροφής, έστω \mathbf{u} . Επιλέγεται έπειτα τυχαία μια γωνία περιστροφής $\Delta\varphi$ από ένα εύρος $[-\Delta\varphi_{max}, \Delta\varphi_{max}]$. Ακολούθως, υπολογίζεται το διάνυσμα που ενώνει το άκρο του άξονα περιστροφής με κάθε ένα από τα άτομα όλου του κομματιού του μορίου που θα περιστραφεί. Έστω ότι κάθε ένα από αυτά τα διανύσματα είναι \mathbf{v}_i . Για κάθε ένα από τα αυτά τα διανύσματα, ο κανόνας που εκτελείται -που είναι γνωστός ως τύπος περιστροφής του Rodriguez- είναι περιστροφή διανύσματος γύρω από άξονα που ορίζεται από άλλο διάνυσμα, και διατυπώνετε ως:

$$\mathbf{v}'_i = \cos(\Delta\varphi) \mathbf{v}_i + (\mathbf{u} \cdot \mathbf{v}_i)(1 - \cos(\Delta\varphi))\mathbf{u} + \sin(\Delta\varphi) (\mathbf{u} \times \mathbf{v}_i)$$

Το \mathbf{v}'_i αποτελεί το νέο διάνυσμα θέσης του i ατόμου μετά την περιστροφή κατά $\Delta\varphi$ γύρω από τον άξονα περιστροφής που ορίζει το \mathbf{u} . Έχοντας τις νέες συντεταγμένες όλων των ατόμων, υπολογίζεται η ενέργεια της νέας διαμόρφωσης και εφαρμόζονται τα κριτήρια αποδοχής της κίνησης κατά τα γνωστά.

Για την *περιστροφή εσωτερικού ατόμου* σημείο έναρξης αποτελεί και πάλι η τυχαία επιλογή ατόμου, χωρίς προφανώς να υπάρχει δυνατότητα επιλογής του πρώτου η τελευταίου ατόμου. Υπολογίζεται το διάνυσμα που ενώνει τα 2 άτομα εκατέρωθεν του ατόμου που επιλέχθηκε. Αυτό το διάνυσμα θα αποτελέσει τον άξονα περιστροφής. Υπολογίζεται το διάνυσμα του δεσμού που προηγείται του ατόμου που επιλέχθηκε. Επιλέγεται ακολούθως μια τυχαία γωνία περιστροφής $[-\Delta\omega_{max}, \Delta\omega_{max}]$. Ο κανόνας που εκτελείται είναι ο ίδιος με προηγουμένως-

περιστροφή του διανύσματος του προηγούμενου δεσμού του ατόμου που επιλέχθηκε, γύρω από τον άξονα-διάνυσμα που ενώνει τα άτομα εκατέρωθεν του. Να σημειωθεί ότι σε αυτή την κίνηση, μεταβάλλονται και οι δεσμικές γωνίες πριν και μετά το άτομο που περιστρέφεται, όπως μπορεί εύκολα κανείς να δει γεωμετρικά (εικόνα 7). Επιπλέον, η περιστροφή αυτή επηρεάζει 4 γωνίες στρέψης αφού το άτομο που περιστρέφεται αποτελεί μέρος 4^{ων} το πολύ τετράδων ατόμων, και η κάθε τετράδα ορίζει μια γωνία στρέψης. Υπολογίζεται τελικά η νέα διαμόρφωση και η διαφορά ενέργειας με την προηγούμενη διαμόρφωση. Ακολουθείται το κριτήριο Metropolis κατά τα γνωστά.

2.3. Υπολογιστικά πειράματα

Στα πλαίσια της μελέτης αυτής παρουσιάζονται προσομοιώσεις για 2 μήκη αλυσίδων πολυαιθυλενίου: 100, και 200 άτομα άνθρακα. Η κυρίως θερμοκρασία προσομοίωσης σε κάθε περίπτωση ήταν 450 K. Ως αρχική απεικόνιση επιλέχθηκε η all-trans αλυσίδα-η οποία έχει μια σχετικά χαμηλή ενέργεια. Κατά την εκτέλεση του κώδικα χρησιμοποιήθηκαν διάφορες τιμές του αριθμού κινήσεων, της τάξης των δισεκατομμυρίων, με βασικό κριτήριο την εξαγωγή αποτελεσμάτων με αποδεκτό σφάλμα. Πάντα αγνοούνταν τα πρώτα 5000 δείγματα της προσομοίωσης, μέχρι να φτάσει στην ισορροπία το σύστημα -αυτό ελέγχθηκε παρατηρώντας την μεταβολή της ενέργειας του μορίου συναρτήσει του αριθμού βημάτων. Από εκεί και έπειτα, δείγμα λαμβανόταν σε κάθε 1000 κινήσεις.

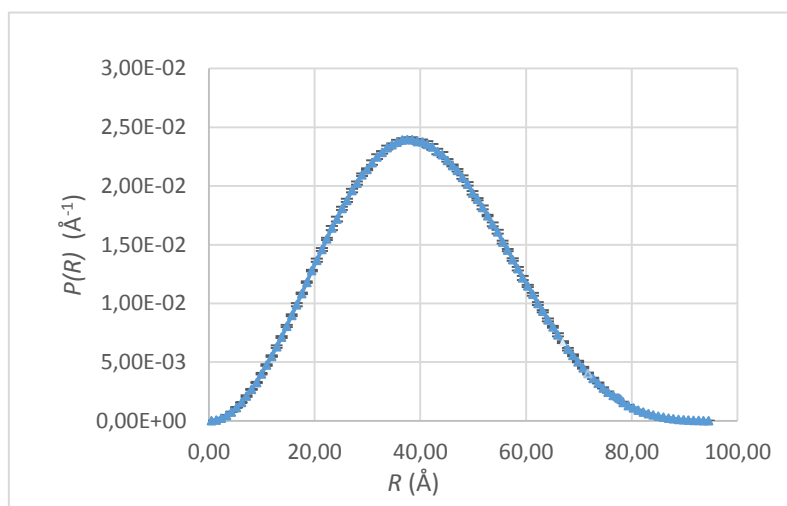
Η εκτέλεση του κώδικα FORTRAN Metropolis-Monte Carlo σε κάθε μια από τις παραπάνω περιπτώσεις δίνει ως εξαγόμενα τις συντεταγμένες του διανύσματος της απ' άκρου εις άκρο απόστασης καθώς και την ενέργεια και τις συνιστώσες της, (εξισώσεις 43-46) για την κάθε αλυσίδα που δειγματοληπτείται. Στην περίπτωση εφαρμογής umbrella sampling κατά την προσομοίωση ασκείται στα δύο ακραία τμήματα του μορίου σταθερή εφελκυστική δύναμη και έτσι εξάγεται επίσης και η αντίστοιχη συνάρτηση βάρους, $w(\mathbf{r})$, που αντιστοιχεί σε κάθε απεικόνιση.

Για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων αυτών γράφτηκε και εκτελέστηκε κώδικας επεξεργασίας σε FORTRAN. Με χρήση του κώδικα που κατασκευάστηκε υπολογίστηκαν, για κάθε απεικόνιση που παράχθηκε κατά την προσομοίωση, τα μεγέθη που ενδιαφέρουν. Για τον υπολογισμό σφαλμάτων μεγεθών που πηγάζουν απευθείας από τη δειγματοληψία, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος block averaging (Rapaport, 2004). Για τα δε σφάλματα των παράγωγων μεγεθών χρησιμοποιήθηκε η απλή μέθοδος διάδοσης σφαλμάτων.

3. Αποτελέσματα

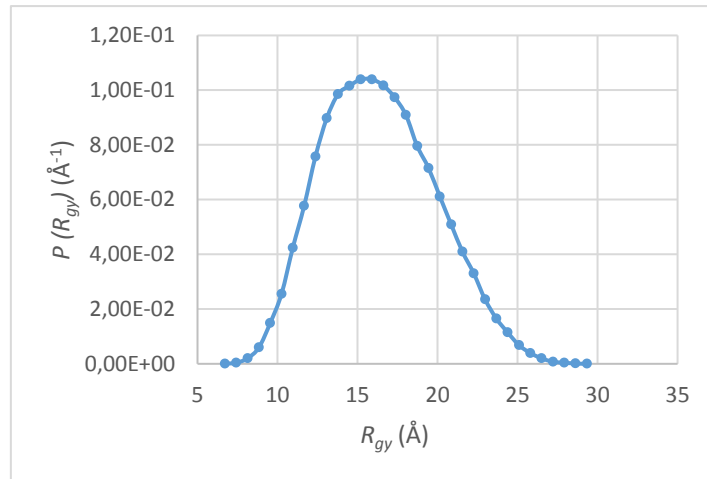
3.1. Διαμόρφωση και θερμοδυναμική αλυσίδας 100 ατόμων

Στην εικόνα 10 παρουσιάζεται η κατανομή της από άκρου εις άκρο απόστασης του πολυαιθυλενίου για αλυσίδα 100 ατόμων. Η συλλογή της κατανομής έγινε χωρίζοντας την απόσταση σε 100 κλάσεις. Σε κάθε κλάση παρουσιάζεται και το σφάλμα ως error bar, αφού θα φανεί χρήσιμο στη συνέχεια για υπολογισμό σφαλμάτων στα μεγέθη που είναι παράγωγα της κατανομής αυτής.



Εικόνα 10, κατανομή end-to-end distance για 100 άτομα άνθρακα

Η κατανομή αυτή είναι πανομοιότυπη με την κατανομή που αναφέρθηκε στο θεωρητικό μέρος (εικόνα 7 και εξίσωση 39). Υπολογίστηκε επίσης και η μέση τετραγωνική απ' άκρου εις άκρο απόσταση ώστε αφού υπολογιστεί και η μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα να συγκριθεί ο λόγος τους με την τιμή που προβλέπει η εξίσωση (15). Η σύγκριση αυτή αποτελεί ένα καλό κριτήριο αξιολόγησης του κατά πόσο η αδιατάρακτη αλυσίδα 100 ατόμων μπορεί ικανοποιητικά να προσεγγιστεί από το μοντέλο ιδανικής αλυσίδας. Η κατανομή της γυροσκοπικής ακτίνας παρουσιάζεται στην εικόνα 11.



Εικόνα 11, κατανομή γυροσκοπικής ακτίνας για 100 άτομα άνθρακα

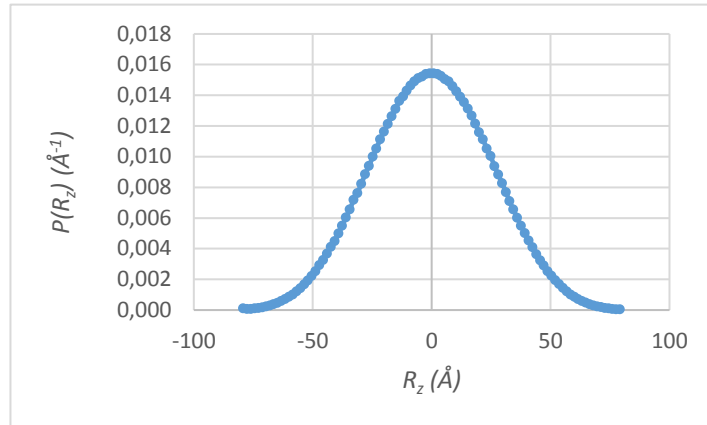
Στον πίνακα 2 παρουσιάζονται συνοπτικά οι μέσες τετραγωνικές τιμές των παραπάνω κατανομών και ο λόγος τους.

Πίνακας 2, μέσες τετραγωνικές τιμές γεωμετρικών κατανομών για 100 άτομα

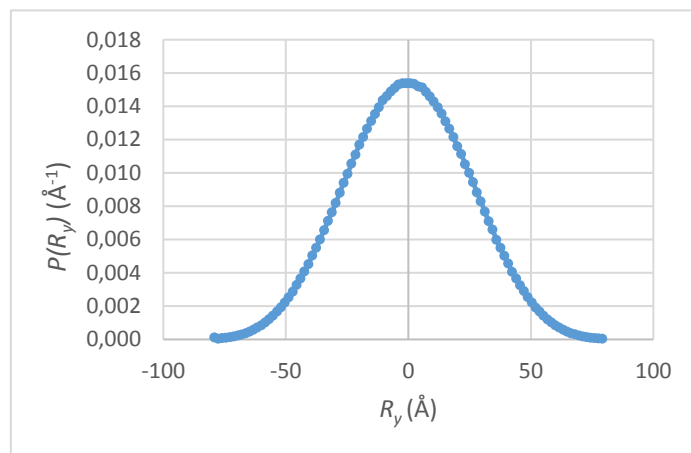
$\langle R_{gy}^2 \rangle (\text{Å}^2)$	$\langle R^2 \rangle (\text{Å}^2)$	$\frac{\langle R^2 \rangle}{\langle R_{gy}^2 \rangle}$
280.3	1865.4	6.65

Η τιμή του λόγου φαίνεται να μην ισούται με την τιμή που προβλέπει η εξίσωση (15). Υπενθυμίζεται ωστόσο ότι η (15) έχει καλή ισχύ σε πολύ μακριές αλυσίδες. Είναι γνωστό από παλαιότερες μελέτες (Chaldouris, 2008) ότι ο λόγος αυτός τείνει προς την αναμενόμενη τιμή για μεγαλύτερα μόρια, της κλάσης των 600-700 ατόμων.

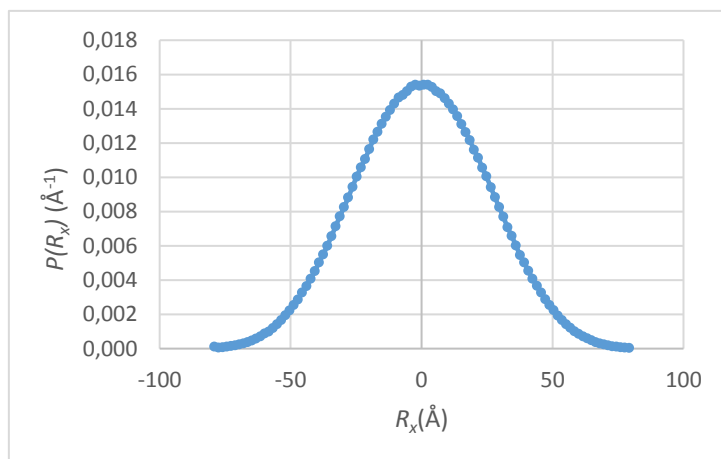
Οι συνιστώσες x , y , z του διανύσματος της από άκρου εις άκρο απόστασης παρουσιάζονται στις εικόνες 12-14.



Εικόνα 12, κατανομή Z συνιστώσας end to end distance 100 ατόμων

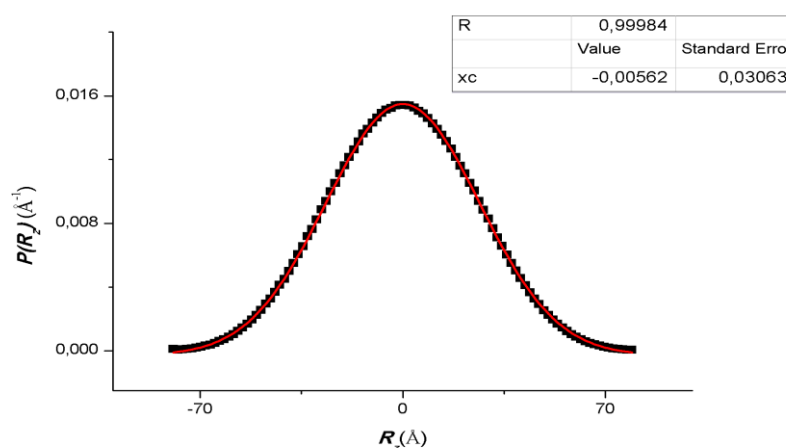


Εικόνα 13, κατανομή Y συνιστώσας end to end distance 100 ατόμων



Εικόνα 14, κατανομή X συνιστώσας end to end distance 100 ατόμων

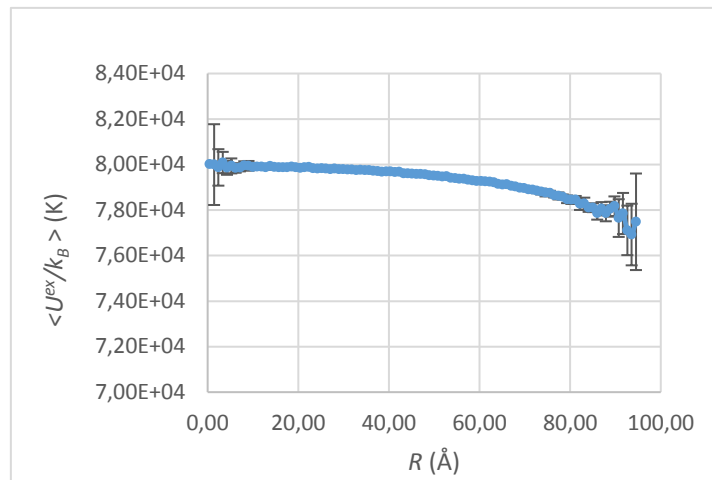
Εκ πρώτης όψεως φαίνεται πως οι εικόνες 12-14 είναι οι κανονικές κατανομές που εκφράζει η εξίσωση 38, και απεικονίζει η εικόνα 5. Για έλεγχο της υπόθεσης αυτής, τα δεδομένα των εικόνων αυτών προσαρμόζονται σε Gaussian καμπύλες και ελέγχεται ο συντελεστής συσχέτισης καθώς και η μέση τιμή (που πρέπει να είναι μηδέν). Στον εικόνα 15 παρουσιάζεται αυτή η ανάλυση μόνο για την μία συνιστώσα-εδώ την Z αφού όπως φαίνεται και από τις παραπάνω εικόνες ισχύουν τα ίδια σε όλες τις συνιστώσες.



Εικόνα 15, προσαρμογή κανονικής κατανομής στην Z συνιστώσα της end to end distance κατανομής για 100 άτομα

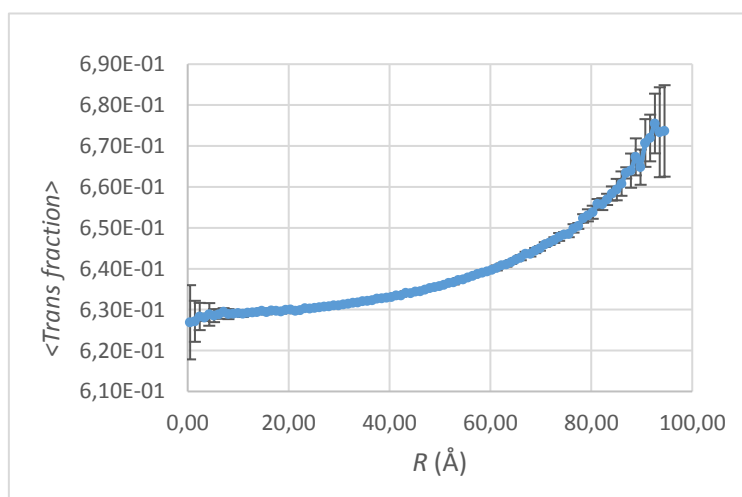
Πράγματι, όπως φαίνεται στην εικόνα 15 η προσαρμογή (κόκκινη καμπύλη) είναι καλή με $R = 0.99984$ και ο μέσος όρος x_c σχεδόν μηδέν (η απόκλιση είναι στα πλαίσια της απόκλισης του μέσου όρου (standard error)). Παρόμοια αποτελέσματα προκύπτουν και με προσαρμογή των άλλων συνιστωσών.

Στην εικόνα 16 παρουσιάζεται η μέση περίσσεια ενέργειας της αλυσίδας ως συνάρτηση της από άκρου εις άκρο απόστασης. Και εδώ υπολογίστηκαν error bars. Τα error bars μαρτυρούν πως η διακύμανση στα μικρά και μεγάλα μήκη είναι σε κάθε περίπτωση εντός αποδεκτών ορίων. Είναι επίσης και αναμενόμενη, αφού τα πολύ μεγάλα και πολύ μικρά μήκη δειγματολειπούνται λιγότερο ικανοποιητικά όντας λιγότερο πιθανά.



Εικόνα 16, ενέργεια αλυσίδας συναρτήσει του end to end distance για 100 άτομα

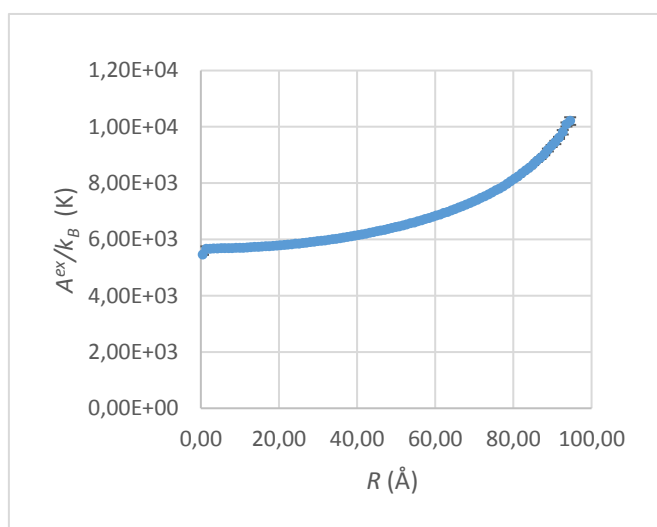
Πάντως, η ενέργεια μειώνεται σε συνάρτηση με την από άκρου εις άκρο απόσταση. Αυτό είναι αναμενόμενο, αφού μεγάλα μήκη αλυσίδας σημαίνουν μεγαλύτερο ποσοστό trans γωνιών στο πολυμερές (δηλαδή γωνιών που βρίσκονται στην περιοχή του ολικού ελαχίστου, μεταξύ των δύο τοπικών μεγίστων σε ένα γράφημα ενέργειας-γωνίας στρέψης). Οι trans γωνίες όμως παρουσιάζουν τη χαμηλότερη ενέργεια λόγω της λιγότερης στερεοχημικής αλληλεπίδρασης. Τα παραπάνω ενισχύονται, παρατηρώντας και την εικόνα 17 στην οποία παριστάνεται το μέσο ποσοστό των trans γωνιών σε συνάρτηση με την από άκρου εις άκρο απόσταση.



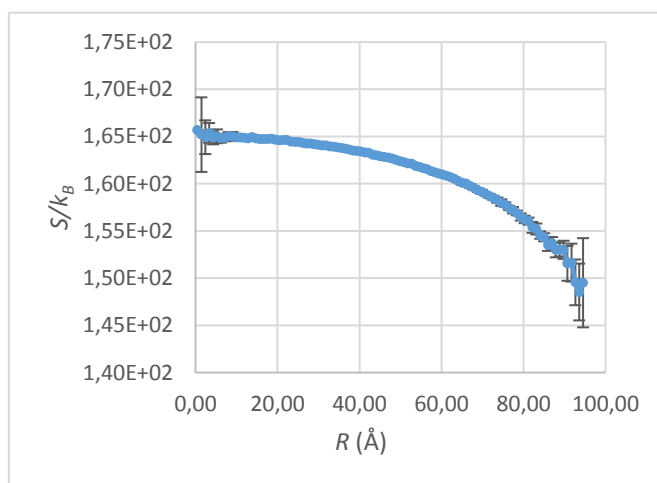
Εικόνα 17, κλάσμα trans γωνιών συναρτήσει της από άκρου εις άκρο απόστασης για 100 άτομα

Η συσχέτιση που αναμένεται φαίνεται συγκρίνοντας τις εικόνες 16 και 17. Επιπλέον αξίζει να σημειωθεί πως η ενέργεια και, σε μικρότερο βαθμό, το ποσοστό trans γωνιών φαίνεται να παρουσιάζουν περίπου παραβολικό προφίλ.

Στις εικόνες 18 και 19 φαίνεται η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz και η εντροπία της αλυσίδας συναρτήσει της απόστασης, αντίστοιχα.

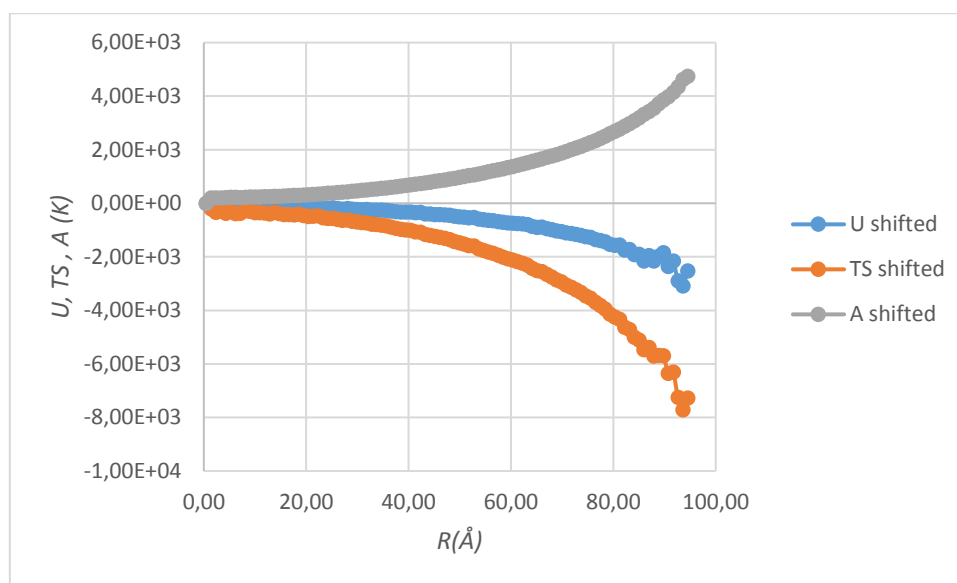


Εικόνα 18, ελεύθερη ενέργεια συναρτήσει απόστασης για 100 άτομα



Εικόνα 19, εντροπία συναρτήσει απόστασης για 100 άτομα

Παρατηρώντας τα σχήματα 18 και 19 φαίνεται πως πράγματι η εντροπία της αλυσίδας μειώνεται σε μεγάλες επεκτάσεις, δίνοντας έτσι μια αίσθηση της έννοιας εντροπικής ελαστικότητας που αναφέρθηκε παραπάνω. Η δε ελεύθερη ενέργεια αυξάνεται. Στη 18 και κυρίως στη 19 παρουσιάζονται και τα σφάλματα όπως υπολογίστηκαν μέσω διάδοσης σφαλμάτων. Συγκρίνοντας τις εικόνες 16 και 19 μπορεί να δει κανείς την σημαντική εντροπική συνεισφορά στην ελεύθερη ενέργεια, αφού η εντροπία φθίνει ιδιαίτερα γρηγορότερα από την εσωτερική ενέργεια. Φαίνεται δηλαδή πως σε αδιατάρακτες συνθήκες η διαμόρφωση της αλυσίδας λίγο εξαρτάται από την ενέργεια, σε σχέση με την εντροπία. Μια άλλη σχηματική απεικόνιση αυτού αποτελεί η σύγκριση της ενέργειας, της ελεύθερης ενέργειας και του γινομένου εντροπίας και θερμοκρασίας στο ίδιο γράφημα μετατοπίζοντας τις με τέτοιο τρόπο ώστε να παίρνουν τιμή μηδέν για μηδενική από άκρου εις άκρο απόσταση, όπως στην εικόνα 20.



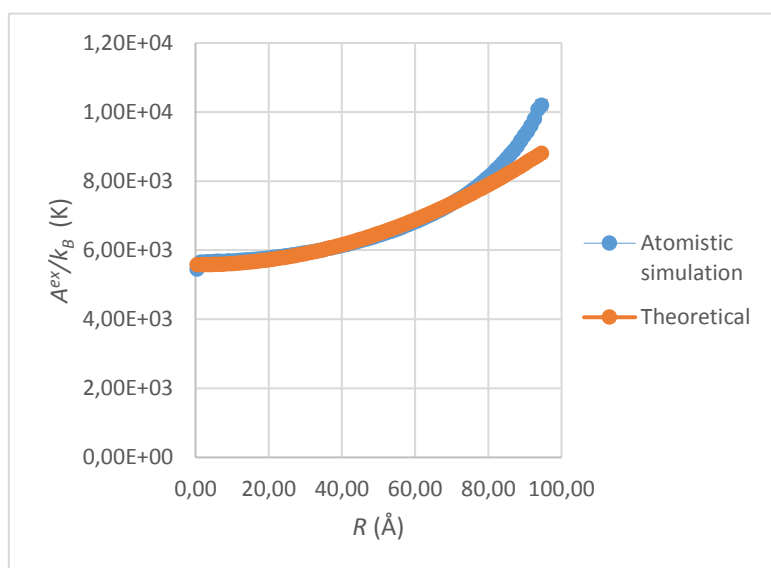
Εικόνα 20, σύγκριση συνεισφορών ελεύθερης ενέργειας

Είναι ξεκάθαρο από την εικόνα 20 πως ο εντροπικός όρος παρουσιάζει πολύ εντονότερη μεταβολή από ότι ο ενεργειακός Η παρατήρηση αυτή αναμένεται να είναι εντονότερη για αλυσίδες μεγαλύτερου μήκους, αφού αυτές προσομοιάζουν όλο και περισσότερο την ιδεατή ιδανική αλυσίδα όσο αφορά την γεωμετρία και τη θερμοδυναμική τους.

Σύμφωνα πάντως με τα παραπάνω, η περιγραφή της αλυσίδας των 100 ατόμων πράγματι ενδέχεται να μην είναι επαρκής με την Gaussian προσέγγιση, όπως φαίνεται αφενός από τον λόγο των μέσων τετραγωνικών μεγεθών (πίνακας 2) όσο και από τον συντελεστή συσχέτισης κατά την προσαρμογή Gaussian στην κατανομή της από άκρου εις άκρο απόστασης. Μια άλλη ένδειξη για την παραπάνω υπόθεση αποτελεί και η σύγκριση του προφίλ της ελεύθερης ενέργειας που προκύπτει από την ατομιστική προσομοίωση, σε σχέση με αυτό που προβλέπει η θεωρία λαμβάνοντας υπόψη τις εξισώσεις (70) και (38). Δηλαδή για μια αλυσίδα που ακολουθεί το μοντέλο Gauss είναι

$$\frac{A}{k_B} = -C + \frac{3}{2}T \left(\frac{R^2}{\langle R^2 \rangle} \right) \quad (83)$$

Η έκφραση αυτή παρουσιάζεται δίπλα στην πειραματική καμπύλη στην εικόνα (21). Είναι προφανές από την εικόνα 21 πως σε μεγάλες επιμηκύνσεις η ελεύθερη ενέργεια στην πραγματικότητα δεν υπακούει σε μια Gaussian συμπεριφορά.



Εικόνα 21, θεωρητική Gaussian και πειραματική ελεύθερη ενέργεια

Η προσαρμογή μιας αντίστροφης Langevin κατανομής, σύμφωνα και με την παρ. 1.1.1., φαίνεται να είναι πιο αντιπροσωπευτική για τις μεγάλες επιμηκύνσεις. Για αυτό το σκοπό χρησιμοποιείται μια προσέγγιση (Kroger, 2015) για την εξίσωση (40),

$$P(\mathbf{R}) = cst.* \exp \left[-\frac{N_k b_k}{b_k} \int_0^R L^{-1} \left(\frac{R'}{N_k b_k} \right) d \left(\frac{R'}{N_k b_k} \right) \right] \quad (84)$$

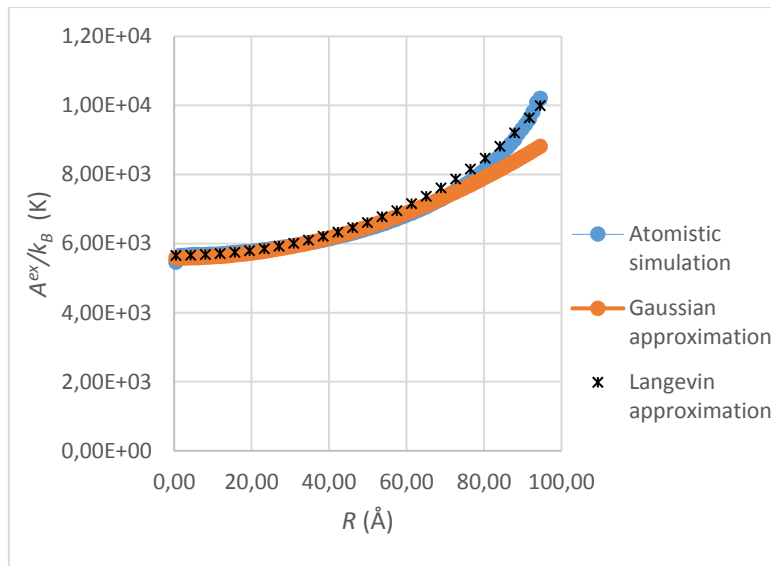
όπου

$$\int_0^R L^{-1} \left(\frac{R'}{N_k b_k} \right) d \left(\frac{R'}{N_k b_k} \right) = -\ln \left(1 - \left(\frac{R}{N_k b_k} \right)^2 \right) + \frac{\left(\frac{R}{N_k b_k} \right)^2}{2} - \frac{\left(\frac{R}{N_k b_k} \right)^4}{20} - \frac{\left(\frac{R}{N_k b_k} \right)^6}{15}$$

και τελικά

$$A(\mathbf{R}) = -k_B T \ln(cst) + k_B T \frac{L_c}{b_k} \left(-\ln \left(1 - \left(\frac{R}{L_c} \right)^2 \right) + \frac{\left(\frac{R}{L_c} \right)^2}{2} - \frac{\left(\frac{R}{L_c} \right)^4}{20} - \frac{\left(\frac{R}{L_c} \right)^6}{15} \right) \quad (85)$$

και λαμβάνεται το αντίστοιχο προφίλ ελεύθερης ενέργειας Τα αποτελέσματα φαίνονται στην εικόνα 22. Πράγματι, η προσέγγιση αντίστροφης συνάρτησης Langevin φαίνεται να προσαρμόζεται πιο καλά στα πειραματικά δεδομένα για μεγάλες επιμηκύνσεις της αλυσίδας.



Εικόνα 22, σύγκριση προφίλ ελεύθερης ενέργειας

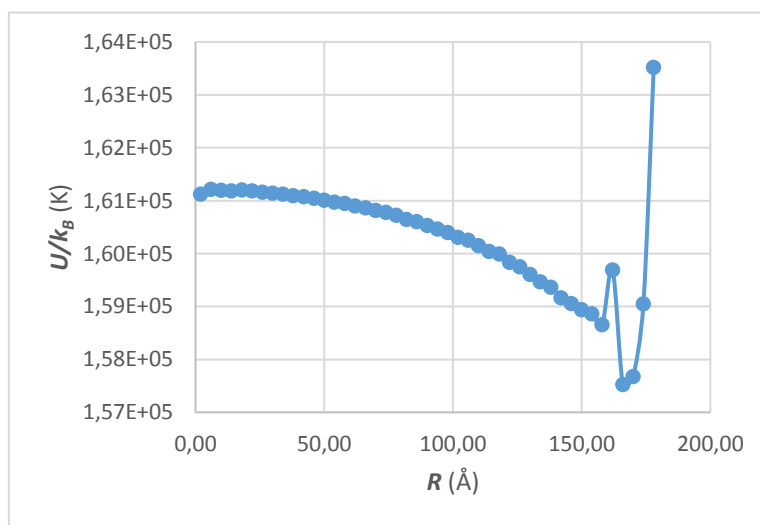
3.2. Μελέτη και εφαρμογή εκλεπτυσμένων μεθόδων δειγματοληψίας για μεγαλύτερα μόρια

Όπως φάνηκε στο υποκεφάλαιο 3.1., κατά τον υπολογισμό των ιδιοτήτων της αλυσίδας παρουσιάζεται σημαντικός θόρυβος στα μικρά και κυρίως στα μεγάλα μήκη αλυσίδας, ο οποίος ωστόσο μειωνόταν με την αύξηση των βημάτων της προσομοίωσης. Κατά την προσομοίωση μεγαλύτερων αλυσίδων, ο θόρυβος ήταν ιδιαίτερα εντονότερος. Οι λόγοι για αυτή την συμπεριφορά αναφέρθηκαν εκτενώς στην παράγραφο 3.1 και 1.3.2. και οφείλονται στην πολύ χαμηλή πιθανότητα κατάληψης μικροκαταστάσεων με μεγάλη από άκρου εις άκρο απόσταση. Αν και τα μεγαλύτερα μήκη αλυσίδων αντιστοιχούν σε χαμηλότερη ενέργεια, και άρα σύμφωνα με την κατανομή Boltzmann έπρεπε να ευνοούνται, ο χαμηλός βαθμός εκφυλισμού τους είναι που τελικά τα κάνει απρόσιτα. Πράγματι, αρκεί κανείς να σκεφτεί πως στην ακραία περίπτωση πλήρως εκτεταμένης αλυσίδας με σταθερά μήκη και γωνίες δεσμών, υπάρχει μόνον ένας τρόπος διάταξης του κάθε ατόμου για υλοποίηση της.

Τα παραπάνω παρουσιάζονται συνοπτικά στα αποτελέσματα για την προσομοίωση των 200 ατόμων άνθρακα. Παραλείπονται οι κατανομές των γεωμετρικών μεγεθών αφού για αυτές η

εικόνα είναι πανομοιότυπη με την εικόνα των 100 ατόμων. Αντ' αυτού, η μελέτη που παρουσιάζεται αφορά μόνο στα θερμοδυναμικά μεγέθη της αλυσίδας.

Στην εικόνα 23 φαίνεται το προφίλ ενέργειας για την αρχική προσομοίωση του μορίου 200 ατόμων και για 45 δις. βήματα. Είναι εμφανές ότι το σφάλμα στα μεγάλα μεγέθη αλυσίδας είναι πολύ έντονο. Πρέπει να σημειωθεί πώς στη μελέτη του μορίου αυτού αλλά και στη μελέτη του μορίου 100 ατόμων, χρησιμοποιήθηκε προοδευτικά μεγαλύτερος αριθμός βημάτων με σκοπό τον έλεγχο του κατά πόσο ο θόρυβος αυτός εξαφανίζεται από ένα σημείο και έπειτα. Πράγματι, ο θόρυβος μειώνεται σημαντικά αυξάνοντας τα βήματα. Ωστόσο, και ιδιαίτερα στην περίπτωση των 200 ατόμων, φαίνεται πως από ένα κατώφλι και μετά αύξηση των βημάτων δεν επιφέρει ιδιαίτερη βελτίωση των αποτελεσμάτων. Χαρακτηριστικά αναφέρεται πως τα αποτελέσματα που λήφθηκαν κατά την προσομοίωση των 200 ατόμων ήταν σχεδόν τα ίδια για προσομοίωση 10 δισεκατομμυρίων βημάτων και 20 δισεκατομμυρίων βημάτων.



Εικόνα 23, εσωτερική ενέργεια για μόριο 200 ατόμων

Βάσει της παρατήρησης ελάχιστης βελτίωσης των αποτελεσμάτων με αύξηση των βημάτων από ένα κατώφλι και μετά, κρίνεται άσκοπη η προσπάθεια προσομοίωσης αλυσίδων πολυαιθυλενίου με αριθμό ατόμων μεγαλύτερου του 100 χρησιμοποιώντας το κλασικό

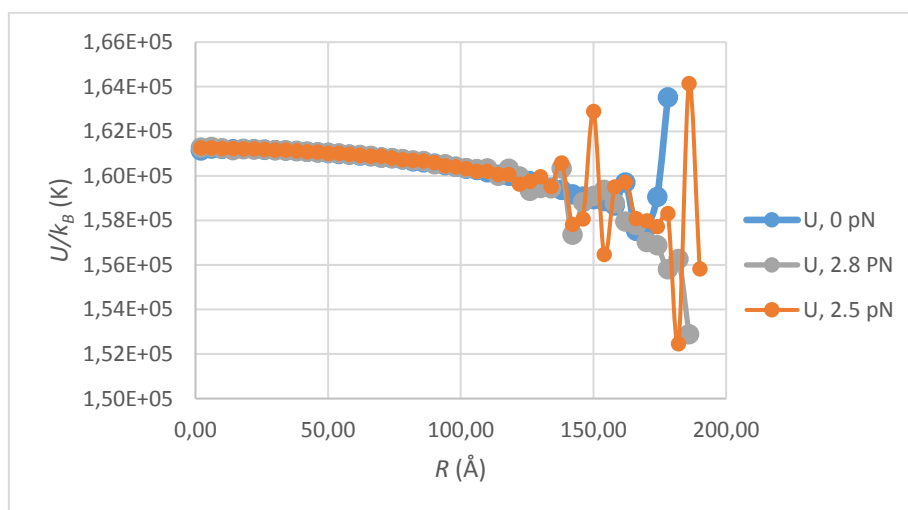
κριτήριο Metropolis. Η μέθοδος umbrella sampling που περιεγράφηκε προηγουμένως αποτελεί μια πιο εκλεπτυσμένη εναλλακτική στρατηγική.

Για το σκοπό αυτό ασκείται μια δύναμη στην αλυσίδα δημιουργώντας το επιθυμητό bias προς δειγματοληψία μεγάλων αποστάσεων, κατά τα γνωστά της παραγράφου 1.3.2., το οποίο ακολούθως αναιρείται. Αν η δύναμη που ασκείται και το από άκρου εις άκρο διάνυσμα είναι \mathbf{F}, \mathbf{R} αντίστοιχα, τότε εδώ ορίζεται:

$$w(\mathbf{r}) = \exp\left(\frac{1}{k_B T} \mathbf{F} \cdot \mathbf{R}\right)$$

Το bias εισάγεται απευθείας στο κριτήριο Metropolis με απλή προσθήκη στον κώδικα Monte Carlo ενός όρου δυναμικής ενέργειας που οφείλεται σε ασκούμενη τάση στο μόριο.

Με την δειγματοληψία ομπρέλας ανακτήθηκαν αποτελέσματα απαλλαγμένα από μεγάλο σφάλμα. Στην εικόνα 24 παρουσιάζονται 3 καμπύλες ενέργειας όπου οι 2 αφορούν διαφορετικές τιμές δύναμης κατά την δειγματοληψία ομπρέλας. Σημειώνεται πως όλες οι προσομοιώσεις έλαβαν χώρα σε ίδιο αριθμό βημάτων (45 δις) ώστε να εξαλειφθεί ο συγχυτικός παράγοντας του χρόνου προσομοίωσης στην ποιότητα αποτελεσμάτων.

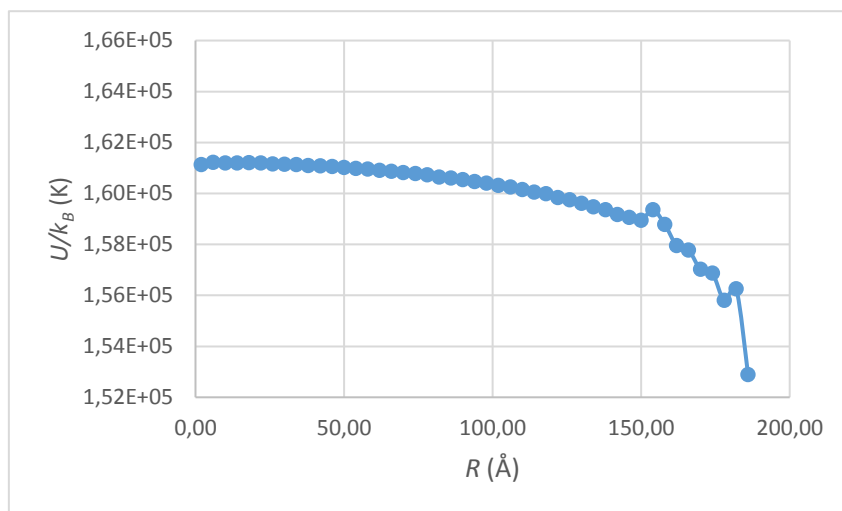


Εικόνα 24, σύγκριση καμπύλων ενέργειας για διάφορες δυνάμεις

Η πορτοκαλί καμπύλη, παρουσιάζει βελτίωση στα σημεία που προηγουμένως απέκλιναν (για αποστάσεις 174 Å και 178 Å). Ωστόσο, παρουσιάζει σφάλμα εκεί που πριν δεν υπήρχε. Αυτό οφείλεται στο ότι η δειγματοληψία ευνοείται σε περιοχές μεγαλύτερων αποστάσεων μεν, εις βάρος μικρότερων αποστάσεων δε. Επιπλέον, υπάρχει και νέο μεγάλο σφάλμα σε μεγαλύτερα μήκη, που δεν παρουσιάζονταν καν στην μπλε καμπύλη. Αυτό είναι αναπόφευκτο, και για να εξαλειφθεί παντελώς θα πρέπει κανείς να εκτελέσει μια ‘άπειρη’ προσομοίωση. Έτσι το ζήτημα δεν είναι πλέον να ληφθεί καμπύλη απαλλαγμένη από θόρυβο, αλλά να ληφθούν καμπύλες που είναι εμπλουτισμένες σε συγκεκριμένα κομμάτια του πεδίου ορισμού τους και να ‘συρραφτούν’ με άλλα. Αυξάνοντας προοδευτικά τη δύναμη, βρέθηκε πως για την περίπτωση των 45 δις κινήσεων στα 2,8 pN δύναμης (γκρι καμπύλη) λαμβάνεται μια πολύ πιο ομαλή εικόνα από την αρχική (μπλε) εικόνα. Όχι μόνον το σφάλμα μειώθηκε, αλλά η δειγματοληψία επεκτάθηκε και σε περιοχές που πριν δεν είχε επεκταθεί καθόλου.

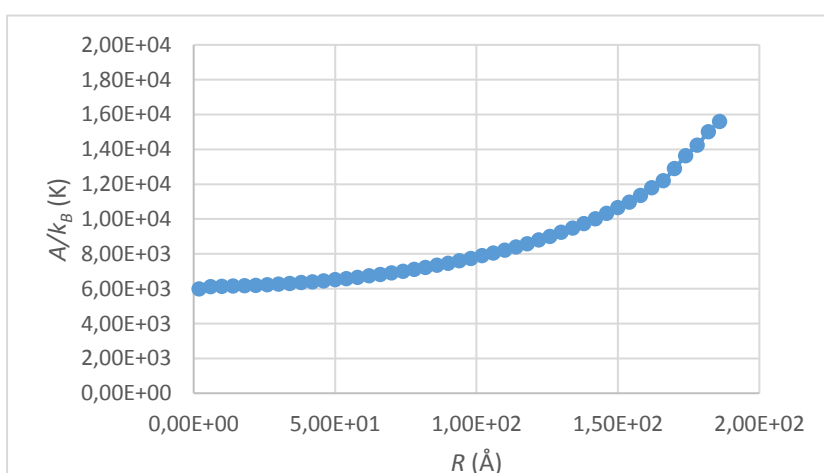
Για ακόμα μεγαλύτερες δυνάμεις η εικόνα δεν ήταν πολύ βελτιωμένη. Παρουσιάζεται λοιπόν η ανάγκη, σε μεταγενέστερες μελέτες, να διερευνηθεί η απαίτηση σε χρόνο προσομοίωσης που έχει η εφαρμογή του umbrella sampling. Με άλλα λόγια, δεν αρκεί η εισαγωγή του bias, αλλά επιβάλλεται και εκτέλεση πολύ μεγαλύτερων προσομοιώσεων. Επιπλέον διερεύνησης χρήζει και το κατά πόσο η δύναμη που θα ασκηθεί είναι ελεύθερη να πάρει οποιαδήποτε τιμή. Σε αυτή την εργασία π.χ. φάνηκε πως όταν προσεγγίζουμε τα 3 pN, οι αντίστοιχες γεωμετρικές κατανομές που υπήρχαν στα 100 άτομα, τώρα δεν έχουν τους αναμενόμενους μέσους όρους και μάλιστα απέχουν αρκετά από αυτούς παρά την αναίρεση της μεροληψίας από τον αλγόριθμο. Αυτό είναι μια ένδειξη για το ότι η εισαγωγή δύναμης επιφέρει ένα κόστος που πρέπει να εξεταστεί.

Σε κάθε περίπτωση με συρραφή της καμπύλης των 2.8 pN και της αρχικής, λαμβάνεται μια πολύ πιο υποσχόμενη συμπεριφορά, όπως φαίνεται παρακάτω στην εικόνα 25. Σύγκριση της 25 με την 23 κάνει εμφανές την βελτίωση που επιφέρει το umbrella sampling.



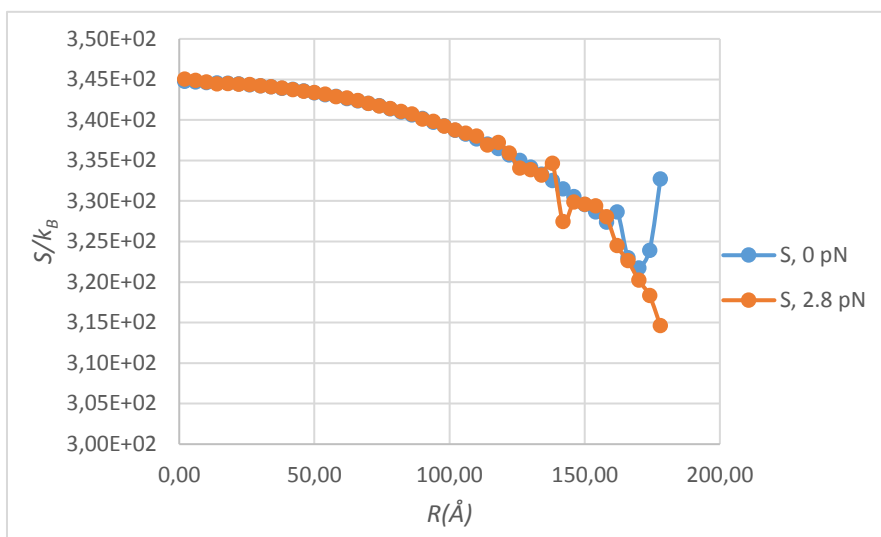
Εικόνα 25, ενέργεια συναρτήσει απόστασης μετά από συρραφή καμπύλων που λήφθηκαν μέσω umbrella sampling

Όσο αφορά την ελεύθερη ενέργεια, αυτή δεν παρουσίασε τον θόρυβο που παρουσίαζε η εσωτερική ενέργεια. Έτσι η συρραφή καμπύλων σε αυτή την περίπτωση δεν είναι απαραίτητη από άποψης βελτίωσης θορύβου των αποτελεσμάτων. Ωστόσο, όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, με το umbrella sampling επιτυγχάνεται και επέκταση σε περιοχές του χώρου απεικονίσεων που προηγούμενος δεν δειγματοληπτήθηκαν. Έτσι τελικά οι δύο καμπύλες που αντιστοιχούν στην άνευ δύναμης προσομοίωση και στην προσομοίωση με 2,8 pN ενώνονται για την καμπύλη του σχήματος 26.

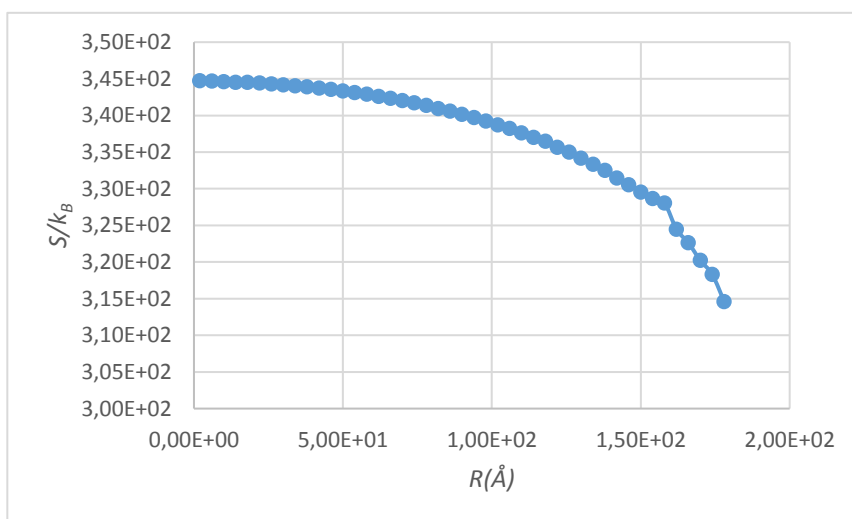


Εικόνα 26, ελεύθερη ενέργεια μορίου 200 ατόμων

Όσο αφορά την εντροπία, αυτή αφού υπολογίζεται μέσω της ενέργειας θα παρουσιάζει ανάλογο θόρυβο. Στην εικόνα 27 φαίνεται η εντροπία όπως λήφθηκε από την αρχική αμερόληπτη προσομοίωση και όπως προέκυψε με το umbrella sampling. Ακολούθως στην εικόνα 28 η τελική καμπύλη μετά την συνένωση.

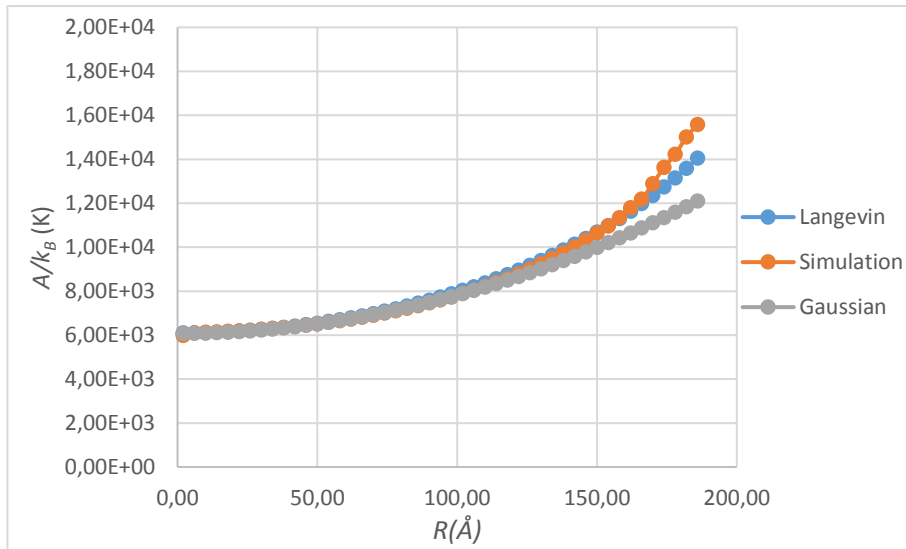


Εικόνα 27, εντροπία με και χωρίς εφαρμογή umbrella sampling



Εικόνα 28, εντροπία συναρτήσει απόστασης μετά από συρραφή καμπύλων που λήφθηκαν μέσω umbrella sampling

Επιπλέον όπως και στην περίπτωση του μικρού μορίου ελέγχονται για την ελεύθερη ενέργεια οι προσεγγίσεις Langevin και Gauss. Τα αποτελέσματα φαίνονται στην εικόνα 29.



Εικόνα 29, σύγκριση προσεγγίσεων για ελεύθερη ενέργεια στο μόριο 200 ατόμων

Παρατηρείται και πάλι καλύτερη προσαρμογή της Langevin σε μεγαλύτερες αποστάσεις. Η απόκλιση στα τελευταία 4 σημεία οφείλεται στο σφάλμα που υπάρχει στον υπολογισμό της ελεύθερης ενέργειας από την προσομοίωση.

3.3. Προσαρμογή παραμέτρων από πειραματικά δεδομένα σε αναλυτικές σχέσεις για την ενέργεια αλυσίδας

Για την εσωτερική ενέργεια του μορίου ισχύει:

$$U(\mathbf{R}) = A(\mathbf{R}) - T \frac{\partial A(\mathbf{R})}{\partial T} \quad (86)$$

Εκφράζοντας την ελεύθερη ενέργεια αναλυτικά μπορεί να εξαχθεί έτσι μια σχέση για την εσωτερική ενέργεια. Η ελεύθερη ενέργεια σύμφωνα με τα παραπάνω είναι (εξίσωση 70):

$$A(\mathbf{R}) = -k_B T \ln(\rho_R(\mathbf{R})) + C \quad (87)$$

Η παραπάνω εξισώσεις σε συνδυασμό δίνουν την επιθυμητή σχέση. Για αυτό αρκεί μόνο να βρεθεί η εξάρτηση της ελεύθερης ενέργειας από τη θερμοκρασία. Αυτή υπεισέρχεται και μέσω του πολλαπλασιασμού του πρώτου όρου της (70) με τη θερμοκρασία αλλά και μέσω των παραμέτρων της πυκνότητας πιθανότητας στο όρισμα του φυσικού λογαρίθμου. Η εξάρτηση αυτή μεταβάλλεται ανάλογα του τι προσέγγιση χρησιμοποιείται για την πυκνότητα πιθανότητας.

Για την περίπτωση της κατανομής Gauss ισχύει:

$$\frac{A(\mathbf{R})}{k_B} = \frac{3}{2}T \ln\left(\frac{2\pi}{3}\langle R^2 \rangle\right) + \frac{3}{2}T \left(\frac{R^2}{\langle R^2 \rangle}\right) \quad (88)$$

Σε αυτό το σημείο θεωρούμε πως ο όρος $\langle R^2 \rangle$ είναι θερμοκρασιοεξαρτώμενος: σε υψηλές θερμοκρασίες το μόριο μπορεί να καταλάβει περισσότερες γωνίες στρέψης τύπου gauche που έχουν υψηλότερη ενέργεια, κι έτσι να μειώσει το μέγεθος του. Εν όψει αυτού, η σχέση για την εσωτερική ενέργεια γίνεται τελικά:

$$U(\mathbf{R}) = A(\mathbf{R}) - T \frac{\partial A(\mathbf{R})}{\partial T} = -\frac{\partial \ln \langle R^2 \rangle}{\partial \ln T} \frac{3}{2} k_B T \left(1 - \frac{R^2}{\langle R^2 \rangle}\right) \quad (89)$$

Σε αυτή την σχέση η μόνη παράμετρος που πρέπει να οριστεί είναι η $\frac{\partial \ln \langle R^2 \rangle}{\partial \ln T}$, ενώ η μέση τετραγωνική απόσταση είναι άμεσα διαθέσιμη από την προσομοίωση. Η παράμετρος αυτή είναι άμεσα διαθέσιμη από προσομοιώσεις του μορίου σε διάφορες θερμοκρασίες.

Αν αντί της Γκαουσιανής προσέγγισης χρησιμοποιηθεί η προσέγγιση Langevin στη μορφή που χρησιμοποιήθηκε και παραπάνω για την ελεύθερη ενέργεια θα ισχύει:

$$A(\mathbf{R}) = -k_B T \ln(cst) + k_B T \frac{L_c}{b_k} \left(-\ln \left(1 - \left(\frac{R}{L_c} \right)^2 \right) + \frac{\left(\frac{R}{L_c} \right)^2}{2} - \frac{\left(\frac{R}{L_c} \right)^4}{20} - \frac{\left(\frac{R}{L_c} \right)^6}{15} \right) \quad (90)$$

Εδώ θεωρούμε ότι το contour length, L_c , είναι ανεξάρτητο της θερμοκρασίας υπό την έννοια του ότι οι μεταβολές των μηκών και γωνιών δεσμών με τη θερμοκρασία είναι ασήμαντες σε σχέση με τις μεταβολές των γωνιών στρέψης. Μόνη παράμετρος που εξαρτάται από τη θερμοκρασία θεωρείται το B_k . Η εσωτερική ενέργεια τελικά θα γίνει:

$$U(\mathbf{R}) = \frac{T^2 k_B L_c}{b_k^2} \frac{\partial b_k}{\partial T} \left(-\ln \left(1 - \left(\frac{R}{L_c} \right)^2 \right) + \frac{\left(\frac{R}{L_c} \right)^2}{2} - \frac{\left(\frac{R}{L_c} \right)^4}{20} - \frac{\left(\frac{R}{L_c} \right)^6}{15} \right) \quad (91)$$

Σε αυτή τη σχέση η μόνη παράμετρος που πρέπει να οριστεί είναι η $\frac{\partial b_k}{\partial T}$ η οποία επίσης είναι διαθέσιμη από τις προσομοιώσεις με $b_k = \frac{\langle R^2 \rangle}{R_{max}}$. Αξιοσημείωτη είναι η ομοιότητα της παραπάνω εξίσωσης με αυτήν της ελεύθερης ενέργειας. Οι δυο εξισώσεις είναι όμοιες σε όλα πλην της πολλαπλασιαστικής σταθεράς που βρίσκεται μπροστά από την παρένθεση στην έκφραση για την εσωτερική ενέργεια.

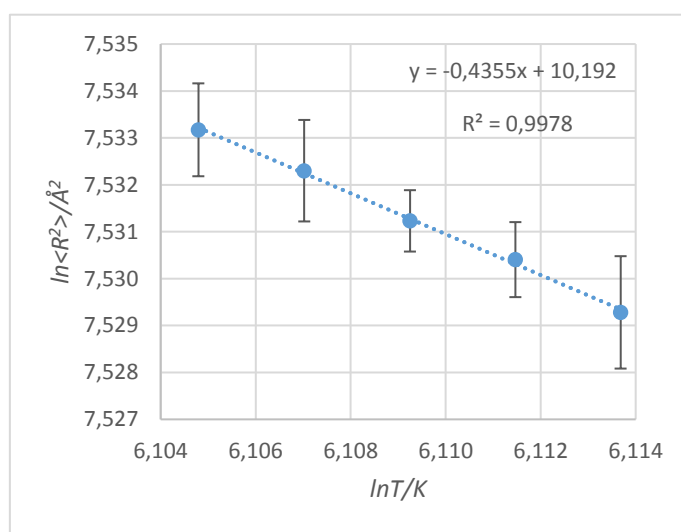
Τελικά, μπορούν να εξαχθούν δυο αναλυτικές σχέσεις, 89 και 91 που να περιγράφουν τη συμπεριφορά της ενέργειας του μορίου, εφόσον προσεγγιστούν οι σχετικές παράμετροι με προσαρμογή δεδομένων όπως προκύπτουν από προσομοιώσεις σε διάφορες θερμοκρασίες. Εδώ εργαστήκαμε με το μόριο των 100 ατόμων για του οποίου τα αποτελέσματα είμαστε πιο βέβαιοι. Διεξάχθηκαν 5 προσομοιώσεις γύρω από την θερμοκρασία των 450 K, έκτασης μερικών δεκάτομμυριών βημάτων. Μέριμνα λήφθηκε ώστε οι προσομοιώσεις να

επαναληφθούν μέχρις ότου το σφάλμα να τείνει προς σταθεροποίηση. Στον πίνακα 3 φαίνονται τα εξαγόμενα από τα σχετικά υπολογίσιμα πειράματα.

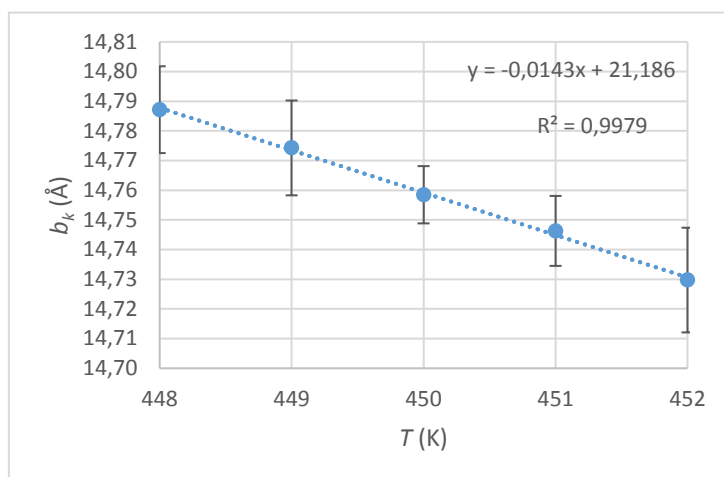
Πίνακας 3, αποτελέσματα προσομοιώσεων για υπολογισμό παραμέτρων

T (K)	$\ln\left(\frac{T}{K}\right)$	$\langle R^2 \rangle$ (Å ²)	$\delta\langle R^2 \rangle$ (Å ²)	$\ln\left(\frac{\langle R^2 \rangle}{\text{Å}^2}\right)$	$\delta\ln\left(\frac{\langle R^2 \rangle}{\text{Å}^2}\right)$	b_k (Å)	δb_k (Å)
448,00	6,105	1869,02	1,85	7,533	0,0010	14,79	0,0146
449,00	6,107	1867,40	2,02	7,532	0,0011	14,77	0,0160
450,00	6,109	1865,40	1,22	7,531	0,0007	14,76	0,0097
451,00	6,111	1863,86	1,49	7,530	0,0008	14,75	0,0118
452,00	6,114	1861,77	2,23	7,529	0,0012	14,73	0,0176

Βάσει του παραπάνω πίνακα σχεδιάζονται γραφήματα για τον υπολογισμό των παραμέτρων που ενδιαφέρουν. Αυτά φαίνονται στις ακόλουθες εικόνες.



Εικόνα 30, λογάριθμος μέσης τετραγωνικής απόστασης έναντι λογαρίθμου θερμοκρασίας για μόριο 100 ατόμων



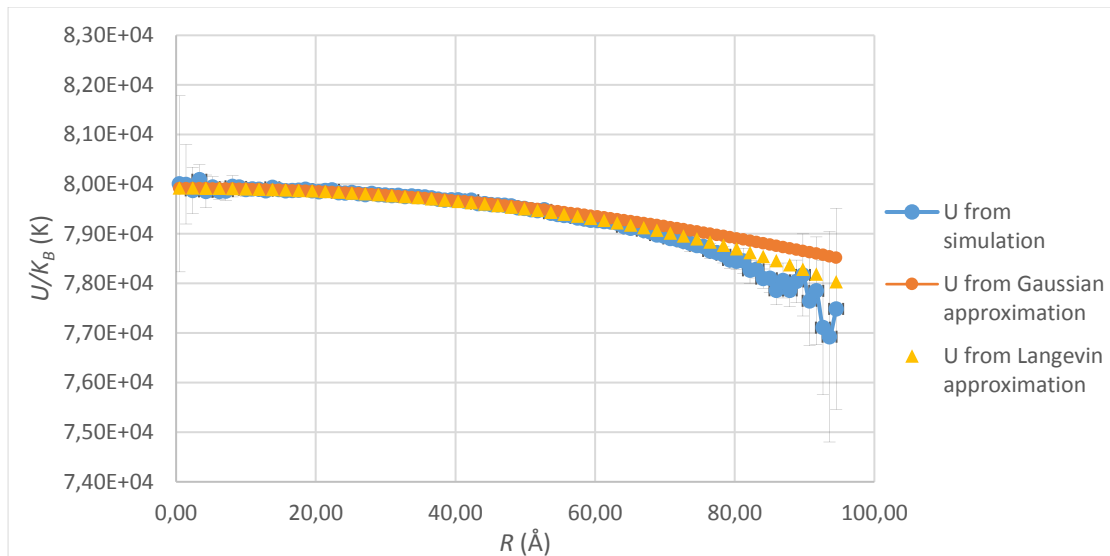
Εικόνα 31, εξάρτηση μήκους b_k από θερμοκρασία για μόριο 100 ατόμων

Οι ευθείες ελαχίστων τετραγώνων που χαράσσονται έχουν πολύ καλή προσαρμογή. Μπορεί να θεωρηθεί πως τα μεγέθη στις εικόνες 30 και 31 ακολουθούν γραμμική συμπεριφορά στο στενό αυτό θερμοκρασιακό εύρος. Έτσι οι ζητούμενες παράμετροι προκύπτουν απλά ως οι κλίσεις των ευθειών αυτών, σύμφωνα με τον πίνακα 4.

Πίνακας 4, παράμετροι ισόθερμων σχέσεων ενέργειας

Παράμετρος	Τιμή
$\frac{\partial \ln \langle R^2 \rangle}{\partial \ln T}$	-0,4355
$\frac{\partial b_k}{\partial T}$	-0,0143 Å/K

Τελικά, για το μόριο των 100 ατόμων στη θερμοκρασία $T=450$ K κατασκευάστηκαν οι καμπύλες που αντιστοιχούν στις 89 και 91 και συγκρίθηκαν με την πειραματική καμπύλη. Το αποτέλεσμα παρουσιάζεται στην εικόνα 32.



Εικόνα 32, προσαρμογή παραμέτρων σε Gaussian και inverse Langevin μοντέλα ενέργειας

Όπως και στην περίπτωση της ελεύθερης ενέργειας έτσι και εδώ φαίνεται πως η προσέγγιση αντίστροφης συνάρτησης Langevin είναι αρτιότερη για την περιγραφή της ενέργειας σε μεγάλες από άκρου εις άκρο αποστάσεις. Η μικρή απόκλιση που παρατηρείται οφείλεται εν μέρει στο σφάλμα που υπάρχει στον υπολογισμό της ενέργειας. Πράγματι, σε όλο το εύρος της καμπύλης από περίπου τα 80 Å και μετά, η καμπύλη Langevin κείται εντός των error bar της μπλε πειραματικής καμπύλης. Αυτό δεν συμβαίνει με την πορτοκαλιά καμπύλη, η οποία είναι εκτός του εύρους σφάλματος στα περισσότερα σημεία μετά τα 80 Å. Ωστόσο, τα αποτελέσματα της προσομοίωσης μπορεί να αποκλίνουν ελαφρώς από την προσέγγιση αντίστροφης συνάρτησης Langevin και λόγω της προσεγγιστικής της φύσης, σύμφωνα με το αντίστοιχο άρθρο (Kroger, 2015), αλλά και λόγω της παραδοχής που έγινε περί σταθερού contour length που δεν είναι ακριβής.

4. Σχολιασμός

Στην εργασία αυτή αναλύθηκαν οι γεωμετρικές και εκτενώς οι θερμοδυναμικές ιδιότητες αδιατάρακτων αλυσίδων πολυαιθυλενίου. Η συμπεριφορά των αλυσίδων αυτών, σύμφωνα με τις κατανομές των γεωμετρικών και θερμοδυναμικών μεγεθών τους, πράγματι προσεγγίζει την συμπεριφορά ιδανικής αλυσίδας. Η γεωμετρική συμπεριφορά συγκεκριμένα ήταν ήδη αρκούτως αναλυμένη σε παλαιότερες εργασίες (Chaldoupi, 2008) (Karayiannis, Giannousaki, Mavrantzas, & Theodorou, 2002) και για αυτό εδώ δεν δόθηκε έμφαση σε αυτή, σε βαθμό μεγαλύτερο από την επιβεβαίωση των προηγούμενων ευρημάτων για το μικρό σχετικά μόριο των 100 ατόμων- και άρα και για μεγαλύτερα μόρια σύμφωνα και με τα βασικά αξιώματα της θεωρίας των ιδανικών αλυσίδων.

Γενικά, στην περίπτωση μικρών μορίων τα αποτελέσματα που λαμβάνονται είναι ικανοποιητικά για την ποσοτική περιγραφή των μεγεθών που ενδιαφέρουν. Σε μεγάλες αλυσίδες, ωστόσο, η δειγματοληψία δεν είναι ικανοποιητική με αποτέλεσμα τα αποτελέσματα να πάσχουν από έντονο θόρυβο. Εκτιμάται ότι τα προβλήματα αυτά είναι ιδιαίτερα έντονα καθώς κινούμαστε σε μόρια με περισσότερα των 100 ατόμων.

Για την βελτίωση των αποτελεσμάτων σε προσομοιώσεις μεγάλων μορίων, η απλή αύξηση των βημάτων προσομοίωσης δεν φαίνεται πολλά υποσχόμενη, ενώ στον αντίποδα φέρει υψηλό υπολογιστικό κόστος. Αντ' αυτού, σε αυτή την εργασία δοκιμάστηκε η πιο εκλεπτυσμένη μέθοδος δειγματοληψίας 'umbrella sampling'. Η μέθοδος αυτή φαίνεται αποτελεσματική, επιφέροντας δραματική βελτίωση στα εξαγόμενα. Ωστόσο, και αυτή η μέθοδος δεν αποτελεί την πανάκεια της προσομοίωσης. Χρήζει περαιτέρω διερεύνησης το σε τι εύρος ασκούμενων δυνάμεων η μέθοδος αυτή επιφέρει τα θεμιτά αποτελέσματα αλλά και το πόσο πρέπει να αυξηθεί ο χρόνος προσομοίωσης ώστε αυτή η μέθοδος να καταφέρει να περιγράψει επαρκώς διάφορες περιοχές του χώρου απεικονίσεων του μορίου. Είναι πάντως δεδομένο πως για ίσο αριθμό βημάτων, η προσομοίωση με την παρουσία 'umbrella sampling' σε σχέση με την κλασσική προσομοίωση παρέχει πιο καλά αποτελέσματα σε περιοχές που η κλασσική

προσομοίωση είχε υψηλό θόρυβο αλλά επιπλέον εμπλουτίζει και την κατανομή με αποστάσεις οι οποίες πριν δεν παρουσιαζόντουσαν καθόλου στην κατανομή.

Όσο αφορά τον εντοπιζόμενο θόρυβο, αυτός αφορούσε κυρίως την εσωτερική ενέργεια του μορίου αλλά όχι την ελεύθερη ενέργεια, τουλάχιστον σε τέτοιο βαθμό. Πιθανολογείται πως αυτό είναι άμεση συνέπεια του τρόπου υπολογισμού των δυο ποσοτήτων. Κακή δειγματοληψία σημαίνει μόνον χαμηλότερη τιμή από την πραγματική για την πυκνότητα πιθανότητας της από άκρου εις άκρο απόστασης. Έτσι, η ελεύθερη ενέργεια, όντας συνάρτηση αυτής της πυκνότητας πιθανότητας, σε περίπτωση κακής δειγματοληψίας μπορεί μόνον να υπερεκτιμηθεί (μικρή τιμή στον λογάριθμο της (70) και κατ' επέκταση μεγάλη τιμή της ενέργειας). Η εσωτερική ενέργεια ωστόσο η οποία υπολογίζεται ως μέσος όρος όλων των συνεισφορών σε μια κλάση της από άκρου εις άκρο απόστασης, μπορεί να υπερεκτιμηθεί ή να υποεκτιμηθεί αφού υψηλής ή χαμηλής ενέργειας διαμορφώσεις που δειγματοληπτήθηκαν μπορούν να υπερισχύσουν στον μέσο όρο, ελλείψει αρκετών διαμορφώσεων ώστε αυτός να 'ισοροπήσει'.

Όσο αφορά την θερμοδυναμική συμπεριφορά των αλυσίδων πιο συγκεκριμένα, ελέγχθηκαν οι καμπύλες ελεύθερης ενέργειας που λήφθηκαν από την προσομοίωση σε σύγκριση με τα δύο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα μοντέλα: το Gauss και το Langevin. Τα αποτελέσματα δείχνουν πως η Γκαουσιανή προσέγγιση αποτυγχάνει να περιγράψει το μόριο επαρκώς σε μεγάλες από άκρου εις άκρο αποστάσεις. Αξίζει να σημειωθεί πως οι αλυσίδες αυτές όντας αδιατάρακτες, σε καμιά περίπτωση δεν εκτείνονται σε βαθμό που προσεγγίζει το μέγιστο μέγεθος τους. Δηλαδή, η Γκαουσιανή προσέγγιση δεν είναι ανεπαρκής μόνο σε περιπτώσεις που το μόριο εκτείνεται πολύ πέραν της διάστασης ισορροπίας του αλλά είναι ανεπαρκής ακόμα και για την περιγραφή υλικών σε ηρεμία στα οποία δεν ασκείται εφελκυστική δύναμη. Η δε προσέγγιση αντίστροφης συνάρτησης Langevin φαίνεται πολύ πιο ικανή να περιγράψει την ελεύθερη ενέργεια του μορίου ιδιαίτερα σε μεγάλες αποστάσεις. Στην περίπτωση φυσικά του μορίου των 200 ατόμων τα αποτελέσματα χρήζουν διερεύνησης αφού παρατηρείται μια μικρή απόκλιση, η οποία αφενός είναι ασήμαντη σε σχέση με την απόκλιση της Γκαουσιανής και αφετέρου μπορεί να οφείλεται στην ανεπάρκεια της δειγματοληψίας κατά την προσομοίωση. Πράγματι,

με προσεκτική παρατήρηση της εικόνας 28 φαίνεται πως η πειραματική καμπύλη είναι ελαφρώς πιο ψηλά από την προσέγγιση Langevin στα μεγάλα μήκη. Σύμφωνα με τα παραπάνω όμως, φτωχή δειγματοληψία για την ελεύθερη ενέργεια σημαίνει αυξημένες τιμές (χαμηλότερη τιμή πυκνότητας πιθανότητας). Αυτό εξηγεί και τη μικρή αυτή απόκλιση.

Για περαιτέρω μελέτη της επάρκειας των δυο μοντέλων, πέραν της ελεύθερης ενέργειας έγινε μια προσπάθεια να αναλυθεί και η εσωτερική ενέργεια, όπως προβλέπεται από αυτά. Η εκφράσεις της εσωτερικής ενέργειας, σε αντίθεση με αυτές της ελεύθερης, χαρακτηρίζονται από διάφορες παραμέτρους οι οποίες εκφράζουν τις παραγώγους διαφόρων μεγεθών ως προς τη θερμοκρασία, και οι οποίες υπολογίστηκαν με τη διεξαγωγή και ανάλυση πολλών προσομοιώσεων. Προσαρμόζοντας αυτές τις παραμέτρους στις αντίστοιχες εκφράσεις, εξάχθηκαν αναλυτικές σχέσεις οι οποίες φαίνεται πως για ένα στενό εύρος θερμοκρασίας γύρω από τη θερμοκρασία υπολογισμού των παραμέτρων, είναι ικανές να περιγράψουν την εσωτερική ενέργεια συναρτήσει της από άκρου εις άκρο απόστασης. Φαίνεται και εδώ πως η προσέγγιση αντίστροφης συνάρτησης Langevin είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα, ενώ η Γκαουσιανή και εδώ αποκλίνει σε μεγάλες αποστάσεις. Μάλιστα, χαρακτηριστικό είναι ότι, και στα δύο θεωρητικά μοντέλα που μελετήθηκαν, οι εκφράσεις της ελεύθερης ενέργειας και εσωτερικής ενέργειας είναι πανομοιότυπες και διαφέρουν μόνο ως προς μια πολλαπλασιαστική σταθερά. Ωστόσο ενδιαφέρον είναι η παραπάνω μελέτη να γίνει με άρση των παραδοχών που έγιναν και οι οποίες αρχικά αφορούν την ανεξαρτησία των εξαγόμενων παραμέτρων από τη θερμοκρασία-για στενά εύρη, και την ανεξαρτησία του contour length από τη θερμοκρασία.

Μια αντίστοιχη σχέση και για την εντροπία είναι δυνατόν να εξαχθεί, έχοντας τις σχέσεις της ελεύθερης ενέργειας και της εσωτερικής ενέργειας. Αφού η μελέτη αφορά αδιατάρακτες αλυσίδες αναμένεται η παράγωγος της εντροπικής αυτής σχέσης να είναι το μεγαλύτερο μέρος της δύναμης που απαιτείται για έκταση αλυσίδας, ειδικά σε μικρές εκτάσεις. Αυτό εξάλλου φαίνεται και από τα σχήματα της εσωτερικής ενέργειας στα οποία αυτή μεταβάλλεται ελάχιστα με έκταση του μορίου, για μικρές τιμές της έκτασης. Έτσι μπορεί τελικά να ποσοτικοποιηθεί

το ποσοστό δύναμης που έχει εντροπική προέλευση σε ένα ελαστομερές, και μέχρι ποιο ποσοστό έκτασης οι άλλες συνεισφορές μπορούν να αγνοηθούν.

Η δουλειά αυτή μπορεί να συγκριθεί με προηγούμενη αλλά και μελλοντική μελέτη όσο αφορά συστήματα ελαστομερών. Η σύγκριση αυτή μπορεί να φανερώσει τελικά το κατά πόσο η πρόρρηση των ιδιοτήτων μιας αδιατάρακτης πολυμερικής αλυσίδας μπορεί-με ανάλογες διορθώσεις- να ερμηνεύσει την συμπεριφορά ενός ελαστομερούς υλικού. Επιπλέον, μπορεί να αναλυθεί η συνεισφορά στην τάση ενός ελαστομερούς όλων των επιμέρους παραγόντων- εντροπικού και ενεργειακού- βάση των σχέσεων που εξάχθηκαν εδώ. Σε κάθε περίπτωση, η διαθεσιμότητα αναλυτικών σχέσεων που περιγράφουν την εσωτερική και ελεύθερη ενέργεια του μορίου αποτελεί μια υποσχόμενη αρχή για την εξαγωγή καταστατικών σχέσεων που περιγράφουν πλήρως και με ικανοποιητική ακρίβεια την συμπεριφορά ενός ελαστομερούς υλικού.

Αναφορές

- Allen, M. P., & Tildesley, D. J. (1991). *Computer Simulation of Liquids*. New York: Oxford University Press.
- Atkins, P. W. (2012). *Physical Chemistry II*. Heraklion: Panepistimiakes Ekdoseis Kritis.
- Balafoutis, A. (2016). *Mechanical response of elastomeric materials: Thermodynamic and mechanistic analysis based on molecular simulations*. Athens: NTUA.
- Chaldoupis, E. (2008). *Study of individual polyethylene chains using molecular simulations (Thesis)*. Athens: National Technical University of Athens.
- Flory, P. J. (1953). *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca, New York: Cornell University Press.
- Flory, P. J. (1974). Foundations of Rotational Isomeric State Theory and General Methods for Generating Configurational Averages. *Macromolecules*, 381-392.
- Grosberg, A. Y., & Khokhlov, A. R. (1994). *Statistical Physics of Macromolecules*. USA: American Institute of Physics.
- Hooft, R. W., Sander, C., & Vriend, G. (1997). Objectively judging the quality of a protein structure from a Ramachandran plot. *CABIOS*, 13, 425-430.
- Hu, W. (2013). *Polymer Physics: A molecular approach*. London: Springer.
- Johnson, C. W. (2014, September 9). Gaussian Integrals. San Diego, California, USA.
- Karayiannis, C. N., Giannousaki, A. E., Mavrantzas, V. G., & Theodorou, D. N. (2002). Atomistic Monte Carlo Simulation of Strictly Monodisperse Long Polyethylene Melts through a Generalized Chain Bridging Algorithm. *The Journal of Chemical Physics*, 5465-5479.
- Kotelyanskii, M., & Theodorou, D. N. (2004). Background. In M. Kotelyanskii, & D. N. Theodorou, *Simulation methods for polymers* (pp. 1-88). New York: Marcel Dekker, Inc.
- Kroger, M. (2015). Simple, admissible and accurate approximants of the inverse Langevin and Brillouin functions, relevant for strong polymer deformations and flows. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 77-87.
- Kuhn, W., & Franz, G. (1946). Statistical behavior of the single chain molecule and its relation to the statistical behavior of assemblies consisting of many chain molecules. *Journal of Polymer Science*, 183-199.
- Kuhn, W., & Franz, G. (n.d.). Statistical behavior of the single chain molecule.
- Mark, E. J., & Erman, B. (2007). *Rubberlike Elasticity: A Molecular Primer*. UK: Cambridge University Press.
- Megariotis, Vogiatzis, Schneider, Muller, & Theodorou. (2016). Mesoscopic Simulations of Crosslinked Polymer Networks. *Journal of Physics*, 1-7.

- Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., & Teller, H. A. (1953). Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *The Journal of Chemical Physics*, 1087-1092.
- Morozinis, K. A., Tzoumanekas, C., Anogiannakis, D. S., & Theodorou, N. D. (2013). Atomistic Simulations of Cavitation in a Model Polyethylene Network. *Polymer Science*, 212-218.
- Nakajima, A., Hamada, F., & Hayashi, S. (1966). Unperturbed chain dimensions of polyethylene in theta solvents. *Journal of Polymer Science*, 285-294.
- Newman, M. E., & Barkema, G. T. (2001). *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. New York: Oxford University Press.
- Pathria, R. K., & Beale, P. D. (2011). *Statistical Mechanics*. USA: Elsevier.
- Rapaport, D. C. (2004). *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. New York: Cambridge University Press.
- Rubinstein, M., & Colby, R. H. (2011). *Polymer Physics*. United Kingdom: Oxford University Press.
- Sgouros, A. P., Megariotis, G., & Theodorou, D. N. (2017). Slip-spring model for the linear and nonlinear viscoelastic properties of molten polyethylene derived from atomistic simulations. *Macromolecules*, 4524-4541.
- Stein, R. S., & Powers, J. (2006). *Topics in Polymer Physics*. London: Imperial College Press.
- Strobl, G. (2007). *The Physics of Polymers*. Springer.
- Theodorou, D. N. (2010). *Connecting microscopic and macroscopic properties through simulation*. Athens: NTUA.
- Theodorou, D. N. (2010). Progress and Outlook in Monte Carlo simulations. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 3047-3058.
- Tzounis, P. N., Anogiannakis, S. D., & Theodorou, D. N. (2017). General Methodology for Estimating the Stiffness of Polymer Chains from their Chemical Constitution: A Single Unperturbed Monte Carlo Algorithm. *Macromolecules*, 4575-4587.
- Vogiatzis, G. G., Megariotis, G., & Theodorou, D. N. (2017). Equation of State Based Slip Spring Model for Entangled Polymer Dynamics. *Macromolecules*, 3004-3029.
- Yamakawa, H., & Yoshizaki, T. (2004). Contributions of short-range and excluded-volume interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 121, 3295-3298.

