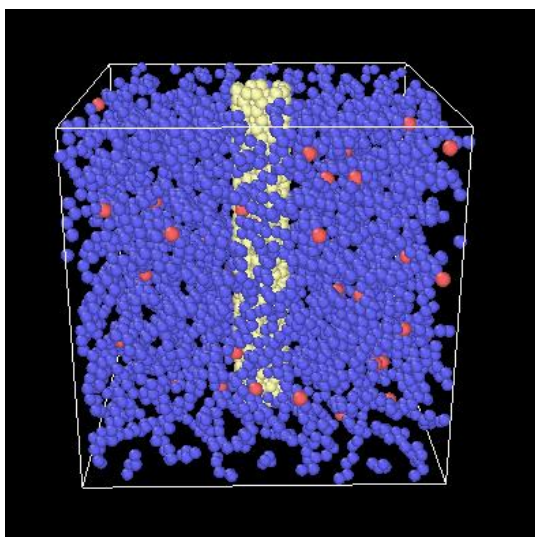




ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ, ΝΑΝΟΪΛΙΚΩΝ,  
ΝΑΝΟΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«Μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων νανοσύνθετων  
συστημάτων πολυμερούς-νανοσωλήνων άνθρακα με  
μοριακές προσομοιώσεις»**



**Δέδες Γρηγόριος**

Επιβλέπων:

Κωνσταντίνος Χαριτίδης  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

**ΑΘΗΝΑ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2018**

## **Ευχαριστίες**

Για την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κο Κωνσταντίνο Χαριτίδη, για την αποδοχή της επίβλεψης, αλλά και για τις εύστοχες υποδείξεις του σε κάθε στάδιο της έρευνας. Ακόμη, θα επιθυμούσα να ευχαριστήσω τον Δρ Αθανάσιο Μοροζίνη για την αποτελεσματική του καθοδήγηση, και γενικότερα για την άψογη συνεργασία μας, καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Ευχαριστίες οφείλω επίσης και στα άλλα δύο μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, τον κο Βουτσά και τον κο Κοκόση, Καθηγητές του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, για το χρόνο που διέθεσαν στη μελέτη της εργασίας μου και την αποδοχή του περιεχομένου της.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου, οι οποίοι φρόντισαν να δημιουργήσουν το κατάλληλο περιβάλλον για να εργαστώ απερίσπαστα και παρακίνησαν την αφοσίωσή μου στην εργασία αυτή.

## Περίληψη

Τα νανοϋλικά εδώ και αρκετά χρόνια βρίσκονται στο επίκεντρο της επιστήμης των υλικών και αποτελούν σημαντικό τομέα έρευνας σε παγκόσμιο επίπεδο λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους, οι οποίες τα καθιστούν κατάλληλα για πλήθος εφαρμογών. Την ίδια στιγμή, τα πολυμερή αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι της σύγχρονης ζωής, καθώς χρησιμοποιούνται σε ένα ευρύτατο φάσμα τεχνολογικών και καθημερινών εφαρμογών και υποστηρίζονται από τεράστια βιομηχανική παραγωγή. Με το συνδυασμό πολυμερών και νανοϋλικών δημιουργείται μία νέα κατηγορία υλικών που ονομάζονται νανοςύνθετα. Με βάση τα υλικά αυτά επιτυγχάνεται η διεύρυνση των εφαρμογών των πολυμερών, καθώς εξασφαλίζεται σημαντική βελτίωση των μηχανικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους, ενώ διατηρείται παράλληλα η χαμηλή τους πυκνότητα.

Στην εργασία αυτή μελετάται η ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων μιας πολυμερικής μήτρας πολυαιθυλενίου, όταν σε αυτή εισαχθούν νανοσωλήνες άνθρακα. Ελέγχεται, ακόμα, η επίδραση της διαμέτρου, του προσανατολισμού και του πλήθους των νανοσωλήνων στο τελικό μέτρο ελαστικότητας του συνθέτου υλικού, ενώ γίνεται και σύγκριση των μέτρων ελαστικότητας που προκύπτουν πειραματικά με αυτά που υπολογίζονται μέσω της θεωρητικής σχέσης του νόμου των μιγμάτων. Στο πλαίσιο της επιτέλεσης των βημάτων αυτών, υπολογίζονται ακόμη τα μέτρα ελαστικότητας νανοσωλήνων άνθρακα διαφόρων μεγεθών αλλά και το μέτρο ελαστικότητας δικτύου άμορφου γραμμικού πολυαιθυλενίου. Για τη μελέτη των συστημάτων χρησιμοποιούνται προσομοιώσεις σε υπολογιστή με βάση τη μέθοδο της Μοριακής Δυναμικής. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην κλασική μηχανική και έχει ως στόχο την ερμηνεία των μακροσκοπικών ιδιοτήτων ενός υλικού μέσω της παρατήρησης της συμπεριφοράς (κινήσεις, αλληλεπιδράσεις) των ατόμων του. Το υπολογιστικό εργαλείο που χρησιμοποιείται για τη διενέργεια των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής είναι ο ανοιχτός κώδικας LAMMPS.

## **Abstract**

Nanomaterials have been the centre of attention of material science for the past few years and constitute an important field of research worldwide due to their exceptional properties, which make them suitable for a high number of applications. At the same time, polymers are an integral part of modern life as they are used in a wide range of technological and everyday applications and are supported by huge industrial production. The combination of polymers and nanomaterials creates a new class of materials called nanocomposites. Through these materials promise the expansion of the applications of polymers is feasible, as they ensure significant improvement to the mechanical and electrical properties of the polymer, as well as maintenance of its low density.

This paper focuses on the study of the enhancement of the mechanical properties of a polyethylene matrix when carbon nanotubes are introduced into it. It is also concerned with the influence of diameter, orientation and number of nanotubes on the final modulus of elasticity of the composite material as well as with the comparison of the experimental modulus of elasticity with the theoretical modulus that is calculated by the law of mixtures. In the course of performing these steps, the modulus of elasticity of carbon nanotubes of various sizes is calculated, as well as that of amorphous linear polyethylene. For the purpose of the present study, computer simulations based on the Molecular Dynamics method are used. This method is based on classical engineering and aims to interpret the macroscopic properties of a material through observation of the behavior (movements, interactions) of its atoms. The computational tool that is used to perform the molecular dynamics simulations is the open-source Lammmps code.

## Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	
Περίληψη.....	
Abstract .....	
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	1
Κεφάλαιο 1: Νανοσωλήνες άνθρακα.....	1
1.1 Εισαγωγικά στοιχεία .....	1
1.2 Δομή νανοσωλήνων άνθρακα.....	2
1.3 Ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα .....	7
1.3.1 Ηλεκτρικές ιδιότητες .....	7
1.3.2 Μηχανικές Ιδιότητες .....	8
Κεφάλαιο 2: Πολυαιθυλένιο .....	10
2.1 Εισαγωγικά στοιχεία .....	10
2.2 Δομή-Είδη πολυαιθυλενίου .....	12
2.3 Μορφολογία.....	18
2.4 Μηχανικές ιδιότητες πολυαιθυλενίου.....	21
Κεφάλαιο 3: Νανοςύνθετο πολυαιθυλενίου-νανοσωλήνων άνθρακα .....	29
3.1 Εισαγωγικά στοιχεία - σύνθετα υλικά.....	29
3.2 Νανοςύνθετα πολυμερούς-νανοσωλήνων άνθρακα .....	30
3.3 Νανοςύνθετο υλικό πολυαιθυλενίου-νανοσωλήνων άνθρακα .....	32
Κεφάλαιο 4: Προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής (Molecular Dynamics Simulations -MD)	34
4.1 Σκοπός προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής.....	34
4.2 Αρχές μοριακής δυναμικής .....	35
4.3 Ιδέα-βήματα μοριακής δυναμικής.....	37
4.4 Ατομιστικό μοντέλο-Περιοδικές Οριακές συνθήκες.....	40
Κεφάλαιο 5: Λογισμικά-Κώδικες που χρησιμοποιούνται.....	43
5.1 VMD (Visual Molecular Dynamics) .....	43
5.2 LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) .....	43
5.3 OVITO (Open Visualization tool).....	44
Κεφάλαιο 6: Δυναμικά .....	44
6.1 Δυναμικό Lennard-Jones .....	44
6.2 Δυναμικό έκτασης δεσμού (Bond stretching).....	45

6.3 Δυναμικό κάμψης δεσμών (Bond bending) .....	46
6.4 Δυναμικό στρέψης δεσμών (Torsion) .....	47
6.5 Δυναμικό TraPPE-UA .....	48
6.6 Δυναμικό Rebo-Airebo .....	49
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	52
Κεφάλαιο 7: Μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων νανοσωλήνων άνθρακα .....	52
7.1 Κατασκευή νανοσωλήνων άνθρακα .....	52
7.2 Δημιουργία αρχείου τοπολογίας συμβατού με το Lammps.....	53
7.3 Παράμετροι και τιμές εκκίνησης.....	53
7.4 Εξισορρόπηση του συστήματος .....	54
7.5 Μονοαξονική παραμόρφωση του συστήματος .....	54
7.6 Αποτελέσματα .....	55
7.6.1 Αποτελέσματα προσομοίωσης npt .....	55
7.6.2 Αποτελέσματα δοκιμών παραμόρφωσης για όγκο $V_1$ .....	57
7.6.3 Αποτελέσματα δοκιμών παραμόρφωσης για όγκο $V_2$ .....	63
Κεφάλαιο 8: Μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων πολυαιθυλενίου .....	70
8.1 Κατασκευή πολυαιθυλενίου .....	70
8.2 Παράμετροι και τιμές εκκίνησης.....	70
8.3 Εξισορρόπηση συστήματος.....	72
8.4 Μονοαξονική παραμόρφωση του συστήματος .....	76
8.5 Αποτελέσματα .....	77
Κεφάλαιο 9: Μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων νανοσυνθέτου πολυαιθυλενίου-νανοσωλήνα..	79
9.1 Κατασκευή συστημάτων πολυαιθυλενίου-νανοσωλήνα.....	79
9.2 Παράμετροι και τιμές εκκίνησης.....	84
9.3 Εξισορρόπηση των συστημάτων .....	85
9.4. Μονοαξονική παραμόρφωση των συστημάτων.....	85
9.5 Αποτελέσματα .....	86
Κεφάλαιο 10: Μελέτη μεγαλύτερου συστήματος πολυαιθυλενίου-cnt .....	95
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	97
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ - ΔΙΚΤΥΟΓΡΑΦΙΑ .....	99
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	105
A. Κατάλογος εικόνων .....	105
B. Κατάλογος σχημάτων.....	107
Γ. Κατάλογος πινάκων .....	109



## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### Κεφάλαιο 1: Νανοςωλήνες άνθρακα

#### 1.1 Εισαγωγικά στοιχεία

Η τεχνολογία υλικών, σήμερα, έχει περάσει σε μια νέα εποχή, αυτήν της νανοτεχνολογίας. Η νανοτεχνολογία αφορά στην ανάπτυξη υλικών έως και σε ατομική κλίμακα, αναπροσδιορίζοντας, έτσι, μερικώς τον τρόπο με τον οποίο ζούμε, μαθαίνουμε και οργανώνουμε τη ζωή μας. Βάση της νανοτεχνολογίας είναι η νανοεπιστήμη, δηλαδή η μελέτη ατόμων, μορίων και δομών με μέγεθος από 1 έως 100 νανόμετρα και πρόκειται για μια νέα σχετικά επιστημονική περιοχή, που περιλαμβάνει τη συνέργεια πολλών επιστημών [1].

Τα υλικά τα οποία παράγονται μέσω της νανοτεχνολογίας ονομάζονται νανοϋλικά. Ως ευρύτερος ορισμός τους μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο εξής: νανοϋλικά ονομάζονται τα υλικά εκείνα που έχουν τουλάχιστον μία από τις διαστάσεις τους στη νανοκλίμακα (1-100 nm) [2]. Τα νανοϋλικά έχουν βρει πλήθος εφαρμογών λόγω της ιδιαιτερότητας αλλά και της σημαντικότητας των ιδιοτήτων τους (π.χ. εξαιρετικές μηχανικές αντοχές, υπεραγωγιμότητα-ημιαγωγιμότητα, βιοσυμβατότητα κ.ά.).

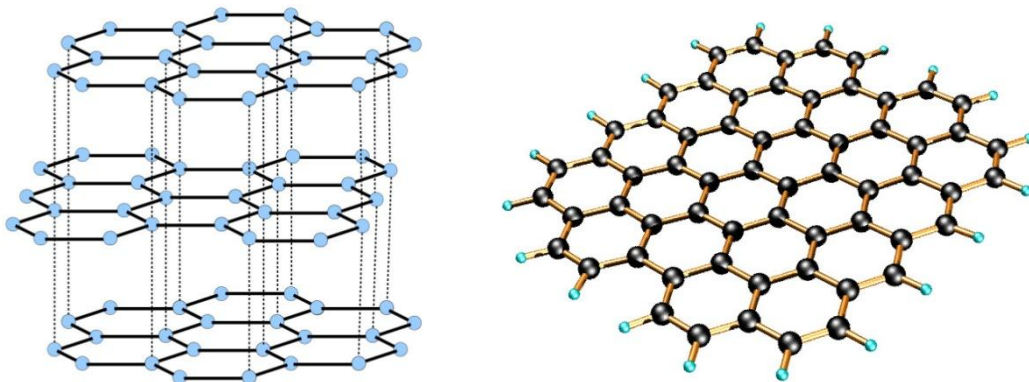
Πολύ μεγάλο ενδιαφέρον στον τομέα των νανοϋλικών παρουσιάζουν αυτά που έχουν ως βάση τον άνθρακα. Οι διάφορες υβριδικές καταστάσεις του άνθρακα (sp, sp<sup>2</sup> και sp<sup>3</sup>), μπορούν να οδηγήσουν σε διάφορες αλλοτροπικές μορφές, όπως το διαμάντι (sp<sup>3</sup>), ο γραφίτης (sp<sup>2</sup>), το φουλερένιο (sp<sup>2</sup>), ο νανοςωλήνας άνθρακα (sp<sup>2</sup>) και το γραφένιο (sp<sup>2</sup>). Οι εξαιρετικές ιδιότητες και πιθανές εφαρμογές των συνθετικών υλικών βασισμένων στον άνθρακα, κυρίως των νανοςωλήνων και του γραφενίου, αναδεικνύουν την τεράστια επιστημονική και τεχνολογική τους σημασία, η οποία επιβεβαιώνεται από την επένδυση υπέρογκων ποσών για ερευνητικά προγράμματα αλλά και ευρύτερες επιστημονικές συνεργασίες [3].

Οι νανοςωλήνες άνθρακα (cnpts) έχουν ίσως συγκεντρώσει τόση προσοχή, όσο καμία άλλη χημική δομή έπειτα από τη διπλή έλικα του DNA [4]. Ένας πρώτος λόγος που εξηγεί αυτή την ελκυστικότητα είναι η απλή τους ονομασία, η οποία τους κάνει προσιτούς και στο μη επιστημονικό κοινό (σχεδόν όλοι μπορούν να φανταστούν έναν μικροσκοπικό κύλινδρο) με αποτέλεσμα να αποτελούν μία από τις «σφραγίδες» της νανοτεχνολογίας στο δημοφιλή τύπο. Ένας δεύτερος λόγος είναι ότι συνδυάζουν την πολυπλοκότητα με την απλότητα. Η δομή τους είναι ένα απλό φύλλο από άτομα άνθρακα τυλιγμένο σε έναν κύλινδρο, και παρ' όλα αυτά η δομή αυτή τους δίνει ένα σύνολο από καινοτόμες ιδιότητες [4]. Οι νανοςωλήνες άνθρακα συντέθηκαν για πρώτη φορά από τον Morinobu Endo το 1976 [5], ωστόσο η ανακάλυψη και ο λεπτομερής χαρακτηρισμός της δομής τους αποδίδονται στον Sumio Iijima, ο οποίος εργαζόμενος στην εταιρεία NEC, παρήγαγε ίνες με εκκένωση τόξου τις οποίες περιέγραψε ως «χειλικούς μικροσωληνίσκους γραφίτικου άνθρακα» με εξωτερικές διαμέτρους από 4-30 nm και μήκη έως και 1 μm [4,5]. Σήμερα, ο αριθμός των παραγωγικών τεχνικών των νανοςωλήνων έχει αυξηθεί ενώ έχει ενισχυθεί και η ποιότητά τους, με αποτέλεσμα η δυνατότητα παραγωγής να αυξάνεται κάθε χρόνο σε εκθετικό βαθμό και η τιμή τους να μειώνεται σημαντικά [5].



## 1.2 Δομή νανοσωλήνων άνθρακα

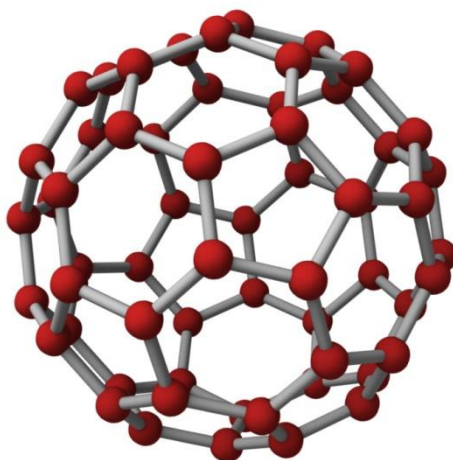
Όπως έχει ήδη αναφερθεί, μία αλλοτροπική μορφή του άνθρακα είναι ο γραφίτης. Ο γραφίτης αποτελείται από διαδοχικά στρώματα άνθρακα τα οποία σχηματίζουν εξαγωνικό πλέγμα (εικόνα 1.2.1) [6]. Το κάθε στρώμα ονομάζεται γραφένιο και τα άτομα άνθρακα σε αυτό σχηματίζουν δεσμούς με υβριδισμό  $sp^2$  (συνδυασμός των τροχιακών  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ), οι οποίοι προσδίδουν υψηλή σκληρότητα και ακαμψία. Έτσι, το κάθε άτομο στο στρώμα γραφενίου είναι ενωμένο ομοιοπολικά με άλλα 3 άτομα άνθρακα μέσω του σχηματισμού τεσσάρων δεσμών, τριών  $\sigma$  και ενός  $\pi$  ο οποίος προέρχεται από την υπερκάλυψη των  $p_z$  τροχιακών όπου βρίσκεται το τέταρτο ηλεκτρόνιο σθένους [7,8]. Η απόσταση μεταξύ των κέντρων των δεσμευμένων ατόμων (κοντινότερων γειτόνων) είναι  $1.42 \text{ \AA}$  [9] με αποτέλεσμα να έχουμε άτομα σε πολύ στενή στοίβαξη, γεγονός που μαζί με τους δεσμούς  $sp^2$  συμβάλλουν σε μεγάλο βαθμό στη σταθερότητα της δομής. Τα στρώματα γραφενίου συγκρατώνται μεταξύ τους με ασθενέστερους διαμοριακούς δεσμούς Van der Waals, οι οποίοι οδηγούν σε χαμηλή αντοχή σε διάτμηση [6], ενώ η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών στρωμάτων είναι  $3.4 \text{ \AA}$  [9].



Εικόνα 1.2.1. α) Δομή γραφίτη. Οι συνεχείς γραμμές σε κάθε στρώμα γραφενίου απεικονίζουν τους ομοιοπολικούς δεσμούς. Οι διακεκομμένες γραμμές κάθετα στα στρώματα απεικονίζουν τις δυνάμεις Van der Waals. β) Δομή γραφενίου.

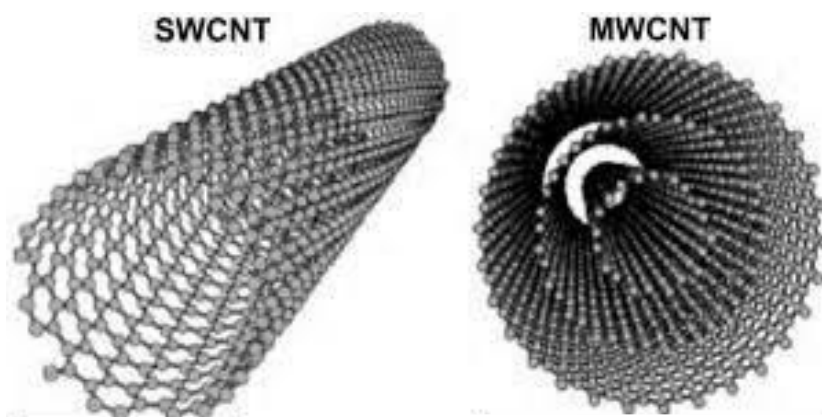
Μία ακόμα αλλοτροπική μορφή του άνθρακα που κρίνεται σκόπιμο να αναλυθεί όσον αφορά στη δομή του είναι το φουλερένιο. Το φουλερένιο παρασκευάστηκε για πρώτη φορά από τον H. W. Kroto (Νόμπελ Χημείας 1996) et al. Τα φουλερένια είναι μικροδομές, και πιο συγκεκριμένα μόρια με σύσταση  $C_{20+2m}$  και σχήμα κυρτού πολυέδρου που αποτελείται από 12 πεντάγωνα και  $m$  εξάγωνα. Ο γνωστότερος και μικρότερος ευσταθής συνδυασμός εξαγωνικών και πενταγωνικών δακτυλίων που έχει παρατηρηθεί αντιστοιχεί στο μόριο  $C_{60}$ , το οποίο παρουσιάζει την υψηλότερη μοριακή συμμετρία που είναι εφικτή στη φύση, την εικοσαεδρική. Το  $C_{60}$  αποτελείται από 12 πεντάγωνα και 20 εξάγωνα και μοιάζει με μπάλα ποδοσφαίρου ακτίνας  $\sim 3.5 \text{ \AA}$  (εικόνα 1.2.2) [1]. Η μέση απόσταση 2 ατόμων άνθρακα που είναι κοντινότεροι γείτονες στο  $C_{60}$  είναι  $1.44 \text{ \AA}$ , κοντά σε αυτή του γραφίτη ( $1.42 \text{ \AA}$ ) [10]. Η διευθέτηση των ατόμων άνθρακα στο μόριο είναι πυραμοειδής, υπάρχει δηλαδή ένας  $sp^3$  υβριδισμός στους  $sp^2$  άνθρακες του φουλερενίου, με τους

κοινούς δεσμούς μεταξύ των εξαγώνων να είναι διπλοί, ενώ μεταξύ εξαγώνων και πενταγώνων απλοί. Το μόριο  $C_{60}$  λόγω της υψηλής του συμμετρίας εμφανίζει μεγαλύτερη σκληρότητα από το διαμάντι [1].



Εικόνα 1.2.2. Δομή φουλερενίου  $C_{60}$ .

Ο νανοσωλήνας άνθρακας είναι ένα φύλλο γραφενίου τυλιγμένο σε έναν κύλινδρο με διάμετρο της τάξης νανομέτρου. Η δίπλωση αυτή οδηγεί σε μια νανοδομή όπου ο λόγος μήκους προς διάμετρο ξεπερνά το 10000. Τα άκρα των νανοσωλήνων μετά από την παραγωγή τους μπορεί να καλυμμένα με το μισό ενός μορίου φουλερενίου ή και όχι [97]. Οι νανοσωλήνες άνθρακες χωρίζονται σε 2 τύπους, α) τους μονοφλοϊκούς (Single Walled Carbon Nanotubes SWCNTs) και β) τους πολυφλοϊκούς (Multi Walled Carbon Nanotubes MWCNTs) (εικόνα 1.2.3).

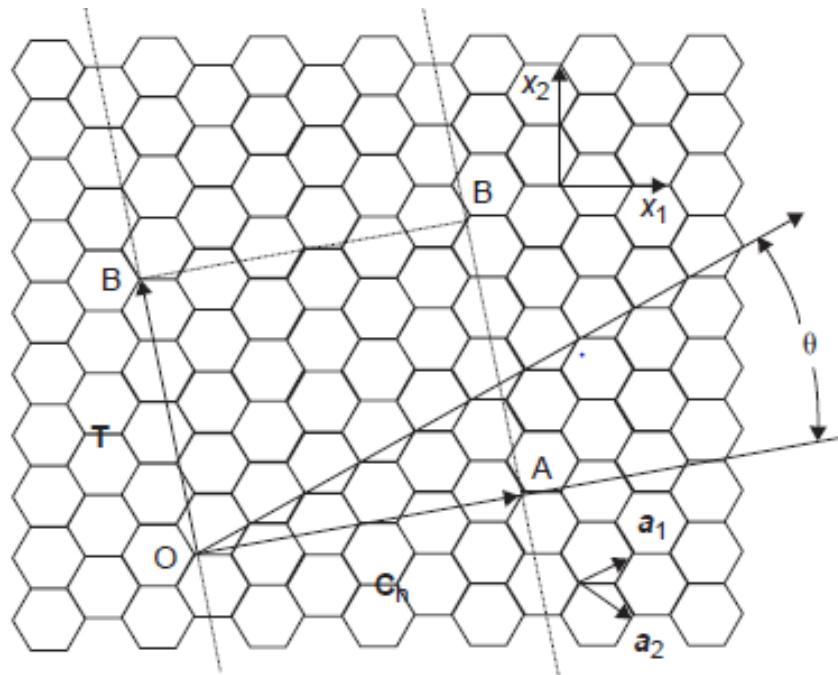


Εικόνα 1.2.3. α) Μονοφλοϊκός νανοσωλήνας β) Πολυφλοϊκός νανοσωλήνας.

α) Μονοφλοϊκοί νανοσωλήνες: Όταν μιλάμε για μονοφλοϊκούς νανοσωλήνες αναφερόμαστε στην ουσία σε ένα μονό νανοσωλήνα χωρίς επιπλέον στρώματα γραφίτη [1]. Οι περισσότεροι SWCNTs έχουν διάμετρο κοντά στο 1 νανόμετρο, με μήκος σωλήνα που μπορεί να είναι χιλιάδες φορές μεγαλύτερο. Έχουν παραχθεί SWCNTs με μήκος μέχρι της τάξης του cm [2].

β) Πολυφλοϊκοί νανοσωλήνες: Οι πολυφλοϊκοί νανοσωλήνες αποτελούνται από έναν κεντρικό σωλήνα που περιβάλλεται από ένα ή περισσότερα στρώματα γραφίτη [1]. Η απόσταση μεταξύ αυτών των στρωμάτων είναι κοντά σε αυτή των επιπέδων γραφενίου στο γραφίτη. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό όταν απαιτείται τροποποίηση, ώστε να προστεθούν νέες ιδιότητες στους νανοσωλήνες. Με την τροποποίηση σπάνε μερικοί διπλοί δεσμοί άνθρακα στους SWCNTs, οπότε μεταβάλλονται οι μηχανικές και ηλεκτρικές τους ιδιότητες [2]. Τα διάφορα τυλιγμένα επίπεδα γραφενίου συγκρατούνται μεταξύ τους με δεσμούς Van der Waals.

Ο Iijima ήταν ο πρώτος που αναγνώρισε ότι οι νανοσωλήνες ήταν ομόκεντρα διπλωμένα φύλλα γραφενίου με έναν πολύ μεγάλο αριθμό πιθανών τρόπων [2]. Για να συνδεθεί η μορφή του νανοσωλήνα με τον τρόπο τυλίγματος του γραφενίου αλλά και να καθοριστεί η διάμετρός του χρησιμοποιείται το χειρόμορφο διάνυσμα  $\vec{C}_h$  (εικόνα 1.2.4). Το χειρόμορφο διάνυσμα είναι ο γραμμικός συνδυασμός δύο διανυσμάτων με συγκεκριμένες διευθύνσεις  $\vec{a}_1$  και  $\vec{a}_2$  έτσι ώστε να ισχύει [4]:



Εικόνα 1.2.4. Διάγραμμα που απεικονίζει ένα εξαγωνικό πλέγμα γραφενίου πριν μετατραπεί σε νανοσωλήνα. Οι  $X_1$  και  $X_2$  άξονες είναι παράλληλοι στις επονομαζόμενες zig-zag και armchair διευθύνσεις του πλέγματος. Το O είναι η αρχή του χειρόμορφου διανύσματος, το A το τέλος και το T ένα κάθετο διάνυσμα στο  $C_h$  που ενώνει τα ισοδύναμα σημεία O και B. Η χειρόμορφη γωνία  $\theta$  είναι η γωνία ανάμεσα στο  $C_h$  και τη διεύθυνση του  $a_1$  [11].

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1.2.1)$$

όπου τα  $n, m$  είναι ακέραιοι αριθμοί που χαρακτηρίζουν το χειρόμορφο διάνυσμα και ονομάζονται χειρόμορφοι δείκτες.

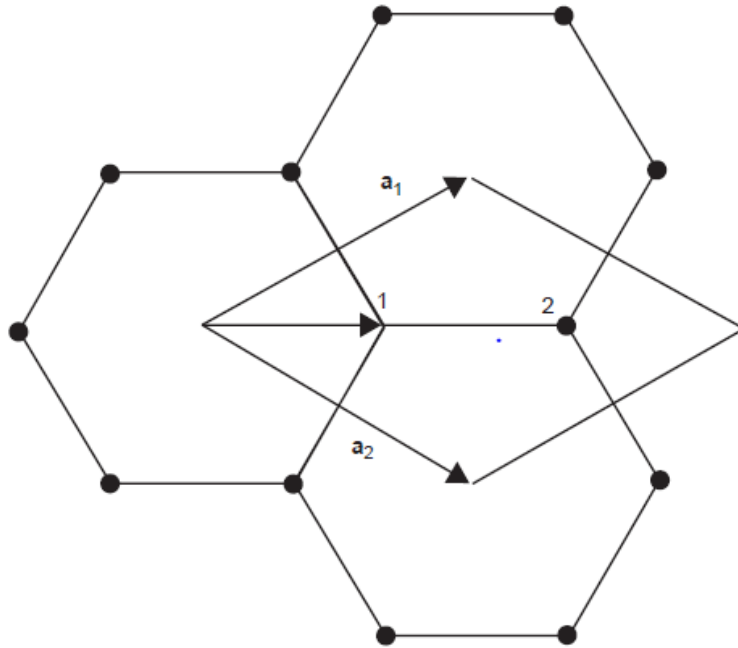
Σε καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων τα διανύσματα  $a_1$  και  $a_2$  δίνονται από τις σχέσεις:

$$a_1 = a \left( \frac{\sqrt{3}}{2} \hat{e}_1 + \frac{1}{2} \hat{e}_2 \right) \quad (1.2.2)$$

$$a_2 = a \left( \frac{\sqrt{3}}{2} \hat{e}_1 - \frac{1}{2} \hat{e}_2 \right) \quad (1.2.3)$$

όπου  $\hat{e}_1$  και  $\hat{e}_2$  τα μοναδιαία διανύσματα κατά τους άξονες  $X_1$  και  $X_2$  αντίστοιχα και  $a=2,46 \text{ \AA}$  η σταθερά πλέγματος του γραφίτη (εικόνα 1.2.5). Αυτή η σταθερά σχετίζεται με το μήκος του δεσμού άνθρακα-άνθρακα με βάση τη σχέση:

$$a = \sqrt{3} a_{c-c} \quad (1.2.4)$$



Εικόνα 1.2.5. Το πλέγμα γραφενίου με τη μοναδιαία κυψελίδα να απεικονίζεται σαν το ρόμβο του σχήματος, περιέχοντας 2 άτομα άνθρακα [11].

Με βάση τις σχέσεις (1.2.2), (1.2.3) η σχέση (1.2.1) παίρνει τη μορφή :

$$C_h = \frac{\sqrt{3}a}{2} (n + m) \hat{e}_1 + \frac{a}{2} (n - m) \hat{e}_2 \quad (1.2.5)$$

Από την (1.2.5) προκύπτει το μήκος του χειρόμορφου διανύσματος  $L$ :

$$L = C_h = a(n^2 + m^2 + nm)^{\frac{1}{2}} \quad (1.2.6)$$

Με το τύλιγμα του φύλλου γραφενίου ώστε το τέλος Α του χειρόμορφου διανύσματος  $C_h$  να συμπίσει με την αρχή του Ο προκύπτει η διαμόρφωση ενός  $(n,m)$  νανοσωλήνα του οποίου η περίμετρος είναι ίση με το μήκος του  $C_h$  και η διάμετρος ίση με :

$$d_t = \frac{L}{\pi} = \frac{\alpha(n^2+m^2+nm)^{\frac{1}{2}}}{\pi} \quad (1.2.7)$$

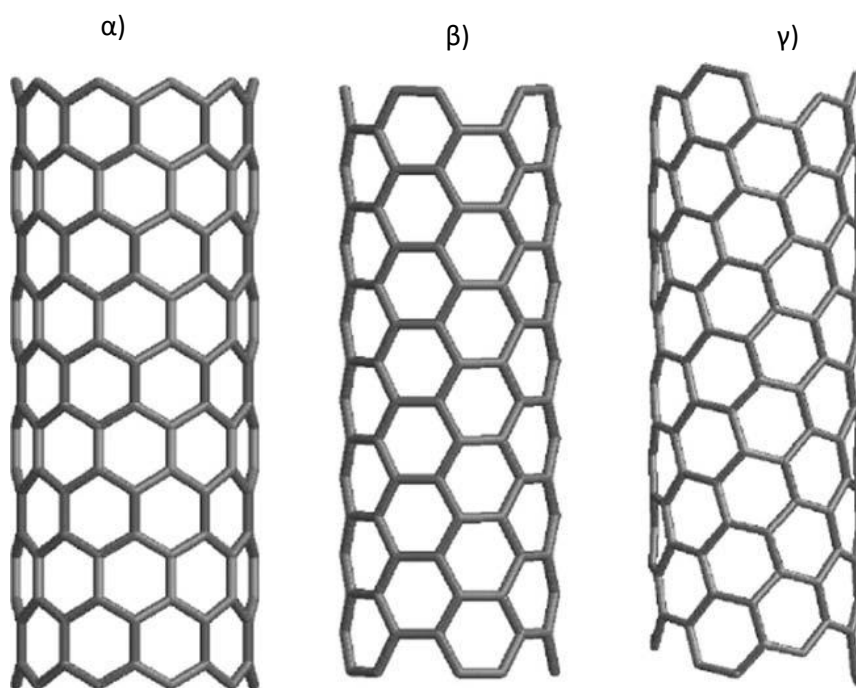
Η γωνία  $\theta$  της εικόνας (1.2.4) ονομάζεται χειρόμορφη γωνία  $\theta$  και δίνεται από τη σχέση:

$$\cos\theta = \frac{\alpha_1 C_h}{|\alpha_1||C_h|} \quad (1.2.8)$$

Συνδυάζοντας τις σχέσεις (1.2.2),(1.2.5) και (1.2.8) προκύπτει η επαπτομένη της χειρόμορφης γωνίας σαν συνάρτηση των χειρόμορφων δεικτών:

$$\tan\theta = \frac{\sqrt{3}m}{2n+m} \quad (1.2.9)$$

Η γωνία αυτή καθορίζει την τελική μορφή του νανοσωλήνα σε σχέση με το τύλιγμα του μητρικού γραφενίου. Η μορφή διακρίνεται σε τρεις τύπους (εικόνα 1.2.6)[11]:



Εικόνα 1.2.6. Οι 3 μορφές νανοσωλήνων βάσει τρόπου δίπλωσης: α) zig-zag , β) armchair, γ) χειρόμορφος [11].

- α) «zig-zag» νανοσωλήνας: Η γωνία  $\theta$  ισούται με  $\theta=0$ , δηλαδή έχουμε  $m=0$  και συνεπώς ένας «zig-zag» SWCNT είναι ένας  $(n,0)$  νανοσωλήνας.
- β) «armchair» νανοσωλήνας: Η γωνία  $\theta$  ισούται με  $\theta=\pi/6$ , δηλαδή από τη σχέση (1.2.9) θα ισχύει  $m=n$ . Συνεπώς, ένας «armchair» νανοσωλήνας είναι ένας  $(n,n)$  νανοσωλήνας.
- γ) χειρόμορφος νανοσωλήνας: Η γωνία  $\theta$  παίρνει οποιαδήποτε άλλη τιμή για  $0<\theta<\pi/6$ .

## 1.3 Ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα

### 1.3.1 Ηλεκτρικές ιδιότητες

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, κάθε άτομο άνθρακα του νανοσωλήνα συνδέεται με άλλα 3 άτομα άνθρακα μέσω υβριδισμένων τροχιακών  $sp^2$  και ενός δεσμού  $\pi$ , ο οποίος είναι απομακρυσμένος [7,8]. Οι  $\pi$ -δεσμοί υβριδοποιούνται μεταξύ τους σχηματίζοντας τις ζώνες  $\pi$  (ζώνη HOMO) και  $\pi^*$  (ζώνη LUMO), που χωρίζονται από το επίπεδο Fermi [4,7]. Οι ζώνες αυτές είναι υπεύθυνες για την μεταλλική/ημιμεταλλική συμπεριφορά των νανοσωλήνων άνθρακα [7], μέσω της μισογεμάτης ζώνης που επιτρέπει ελεύθερη κίνηση ηλεκτρονίων [8].

Σημαντικός παράγοντας που καθορίζει τις ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα είναι και η καμπυλότητα τους, και συγκεκριμένα το γεγονός ότι τα ηλεκτρόνια είναι χωρικά περιορισμένα. Αυτό σημαίνει ότι μπορούν να κινηθούν μόνο στο χώρο του γραφίτη και όχι κατά την κάθετη στον άξονα του διεύθυνση. Επίσης, επειδή ο λόγος μήκος/διάμετρος είναι πολύ μεγάλος οι επιτρεπόμενες ηλεκτρονικές καταστάσεις κατά την αξονική διεύθυνση είναι πολύ περισσότερες από αυτές κατά την περιφερειακή. Έτσι, μπορεί να θεωρηθεί ότι τα ηλεκτρόνια του νανοσωλήνα χαρακτηρίζονται από κυματανύσματα αξονικής διεύθυνσης.

Ρόλο στην ηλεκτρική συμπεριφορά των νανοσωλήνων παίζει και ο τρόπος δίπλωσης, δηλαδή οι χειρόμορφοι δείκτες, η σχέση των οποίων για νανοσωλήνες μικρής διαμέτρου αποτελεί δείκτη της ημιαγωγίμης ή μεταλλικής συμπεριφοράς του σωλήνα. Συγκεκριμένα, για έναν νανοσωλήνα  $(n,m)$  ισχύει:

- $n-m=3q \rightarrow$  μεταλλική συμπεριφορά
- $n-m \neq 3q \rightarrow$  ημιαγωγίμη συμπεριφορά

Με βάση τις παραπάνω σχέσεις, συμπεραίνουμε ότι όλοι οι armchair νανοσωλήνες είναι μέταλλα όπως και το 1/3 των zig-zag νανοσωλήνων. Σε έναν νανοσωλήνα ημιαγωγό το ενεργειακό χάσμα είναι αντιστρόφως ανάλογο της διαμέτρου του. Ακόμα, έχει δειχθεί ότι στους πολυφλοϊκούς νανοσωλήνες το ρεύμα άγεται από το εξωτερικό στρώμα και όχι από όλο τον όγκο του νανοσωλήνα.

Τέλος, είναι δυνατό το «ντοπάρισμα» του νανοσωλήνα, δηλαδή η εισαγωγή προσμίξεων που αντικαθιστούν άτομα άνθρακα προς δημιουργία ημιαγωγών τύπου p ή n. Παραδείγματα τέτοιων ατόμων αποτελούν το βόριο (τύπου p) και το άζωτο (τύπου n) [1].

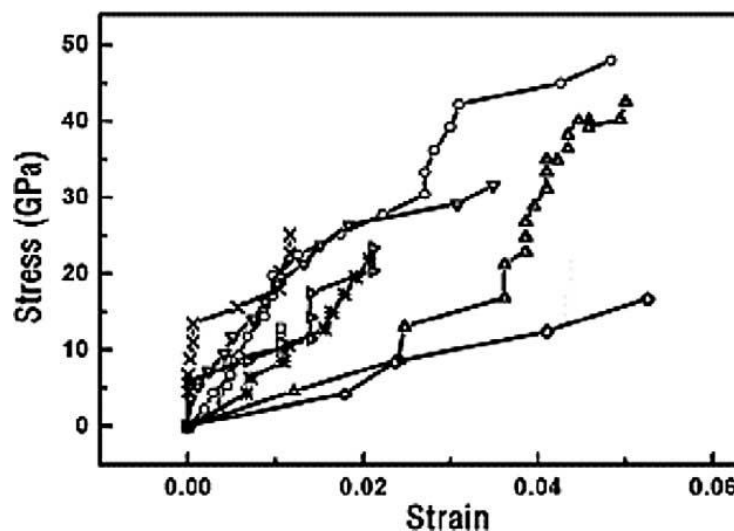
Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσωλήνων τους καθιστούν κατάλληλους για χρήση σαν νέους υπεραγωγούς, ενώ βρίσκουν εφαρμογή και στην μικροηλεκτρονική αφού επιστήμονες της IBM έχουν ήδη δημιουργήσει την πρώτη στον κόσμο διάταξη τρανζίστορς από νανοσωλήνες άνθρακα οι οποίοι ανταγωνίζονται σε επιδόσεις τα μικροτσίπς πυριτίου [1].

### 1.3.2 Μηχανικές Ιδιότητες

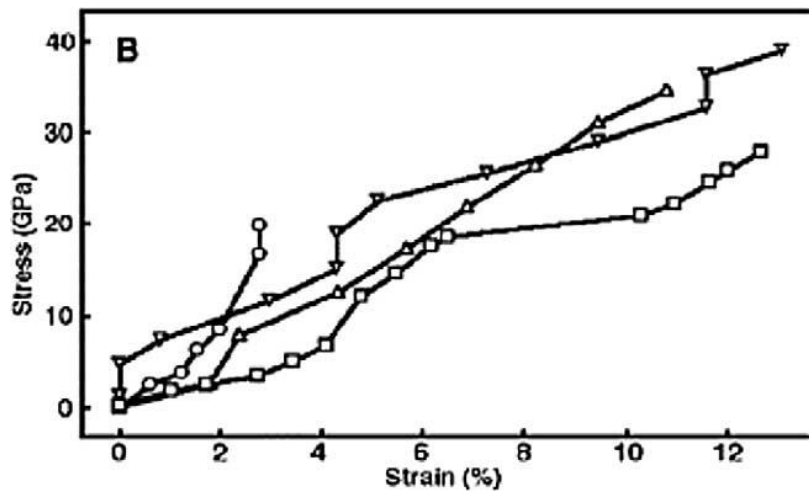
Σχετικά με τις μηχανικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα, που αποτελούν και ένα από τα βασικά αντικείμενα μελέτης της εργασίας, έχει ήδη αναφερθεί παραπάνω ότι η πυκνή στοίβαξη των ατόμων στους νανοσωλήνες (μήκος δεσμού=1.42 Å) σε συνδυασμό με τους πολύ ισχυρούς δεσμούς που προέρχονται από υβριδισμό  $sp^2$ , προσδίδουν μεγάλη σταθερότητα στη δομή. Το γεγονός αυτό καθιστά τους νανοσωλήνες άνθρακα εξαιρετικά ανθεκτικούς κατά μήκος του άξονά τους με αποτέλεσμα γενικά να θεωρείται ότι παρουσιάζουν διαμήκες (longitudinal) μέτρο ελαστικότητας άνω του 1 TPa, το οποίο μειώνεται καθώς η διάμετρος τους αυξάνει [1]. Το εγκάρσιο (transverse) μέτρο ελαστικότητας τους είναι πολύ μικρότερο.

Η μέτρηση του μέτρου ελαστικότητας των νανοσωλήνων άνθρακα έχει αποτελέσει αντικείμενο μελέτης για πλήθος επιστημόνων με προσεγγίσεις που προέρχονται τόσο από εργαστηριακές μελέτες όσο και από θεωρητικές (π.χ. με τη χρήση της μεθόδου της μοριακής δυναμικής).

Ενδεικτικά μερικά αποτελέσματα από εργαστηριακές μετρήσεις είναι τα εξής: Ένα μοντέλο δοκού στηριγμένης σε άρθρωση χρησιμοποιήθηκε το 1997 από τους Wong et al [12] σε ένα πείραμα, κατά το οποίο MWCNTs υποβλήθηκαν σε κάμψη χρησιμοποιώντας μία ακίδα μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων («Atomic Force Microscopy AFM»). Το μέτρο ελαστικότητας βρέθηκε  $1.28 \pm 0.59$  TPa. Το 1998 οι Lourie και Wagner [13] ανέφεραν μέτρο ελαστικότητας 2.80-3.60 TPa για SWCNT και 1.70-2.40 TPa για MWCNT, χρησιμοποιώντας μικροφασματοσκοπία Raman. Το 2000 οι Yu et al εφάρμοσαν άμεσες δοκιμές φόρτισης με AFM σε SWCNT [14] και MWCNT [15] και οδηγήθηκαν σε μέτρα ελαστικότητας εύρους 0.32-1.47 TPa (μέση τιμή 1.002 TPa) και 0.27-0.95 TPa αντίστοιχα (εικόνες 1.3.2.1 και 1.3.2.2).



Εικόνα 1.3.2.1. Οχτώ καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης από πειράματα εφελκυσμού σε δείγματα SWCNT από τους Yu et al [16].



Εικόνα 1.3.2.2. Πέντε καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης από πειράματα εφελκυσμού σε δείγματα MWCNT από τους Yu et al [16].

Σαν παραδείγματα χρήσης θεωρητικών μοντέλων για τον υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας αξίζει να αναφερθούν οι προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής που διενέργησαν ο Lu το 1997 [17] και οι Yao et al το 1998 [18]. Η έρευνα του Lu κατέληξε σε μέτρο ελαστικότητας περίπου 1 TPa, ένα μέτρο διάτμησης κοντά στα 0.5 TPa, ενώ οδήγησε και στο συμπέρασμα ότι η χειρομορφία, η ακτίνα και ο αριθμός των «τοιχωμάτων» (αριθμός νανοσωλήνων σε έναν MWCNT), έχουν μικρή επίδραση στην τιμή του μέτρου ελαστικότητας. Η έρευνα των Yao et al βασίστηκε σε διαφορετικό δυναμικό και κατέληξε σε μέτρο ελαστικότητας 1TPa [16].

Όσον αφορά στην αντοχή των νανοσωλήνων άνθρακα, από τη βιβλιογραφία προκύπτει ότι τάσεις μέχρι και 30 GPa δεν καταστρέφουν τη βασική δομή τους [1]. Με βάση τα πειράματα εφελκυστικής φόρτισης που διενέργησαν οι Yu et al [19] σε δείγματα SWCNT βρέθηκαν εφελκυστικές αντοχές με εύρος 13-52 GPa και μέγιστη εφελκυστική παραμόρφωση 5.3%. Από αυτά που έγιναν στους MWCNT [20] αναφέρθηκε θραύση μόνο του εξωτερικού στρώματος κατά τη διαδικασία εφελκυσμού. Η εφελκυστική αντοχή για αυτό το στρώμα νανοσωλήνα βρέθηκε 11-63 GPa. Με βάση τη χρήση προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής οι Yakobson et al [21,22,23,24] ανέφεραν εφελκυστική παραμόρφωση 30% και αντοχή 150 GPa. Οι Belytschko et al [25] με χρήση μοριακής δυναμικής βρήκαν αντοχή θραύσης με εύρος 93.5-112 GPa και παραμόρφωση θραύσης με εύρος 15.8%-18.7%, ενώ επίσης ανέφεραν μέτρια εξάρτηση της αντοχής εφελκυσμού από τη χειρομορφία [16].

Λόγω των εξαιρετικών μηχανικών τους ιδιοτήτων, οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν πολύ αποτελεσματικά σαν μέσα ενίσχυσης άλλων υλικών, και κυρίως πολυμερών πετυχαίνοντας έτσι έναν πολύ καλό συνδυασμό υψηλής αντοχής και μικρού βάρους. Σύνθετα υλικά τέτοιου τύπου βρίσκουν εφαρμογή σε αντιβαλλιστικά γιλέκα όπου χρησιμοποιείται σύνθετο υλικό νανοσωλήνων-kenlar [26], αλλά και στην αεροναυπηγική, σε οχήματα και σε ανεμοκινητήρες πτερυγίων, όπου χρησιμοποιούνται σύνθετα νανοσωλήνων- εποξειδικής ρητίνης [27].



## Κεφάλαιο 2: Πολυαιθυλένιο

### 2.1 Εισαγωγικά στοιχεία

Η πρώτη γνωστή σύνθεση πολυαιθυλενίου (PE) έγινε τυχαία το 1894 από τον Hans von Reckmann. Μια τυχαία αποσύνθεση διαζωμεθανίου οδήγησε στην παραγωγή μίας λευκής σκόνης, ανάλυση της οποίας έδειξε ότι αποτελείται από υδρογόνο και άτομα άνθρακα με μακρές αλληλουχίες μεθυλενίων,  $-CH_2-$ . Η ένωση ονομάστηκε πολυμεθυλένιο. Το 1933 δύο ερευνητές της βιομηχανίας Imperial Chemical Industries (ICI) στην Αγγλία, οι Eric Fawcett και Reginald Gibson μελετώντας μίγμα αιθυλενίου και βενζαλδεΐδης σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, διαπίστωσαν μια ξαφνική πτώση πίεσης στο δοχείο. Φοβούμενοι το ενδεχόμενο διαρροής, άνοιξαν τον αντιδραστήρα και βρήκαν ένα λευκό κέρινο στερεό και συνειδητοποίησαν ότι πρόκειται για πολυαιθυλένιο. Οι δύο ερευνητές δεν κατάφεραν να επαναλάβουν τη διαδικασία με ελεγχόμενο τρόπο, ωστόσο η εργασία στην ICI συνεχίστηκε και τελικά το 1935 ο Michael Perrin κατάφερε να παράγει μεγαλύτερες ποσότητες πολυαιθυλενίου. Ευρύτερη έρευνα πάνω στον πολυμερισμό υψηλών πιέσεων του αιθυλενίου οδήγησε στην πρώτη εμπορική παραγωγή LDPE (χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο) το 1939 από την ICI στην Αγγλία [28].

Το νέο παραγόμενο υλικό απέκτησε μεγάλο ενδιαφέρον σαν μονωτικό υλικό στις βιομηχανίες αμυντικού εξοπλισμού κατά τον Δεύτερο Παγκόσμιο Πόλεμο. Οι πρώτες του βιομηχανικές εφαρμογές εντοπίζονται στα υποβρύχια καλώδια σαν μονωτικό υλικό και στην ανάπτυξη αερομεταφερόμενων ραντάρ λόγω της σημαντικής μείωσης του βάρους του εξοπλισμού που προσέφερε το πολυαιθυλένιο χάρη στη χαμηλή του πυκνότητα [28]. Κατά τον τελευταίο χρόνο του πολέμου το πολυαιθυλένιο χρησιμοποιήθηκε και σαν μονωτής για καλώδια επικοινωνιών που ένωναν Αγγλία και Γαλλία. Τα πλεονεκτήματα του πολυαιθυλενίου σε σχέση με τους υπαρκτούς μονωτές της εποχής ήταν τόσο μεγάλα που οι Αμερικανικές εταιρείες Union Carbide και du Pont απέκτησαν άδειες από την ICI και ξεκίνησαν την παραγωγή πολυαιθυλενίου. Η εμπορική διάθεση του πολυαιθυλενίου στις ΗΠΑ ξεκίνησε το 1943 και σύντομα η παραγωγή ξεπέρασε αυτή του Ηνωμένου Βασιλείου, ενώ όπως και στη Βρετανία οι αρχικές εφαρμογές αφορούσαν κυρίως στις ανάγκες της πολεμικής βιομηχανίας [29].

Με το πέρας του Δευτέρου Παγκοσμίου Πολέμου η ζήτηση του πολυαιθυλενίου σαν πολεμικό προϊόν έπεσε ραγδαία και το ενδιαφέρον μετατοπίστηκε σε καθημερινές χρήσεις με τις ΗΠΑ να επικεντρώνονται στη βιομηχανία συσκευασιών και τη Βρετανία στα χυτευμένα αντικείμενα. Με την αλλαγή στον προσανατολισμό της αγοράς, οι ιδιότητες του πολυαιθυλενίου που απέκτησαν μεγάλη σημασία ήταν η αντοχή, η διαύγεια, το μικρό βάρος, η αισθητική του όψη και η μη τοξικότητα [29].

Για την κάλυψη συγκεκριμένων αναγκών και εφαρμογών οι εταιρείες Union Carbide και du Pont βελτίωσαν τις μεθόδους παραγωγής του πολυαιθυλενίου στα μεταπολεμικά χρόνια. Αυτό οδήγησε σε βελτιώσεις στην ποσότητα όσο και στην ποιότητα της παραγωγής αλλά και στον αποτελεσματικό έλεγχό της διαδικασίας πολυμερισμού για τη δημιουργία δομών πολυαιθυλενίου με συγκεκριμένες ιδιότητες. Μια σημαντική εικόνα για τη φύση του προϊόντος δόθηκε από τους Fox και Martin οι οποίοι μέσω φασματοσκοπίας υπέρυθρου διαπίστωσαν ότι το πολυαιθυλένιο κατασκευασμένο με τη διαδικασία υψηλής πίεσης ήταν

διακλαδωμένο σε μεγάλο βαθμό. Οι κλάδοι αποτελούνταν κυρίως από ομάδες αιθυλίου και βουτυλίου σε επίπεδο περίπου ενός κλάδου ανά 50 άτομα άνθρακα σκελετού. Αυτή η ιδέα οδήγησε σε έρευνα σχετικά με την επίδραση του περιεχομένου διακλαδώσεων στις μηχανικές ιδιότητες του πολυαιθυλενίου. Η διακλάδωση βρέθηκε να επηρεάζει σημαντικά τις φυσικές ιδιότητες του πολυαιθυλενίου (π.χ., όσο λιγότεροι είναι οι κλάδοι, τόσο μεγαλύτερη είναι η πυκνότητα και η ακαμψία), ενώ οι ρεολογικές ιδιότητες επηρεάστηκαν επίσης. Από εμπορική άποψη αυτό ήταν πολύ σημαντικό επειδή οδήγησε στον προβλέψιμο έλεγχο των μηχανικών ιδιοτήτων μέσω μετατροπών στις συνθήκες πολυμερισμού [29].

Στα πλαίσια αυτά, πολύ σημαντική ανακάλυψη ήταν αυτή του πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας (HDPE) από τον Karl Ziegler και την ομάδα του στη Δυτική Γερμανία το 1953, η οποία ήταν αρκετή για να του απονεμηθεί το βραβείο Νόμπελ το 1963. Ο Ziegler κατάφερε με την παρουσία κατάλληλων μεταλλικών καταλυτών να παράγει μία δομή πολυαιθυλενίου με πολύ μικρό ποσοστό διακλαδώσεων, κάτι που είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της πυκνότητας του και συνεπώς της ακαμψίας, της αντοχής του αλλά και της αυξημένης θερμοκρασίας μαλάκωσής του. Πολλές χημικές βιομηχανίες έδειξαν άμεσο ενδιαφέρον στο νέο πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας, εκτιμώντας αυτές τις εξελιγμένες μηχανικές ιδιότητες αλλά και το πλεονέκτημα της μεγαλύτερης ασφάλειας της διαδικασίας πολυμερισμού, καθώς αυτή γινόταν σε χαμηλότερες πιέσεις. Η εταιρεία Hoechst στη Δυτική Γερμανία έγινε ο πρώτος εμπορικός παραγωγός το 1955, ενώ η Hercules, η οποία μοιραζόταν την αδειοδότηση αλλά και τεχνικές πληροφορίες με την Hoechst, άνοιξε τις πρώτες εγκαταστάσεις της το 1957. Τα πρώτα κλάσματα πολυαιθυλενίου από καταλύτες του Ziegler είχαν πυκνότητα της τάξης  $0.94 \text{ g/cm}^3$ . Η εταιρεία Philips Petroleum ξεκίνησε την εμπορική παραγωγή πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας το 1956 πετυχαίνοντας πυκνότητα κοντά στα  $0.96 \text{ g/cm}^3$ , συνοδευόμενη από βελτίωση στην ακαμψία και στην αντοχή. Η Philips αδειοδότησε την καινοτομία της σε πολλές εταιρείες και έτσι από τα μέσα της δεκαετίας του 70 η διαδικασία που χρησιμοποιούσε είχε ήδη κυριαρχήσει στην παγκόσμια αγορά υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου [29].

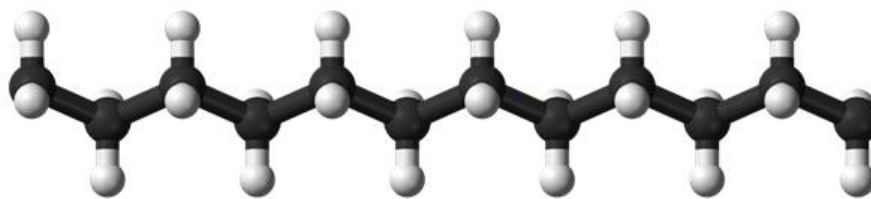
Αρχικά, οι ενισχυμένες ιδιότητες του πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας συνοδεύτηκαν από αυξημένες δυσκολίες επεξεργασίας. Η κατασκευή χρησιμοποιούμενων προϊόντων από πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας συνοδεύτηκε από πολλά προβλήματα καθώς οι μετατροπείς, συνηθισμένοι στην επεξεργασία χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου δεν ήταν εξοπλισμένοι να χειρίζονται τις νέες ρητίνες πολυαιθυλενίου. Ένα σημαντικό πρόβλημα ήταν η συρρίκνωση κατά τη χύτευση λόγω της αυξημένης κρυσταλλικότητας του HDPE που σε περίπτωση ανομοιόμορφης ψύξης οδηγούσε σε στρεβλωμένα αντικείμενα. Επιπλέον πρόβλημα ήταν η ευαισθησία του σε θραύση από περιβαλλοντικές τάσεις, λόγω των «παγωμένων» εσωτερικών τάσεων κατά τη γρήγορη κρυστάλλωση του. Για τους λόγους αυτούς το HDPE δεν βρήκε γρήγορη υποδοχή στις περισσότερες αγορές, ωστόσο ήταν δυνατή η βιωσιμότητά του λόγω της πολύ καλής απόδοσης τους στα «hula hoops», όπου η ζήτηση του ήταν αρκετά υψηλή. Λόγω του δεδομένου αυτού, δόθηκε η ευκαιρία στους ερευνητές να λύσουν μερικά προβλήματα του προϊόντος. Ένα παράδειγμα είναι η ανακάλυψη ότι ο συμπολυμερισμός του αιθυλενίου με μικρές ποσότητες δεύτερου μονομερούς μείωνε την πυκνότητα και διευκόλυνε την επεξεργασία του στη συνέχεια [29].

Έτσι, με τις συνδυασμένες ικανότητες της παραγωγής πολυαιθυλενίου με υψηλή και χαμηλή πίεση έγινε δυνατή η παραγωγή ρητινών πολυαιθυλενίου με πυκνότητες στην περιοχή των 0,91-0,96 g/cm<sup>3</sup>. Με αυτή την αύξηση του εύρους των προϊόντων μετά το 1955 επιτράπη στο πολυαιθυλένιο να διεισδύσει σε νέες αγορές και να αυξήσει τη χρήση του στις υπάρχουσες. Εκτός από την επιτυχία αυτού του εύρους πυκνοτήτων, μία ακόμα ανακάλυψη που οδήγησε στη διεύρυνση του πολυαιθυλενίου στις αγορές ήταν αυτή του διασταυρωμένου πολυαιθυλενίου. Το 1948 ο M.Dole επεξεργάστηκε LDPE με ακτινοβολία υψηλής ενέργειας και οδηγήθηκε σε ένα προϊόν με διαφορές στις θερμομηχανικές ιδιότητες όπως η αυξημένη ελαστικότητα και σταθερότητα στις διαστάσεις σε αυξημένες θερμοκρασίες. Οι ιδιότητες αυτές εξηγήθηκαν με βάση τη δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών άνθρακα-άνθρακα (διασταυρώσεις) μεταξύ των ραχοκοκκαλιών των αλυσίδων του πολυαιθυλενίου. Αργότερα, αναπτύχθηκαν και άλλες, εμπορικές μέθοδοι για την παραγωγή διασταυρωμένου πολυαιθυλενίου με την πιο πρόσφατη να αναπτύσσεται στα τέλη της δεκαετίας του 60 και να βασίζεται στο σχηματισμό αλκοξυσιλυλικών γεφυρών μεταξύ γειτονικών αλυσίδων. Μια σημαντική εφαρμογή του διασταυρωμένου πολυαιθυλενίου είναι στα ηλεκτρικά καλώδια υψηλής τάσης, όπου είναι δυνατή η ανάπτυξη ικανής θερμότητας ώστε να λιώσει συμβατικά καλώδια πολυαιθυλενίου. Το διασταυρωμένο πολυαιθυλένιο αποτρέπει αυτή την πιθανότητα, καθώς δεν ρέει πάνω από τη θερμοκρασία τήξης των κρυσταλλιτών, λόγω των διασταυρώσεων, οι οποίες δεν καταστρέφονται και διατηρούν τις αλυσίδες στις σχετικές τους θέσεις [29].

Σήμερα, το πολυαιθυλένιο είναι το πολυμερές με την μεγαλύτερη παραγωγή με συνολικά πάνω από 90 εκατομμύρια τόνους το χρόνο και αποτελεί πολύ σημαντικό υλικό στη σύγχρονη ζωή. Η ενισχυμένη του απόδοση βασιζόμενη σε νέες καταλυτικές τεχνολογίες έχει οδηγήσει σε μεγάλη ποικιλότητα ως προς το πλήθος των εφαρμογών στις οποίες χρησιμοποιείται. Παραδείγματα αποτελούν η μετάδοση ισχύος, η συσκευασία τροφίμων, τα καταναλωτικά αγαθά, τα ηλεκτρονικά είδη, τα οικιακά είδη, η βιομηχανική αποθήκευση, οι μεταφορές κ.ά. Καινοτομίες στην τεχνολογία συνεχίζουν να βελτιώνουν τη λειτουργικότητα του πολυαιθυλενίου, καθιστώντας την παραγωγή του την πιο αποτελεσματική χρήση του πετρελαίου και του φυσικού αερίου [28].

## 2.2 Δομή-Είδη πολυαιθυλενίου

Το πολυαιθυλένιο ( $[-CH_2-CH_2-]_n$ ) είναι ένωση που ανήκει στην κατηγορία των πολυμερών, δηλαδή ουσιών που δομούνται από μόρια τα οποία σχηματίζονται με πολλαπλή επανάληψη στοιχειωδών μονάδων και είναι τόσα μεγάλα, ώστε οι ιδιότητες τους να μην επηρεάζονται από την προσθήκη ή αφαίρεση λίγων στοιχειωδών μονάδων [30]. Το πολυαιθυλένιο προκύπτει από τον αλυσωτό πολυμερισμό του αιθυλενίου ( $CH_2=CH_2$ ). Ο πολυμερισμός αυτός συνίσταται στη μετατροπή του δραστικού διπλού δεσμού του αιθυλενίου σε απλό και στη διαδοχική προσθήκη ενός μορίου μονομερούς-δομικής μονάδας κάθε φορά. Έτσι, μία αλυσίδα πολυαιθυλενίου αποτελείται από την επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα  $CH_2-CH_2$  με τους άνθρακες να ενώνονται μεταξύ τους με απλούς ομοιοπολικούς δεσμούς μήκους 1.54 Armstrong (εικόνα 2.2.1). Τα άκρα της κάθε αλυσίδας «κλείνουν» με μεθυλικές ομάδες  $CH_3$ .



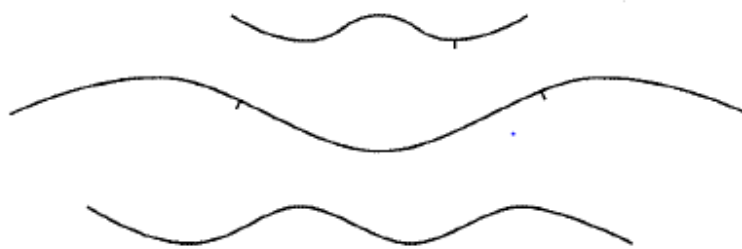
**Εικόνα 2.2.1. Δομή μίας απλής γραμμικής αλυσίδας πολυαιθυλενίου σε trans διαμόρφωση. Με το μαύρο χρώμα παριστάνονται τα άτομα άνθρακα και με άσπρο τα άτομα υδρογόνου.**

Οι χημικά καθαρές ρητίνες πολυαιθυλενίου αποτελούνται από αλυσίδες-μακρομόρια με χημικό τύπο  $C_{2n}H_{4n+2}$  [29], όπου  $n$  είναι ο βαθμός πολυμερισμού ο οποίος δίνεται από τη σχέση  $n=M/M_0$ , όπου  $M$  το μοριακό βάρος του μακρομορίου και  $M_0$  το μοριακό βάρος του μονομερούς [31]. Φυσικά, οι ρητίνες πολυαιθυλενίου γενικά αποτελούνται από μακρομόρια με ένα εύρος μοριακών βαρών και συνεπώς μηκών (πολυδιασπαρμένο πολυαιθυλένιο-polydisperse PE). Τυπικά, ο βαθμός πολυμερισμού για το πολυαιθυλένιο ξεπερνά κατά πολύ το 100 και μπορεί φτάσει έως το 250,000 ή και παραπάνω, οδηγώντας σε μοριακά βάρη από 1400 μέχρι πάνω από 3,500,000. Τα μόρια πολυαιθυλενίου μπορεί να είναι διακλαδωμένα σε διάφορους βαθμούς και να παρουσιάζουν μικρές ποσότητες ακορεστότητας [29].

Υπάρχουν πολλοί τύποι πολυαιθυλενίου, με όλους να έχουν την ίδια ραχοκοκκαλιά από ομοιοπολικά δεσμευμένα άτομα άνθρακα. Οι διαφοροποιήσεις προκύπτουν από τις διακλαδώσεις που αλλάζουν τη φύση του υλικού και μπορεί να είναι πολλών τύπων (αλκυλικές, εστερικές, όξινες ομάδες). Σε μικρότερο βαθμό, διαφοροποιήσεις προκύπτουν και από ελαττώματα/ατέλειες στη «ραχοκοκκαλιά» του πολυμερούς που αποτελούνται από βινυλικές ομάδες. Στη στερεά φάση οι διακλαδώσεις και άλλα ελαττώματα στην κανονική δομή των αλυσίδων περιορίζουν την κρυσταλλικότητα του πολυμερούς. Επειδή οι κρυσταλλικές περιοχές «πακετάρονται» καλύτερα απ' ό,τι οι άμορφες η πυκνότητα του πολυαιθυλενίου αυξάνεται με την αύξηση της κρυσταλλικότητας. Αυτό σημαίνει ότι ο αριθμός των διακλαδώσεων επηρεάζει και την πυκνότητα του πολυαιθυλενίου, μειώνοντάς την όσο αυτός αυξάνεται. Με βάση, λοιπόν, τη συγκέντρωση των διακλαδώσεων και την πυκνότητα που προκύπτει το πολυαιθυλένιο κατηγοριοποιείται σε διάφορους τύπους [29]:

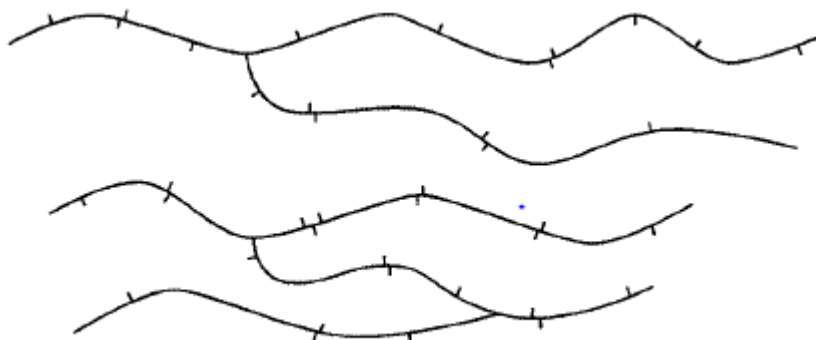
α) Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας: Το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (High Density Polyethylene-HDPE) είναι χημικά η κοντινότερη δομή στο καθαρό πολυαιθυλένιο. Αποτελείται κυρίως από μη διακλαδισμένα μόρια με πολύ λίγα ελαττώματα για να μειώσουν τη γραμμικότητά τους (εικόνα 2.2.2). Με εξαιρετικά χαμηλό επίπεδο των ελαττωμάτων που εμποδίζουν την οργάνωση, μπορεί να επιτευχθεί ένας υψηλός βαθμός κρυσταλλικότητας, με αποτέλεσμα ρητίνες που έχουν υψηλή πυκνότητα (σε σχέση με άλλους τύπους πολυαιθυλενίου). Ορισμένες ρητίνες αυτού του τύπου συμπολυμερίζονται με πολύ μικρή συγκέντρωση 1-αλκενίων προκειμένου να μειωθεί ελαφρά το επίπεδο κρυσταλλικότητας. Οι ρητίνες πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας τυπικά έχουν πυκνότητες που κυμαίνονται περίπου στο εύρος 0.94-0.97 g/cm<sup>3</sup>. Λόγω του πολύ χαμηλού

βαθμού διακλάδωσης, το υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο αναφέρεται αρκετές φορές ως γραμμικό πολυαιθυλένιο (Linear Polyethylene-LPE).



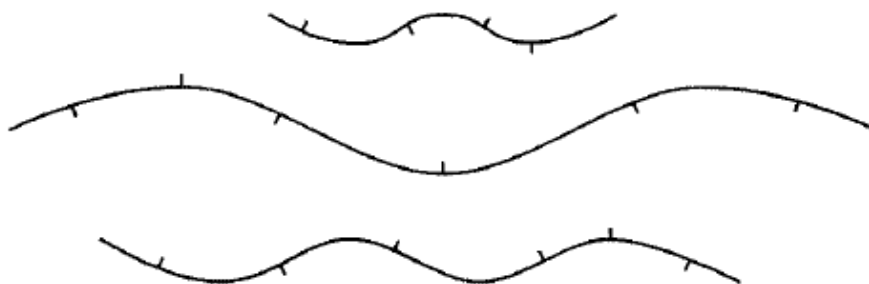
**Εικόνα 2.2.2. Αναπαράσταση πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας (HDPE). Όπως φαίνεται ο αριθμός των διακλαδώσεων είναι πολύ μικρός με αποτέλεσμα να προσεγγίζεται η τέλεια δομή γραμμικού πολυαιθυλενίου (LPE) [29].**

β) Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας: Το πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (Low Density Polyethylene-LDPE) (εικόνα 2.2.3) ονομάζεται έτσι δεδομένου ότι τέτοια πολυμερή περιέχουν σημαντικές συγκεντρώσεις διακλαδώσεων που εμποδίζουν τη διαδικασία κρυστάλλωσης, με αποτέλεσμα σχετικά χαμηλές πυκνότητες. Οι διακλαδώσεις αποτελούνται κυρίως από ομάδες αιθυλίου και βουτυλίου μαζί με κάποιες διακλαδώσεις μακριών αλυσίδων. Λόγω της φύσης του πολυμερισμού υπό υψηλή πίεση, διαδικασία με την οποία παράγεται το χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο, οι διακλαδώσεις βουτυλίου και αιθυλίου είναι συχνά συγκεντρωμένες μεταξύ τους, χωριζόμενες από μεγάλες διαδρομές μη διακλαδωμένης «ραχοκοκκαλιάς». Μακριές διακλαδώσεις εμφανίζονται σε τυχαία διαστήματα κατά μήκος της κύριας αλυσίδας. Οι μακριές διακλαδώσεις μπορούν με τη σειρά τους να είναι διακλαδωμένες. Οι πολυάριθμες διακλαδώσεις που χαρακτηρίζουν τα μόρια πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας αναστέλλουν την ικανότητά τους να κρυσταλλώνονται, μειώνοντας την πυκνότητα της ρητίνης σε σχέση με πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας. Οι ρητίνες πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας τυπικά έχουν πυκνότητες που κυμαίνονται μεταξύ 0.90-0.94 g/cm<sup>3</sup>.



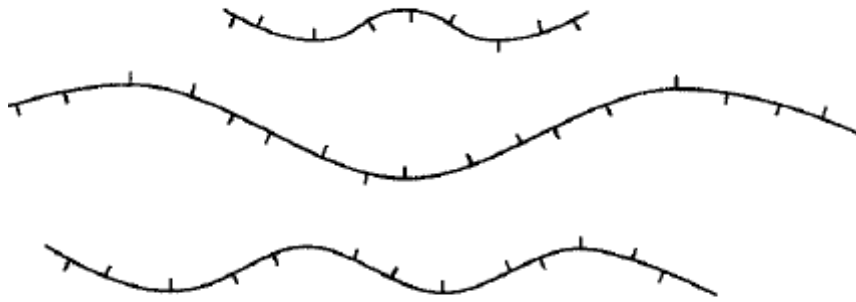
**Εικόνα 2.2.3. Αναπαράσταση πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LDPE). Όπως φαίνεται το ποσοστό των διακλαδώσεων είναι σημαντικό με αποτέλεσμα να μειώνονται η κρυσταλλικότητα και η πυκνότητα [29].**

γ) Γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας: Το γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (Linear Low Density Polyethylene-LLDPE) αποτελείται από μόρια με γραμμικούς σκελετούς πολυαιθυλενίου τα οποία συνδέονται με βραχείες ομάδες αλκυλίου σε τυχαία διαστήματα (εικόνα 2.2.4). Αυτά τα υλικά παράγονται από τον συμπολυμερισμό αιθυλενίου με 1-αλκένια. Οι διακλαδώσεις που απαντώνται συχνότερα είναι ομάδες αιθυλίου, βουτυλίου ή εξυλίου αλλά μπορεί να είναι και μια ποικιλία άλλων αλκυλομάδων, τόσο γραμμικών όσο και διακλαδισμένων. Ένας τυπικός μέσος διαχωρισμός των διακλαδώσεων κατά μήκος της κύριας αλυσίδας είναι 25-100 άτομα άνθρακα. Οι γραμμικές ρητίνες πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας μπορούν επίσης να περιέχουν μικρά επίπεδα μακρών διακλαδώσεων, αλλά όχι με την ίδια πολυπλοκότητα αυτών που βρίσκονται σε πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας. Χημικά, αυτές οι ρητίνες μπορούν να θεωρηθούν ως ένας συμβιβασμός μεταξύ γραμμικού πολυαιθυλενίου και πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας. Οι διακλαδώσεις εμποδίζουν την κρυστάλλωση σε κάποιο βαθμό, μειώνοντας την πυκνότητα σε σχέση με το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας. Το αποτέλεσμα είναι εύρος πυκνότητας περίπου 0.90-0.94 g/cm<sup>3</sup>.



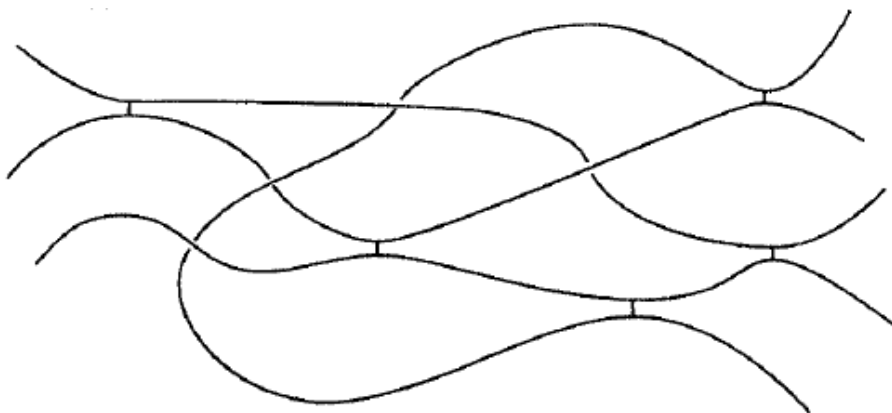
**Εικόνα 2.2.4. Αναπαράσταση γραμμικού πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LLDPE). Όπως φαίνεται υπάρχει σημαντικό ποσοστό διακλαδώσεων μικρού μήκους με αποτέλεσμα να μειώνονται η κρυσταλλικότητα και η πυκνότητα [29].**

δ) Πολυαιθυλένιο πολύ χαμηλής πυκνότητας: Πολυαιθυλένιο πολύ χαμηλής πυκνότητας (Very Low Density Polyethylene-VLDPE) - επίσης γνωστό ως πολυαιθυλένιο υπερχαμηλής πυκνότητας (Ultra Low Density Polyethylene-ULDPE) – είναι μία εξειδικευμένη μορφή γραμμικού πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας που έχει πολύ υψηλότερη συγκέντρωση μικρών διακλαδώσεων (εικόνα 2.2.5). Ένας τυπικός διαχωρισμός των κλάδων συμβαίνει ανά 7-25 άτομα άνθρακα στη ραχοκοκαλιά. Το υψηλό επίπεδο διακλάδωσης εμποδίζει την αποτελεσματική κρυστάλλωση, οδηγώντας σε ένα υλικό που είναι κατά κύριο λόγο μη κρυσταλλικό. Τα υψηλά επίπεδα διαταραχής της γραμμικότητας αντανακλώνται στην πολύ χαμηλή πυκνότητα, η οποία κυμαίνεται στο εύρος 0.86-0.90 g/cm<sup>3</sup>.



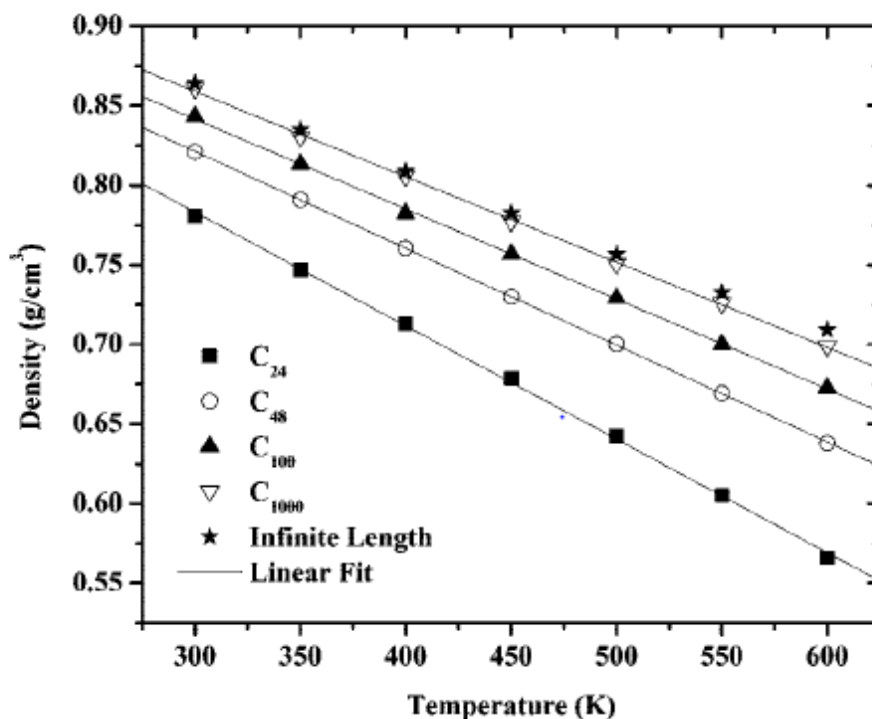
**Εικόνα 2.2.5.** Αναπαράσταση πολυαιθυλενίου πολύ χαμηλής πυκνότητας (VLDPE). Όπως φαίνεται υπάρχει πολύ υψηλό ποσοστό διακλαδώσεων μικρού μήκους με αποτέλεσμα να μειώνονται σε σημαντικό βαθμό η κρυσταλλικότητα και η πυκνότητα [29].

ε) Διασταυρωμένο πολυαιθυλένιο: Το διασταυρωμένο πολυαιθυλένιο (Crosslinked Polyethylene-XLPE) είναι πολυαιθυλένιο που έχει τροποποιηθεί χημικώς ώστε να συνδέει ομοιοπολικά παρακείμενες αλυσίδες (εικόνα 2.2.6). Οι διασταυρώσεις μπορεί να περιλαμβάνουν είτε άμεσους δεσμούς άνθρακα-άνθρακα είτε γεφυρωτικά είδη όπως τα σιλοξάνια. Οι διασταυρώσεις συμβαίνουν σε τυχαία διαστήματα κατά μήκος των αλυσίδων ενώ η συγκέντρωσή τους μπορεί να ποικίλλει ευρέως, από έναν μέσο όρο μίας ανά πολλές χιλιάδες άτομα άνθρακα σε μία ανά μερικές δεκάδες άτομα άνθρακα. Το αποτέλεσμα των διασταυρώσεων είναι η δημιουργία ενός δικτύου διασυνδεδεμένων αλυσίδων σε μορφή γέλης. Το δίκτυο είναι ουσιαστικά αδιάλυτο, αν και μπορεί να διογκωθεί με διάφορους οργανικούς διαλύτες. Αυτό βρίσκεται σε άμεση αντίθεση με τις μη διασυνδεδεμένες ποικιλίες πολυαιθυλενίου που είναι διαλυτές σε κατάλληλους διαλύτες σε υψηλή θερμοκρασία. Οι σταυροειδείς δεσμοί προσδίδουν μεγάλη ελαστικότητα στο σύστημα και εμποδίζουν σε μεγάλο βαθμό την κρυστάλλωση, περιορίζοντας την ελεύθερη κυκλοφορία των αλυσίδων που απαιτείται για να οργανωθούν κρυσταλλίτες. Έτσι, η πυκνότητα ενός διασταυρωμένου πολυαιθυλενίου είναι μικρότερη από αυτή της ρητίνης πολυαιθυλενίου στην οποία βασίζεται.



**Εικόνα 2.2.6.** Αναπαράσταση διασταυρωμένου πολυαιθυλενίου (XLPE). Λόγω των διασταυρώσεων μειώνονται η κρυσταλλικότητα και η πυκνότητα [29].

Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι η πυκνότητα του πολυαιθυλενίου, εκτός από το βαθμό των διακλαδώσεων επηρεάζεται και από το μήκος των αλυσίδων του πολυαιθυλενίου. Οι Foteinouroulou et al [32] μελέτησαν μέσω προσομοιώσεων Monte Carlo (MC simulations) την επίδραση του μήκους των αλυσίδων και της θερμοκρασίας σε δείγματα γραμμικού άμορφου τηγμένου πολυδιεσπαρμένου πολυαιθυλενίου και κατέληξαν στο ακόλουθα αποτελέσματα (εικόνα 2.2.7):



Εικόνα 2.2.7. Εξάρτηση της πυκνότητας του πολυαιθυλενίου από τη θερμοκρασία και το μήκος των αλυσίδων με βάση προσομοιώσεις MC σε δείγματα γραμμικού άμορφου, τηγμένου και πολυδιεσπαρμένου πολυαιθυλενίου [32].

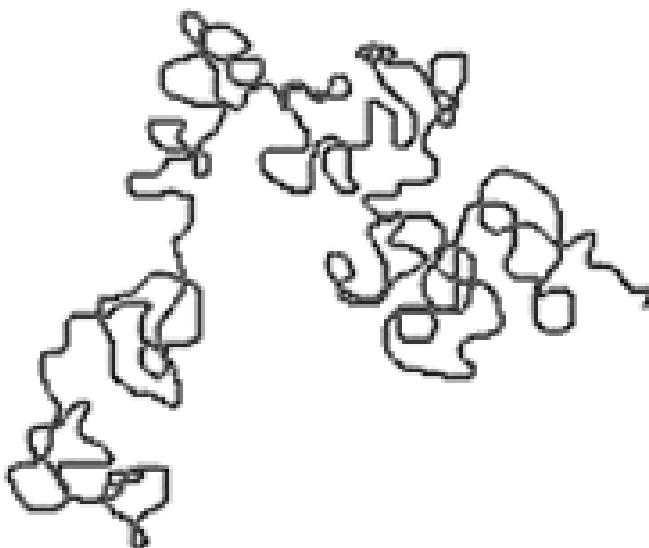
Παρατηρείται ότι με μείωση του μήκους των αλυσίδων έχουμε και πτώση της πυκνότητας, κάτι που δικαιολογείται από την μεγαλύτερη πυκνότητα των ελευθέρων άκρων, η οποία περιορίζει σε ένα βαθμό το «πλησίασμα» μεταξύ των αλυσίδων. Επίσης, παρατηρείται ότι η πυκνότητα για τις μεγάλες αλυσίδες (που προσεγγίζουν σε ένα βαθμό τα μήκη πραγματικών αλυσίδων πολυαιθυλενίου) είναι μικρότερες από αυτές που προκύπτουν πειραματικά για το γραμμικό πολυαιθυλένιο (0.94-0.97 g/cm<sup>3</sup>), κάτι που πιθανώς να εξηγείται από την έλλειψη κρυσταλλικότητας στα παραπάνω δείγματα.



### 2.3 Μορφολογία

Η ανάλυση της μορφολογίας του πολυαιθυλενίου σε διάφορες θερμοκρασίες και καταστάσεις είναι πολύ σημαντική για την παρούσα μελέτη, καθώς αποτελεί παράγοντα που επιδρά σημαντικά στις μηχανικές του ιδιότητες.

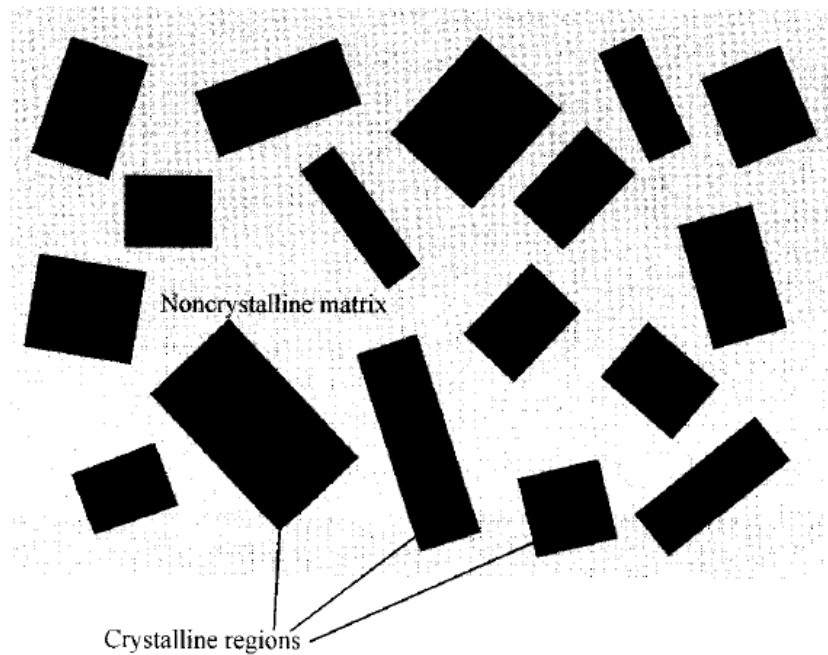
Όταν μια ελεύθερα συνδεδεμένη μοριακή αλυσίδα αφήνεται να εξισορροπήσει χωρίς εξωτερικές δυνάμεις να ενεργούν επί αυτής, θα υιοθετήσει ένα σχήμα γνωστό ως «τυχαίος περίπατος» (random coil) (εικόνα 2.3.1). Σε αυτή την κατάσταση το μόριο έχει μέγιστη εντροπία. Ο πολυμερικός «τυχαίος περίπατος» μπορεί να προβλεφθεί από τη δημιουργία μίας μοριακής αλυσίδας με προσθήκη ενός μονομερούς κάθε φορά με τη γωνία μεταξύ διαδοχικών μονομερών να επιλέγεται αυθαίρετα. Έτσι, η ραχοκοκαλιά περιγράφεται σαν μια τυχαία τροχιά σε τρεις διαστάσεις. Στην πράξη, η στερεοχημική παρεμπόδιση και η απαίτηση δύο αλυσίδες να μην καταλαμβάνουν το ίδιο όριο χώρου μειώνουν τις διαθέσιμες διαμορφώσεις.



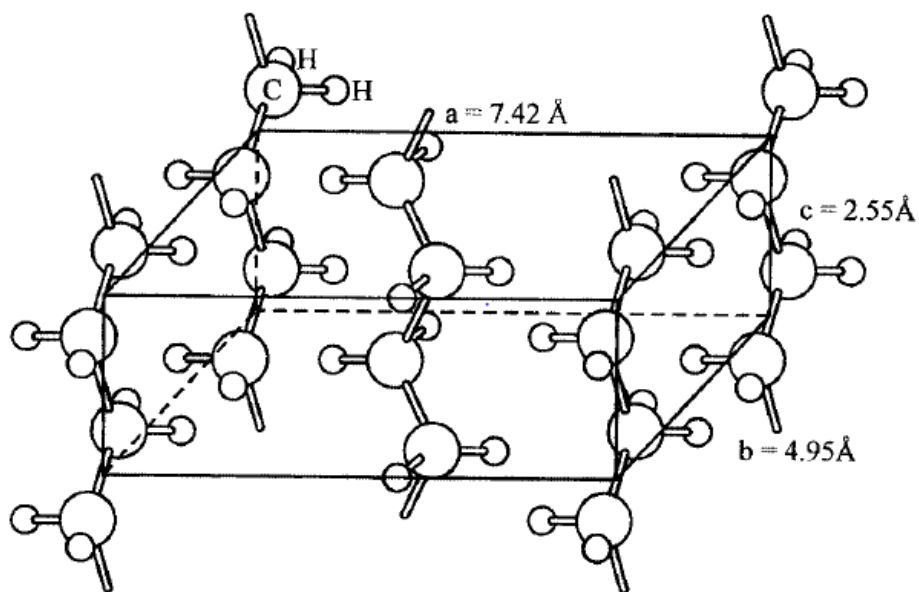
Εικόνα 2.3.1. Διαμόρφωση τυχαίου περιπάτου σε μία πολυμερική αλυσίδα [33].

Οι αλυσίδες πολυαιθυλενίου υιοθετούν μία διαμόρφωση τυχαίου περιπάτου όταν τους επιτρέπεται να εξισορροπήσουν στην κατάσταση τήγματος (molten state) ή όταν διαλύονται σε έναν ιδανικό διαλύτη. Στην κατάσταση τήγματος, και σε μικρότερο βαθμό σε διάλυμα, οι τυχαίοι περίπατοι των παρακείμενων μορίων αλληλοεπικαλύπτονται, δημιουργώντας διάφορους βαθμούς «διαπλοκής των αλυσίδων» (chain entanglement), ανάλογα με το μήκος των αλυσίδων και τη συγκέντρωση στο διάλυμα. Το λιωμένο πολυαιθυλένιο και τα διαλύματα πολυαιθυλενίου έχουν πολύ ψηλότερα ιξώδη από συμβατικά οργανικά υλικά χαμηλού μοριακού βάρους, κυρίως λόγω του μπλεξίματος μεταξύ των αλυσίδων [29]. Το πολυαιθυλένιο σε κατάσταση τήγματος βρίσκεται σε κατάσταση άμορφη και ιξωδοελαστική, δηλαδή σε μία μαλακή κατάσταση (που μπορεί να χαρακτηριστεί τόσο υγρή όσο και στερεά) [30] στην οποία δεν παρατηρείται κάποια τρισδιάσταση οργάνωση των μορίων στο χώρο.

Η οργάνωση αρχίζει να λαμβάνει χώρα καθώς το τηγμένο πολυαιθυλένιο στερεοποιείται, με τις αλυσίδες σε μερικές περιοχές να οργανώνονται σε μικρούς κρυστάλλους, γνωστούς ως κρυσταλλίτες. Οι αποδιοργανωμένες αλυσίδες περικυκλώνουν τους κρυσταλλίτες οδηγώντας σε μία συνολικά ημικρυσταλλική δομή (εικόνα 2.3.2), αποτελούμενη από άμορφες περιοχές (αποδιοργανωμένες αλυσίδες) και κρυσταλλικές περιοχές (οργανωμένες αλυσίδες) (εικόνα 2.3.3) [29].



Εικόνα 2.3.2. Απλουστευμένη απεικόνιση της ημικρυσταλλικής μορφολογίας του πολυαιθυλενίου [29].



Εικόνα 2.3.3. Οργάνωση των κρυσταλλικών περιοχών του πολυαιθυλενίου σε ορθορομβική διεύθυνση [29].

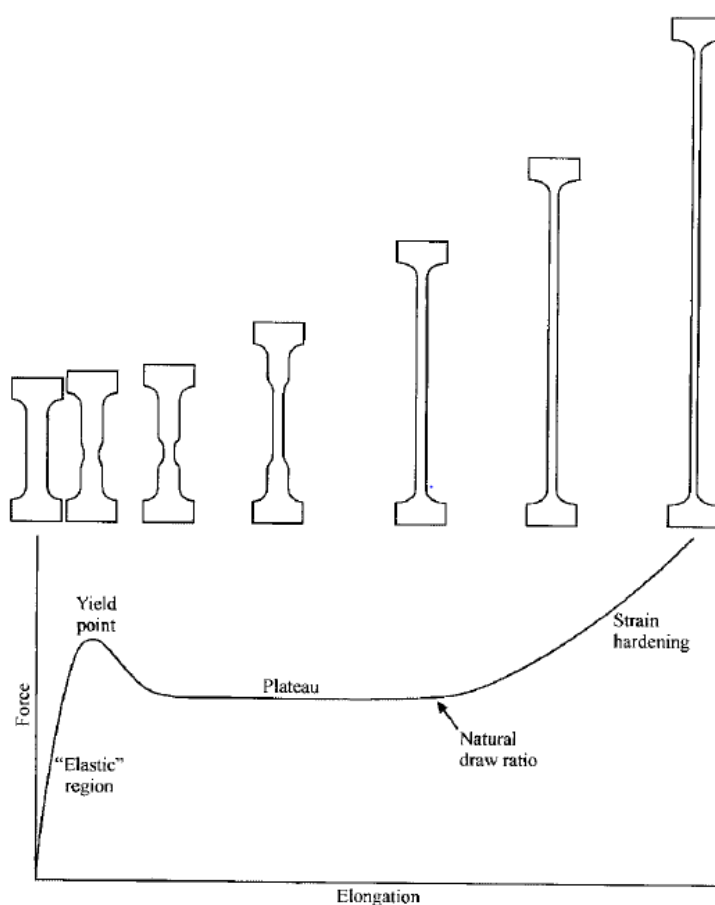
Η μορφολογία του πολυαιθυλενίου επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία και καθορίζεται κυρίως από τα σημεία τήξης  $T_m$  και υαλώδους μετάπτωσης  $T_g$ . Τα ημικρυσταλλικά πολυμερή δεν παρουσιάζουν σημεία τήξης με την κλασσική έννοια, δηλαδή ως μια απότομη μετάβαση από τη στερεά στην υγρή κατάσταση που συμβαίνει σε διακριτή θερμοκρασία. Έτσι, το πολυαιθυλένιο υφίσταται μετάβαση από την ημικρυσταλλική στην κατάσταση τήγματος που λαμβάνει χώρα σε ένα εύρος θερμοκρασιών που μπορεί να κυμαίνεται από λιγότερο από 10 °C έως 70 °C. Καθώς περνάει από αυτή τη μετάβαση, η ημικρυσταλλική μορφολογία σταδιακά λαμβάνει περισσότερα από τα χαρακτηριστικά της άμορφης κατάστασης σε βάρος των κρυσταλλικών περιοχών. Η περιοχή τήξης είναι ευρεία επειδή αποτελείται από μια σειρά αλληλεπικαλυπτόμενων σημείων τήξης που αντιστοιχούν στην τήξη των κρυστάλλων διαφόρων παχών. Οι παχύτεροι κρύσταλλοι έχουν υψηλότερα σημεία τήξης. Περαιτέρω διεύρυνση της κατανομής των μεγεθών των κρυστάλλων, και επομένως της περιοχής τήξης, συμβαίνει όταν η κρυστάλλωση λαμβάνει χώρα σε ένα εύρος θερμοκρασιών καθώς το δείγμα ψύχεται. Τα στενότερα εύρη τήξης παρουσιάζονται σε δείγματα γραμμικού πολυαιθυλενίου χαμηλού μοριακού βάρους δείγματα που έχουν κρυσταλλωθεί ισόθερμα. Οι ευρύτερες περιοχές τήξης εμφανίζονται σε διακλαδισμένα δείγματα που είναι κρυσταλλωμένα με γρήγορη ψύξη. Η περιοχή τήξης πολυαιθυλενίου μπορεί να επεκταθεί μέχρι θερμοκρασία δωματίου (όταν η κατανομή του πάχους των κρυστάλλων περιλαμβάνει ένα πολύ λεπτό συστατικό), ενώ μπορεί να φτάσει έως και τους 140°C [29].

Όσον αφορά στην υαλώδη μετάπτωση, αυτή είναι ένα φαινόμενο που παρατηρείται σε όλα τα συνθετικά πολυμερή που περιέχουν το μη κρυσταλλικό στοιχείο. Συνδέεται με μια σχετικά απότομη μεταβολή του βαθμού ελευθερίας των αλυσίδων της αποδιοργανωμένης περιοχής. Έτσι, τα τμήματα της αλυσίδας που αποτελούν τις άμορφες περιοχές ενός πολυμερικού δείγματος παρουσιάζουν ελάχιστη ελευθερία κίνησης κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, ενώ πάνω από την  $T_g$  είναι ελεύθερα να μετακινηθούν σε περιορισμένο βαθμό. Συνδεδεμένη με τη μετάβαση είναι μία αύξηση του ελεύθερου όγκου του συστήματος, δηλαδή η πυκνότητα του δείγματος αρχίζει να μειώνεται σε μεγαλύτερο βαθμό σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Γενικά, η κύρια εκδήλωση της υαλώδους μετάπτωσης είναι η αλλαγή του μηχανισμού παραμόρφωσης από υαλώδη (ευθραυστότητα) κάτω από το  $T_g$  σε ελαστικό-όλκιμο πάνω από αυτό [29]. Ιστορικά, το σημείο υαλώδους μετάπτωσης του πολυαιθυλενίου έχει αντιστοιχιστεί σε μία ποικιλία θερμοκρασιών. Σύμφωνα με τους Brandrup et al [34] υπάρχει σημαντική διαφωνία στην ακριβή πειραματικά προσδιορισμένη τιμή του  $T_g$  ανάμεσα στους συγγραφείς. Ενδεικτικά, οι Davis και Eby [35] και Chang [36]  $T_g$  αναφέρουν την τιμή  $-30 \pm 15$  °C, ο Illers [37] την τιμή  $-80 \pm 10$  °C, ενώ οι Stehling και Mandelkern [38] και Hendra et al [39] το αντιστοιχίζουν στην τιμή  $-128 \pm 5$  °C.

Οι Hosain et al [40], από την άλλη, διενεργώντας μοριακές προσομοιώσεις σε δείγματα άμορφου, γραμμικού πολυαιθυλενίου κατέληξαν σε σημείο υαλώδους μετάπτωσης περίπου 27 °C (300 K), μειώνοντας τη θερμοκρασία του συστήματος και μελετώντας τη διαφορά στη κλίση της καμπύλης του διαγράμματος όγκου-θερμοκρασίας.

## 2.4 Μηχανικές ιδιότητες πολυαιθυλενίου

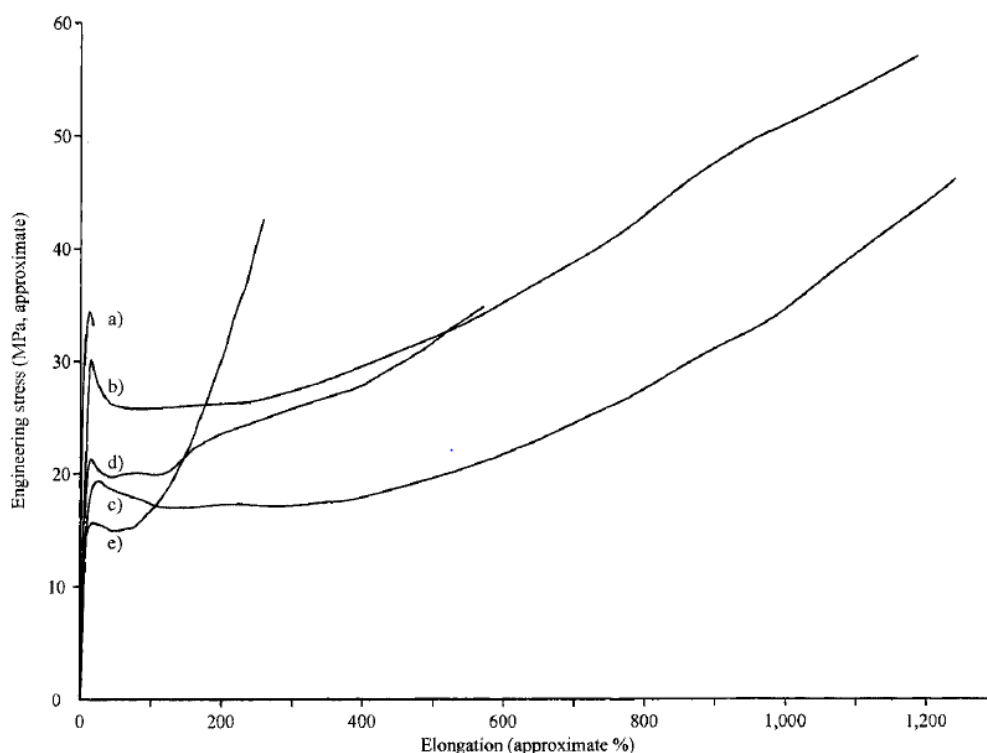
Οι βασικές μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών μετρώνται πειραματικά σε όργανα που καταγράφουν την απαιτούμενη δύναμη για την επιμήκυνση ενός δείγματος σαν συνάρτηση της εφαρμοζόμενης επιμήκυνσης. Το επιβαλλόμενο φορτίο μπορεί να αναπαρασταθεί σαν πραγματική τάση (δύναμη/επιφάνεια), αλλά συνήθως προτιμάται να αναπαρίσταται σαν «μηχανική τάση» (δύναμη/αρχική επιφάνεια) για τεχνικούς λόγους που συνδέονται με τον πειραματικό προσδιορισμό της επιφάνειας. Τα περισσότερα δείγματα που υπάγονται σε εφελκυσμό έχουν το σχήμα «αλτήρα» (εικόνα 2.4.1) με τα διευρυμένα άκρα να πιάνονται από τις αρπαγές του εφελκυστικού οργάνου ώστε να γίνει η επιμήκυνση [29].



Εικόνα 2.4.1. Αναπαράσταση ενός δείγματος εφελκυσμού του πολυαιθυλενίου και των διαφόρων καταστάσεων του κατά την παραμόρφωση [29].

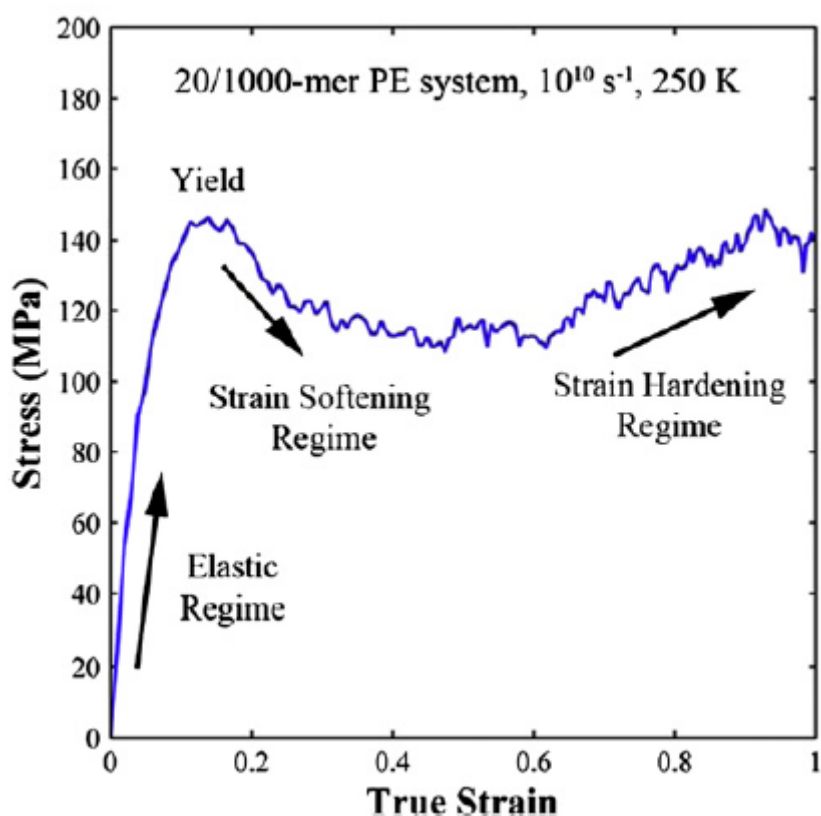
Το κεντρικό τμήμα, με παράλληλες πλευρές, ονομάζεται «περιοχή μέτρησης» (gauge region). Αρχικά η περιοχή μέτρησης επιμηκώνεται ομοιογενώς μέχρις ότου φθάσει σε ένα σημείο στο οποίο ένα κομμάτι διαρρέει ανεξάρτητα από το υπόλοιπο δείγμα. Η εμφάνιση αυτής της ετερογενούς επιμήκυνσης αντιστοιχεί στο σημείο διαρροής (Yield point) (σημείο

στο οποίο ξεκινά η πλαστική παραμόρφωση του δείγματος). Καθώς η επιμήκυνση συνεχίζεται, ο αρχικός λαιμός μεγαλώνει μέχρι να σχηματιστεί μία πολύ διακριτή περιοχή. Με την περαιτέρω επιμήκυνση ο λαιμός διαδίδεται, σε όλο το μήκος του δοκιμίου μεταξύ των άκρων του. Η δύναμη που απαιτείται για τη διάδοση της λαίμωσης είναι ουσιαστικά αμετάβλητη, καταλήγοντας σε ένα «πλατό» (Plateau) στην καμπύλη της δύναμης έναντι της επιμήκυνσης. Η παραμόρφωση μετά το «πλατό» (strain hardening), είναι ομοιογενής, με την περιοχή του λαιμού να επιμηκύνεται ομοιόμορφα μέχρι να σπάσει το δείγμα. Δεν υπάρχει ένα ακριβές είδος της καμπύλης για όλα τα είδη στερεού πολυαιθυλενίου, ωστόσο γενικά ακολουθούν τη μορφή της καμπύλης της εικόνας 2.4.2:



**Εικόνα 2.4.2.** Καμπύλες μηχανικής τάσης-επιμήκυνσης για a) πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας χαμηλού μοριακού βάρους ( $\overline{M}_w \sim 150.000$ ) ισόθερμα κρυσταλλωμένο στους  $128,5^\circ\text{C}$ , b) πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας χαμηλού μοριακού βάρους ( $\overline{M}_w \sim 150.000$ ) κρυσταλλωμένου αργά, c) πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας χαμηλού μοριακού βάρους ( $\overline{M}_w \sim 150.000$ ) κρυσταλλωμένου με απότομη ψύξη, d) πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας μέσου μοριακού βάρους ( $\overline{M}_w \sim 500.000$ ) κρυσταλλωμένου με απότομη ψύξη, e) Πολυαιθυλένιο υπερυψηλού μοριακού βάρους ( $\overline{M}_w \sim 3.000.000$ ) [29].

Οι Hossain et al [40], μετά τη διερεύνηση του σημείου υαλώδους μετάπτωσης, μελέτησαν μέσω μοριακών προσομοιώσεων και την εφελκυστική συμπεριφορά άμορφου, στερεού πολυαιθυλενίου στους 250 K (κάτω από το σημείο υαλώδους μετάπτωσης). Η μορφή της καμπύλης που προέκυψε συμπίπτει σε πολύ μεγάλο βαθμό με τα πειραματικά αποτελέσματα για το στερεό πολυαιθυλένιο, με διακριτές τις διάφορες περιοχές της παραμόρφωσης (εικόνα 2.4.3):

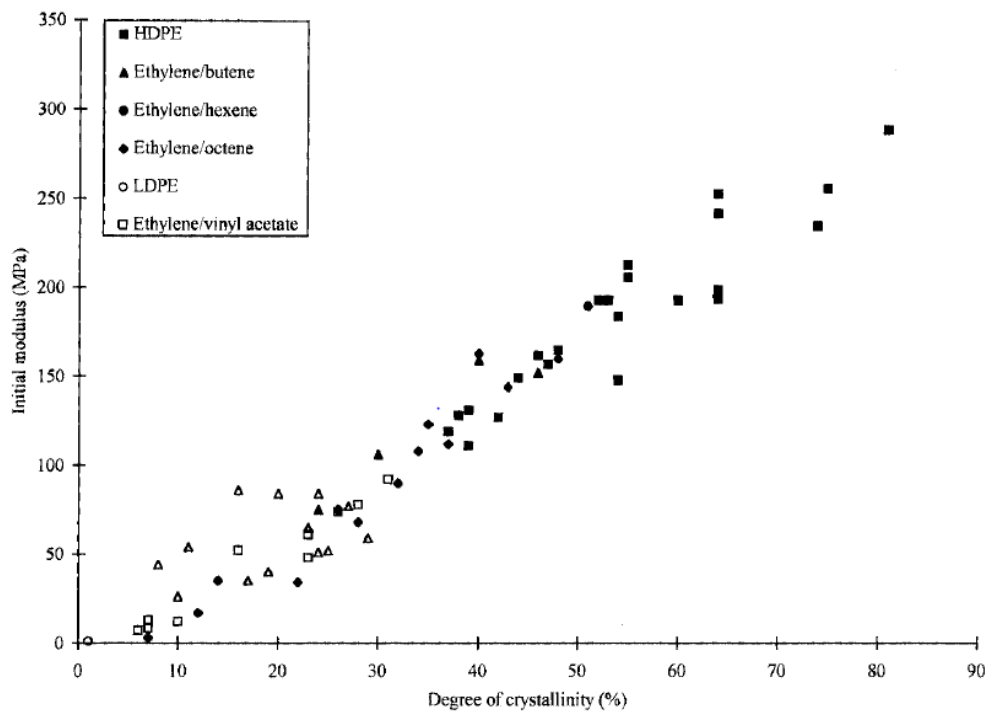


Εικόνα 2.4.3. Καμπύλη τάση-παραμόρφωσης για 20 αλυσίδες άμορφου γραμμικού πολυαιθυλενίου 1000 μονομερών η κάθε μία στους 250 K με διενέργεια μοριακών προσομοιώσεων [40].

Η ελαστική περιοχή (περιοχή στην οποία με απομάκρυνση της τάσης το σώμα επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση) είναι αυτή που καθορίζει το μέτρο ελαστικότητας των δειγμάτων, και επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την κρυσταλλικότητα του συστήματος, φτάνοντας από 1-2% για πολύ κρυσταλλικά δείγματα μέχρι 50% ή παραπάνω για κάποια συμπολυμερή<sup>1</sup> και ιονομερή<sup>2</sup>. Για την πλειονότητα των ισότροπων δειγμάτων, το μέτρο ελαστικότητας αυξάνει γραμμικά με το βαθμό κρυσταλλικότητας, όπως φαίνεται και στην εικόνα 2.4.4:

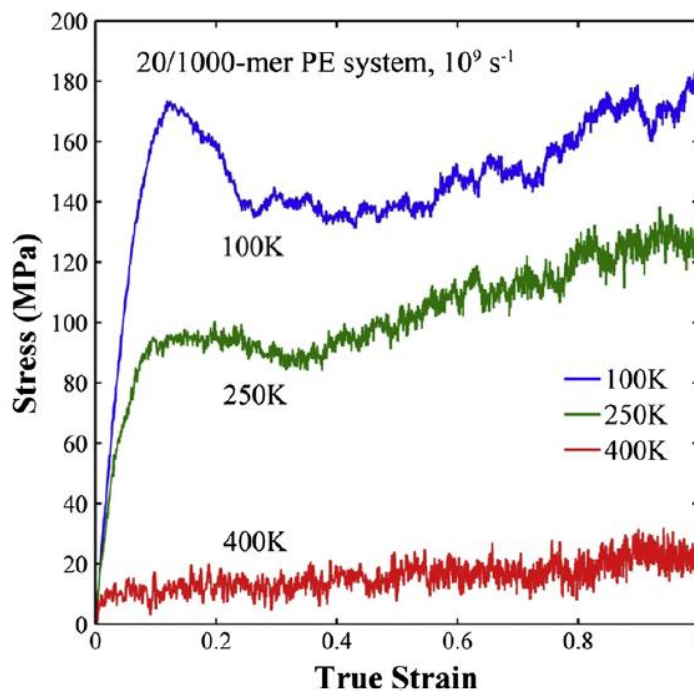
<sup>1</sup> Πολυμερή που αποτελούνται από τμήματα άλλων πολυμερών συνδεδεμένων σε τμήματα των αλυσίδων πολυαιθυλενίου.

<sup>2</sup> Συμπολυμερή αιθυλενίου και ακρυλικών οξέων που έχουν ουδετεροποιηθεί προς δημιουργία μεταλλικών αλάτων.

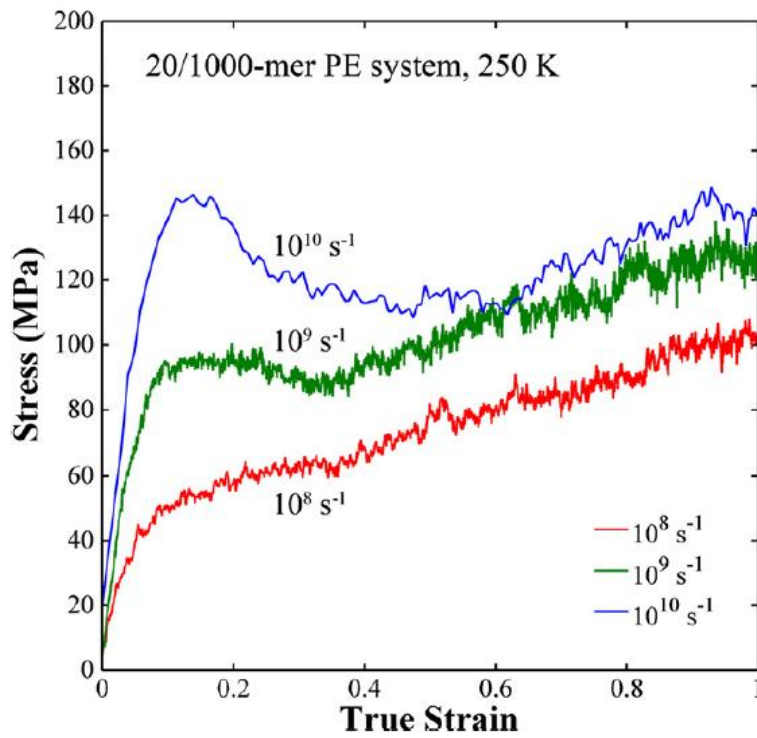


Εικόνα 2.4.4. Εξάρτηση μέτρου ελαστικότητας διάφορων τύπων πολυαιθυλενίου από το βαθμό κρυσταλλικότητας [29].

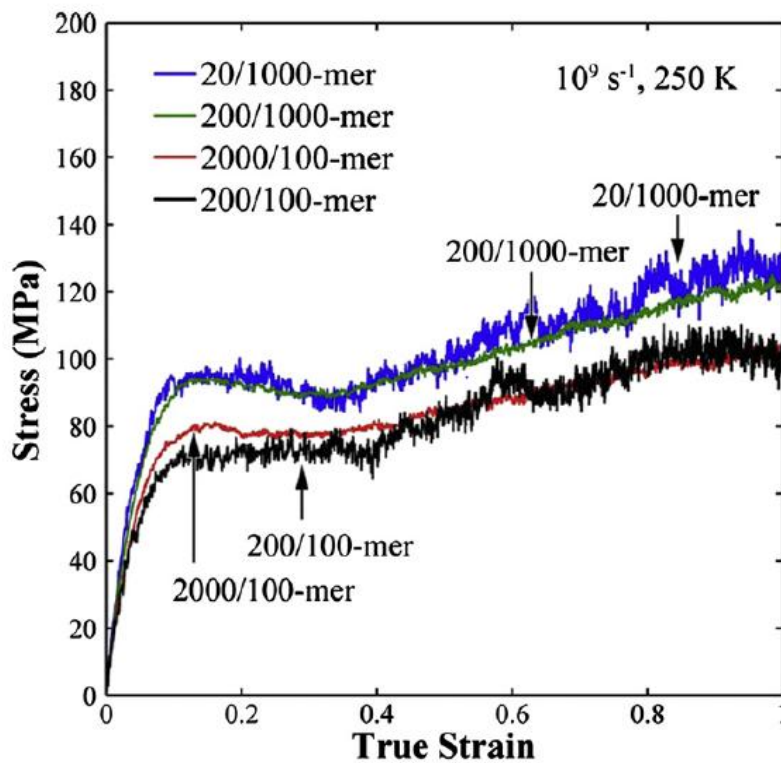
Το μέτρο ελαστικότητας του πολυαιθυλενίου είναι γενικά μικρό και επηρεάζεται σημαντικά από τη θερμοκρασία ειδικά μεταξύ των σημείων υαλώδους μετάπτωσης και τήξης [29], κάτι λογικό αν λάβουμε υπόψη ότι πρόκειται για θερμοπλαστικό υλικό (υφίσταται παραμόρφωση με αύξηση της θερμοκρασίας [30]). Οι Hossain et al [40], στην εργασία τους για το άμορφο πολυαιθυλένιο μελέτησαν την επίδραση της θερμοκρασίας, του ρυθμού παραμόρφωσης και του μήκους και αριθμού των αλυσίδων στη μηχανική συμπεριφορά του κατά τον εφελκυσμό:



Εικόνα 2.4.5. Καμπύλη τάση παραμόρφωσης για άμορφο πολυαιθυλένιο σε 3 διαφορετικές θερμοκρασίες με MD [40].



Εικόνα 2.4.6. Καμπύλη τάση παραμόρφωσης για άμορφο πολυαιθυλένιο σε 3 διαφορετικούς ρυθμούς παραμόρφωσης με MD [40].



Εικόνα 2.4.7. Καμπύλη τάση παραμόρφωσης για άμορφο πολυαιθυλένιο για διάφορα μήκη και αριθμό αλυσίδων με MD [40].



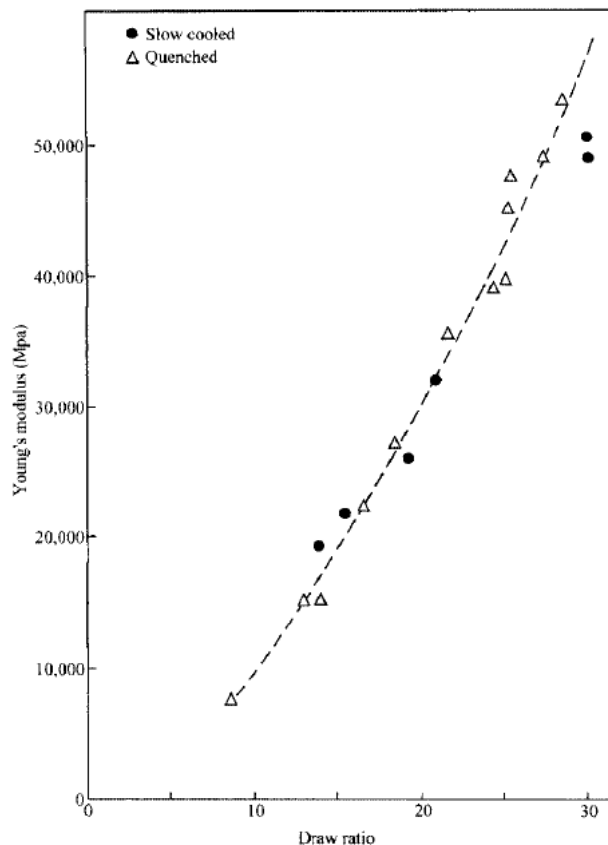
Από την εικόνα 2.4.5 είναι εμφανής η μείωση του μέτρου ελαστικότητας, και συνεπώς και της ακαμψίας του δείγματος, αλλά και αύξηση του ορίου διαρροής με την αύξηση της θερμοκρασίας. Επίσης, παρατηρείται και αλλαγή στη μορφή της καμπύλης παραμόρφωσης, η οποία φαίνεται ότι στις πιο χαμηλές θερμοκρασίες προσεγγίζει την μορφή της εικόνας 2.4.1 για το στερεό πολυαιθυλένιο, ενώ στην υψηλή θερμοκρασία των 400 K οι διακριτές περιοχές («yield», «strain softening», «strain hardening») έχουν χαθεί. Αυτό είναι λογικό, αφού το πολυαιθυλένιο στους 400 K βρίσκεται αρκετά πάνω από το  $T_g = 300$  K (σύμφωνα με τα ευρήματα των Hossein et al [40]) και συνεπώς έχει περάσει στην ιξωδοελαστική κατάσταση. Η μηχανική συμπεριφορά του τηγμένου πολυαιθυλενίου θα αναλυθεί στη συνέχεια, καθώς οι μελέτες της παρούσας εργασίας αφορούν κυρίως σε αυτή τη μορφή του πολυαιθυλενίου. Όσο για την επίδραση του ρυθμού παραμόρφωσης (εικόνα 2.4.6), παρατηρείται ότι με αύξηση του υπάρχει και αύξηση του μέτρου ελαστικότητας. Τέλος, από την εικόνα 2.4.7 φαίνεται ότι το μήκος των αλυσίδων επηρεάζει πιο σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες απ' ό,τι ο αριθμός τους. Συγκεκριμένα, με αύξηση του μήκους των αλυσίδων παρατηρείται αύξηση του μέτρου ελαστικότητας, υψηλότερο όριο διαρροής και πιο διακριτή η περιοχή του «strain softening». Τα αποτελέσματα αυτά εξηγούνται, όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως, από την μεγαλύτερη πυκνότητα των «διαπλοκών» μεταξύ των αλυσίδων [40] λόγω της μικρότερης πυκνότητας ελεύθερων άκρων.

Παρακάτω παρατίθεται ο πίνακας 2.4.1 με μέτρα ελαστικότητας που έχουν προκύψει τόσο πειραματικά, σύμφωνα με τον Karlan [41], όσο και με τις μοριακές προσομοιώσεις από τους Hossain et al [40]:

Υλικό	Μέτρο ελαστικότητας E (MPa)	Βιβλιογραφία
Πολυαιθυλένιο πολύ χαμηλής πυκνότητας	<262	[41]
Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας	172-345	[41]
Γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας	262-896	[41]
Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας	1069-1379	[41]
Υπερεπιμηκυσμένες ίνες πολυαιθυλενίου	>199,948	[41]
Άμορφο στερεό γραμμικό πολυαιθυλένιο στους 250 K (ρυθμ. παραμ. $10^9 \text{ s}^{-1}$ )	1100	[40]
Άμορφο «melt» γραμμικό πολυαιθυλένιο στους 400 K (ρυθμ. παραμ. $10^9 \text{ s}^{-1}$ )	380	[40]

**Πίνακας 2.4.1. Μέτρα ελαστικότητας που έχουν προκύψει για διάφορα είδη πολυαιθυλενίου πειραματικά και με Μοριακή Δυναμική.**

Στον πίνακα 2.4.1 έχουν σκόπιμα αναφερθεί οι υπερεπιμηκυσμένες ίνες πολυαιθυλενίου ώστε να διερευνηθεί ένας ακόμα παράγοντας που επηρεάζει το μέτρο ελαστικότητας του πολυαιθυλενίου. Αυτός είναι ο μοριακός προσανατολισμός, ο οποίος ενισχύεται σε μεγάλο βαθμό με την επιμήκυνση του πολυαιθυλενίου και οδηγεί σε μέτρα ελαστικότητας πολύ μεγαλύτερα από αυτά του απλού πολυαιθυλενίου [29] όπως φαίνεται και από τον πίνακα 2.4.1 για τις επιμηκυσμένες ίνες πολυαιθυλενίου. Η εξάρτηση του μέτρου ελαστικότητας από τον μοριακό προσανατολισμό με βάση το βαθμό επιμήκυνσης φαίνεται στο διάγραμμα της εικόνας 2.4.8.:



Εικόνα 2.4.8. Εξάρτηση μέτρου ελαστικότητας πολυαιθυλενίου από τον μοριακό προσανατολισμό (βαθμό επιμήκυνσης) [29].

Το όριο διαρροής (yield stress) του πολυαιθυλενίου παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με το μέτρο ελαστικότητας όσον αφορά στην κρυσταλλικότητα, όσο και στη θερμοκρασία. Επίσης, εμφανίζεται λιγότερο διακριτό όσο αυξάνεται η θερμοκρασία και το πολυμερές αποκτά την πιο πλαστική, ιξωδοελαστική μορφή του κάτι που φαίνεται έντονα στην εικόνα 2.4.5. Διάφορα όρια διαρροής για το πολυαιθυλένιο μετρημένα πειραματικά αλλά και με MD φαίνονται στον πίνακα 2.4.2. Άλλη μία ιδιότητα που επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από τη μορφολογία του πολυαιθυλενίου είναι το όριο επιμήκυνσης κατά τη θραύση (draw ratio at break). Τα μοριακά χαρακτηριστικά που διευκολύνουν την επιμήκυνση είναι παρόμοια με αυτά που προωθούν την ανάπτυξη υψηλών βαθμών κρυσταλλικότητας. Χαρακτηριστικά που εμποδίζουν την ολίσθηση των αλυσίδων μεταξύ τους κατά τη διάρκεια της κρυστάλλωσης εμποδίζουν και τη διαδικασία επιμήκυνσης. Τα κύρια εμπόδια των κινήσεων των αλυσίδων είναι οι διαπλοκές μεταξύ τους και τα σημεία διακλάδωσης. Έτσι, δείγματα γραμμικών ρητινών πολυαιθυλενίου υψηλού μοριακού βάρους με διακλαδώσεις έχουν χαμηλότερα όρια επιμήκυνσης από τα μη διακλαδισμένα δείγματα χαμηλού μοριακού βάρους. Το πραγματικό όριο θραύσης (true ultimate tensile stress) εμφανίζεται μεγαλύτερο από το μηχανικό όριο θραύσης (ultimate tensile stress) και δεν μπορεί να συσχετιστεί άμεσα με τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του μη παραμορφωμένου δείγματος. Εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το όριο επιμήκυνσης κατά τη θραύση, αφού αυτό οδηγεί σε μείωση της διατομής. Έτσι, για δείγματα υψηλής

πυκνότητας το πραγματικό όριο θραύσης σχετίζεται σχεδόν αντίστροφα με το μοριακό τους βάρος. Για δύο δείγματα πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας με πολύ διαφορετικά μοριακά βάρη αλλά ταυτόσημες αρχικές διαστάσεις, είναι φυσιολογικό για εκείνο με το χαμηλότερο μοριακό βάρος να έχει υψηλότερο πραγματικό όριο θραύσης, ακόμη και αν το δείγμα υψηλότερου μοριακού βάρους απαιτεί μεγαλύτερη δύναμη για να οδηγηθεί σε θραύση [29].

Υλικό	Όριο διαρροής (MPa)	Βιβλιογραφία
Πολυαιθυλένιο πολύ χαμηλής πυκνότητας	<7,58	[41]
Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας	8,96-19,30	[41]
Γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας	7,58-28,96	[41]
Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας	17,93-33,09	[41]
Άμορφο γραμμικό πολυαιθυλένιο στους 250 K	97,00	[40]
Άμορφο «melt» γραμμικό πολυαιθυλένιο στους 400 K	8,00	[40]

**Πίνακας 2.4.2. Όρια διαρροής που έχουν προκύψει για διάφορα είδη πολυαιθυλενίου πειραματικά και με Μοριακή Δυναμική.**

Τέλος, είναι ουσιαστικό να δοθεί μια γενική εικόνα της συμπεριφοράς τηγμένου πολυαιθυλενίου κατά την παραμόρφωση, καθώς κατά κανόνα τα δείγματα που θα χρησιμοποιηθούν στην εργασία κατά τη μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων είναι αυτού του τύπου. Όταν ένα ισότροπο τήγμα παραμορφώνεται, τα πεπλεγμένα τμήματά του ευθυγραμμίζονται σε ένα βαθμό που εξαρτάται από την εφαρμοζόμενη δύναμη. Οι διαπλοκές λειτουργούν σαν παροδικές διασταυρώσεις, παρεμποδίζοντας την ολίσθηση των αλυσίδων μεταξύ τους όταν προσπαθούν να επιστρέψουν σε μια θερμοδυναμικά πιο ευνοϊκή τυχαία διάταξη. Όταν αφαιρείται η δύναμη παραμόρφωσης, τα μερικώς ευθυγραμμισμένα τμήματα αλυσίδας συστέλλονται, προκαλώντας μακροσκοπική ανάκτηση του τηγμένου δείγματος προς τις αρχικές του διαστάσεις. Η έκταση της ελαστικής ανάκτησης εξαρτάται από τη διάρκεια και το μέγεθος της εφαρμοζόμενης δύναμης και του ρυθμού με τον οποίο οι αλυσίδες μπορούν να γλιστρήσουν μέσα από τις διαπλοκές. Ο ρυθμός ολίσθησης είναι συνάρτηση του βαθμού προσανατολισμού και της αντίστασης τριβής στην κίνηση της αλυσίδας. Η αντίσταση στην κίνηση της αλυσίδας ελέγχεται από το βαθμό των διαπλοκών και τη φύση των διακλαδώσεων (εάν υπάρχουν). Ο βαθμός των διαμοριακών διαπλοκών είναι συνάρτηση του μοριακού βάρους και της συγκέντρωσης μακρών διακλαδώσεων. Μακριές διακλαδώσεις είναι ένα μεγαλύτερο εμπόδιο στην κίνηση των αλυσίδων από τις κοντές γραμμικές αλκυλικές διακλαδώσεις. Έτσι, οι μικρές παραμορφώσεις, μικρής διάρκειας είναι πιο ανακτήσιμες από μεγάλες, μεγάλης διάρκειας και δείγματα υψηλότερου μοριακού βάρους και μακρών διακλαδώσεων είναι πιο ελαστικά από τα γραμμικά χαμηλότερου μοριακού βάρους [29].

## **Κεφάλαιο 3: Νανοςύνθετο πολυαιθυλενίου-νανοσωλήνων άνθρακα**

### **3.1 Εισαγωγικά στοιχεία - σύνθετα υλικά**

Τα σύνθετα υλικά είναι το αποτέλεσμα της προόδου της χημείας πολυμερών τα τελευταία 100 χρόνια, συμπεριλαμβανομένων της αναπτύξεως συνθετικών ινών και τεχνικών χυτεύσεων. Αν και τα πρώτα συνθετικά υλικά κατασκευάστηκαν περί το 1920, η πραγματική βιομηχανική παραγωγή των συνθέτων υλικών ξεκίνησε από τα μέσα της δεκαετίας του 1950, όταν επετεύχθη σημαντική πρόοδος στη χημεία πολυμερών (με την εμπορική διάθεση των εποξειδικών και πολυεστερικών ινών), καθώς και με την παραγωγή των ινών ενισχύσεως υάλου. Το 1956 κατασκευάστηκαν δεξαμενές καυσίμου σε πυραύλους με την τεχνική της περιτυλίξεως ινών, καθώς και θαλάσσια σκάφη από ενισχυμένο πολυμερές με ίνες υάλου. Το 1960 χρησιμοποιήθηκαν σύνθετα υλικά στην κατασκευή του αεροπλάνου Boeing 727. Το 1961 εφευρέθηκαν στην Ιαπωνία και στην Αγγλία οι ίνες άνθρακα από πρόδρομο υλικό ίνες πολυακρυλονιτριλίου, ενώ το 1965 εφευρέθηκαν οι αραμιδικές ίνες με την εμπορική ονομασία Kevlar. Τα σύνθετα υλικά που βασίζονται στις προηγμένες ίνες άνθρακα και αραμιδικές χρησιμοποιούνται σήμερα σε δομικά στοιχεία διαφόρων τύπων αεροπλάνων αλλά και στην διαστημική τεχνολογία.

Γενικά ως σύνθετο υλικό χαρακτηρίζεται το υλικό που προκύπτει από το συνδυασμό δύο ή περισσότερων άλλων υλικών τα οποία διαφέρουν ως προς τη σύνθεση, τη μορφή και τις ιδιότητες τους και που βρίσκονται σε διασπορά μακροσκοπικής κλίμακας. Όπως συνήθως συμβαίνει με τους ορισμούς «φυσικών εννοιών» υπάρχει δυσκολία σαφούς οριοθετήσεως τους. Το κλειδί για το διαχωρισμό των συνθέτων υλικών από άλλους τύπους υλικών, όπως τα πολυμίγματα ή τα κράματα, είναι η μακροσκοπική εξέταση του υλικού. Υλικά όπως τα κράματα αποτελούν συνδυασμούς υλικών σε μικροσκοπική κλίμακα, ωστόσο το υλικό που προκύπτει μακροσκοπικά εξεταζόμενο είναι ομογενές, κάτι που δε συμβαίνει με τα σύνθετα υλικά. Ένα τυπικό σύνθετο υλικό αποτελείται από μία συνεχή μήτρα (ή φέρον υλικό) (matrix) του ενός συστατικού, μέσα στην οποία είναι διεσπαρμένο το δεύτερο υλικό με τη μορφή σωματιδίων ή ινών. Ανάλογα με τη φύση της μήτρας, τα σύνθετα υλικά διακρίνονται σε σύνθετα υλικά με μήτρα μέταλλο, κεραμικό ή πολυμερές.

Η πιο συνήθης μήτρα στα σύνθετα υλικά είναι η πολυμερική. Η παραγωγή συνθέτων υλικών που βασίζονται σε πολυμερή στην Ευρώπη είναι της τάξεως των 1.200.000 τόνων ετησίως. Στην παραγωγή αυτή, σύνθετα υλικά που βασίζονται σε θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή συμμετέχουν κατά περίπου 1.6 φορές περισσότερο σε σχέση με αυτά που βασίζονται σε θερμοπλαστικά. Τα θερμοπλαστικά επεξεργάζονται σε ευκολότερα σε σχέση με τα θερμοσκληρυνόμενα και μπορούν να ανακυκλωθούν σχετικά ευκολότερα, ενώ τα θερμοσκληρυνόμενα από την άλλη έχουν σαν πλεονεκτήματα το μικρότερο ερπυσμό, την καλύτερη επιφανειακή σκληρότητα, την ικανότητα να υποστούν βαφή και γενικά χρησιμοποιούνται σε πιο απαιτητικές εφαρμογές από τα θερμοπλαστικά. Σαν θερμοπλαστικές μήτρες μπορούν να χρησιμοποιηθούν συνήθη θερμοπλαστικά πολυμερή όπως το πολυαιθυλένιο, το πολυπροπυλένιο, το πολυστυρένιο κ.λ.π, ενώ θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες που χρησιμοποιούνται ως μήτρες είναι κυρίως οι εποξειδικές, οι πολυεστερικές και οι ρητίνες φαινόλης-φορμαλδεύδης. Τα ενισχυμένα πολυμερή με ίνες, σε χώρες όπως η Γερμανία, κατανέμονται σχετικά ομοιόμορφα στην

αυτοκινητοβιομηχανία (33%), στην ηλεκτροτεχνία (25%), στη βιομηχανία και στη γεωργία (20%), στην οικοδομική (14%), ενώ πολύ μικρότερη συμμετοχή έχουν ο τομέας της αναψυχής (σπορ) (3%), ο τομέας των καταναλωτικών προϊόντων (4%) και διάφορα (2%), όπου τα αναφερόμενα ποσοστά αποτελούν ενδεικτικές τιμές [30].

Ανάλογα με το μέσο ενισχύσεως, τα σύνθετα υλικά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε τρεις τύπους [30]:

- α) Ινώδη σύνθετα υλικά (fibrous composites), στα οποία το μέσο ενισχύσεως είναι ίνες,
- β) Πολυστρωματικά σύνθετα υλικά (laminated composites), τα οποία περιλαμβάνουν στρώσεις από διάφορα υλικά και
- γ) Σωματιδιακά σύνθετα υλικά (particulate composites), τα οποία περιλαμβάνουν σωματίδια μέσα στη μήτρα.

Με την ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας και την ανακάλυψη νέων υλικών με πολύ προηγμένες ιδιότητες, όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα, πλέον μπορούμε να μιλάμε για τα νανοςύνθετα υλικά (nanocomposites), όπου το μέσο ενισχύσεως είναι υλικό τουλάχιστον μίας διάστασης στην κλίμακα νανομέτρου.

Το πλεονέκτημα των συνθέτων υλικών είναι ότι συνήθως επιδεικνύουν τις καλύτερες ιδιότητες των συστατικών τους και συχνά εμφανίζουν κάποιες ιδιότητες που δεν έχει κανένα από τα συστατικά τους. Οι ιδιότητες που μπορούν να βελτιωθούν με σχηματισμό ενός συνθέτου υλικού περιλαμβάνουν: αντοχή, ακαμψία, αντίσταση στη διάβρωση, αντίσταση σε τριβή, πυκνότητα, όριο κοπώσεως, θερμοκρασιακά εξαρτώμενη συμπεριφορά, θερμική μόνωση κ.ά. [30].

### **3.2 Νανοςύνθετα πολυμερούς-νανοσωλήνων άνθρακα**

Οι ιδιότητες των πολυμερικών υλικών όπως η χαμηλή πυκνότητα, η ελαστικότητα, η επεξεργασιμότητα κ.λπ. τα καθιστούν κατάλληλα για πλήθος εφαρμογών. Ωστόσο, οι μηχανικές ιδιότητες τους είναι ανεπαρκείς για πλήθος μηχανικών εφαρμογών που απαιτούν αυξημένες αντοχές. Ως εκ τούτου, υπάρχει μια συνεχής αναζήτηση προς νέα πολυμερή υλικά με βελτιωμένες ιδιότητες. Αρχικά, η ανάμειξη διαφορετικών κατηγοριών πολυμερών χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή νέων υλικών με μοναδικές ιδιότητες. Ωστόσο, η ανάμειξη οδήγησε μόνο σε οριακή βελτίωση των φυσικών ιδιοτήτων που εξακολουθούσαν να είναι ανεπαρκείς για εφαρμογές μηχανικής. Για να βελτιωθούν η δύναμη και η ακαμψία των πολυμερικών υλικών χρησιμοποιήθηκαν διάφορα είδη οργανικών και ανόργανων πληρωτικών και ενισχυτικών. Παρατηρήθηκε ότι η αντοχή και η ακαμψία πολυμερών ενισχυμένων με μακριές ίνες ήταν συγκρίσιμες με την αντοχή και ακαμψία των μετάλλων σε ένα κλάσμα του βάρους τους. Ως αποτέλεσμα, αυτά τα υλικά χρησιμοποιήθηκαν σε αεροσκάφη και σε αθλητικό εξοπλισμό. Ωστόσο, η επεξεργασία αυτών των υλικών ήταν πολύ δύσκολη. Επομένως, αναπτύχθηκαν σύνθετα υλικά ενισχυμένα με μικρές ίνες ή σωματίδια, τα οποία όμως απαιτούσαν μεγάλη φόρτωση μέσου ενίσχυσης-πλήρωσης για να επιτευχθεί η επιθυμητή μηχανική ιδιότητα, αυξάνοντας

έτσι το κόστος και καθιστώντας δύσκολη τη δυνατότητα επεξεργασίας. Έτσι για να επιτευχθούν υψηλές μηχανικές ιδιότητες με χαμηλότερη ποσότητα ενισχυτικού μέσου, χρησιμοποιήθηκαν νανοϋλικά, οδηγώντας έτσι στα πολυμερικά νανοσύνθετα [42].

Τα νανοσύνθετα πολυμερών είναι μια κατηγορία σύνθετων υλικών, η οποία λαμβάνει ιδιαίτερη προσοχή, τόσο στον ακαδημαϊκό χώρο όσο και στο βιομηχανικό. Λόγω των εξαιρετικά μικρών τους διαστάσεων, τα νανοϋλικά προσφέρουν εξαιρετικά μεγάλη διεπιφανειακή περιοχή ανά όγκο μεταξύ αυτών και της πολυμερικής μήτρας. Ως αποτέλεσμα, νανοσύνθετα υλικά επιδεικνύουν αυξημένη αντοχή χωρίς να θυσιάζουν δυσκαμψία ή οπτική διαύγεια. Διαθέτουν επίσης μεγαλύτερη θερμική και οξειδωτική σταθερότητα, καλύτερες μηχανικές ιδιότητες μέχρι και μοναδικές ιδιότητες όπως η αυτοσβενόμενη συμπεριφορά. Σε σύγκριση με διάφορα νανοϋλικά, οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν αναδυθεί ως το πιο ελπιδοφόρο μέσο ενίσχυσης για πολυμερικά σύνθετα υλικά λόγω των αξιοσημείωτων μηχανικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους (βλέπε παράγραφο 1.3). Έτσι, επί του παρόντος μία από τις πιο ενδιαφέρουσες εφαρμογές των CNTs είναι τα νανοσύνθετα υλικά πολυμερούς/νανοσωλήνων άνθρακα [42]. Το ενδιαφέρον αυτό αποτυπώνεται σε πλήθος μελετών τα τελευταία χρόνια που αφορούν στη μελέτη των ιδιοτήτων αυτών των προηγμένων υλικών. Οι Spitalsky et al [43] στην εργασία τους σχετικά με τη χημεία, την επεξεργασία και τις μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες νανοσυνθέτων πολυμερούς-νανοσωλήνων άνθρακα έχουν παραθέσει αποτελέσματα μεγάλου πλήθους μελετών σχετικά με την ενισχυτικών ιδιοτήτων των νανοσωλήνων άνθρακα στα σύνθετα αυτά. Στον πίνακα 3.2.1 παρατίθενται μερικά μόνο από τα αποτελέσματα αυτά που αφορούν στην ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων.

Μήτρα	Τύπος CNT	Κλάσμα βάρους του CNT (%)	Αντοχή εφελκυσμού του συνθέτου (% αύξηση)	Μέτρο ελασικότητας του συνθέτου (% αύξηση)	Βιβλιογραφία
Πολυστυρένιο (PS)	Καθαροί MWCNTs	1.00	25	42	[44]
Υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (HDPE)	Οξειδωμένοι MWCNTs	0.44	5	22	[45]
Χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (LDPE)	Καθαροί MWCNTs	3.00	150	30	[46]
Πολυπροπυλένιο (PP)	Οξειδωμένοι MWCNTs	3.60	20	300	[47]
Πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC)	PBMA-«grafted» <sup>3</sup> MWCNTs	0.20	84	40	[48]
Πολυμεθακρυλικό μεθύλιο (PMMA)	Καθαροί MWCNTs	8.00	50	100	[49]
Nylon 6	Καθαροί MWCNTs	1.00	120	110	[50]

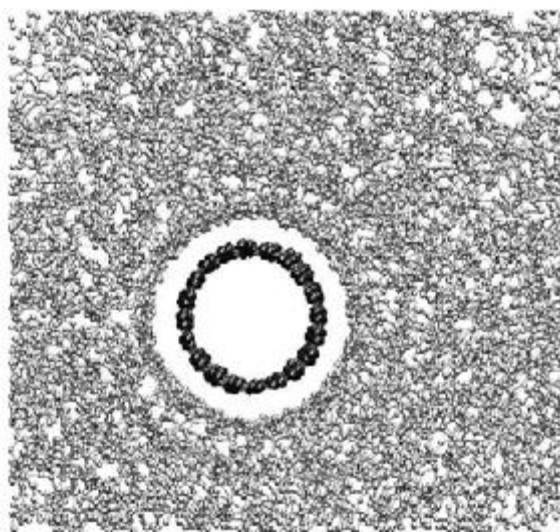
**Πίνακας 3.2.1. Αποτελέσματα πειραματικών μελετών πάνω στις ενισχυμένες μηχανικές ιδιότητες διαφόρων νανοσυνθέτων πολυμερούς-νανοσωλήνων άνθρακα.**

<sup>3</sup> Το «grafting» είναι μέθοδος χημικής τροποποίησης των CNTs μέσω ομοιοπολικής σύνδεσης αλυσίδων πολυμερούς σε αυτούς, ενισχύοντας με αυτό τον τρόπο τη χημική συγγένεια με το πολυμερές-μήτρα [43].

Τα νανοσύνθετα πολυμερούς-νανοσωλήνων άνθρακα έχουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν σε πλήθος εφαρμογών. Επί του παρόντος, εκτεταμένη χρήση των νανοσυνθέτων νανοσωλήνων άνθρακα γίνεται στον τομέα της ηλεκτρονικής. Αυτά τα νανοσύνθετα θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για προστασία από ηλεκτρομαγνητικές παρεμβολές αλλά και ως στοιχεία ηλεκτροστατικής εκφόρτισης. Η ικανότητα απορρόφησης μικροκυμάτων από τους νανοσωλήνες θα μπορούσε να αξιοποιηθεί για τη θέρμανση προσωρινών δομών κατοικιών και αλλά και να βρει εφαρμογή στην εξερεύνηση του διαστήματος. Η υψηλή μηχανική αντοχή αυτών των νανοσυνθέτων θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή υψηλής ποιότητας αθλητικών αγαθών με εξαιρετική απόδοση όπως ρακέτες του τένις, μπαστούνια του baseball κλπ. Στην ουσία η μεγαλύτερη αγορά για νανοσύνθετα με CNTs θα αφορά αναμφισβήτητα εφαρμογές υψηλής αξίας που μπορούν να απορροφήσουν το πρόσθετο κόστος, δηλαδή τομείς όπως η ηλεκτρονική, η αεροδιαστημική (η οποία απαιτεί ελαφρά, υψηλής αντοχής, υψηλής ανθεκτικότητας στη θερμοκρασία σύνθετα) και η ενέργεια (για παράδειγμα, ενισχυμένα με νανοσωλήνες σφραγίσματα καουτσούκ για μεγάλες πλατφόρμες άντλησης πετρελαίου). Μόλις το κόστος των νανοσωλήνων γίνει συγκρίσιμο με αυτό των ινών άνθρακα (ή ακόμα και με εκείνο του πολύ φθηνότερου ενισχυτικού μαύρου άνθρακα), εμπορεύματα όπως τα ελαστικά από καουτσούκ γεμισμένα με νανοσωλήνες θα μπορούσαν να παραχθούν μαζικά[42].

### 3.3 Νανοσύνθετο υλικό πολυαιθυλενίου-νανοσωλήνων άνθρακα

Η δομή του νανοσυνθέτου πολυαιθυλενίου-νανοσωλήνων άνθρακα δεν χρήζει ιδιαίτερης ανάλυσης, αφού όντας σύνθετο υλικό δεν συμβαίνει κάποια χημική αντίδραση μεταξύ των νανοσωλήνων άνθρακα και της μήτρας, οπότε στην ουσία υπάρχουν δύο διαφορετικές φάσεις σε ένα υλικό. Οι νανοσωλήνες άνθρακα περιβάλλονται από το πολυαιθυλένιο και συνήθως συγκρατούνται με αυτό μέσω δυνάμεων Van der Waals στη διεπιφάνεια (εικόνα 3.3.1).



Εικόνα 3.3.1. Απεικόνιση νανοσωλήνα άνθρακα σε μήτρα πολυαιθυλενίου από τους Griebel et al [51]. Το κενό γύρω από το νανοσωλήνα άνθρακα αποτελεί τη διεπιφάνεια μήτρας-νανοσωλήνα που κυβερνάται από τις διαμοριακές δυνάμεις Van der Waals.

Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι μελέτες με προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής από τους Frankland et al [52] έχουν δείξει ότι η εισαγωγή ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ νανοσωλήνων και μήτρας μπορούν να ενισχύσουν τη συνοχή της διεπιφάνειας, επιτρέποντας μεγαλύτερη μεταφορά φορτίου και ενισχύοντας τις μηχανικές ιδιότητες. Στα πλαίσια αυτής της εργασίας, ωστόσο, δεν θα υπάρξει ενασχόληση με τέτοια συστήματα.

Εκτός από τις δυνάμεις στη διεπιφάνεια, σημαντικό ρόλο στις τελικές μηχανικές ιδιότητες παίζει και ο προσανατολισμός του νανοσωλήνα άνθρακα εντός της μήτρας, λόγω της ανισοτροπίας τους. Με το διαμήκες μέτρο ελαστικότητάς τους να είναι πολύ μεγαλύτερο του εγκάρσιου, είναι προφανές ότι αναμένεται μεγαλύτερη ακαμψία του νανοσυνθέτου στη διεύθυνση του άξονα μήκους του νανοσωλήνα. Επίσης, και πάλι από μελέτες των Frankland et al [53] με μοριακές προσομοιώσεις πάνω στη μηχανική συμπεριφορά νανοσυνθέτων πολυαιθυλενίου-νανοσωλήνων άνθρακα έχει δειχθεί ότι η ενίσχυση της ακαμψίας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το λόγο μήκους-διαμέτρου του νανοσωλήνα. Πολύ μικροί λόγοι μήκους-διαμέτρου οδηγούν σε αμελητέα ενίσχυση, κάτι που δικαιολογείται από την απόκλιση από τους λόγους τυπικών νανοσωλήνων άνθρακα που μπορεί να ξεπερνούν και το 10000 (βλέπε παράγραφο 1.2).

Για ένα νανοςύνθετο υπό μονοαξονική φόρτιση, η εξάρτηση του διαμήκους και εγκάρσιου μέτρου ελαστικότητας από το κλάσμα όγκου των νανοσωλήνων άνθρακα μπορεί να προβλεφθεί από τον κανόνα των μιγμάτων [53] :

$$E_{comp.long} = E_{CNT.long} V_{CNT} + E_M V_M \quad (3.3.1)$$

$$\frac{1}{E_{comp.trans}} = \frac{V_{CNT}}{E_{CNT.trans}} + \frac{V_M}{E_M} \quad (3.3.2),$$

όπου:

$E_{comp.long}$  : το διαμήκες μέτρο ελαστικότητας του νανοσυνθέτου

$E_{CNT.long}$  : το διαμήκες μέτρο ελαστικότητας του νανοσωλήνα

$V_{CNT}$ : το κλάσμα όγκου του νανοσωλήνα

$E_M$ : το μέτρο ελαστικότητας της μήτρας

$V_M$ : το κλάσμα όγκου της μήτρας

$E_{comp.trans}$  : το εγκάρσιο μέτρο ελαστικότητας του νανοσυνθέτου

$E_{CNT.trans}$  : το εγκάρσιο μέτρο ελαστικότητας του νανοσωλήνα.

Αποκλίσεις από την παραπάνω σχέση υπάρχουν λόγω διαφόρων παραγόντων όπως αυτοί που έχουν αναφερθεί παραπάνω (λόγος μήκους-διαμέτρου, ασθενής συνοχή διεπιφάνειας) [53].

Εργαστηριακά αποτελέσματα σχετικά με την επίδραση των νανοσωλήνων άνθρακα στις μηχανικές ιδιότητες του πολυαιθυλενίου παρουσιάζονται στον πίνακα 3.2.1. Όσον αφορά στα ευρήματα μέσω της διενέργειας μοριακών προσομοιώσεων, οι Griebel και



Hamaekers [51] σε ανάλογη δουλειά με τους Frankland et al [53] κατέληξαν στα ακόλουθα αποτελέσματα (πίνακας 3.3.1) για τα διαμήκη και εγκάρσια μέτρα ελαστικότητας συνθέτου πολυαιθυλενίου-νανοσωλήνων άνθρακα :

Υλικό	Διαμήκες μέτρο ελαστικότητας (GPa)	Εγκάρσιο μέτρο ελαστικότητας (GPa)
Πολυαιθυλένιο	0,6142	0,7100
Σύνθετο 1	1,7422	0,6455
Σύνθετο 2	25,435	1,1010

**Πίνακας 3.3.1. Αποτελέσματα διαμήκων και εγκάρσιων μέτρων ελαστικότητας συστημάτων νανοσυνθέτων πολυαιθυλενίου-νανοσωλήνων άνθρακα με μοριακές προσομοιώσεις των Griebel και Hamaekers [51]. Το σύνθετο 1 περιέχει μακριούς νανοσωλήνες απείρου μήκους, ενώ το σύνθετο 2 νανοσωλήνες μικρού μήκους.**

## **Κεφάλαιο 4: Προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής (Molecular Dynamics Simulations - MD)**

### **4.1 Σκοπός προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής**

Με τις πρώτες ηλεκτρονικές υπολογιστικές συσκευές ξεκίνησαν και οι πρώτες προσομοιώσεις σε υπολογιστή κατά τη διάρκεια του Δευτέρου Παγκοσμίου Πολέμου, ως εργαλείο διεξαγωγής υπολογισμών υψηλών απαιτήσεων για τη παραγωγή πυρηνικών όπλων και το «σπάσιμο» κωδικών. Με την αρχή της χρήσης ηλεκτρονικών υπολογιστών για μη στρατιωτικούς σκοπούς στις αρχές του 1950, ξεκίνησε και η επίλυση μεγαλύτερου εύρους προβλημάτων μέσω αυτών, κάτι που σηματοδότησε και τη γέννηση της προσέγγισης της προσομοίωσης σε υπολογιστή [54].

Η χρήση του υπολογιστή στην περίπτωση μελέτης ιδιοτήτων υλικών είναι ιδιαίτερα σημαντική . Πριν την ανακάλυψη των προσομοιώσεων σε υπολογιστή, ο μόνος τρόπος να πρόβλεψης των ιδιοτήτων μοριακών ουσιών ήταν η χρήση θεωρητικών προσεγγίσεων (εξίσωση Van der Waals για πυκνά αέρια, θεωρία Debye-Hückel για ηλεκτρολύτες), οι οποίες δεν μπορούν να οδηγήσουν σε αποτελέσματα υψηλής ακρίβειας. Με τις προσομοιώσεις σε υπολογιστή το εμπόδιο αυτό ξεπερνιέται, καθώς μέσω αυτών μπορούν να δοθούν αναλυτικές λύσεις σε εξισώσεις που εκφράζουν βασικούς φυσικούς νόμους (π.χ. νόμοι κίνησης του Νεύτωνα) για ένα μεγάλο σύνολο σωματιδίων, και συνεπώς, είναι δυνατή η εύρεση των επιθυμητών ιδιοτήτων των υλικών με καθορισμένη ακρίβεια [54].

Στο πλαίσιο αυτό οι ατομιστικές προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής αποτελούν ένα σημαντικό εργαλείο για την κατανόηση των ιδιοτήτων συνόλων ατόμων ή/και μορίων όσον αφορά στη δομή αλλά και στις μικροσκοπικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους. Με τον τρόπο αυτό γίνεται εφικτή η «γεφύρωση» του μικροσκοπικού με τον μακροσκοπικό κόσμο, κάτι που σημαίνει ότι είναι δυνατή η σύγκριση των αποτελεσμάτων διαφόρων θεωριών και μοντέλων που προβλέπουν τη συμπεριφορά των υλικών με τα αποτελέσματα εργαστηριακών μετρήσεων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δυνατότητα ελέγχου της εγκυρότητας αυτών των μοντέλων-θεωριών ή και το αντίστροφο (εγκυρότητα



Λόγω της πολυπλοκότητας της χρονικής εξέλιξης της συνάρτησης  $A(B(t))$  για μεγάλους αριθμούς μορίων, ο Gibbs πρότεινε την αντικατάσταση της χρονικής μέσης τιμής από τη μέση τιμή συνόλου. Σε αυτή την περίπτωση, θεωρούμε ένα σύνολο σαν μια συλλογή σημείων  $B$  στο χώρο φάσεων. Τα σημεία κατανέμονται με βάση μία συνάρτηση πιθανότητας  $\rho(B)$ . Η συνάρτηση αυτή καθορίζεται από επιλεγμένες σταθερές μακροσκοπικές παραμέτρους (συνθήκες σταθερού αριθμού ατόμων, πίεσης, θερμοκρασίας NPT, συνθήκες σταθερού αριθμού ατόμων, όγκου, θερμοκρασίας NVT κλπ.), οπότε χρησιμοποιείται η γραφή  $\rho_{NPT}$ ,  $\rho_{NVT}$ , ή, γενικότερα  $\rho_{ens}$ . Κάθε σημείο αντιπροσωπεύει ένα τυπικό σύστημα σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή [57].

Η πυκνότητα πιθανότητας για το σύνολο NPT, το οποίο χρησιμοποιείται κυρίως κατά τη διάρκεια των προσομοιώσεων στην παρούσα εργασία, δίνεται από την παρακάτω σχέση [57, 6]:

$$\rho_{NPT} = \frac{1}{Q_{NPT}} \exp(-(H+PV)/k_B T) \quad (4.2.3)$$

όπου  $H$  η χαμιλτονιανή του  $B$  και  $Q_{NPT}$  η ισοθερμοκρασιακή-ισοβαρής συνάρτηση διαμερισμού. Η τελευταία αυτή συνάρτηση δίνεται από τη σχέση:

$$Q_{NPT} = \sum_r \sum_V \exp\left(-\frac{H+PV}{k_B T}\right) \quad (4.2.4)$$

Κατά τη διάρκεια των προσομοιώσεων θα χρησιμοποιείται και το στατιστικό σύνολο NVT, του οποίου η πυκνότητα πιθανότητας είναι [57]:

$$\rho_{NVT} = \frac{1}{Q_{NVT}} \exp(-H/k_B T) \quad (4.2.5)$$

ενώ η ισοθερμοκρασιακή-ισόχωρη συνάρτηση διαμερισμού:

$$Q_{NVT} = \sum_r \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) \quad (4.2.6)$$

Ανατρέχοντας στις αρχές της κλασικής στατιστικής μηχανικής θα οριστεί η Χαμιλτονιανή  $H$  (ολική ενέργεια ενός συστήματος  $N$  σωματιδίων), ως το άθροισμα ολικής κινητικής ενέργειας  $K$  και δυναμικής ενέργειας  $U$ . Οι ενέργειες αυτές αποτελούν συναρτήσεις της ορμής και της θέσης των σωματιδίων του συστήματος οπότε η χαμιλτονιανή θα δίνεται από τη σχέση:

$$H(\vec{r}, \vec{p}) = K(\vec{p}) + V(\vec{r}) \quad (4.2.7)$$

η οποία τελικά γράφεται:

$$H(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n; \vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{p}_3, \dots, \vec{p}_n) = \sum_{i=0}^n \frac{p_i^2}{2m_i} + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n) \quad (4.2.8)$$

Το αριστερό μέρος του αθροίσματος στο δεξί μέλος της εξίσωσης αντιπροσωπεύει την κινητική ενέργεια ενώ το δεξί τη δυναμική. Η δυναμική ενέργεια εκφράζεται σαν το άθροισμα τριών επιμέρους όρων που είναι συναρτήσεις των συντεταγμένων ατόμων, ζευγών ατόμων, τριάδων ατόμων κ.ο.κ.:

$$U(\dot{r}) = \sum_i u_1(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2(r_i, r_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} u_3(r_i, r_j, r_k) \quad (4.2.9)$$

Στην εξίσωση (4.2.9) ο πρώτος όρος αντιπροσωπεύει την επίδραση ενός εξωτερικού πεδίου στο σύστημα και οι υπόλοιποι περιγράφουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ σωματιδίων. Ο πιο σημαντικός είναι ο δεύτερος όρος, ο οποίος περιγράφει το δυναμικό αλληλεπίδρασης ζευγών, ενώ ο τρίτος όρος δεν είναι αμελητέος όταν αναφερόμαστε σε πυκνά συστήματα [6].

### 4.3 Ιδέα-βήματα μοριακής δυναμικής

Οι προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής μοιάζουν σε μεγάλο βαθμό με πραγματικά πειράματα. Κατά τη διενέργεια ενός πραγματικού πειράματος ακολουθείται μια σειρά συγκεκριμένων βημάτων: α) προετοιμάζεται ένα δείγμα του υλικού που επιθυμείται να μελετηθεί, β) συνδέεται το δείγμα αυτό σε ένα μετρητικό όργανο (θερμόμετρο, μανόμετρο, ιξωδόμετρο) και πραγματοποιείται μέτρηση της ιδιότητας ενδιαφέροντος στη διάρκεια κάποιου καθορισμένου χρονικού διαστήματος. Αν οι μετρήσεις υπόκεινται σε στατιστικό θόρυβο, τότε όσος μεγαλύτερο χρόνος χρησιμοποιείται για την εύρεση του μέσου όρου, τόσο μεγαλύτερη αξιοπιστία αποκτούν οι μετρήσεις. Η ίδια ακριβώς λογική ακολουθείται και σε μια προσομοίωση μοριακής δυναμικής. Καταρχάς, προετοιμάζεται ένα δείγμα, με την έννοια ενός μοντέλου συστήματος που αποτελείται από  $N$  σωματίδια (εδώ άτομα καθώς πραγματοποιούνται ατομιστικές προσομοιώσεις), και λύνονται οι εξισώσεις κίνησης του Νεύτωνα μέχρι ως ότου οι ιδιότητες του συστήματος δεν αλλάζουν με την πάροδο του χρόνου (έχει εξισορροπήσει το σύστημα). Μετά την εξισορρόπηση, πραγματοποιείται η μέτρηση της ιδιότητας ενδιαφέροντος. Τα λάθη που μπορεί να γίνουν κατά τη διάρκεια μιας προσομοίωσης είναι παρόμοια με αυτά που μπορεί να συμβούν στην περίπτωση ενός πραγματικού πειράματος, δηλαδή μια λάθος προετοιμασία του δείγματος, ένα ανεπαρκές χρονικό διάστημα μέτρησης, άγνοια του τι ακριβώς μετράται κ.λ.π.

Όπως έχει ήδη προαναφερθεί, για τη μέτρηση μιας παρατηρούμενης ποσότητας σε μια προσομοίωση μοριακής δυναμικής, είναι απαραίτητο η ποσότητα αυτή να εκφραστεί ως συνάρτηση των θέσεων και των ορμών των σωματιδίων του συστήματος μας. Παράδειγμα μιας τέτοιας έκφρασης, είναι ο ορισμός της θερμοκρασίας που κάνει χρήση του ισομοιράσματος της ενέργειας ανάμεσα σε όλους τους βαθμούς ελευθερίας που εισέρχονται τετραγωνικά στη χαμιλτονιανή του συστήματος. Ειδικότερα, για την κινητική ενέργεια ανά βαθμό ελευθερίας ισχύει:

$$\langle \frac{1}{2} m u_a^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (4.3.1)$$

Έτσι αν μετρηθεί η συνολική κινητική ενέργεια του συστήματος και διαιρεθεί με το νούμερο των συνολικών βαθμών ελευθερίας του συστήματος  $N_f$ , τότε προκύπτει η θερμοκρασία του συστήματος σε μια δεδομένη χρονική στιγμή:

$$T(t) = \sum_{i=1}^N \frac{m_i u_i^2(t)}{k_B N_f} \quad (4.3.2)$$

Οι σχετικές διακυμάνσεις στη θερμοκρασία θα είναι της τάξης  $1/\sqrt{N_f}$ . Καθώς το  $N_f$  είναι της τάξης του 100-1000, οι στατιστικές διακυμάνσεις στη θερμοκρασία θα είναι της τάξης του

5-10 %. Για να αποκτηθεί μία αξιόπιστη εκτίμηση της θερμοκρασίας, θα πρέπει να βρεθεί ο μέσος όρος πολλών διακυμάνσεων [54].

Ένα απλό πρόγραμμα μοριακής δυναμικής αποτελείται από τα ακόλουθα βήματα, τα οποία θα αναλυθούν στη συνέχεια [54]:

- 1) Ανάγνωση των αρχικών παραμέτρων που καθορίζουν τις συνθήκες της προσομοίωσης, όπως είναι η αρχική θερμοκρασία, ο αριθμός των σωματιδίων, η πυκνότητα, το χρονικό βήμα
- 2) Εκκίνηση του συστήματος, δηλαδή επιλογή αρχικών θέσεων και ταχυτήτων
- 3) Υπολογισμός των δυνάμεων σε όλα τα σωματίδια
- 4) Ολοκλήρωση των εξισώσεων κίνησης του Νεύτωνα. Τα βήματα (3) και (4) αποτελούν το κορμό της προσομοίωσης, αφού επαναλαμβάνονται κατά τη διάρκεια του υπολογισμού της χρονικής εξέλιξης του συστήματος για το επιθυμητό χρονικό διάστημα
- 5) Μετά την ολοκλήρωση αυτής της διαρκούς επανάληψης υπολογίζονται και τυπώνονται οι μέσες τιμές των μετρούμενων ποσοτήτων, οπότε και ολοκληρώνεται η εργασία.

Εκκίνηση του συστήματος: Για το ξεκίνημα του συστήματος πρέπει να επιλεγούν αρχικές θέσεις και ταχύτητες για όλα τα άτομα του συστήματος. Οι ατομικές θέσεις θα πρέπει να είναι συμβατές με τη δομή που επιθυμούμε να προσομοιώσουμε και τέτοιες ώστε να μην οδηγούν σε μια υπερκάλυψη των ατόμων μεταξύ τους. Οι αρχικές ταχύτητες δημιουργούνται από μια γεννήτρια αριθμών που δίνει σε κάθε συστατικό της ταχύτητας κάθε ατόμου ( $u_x, u_y, u_z$ ) μια τιμή παρμένη από μια ομοιόμορφη κατανομή στο διάστημα  $[-0.5, 0.5]$ . Αυτή η αρχική κατανομή των ταχυτήτων δεν είναι της μορφής Maxwell-Boltzmann, ωστόσο θα γίνει κατά την εξισορρόπηση. Κατά συνέπεια, μετατοπίζονται όλες οι ταχύτητες, ώστε η συνολική ορμή να είναι μηδενική και βαθμονομούνται οι ταχύτητες που προκύπτουν ώστε να προσαρμοστεί η μέση κινητική ενέργεια στην επιθυμητή τιμή. Όπως θα φανεί αργότερα, στην πραγματικότητα δε χρησιμοποιούνται οι ταχύτητες αυτές καθ' εαυτές στον αλγόριθμο λύσης των εξισώσεων κίνησης του Νεύτωνα, αλλά οι θέσεις των σωματιδίων στο τωρινό ( $x$ ) και προηγούμενο ( $x_p$ ) χρονικό βήμα και τη δύναμη που ασκείται στα σωματίδια για να προβλεφθούν οι θέσεις στο επόμενο βήμα. Κατά την εκκίνηση της προσομοίωσης, χωρίς να ληφθούν υπόψη οι νόμοι της μηχανικής αλλά η αρχή διατήρησης της γραμμικής ορμής, προσεγγίζεται το  $x$  για ένα σωματίδιο ως  $x = x_p + u \cdot dt$ .

Υπολογισμός της δύναμης: Ο υπολογισμός της δύναμης που ασκείται σε κάθε σωματίδιο αποτελεί το πιο χρονοβόρο τμήμα σχεδόν όλων των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής. Αν θεωρηθεί ένα σύστημα με προστιθέμενες αλληλεπιδράσεις ζευγών, θα πρέπει να υπολογιστεί η συνεισφορά στη δύναμη που ασκείται σε ένα σωματίδιο  $i$  από όλους τους γείτονες του  $j$ . Αν αναλογιστούμε μόνο την αλληλεπίδραση μεταξύ ενός σωματιδίου και την κοντινότερη εικόνα (η έννοια της εξηγείται στην παράγραφο 4.4) άλλου σωματιδίου, σε ένα σύστημα  $N$  σωματιδίων θα πρέπει να υπολογιστούν  $N \cdot (N-1)/2$  αποστάσεις ζευγών. Αυτό σημαίνει ότι ο υπολογισμός των δυνάμεων χρειάζεται χρόνο  $N^2$ .

Για να διατηρηθεί ο χρόνος προσομοίωσης αλλά και η απαιτούμενη υπολογιστική ισχύ σε φυσιολογικά επίπεδα χρησιμοποιούνται συγκεκριμένες μεθοδεύσεις όπως το

«cutoff» που χρησιμοποιείται σε διάφορους τύπους δυναμικών (π.χ Lennard Jones) και ορίζει μια απόσταση πέρα από την οποία τα άτομα  $j$  δεν θεωρούνται γείτονες του  $i$  και οπότε η αλληλεπίδραση τους δεν λαμβάνεται υπόψη. Αν τα άτομα βρίσκονται αρκετά κοντά να αλληλεπιδράσουν με βάση το cutoff που έχει οριστεί, τότε υπολογίζεται η δύναμη ανάμεσα τους και τη συνεισφορά στη δυναμική ενέργεια. Σε περίπτωση που επιθυμείται να υπολογιστεί το  $x$ -στοιχείο της δύναμης χρησιμοποιείται ο τύπος [54]:

$$f_x(r) = -\frac{\partial u(r)}{\partial x} = -\left(\frac{x}{r}\right)\left(\frac{\partial u(r)}{\partial r}\right) \quad (4.3.3)$$

Ολοκλήρωση εξισώσεων κίνησης: Μετά τον υπολογισμό όλων των δυνάμεων μεταξύ όλων των σωματιδίων, ολοκληρώνονται οι εξισώσεις κίνησης του Νεύτωνα για να υπολογιστεί η εξέλιξη των θέσεων των σωματιδίων με το χρόνο. Αρκετοί αλγόριθμοι έχουν σχεδιαστεί για το κάνουν αυτό. Ένας από τους απλούστερους αλλά και παράλληλα από τους πιο αποτελεσματικούς, είναι ο αλγόριθμος Verlet.

Για να εξαχθεί ο αλγόριθμος αυτός χρησιμοποιείται η επέκταση συνάρτησης Taylor για τις συντεταγμένες ενός σωματιδίου γύρω στο χρόνο  $t$ :

$$r(t+\Delta t) = r(t) + u(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 + \frac{\Delta t^3}{3!}\ddot{r} + O(\Delta t^4) \quad (4.3.4),$$

όπου με  $f$  συμβολίζεται η δύναμη που ασκείται στο σωματίδιο. Ομοίως με την (4.3.4) προκύπτει:

$$r(t-\Delta t) = r(t) - u(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 - \frac{\Delta t^3}{3!}\ddot{r} + O(\Delta t^4) \quad (4.3.5)$$

Αν αθροίσουμε τώρα τις (4.3.4), (4.3.5) θα προκύψει:

$$r(t+\Delta t) \approx 2r(t) - r(t-\Delta t) + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 \quad (4.3.6)$$

Η πρόβλεψη της νέας θέσης  $r(t+\Delta t)$  περιέχει ένα σφάλμα της τάξης  $\Delta t^4$ , όπου  $\Delta t$  είναι το χρονικό βήμα των προσομοιώσεων μας.

Όπως εξηγήθηκε και προηγουμένως κατά το βήμα 1 και φαίνεται από τη σχέση (4.3.6), ο αλγόριθμος αυτός δεν χρησιμοποιεί την ταχύτητα για την πρόβλεψη των νέων θέσεων. Αφού υπολογιστεί η νέα θέση μέσω της σχέσης (4.3.6), «πετάμε» την προηγούμενη θέση (χρόνος  $t-\Delta t$ ), η νέα θέση (χρόνος  $t+\Delta t$ ) παίρνει τη θέση της τωρινής θέσης (χρόνος  $t$ ) και η τωρινή της προηγούμενης. Έτσι χρησιμοποιώντας και πάλι τη σχέση (4.3.6) υπολογίζεται η επόμενη θέση [54].

Έτσι, μέσω διαδοχικών υπολογισμών των δυνάμεων σε ένα βήμα  $\Delta t$  και κατ' επέκταση των θέσεων των ατόμων μπορεί να ληφθεί μια ολοκληρωμένη τροχιά των ατόμων του συστήματος σε ένα χρόνο επιλογής  $t$ . Μετά από κάθε βήμα μπορούν να υπολογιστούν διάφορες σημαντικές ποσότητες για το σύστημα, όπως είναι η στιγμιαία θερμοκρασία, η στιγμιαία δυναμική ενέργεια και η στιγμιαία συνολική ενέργεια, η οποία σύμφωνα με την κλασική Νευτώνεια Μηχανική θα πρέπει να διατηρείται.

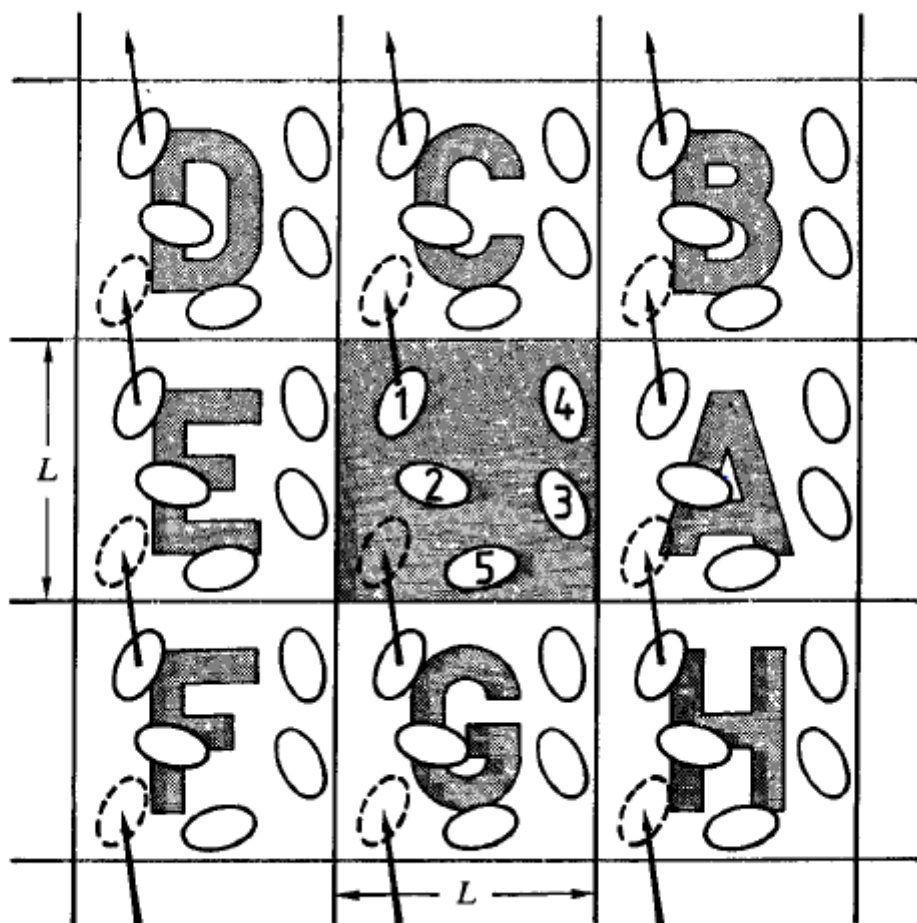
#### 4.4 Ατομιστικό μοντέλο-Περιοδικές Οριακές συνθήκες

Οι προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής διεξάγονται σε έναν όγκο ελέγχου-κουτί προσομοίωσης με συγκεκριμένες διαστάσεις στο χώρο ( $x_{\text{box}}, y_{\text{box}}, z_{\text{box}}$ ), μέσα στα οποία τοποθετείται το σύνολο των σωματιδίων του συστήματος που επιθυμείται να προσομοιωθεί. Οι συντεταγμένες των ατόμων γράφονται σε καρτεσιανή μορφή. Κάθε άτομο που «δημιουργείται» από τον υπολογιστή καταλαμβάνει μνήμη 1 bit και συνήθως χρησιμοποιείται ως η στοιχειώδης δομική μονάδα του συστήματος (η κίνηση του κάθε ατόμου μελετάται μεμονωμένα, οι δυναμικές αλληλεπιδράσεις υπολογίζονται για κάθε άτομο χωριστά κλπ.). Σε περιπτώσεις μεγάλων συστημάτων, μπορεί να παρακαμφθεί η λογική του αυστηρά ατομιστικού μοντέλου και να θεωρηθούν σαν στοιχειώδεις δομικές μονάδες μόρια. Αυτή η τεχνική ονομάζεται μέθοδος ενοποιημένων ατόμων και θα αναλυθεί εκτενέστερα στη συνέχεια, αφού θα χρησιμοποιηθεί σε συγκεκριμένο στάδιο της εργασίας.

Το κουτί έχει συγκεκριμένα όρια. Η συμπεριφορά των ατόμων στο κουτί εξαρτάται άμεσα από τις συνθήκες που εφαρμόζονται στα όρια του. Οι συνθήκες αυτές μπορεί να είναι περιοδικές  $p$  (periodic), σταθερές  $f$  (fixed), ή συρρίκνωσης-περιτύλιξης  $s$  (shrink-wrapped). Οι οριακές συνθήκες  $f$ , όπως αναφέρει και το όνομά τους, διατηρούν τα όρια του κουτιού σταθερά και δεν επιτρέπουν την αλληλεπίδραση ατόμων εντός και εκτός του κουτιού, με τα άτομα που διαπερνούν τα όρια ουσιαστικά να διαγράφονται. Οι συνθήκες  $s$ , όπως και οι  $f$ , δεν επιτρέπουν αλληλεπιδράσεις εκτός των ορίων, ωστόσο επιτρέπουν τη μετακίνηση των ορίων κατά τη διεύθυνση που κινούνται τα άτομα που τείνουν να διαπεράσουν ώστε τελικά να περιέχονται στο κουτί [58].

Οι περιοδικές οριακές συνθήκες (periodic boundary conditions) είναι αυτές που χρησιμοποιούνται κατά κόρον στις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής, καθώς πλεονεκτούν σε σχέση με τις άλλες από την άποψη ότι μπορούν να προσομοιώσουν με μεγάλη εγκυρότητα τη συμπεριφορά ογκωδών συστημάτων, κάτω από τους περιορισμούς που θέτουν η μνήμη του κάθε υπολογιστή και ο χρόνος προσομοίωσης. Οι περιορισμοί αυτοί καθορίζουν συνήθως μια βιωσιμότητα σωματιδίων από 10-10000 [57]. Η βιωσιμότητα αυτή έχει συνήθως σαν αποτέλεσμα την ύπαρξη σημαντικού κλάσματος των σωματιδίων στην επιφάνεια του κουτιού όσο πηγαίνουμε σε πιο μικρά συστήματα, κάτι που σημαίνει ότι οι οριακές συνθήκες επηρεάζουν σε μη αμελητέο βαθμό τις ιδιότητες του συστήματος. Για παράδειγμα, σε έναν απλό κυβικό κρύσταλλο 1000 ατόμων, περίπου το 49% των ατόμων βρίσκονται στην επιφάνεια, ενώ για  $10^6$  το κλάσμα αυτό περιορίζεται στο 6% [54].

Πώς, λοιπόν, αντιμετωπίζεται το πρόβλημα πρόβλεψης σωστής συμπεριφοράς (αλληλεπιδράσεων) των ατόμων που βρίσκονται στην επιφάνεια; Η λύση δίνεται από τη μίμηση της παρουσίας ενός απείρου όγκου γύρω από το σύστημα των  $N$  σωματιδίων [54]. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της χρήσης περιοδικών οριακών συνθηκών, οι οποίες οδηγούν σε μια «κλωνοποίηση» του κουτιού στο χώρο ώστε να διαμορφωθεί ένα άπειρο πλέγμα. Αυτό σημαίνει ότι σε δισδιάστατο επίπεδο το κουτί θα φαίνεται να περιβάλλεται από πιστά αντίγραφά του που ονομάζονται περιοδικές εικόνες (periodic images) (εικόνα 4.4.1).



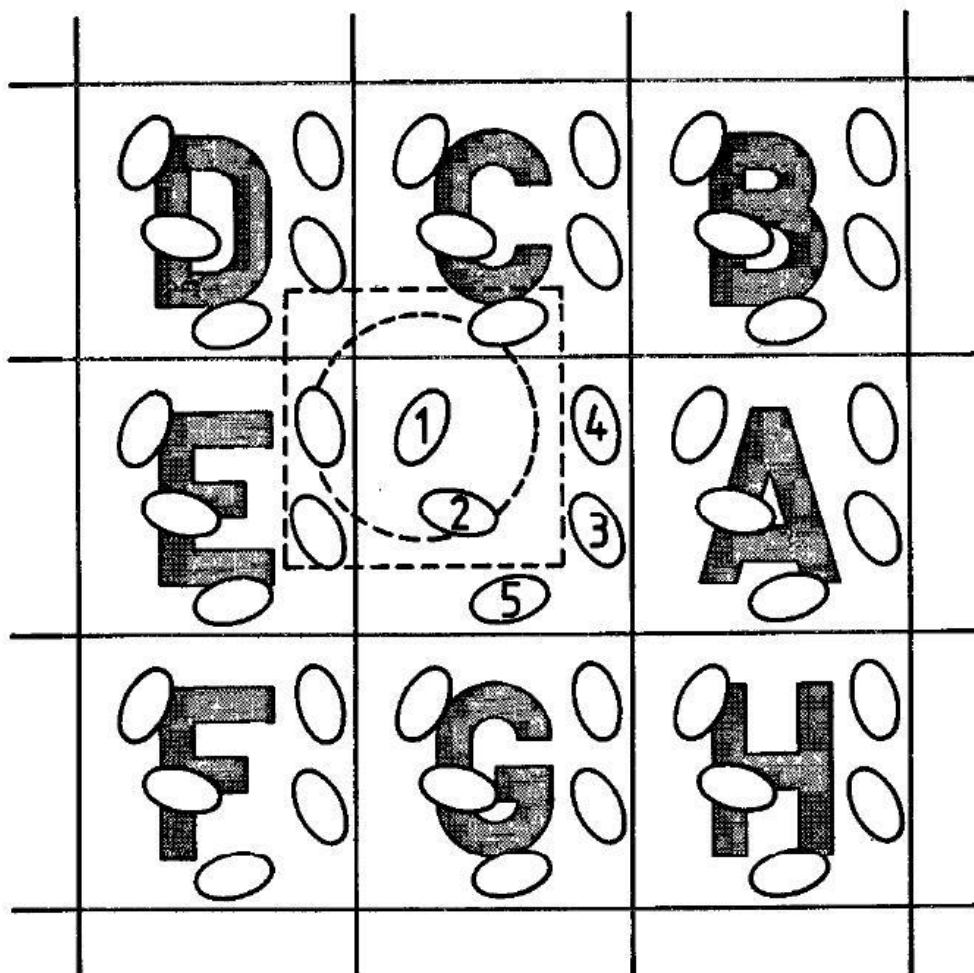
Εικόνα 4.4.1. Ένα σύστημα περιοδικών οριακών συνθηκών στις 2 διαστάσεις. Με  $L$  συμβολίζεται το μήκος το κουτιού, ενώ οι διακεκομμένες γραμμές συμβολίζουν μετακινημένο άτομο διαμέσου των ορίων του κουτιού.

Κατά τη διάρκεια μιας προσομοίωσης καθώς τα σωματίδια κινούνται στο κεντρικό κουτί κινούνται με ακριβώς τον ίδιο τρόπο και στις περιοδικές εικόνες. Οι περιοδικές οριακές συνθήκες ορίζουν ουσιαστικά την απουσία «τοίχου» στα όρια και έτσι όταν ένα σωματίδιο ξεφύγει από το κεντρικό κουτί, επανεισέρχεται σε αυτό από την απέναντι πλευρά του [57].



Έτσι, τώρα, ένα σωματίδιο  $i$  αντιδρά με όλα τα άλλα σωματίδια σε αυτό το άπειρο περιοδικό σύστημα, δηλαδή με όλα τα σωματίδια μέσα στο ίδιο το «πρωτογενές» κουτί, αλλά και όλα τα σωματίδια των περιοδικών εικόνων. Εδώ, λοιπόν, προκύπτει το εξής πρόβλημα: Λόγω της απειρότητας του συστήματος που έχει δημιουργηθεί με τη χρήση των περιοδικών εικόνων, θα είναι και άπειρες οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων, οι οποίες προφανώς δεν μπορούν να αθροιστούν.

Για να λυθεί το πρόβλημα αυτό χρησιμοποιείται μια παραδοχή που ονομάζεται «σύμβαση ελαχίστου εικόνας» (minimum image convention). Βάσει της παραδοχής αυτής, κάθε σωματίδιο στο άπειρο περιοδικό σύστημα περιβάλλεται από ένα νοητό κουτί ιδίων ακριβώς διαστάσεων με το πρωτότυπο περιοδικό κουτί. Το σωματίδιο ενδιαφέροντος  $i$  θα αλληλεπιδράσει μόνο με τα άλλα σωματίδια που βρίσκονται εντός αυτού του νοητού κουτιού, δηλαδή στην ουσία με τις κοντινότερες περιοδικές εικόνες των υπόλοιπων σωματιδίων. Σαν παράδειγμα μπορεί να ληφθεί το σωματίδιο 1 της εικόνας 4.4.2, το οποίο με βάση την παραδοχή της σύμβασης ελαχίστου εικόνας θα αλληλεπιδράσει με τα σωματίδια  $2$ ,  $3_E$ ,  $4_E$  και  $5_C$ .



Εικόνα 4.4.2. Το τετραγωνικό κουτί με διακεκομμένες αντιπροσωπεύει τη σύμβαση ελαχίστου εικόνας. Ο κύκλος με διακεκομμένες γύρω από το άτομο 1 παριστάνει την ακτίνα αποκοπής («cutoff distance»).

Έτσι, για σύστημα  $N$  σωματιδίων για κάθε σωματίδιο  $i$  θα μετρηθούν  $N-1$  αλληλεπιδράσεις (όσες δηλαδή και αν δεν εφαρμόζονταν περιοδικές οριακές συνθήκες) ενώ ο υπολογισμός της συνολικής δυναμικής ενέργειας λόγω των αλληλεπιδράσεων προστιθέμενων ζευγών θα περιλαμβάνει  $\frac{1}{2} N(N-1)$  όρους.

Ο υπολογισμός αυτός μπορεί να είναι αρκετά απαιτητικός ακόμα για ένα σύστημα 1000 σωματιδίων. Καθώς όμως η συνεισφορά στο δυναμικό και στις δυνάμεις γενικά προέρχεται από γείτονες κοντά στο σωματίδιο ενδιαφέροντος, συνήθως κρίνεται σκόπιμο να θεωρηθεί μια ακτίνα αποκοπής (εικόνα 4.4.2), όπως έχει προαναφερθεί, και να συμπεριληφθούν στους υπολογισμούς μόνο οι αλληλεπιδράσεις που περιέχονται μέσα στην ακτίνα αυτή. Στην εικόνα 2 το άτομο 1 λόγω του «cutoff» θα περιοριστεί στην αλληλεπίδραση του με τα άτομα 2 και 4<sub>E</sub>.

Φυσικά το «cutoff» που θα οριστεί κάθε φορά θα πρέπει να καθορίζεται από τον τύπο του δυναμικού που εφαρμόζεται ανάμεσα στα σωματίδια, με τέτοιο τρόπο ώστε να μη χάνονται σημαντικές αλληλεπιδράσεις που θα επηρέαζαν σε μεγάλο βαθμό την πορεία της προσομοίωσης. Για παράδειγμα, για το δυναμικό Lennard-Jones, μια τυπική τιμή «cutoff» που μπορεί να χρησιμοποιηθεί είναι της τάξης  $r_{\text{cutoff}} = 2.5\sigma$ , απόσταση δηλαδή στην οποία η τιμή του δυναμικού για ένα ζεύγος 2 ατόμων είναι το 1.6% του «βάθους πηγαδιού» [57].

## **Κεφάλαιο 5: Λογισμικά-Κώδικες που χρησιμοποιούνται**

### **5.1 VMD (Visual Molecular Dynamics) [59]**

Το VMD έχει σχεδιαστεί για τη μοντελοποίηση, την απεικόνιση και την ανάλυση βιολογικών συστημάτων αλλά και γενικότερων μορίων. Το VMD παρέχει μια μεγάλη ποικιλία μεθόδων για την απόδοση και το χρωματισμό ενός μορίου ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την ανάλυση της τροχιάς μιας προσομοίωσης μοριακής δυναμικής (MD). Συγκεκριμένα, το VMD μπορεί να λειτουργήσει ως ένα γραφικό εμπρόσθιο άκρο για ένα εξωτερικό πρόγραμμα MD με την εμφάνιση και την κίνηση ενός μορίου που υφίσταται προσομοίωση σε έναν απομακρυσμένο υπολογιστή [60].

### **5.2 LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [61]**

Το LAMMPS είναι ένας κλασικός κώδικας μοριακής δυναμικής γραμμένος σε γλώσσα προγραμματισμού C ++ που χρησιμοποιείται για τη μοντελοποίηση ενός συνόλου σωματιδίων σε υγρή, στερεή ή αέρια κατάσταση. Μπορεί να μοντελοποιήσει ατομικά, πολυμερή, βιολογικά, μεταλλικά, κοκκώδη και χονδρόκοκκα συστήματα λίγων μέχρι δισεκατομμυρίων σωματιδίων χρησιμοποιώντας ποικίλα πεδία δυνάμεων και οριακές συνθήκες.

Το LAMMPS ολοκληρώνει τις εξισώσεις κίνησης του Newton για συλλογές ατόμων, μορίων ή μακροσκοπικών σωματιδίων που αλληλεπιδρούν μέσω δυνάμεων μικρής ή μεγάλης εμβέλειας με μια ποικιλία αρχικών και / ή οριακών συνθηκών. Για λόγους υπολογιστική απόδοση, το LAMMPS χρησιμοποιεί λίστες γειτόνων για να παρακολουθεί τα κοντινά σωματίδια. Οι λίστες βελτιστοποιούνται για συστήματα με σωματίδια που είναι απωθητικά σε μικρές αποστάσεις, έτσι ώστε η τοπική πυκνότητα των σωματιδίων να μην

γίνεται ποτέ πολύ μεγάλη. Στις παράλληλες μηχανές, το LAMMPS χρησιμοποιεί τεχνικές χωρικής αποσύνθεσης για να χωρίσει το πεδίο προσομοίωσης σε μικρούς υποτομείς τριών διαστάσεων, εκ των οποίων η κάθε μία αντιστοιχεί σε κάθε επεξεργαστή. Οι επεξεργαστές επικοινωνούν και αποθηκεύουν πληροφορίες για τα άτομα «φάντασματα», δηλαδή για άτομα που συνορεύουν με τον υποτομέα τους. Το LAMMPS είναι πιο αποτελεσματικό για συστήματα των οποίων τα σωματίδια γεμίζουν ένα τετράγωνο ορθογώνιο κουτί με σχεδόν ομοιόμορφη πυκνότητα [62].

### 5.3 OVITO (Open Visualization tool) [63]

Το OVITO αποτελεί λογισμικό απεικόνισης στόχος του οποίου είναι να μεταφράσει τις τρισδιάστατες ατομικές διαμορφώσεις ή τροχιές που παράγονται από προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής ή Monte-Carlo σε μία γραφική αναπαράσταση με νόημα, που επιτρέπει τη φυσική ερμηνεία του συστήματος από τον επιστήμονα [64].

## Κεφάλαιο 6: Δυναμικά

### 6.1 Δυναμικό Lennard-Jones

Το δυναμικό Lennard-Jones αποτελεί μαθηματικό μοντέλο που περιγράφει τη διαμοριακή αλληλεπίδραση μεταξύ δύο ουδέτερων ατόμων ή μορίων. Το δυναμικό Lennard-Jones αναπτύχθηκε το 1924 από τον Άγγλο Χημικό J.E Lennard-Jones, ο οποίος προσπάθησε να συνδέσει τη δυναμική ενέργεια  $U$ , που οφείλεται στις διαμοριακές δυνάμεις με το δεύτερο δυναμικό συντελεστή  $B'$  της εξίσωσης virial για τα πραγματικά αέρια [65,66]. Η προσπάθεια του υπήρξε επιτυχής μόνο για άπολα μόρια με σχετική σφαιρική συμμετρία αλλά τα αποτελέσματα της χρησιμοποιούνται ευρύτατα, καθώς μέχρι στιγμής δεν υπάρχει άλλη γενικευμένη σχέση που να περιλαμβάνει πιο σύνθετα μόρια.

Το δυναμικό Lennard-Jones περιέχει δύο χαρακτηριστικούς όρους, τον απωστικό όρο  $r^{-12}$ , ο οποίος εκφράζει την άπωση κατά Pauli λόγω της υπερκάλυψης των ηλεκτρονιακών νεφών και τον ελκτικό όρο  $r^{-6}$ , ο οποίος οφείλεται στις διαμοριακές δυνάμεις Van der Waals μεταξύ των ατόμων ή μορίων. Αναλυτικά, η εξίσωση που περιγράφει το δυναμικό Lennard-Jones φαίνεται παρακάτω:

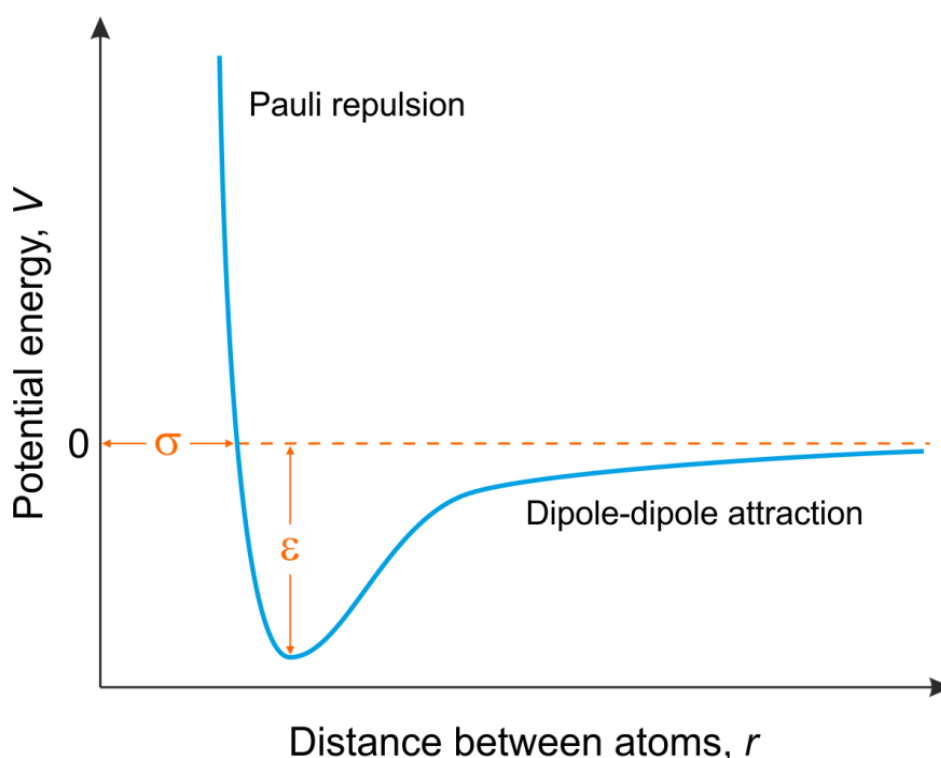
$$U(r_{i,j}) = 4 \varepsilon_{i,j} \left[ \left( \frac{\sigma_{i,j}}{r_{i,j}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{i,j}}{r_{i,j}} \right)^6 \right] \quad (6.1.1),$$

όπου  $\sigma$  η διάμετρος του ατόμου/μορίου,  $\varepsilon$  η ενέργεια που πρέπει να δοθεί στα δύο άτομα/μόρια που αλληλεπιδρούν ώστε να απομακρυνθούν σε άπειρη απόσταση μεταξύ τους και να μην αλληλεπιδρούν [66] και  $r$  η διαμοριακή απόσταση μεταξύ των ατόμων/μορίων. Για δύο διαφορετικούς τύπους ατόμων/μορίων  $i, j$  που αλληλεπιδρούν με βάση το παραπάνω δυναμικό ισχύουν οι κανόνες των Lorentz-Berthelot [67,68]:

$$\sigma_{i,j} = (\sigma_{i,i} + \sigma_{j,j})/2 \quad (6.1.2)$$

$$\varepsilon_{i,j} = \sqrt{\varepsilon_{i,i} \cdot \varepsilon_{j,j}} \quad (6.1.3)$$

Η σχέση (6.1.1) αποδίδεται γραφικά με το παρακάτω σχήμα (εικόνα 6.1.1):



Εικόνα 6.1.1. Το δυναμικό Lennard-Jones σε συνάρτηση με την απόσταση μεταξύ των ατόμων.

Παρατηρείται ότι καθώς  $r \rightarrow \infty$  η δυναμική ενέργεια τείνει στο 0 καθώς σε πολύ μεγάλη απόσταση οι έλξεις είναι σχεδόν μηδενικές. Η ελάχιστη δυναμική ενέργεια και επομένως «βέλτιστη» απόσταση μεταξύ των ατόμων/μορίων εντοπίζεται στο  $\sigma = \sigma_{i,j} \sqrt[6]{2}$  όπου  $U(r_{i,j}) = -\epsilon_{i,j}$ . Η απόσταση στην οποία  $U(r_{i,j}) = 0$  είναι  $r_{i,j} = \sigma_{i,j}$ , κάτω από την οποία παρατηρείται ραγδαία αύξηση της  $U$  (μεγάλη κλίση) λόγω των έντονων απωστικών δυνάμεων [66].

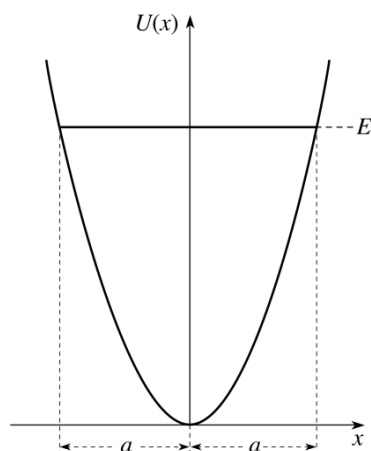
Οι παράμετροι που τίθενται στον κώδικα LAMMPS για τη διενέργεια των προσομοιώσεων για το δυναμικό Lennard-Jones στην απλή μορφή του (σχέση (6.1.1)) είναι το  $\epsilon_{i,j}$ , το  $\sigma_{i,j}$  αλλά και η ακτίνα αποκοπής «cutoff» [69].

## 6.2 Δυναμικό έκτασης δεσμού (Bond stretching)

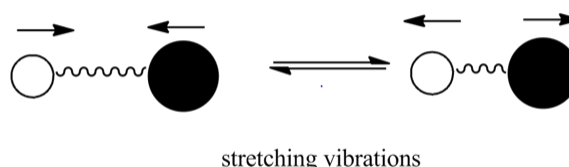
Η προσέγγιση αρμονικού-ταλαντωτή αποτελεί μια απλή αλλά παράλληλα αποτελεσματική αναπαράσταση της ενέργειας των μοριακών δονήσεων. Υποθέτοντας ότι η δυναμική ενέργεια ενός διατομικού δεσμού είναι ανάλογη εκείνης ενός ελατηρίου (εικόνες 6.2.1 και 6.2.2) ορίζεται, σύμφωνα με το νόμο του Hook, το παρακάτω δυναμικό για την έκταση του δεσμού [70]:

$$E = \frac{1}{2} k_l (r - r_0)^2 \quad (6.2.1),$$

όπου  $k_l$  η σταθερά του ελατηρίου,  $r$  η απόσταση μεταξύ των ατόμων και  $r_0$  η απόσταση ισορροπίας γύρω από την οποία γίνεται η ταλάντωση.



Εικόνα 6.2.1. Η ενέργεια δεσμού ως συνάρτηση της απόστασης των ατόμων.



Εικόνα 6.2.2. Απεικόνιση της έκτασης του δεσμού σύμφωνα με την ταλάντωση του ελατηρίου του Hooke.

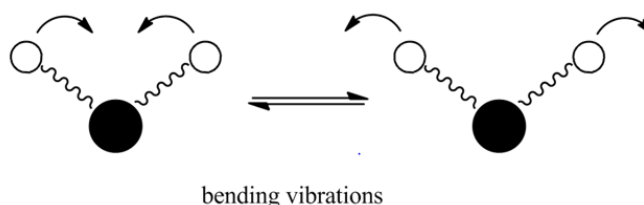
Οι παράμετροι που τίθενται στον κώδικα Lammps για το δυναμικό δεσμού-αρμονικού ταλαντωτή είναι το  $K = \frac{1}{2} k_l$  και η απόσταση ισορροπίας  $r_0$  [71].

### 6.3 Δυναμικό κάμψης δεσμών (Bond bending)

Εκτός από την έκταση του δεσμού, στην κατηγορία των δεσμικών αλληλεπιδράσεων και μοριακών δονήσεων ανήκει και η κάμψη δεσμών που αφορά στη συνεχή μεταβολή της γωνίας που σχηματίζουν δύο δεσμοί [72]. Και σε αυτή την περίπτωση η μεταβολή της δυναμικής ενέργειας λόγω της κάμψης μπορεί να περιγραφεί με τον απλούστερο τρόπο του αρμονικού ταλαντωτή-ελατηρίου (εικόνα 6.3.1) με βάση την παρακάτω σχέση:

$$E = \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 \quad (6.3.1),$$

όπου  $k_\theta$  η σταθερά του ελατηρίου κάμψης,  $\theta$  η γωνία που σχηματίζουν οι δεσμοί μια χρονική στιγμή και  $\theta_0$  η γωνία ισορροπίας γύρω από την οποία γίνεται η ταλάντωση.

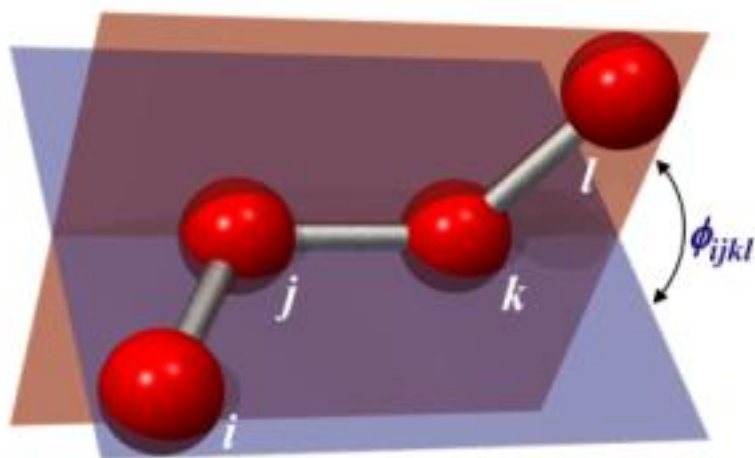


Εικόνα 6.3.1. Απεικόνιση της κάμψης δύο δεσμών σύμφωνα με την ταλάντωση του ελατηρίου του Hooke.

Οι παράμετροι που τίθενται από τη χρήση στο Lammps για το δυναμικό αυτό είναι το  $K = \frac{1}{2} k_{\theta}$ , και η απόσταση ισορροπίας  $\vartheta_0$  [73].

#### 6.4 Δυναμικό στρέψης δεσμών (Torsion)

Ένα ακόμα σημαντικό δυναμικό που σχετίζεται με τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις είναι το δυναμικό στρέψης δεσμών, το οποίο δημιουργείται μεταξύ τεσσάρων διαδοχικών ατόμων που ενώνονται με δεσμούς. Το δυναμικό αυτό εκφράζει τη μεταβολή της ενέργειας που δημιουργείται από τη στρέψη δύο τεμνόμενων επιπέδων γύρω από μία διεδρική γωνία (dihedral angle)  $\phi_{ijkl}$ . Τα επίπεδα αυτά δημιουργούνται από δύο ομάδες τριών ατόμων. Η μία ομάδα είναι η i-j-k και η δεύτερη η j-k-l, όπως φαίνεται στην εικόνα 6.4.1:



Εικόνα 6.4.1. Απεικόνιση της διεδρικής γωνίας στρέψης των 2 επιπέδων που σχηματίζουν τα 2 ζεύγη των 3 ατόμων.

Το δυναμικό στρέψης δεσμών στην πιο απλή του μορφή υπολογίζεται από τον αρμονικό τύπο (harmonic) [74]:

$$E = K[1 + d\cos(n\phi)] \quad (6.4.1)$$

όπου  $K$  η σταθερά ενέργειας,  $d=1$  ή  $-1$ ,  $n$ =ακέραιος  $\geq 0$  και  $\phi$  η διεδρική γωνία.

Εκτός από αυτή τη μορφή του δυναμικού πρέπει να σημειωθεί και η μορφή «multi/harmonic» καθώς θα χρησιμοποιηθεί κατά τη διάρκεια των προσομοιώσεων για το πολυαιθυλένιο και δίνεται από την παρακάτω σχέση [75]:

$$E = \sum_{n=1,5} A_n \cos^{n-1}(\phi) \quad (6.4.2),$$

Οι συντελεστές που απαιτείται να θέσει ο χρήστης του Lammps στην παραπάνω σχέση είναι οι συντελεστές  $A_1, A_2, A_3, A_4, A_5$ .

## 6.5 Δυναμικό TraPPE-UA

Κατά την κατασκευή ενός μεταδιδόμενου μοριακού δυναμικού πεδίου συνήθως ακολουθούνται δύο διαφορετικές προσεγγίσεις για τη διαίρεση των αλκανίων σε σημεία αλληλεπίδρασης. Σύμφωνα με την πρώτη προσέγγιση, κάθε άτομο υδρογόνου και άνθρακα συμπεριφέρεται σαν ένα κέντρο αλληλεπίδρασης και έτσι αυτοί οι δύο τύποι κέντρων αλληλεπίδρασης μπορεί να είναι αρκετοί για την περιγραφή όλων των αλκανίων (μεθάνιο, γραμμικά και διακλαδωμένα). Η δεύτερη προσέγγιση αφορά στη σύνδεση κάθε άνθρακα με τα δεσμευμένα του υδρογόνα σε ένα μοναδικό κέντρο αλληλεπίδρασης, κάτι που οδηγεί στην εισαγωγή των ψευδοατόμων CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH και C. Η πρώτη προσέγγιση είναι σαφώς πιο ρεαλιστική και θεωρείται καταλληλότερη για τη στερεή φάση, ωστόσο η δεύτερη ελαττώνει σημαντικά τα κέντρα αλληλεπίδρασης και επομένως είναι πιο ελκυστική από άποψη χρόνου και υπολογιστικού κόστους [76].

Βασιζόμενοι στη δεύτερη προσέγγιση οι Siermann και Martin [76] ανέπτυξαν το δυναμικό TraPPE (Transferable Potentials for Phase Equilibria) για αλκάνια. Με βάση το μοντέλο αυτό οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ ψευδοατόμων, που χωρίζονται από παραπάνω από τρεις δεσμούς ή ανήκουν σε διαφορετικά μόρια, περιγράφονται μόνο από το δυναμικό Lennard-Jones 12-6. Οι παράμετροι του Lennard-Jones για τα ψευδοάτομα αλκανίων φαίνονται στον πίνακα 6.5.1:

	$\varepsilon/k_B(K)$	$\sigma (\text{Å})$
CH <sub>4</sub>	148	3.73
CH <sub>3</sub>	98	3.75
CH <sub>2</sub>	46	3.95
CH	10	4.68
C	0.5	6.40

Πίνακας 6.5.1. Παράμετροι του δυναμικού Lennard-Jones για όλους τους τύπους ψευδοατόμων αλκανίων σύμφωνα με το δυναμικό TraPPE-UA [76,77].

Όσον αφορά στις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις, με βάση το δυναμικό TraPPE όλα τα ψευδοάτομα συνδέονται με δεσμούς σταθερού μήκους 1.54 Å οι οποίοι ανά δύο χαρακτηρίζονται από γωνίες κάμψης αρμονικού δυναμικού, το οποίο δίνεται από τη σχέση (5). Η παράμετρος της σταθεράς ελατηρίου για την κάμψη γωνιών λαμβάνεται ίση με  $k_{\vartheta}/k_B = 62,500 \text{ K/rad}^2$  σύμφωνα με van der Ploeg and Berendsen [78], ενώ η γωνία ισορροπίας λαμβάνεται  $\theta_0 = 114^\circ$ . Τέλος, τα ψευδοάτομα υπάγονται σε δυναμικό στρέψης δεσμών με βάση τη σχέση που πρότειναν οι Jorgensen et al [79] στο μοντέλο τους για το δυναμικό υγρών υδρογονανθράκων OPLS (Optimized Potentials for Liquid Simulations):

$$E_{tors} = c_1[1 + \cos(\varphi)] + c_2[1 - \cos(2\varphi)] + c_3[1 + \cos(3\varphi)] \quad (6.5.1),$$

όπου  $c_3/k_B = 355,03 \text{ K}$ ,  $c_2/k_B = -68,19 \text{ K}$ , και  $c_1/k_B = 791,32 \text{ K}$  [76].

## 6.6 Δυναμικό Rebo-Airebo

Το δυναμικό Rebo (Reactive empirical bond order potential) είναι ένα δυναμικό που βασίζεται στη θεωρία της τάξης δεσμού (είναι δηλαδή συνάρτηση του τοπικού ατομικού υβριδισμού και της σύζευξης) που αναπτύχθηκε από τους Brenner et al [80] με σκοπό: α) να περιγράφει τα δεσμικά χαρακτηριστικά για στερεό άνθρακα αλλά και για διάφορα υδρογονανθρακικά μόρια που ανήκουν στη βάση δεδομένων μέσω της οποίας έχει γίνει η προσαρμογή των παραμέτρων του δυναμικού β) να παράγει δεσμικές ενέργειες και μήκη δεσμών για συστήματα που δεν περιέχονται στη βάση δεδομένων γ) να επιτρέπει τη θραύση και τη δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών με κατάλληλες αλλαγές στον ατομικό υβριδισμό δ) να μην είναι υπολογιστικά απαιτητικό [80].

Η γενική αναλυτική μορφή που χρησιμοποιείται για την ενδομοριακή δυναμική ενέργεια προέρχεται από τον Abell και τη θεωρία «χημικού ψευδοδυναμικού» (chemical pseudopotential theory) [81]. Ο Abell έδειξε ότι η χημική δεσμική ενέργεια  $E_b$  μπορεί απλά να γραφεί σαν άθροισμα όλων των κοντινότερων γειτόνων στη μορφή :

$$E_b = \sum_i \sum_{j>i} [V^R(r_{ij}) - b_{i,j} V^A(r_{ij})] \quad (6.6.1),$$

όπου:

$V^R(r)$ : Αλληλεπίδραση «προστιθέμενου ζεύγους» (pair-additive) που αντιπροσωπεύει τις ενδοατομικές απωθήσεις (πυρήνα-πυρήνα, κ.λ.π.)

$V^A(r)$ : Αλληλεπίδραση «προστιθέμενου ζεύγους» (pair-additive) που αντιπροσωπεύει την ενδοατομική έλξη από τα ηλεκτρόνια σθένους

$r_{ij}$ : Απόσταση μεταξύ των ζευγών ατόμων  $i$  και  $j$  που είναι κοντινότεροι γείτονες

$b_{ij}$ : Μία τάξη δεσμού μεταξύ των ατόμων  $i$  και  $j$  που προέρχεται από τον Huckel ή παρόμοιου επιπέδου θεωρία ηλεκτρονιακής δομής

Η συνάρτηση της εμπειρικής τάξης δεσμού που χρησιμοποιείται γράφεται σαν άθροισμα των όρων :

$$\overline{b}_{ij} = \frac{1}{2} [b_{ij}^{\sigma-\pi} + b_{ji}^{\sigma-\pi}] + b_{ij}^{\pi} \quad (6.6.2),$$

όπου οι τιμές των συναρτήσεων  $b_{ij}^{\sigma-\pi}$  και  $b_{ji}^{\sigma-\pi}$  εξαρτώνται από τον τοπικό συντονισμό και τις γωνίες δεσμών για τα άτομα  $i$  και  $j$ , αντίστοιχα. Η συνάρτηση  $b_{ij}^{\pi}$  προκύπτει σαν άθροισμα δύο όρων :

$$b_{ij}^{\pi} = \Pi_{ij}^{RC} + b_{ij}^{DH} \quad (6.6.3),$$

όπου η τιμή του όρου  $\Pi_{ij}^{RC}$  εξαρτάται από το αν ο δεσμός μεταξύ των ατόμων  $i$  και  $j$  έχει ριζικό χαρακτήρα και είναι μέρος ενός συζευγμένου συστήματος. Η τιμή του δεύτερου όρου  $b_{ij}^{DH}$  εξαρτάται από τη δίεδρη γωνία για διπλούς δεσμούς άνθρακα-άνθρακα. Η έκφραση αυτή συνδυασμένη με την εξίσωση (6.6.1) χρησιμοποιείται για να καθορίσει τη δεσμική



ενέργεια λόγω ομοιοπολικής δέσμευσης σε οποιοδήποτε σύστημα ατόμων υδρογόνου και άνθρακα.

Όσον αφορά τώρα στις εκφράσεις  $V^R(r)$  και  $V^A(r)$ , αυτές δίνονται από τις ακόλουθες σχέσεις:

$$V^R(r) = f^c(r) \left(1 + \frac{Q}{r}\right) A e^{-\alpha r} \quad (6.6.4),$$

$$V^A(r) = f^c(r) \sum_{n=1,3} B_n e^{-\beta_n r} \quad (6.6.5),$$

όπου η συνάρτηση  $f^c(r)$  περιορίζει το εύρος των ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων. Συγκεκριμένα η προσαρμογή παραμέτρων για τον άνθρακα υποθέτει την τιμή 1 για κοντινότερους γείτονες και 0 για όλες τις άλλες αλληλεπιδράσεις.

Ο πρώτος όρος  $b_{ij}^{\sigma-\pi}$  της εξίσωσης 6.6.2 δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$b_{ij}^{\sigma-\pi} = \left[1 + \sum_{k \neq i,j} f_{ik}^c(r_{ik}) G(\cos(\theta_{ijk})) e^{\lambda_{ijk}} + P_{ij}(N_i^C, N_i^H)\right]^{\frac{1}{2}} \quad (6.6.6),$$

όπου η συνάρτηση  $P$  αντιπροσωπεύει ένα «bicubic spline» και οι ποσότητες  $N_i^C$  και  $N_i^H$  αντιπροσωπεύουν τον αριθμό των ατόμων άνθρακα και υδρογόνου αντίστοιχα, που είναι γείτονες του ατόμου  $i$ . Οι ποσότητες  $N_i^C$  και  $N_i^H$  δίνονται από τις παρακάτω σχέσεις :

$$N_i^C = \sum_{k \neq i,j}^{carbon \ atoms} f_{ik}^c(r_{ik}) \quad (6.6.7)$$

$$N_i^H = \sum_{l \neq i,j}^{hydrogen \ atoms} f_{il}^c(r_{il}) \quad (6.6.8)$$

Για άνθρακα σε στερεή κατάσταση, οι τιμές των  $\lambda$  και της συνάρτησης  $P$  λαμβάνονται 0. Η συνάρτηση  $P$  περιέχει «διορθώσεις» στην αναλυτική συνάρτηση τάξης δεσμού για στερεά κατάσταση που χρειάζονται για την ακριβή μοντελοποίηση των δεσμικών ενεργειών. Ο όρος  $b_{ji}^{\sigma-\pi}$  λαμβάνει μία παρόμοια έκφραση με την εξίσωση (6.6.6), εναλλάσσοντας απλά τους δείκτες  $i, j$ . Η συνάρτηση  $G(\cos(\theta_{ijk}))$  ρυθμίζει τη συνεισφορά του κάθε κοντινότερου γείτονα στην εμπειρική τάξη δεσμού σύμφωνα με το συνημίτονο της γωνίας μεταξύ των ατόμων  $i$  και  $k$  και των ατόμων  $i$  και  $j$  [80].

Το δυναμικό Airebo (Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order) που αναπτύχθηκε από τον Stuart et al [82] αποτελεί στην ουσία μια επέκταση του δυναμικού Rebo. Έτσι, λοιπόν, το δυναμικό Airebo αποτελείται από τρεις προστιθέμενους όρους, το δυναμικό Rebo το οποίο περιγράφει τις κοντινές ( $r < 2$  Angstroms) αλληλεπιδράσεις ατόμων άνθρακα και υδρογόνου (C-C, C-H, H-H), το κλασικό 12-6 δυναμικό Lennard Jones  $E_{LJ} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right]$  και το δυναμικό  $E_{torsion}$ , ένα δυναμικό τεσσάρων ατόμων που περιγράφει ποικίλες αλληλεπιδράσεις δίδρων γωνιών σε υδρογονανθρακικές διαμορφώσεις [83]:

$$E_{airebo} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} [E_{IJ}^{REBO} + E_{ij}^{LJ} + \sum_{k \neq i, j} \sum_{l \neq i, j, k} E_{ijkl}^{TORSION}] \quad (6.6.9)$$

Το  $E_{torsion}$  δίνεται αναλυτικά από την εξής σχέση [84]:

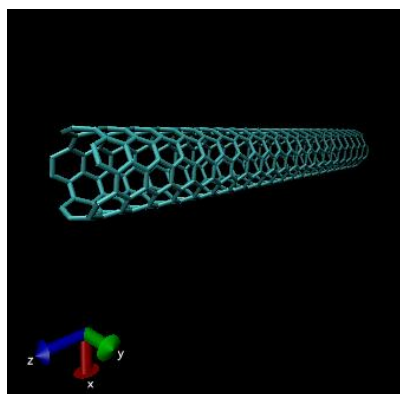
$$E_{ijkl}^{tors} = f_c(r_{ij})f_c(r_{ik})f_c(r_{jl})\varepsilon \left[ \frac{256}{405} \cos^{10} \left( \frac{\varphi}{2} \right) - 0,1 \right] \quad (6.6.10)$$

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

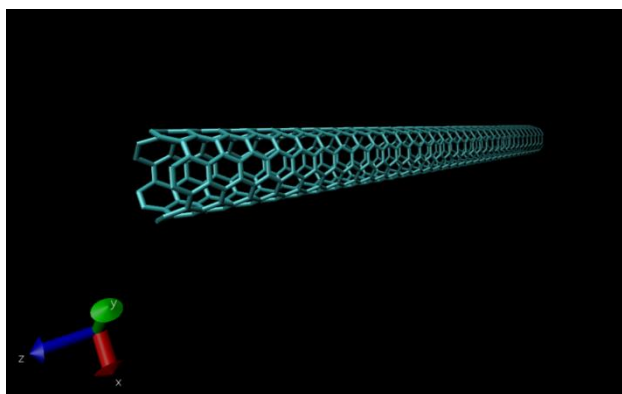
### Κεφάλαιο 7: Μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων νανοσωλήνων άνθρακα

#### 7.1 Κατασκευή νανοσωλήνων άνθρακα

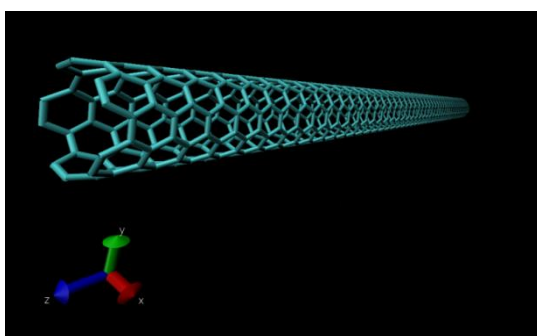
Η κατασκευή των νανοσωλήνων διεξάγεται με τη χρήση του προγράμματος VMD (University of Illinois) και συγκεκριμένα με χρήση του Extension\Modeling\Nanotube builder και επιλογή μήκους δεσμού 0.14418 nm [85]. Ο πρώτος σωλήνας έχει μορφή armchair με χειρόμορφους δείκτες  $(n,m)=(5,5)$ , μήκος 5.00 nm και διάμετρο 0.68 nm (εικόνα 7.1.1). Για τη μελέτη της επίδρασης του μήκους του νανοσωλήνα στις μηχανικές ιδιότητες κατασκευάζονται τρεις νέοι νανοσωλήνες με ίδιους δείκτες  $(n,m)=(5,5)$ , ίδια διάμετρο  $d=0.68$  nm και νέα μήκη 8.00 nm, 11.00 nm και 14.00 nm (εικόνες 7.1.2, 7.1.3 & 7.1.4). Για τη μελέτη της επίδρασης της διαμέτρου κατασκευάζονται 4 νανοσωλήνες με μήκος 8 nm και χειρόμορφους δείκτες  $(n,m)=(8,8)$ ,  $(n,m)=(10,10)$ ,  $(n,m)=(11,11)$  και  $(n,m)=(13,13)$  (εικόνες 7.1.5 – 7.1.8). Οι δείκτες αυτοί δίνουν διαμέτρους 10.84 nm, 13.56 nm, 14.90 nm και 17.6 nm αντιστοίχως.



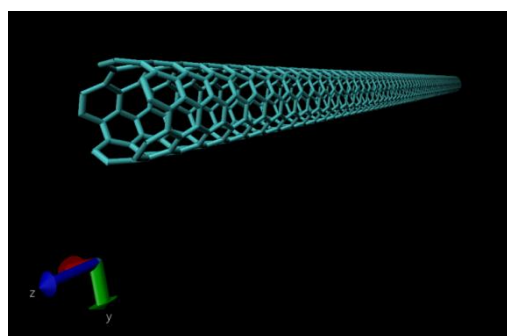
Εικόνα 7.1.1. Νανοσωλήνας armchair (5,5) με μήκος 5 nm κατασκευασμένος μέσω VMD.



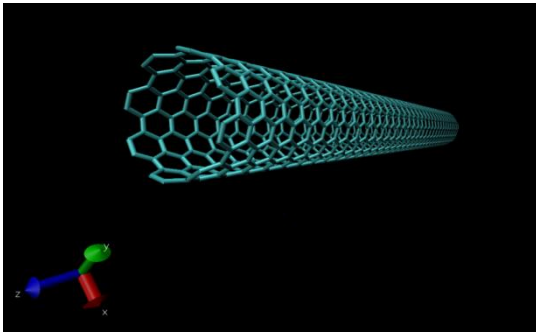
Εικόνα 7.1.2. Νανοσωλήνας armchair (5,5) με μήκος 8 nm.



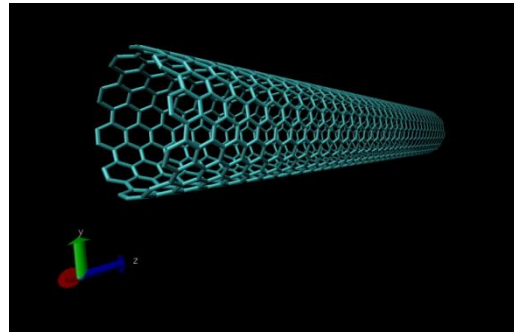
Εικόνα 7.1.3. Νανοσωλήνας armchair (5,5) με μήκος 11 nm.



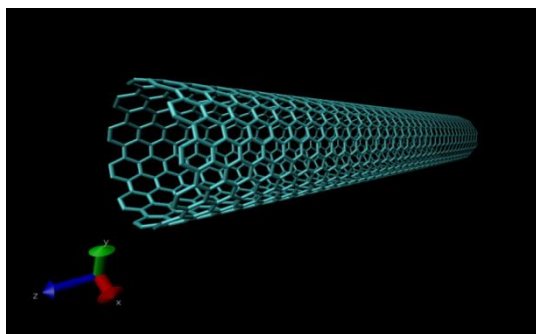
Εικόνα 7.1.4. Νανοσωλήνας armchair (5,5) με μήκος 14 nm.



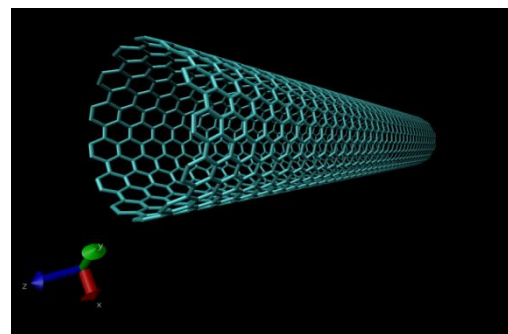
Εικόνα 7.1.5. Νανοσωλήνας armchair (8,8) με μήκος 8 nm.



Εικόνα 7.1.6. Νανοσωλήνας armchair (10,10) με μήκος 8 nm.



Εικόνα 7.1.7. Νανοσωλήνας armchair (11,11) με μήκος 8 nm.



Εικόνα 7.1.8. Νανοσωλήνας armchair (13,13) με μήκος 8 nm.

## 7.2 Δημιουργία αρχείου τοπολογίας συμβατού με το Lammmps

Το επόμενο βήμα μετά την κατασκευή των νανοσωλήνων είναι η εισαγωγή της τοπολογίας του νανοσωλήνων σε αρχείο κατάλληλο να αναγνωστεί από το πρόγραμμα μοριακών προσομοιώσεων Lammmps. Για να επιτευχθεί αυτό, χρησιμοποιείται το plugin του VMD Topotools 1.7. Μέσω της εντολής **topo writelammmpsdata**, δημιουργείται ένα αρχείο με την τοπολογία των ατόμων των νανοσωλήνων (συντεταγμένες καρτεσιανής μορφής στις 3 διαστάσεις), κατάλληλο να αναγνωστεί από το Lammmps μέσω της εντολής **read\_data**.

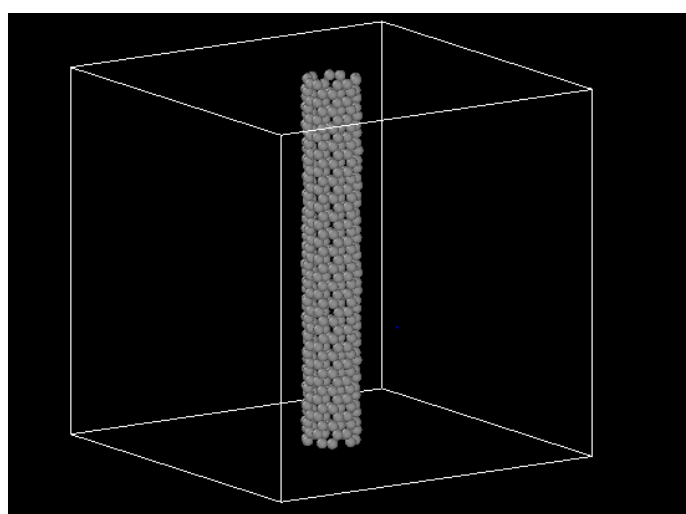
## 7.3 Παράμετροι και τιμές εκκίνησης

Για την προσομοίωση αρχικά επιλέγονται οι παράμετροι εκκίνησης της προσομοίωσης. Ως μονάδες (**units**) επιλέγονται οι metal, καθώς αυτές είναι συμβατές με το δυναμικό που χρησιμοποιείται στη συνέχεια, για τα όρια (**boundary**) χρησιμοποιούνται περιοδικές οριακές συνθήκες (p p p), για χρονικό βήμα (**timestep**) επιλέγεται το 0.001 picosecond (1 femtosecond), ενώ στο στυλ ατόμου (**atom\_style**) το atomic το οποίο αφορά τοπολογία που περιλαμβάνει μόνο τα άτομα. Ως δυναμικό επιλέγεται το airebo potential (Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order) στο **pair\_style** ενώ οι συντελεστές του δυναμικού (**pair\_coeff**) λαμβάνονται από τη βιβλιοθήκη του lamps : \* \*./potentials/CH.airebo C [85,86]. Ως απόσταση αποκοπής cutoff για το δυναμικό λαμβάνεται η  $r_{cutoff} = 3\sigma_c = 10.2$  Angstrom, όπου  $\sigma_c$  η διάμετρος του ατόμου άνθρακα= 3.4 Armstrongs [83] (με βάση

Allen και Tinsley [57], μια τυπική τιμή είναι το  $3\sigma$ ). Να σημειωθεί ότι οι δεσμοί, γωνίες, δίεδρες κ.λ.π. περιέχονται στο δυναμικό `airebo` και δεν τίθενται στην τοπολογία του συστήματος (για αυτό το λόγο χρησιμοποιείται `atomic` στο `atom_style`).

#### 7.4 Εξισορρόπηση του συστήματος

Μετά τις παραμέτρους εκκίνησης, τίθενται οι παράμετροι των μοριακών προσομοιώσεων. Ως θερμοκρασία του συστήματος τίθεται η  $T=300$  K, μέσω της εντολής `velocity create`, ενώ για την εξισορρόπηση χρησιμοποιείται η διαδικασία του Parida [85]. Επιλέγεται το στατιστικό σύνολο `npt` (σταθερή πίεση και θερμοκρασία) με θερμοκρασία 300 K και μηδενική πίεση και στις 3 διαστάσεις. Η εντολή που χρησιμοποιείται είναι η `fix npt`. Το σύστημα αφήνεται να εξισορροπήσει στις συνθήκες αυτές (εικόνα 7.4.1) για 20000 βήματα (20 ps) μέσω της εντολής `run 20000`.



Εικόνα 7.4.1. Απεικόνιση του νανοσωλήνα στο Onito σε κατάσταση ισορροπίας.

#### 7.5 Μονοαξονική παραμόρφωση του συστήματος

Μετά την εξισορρόπηση του συστήματος εφαρμόζεται μονοαξονική παραμόρφωση (σύμφωνα με τη διαδικασία του Parida [85]) του νανοσωλήνα και υπολογισμός των τάσεων που αντιστοιχούν σε διάφορα μεγέθη παραμόρφωσης. Για την επιτέλεση των βημάτων αυτών επιλέγονται συνθήκες `npt` με μηδενική πίεση και θερμοκρασία 300 K στις 2 διαστάσεις του νανοσωλήνα, ενώ η τρίτη διάσταση που αντιστοιχεί στον άξονα αφήνεται ελεύθερη. Στη συνέχεια, εφαρμόζεται η εντολή `fix deform` με `erate` (engineering strain rate) 0.001 (εφελκυσμός) και -0.001 (συμπίεση), δηλαδή το περιοδικό κουτί παραμορφώνεται με ρυθμό  $\pm 0,1\%/picosecond$  (ή  $10^9 s^{-1}$ ) κατά τον άξονα του νανοσωλήνα. Για την εύρεση της παραμόρφωσης σε κάθε timestep αποθηκεύεται το μήκος του κουτιού στον άξονα του νανοσωλήνα μετά την εξισορρόπηση στη μεταβλητή «`L0`» και στη συνέχεια αποθηκεύεται το μέγεθος « $(|z - v_{L0})/v_{L0}$ » στη μεταβλητή `strain`. Τέλος, ο νανοσωλήνας ουσιαστικά «πακτώνεται» στο κουτί μέσω του keyword `remap x` στην εντολή `fix deform` και τα άτομα ακολουθούν την παραμόρφωση του κουτιού. Η εύρεση της τάσης στον άξονα  $z$  (άξονας μήκους του νανοσωλήνα) γίνεται σύμφωνα με τη φόρμουλα του Lammmps. Αθροίζονται δηλαδή τα στοιχεία `szz` του ανά άτομο τανυστή τάσεων για όλα τα άτομα και στη συνέχεια διαιρούνται με τη διάσταση  $d=1$  επί τον όγκο του συστήματος [87]. Ο όγκος του

νανοσωλήνα δεν αποτελεί σαφώς ορισμένη έννοια και μπορεί να προσδιοριστεί με διάφορους τρόπους. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας χρησιμοποιούνται 2 όγκοι  $V_1$  και  $V_2$  οι οποίοι υπολογίζονται με διαφορετικό τρόπο και δίνουν διαφορετικά τελικά αποτελέσματα, η εγκυρότητα των οποίων θα κριθεί από υπάρχοντες θεωρητικές μετρήσεις και από θεωρητικά μοντέλα. Ο όγκος  $V_1$  λαμβάνεται, σύμφωνα με τον Lee [86],  $V_1=8.855 \cdot N_{atom}$  (7.5.1), όπου αριθμός 8.855 αντιστοιχεί στον όγκο του κάθε ατόμου άνθρακα σε Armstrong<sup>3</sup> και  $N_{atom}$  ο αριθμός ατόμων του νανοσωλήνα. Ο όγκος κάθε ατόμου υπολογίζεται μέσω της σχέσης  $V = \frac{MB}{\rho \cdot N_A}$ , όπου MB το μοριακό βάρος του ατόμου άνθρακα,  $\rho=2.25 \text{ g/cm}^3$  η πυκνότητα του γραφίτη σε 1 atm και 20 °C [88] και  $N_A$  ο αριθμός Avocadro. Οι εντολές για τον υπολογισμό της τάσης φαίνονται αναλυτικά παρακάτω:

```
compute temperature all temp
```

```
compute_modify temperature dynamic yes
```

```
compute body_st all stress/atom temperature
```

```
compute strAll all reduce sum c_body_st[3]
```

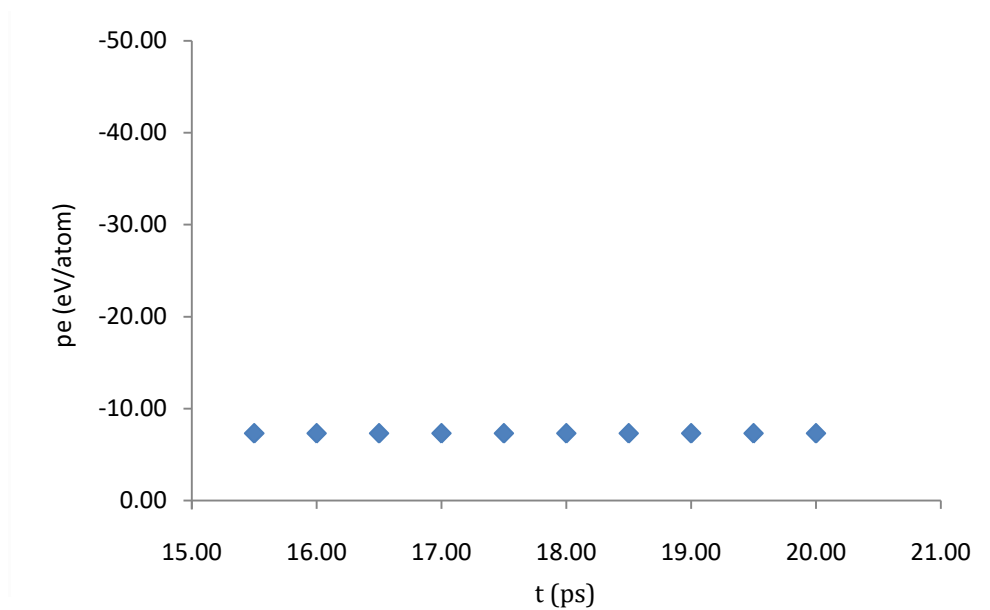
```
variable szz equal (c_strAll)/(8.855*count(all))*(10^-4)
```

Ο όγκος  $V_2$  υπολογίζεται, σύμφωνα με τους Frankland et al [53], βάσει της σχέσης  $V_2 = \frac{\pi(D_{cnt} + D_{vdw})^2}{4} L$  (7.5.2), όπου  $D_{cnt}$  η διάμετρος του νανοσωλήνα,  $D_{vdw}=3.4 \text{ \AA}$  η διάμετρος Van der Waals του ατόμου άνθρακα και  $L$  το μήκος του νανοσωλήνα. Στην περίπτωση αυτή ο νανοσωλήνας θεωρείται συμπαγής κύλινδρος, σύμφωνα με το μοντέλο της συνεχούς ακτίνας το οποίο μπορεί να εφαρμοστεί για συγκεκριμένες διαμέτρους και συγκεκριμένους λόγους διαμέτρου/μήκους, βάσει του χάρτη εφαρμοσιμότητας του Harik [89]. Το μοντέλο της συνεχούς ακτίνας μπορεί να εφαρμοστεί στους νανοσωλήνες μας, καθώς διαθέτουν αρκούντως μικρή διάμετρο και μπορούν να θεωρηθούν απείρως μακριοί αφού εκτείνονται σε όλο το ύψος του κουτιού και υπάγονται σε περιοδικές οριακές συνθήκες.

## 7.6 Αποτελέσματα

### 7.6.1 Αποτελέσματα προσομοίωσης npt

Η δυναμική ενέργεια κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης npt λαμβάνεται ανά 500 βήματα (0.5 ps). Παρακάτω παρουσιάζεται, ενδεικτικά, η δυναμική ενέργεια ως συνάρτηση του χρόνου κατά το τέλος της διαδικασίας εξισορρόπησης για το νανοσωλήνα μήκους 50 Armstrong και διαμέτρου 6.8 Armstrong :



Σχήμα 7.6.1.1. Απεικόνιση της δυναμικής ενέργειας συναρτήσει του χρόνου κατά το τέλος της προσομοίωσης ηρτ για το νανοσωλήνα με  $L=50 \text{ \AA}$  και διάμετρο  $6,8 \text{ \AA}$ . Η σταθερή τιμή της επιβεβαιώνει την εξισορρόπηση του συστήματος.

Υπολογίζοντας το μέσο όρο των τελευταίων 10 ενεργειών που λαμβάνονται για κάθε νανοσωλήνα, προκύπτουν οι παρακάτω δυναμικές ενέργειες (potential energy- $pe$ )/άτομο (atom) στην ισορροπία:

- Νανοσωλήνες ίδιας διαμέτρου και διαφορετικού μήκους

L(Armstrong)	pe/atom(eV)
50	-7.286
80	-7.286
110	-7.286

Πίνακας 7.6.1.1. Μέση δυναμική ενέργεια στην ισορροπία για 3 νανοσωλήνες με διάμετρο  $6.8 \text{ \AA}$  και μήκη  $50, 80$  και  $110 \text{ \AA}$ .

- Νανοσωλήνες ίδιου μήκους και διαφορετικής διαμέτρου

D(Armstrong)	pe/atom(eV)
6.80	-7.286
10.84	-7.347
13.56	-7.362
14.90	-7.367
17.60	-7.373

Πίνακας 7.6.1.2. Μέση δυναμική ενέργεια στην ισορροπία για 5 νανοσωλήνες με μήκος  $80 \text{ \AA}$  και διαμέτρους  $6.80, 10.84, 13.56, 14.9$  και  $17.60 \text{ \AA}$ .

- Νανοσωλήνας σε διάφορα cutoff του δυναμικού airebo

cutoff	pe/atom(eV)
7.48	-7.285
10.20	-7.286
15.30	-7.286

**Πίνακας 7.6.1.3. Μέση δυναμική ενέργεια στην ισορροπία για νανοσωλήνα με μήκος 80 Armstrong και διάμετρο 6.80 Armstrong με παραμέτρους cutoff 7.48, 10.20 και 15.30 Armstrong.**

Παρατηρείται ότι η αύξηση του μήκους δεν επιδρά στη τελική δυναμική ενέργεια του νανοσωλήνα, η αύξηση της διαμέτρου οδηγεί σε μείωση της δυναμικής ενέργειας, ενώ η αύξηση της παραμέτρου cutoff σε πολύ μικρή μείωση και τελική σταθεροποίηση.

#### 7.6.2 Αποτελέσματα δοκιμών παραμόρφωσης για όγκο $V_1$

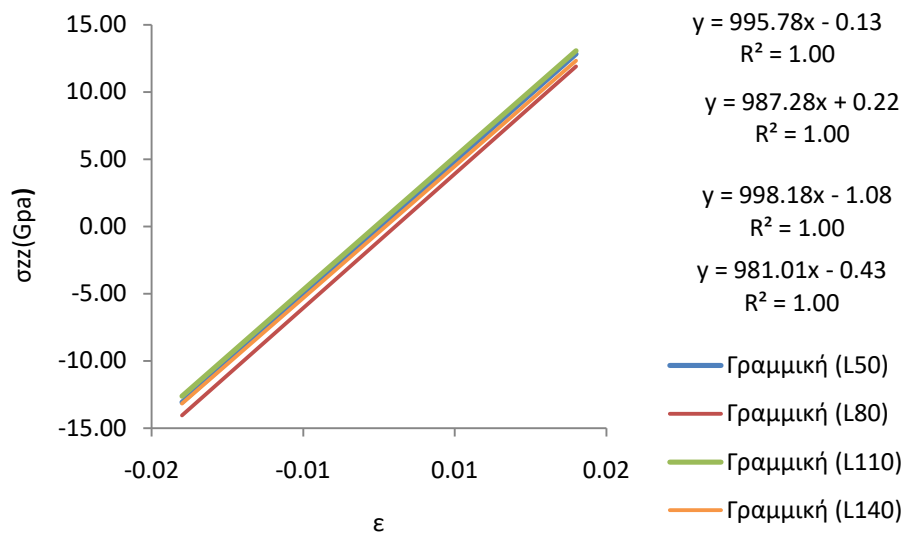
Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών παραμόρφωσης για τα διάφορα συστήματα νανοσωλήνων και τα διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης που προκύπτουν :

- Νανοσωλήνες ίδιας διαμέτρου και διαφορετικού μήκους (πίνακας 7.6.2.1 & σχήμα 7.6.2.1).

$\epsilon$	$\sigma_{zz}$ (GPa)			
	L50	L80	L110	L140
-0.013	-13.374	-14.354	-13.282	-13.755
-0.010	-10.587	-10.916	-9.735	-10.507
-0.007	-6.980	-8.525	-6.481	-7.276
-0.004	-3.457	-4.784	-3.436	-3.814
-0.001	-0.672	-1.674	-0.416	-0.918
0.001	1.062	0.316	1.370	1.020
0.004	3.807	2.803	4.824	3.504
0.007	6.512	5.981	6.688	6.269
0.010	9.421	8.617	9.978	9.229
0.013	12.923	11.767	12.667	11.930

**Πίνακας 7.6.2.1. Αποτελέσματα τάσεων για δοκιμές παραμόρφωσης σε 4 νανοσωλήνες με διάμετρο 6.80 Armstrong και μήκη 50,80,110 και 140 Armstrong για όγκο  $V_1$ .**





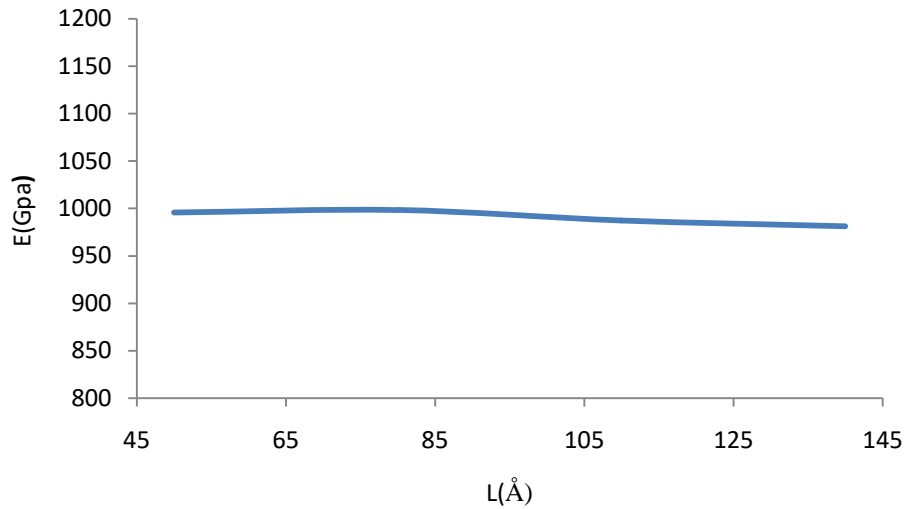
**Σχήμα 7.6.2.1. Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για 4 νανοσωλήνες διαμέτρου 6.80 Armstrong και μηκών 50, 80, 110 και 140 Armstrong για όγκο  $V_1$ .**

Οι ευθείες γραμμές του σχήματος 7.6.2.1 προκύπτουν μέσω ανάλυσης ελαχίστων τετραγώνων. Από την κλίση τους προκύπτουν τα μέτρα ελαστικότητας  $E$  για τον κάθε νανοσωλήνα μήκους  $L$  (πίνακας 7.6.2.2):

$E$ (GPa)	$L$ (Å)
995.78	50
998.18	80
987.28	110
981.01	140

**Πίνακας 7.6.2.2. Μέτρο ελαστικότητας για 4 νανοσωλήνες διαμέτρου 6.80 Armstrong και μήκη 50, 80, 110 και 140 Armstrong για όγκο  $V_1$ .**

Παρατηρούμε ότι δεν υπάρχει σημαντική επιρροή του μήκους του νανοσωλήνα στο μέτρο ελαστικότητάς του (μέγιστη απόκλιση από τη μέση τιμή: 0.96%) (σχήμα 7.6.2.2):

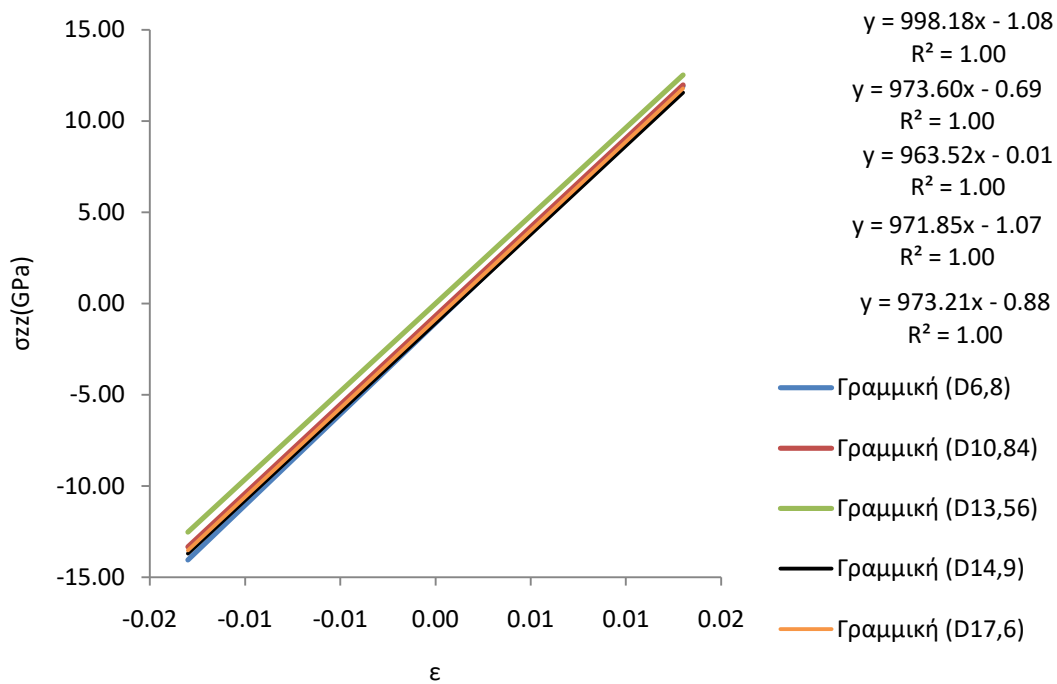


Σχήμα 7.6.2.2. Διάγραμμα μέτρου ελαστικότητας-μήκους για 4 νανοσωλήνες διαμέτρου 6.8 Armstrong και μηκών 50, 80,110 και 140 Armstrong για όγκο  $V_1$ .

- Νανοσωλήνες ίδιου μήκους και διαφορετικής διαμέτρου (πίνακας 7.6.2.3 & σχήμα 7.6.2.3).

$\epsilon$	$\sigma_{zz}$ (Gpa)				
	D6,80	D10,84	D13,56	D14,9	D17,60
-0.013	-14.354	-13.723	-13.115	-14.446	-13.541
-0.010	-10.916	-10.435	-9.571	-10.689	-10.799
-0.007	-8.525	-7.547	-6.733	-7.601	-7.958
-0.004	-4.784	-4.184	-3.760	-4.783	-4.945
-0.001	-1.674	-1.309	-0.464	-1.651	-1.236
0.001	0.316	0.419	1.274	0.207	0.518
0.004	2.803	3.241	3.880	2.934	2.897
0.007	5.981	5.944	6.704	5.328	6.044
0.010	8.617	8.612	9.641	8.795	8.762
0.013	11.767	12.121	12.045	11.175	11.482

Πίνακας 7.6.2.3. Αποτελέσματα τάσεων για δοκιμές παραμόρφωσης σε 5 νανοσωλήνες με μήκος 80 Armstrong και διαμέτρους 6.80, 10.84, 13.56, 14.90 και 17.60 Armstrong για όγκο  $V_1$ .



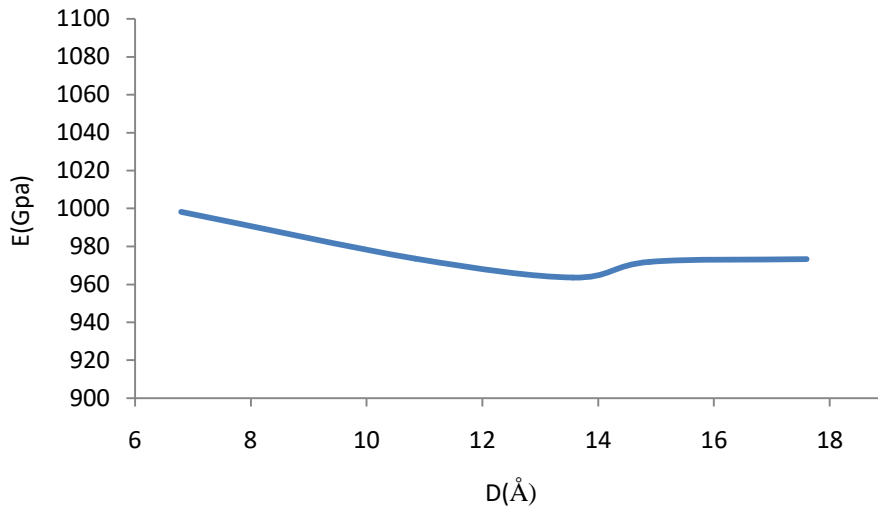
Σχήμα 7.6.2.3. Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για 5 νανοσωλήνες με μήκος 80 Armstrong και διαμέτρους 6.80, 10.84, 13.56, 14.9 και 17.60 Armstrong για όγκο  $V_1$ .

Από την κλίση των ευθειών προκύπτουν τα μέτρα ελαστικότητας για κάθε νανοσωλήνα (πίνακας 7.6.2.4):

$E$ (GPa)	$D$ (Armstrong)
998.18	6.80
973.60	10.84
963.52	13.56
971.85	14.90
973.21	17.60

Πίνακας 7.6.2.4. Μέτρο ελαστικότητας για 5 νανοσωλήνες με μήκος 80 Armstrong και διαμέτρους 6.80, 10.84, 13.56, 14.9 και 17.60 Armstrong για όγκο  $V_1$ .

Παρατηρούμε ότι με την αύξηση της διαμέτρου υπάρχει μια μικρή πτώση του μέτρου ελαστικότητας, με την τιμή του να σταθεροποιείται σχετικά μετά τα 10.84 nm (σχήμα 7.6.2.4):

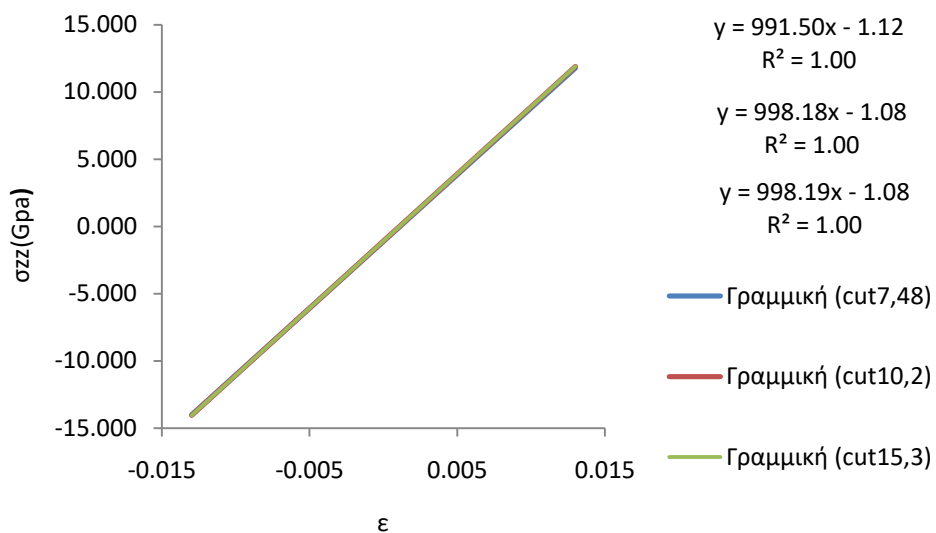


Σχήμα 7.6.2.4. Διάγραμμα μέτρου ελαστικότητας-διαμέτρου για 5 νανοσωλήνες με μήκος 80 Armstrong και διαμέτρους 6.80, 10.84, 13.56, 14.90 και 17.60 Armstrong για όγκο  $V_1$ .

- Νανοσωλήνας σε διάφορα cutoff του δυναμικού airebo (πίνακας 7.6.2.5 & σχήμα 7.6.2.5).

ε	σ <sub>zz</sub> (GPa)		
	cut. 7.48	cut. 10.2	cut. 15.3
-0.013	-14.514	-14.354	-14.356
-0.010	-10.800	-10.916	-10.916
-0.007	-8.077	-8.525	-8.525
-0.004	-4.848	-4.784	-4.784
-0.001	-1.974	-1.674	-1.674
0.001	-0.077	0.316	0.316
0.004	2.885	2.803	2.803
0.007	6.092	5.981	5.981
0.010	8.781	8.617	8.616
0.013	11.369	11.767	11.767

Πίνακας 7.6.2.5. Αποτελέσματα τάσεων για δοκιμές παραμόρφωσης σε νανοσωλήνα με μήκος 80 Armstrong και διάμετρο 6.80 Armstrong με παραμέτρους cutoff 7.48, 10.20 και 15.30 Armstrong για όγκο  $V_1$ .



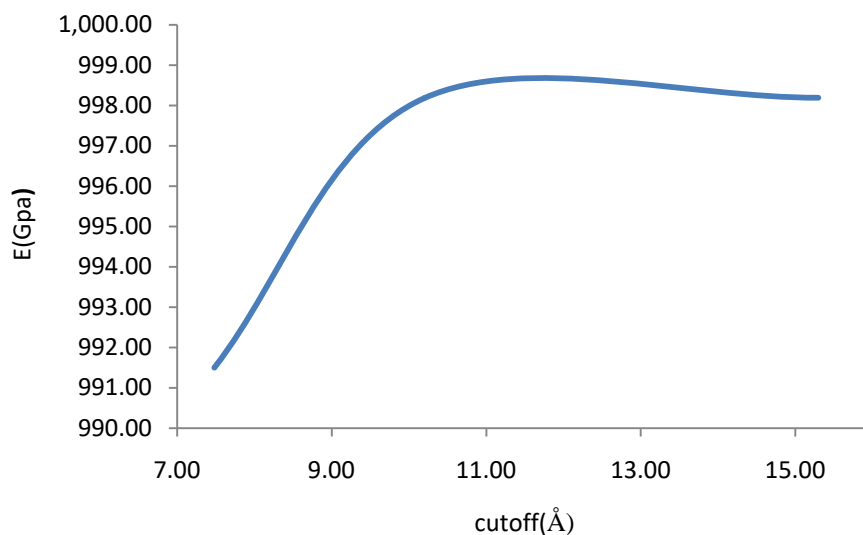
Σχήμα 7.6.2.5. Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για νανοσωλήνα με μήκος 80 Armstrong και διάμετρο 6.80 Armstrong με παραμέτρους cutoff 7.48, 10.20 και 15.30 Armstrong για όγκο  $V_1$ .

Από την κλίση των ευθειών προκύπτουν τα μέτρα ελαστικότητας (πίνακας 7.6.2.6):

$E$ (GPa)	cutoff(Armstrong)
991.50	7.48
998.18	10.20
998.19	15.30

Πίνακας 7.6.2.6. Μέτρο ελαστικότητας για νανοσωλήνα με μήκος 80 Armstrong και διάμετρο 6,80 Armstrong με παραμέτρους cutoff 7.48, 10.20 και 15.30 Armstrong για όγκο  $V_1$ .

Παρατηρούμε ότι με αύξηση της παραμέτρου cutoff παρατηρείται πολύ μικρή άνοδος και τελική σταθεροποίηση του μέτρου ελαστικότητας (σχήμα 7.6.2.6):



Σχήμα 7.6.2.6. Διάγραμμα μέτρου ελαστικότητας-cutoff για νανοσωλήνα με μήκος 80 Armstrong και διάμετρο 6.80 Armstrong με παραμέτρους cutoff 7.48, 10.20 και 15.30 Armstrong για όγκο  $V_1$ .

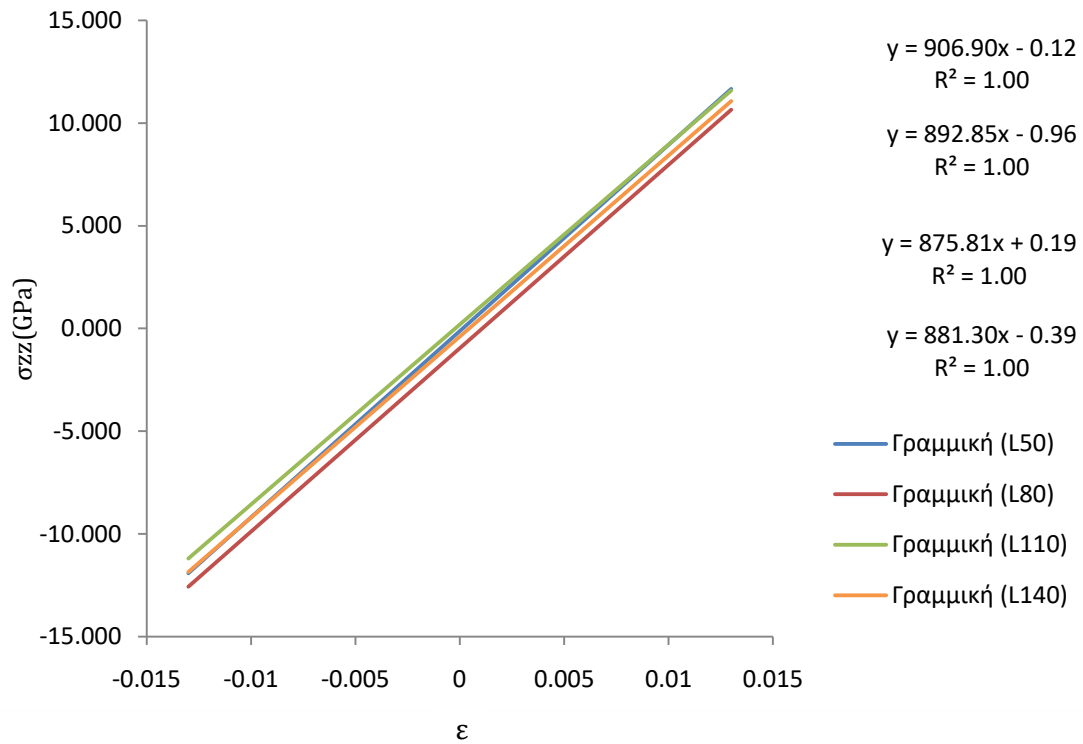
### 7.6.3 Αποτελέσματα δοκιμών παραμόρφωσης για όγκο $V_2$

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών παραμόρφωσης για όγκο νανοσωλήνα  $V_2$ :

- Νανοσωλήνες ίδιας διαμέτρου και διαφορετικού μήκους (πίνακας 7.6.3.1 & σχήμα 7.6.3.1).

ε	σ <sub>zz</sub> (GPa)			
	L50	L80	L110	L140
-0.013	-12.180	-12.840	-11.783	-12.357
-0.010	-9.642	-9.764	-8.635	-9.439
-0.007	-6.357	-7.625	-5.750	-6.536
-0.004	-3.148	-4.279	-3.048	-3.426
-0.001	-0.612	-1.497	-0.369	-0.825
0.001	0.967	0.283	1.215	0.916
0.004	3.467	2.507	4.280	3.147
0.007	5.931	5.350	5.933	5.632
0.010	8.580	7.707	8.851	8.291
0.013	11.770	10.525	11.237	10.717

Πίνακας 7.6.3.1. Αποτελέσματα τάσεων για δοκιμές παραμόρφωσης σε 4 νανοσωλήνες με διάμετρο 6.80 Armstrong και μήκη 50, 80, 110 και 140 Armstrong για όγκο  $V_2$ .



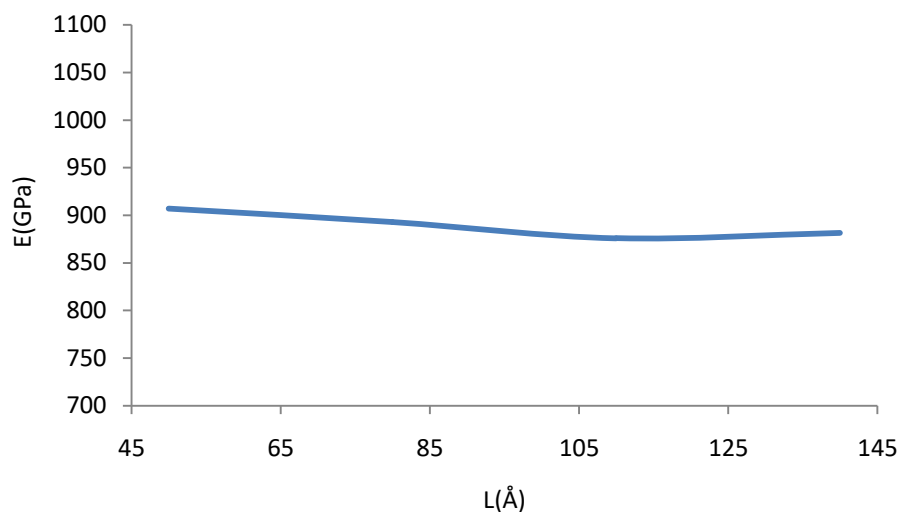
**Σχήμα 7.6.3.1. Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για 4 νανοσωλήνες διαμέτρου 6.80 Armstrong και μηκών 50, 80, 110 και 140 Armstrong για όγκο  $V_2$ .**

Από την κλίση των ευθειών προκύπτουν τα μέτρα ελαστικότητας  $E$  για τον κάθε νανοσωλήνα μήκους  $L$  (πίνακας 7.6.3.2) :

$E(\text{GPa})$	$L(\text{\AA})$
906.90	50
892.85	80
875.81	110
881.30	140

**Πίνακας 7.6.3.2. Μέτρο ελαστικότητας για 4 νανοσωλήνες διαμέτρου 6.80 Armstrong και μήκη 50, 80, 110 και 140 Armstrong για όγκο  $V_2$ .**

Παρατηρούμε ότι και για τον όγκο  $V_2$  δεν υπάρχει σημαντική επιρροή του μήκους του νανοσωλήνα στο μέτρο ελαστικότητάς του (μέγιστη απόκλιση από τη μέση τιμή: 1.95%) (σχήμα 7.6.3.2):



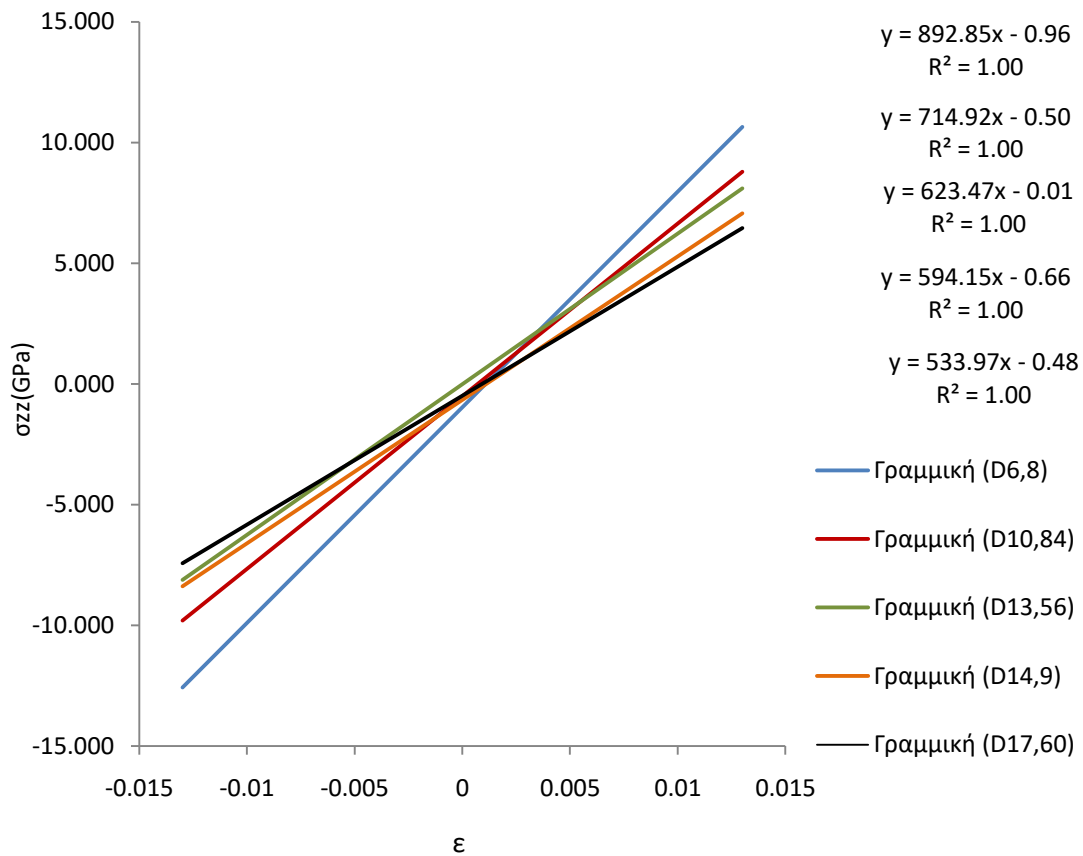
Σχήμα 7.6.3.2. Διάγραμμα μέτρου ελαστικότητας-μήκους για 4 νανοσωλήνες διαμέτρου 6,8 Armstrong και μηκών 50, 80,110 και 140 Armstrong για όγκο V<sub>2</sub>.

- Νανοσωλήνες ίδιου μήκους και διαφορετικής διαμέτρου (πίνακας 7.6.3.3 & σχήμα 7.6.3.3).

ε	σ <sub>zz</sub> (Gpa)				
	D6.80	D10.84	D13.56	D14.9	D17.60
-0.013	-12.840	-10.077	-8.486	-8.832	-7.429
-0.010	-9.764	-7.663	-6.193	-6.535	-5.925
-0.007	-7.625	-5.542	-4.357	-4.647	-4.366
-0.004	-4.279	-3.072	-2.433	-2.924	-2.713
-0.001	-1.497	-0.961	-0.300	-1.009	-0.678
0.001	0.283	0.307	0.824	0.127	0.284
0.004	2.507	2.380	2.511	1.794	1.590
0.007	5.350	4.364	4.338	3.257	3.316
0.010	7.707	6.324	6.238	5.377	4.807
0.013	10.525	8.900	7.794	6.832	6.300

Πίνακας 7.6.3.3. Αποτελέσματα τάσεων για δοκιμές παραμόρφωσης σε 5 νανοσωλήνες με μήκος 80 Armstrong και διαμέτρους 6.80, 10.84, 13.56, 14.90 και 17.60 Armstrong για όγκο V<sub>2</sub>.





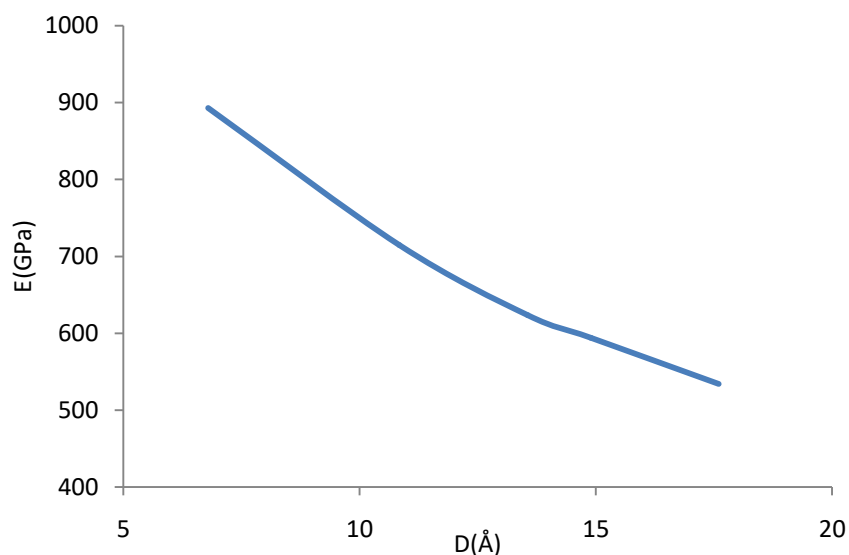
Σχήμα 7.6.3.3. Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για 5 νανοσωλήνες με μήκος 80 Armstrong και διαμέτρους 6.80, 10.84, 13.56, 14.9 και 17.60 Armstrong για όγκο  $V_2$ .

Από την κλίση των ευθειών προκύπτουν τα μέτρα ελαστικότητας για κάθε νανοσωλήνα (πίνακας 7.6.3.4):

E(GPa)	D(Armstrong)
892.85	6.80
714.92	10.84
623.47	13.56
594.15	14.90
533.97	17.60

Πίνακας 7.6.3.4. Μέτρο ελαστικότητας για 5 νανοσωλήνες με μήκος 80 Armstrong και διαμέτρους 6.80, 10.84, 13.56, 14.9 και 17.60 Armstrong για όγκο  $V_2$ .

Παρατηρούμε ότι για τον όγκο  $V_2$  με αύξηση της διαμέτρου προκύπτει σημαντική πτώση του μέτρου ελαστικότητας (σχήμα 7.6.3.4):

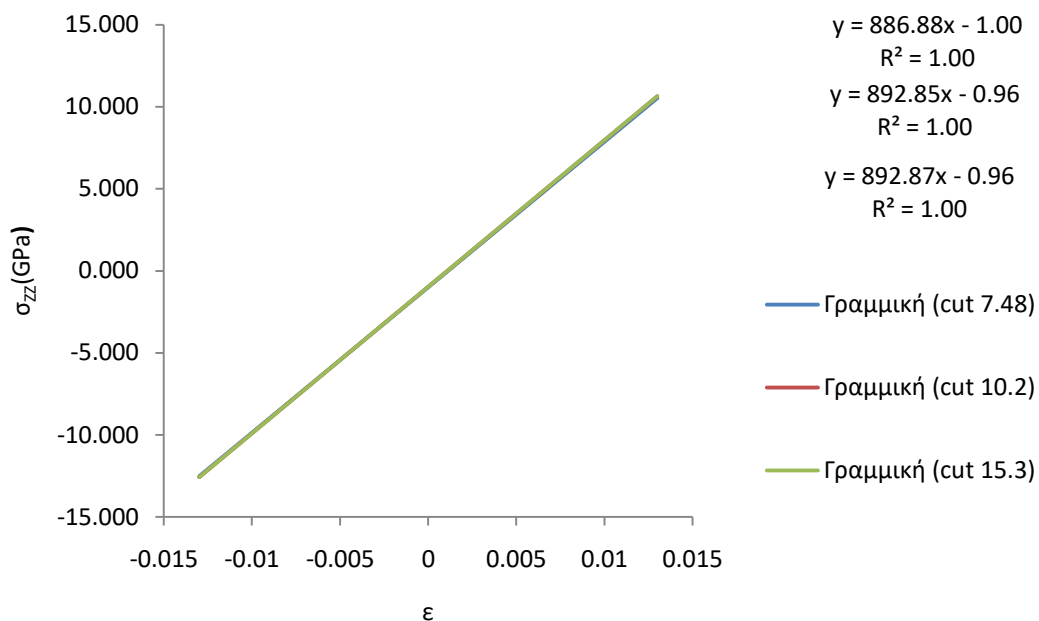


Σχήμα 7.6.3.4. Διάγραμμα μέτρου ελαστικότητας-διαμέτρου για 5 νανοσωλήνες με μήκος 80 Armstrong και διαμέτρους 6.80, 10.84, 13.56, 14.90 και 17.60 Armstrong για όγκο  $V_2$ .

- Νανοσωλήνας σε διάφορα cutoff του δυναμικού αϊρεβο (πίνακας 7.6.3.5 & σχήμα 7.6.3.5).

ε	σ <sub>zz</sub> (GPa)		
	cut. 7.48	cut. 10.2	cut. 15.3
-0.013	-12.983	-12.840	-12.841
-0.010	-9.660	-9.764	-9.764
-0.007	-7.224	-7.625	-7.625
-0.004	-4.337	-4.279	-4.279
-0.001	-1.766	-1.497	-1.497
0.001	-0.069	0.283	0.283
0.004	2.581	2.507	2.507
0.007	5.449	5.350	5.350
0.010	7.855	7.707	7.707
0.013	10.169	10.525	10.525

Πίνακας 7.6.3.5. Αποτελέσματα τάσεων για δοκιμές παραμόρφωσης σε νανοσωλήνα με μήκος 80 Armstrong και διάμετρο 6.80 Armstrong με παραμέτρους cutoff 7.48, 10.20 και 15.30 Armstrong για όγκο  $V_2$ .



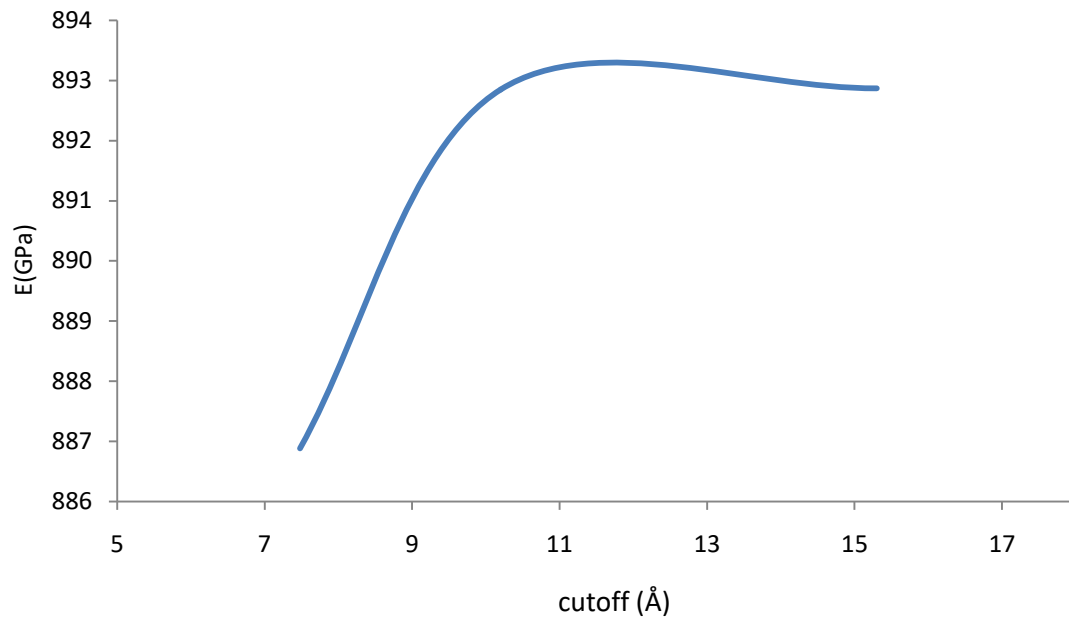
Σχήμα 7.6.3.5. Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για νανοσωλήνα με μήκος 80 Armstrong και διάμετρο 6.80 Armstrong με παραμέτρους cutoff 7.48, 10.20 και 15.30 Armstrong για όγκο  $V_2$ .

Από την κλίση των ευθειών προκύπτουν τα μέτρα ελαστικότητας (πίνακας 7.6.3.6):

E(GPa)	cutoff(Armstrong)
886.88	7.48
892.85	10.20
892.87	15.30

Πίνακας 7.6.3.6. Μέτρο ελαστικότητας για νανοσωλήνα με μήκος 80 Armstrong και διάμετρο 6.80 Armstrong με παραμέτρους cutoff 7.48, 10.20 και 15.30 Armstrong για όγκο  $V_2$ .

Παρατηρούμε ότι με αύξηση της παραμέτρου cutoff παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά του μέτρου ελαστικότητας με αυτή του όγκου  $V_1$  (σχήμα 7.6.3.6):

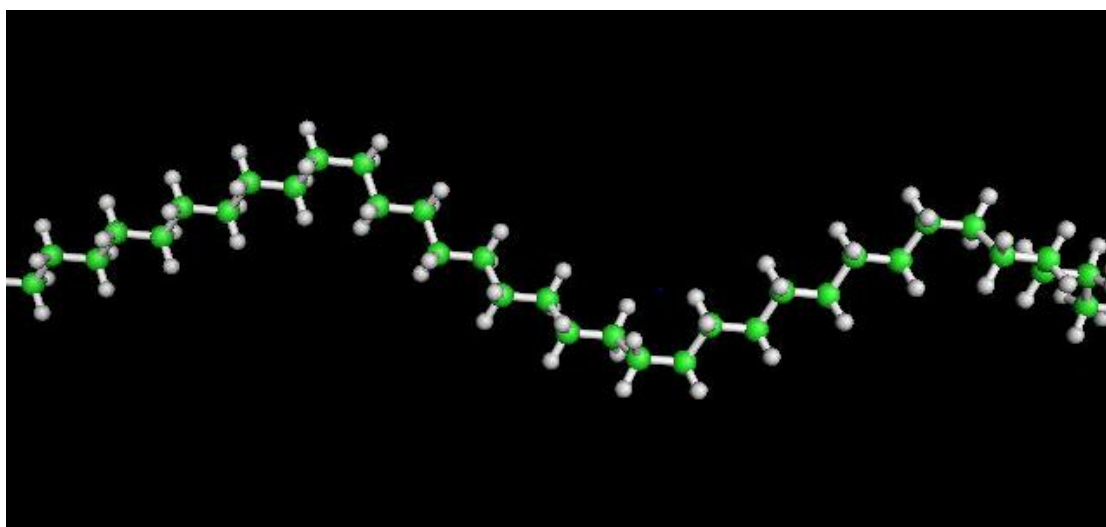


**Σχήμα 7.6.3.6. Διάγραμμα μέτρου ελαστικότητας-cuttoff για νανοσωλήνα με μήκος 80 Armstrong και διάμετρο 6.80 Armstrong με παραμέτρους cutoff 7.48, 10.20 και 15.30 Armstrong για όγκο  $V_2$ .**

## Κεφάλαιο 8: Μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων πολυαιθυλενίου

### 8.1 Κατασκευή πολυαιθυλενίου

Η δομή του πολυαιθυλενίου (PE) κατασκευάζεται μέσω του ιστότοπου **nanoHub.org** [90], ο οποίος παρέχει ένα σημαντικό εργαλείο τόσο για την κατασκευή της τοπολογίας ενώσεων, όσο και για τη διενέργεια προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής με τη χρήση του κώδικα LAMMPS. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιώντας το tool **polymer modeler** του nanoHUB κατασκευάζονται 23 all-trans γραμμικές αλυσίδες πολυαιθυλενίου αποτελούμενες από 180 άτομα άνθρακα η κάθε μία.



Εικόνα 8.1.1. Δομή αλυσίδας πολυαιθυλενίου κατασκευασμένη μέσω του polymer modeler του nanoHUB.

Όπως φαίνεται και στην εικόνα 8.1.1, η δομή που κατασκευάζεται μέσω του nanoHUB περιέχει υδρογόνα. Επειδή κατά τη διενέργεια των προσομοιώσεων χρησιμοποιείται το μοντέλο των ενοποιημένων ατόμων για μείωση υπολογιστικού κόστους και απαιτούμενου χρόνου, τα υδρογόνα αυτά πρέπει να αφαιρεθούν και σαν στοιχειώδεις μονάδες (bits) να χρησιμοποιηθούν οι ομάδες-ψευδοάτομα  $\text{CH}_2$  και  $\text{CH}_3$  (εικόνα 8.2.1). Αυτό επιτυγχάνεται με κατάλληλη επεξεργασία της τοπολογίας στη μορφή που αυτή παρέχεται από το tool του nanoHUB, ώστε να διαβάζεται από τον κώδικα lammps. Η αφαίρεση αυτή συνοδεύεται από κατάλληλη αναδιαμόρφωση των δεσμών, των γωνιών και διεδρων στην τοπολογία. Συγκεκριμένα, στην τοπολογία τοποθετούνται δεσμοί ανά δύο διαδοχικά άτομα άνθρακα, γωνίες ανά τρία διαδοχικά άτομα άνθρακα και διέδρες ανά τέσσερα άνθρακα, όπως ορίζει και το δυναμικό συνοχής μίας αλυσίδας πολυαιθυλενίου.

### 8.2 Παράμετροι και τιμές εκκίνησης

Το δυναμικό που χρησιμοποιείται για να περιγράψει τις δεσμικές αλλά και μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις είναι το δυναμικό TraPPE-UA με ορισμένες τροποποιήσεις. Με βάση τον πίνακα 6.5.1 και τους κανόνες Lorenz-Berthelot (σχέσεις 6.1.2 & 6.1.3), παίρνοντας τη σταθερά Boltzmann  $k_B=1.381 \cdot 10^{-23}$  J/K [91] προκύπτουν οι τιμές για τις παραμέτρους (τίθενται με την εντολή **pair\_coeff** στο input script) του δυναμικού Lennard-

Jones (τίθεται με εντολή `pair_style` στο input script) για τα ενοποιημένα άτομα (πίνακας 8.2.1).



Εικόνα 8.2.1. Απεικόνιση της δομής των αλυσίδων μέσω του Onitio μετά την αφαίρεση των υδρογόνων και χρησιμοποίηση των CH<sub>2</sub> και CH<sub>3</sub> ως στοιχειωδών μονάδων. Οι μονάδες CH<sub>2</sub> απεικονίζονται με κίτρινο και λευκό χρώμα αντίστοιχα ενώ οι CH<sub>3</sub> με το ροζ χρώμα στα άκρα.

	$\epsilon \left( \frac{kcal}{mol} \right)$	$\sigma (\text{Å})$
CH <sub>2</sub>	0.091	3.950
CH <sub>3</sub>	0.195	3.750
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub>	0.133	3.850

Πίνακας 8.2.1. Παράμετροι του δυναμικού Lennard-Jones για όλους τους τύπους ψευδοατόμων του πολυαιθυλενίου σύμφωνα με το δυναμικό TraPPE-UA.

Όσον αφορά στους δεσμούς χρησιμοποιείται το αρμονικό δυναμικό έκτασης δεσμού σε αντιστοιχία με τη βιβλιογραφία [77, 92, 93] και δε χρησιμοποιείται σταθερό μήκος, όπως ορίζει το TraPPE. Η τιμή για το  $k_1$  λαμβάνεται από Nath et al [93]  $k_1/k_B = 96500 \text{ K/Å}^2$  και για την απόσταση ισορροπίας  $r_0 = 1.54$ , όσο δηλαδή το μήκος δεσμού άνθρακα. Η κάμψη γωνιών βασίζεται στο δυναμικό και τις παραμέτρους που ορίζει το TraPPE, ενώ για τις διεδρες γωνίες χρησιμοποιείται το δυναμικό «multi/harmonic» σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [77], καθώς η σχέση για το δυναμικό που χρησιμοποιεί το TraPPE δεν είναι διαθέσιμη στον κώδικα lammps. Για να γίνουν τα δύο δυναμικά ισοδύναμα οι παράμετροι του «multi/harmonic» εκφράζονται σαν συναρτήσεις των παραμέτρων  $c_1, c_2, c_3$  της σχέσης 6.5.1 ως εξής [77]:

$$A_1 = c_1 + 2c_2 + c_3$$

$$A_2 = c_1 - 3c_3 \quad (8.2.1)$$

$$A_3 = -2c_2$$

$$A_4 = 4c_3$$

$$A_5 = 0$$

Οι τελικές τιμές όπως τίθενται στο αρχείο τοπολογίας του πολυαιθυλενίου (μπορούν να τεθούν και στο input script του lammps για τις παραμέτρους των δεσμικών αλληλεπιδράσεων) φαίνονται παρακάτω (πίνακας 8.2.2):

$K_l (= \frac{1}{2} k_l)$ (kcal/mol $\text{\AA}^2$ )	$r_0$ ( $\text{\AA}$ )	$K_\theta (= \frac{1}{2} k_\theta)$ (kcal/mol $\text{rad}^2$ )	$\theta_0 (^\circ)$	$A_1$ (kcal/mol)	$A_2$ (-/-)	$A_3$ (-/-)	$A_4$ (-/-)	$A_5$ (-/-)
95.882	1.540	62.010	114	1.967	-4.052	0.271	6.290	0

**Πίνακας 8.2.2. Παράμετροι των δυναμικών των δεσμικών αλληλεπιδράσεων του πολυαιθυλενίου (δεσμοί, γωνίες, δίεδρες).**

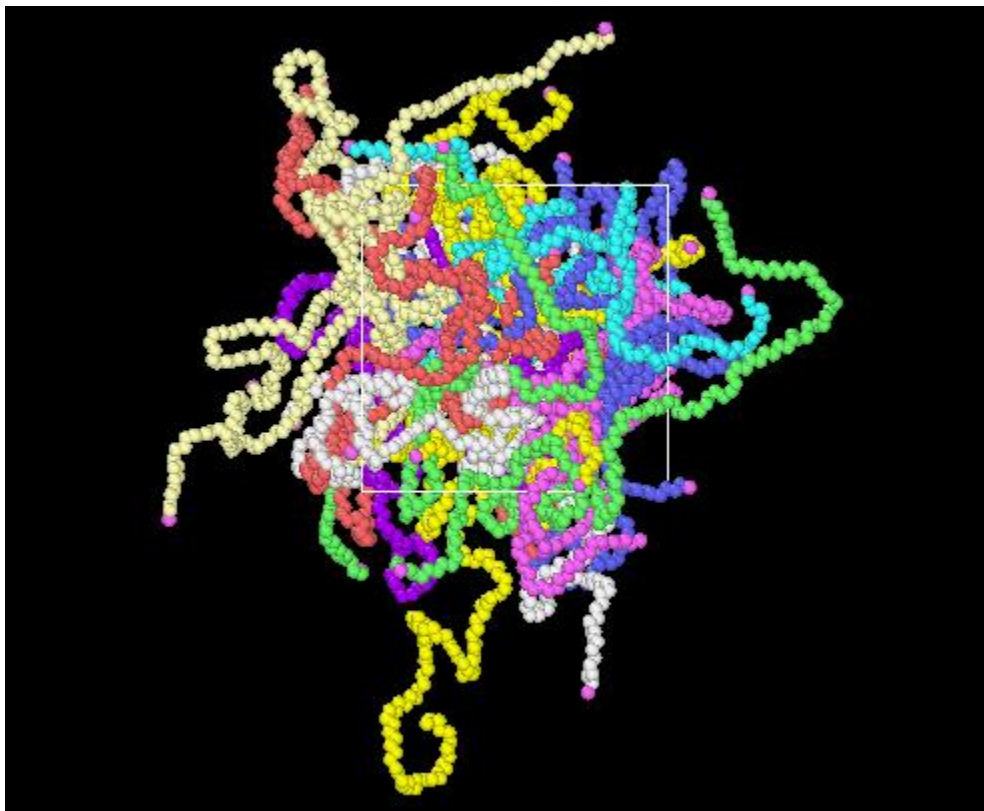
Ως τύπος ατόμων επιλέγεται το molecular, αφού στην τοπολογία περιέχονται δεσμοί, γωνίες και δίεδρες, στις οριακές συνθήκες επιλέγονται οι περιοδικές p p p, ενώ στις μονάδες οι real, οι οποίες εκφράζονται από τις μονάδες ενέργειας που φαίνονται στους πίνακες 8.2.1 & 8.2.2.

### 8.3 Εξισορρόπηση συστήματος

Η διαδικασία εξισορρόπησης του συστήματος πολυαιθυλενίου διακρίνεται σε 4 στάδια:

1<sup>ο</sup> στάδιο: Το πρώτο στάδιο εξισορρόπησης αποτελεί μια απλή προσομοίωση στο NPT σύνολο με τον ίδιο τρόπο που έχει περιγραφεί για τον νανοσωλήνα. Οι αλυσίδες του πολυαιθυλενίου τοποθετούνται σε ένα κουτί 1000X1000x1000 μέσω του nanoHUB. Επιλέγοντας σαν παράμετρο για το cutoff του Lennard-Jones τα 10 Armstrong το σύστημα αφήνεται να εξισορροπήσει σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας 300 K και πίεσης 1 atm για συνολικά 320 ps. Για τα πρώτα 20 ps χρησιμοποιείται βήμα 0.01 fs, ενώ για τα υπόλοιπα 300 ps, χρησιμοποιείται βήμα 1 fs. Η διαδικασία αυτή ακολουθείται λόγω σφάλματος που προκύπτει κατά την εκτέλεση του κώδικα lammps στα αρχικά στάδια της διαδικασίας και έχει να κάνει με άτομα που χάνονται κατά την προσομοίωση. Το σφάλμα αυτό πολύ πιθανώς οφείλεται σε «tunneling» του ατόμου προς μία χαμηλότερη περιοχή κλίσης του δυναμικού, κάτι που συνήθως συμβαίνει όσο πιο μακριά το σύστημα βρίσκεται από την ισορροπία και οδηγεί σε απειρισμούς της ενέργειας. Καθώς η θέση του ατόμου κάθε στιγμή εξαρτάται άμεσα από το χρονικό βήμα, το «tunneling» μπορεί να αποφευχθεί με μείωση του  $dt$  [94]. Στην περίπτωση μας, με τη μείωση του βήματος σε 0.01 fs για κάποιο χρονικό διάστημα, το πρόβλημα επιλύεται. Από «averaging» μέσω της εντολής **fix average** του lammps για τα τελευταία 50.000 βήματα προκύπτει η τιμή πυκνότητας  $\rho = 0.814 \text{ g/cm}^3$ , η

οποία βρίσκεται σε καλή συμφωνία (απόκλιση 3%) με τα ευρήματα των Foteinopoulou et al [32] για δείγματα άμορφων «melts» ( $\rho \approx 0,840 \text{ g/cm}^3$  σύμφωνα με την εικόνα 2.2.7 για αλυσίδες 100 ατόμων άνθρακα στους 300 K). Στην εικόνα 8.3.1 φαίνεται η δομή του πολυαιθυλενίου μετά το πρώτο στάδιο προσομοιώσεων σε «unwrapped<sup>4</sup>» συντεταγμένες :



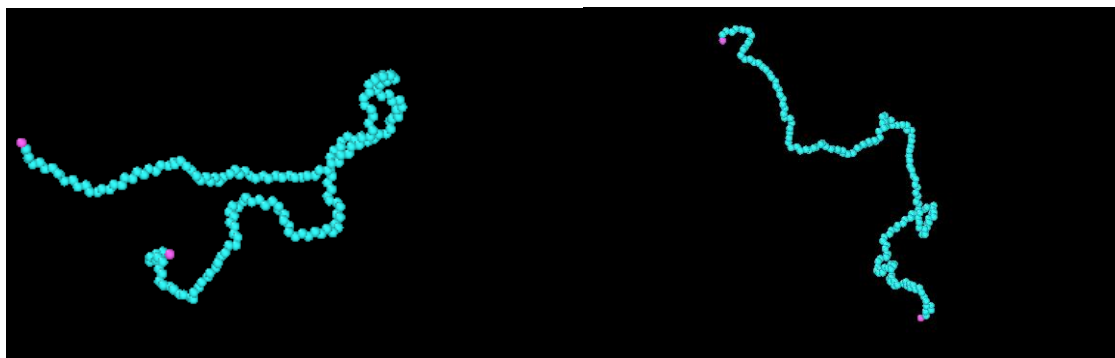
Εικόνα 8.3.1. Απεικόνιση των αλυσίδων στο πέρας των προσομοιώσεων στο nvt σύνολο σε «unwrapped συντεταγμένες» στο Onvito. Κάθε διαφορετική αλυσίδα απεικονίζεται και με διαφορετικό χρώμα. Παρατηρούμε ότι οι αλυσίδες εμφανίζονται «πακεταρισμένες» και περιπλεγμένες η μία γύρω από την άλλη, όπως ορίζει η θεωρία για τήγματα πολυαιθυλενίου.

2<sup>ο</sup> στάδιο: Το σύστημα μετά την προσομοίωση στο nvt σύνολο έχει καταλήξει σε μια μέση σταθερή πυκνότητα και μία μέση σταθερή ενέργεια, ωστόσο ακόμα δεν έχει επιτευχθεί σωστή εξισορρόπηση του δικτύου των αλυσίδων. Αυτό συμβαίνει γιατί η προσομοίωση έχει οδηγήσει τις αλυσίδες σε στενό «πακετάρισμα» (εικόνα 8.3.2 αριστερό μέρος). Αφού λοιπόν το σύστημα φτάσει στην τελική του πυκνότητα οι διαμοριακές δυνάμεις δεν επιτρέπουν στις αλυσίδες να αποκτήσουν τη σωστή τελική τους διαμόρφωση, η οποία καθορίζεται από μία συγκεκριμένη από άκρο σε άκρο απόσταση  $R$  (end-to-end distance). Για να ξεδιπλωθούν και να οδηγηθούν στη σωστή τελική τους διαμόρφωση (εικόνα 8.3.2 δεξί μέρος) οι αλυσίδες, εφαρμόζεται η διαδικασία «phantom chains simulation» [77]. Κατά τη διαδικασία αυτή απενεργοποιούνται όλες οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ διαφορετικών αλυσίδων, εκτός από την αλληλεπίδραση ενός ενοποιημένου ατόμου με τους τέταρτους γείτονες του κατά μήκος της αλυσίδας στην οποία βρίσκεται (αλληλεπίδραση 1-5) και διεξάγεται προσομοίωση στο nvt σύνολο (εντολή **fix nvt**). Στα πλαίσια του input script του lammps, η εντολή που χρησιμοποιείται για την αφαίρεση των δυνάμεων Van der Waals είναι η **neigh\_modify exclude**, θέτοντας

<sup>4</sup> Οι συντεταγμένες των ατόμων αν δεν ληφθούν υπόψη οι περιοδικές οριακές συνθήκες του κουτιού.

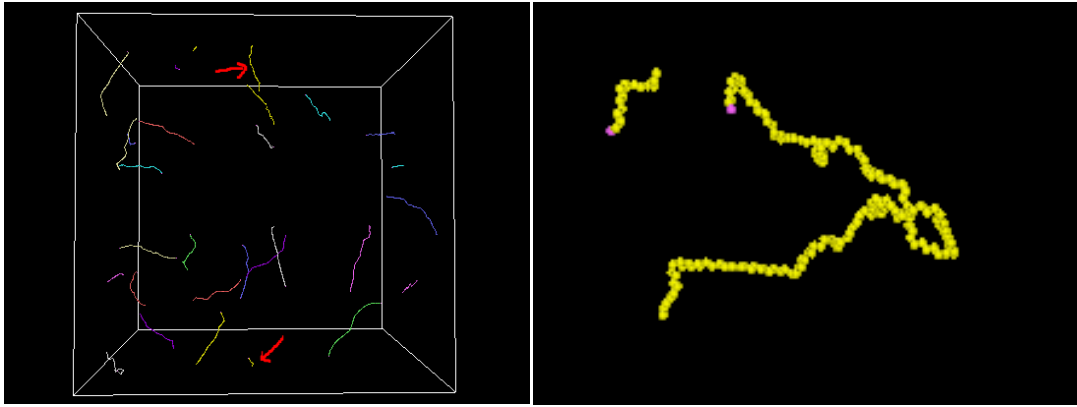


διαφορετικό τύπου ατόμου για κάθε αλυσίδα. Στο στάδιο αυτό η προσομοίωση διαρκεί 2000 ps με τη θερμοκρασία σταθερή στους 300 K και τον όγκο επίσης σταθερό. Μετά το πέρασ των 2000 ps, η προσομοίωση συνεχίζεται στις ίδιες συνθήκες για άλλα 500 ps και λαμβάνονται οι unwrapped συντεταγμένες ανά 50 ps. Συνολικά, λοιπόν, λαμβάνονται 11 σύνολα συντεταγμένων και για το καθένα υπολογίζεται η μέση από άκρο σε άκρο απόσταση των αλυσίδων. Ακολούθως, υπολογίζεται ο μέσος όρος των 11 συνόλων ώστε να προκύψει μια τελική μέση τιμή  $\bar{R}$ .



Εικόνα 8.3.2. Απεικόνιση μίας από τις αλυσίδες του συστήματος πριν (στα αριστερά) και μετά (στα δεξιά) την απενεργοποίηση των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων. Με ροζ χρώμα απεικονίζονται τα άκρα της αλυσίδας. Είναι εμφανές ότι με την απενεργοποίηση η αλυσίδα ξεδιπλώνεται και αυξάνεται η από άκρο σε άκρο απόστασή της.

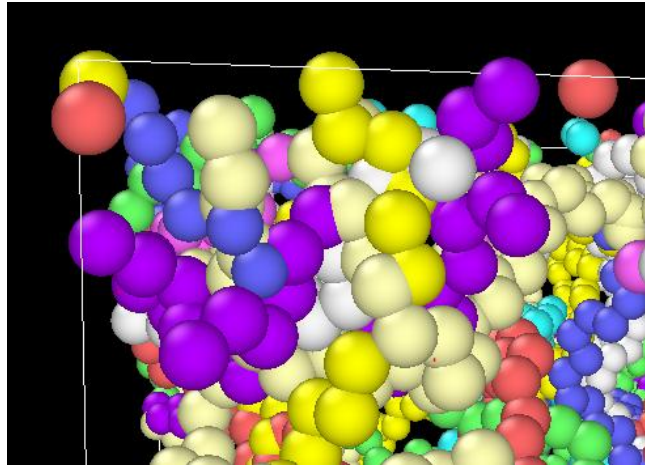
Για τον υπολογισμό της από άκρο σε άκρο απόστασης κάθε αλυσίδας λαμβάνονται μέσω της εντολής **dump type xu yu zu** οι «unwrapped» συντεταγμένες των ατόμων και έπειτα υπολογίζεται η απόσταση του πρώτου από το τελευταίο άτομο κάθε αλυσίδας μέσω του προγράμματος excel και της απλής σχέσης  $\sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2}$ . Εδώ πρέπει να σημειώσουμε ότι το lammps αναγνωρίζει το πέρασμα ενός ατόμου από τα περιοδικά όρια του κουτιού και «μετράει» το πόσες φορές το άτομο περνάει μέσα από ένα περιοδικό όριο μέσω της λειτουργίας των image flags και με αυτόν τον τρόπο διαμορφώνει τις unwrapped συντεταγμένες σε κάθε βήμα. Επειδή στην αρχική τοπολογία (κουτί 1000X1000X1000) μερικές αλυσίδες βρίσκονται ήδη περασμένες μέσα από τα περιοδικά όρια, τα image flags δεν έχουν ανανεωθεί, με αποτέλεσμα οι αλυσίδες αυτές να εμφανίζονται διαχωρισμένες όταν λαμβάνουμε την εικόνα των unwrapped συντεταγμένων (εικόνα 8.3.3).



**Εικόνα 8.3.3.** Στα αριστερά φαίνεται η απεικόνιση της αρχικής τοπολογίας. Με βελάκια απεικονίζονται τα 2 μέρη μιας αλυσίδας που είναι περασμένη από τα περιοδικά όρια. Στα δεξιά φαίνεται η απεικόνιση, σε unwarped συντεταγμένες, της ίδιας αλυσίδας στο πέρας της προσομοίωσης nvt με απενεργοποιημένες τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις. Το μικρό διαχωρισμένο κομμάτι είναι αυτό που φαίνεται στην αριστερή εικόνα με το βελάκι στο κάτω μέρος του κουτιού.

Φυσικά, ο παράγοντας αυτός δεν επιδρά σε καμία περίπτωση στην δυναμική των προσομοιώσεων, ωστόσο δημιουργεί πρόβλημα στον υπολογισμό των σωστών τελικών από άκρο σε άκρο αποστάσεων. Έτσι, πριν λάβουν μέρος οι υπολογισμοί, γίνεται μια επεξεργασία των τελικών συντεταγμένων των ατόμων: στις συντεταγμένες όλων των ατόμων που στην αρχική τοπολογία βρίσκονταν περασμένα από τις περιοδικές οριακές συνθήκες προστίθεται ή αφαιρείται το μήκος μίας διάστασης του κουτιού (και οι 3 διαστάσεις είναι ίδιες, το κουτί είναι τετράγωνο καθ' όλη τη διάρκεια των προσομοιώσεων). Μετά την επεξεργασία, υπολογίζονται οι από άκρο σε άκρο αποστάσεις για κάθε αλυσίδα και εξάγεται ο μέσος όρος. Για το σύστημα μας βρίσκεται  $\bar{R}^2 = 4689 \text{ \AA}^2$ , που είναι και πάλι σε καλή αντιστοιχία (απόκλιση 4,2%) με τα ευρήματα των Foteinorouliou et al [32] ( $\bar{R}^2 = 4500 \text{ \AA}^2$  για σύστημα αλυσίδων 174 ατόμων στους 300 K).

3<sup>ο</sup> στάδιο: Η απενεργοποίηση των δυναμικών αλληλεπιδράσεων οδηγεί στη σωστή διαμόρφωση των αλυσίδων, αλλά παράλληλα επιτρέπει την αλληλοεπικάλυψη μεταξύ των ατόμων (εικόνα 8.3.4). αφού δεν υπάρχει ο απωστικός όρος του Lennard Jones, που εκφράζει την άπωση κατά Pauli (βλέπε παράγραφο 6.1)



Εικόνα 8.3.4. Απεικόνιση, σε wrapped συντεταγμένες, των αλληλοεπικαλύψεων λόγω απενεργοποίησης των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων.

Έτσι, δεν είναι δυνατή η άμεση επαναφορά των δυνάμεων Van der Waals, αφού αυτό θα οδηγήσει σε απειρισμό την ενέργεια του συστήματος, γεγονός που αποτελεί εμπόδιο στη λειτουργία του κώδικα Μοριακής Δυναμικής. Για να επιλυθεί το πρόβλημα αυτό εφαρμόζεται μια διαδικασία γνωστή ως «push-off» [77]. Η διαδικασία αυτή βασίζεται στη λειτουργία ενός δυναμικού που απομακρύνει τα άτομα, ώστε να μην επικαλύπτονται τα σ τους. Το δυναμικό του lammps που επιτελεί τη λειτουργία αυτή είναι το soft που δίνεται από τον ακόλουθο τύπο [95] :

$$U_{soft} = A \left[ 1 + \cos\left(\frac{\pi r}{r_c}\right) \right] \quad r < r_c \quad (8.3.1)$$

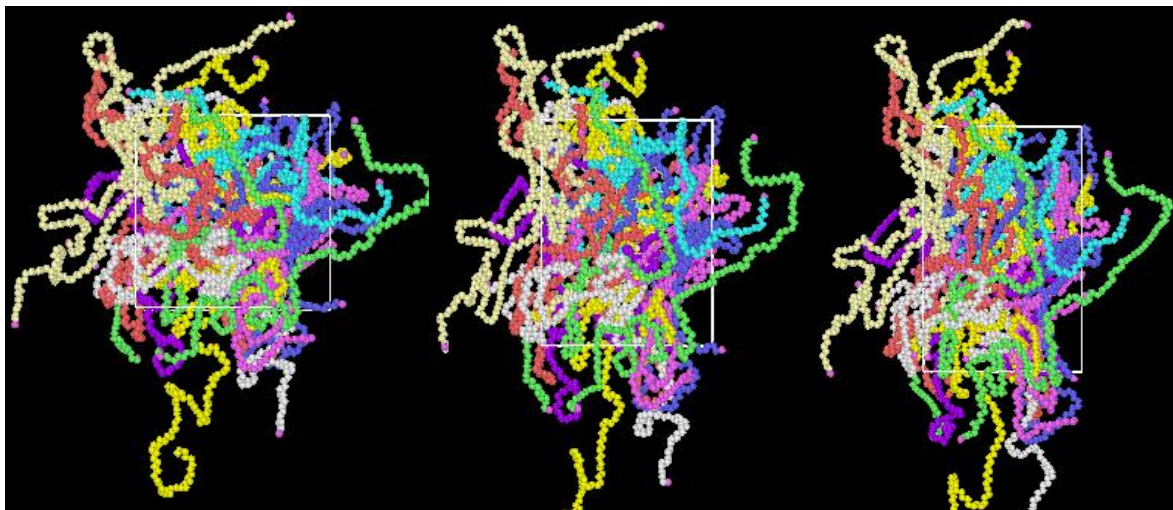
Οι παράμετροι που τίθενται από το χρήστη είναι η ενέργεια  $A$  και η ακτίνα αποκοπής  $r_c$ . Στην παράμετρο  $A$  δίνεται το εύρος τιμών  $4\epsilon$  (τιμή του πρώτου βήματος) έως  $100\epsilon$  (τιμή τελευταίου βήματος), ενώ στην  $r_c$  τιμή  $2^{1/6}\sigma$ , κατά αντιστοιχία με τη βιβλιογραφία [77]. Τα  $\epsilon$  και  $\sigma$  λαμβάνουν τιμές σύμφωνα με τον πίνακα 8.2.1. Για την ανάθεση των τιμών στη μεταβλητή  $A$  χρησιμοποιείται ο συνδυασμός εντολών **variable equal ramp** και **fix adapt** στο input script. Η προσομοίωση στο στάδιο αυτό γίνεται στο nvt σύνολο για 1000 ps με θερμοκρασία σταθερή στους 300 K, και αποτέλεσμα της είναι το «σπρώξιμο» των ατόμων μεταξύ τους, ώστε να διαχωριστούν τα σ τους.

4<sup>ο</sup> στάδιο: Το 4<sup>ο</sup> και τελευταίο στάδιο εξισορρόπησης αποτελεί μια δεύτερη προσομοίωση στο npt σύνολο κατά πλήρη αντιστοιχία με το πρώτο στάδιο, ώστε να εξισορροπηθεί η πυκνότητα στην αρχική τιμή της. Η προσομοίωση διαρκεί 1600 ps και οδηγεί στην τελική σωστή εξισορρόπηση του συστήματος, ώστε να ακολουθήσουν οι μετρήσεις των μηχανικών ιδιοτήτων.

#### 8.4 Μονοαξονική παραμόρφωση του συστήματος

Η παραμόρφωση του συστήματος (εικόνα 8.4.1) εφαρμόζεται με ίδιο ακριβώς τρόπο όπως και στην περίπτωση του νανοσωλήνα άνθρακα με το **erate** να επιλέγεται  $10^{-5}$ , δηλαδή επιβάλλεται ρυθμός παραμόρφωσης  $10^{10} \text{ s}^{-1}$ . Η τάση σε κάθε βήμα υπολογίζεται αυτόματα από το Lammps με την ίδια σειρά βημάτων όπως και στο νανοσωλήνα, με τον όγκο του

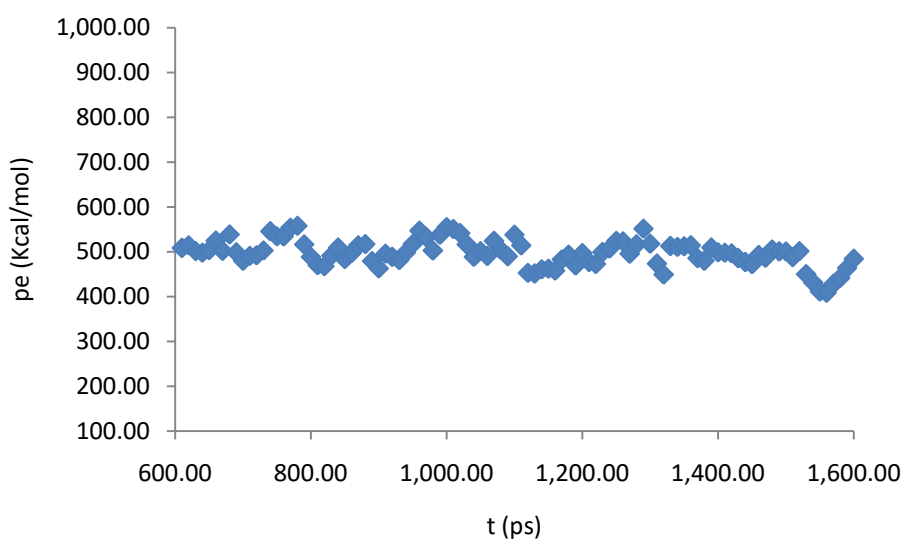
πολυαιθυλενίου να θεωρείται ίσος με τον όγκο του κουτιού. Λόγω των έντονων διακυμάνσεων της πίεσης σε κάθε βήμα (συχνό φαινόμενο στη μοριακή δυναμική ειδικά για μαλακά υλικά), χρησιμοποιείται averaging 5000 βημάτων για να ληφθεί μια μέση τιμή πίεσης σε κάθε τιμή παραμόρφωσης



Εικόνα 8.4.1. Πορεία παραμόρφωσης του πολυαιθυλενίου σε unwrapped συντεταγμένες.

## 8.5 Αποτελέσματα

Παρακάτω παρουσιάζεται η δυναμική ενέργεια συναρτήσει του χρόνου στο τελικό στάδιο των προσομοιώσεων, η οποία επιβεβαιώνει την εξισορρόπηση του συστήματος :



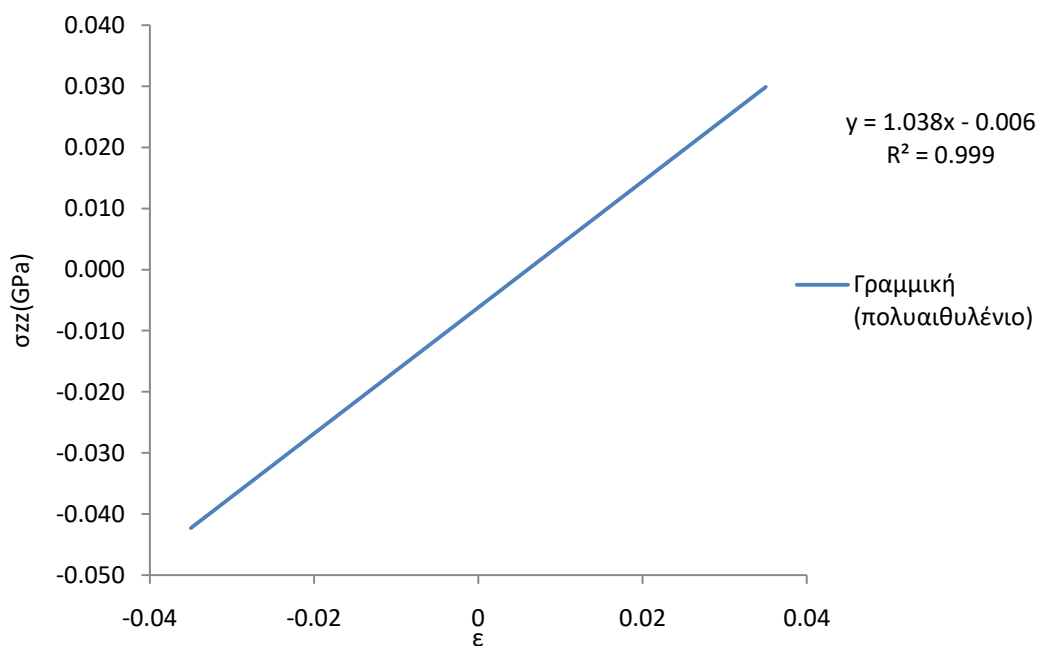
Σχήμα 8.5.1. Διάγραμμα ενέργειας συναρτήσει του χρόνου στο τελικό στάδιο ηрт. Η ενέργεια σε κάθε σημείο λαμβάνεται από averaging των 10000 προηγούμενων βημάτων.

Στο σχήμα 8.5.1 φαίνεται η διακύμανση της δυναμικής ενέργειας γύρω από μια σταθερή μέση τιμή, η οποία από «averaging» (υπολογισμός μέσο όρου) στο χρονικό διάστημα 600-1600 ps, προκύπτει  $\rho e=496.47$  Kcal/mol ή 0.0052 eV/atom.

Ακολούθως παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της δοκιμής παραμόρφωσης για το πολυαιθυλένιο (πίνακας 8.5.1 & σχήμα 8.5.2):

$\epsilon$	$\sigma$ (GPa)
-0.0350	-0.041
-0.0325	-0.038
-0.0300	-0.038
-0.0275	-0.035
-0.0250	-0.034
0.0250	0.020
0.0275	0.022
0.0300	0.025
0.0325	0.028
0.0350	0.029

Πίνακας 8.5.1. Τιμές τάσης σε διάφορες τιμές παραμόρφωσης για το πολυαιθυλένιο.



Σχήμα 8.5.2. Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για το πολυαιθυλένιο.

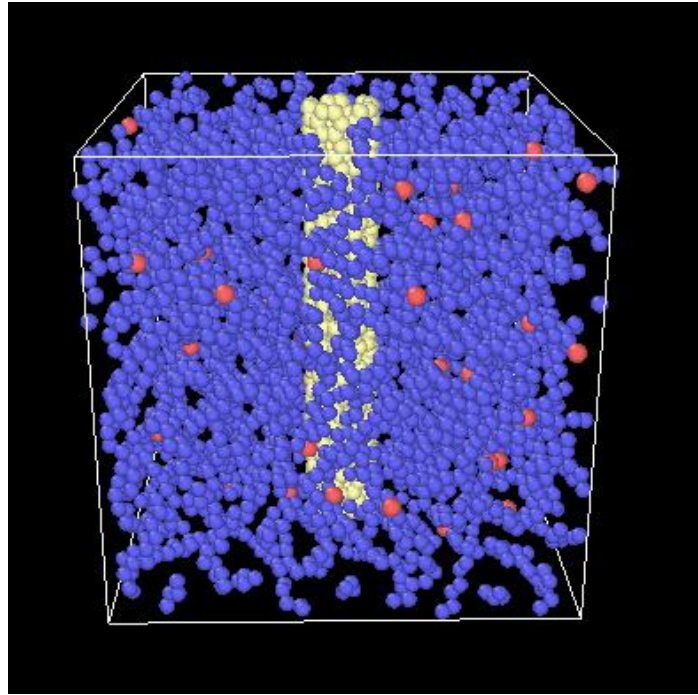
Από την ευθεία προσαρμογής με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων που παρουσιάζεται στο σχήμα 8.5.2 προκύπτει το μέτρο ελαστικότητας του πολυαιθυλενίου  $E=1.038$  GPa.

## Κεφάλαιο 9: Μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων νανοσυνθέτου πολυαιθυλενίου-νανοσωλήνα

### 9.1 Κατασκευή συστημάτων πολυαιθυλενίου-νανοσωλήνα

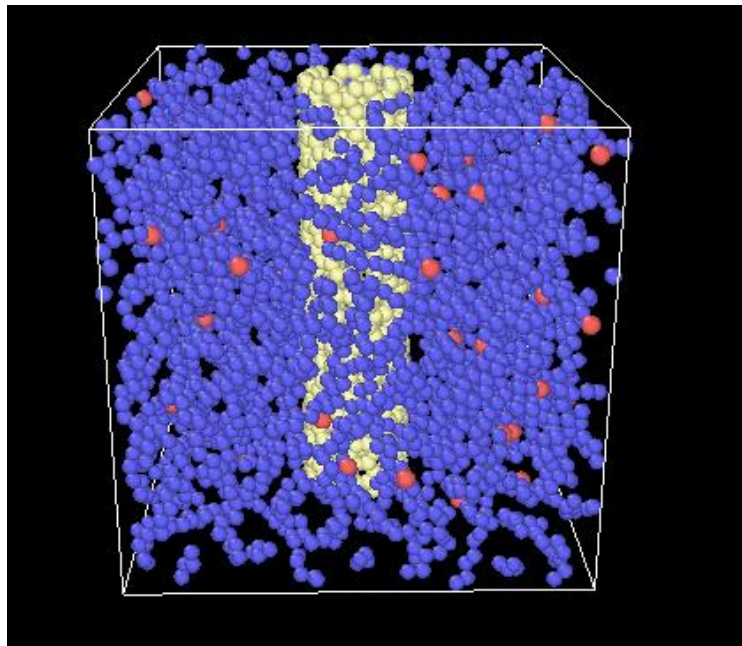
Η κατασκευή των συστημάτων βασίζεται στην εισαγωγή των νανοσωλήνων στην εξισορροπημένη μήτρα του πολυαιθυλενίου που έχει προκύψει με τη διαδικασία που αναφέρεται στην παράγραφο 8.3. Τα συστήματα διαμορφώνονται κατάλληλα ώστε να γίνει μελέτη του ρόλου της διαμέτρου, του προσανατολισμού και του αριθμού των νανοσωλήνων στις μηχανικές ιδιότητες του τελικού υλικού.

Το πρώτο σύστημα που κατασκευάζεται αποτελείται από το πολυαιθυλένιο και ένα νανοσωλήνα με μήκος  $L=50$  Å και διάμετρο  $6.8$  Å (εικόνα 9.1.1). Η διαδικασία που ακολουθείται για την εισαγωγή του νανοσωλήνα στη μήτρα είναι η ακόλουθη: αρχικά, μέσω της εντολής **dump** λαμβάνονται οι συντεταγμένες των ατόμων του εξισορροπημένου πολυαιθυλενίου μαζί με τις διαστάσεις του τελικού περιοδικού κουτιού. Στη συνέχεια, εισάγονται σε ένα ενιαίο αρχείο τοπολογίας μαζί με τις κατάλληλα διαμορφωμένες συντεταγμένες των ατόμων του νανοσωλήνα (προσαρμοσμένες στη θέση που επιθυμείται να πάρουν στο κουτί). Επειδή το τελικό κουτί είναι λίγο μικρότερο από το μήκος του κατασκευασμένου νανοσωλήνα, τα πρώτα 20 άτομα από την κορυφή του νανοσωλήνα διαγράφονται. Το επόμενο βήμα είναι η αφαίρεση των ατόμων του πολυαιθυλενίου που βρίσκονται μέσα στο νανοσωλήνα, πάνω σε αυτόν αλλά και γύρω από αυτόν (σε αρκετή απόσταση ώστε να μην επικαλύπτονται τα  $\sigma$  των ατόμων). Η διαδικασία αυτή διεξάγεται μέσω μιας σειράς εντολών στο input script του lammps. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται η εντολή **region block** προς δημιουργία μιας ορθογώνιας περιοχής που περικλείει το νανοσωλήνα και μέσω της εντολής **group region** ομαδοποιούνται τα άτομα της περιοχής αυτής. Ακολούθως, με την εντολή **group type** ομαδοποιούνται ξεχωριστά μόνο τα άτομα του νανοσωλήνα και με την εντολή **group subtract** αφαιρούνται από την ομάδα region, οδηγώντας σε μια τελική ομάδα ατόμων που περιέχει μόνο τα άτομα πολυαιθυλενίου εντός της ορθογώνιας περιοχής. Τέλος, με χρήση της εντολής **delete\_atoms** και του keyword **bond** διαγράφονται τα άτομα της τελικής ομάδας μαζί με τις ορισμένες δεσμικές δυνάμεις μεταξύ τους. Σαφώς, με τη διαγραφή των ατόμων αυτών δημιουργούνται και διάφορες ασυνέχειες στις αλυσίδες πολυαιθυλενίου, οι οποίες θεωρητικά πρέπει να καλυφθούν με ενοποιημένα άτομα  $\text{CH}_3$  ή και  $\text{CH}_4$ . Ωστόσο, λόγω του μεγάλου πλήθους ατόμων του πολυαιθυλενίου και της μικρής διαφοράς στις παραμέτρους των δυναμικών, η διατήρηση των ατόμων  $\text{CH}_2$  στα άκρα αναμένεται να μην επηρεάσει αισθητά τα αποτελέσματα των μετρήσεων. Μάλιστα, οι Frankland et al [53] στη μελέτη τους χρησιμοποίησαν εξ' αρχής αποκλειστικά ομάδες  $\text{CH}_2$  στις διαμορφώσεις των αλυσίδων του πολυαιθυλενίου.

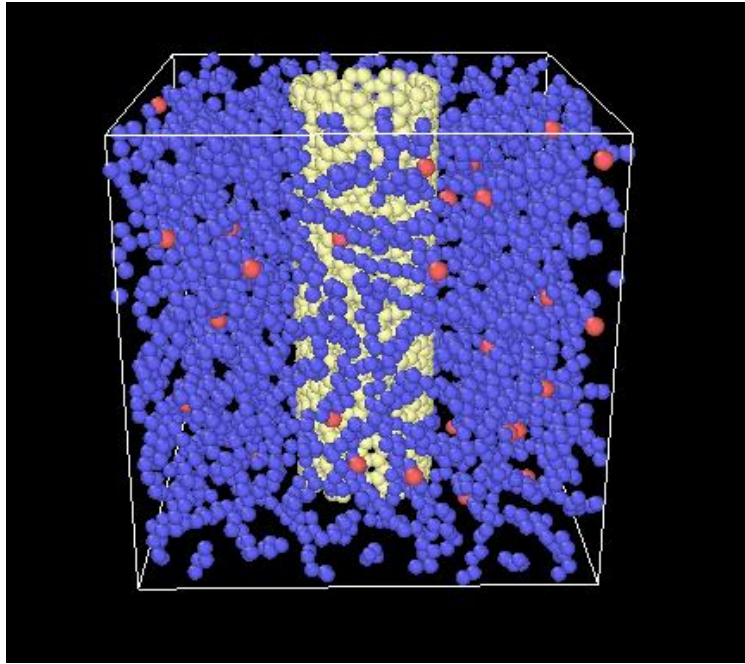


Εικόνα 9.1.1. Σύστημα 1: νανοσωλήνας μήκους 50 Å και διαμέτρου 6,80 Å σε μήτρα πολυαιθυλενίου.

Τα συστήματα 2 και 3 κατασκευάζονται για τη μελέτη της επίδρασης της διαμέτρου του νανοσωλήνα στις μηχανικές ιδιότητες του συνθέτου. Το σύστημα 2 αποτελείται από το πολυαιθυλένιο και νανοσωλήνα με μήκος  $L=50$  Å και διάμετρο  $d=10.84$  Å (εικόνα 9.1.2), ενώ το σύστημα 3 αποτελείται από πολυαιθυλένιο και νανοσωλήνα με  $L=50$  Å και  $d=14.90$  Å (εικόνα 9.1.3).



Εικόνα 9.1.2. Σύστημα 2: νανοσωλήνας μήκους 50 Å και διαμέτρου 10.84 Å σε μήτρα πολυαιθυλενίου.



Εικόνα 9.1.3. Σύστημα 3: νανοσωλήνας μήκους 50 Å και διαμέτρου 14.90 Å σε μήτρα πολυαιθυλενίου.

Για την κατασκευή των συστημάτων 2 και 3 ακολουθείται η ίδια διαδικασία με αυτή στην περίπτωση του συστήματος 1.

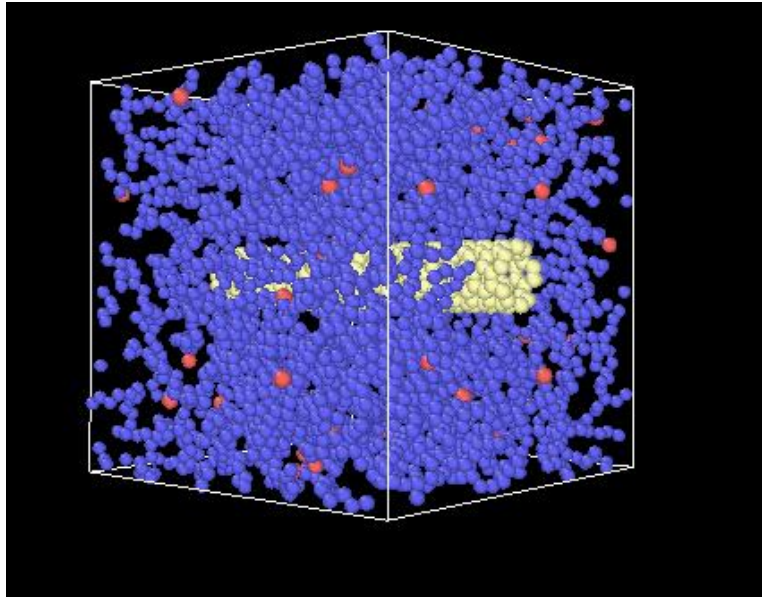
Τα συστήματα 4 και 5 κατασκευάζονται για τη μελέτη της επίδρασης του προσανατολισμού του νανοσωλήνα στις μηχανικές ιδιότητες του συνθέτου. Το σύστημα 4 αποτελείται από το πολυαιθυλένιο και το νανοσωλήνα του συστήματος 1 σε κλίση 90° (εικόνα 9.1.4), ώστε ο άξονας του να είναι παράλληλος του άξονα x, ενώ το σύστημα 5 αποτελείται από το πολυαιθυλένιο και το νανοσωλήνα σε κλίση κατά τέτοιο τρόπο ώστε να βρίσκεται πάνω στη διαγώνιο του περιοδικού κουτιού (εικόνα 9.1.5). Για τη στροφή του νανοσωλήνα χρησιμοποιούνται ειδικοί πίνακες (ή μήτρες) στροφής, οι οποίοι πολλαπλασιάζονται με τις συντεταγμένες των ατόμων του νανοσωλήνα, ώστε να τον οδηγήσουν στον επιθυμητό προσανατολισμό. Για την περιστροφή γύρω από τους άξονες x,

y, z χρησιμοποιούνται οι πίνακες  $R_x = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & -\sin\theta \\ 0 & \sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix}$ ,  $R_y = \begin{bmatrix} \cos\theta & 0 & \sin\theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\theta & 0 & \cos\theta \end{bmatrix}$ ,  $R_z =$

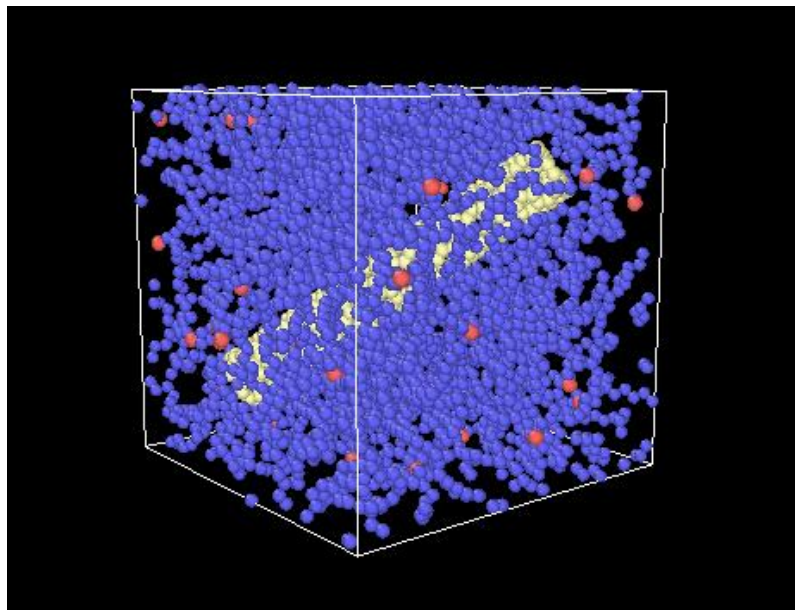
$\begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$  αντίστοιχα, όπου  $\theta$  η γωνία στροφής [96]. Έτσι, για τη στροφή του

νανοσωλήνα του συστήματος 4 κατά 90° κατά τον y χρησιμοποιείται ο πίνακας  $R_y$  με  $\theta=90^\circ$ . Όσον αφορά στο νανοσωλήνα του συστήματος 5, η επιθυμητή στρέψη επιτυγχάνεται με αρχικό πολλαπλασιασμό των συντεταγμένων με τον πίνακα  $R_y$  θέτοντας γωνία  $\theta=54.7^\circ$ . Οι συντεταγμένες που προκύπτουν πολλαπλασιάζονται, στη συνέχεια, με τον πίνακα  $R_z$  με  $\theta=45^\circ$  οδηγώντας στον επιθυμητό προσανατολισμό επάνω στη διαγώνιο.





Εικόνα 9.1.4. Σύστημα 4: νανοσωλήνας μήκους 50 Å και διαμέτρου 6.80 Å σε κλίση 90°, σε μήτρα πολυαιθυλενίου.

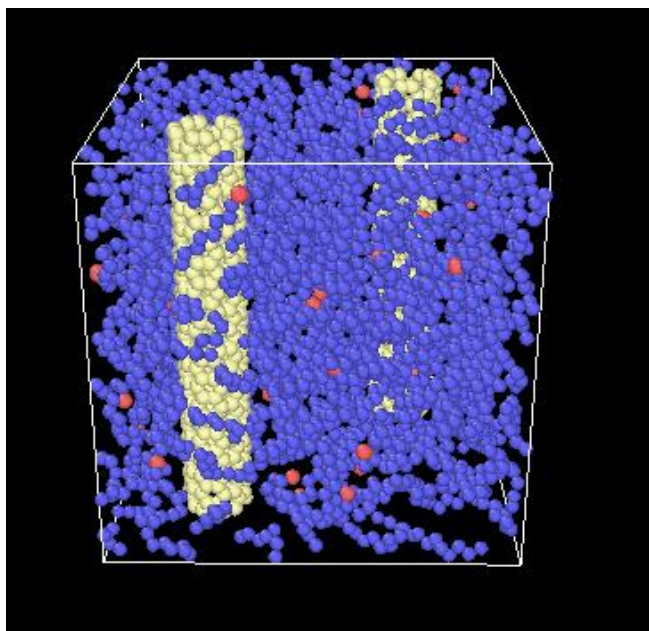


Εικόνα 9.1.5. Σύστημα 5: νανοσωλήνας μήκους 50 Å και διαμέτρου 6.80 Å τοποθετημένος διαγώνια σε μήτρα πολυαιθυλενίου.

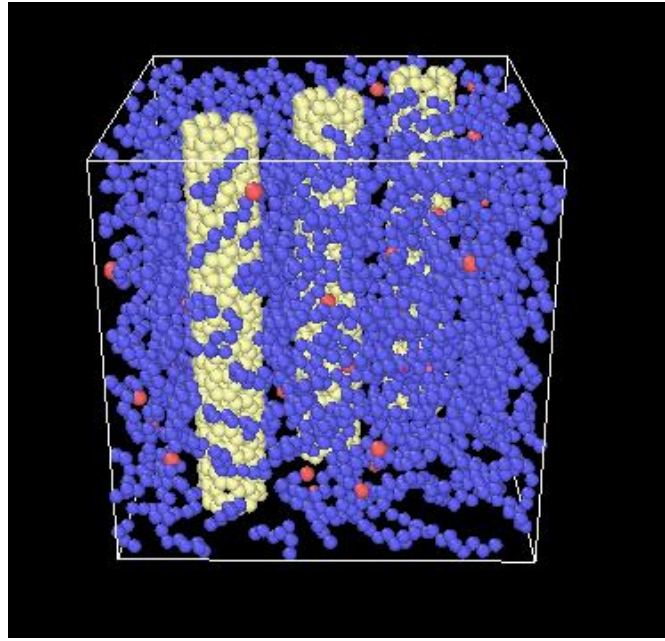
Η διαδικασία που ακολουθείται για την κατασκευή του συστήματος 4 είναι όμοια με αυτή για το σύστημα 1. Για το σύστημα 5 και πάλι ακολουθείται η γνωστή διαδικασία με κάποιες τροποποιήσεις. Για αρχή, δεν υπάρχει ανάγκη διαγραφής ατόμων του νανοσωλήνα, αφού ο νανοσωλήνας τοποθετείται στη διαγώνια και δεν τίθεται πρόβλημα χώρου. Έπειτα, κατά το στάδιο διαγραφής των ατόμων πολυαιθυλενίου δε χρησιμοποιείται η μέθοδος της δημιουργίας περιοχής γύρω από το νανοσωλήνα, καθώς το LAMMPS επιτρέπει την δημιουργία μόνο ορθής περιοχής (εντολή **region**), της οποίας η στρέψη προς τον επιθυμητό

προσανατολισμό αποτελεί πολύπλοκη διαδικασία. Προτιμάται, λοιπόν, η εντολή **delete\_atoms overlap** του lammps, μέσω της οποίας επιλέγονται 2 ομάδες ατόμων και διαγράφονται τα άτομα της μίας ομάδας που βρίσκονται σε ορισμένη απόσταση cutoff από τα άτομα της άλλης ομάδας. Στην περίπτωση μας, δημιουργούνται 3 ομάδες ατόμων μέσω της εντολής **group type**. Η πρώτη περιέχει τα άτομα του ναοσωλήνα, η δεύτερη τα ενοποιημένα άτομα CH<sub>2</sub> και η τρίτη τα ενοποιημένα άτομα CH<sub>3</sub>. Στη συνέχεια, χρησιμοποιείται δύο φορές διαδοχικά η εντολή **delete\_atoms overlap** με το cutoff να ορίζεται στα 3.4 Armstrong. Αποτέλεσμα είναι η διαγραφή όλων των ατόμων του πολυαιθυλενίου που βρίσκονται σε απόσταση 3.4 Armstrong από τα άτομα του ναοσωλήνα.

Τα συστήματα 6 και 7, ακολουθούν τη διαδικασία κατασκευής του συστήματος 1 και έχουν σκοπό τη μελέτη της επίδρασης του αριθμού των ναοσωλήνων στις μηχανικές ιδιότητες του συνθέτου. Το σύστημα 6 (εικόνα 9.1.6) αποτελείται από 2 ναοσωλήνες με τις διαστάσεις του ναοσωλήνα του συστήματος 1, ενώ το σύστημα 7 (εικόνα 9.1.7) από 3 ναοσωλήνες και πάλι με τις ίδιες διαστάσεις.



Εικόνα 9.1.6. Σύστημα 6: 2 ναοσωλήνες μήκους 50 Å και διαμέτρου 6.80 Å σε μήτρα πολυαιθυλενίου.



Εικόνα 9.1.7. Σύστημα 7: 3 νανοσωλήνες μήκους 50 Å και διαμέτρου 6.80 Å σε μήτρα πολυαιθυλενίου.

Παρακάτω συνοψίζονται όλα τα συστήματα με τα χαρακτηριστικά τους:

Σύστημα 1: νανοσωλήνας μήκους 50 Å και διαμέτρου 6,80 Å σε μήτρα πολυαιθυλενίου.

Σύστημα 2: νανοσωλήνας μήκους 50 Å και διαμέτρου 10.84 Å σε μήτρα πολυαιθυλενίου.

Σύστημα 3: νανοσωλήνας μήκους 50 Å και διαμέτρου 14.90 Å σε μήτρα πολυαιθυλενίου.

Σύστημα 4: νανοσωλήνας μήκους 50 Å και διαμέτρου 6.80 Å σε κλίση 90° , σε μήτρα πολυαιθυλενίου.

Σύστημα 5: νανοσωλήνας μήκους 50 Å και διαμέτρου 6.80 Å τοποθετημένος διαγώνια σε μήτρα πολυαιθυλενίου.

Σύστημα 6: 2 νανοσωλήνες μήκους 50 Å και διαμέτρου 6.80 Å σε μήτρα πολυαιθυλενίου.

Σύστημα 7: 3 νανοσωλήνες μήκους 50 Å και διαμέτρου 6.80 Å σε μήτρα πολυαιθυλενίου.

## 9.2 Παράμετροι και τιμές εκκίνησης

Τα δυναμικά που χρησιμοποιείται για να περιγράψει τις αλληλεπιδράσεις των ατόμων του νανοσωλήνα είναι το *aibebo*, ενώ για τις αλληλεπιδράσεις των ατόμων του πολυαιθυλενίου χρησιμοποιείται το TraPPE (και για τα δύο δυναμικά τίθενται οι παράμετροι όπως ακριβώς έχουν καθοριστεί στις παραγράφους 7.3 και 8.2 αντίστοιχα). Όσον αφορά στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων του πολυαιθυλενίου και του νανοσωλήνα, χρησιμοποιείται ένα απλό δυναμικό Lennard-Jones με παράμετρο αποκοπής 10 Armstrong και παραμέτρους  $\epsilon$  και  $\sigma$  που φαίνονται στον πίνακα 9.2.1, και προκύπτουν με βάση τον πίνακα 6.5.1 και τους κανόνες Lorenz-Berthelot (σχέσεις 6.1.2 και 6.1.3). Για το

συνδυασμό των δυναμικών *airebo* και Lennard-Jones χρησιμοποιείται η εντολή **pair\_style hybrid** στο input script του LAMMPS.

	$\epsilon \left( \frac{kcal}{mol} \right)$	$\sigma \text{ (Å)}$
C-CH <sub>2</sub>	0.00953	5.175
C-CH <sub>3</sub>	0.01391	5.075

**Πίνακας 9.2.1. Παράμετροι του δυναμικού Lennard-Jones για τις αλληλεπιδράσεις ατόμων πολυαιθυλενίου και νανοσωλήνα άνθρακα.**

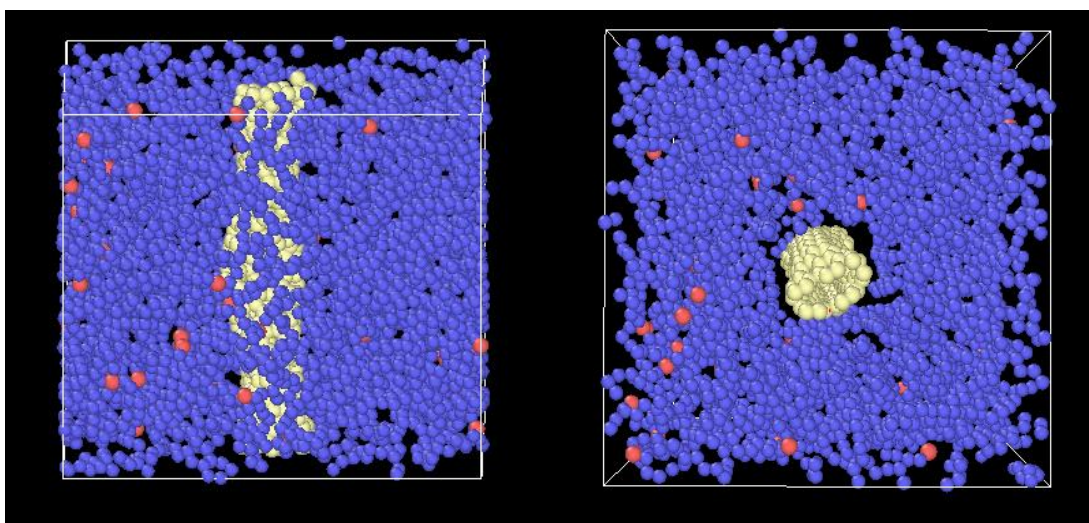
Ως μονάδες επιλέγονται οι metal (συμβατές με τις παραμέτρους του δυναμικού *airebo*), ως οριακές συνθήκες οι περιοδικές και στις 3 διαστάσεις, ως τύπος ατόμων το molecular και ως χρονικό βήμα το 1 femtosecond.

### 9.3 Εξισορρόπηση των συστημάτων

Η εξισορρόπηση των συστημάτων επιτυγχάνεται μέσω μιας απλής προσομοίωσης στο *npf* σύνολο για την εξισορρόπηση των τοπικών πυκνοτήτων. Ως θερμοκρασία επιλέγεται η  $T=300$  K, ενώ η πίεση τίθεται 1 atm και στις τρεις διαστάσεις. Η προσομοίωση αφήνεται να τρέξει για 100000 βήματα (100 picosecond).

### 9.4. Μονοαξονική παραμόρφωση των συστημάτων

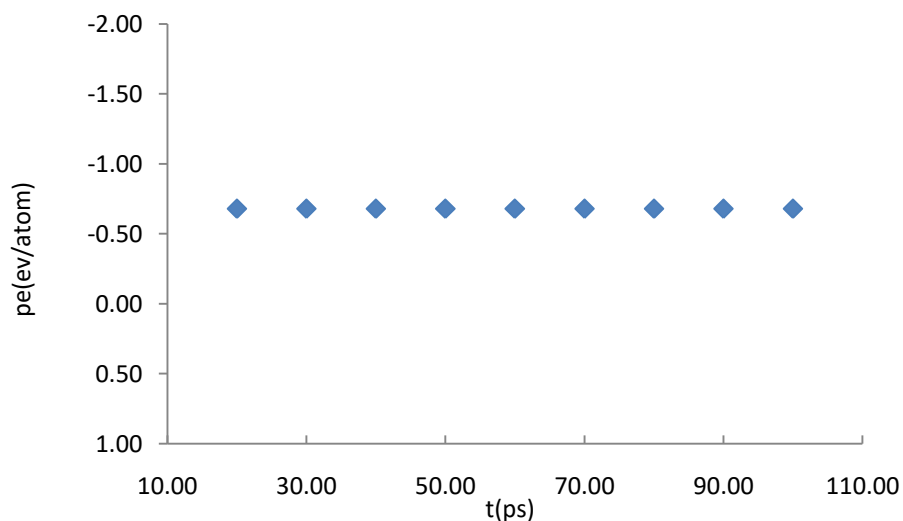
Η παραμόρφωση των νανοσυνθέτων πολυαιθυλενίου-cnt διεξάγεται με βάση τη διαδικασία που ακολουθήθηκε και στις περιπτώσεις του νανοσωλήνα άνθρακα (παράγραφος 7.4) και του πολυαιθυλενίου (παράγραφος 8.5). Ο ρυθμός παραμόρφωσης (**erate**) κατά τον άξονα z επιλέγεται  $10^{10} \text{ s}^{-1}$ . Η τάση σε κάθε βήμα υπολογίζεται αυτόματα από το LAMMPS, με τον όγκο των συστημάτων να θεωρείται ίσος με τον όγκο του κουτιού. Λόγω των διακυμάνσεων της τάσης σε κάθε βήμα, χρησιμοποιείται *averaging* (κατά τη διάρκεια της παραμόρφωσης) ώστε να ληφθεί μια μέση τιμή τάσης σε κάθε τιμή παραμόρφωσης. Για τα συστήματα 1,2,3,6 και 7 χρησιμοποιείται *averaging* 500 βημάτων με την τάση να λαμβάνεται σε μικρότερες παραμορφώσεις από αυτές στην περίπτωση του απλού πολυαιθυλενίου. Οι τιμές τάσης λαμβάνονται σε πολύ μικρές τιμές παραμόρφωσης για τα συστήματα αυτά, λόγω της αστοχίας της δομής του νανοσωλήνα (εικόνα 9.4.1) που παρατηρείται σε μικρές τιμές συμπίεσης της τάξης του 4-8% (η τιμή της παραμόρφωσης αστοχίας μειώνεται καθώς αυξάνεται η διάμετρος του νανοσωλήνα), η οποία αποτρέπει ορθό υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας σε υψηλότερες τιμές παραμόρφωσης. Το *averaging* λιγότερων βημάτων από ότι στην περίπτωση του πολυαιθυλενίου δεν δημιουργεί σημαντικά προβλήματα στον υπολογισμό της τάσης αφού πρόκειται (όπως θα φανεί στη συνέχεια) για σκληρά συστήματα που δεν εμφανίζουν μεγάλες ποσοστιαίες διακυμάνσεις της τάσης. Στην περίπτωση των συστημάτων 4 και 5 χρησιμοποιείται *averaging* 5000 βημάτων και η πίεση λαμβάνεται στις ίδιες τιμές παραμόρφωσης με αυτές του πολυαιθυλενίου, αφού δεν τίθεται περιορισμός λόγω αστοχίας και παράλληλα απαιτείται *averaging* περισσότερων βημάτων καθώς πρόκειται για μαλακά συστήματα που δεν εμφανίζουν ιδιαίτερη ενίσχυση, όπως θα δειχθεί ακολούθως.



Εικόνα 9.4.1. Απεικόνιση της έναρξης αστοχίας του νανοσωλήνα του συστήματος 1 κατά τη συμπίεση.

## 9.5 Αποτελέσματα

Παρακάτω (σχήμα 9.5.1) παρουσιάζεται το διάγραμμα δυναμικής ενέργειας συναρτήσεως του χρόνου ενδεικτικά για το σύστημα 1:



Σχήμα 9.5.1. Διάγραμμα ενέργειας συναρτήσεως του χρόνου κατά την προσομοίωση npt. Η ενέργεια σε κάθε σημείο λαμβάνεται από averaging των 10000 προηγούμενων βημάτων.

Η ενέργεια παρουσιάζεται σταθερή  $pe = -0.68$  eV/atom, γεγονός που επιβεβαιώνει την εξισορρόπηση του συστήματος. Παρόμοιας μορφής προκύπτουν και τα διαγράμματα των υπόλοιπων συστημάτων.

Στον πίνακα 9.5.1 παρουσιάζονται οι τελικές δυναμικές ενέργειες για όλα τα συστήματα που μελετήθηκαν:

Σύστημα	$\mu_e/\text{atom}$ (eV)
1	-0.68
2	-1.09
3	-1.52
4	-0.68
5	-0.69
6	-1.31
7	-1.89

Πίνακας 9.5.1. Τελική μέση δυναμική ενέργεια για κάθε κατασκευασμένο σύστημα πολυαιθυλενίου-cnt.

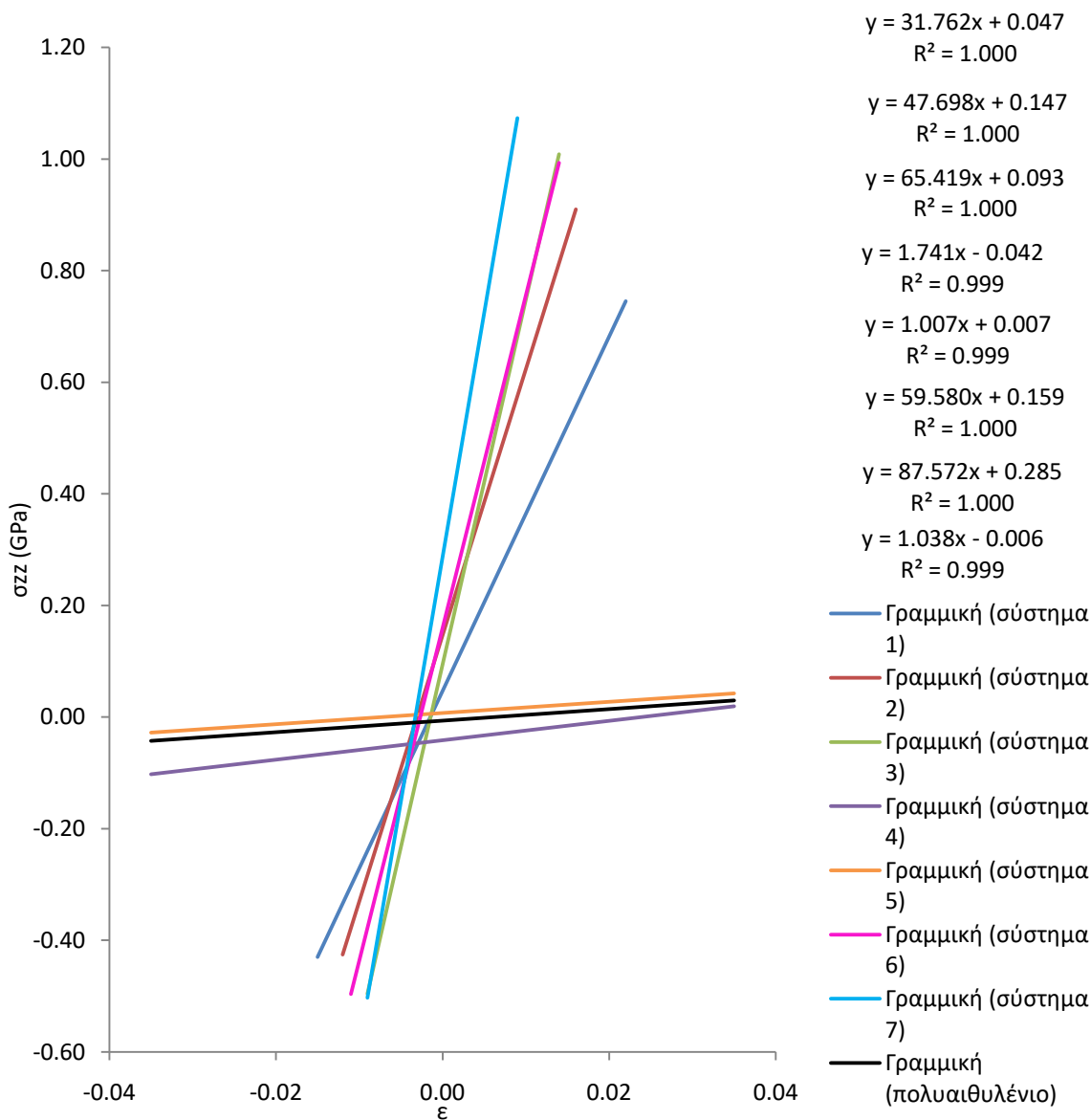
Ακολούθως, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών παραμόρφωσης και το διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για όλα τα συστήματα πολυαιθυλενίου-cnt (πίνακες 9.5.2, 9.5.3 & σχήμα 9.5.2):

$\epsilon$	$\sigma_{zz}$ (GPa)				
	Σύστημα 1	Σύστημα 2	Σύστημα 3	Σύστημα 6	Σύστημα 7
-0.009	-0.240	-0.288	-0.503	-0.385	-0.508
-0.008	-0.206	-0.239	-0.434	-0.320	-0.417
-0.007	-0.175	-0.187	-0.366	-0.258	-0.328
-0.006	-0.144	-0.137	-0.295	-0.195	-0.242
-0.005	-0.115	-0.086	-0.228	-0.133	-0.147
0.005	0.207	0.395	0.431	0.467	0.734
0.006	0.241	0.437	0.491	0.522	0.814
0.007	0.270	0.482	0.550	0.576	0.900
0.008	0.300	0.523	0.613	0.633	0.983
0.009	0.328	0.567	0.671	0.684	1.063

Πίνακας 9.5.2. Αποτελέσματα δοκιμών παραμόρφωσης για τα συστήματα 1,2,3,6 και 7.

$\epsilon$	$\sigma_{zz}$ (GPa)	
	Σύστημα 4	Σύστημα 5
-0.0350	-0.100	-0.026
-0.0325	-0.096	-0.025
-0.0300	-0.094	-0.024
-0.0275	-0.091	-0.020
-0.0250	-0.088	-0.019
0.0250	0.004	0.035
0.0275	0.008	0.036
0.0300	0.011	0.038
0.0325	0.014	0.039
0.0350	0.017	0.041

Πίνακας 9.5.3. Αποτελέσματα δοκιμών παραμόρφωσης για τα συστήματα 4 και 5.



**Σχήμα 9.5.2. Διαγράμμα τάσης-παραμόρφωσης για όλα τα συστήματα πολυαιθυλενίου-cnt και για το απλό πολυαιθυλένιο.**

Από την κλίση των ευθειών ελαχίστων τετραγώνων του σχήματος 2 προκύπτουν τα μέτρα ελαστικότητας όλων των συστημάτων. Μαζί τους παρατίθεται για λόγους σύγκρισης και το μέτρο ελαστικότητας που έχει βρεθεί για το πολυαιθυλένιο (πίνακας 9.5.4):



Σύστημα	E (GPa)
1	31.762
2	47.698
3	65.419
4	1.741
5	1.007
6	59.580
7	87.572
πολυαιθυλένιο	1.038

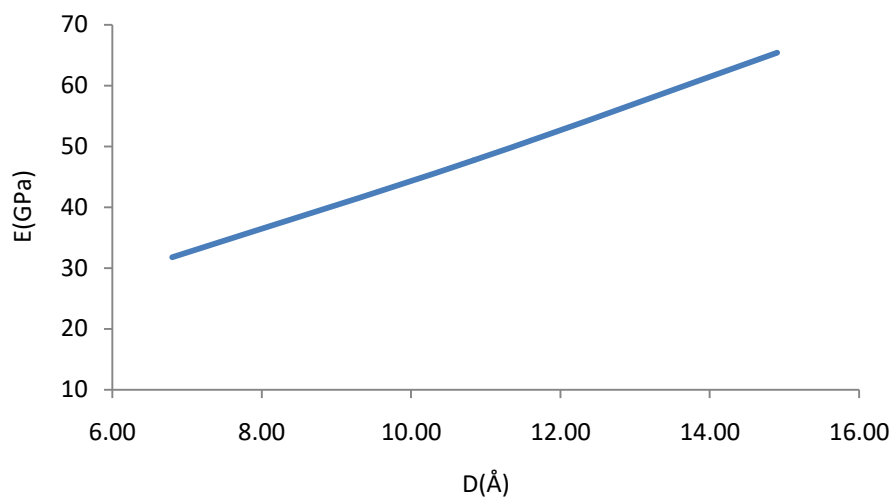
**Πίνακας 9.5.4. Μέτρο ελαστικότητας των συστημάτων πολυαιθυλενίου-cnt και απλού πολυαιθυλενίου.**

Παρακάτω παρουσιάζεται η σχέση του μέτρου ελαστικότητας με τη διάμετρο του νανοσωλήνα και τον αριθμό των νανοσωλήνων για τα συστήματα που μελετήθηκαν (πίνακες 9.5.5 & 9.5.6):

E (GPa)	D (Å)
31.762	6.80
47.698	10.84
65.419	14.90

**Πίνακας 9.5.5. Μέτρο ελαστικότητας συστήματος πολυαιθυλενίου-cnt συναρτήσει της διαμέτρου του νανοσωλήνα.**

Παρατηρείται ότι το μέτρο ελαστικότητας του συστήματος PE-cnt αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με αύξηση της διαμέτρου του νανοσωλήνα (σχήμα 9.5.3):

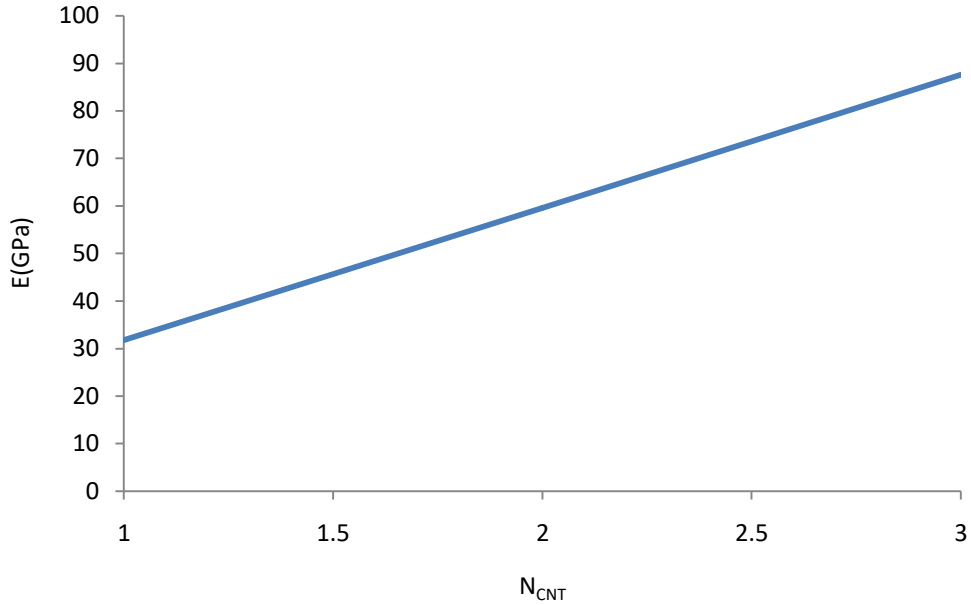


Σχήμα 9.5.3. Διάγραμμα μέτρου ελαστικότητας-διαμέτρου νανοσωλήνα για σύστημα πολυαιθυλενίου-cnt.

E (GPa)	N <sub>CNT</sub>
31.762	1
59.580	2
87.572	3

Πίνακας 9.5.6. Μέτρο ελαστικότητας συστήματος πολυαιθυλενίου-cnt συναρτήσει του αριθμού νανοσωλήνων.

Παρατηρείται ότι, όπως και με τη διάμετρο, το μέτρο ελαστικότητας του συστήματος PE-cnt αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με αύξηση του αριθμού νανοσωλήνων (σχήμα 9.5.4):



Σχήμα 9.5.4. Διάγραμμα μέτρου ελαστικότητας-αριθμού νανοσωλήνων για σύστημα πολυαιθυλενίου-cnt.

Ακολουθως παραθέτονται τα διαμήκη μέτρα ελαστικότητας των συστημάτων 1, 2, 3, 6 και 7 (πίνακες 9.5.7, 9.5.8., 9.5.9, 9.5.10) όπως προκύπτουν από τη θεωρητική σχέση του νόμου των μιγμάτων (σχέση 3.3.1) για όγκο νανοσωλήνα  $V_1$  και  $V_2$ . Ο όγκος  $V_1$  υπολογίζεται βάσει της σχέσης 7.5.1, ενώ ο όγκος  $V_2$  βάσει της σχέσης 7.5.2, όπου στη θέση της  $D_{vdw}$  χρησιμοποιείται το μήκος της διεπιφάνειας νανοσωλήνα και πολυαιθυλενίου το οποίο βρίσκεται  $4.291 \text{ \AA}$  μέσω απεικόνισης του συστήματος στο Onito :

$E$ (GPa)	$D$ (Å)
31.343	6.80
48.445	10.84
66.105	14.90

Πίνακας 9.5.7. Μέτρο ελαστικότητας συστήματος πολυαιθυλενίου-cnt συναρτήσει της διαμέτρου σωλήνα με βάση το νόμο των μιγμάτων για όγκο νανοσωλήνα  $V_1$ .

E (GPa)	N <sub>cnt</sub>
31.343	1
60.296	2
89.766	3

Πίνακας 9.5.8. Μέτρο ελαστικότητας συστήματος πολυαιθυλενίου-cnt συναρτήσει του αριθμού νανοσωλήνων με βάση το νόμο των μιγμάτων για όγκο νανοσωλήνα V<sub>1</sub>.

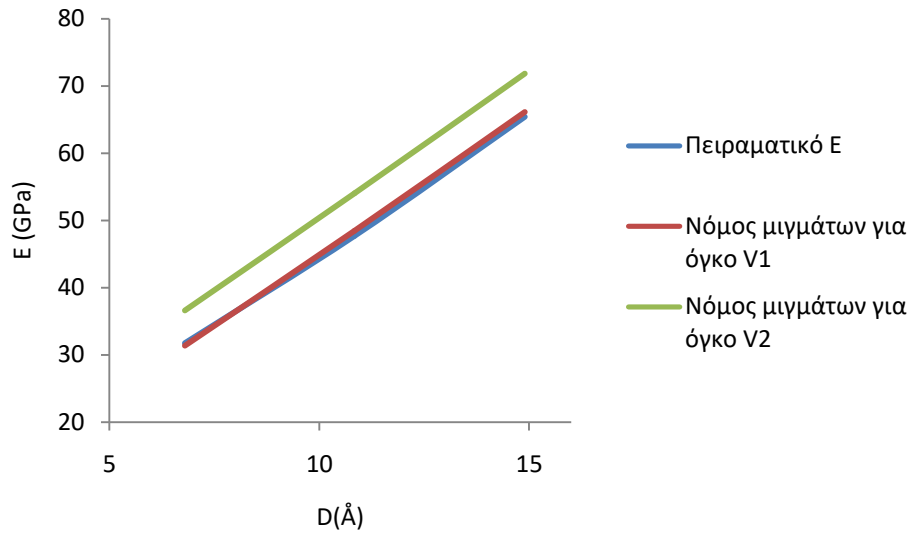
E (GPa)	D (Å)
36.591	6.80
54.008	10.84
71.832	14.90

Πίνακας 9.5.9. Μέτρο ελαστικότητας συστήματος πολυαιθυλενίου-cnt συναρτήσει της διαμέτρου σωλήνα με βάση το νόμο των μιγμάτων για όγκο νανοσωλήνα V<sub>2</sub>.

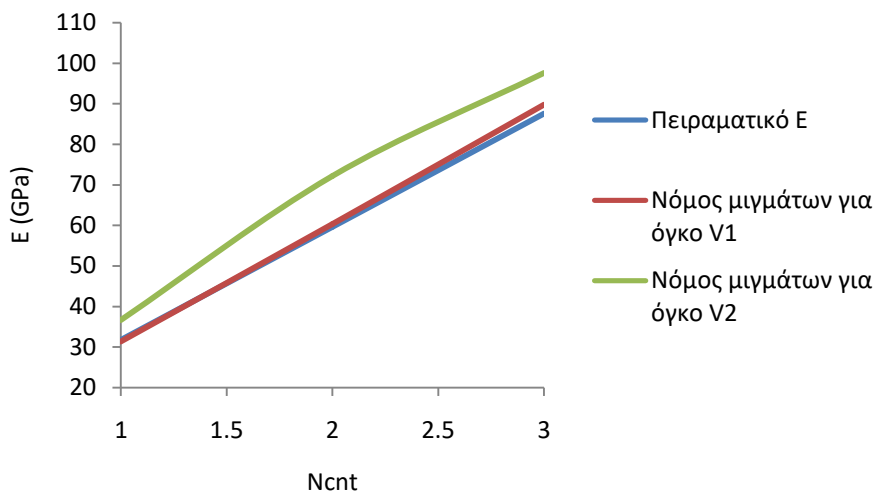
E (GPa)	N <sub>cnt</sub>
36.591	1
72.144	2
97.585	3

Πίνακας 9.5.10. Μέτρο ελαστικότητας συστήματος πολυαιθυλενίου-cnt συναρτήσει του αριθμού νανοσωλήνων με βάση το νόμο των μιγμάτων για όγκο νανοσωλήνα V<sub>2</sub>.

Επίσης κατασκευάζονται τα διαγράμματα μέτρου ελαστικότητας-διαμέτρου και μέτρου ελαστικότητας-αριθμού νανοσωλήνων με τα πειραματικά αποτελέσματα και τα θεωρητικά αποτελέσματα (νόμος των μιγμάτων) για όγκους νανοσωλήνα V<sub>1</sub> και V<sub>2</sub> (σχήματα 9.5.5 & 9.5.6):



Σχήμα 9.5.5. Διάγραμμα μέτρου ελαστικότητας-διαμέτρου νανოსωλήνα για σύστημα πολυαιθυλενίου-cnt με τα πειραματικά και θεωρητικά αποτελέσματα.



Σχήμα 9.5.6. Διάγραμμα μέτρου ελαστικότητας-αριθμού νανοςωλήνων για σύστημα πολυαιθυλενίου-cnt με τα πειραματικά και θεωρητικά αποτελέσματα.

Παρατηρείται ότι για τον όγκο νανοςωλήνα  $V_1$ , τα πειραματικά αποτελέσματα βρίσκονται σε εξαιρετική συμφωνία με τη θεωρία του νόμου των μιγμάτων, ενώ για τον όγκο νανοςωλήνα  $V_2$  παρουσιάζουν απόκλιση.

## Κεφάλαιο 10: Μελέτη μεγαλύτερου συστήματος πολυαιθυλενίου-cnt

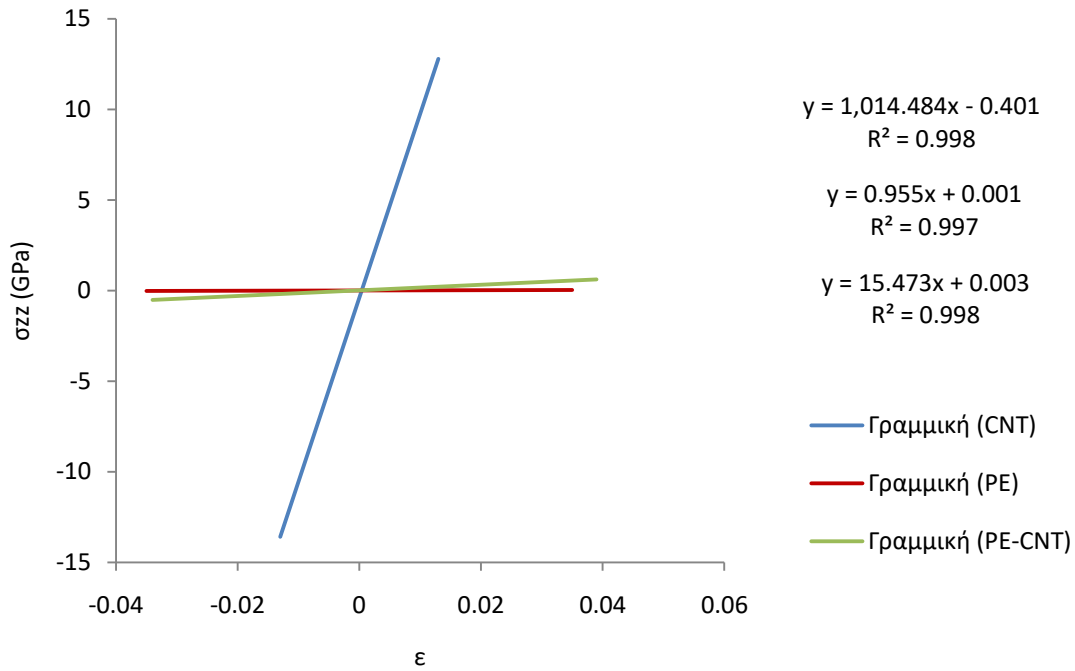
Στα πλαίσια της αξιολόγησης του βαθμού επίδρασης του μεγέθους του συστήματος (system size effect) στα πειραματικά αποτελέσματα είναι η απαραίτητη η μελέτη ενός μεγαλύτερου συστήματος.

Για την επιτέλεση της μελέτης αυτής λαμβάνεται ένα μεγαλύτερο εξισορροπημένο (με την ίδια διαδικασία που εφαρμόστηκε στην παράγραφο 8.3) δίκτυο πολυαιθυλενίου [77]. Το νέο δίκτυο αποτελείται από 16 αλυσίδες και συνολικά 8000 άτομα. Για την εύρεση του μέτρου ελαστικότητας του πολυαιθυλενίου, αρχικά διεξάγεται μία ηρτ προσομοίωση για 1000 ps ώστε να επιβεβαιωθεί η εξισορρόπηση του και στη συνέχεια ακολουθεί η δοκιμή παραμόρφωσης σύμφωνα με τη διαδικασία της παραγράφου 8.4. Ακολούθως, εισάγεται στη μήτρα ένας νανοσωλήνας διαμέτρου  $D=5.4 \text{ \AA}$  και μήκους  $L=61 \text{ \AA}$  (όσο και οι διαστάσεις του κουτιού), του οποίου το μέτρο ελαστικότητας υπολογίζεται σύμφωνα με τη διαδικασία της παραγράφου 7.5. Για το τελικό σύστημα PE-cnt διεξάγεται μια προσομοίωση στο ηρτ σύνολο για 1200 ps και τέλος διενεργείται η δοκιμή παραμόρφωσης σύμφωνα με τη διαδικασία της 9.4 για το σύστημα 1. Επειδή η τελική μέση πίεση στον άξονα παραμόρφωσης  $p_{zz}$  αποκλίνει σε μεγάλο βαθμό από την ορισμένη πίεση του βαροστάτη (1 bar), η τιμή της αφαιρείται από τιμές τάσης που προκύπτουν από τη δοκιμή παραμόρφωσης του συστήματος PE-cnt.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και το διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για το νανοσωλήνα, το πολυαιθυλένιο και το σύστημα PE-cnt (πίνακας 10.1 & σχήμα 10.1):

CNT		PE		Σύστημα PE-CNT	
$\epsilon$	$\sigma_{zz}$ (GPa)	$\epsilon$	$\sigma_{zz}$ (GPa)	$\epsilon$	$\sigma_{zz}$ (GPa)
-0.013	-13.672	-0.0350	-0.031	-0.009	-0.129
-0.010	-10.673	-0.0325	-0.029	-0.008	-0.120
-0.007	-7.810	-0.0300	-0.027	-0.007	-0.102
-0.004	-4.863	-0.0275	-0.025	-0.006	-0.093
-0.001	-0.504	-0.0250	-0.024	-0.005	-0.084
0.001	0.944	0.0250	0.028	0.005	0.081
0.004	3.700	0.0275	0.029	0.006	0.099
0.007	6.823	0.0300	0.031	0.007	0.116
0.010	9.826	0.0325	0.032	0.008	0.124
0.013	12.219	0.0350	0.033	0.009	0.141

Πίνακας 10.1. Αποτελέσματα δοκιμών παραμόρφωσης για το νανοσωλήνα, το πολυαιθυλένιο και το σύστημα PE-cnt.



**Σχήμα 10.1.** Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για το νανοσωλήνα, το πολυαιθυλένιο και το σύστημα PE-cnt

Από την ανάλυση ελαχίστων τετραγώνων που φαίνεται στο σχήμα 1 προκύπτουν τα μέτρα ελαστικότητας  $E_{CNT} = 1014.484$  GPa για το νανοσωλήνα,  $E_{PE} = 0.955$  GPa για το πολυαιθυλένιο και  $E_{PE-CNT} = 15.473$  GPa για το σύστημα PE-cnt.

Παρατηρείται ότι το μέτρο ελαστικότητας του μεγαλύτερου δικτύου πολυαιθυλενίου παρουσιάζει μια απόκλιση 7.3% από την τιμή του μέτρου ελαστικότητας του μικρότερου συστήματος πολυαιθυλενίου. Όσο για το σύστημα PE-cnt, ο βαθμός επίδρασης του μεγέθους του συστήματος στα τελικά αποτελέσματα μπορεί να βρεθεί αν συγκριθεί το πειραματικό μέτρο ελαστικότητας με αυτό που προκύπτει από το νόμο των μιγμάτων (αφού το μικρότερο σύστημα προσεγγίζει ικανοποιητικά το νόμο έτσι θα πρέπει και το μεγαλύτερο). Αν θεωρήσουμε  $V_1$  (σχέση 7.5.1) τον όγκο του νανοσωλήνα, τότε το θεωρητικό μέτρο ελαστικότητας προκύπτει από τη σχέση 3.3.1  $E_{\theta\epsilon\omega\rho.} = 16.771$ , οπότε έχουμε μία απόκλιση 7.7 % έναντι 1.3 % που αντιστοιχεί στο μικρό σύστημα.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Για όλες τις δοκιμές παραμόρφωσης η ανάλυση ελαχίστων τετραγώνων εμφανίζει  $R^2 \approx 1$ , γεγονός που σημαίνει ότι τα μέτρα ελαστικότητας για κάθε σύστημα υπολογίζονται ορθά στη γραμμική-ελαστική περιοχή της καμπύλης παραμόρφωσης. Το μέτρο ελαστικότητας των νανοσωλήνων άνθρακα υπολογίζεται για 2 διαφορετικές θεωρήσεις του όγκου νανοσωλήνα  $V_1$  (σχέση 7.5.1) και  $V_2$  (σχέση 7.5.2). Για όγκο νανοσωλήνα  $V_1$ , το μέτρο ελαστικότητας νανοσωλήνα διαμέτρου 6.8 Å προκύπτει πολύ κοντά στο 1 TPa και βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των Lu [17] και Yao et al [18]. Με αύξηση της διαμέτρου του νανοσωλήνα, παρατηρείται μικρή πτώση του μέτρου ελαστικότητας, όπως ακριβώς υποδεικνύει η θεωρία [1] αλλά και η μελέτη του Lu [17]. Για όγκο νανοσωλήνα  $V_2$  το μέτρο ελαστικότητας νανοσωλήνα διαμέτρου 6.8 Å προκύπτει κατά περίπου 100 GPa μειωμένο σε σχέση με αυτό για όγκο νανοσωλήνα  $V_1$ , ενώ παράλληλα εμφανίζει σημαντική πτώση (κατά περίπου 350 GPa) καθώς αυξάνεται η διάμετρος (από 6.8 Å σε 17.6 Å). Οι δοκιμές για νανοσωλήνες ίδιας διαμέτρου και διαφορετικού μήκους δείχνουν ότι το μήκος του νανοσωλήνα που ορίζεται στο VMD δεν επηρεάζει αισθητά το μέτρο ελαστικότητάς του. Ωστόσο, η διαπίστωση αυτή δεν μπορεί να οδηγήσει σε συμπεράσματα σχετικά με την επίδραση του μήκους του νανοσωλήνα στις μηχανικές του ιδιότητες. Αυτό συμβαίνει επειδή η τοποθέτηση των νανοσωλήνων γίνεται κατά τέτοιο τρόπο ώστε να εκτείνονται καθ' όλο το ύψος του κουτιού προσομοίωσης (εικόνα 7.4.1), γεγονός που τους κάνει να συμπεριφέρονται ως σώματα απείρου μήκους λόγω των περιοδικών οριακών συνθηκών. Όσο για την επιρροή του συντελεστή cutoff στο δυναμικό *airebo*, παρατηρείται συμπεριφορά του μέτρου ελαστικότητας που συμφωνεί με τη μορφή του δυναμικού Lennard-Jones (σχέση 6.1.1 & εικόνα 6.1.1).

Το μέτρο ελαστικότητας που υπολογίζεται για το πολυαιθυλένιο εμφανίζεται μικρότερο κατά 162 MPa από αυτό που υπολόγισαν οι Kossain et al [40] στη μελέτη τους με μοριακές προσομοιώσεις για τον ίδιο ρυθμό παραμόρφωσης. Η απόκλιση αυτή ερμηνεύεται από τη μεγαλύτερη θερμοκρασία που χρησιμοποιείται κατά τις προσομοιώσεις μας (300 K έναντι 250 K από τους Kossain et al [40]) αλλά πιθανώς και από το μεγαλύτερο μήκος αλυσίδων των συστημάτων των Kossain et al [40].

Όσο αφορά στο σύνθετο PE-cnt, οι προσομοιώσεις που διεξάγονται στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης φανερώνουν σημαντικό βαθμό ενίσχυσης του μέτρου ελαστικότητας για τα συστήματα στα οποία η διεύθυνση του άξονα μήκους των νανοσωλήνων ταυτίζεται με τη διεύθυνση του άξονα παραμόρφωσης. Για τις περιπτώσεις όπου ο νανοσωλήνας τοποθετείται διαγώνια και κάθετα στον άξονα παραμόρφωσης, τα συστήματα εμφανίζουν καθόλου και αμελητέα ενίσχυση αντίστοιχα, γεγονός που ερμηνεύεται από το πολύ μικρό εγκάρσιο μέτρο ελαστικότητας των νανοσωλήνων σε σχέση με το διαμήκες. Τα συστήματα που ενισχύονται, εμφανίζουν σημαντική, σχεδόν γραμμική, αύξηση του μέτρου ελαστικότητάς τους με αύξηση της διαμέτρου του νανοσωλήνα και με αύξηση του αριθμού των νανοσωλήνων (οι νανοσωλήνες τοποθετούνται στον ίδιο όγκο πολυαιθυλενίου κάθε φορά). Το γεγονός αυτό ερμηνεύεται από την αύξηση του κατ' όγκου ποσοστού του νανοσωλήνα στο σύνθετο που σύμφωνα με τον όγκο των μιγμάτων οδηγεί και σε αύξηση του μέτρου ελαστικότητας του τελικού υλικού. Για θεώρηση του όγκου νανοσωλήνα  $V_1$  το τελικό μέτρο ελαστικότητας του συνθέτου προσεγγίζει με μεγάλη ακρίβεια αυτό που



υπολογίζεται από το νόμο των μιγμάτων, ενώ για όγκο  $V_2$  το προσεγγίζει σε μικρότερο βαθμό. Το μέτρο ελαστικότητας τόσο του απλού νανοσωλήνα όσο και του συστήματος PE-cnt που προκύπτει για όγκο νανοσωλήνα  $V_1$  προσεγγίζει πιο ικανοποιητικά τη θεωρία αλλά και τα αποτελέσματα άλλων μελετών σε σχέση με τον όγκο  $V_2$ . Για το λόγο αυτό, η σχέση 7.5.1 μπορεί θεωρηθεί πιο αξιόπιστη μέθοδος υπολογισμού του όγκου νανοσωλήνα για τη διενέργεια προσομοιώσεων.

Συνοπτικά, λοιπόν, τα αποτελέσματα της εργασίας καταδεικνύουν ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να ενισχύσουν σε πολύ μεγάλο βαθμό τις μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών ακόμα και αν εισαχθούν σε πολύ μικρό ποσοστό κατ' όγκο (με ποσοστό 3% υπήρξε ενίσχυση 2919%), διευρύνοντας τις δυνατότητες και το πεδίο εφαρμογής τους. Φυσικά, για να επιτευχθεί η επιθυμητή ενίσχυση σε μια συγκεκριμένη διεύθυνση θα πρέπει να εξασφαλιστεί και ο προσανατολισμός όσο το δυνατόν περισσότερων νανοσωλήνων προς τη διεύθυνση αυτή. Επίσης, μέσω της εργασίας αναδεικνύεται η σημασία της μοριακής δυναμικής ως ενός μέσου αξιόπιστης πρόβλεψης της συμπεριφοράς και των ιδιοτήτων των υλικών με πλεονεκτήματα το μικρό κόστος αλλά και την οικονομία χρόνου. Τέλος είναι σημαντικό να τονιστεί ότι στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας αναπτύχθηκαν απεικονίσεις σύνθετων υλικών καθώς και μεθοδολογία για τη μελέτη της μηχανικής και όχι μόνο συμπεριφοράς τέτοιων υλικών με τη μέθοδο των μοριακών προσομοιώσεων.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ - ΔΙΚΤΥΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] K.A. Χαριτίδης, (2012). *Νανοδομές & νανοϋλικά*. Ε.Μ.Π., Αθήνα.
- [2] B.S. Murty, P. Shankar, B. Raj, B.B. Rath & J. Murday, (2013). *Textbook of Nanoscience and Nanotechnology*. Springer-Universities Press, India.
- [3] K.I. Tserpes & N. Silvestre, (2014). *Modeling of Carbon Nanotubes, Graphene and their Composites*. Springer.
- [4] M. Di Ventra, S. Evoy & J.R. Heflin, Jr, (2004). *Introduction to Nanoscale Science and Technology*. Kluwer academic publishers, Boston.
- [5] M Endo, T. Hayashi, Y.A.Kim & H. Muramatsu, (2006). Development and Application of Carbon Nanotubes. *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.45 (6A), 4883-4892[Part1].
- [6] Ε.Κ. Καραχάλιου, (2012). *Ατομιστική προσομοίωση της ρόφησης, δομής και κινητικότητας μικρών μορίων εντός νανοσωλήνων άνθρακα*. Διπλωματική Εργασία. Πανεπιστήμιο Πατρών.
- [7] P.R. Bandaru, (2007). Electrical Properties and Applications of Carbon Nanotube Structures. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol.7, 1-29.
- [8] D.R Cooper, B. D'Anjou, N. Ghattamaneni, B. Harack, M. Hilke, A. Horth, N. Majlis, M. Massicotte, L. Vandsburger, E. Whiteway & V. Yu (2012). Experimental Review of Graphene. *International Scholarly Research Network ISRN Condensed Matter Physics*, Vol.2012.
- [9] W.A. Harrison, (1989). *Electronic structure and the Properties of Solids*. Dover publications, INC., New York.
- [10] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus & P.C Eklund, (1996). *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. Academic Press, San Diego.
- [11] H. Rafii-Tabar, (2008). *Computational Physics of Carbon Nanotubes*. Cambridge University Press, New York.
- [12] E.W Wong, P.E Sheelan & C.M Lieber, (1997). Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength and Toughness of Nanorods and Nanotubes. *Science*, Vol.277 (5334), 1971-1975.
- [13] O. Lourie & H.D Wagner, (1998). Evaluation of Young's modulus of carbon nanotubes by micro-Raman spectroscopy. *Journal of Materials Research*, Vol.13 (9), 2418-2222.
- [14] M.F. Yu, B.S. Files, S. Arepalli & R.S. Ruoff, (2000). Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and their Mechanical Properties. *Physical Review Letters*, Vol. 84 (24), 5552-5555.
- [15] M.F. Yu, O. Lourie, M.J. Dyer, K. Moloni, T.F. Kelly & R.S. Ruoff, (2000). Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load, *Science*, Vol.287 (5453), 637-640.

- [16] R.S. Ruoff, D.Qian & W.K. Liu, (2003). Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements. *C.R Physique*, Vol.4, 993-1008.
- [17] J.P. Lu, (1997). Elastic Properties of Carbon Nanotubes and Nanoropes, *Physical Review Letters*, Vol.79 (7), 1297–1300.
- [18] N. Yao & V. Lordi, (1998). Young's Modulus of Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Appl. Phys.* Vol.84 (4), 1939–1943.
- [19] M.F. Yu, B.S. Files, S. Arepalli & R.S. Ruoff, (2000). Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties. *Physical Review Letters*, Vol.84 (24), 5552–5555.
- [20] M.F. Yu, O. Lourie, M.J. Dyer, K. Moloni, T.F. Kelly & R.S. Ruoff, (2000). Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, Vol.287 (5453), 637–640.
- [21] B.I. Yakobson, C.J. Brabec & J. Bernholc, (1996). Nanomechanics of carbon tubes: Instabilities beyond linear response. *Physical Review Letters*, Vol.76 (14), 2511–2514.
- [22] B.I. Yakobson & R.E. Smalley, (1997). Fullerene nanotubes: C-1000000 and beyond. *Am. Sci.*, Vol.85 (4), 324–337.
- [23] B.I. Yakobson & P. Avouris, (2001). Mechanical properties of carbon nanotubes, in: *Carbon Nanotubes*, 287–327.
- [24] B.I. Yakobson, M.P. Campbell, C.J. Brabec & J. Bernholc, (1997). High strain rate fracture and C-chain unraveling in carbon nanotubes. *Comput.Mater. Sci.*, Vol.8 (4), 341–348.
- [25] T. Belytschko, S.P. Xiao, G.C. Schartz & R.S. Ruoff, (2002). Atomistic simulation of nanotube fracture. *Physic. Rev. B*, Vol.65 (235430).
- [26] E. Randjbaran, R. Zahari, D.L. Majid, M.T.H. Sultan & N. Mazlan, (2017). Reasons of Adding Carbon Nanotubes into Composite Systems-Review Paper. *Mechanics and Mechanical Engineering*, Vol.21 (3), 549-568.
- [27] A. Kausar, I. Rafique & B. Muhammad, (2016). Review of Applications of Polymer/Carbon Nanotubes and Epoxy/CNT Composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Vol.55, 1167-1191.
- [28] E.T. Strom & S.C. Rasmussen, (2011). *100+ Years of Plastic. Leo Baekeland and Beyond*. American Chemical Society, Washington, DC.
- [29] A.J. Peacock, (2000). *Handbook of Polyethylene*. Marcel Dekker, INC, New York.
- [30] Ι.Χ. Σμιτζής, (2017). Επιστήμη και Τεχνική Πολυμερών και Συνθέτων Υλικών. Ε.Μ.Π, Αθήνα.
- [31] Σ. Βουγιούκα, (2014). Σημειώσεις του Μαθήματος «Μηχανική Πολυμερών». Ε.Μ.Π, Αθήνα.
- [32] K. Foteinopoulou, N.C. Karayiannis, M. Laso & M. Kröger, (2009). Structure, Dimensions, and Entanglement Statistics of Long Linear Polyethylene Chains. *J. Phys. Chem. B*, Vol.113, 442–455.

- [33] <http://pslc.ws/macrog/property/solpol/ps5.htm>
- [34] J. Brandrup, E.H. Immergut & E.A Grulke, (1999). *Polymer Handbook* (4<sup>th</sup> edition). John Wiley & Sons, INC., New York.
- [35] G. T. Davis & R. K. Eby, (1973). Glass transition of polyethylene: Volume Relaxation. *J. Appl. Phys.*, Vol.44, 4274.
- [36] S. S. Chang, (1973). Thermal relaxation and glass transition in polyethylene. *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, Vol.43, 43-54.
- [37] K. H. Illers, (1974). *Colloid Polym.Sci.*, Vol.252, 1.
- [38] F.C Stehling & L.Mandelkern, (1970). The Glass Temperature of Linear Polyethylene. *Macromolecules*, Vol.3 (2), 242-252.
- [39] P. J. Hendra, H. P. Jobic & K. Holland-Moritz, (1975). *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, Vol.13, 365.
- [40] D. Hossain, M.A. Tschopp, D.K. Ward, J.L. Bouvard, P. Wang & M.F. Horstemeyer, (2010). Molecular dynamics simulations of deformation mechanisms of amorphous polyethylene. *Polymer*, Vol.51, 6071-6083.
- [41] W.A Kaplan, (1997). *ed. Modern Plastics Encyclopedia '98*. McGraw-Hill, New York.
- [42] <https://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-polymer-nanocomposites/polymer-carbon-nanotube-nanocomposites>
- [43] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, C. Galiotis, (2010). Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progress in Polymer Science*, Vol.35, 357-401.
- [44] D. Qian, E.C. Dickey, R. Andrews & T. Rantell, (2000). Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites. *Appl. Phys. Lett.*, Vol.76, 2868–70.
- [45] S. Kanagaraj , F.R. Varanda, T.V. Zhiltsova, M.S.A. Oliveira & J.A.O Simoes, (2007). Mechanical properties of high density polyethylene/carbon nanotube composites. *Compos. Sci. Technol.*, Vol.67, 3071–77.
- [46] J. Gorrasi, M. Sarno, A. Di Bartolomeo , D. Sannino, P.Ciambelli & V. Vittoria, (2007). Incorporation of carbon nanotubes into polyethylene by highenergy ball milling: morphology and physical properties. *J. Polym. Sci. B*, Vol.45, 597–606.
- [47] Y. Xiao, X. Zhang, W. Cao, K. Wang, H. Tan, Q. Zhang, et al, (2007). Dispersion and mechanical properties of polypropylene/multiwall carbonnanotubes composites obtained via dynamic packing injection molding. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol.104, 1880–86.
- [48] J.H. Shi, B.X. Yang, K.P. Pramoda & S.H. Goh, (2007). Enhancement of the mechanical performance of poly(vinyl chloride) using poly(n-butylmethacrylate)-grafted multi-walled carbon nanotubes. *Nanotechnology*, Vol.18 (37), 1–8.
- [49] R. Haggemueller, H.H. Gommans, A.G. Rinzler, J.E Fischer & I.Winey, (2000). Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods. *Chem. Phys. Lett.*, Vol.330, 219-225.

- [50] W.D Zhang, L. Shen, I.Y Phang & T. Liu, (2004). CNT reinforced nylon-6 composite prepared by simple melt compounding. *Macromolecules*, Vol.37, 256–259.
- [51] M. Griebel & J. Hamaekers, (2004). Molecular dynamics simulation of the elastic moduli of polymer-carbon nanotube composites. *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.*, Vol.193 , 1773–1788.
- [52] S.J.V. Frankland, A. Caglar, D.W. Brenner & M. Griebel, (2002). Molecular simulation of the influence of chemical cross-links on the shear strength of carbon nanotube-polymer interfaces. *J Phys Chem B*, Vol.106, 3046–49.
- [53] S.J.V. Frankland, V.M. Harik, G.M. Odegard, D.W. Brenner & T.S. Gates, (2003). The stress-strain behavior of polymer-nanotube composites from molecular dynamics simulation. *Composites Science and Technology*, Vol.63, 1655–1661.
- [54] D. Frenkel & B. Smit, (1996). *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press Div. Harc., Inc, San Diego.
- [55] M.P. Allen, (2004). Introduction to Molecular Dynamics Simulation. *NIC series*, Vol.23, 1-28).
- [56] D.C Rapaport, (2004). *The Art of Molecular Dynamics Simulation* (2<sup>nd</sup> edition). *Cambridge University Press*, Cambridge.
- [57] M.P. Allen & D.J Tildesley, (1987). *Computer Simulation of Liquids*. *Clarendon Press*, Oxford.
- [58] <http://lammps.sandia.gov/doc/boundary.html>
- [59] W. Humphrey, A. Dalke & K. Schulten, (1996). "VMD - Visual Molecular Dynamics", *J. Molec. Graphics*, Vol. 14, 33-38 & link: <http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>
- [60] [http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/allversions/what\\_is\\_vmd.html](http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/allversions/what_is_vmd.html)
- [61] S. Plimpton, (1995). Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics, *J Comp Phys*, Vol.117, 1-19 & link: <https://lammps.sandia.gov/index.html>
- [62] [https://lammps.sandia.gov/doc/Intro\\_overview.html](https://lammps.sandia.gov/doc/Intro_overview.html)
- [63] A. Stukowski, (2010). Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO - the Open Visualization Tool. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* Vol.18, 015012 & link: <http://ovito.org/>
- [64] <https://ovito.org/index.php/about>
- [65] J.E. Jones, (1924). On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas. *Proc. R. Soc. Lond. A*, Vol.106, 463-477.
- [66] Σ.Α. Πολυμένης, (2014). *Φυσικοχημεία II Καταστάσεις της ύλης (1<sup>ος</sup> Τόμος)*. Ε.Μ.Π, Αθήνα.
- [67] H. A. Lorentz, (1881). Ueber die Anwendung des Satzes vom Virial in der kinetischen. *Ann. Phys.*, Vol. 248, 127-136.
- [68] D. Berthelot & C. R. Hebd, (1898). *Se´anc. Acad. Sci., Paris*, Vol.126, 1703.

- [69] [http://lammps.sandia.gov/doc/2001/force\\_fields.html](http://lammps.sandia.gov/doc/2001/force_fields.html)
- [70] [https://chem.libretexts.org/Textbook Maps/Physical and Theoretical Chemistry Textbook Maps/Map%3A Physical Chemistry \(McQuarrie and Simon\)/05. The Harmonic Oscillator and the Rigid Rotator%3A Two Spectroscopic Models/5.2%3A The Equation for a Harmonic-oscillator Model of a Diatomic Molecule Contains the Reduced Mass of the Molecule](https://chem.libretexts.org/Textbook%20Maps/Physical%20and%20Theoretical%20Chemistry%20Textbook%20Maps/Map%3A%20Physical%20Chemistry%20(McQuarrie%20and%20Simon)/05.%20The%20Harmonic%20Oscillator%20and%20the%20Rigid%20Rotator%3A%20Two%20Spectroscopic%20Models/5.2%3A%20The%20Equation%20for%20a%20Harmonic%20oscillator%20Model%20of%20a%20Diatomic%20Molecule%20Contains%20the%20Reduced%20Mass%20of%20the%20Molecule)
- [71] [http://lammps.sandia.gov/doc/bond\\_harmonic.html](http://lammps.sandia.gov/doc/bond_harmonic.html)
- [72] *Επιστήμη & Τεχνική Υλικών (7<sup>ο</sup> Εξάμηνο Χ-Μ)*. Εργ. Οδηγός. Ε.Μ.Π, Αθήνα (2016).
- [73] [http://lammps.sandia.gov/doc/angle\\_harmonic.html](http://lammps.sandia.gov/doc/angle_harmonic.html)
- [74] [http://lammps.sandia.gov/doc/dihedral\\_harmonic.html](http://lammps.sandia.gov/doc/dihedral_harmonic.html)
- [75] [http://lammps.sandia.gov/doc/dihedral\\_multi\\_harmonic.html](http://lammps.sandia.gov/doc/dihedral_multi_harmonic.html)
- [76] M.G. Martin & J.I. Siepmann, (1998). Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of *n*-Alkanes. *J. Phys. Chem. B*, Vol.102, 2569-2577.
- [77] Α.Κ. Μοροζίνη, (2013). Μοριακή προσομοίωση της σπηλαίωσης σε ελαστομερή και πολυμερικά τήγματα. Διδακτορική Διατριβή. Ε.Μ.Π, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα.
- [78] P.Van der Ploeg & H.J.C. Berendsen, (1982). *J. Chem. Phys.*, Vol.94, 3271.
- [79] W.L. Jorgensen, J.D. Madura & C.J. Swenson, (1984). *J. Am. ChemSoc.*, Vol.106, 813.
- [80] D.W. Brenner, O.A. Shenderova, J.A Harrison, S.J. Stuart, B. Ni & S.B. Sinnott, (2002). A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons. *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol.14 , 783–802.
- [81] G.C Abell, (1985). *Phys. Rev. B*, Vol.31, 6184.
- [82] S.J. Stuart, A. Tutein & J. Harrison, (2000).A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *J Chem Phys*, Vol.112, 6472-6486.
- [83] [http://lammps.sandia.gov/doc/pair\\_airebo.html](http://lammps.sandia.gov/doc/pair_airebo.html)
- [84] <https://www.colorado.edu/engineering/CAS/courses.d/ASEN5519.d/L2.pdf>
- [85] R.P. Parida, (2015). *FEM Modeling of single walled carbon nanotube*. Thesis. National Institute Of Technology Rourkela, Department of Mechanical Engineering.
- [86] J.G. Lee, (2017). *Computational Materials Science: An Introduction (2<sup>nd</sup> ed.)*. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, p.74.
- [87] [http://lammps.sandia.gov/doc/compute\\_stress\\_atom.html](http://lammps.sandia.gov/doc/compute_stress_atom.html)
- [88] <https://physics.info/density/>

[89] V.M. Harik, (2001). Ranges of applicability for the continuum beam model in the mechanics of carbon nanotubes and nanorods. *Solid State Communications*, Vol.120, 331-335.

[90] <https://nanohub.org/>

[91] [http://jupiter.chem.uoa.gr/pchem/courses/labs/guide\\_Od.pdf](http://jupiter.chem.uoa.gr/pchem/courses/labs/guide_Od.pdf)

[92] P.S. Stephanou, C. Baig & V.G. Mavrantzas , (2011). Projection of atomistic simulation data for the dynamics of entangled polymers onto the tube theory: calculation of the segment survival probability function and comparison with modern tube models. *Soft Matter*, Vol.7, 380-395.

[93] S.K. Nath, F.A. Escobedo & J.J. de Pablo, (1998). On the simulation of vapor–liquid equilibria for alkanes. *J. Chem. Phys.* , Vol.108, 9905.

[94] <https://lammps.sandia.gov/threads/msg01442.html>

[95] [https://lammps.sandia.gov/doc/pair\\_soft.html](https://lammps.sandia.gov/doc/pair_soft.html)

[96] <http://mathworld.wolfram.com/RotationMatrix.html>

[97] N.D Jonge, M. Doytcheva, M. Allieux, M. Kaiser, S.A.M Mentink, K.B.K. Teo, R.G. Lacerda, W.I Milne, (2005). Cap Closing of Thin Carbon Nanotubes. *Adv. Mater.*, Vol.17 (4), 451-455.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

### A. Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1.2.1. α) Δομή γραφίτη β) Δομή γραφενίου .....	02
Εικόνα 1.2.2. Δομή φουλερενίου C <sub>60</sub> .....	03
Εικόνα 1.2.3. α) Μονοφλοϊκός νανοσωλήνας β) Πολυφλοϊκός νανοσωλήνας .....	03
Εικόνα 1.2.4. Εξαγωνικό πλέγμα γραφενίου πριν μετατραπεί σε νανοσωλήνα .....	04
Εικόνα 1.2.5. Πλέγμα με μοναδιαία κυψελίδα .....	05
Εικόνα 1.2.6. Νανοσωλήνες σε μορφές α) zig-zag, β) armchair και γ) χειρόμορφος .....	06
Εικόνα 1.3.2.1. Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης από πειράματα εφελκυσμού σε δείγματα SWCNT από τους Yu et al.....	08
Εικόνα 1.3.2.2. Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης από πειράματα εφελκυσμού σε δείγματα MWCNT από τους Yu et al.....	09
Εικόνα 2.2.1. Δομή μίας απλής γραμμικής αλυσίδας πολυαιθυλενίου σε trans διαμόρφωση .....	13
Εικόνα 2.2.2. Αναπαράσταση πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας (HDPE) .....	14
Εικόνα 2.2.3. Αναπαράσταση πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LDPE) .....	14
Εικόνα 2.2.4. Αναπαράσταση γραμμικού πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LLDPE) .....	15
Εικόνα 2.2.5. Αναπαράσταση πολυαιθυλενίου πολύ χαμηλής πυκνότητας (VLDPE) .....	16
Εικόνα 2.2.6. Αναπαράσταση διασταυρωμένου πολυαιθυλενίου (XLPE) .....	16
Εικόνα 2.2.7. Εξάρτηση της πυκνότητας του πολυαιθυλενίου από τη θερμοκρασία και το μήκος των αλυσίδων .....	17
Εικόνα 2.3.1. Διαμόρφωση τυχαίου περιπάτου σε μία πολυμερική αλυσίδα .....	18
Εικόνα 2.3.2. Απλουστευμένη απεικόνιση της ημικρυσταλλικής μορφολογίας του πολυαιθυλενίου .....	19
Εικόνα 2.3.3. Οργάνωση των κρυσταλλικών περιοχών του πολυαιθυλενίου σε ορθορομβική διεύθυνση .....	19
Εικόνα 2.4.1. Αναπαράσταση ενός δείγματος εφελκυσμού του πολυαιθυλενίου .....	21
Εικόνα 2.4.2. Καμπύλες μηχανικής τάσης-επιμήκυνσης για διάφορα είδη πολυαιθυλενίου.....	22
Εικόνα 2.4.3. Καμπύλη τάση-παραμόρφωσης για 20 αλυσίδες άμορφου γραμμικού πολυαιθυλενίου 1000 μονομερών .....	23
Εικόνα 2.4.4. Εξάρτηση μέτρου ελαστικότητας διάφορων τύπων πολυαιθυλενίου από το βαθμό κρυσταλλικότητας .....	24
Εικόνα 2.4.5. Καμπύλη τάση παραμόρφωσης για άμορφο πολυαιθυλένιο σε 3	





Εικόνα 8.3.1. Απεικόνιση των αλυσίδων στο πέρας των προσομοιώσεων στο npt σύνολο σε «unwrapped coordinates» στο Onito .....	73
Εικόνα 8.3.2. Απεικόνιση μίας από τις αλυσίδες του συστήματος πολυαιθυλενίου πριν και μετά την απενεργοποίηση των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων .....	74
Εικόνα 8.3.3. Απεικόνιση (α) της αρχικής τοπολογίας & (β) της ίδιας αλυσίδας, σε unwrapped συντεταγμένες, στο πέρας της προσομοίωσης nvt με απενεργοποιημένες τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις .....	75
Εικόνα 8.3.4. Απεικόνιση, σε wrapped συντεταγμένες, των αλληλοεπικαλύψεων λόγω απενεργοποίησης των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων .....	76
Εικόνα 8.4.1. Πορεία παραμόρφωσης του πολυαιθυλενίου σε unwrapped συντεταγμένες .....	77
Εικόνα 9.1.1. Σύστημα 1: νανοσωλήνας μήκους 50 Å και διαμέτρου 6,80 Å σε μήτρα πολυαιθυλενίου .....	80
Εικόνα 9.1.2. Σύστημα 2: νανοσωλήνας μήκους 50 Å και διαμέτρου 10.84 Å σε μήτρα πολυαιθυλενίου .....	80
Εικόνα 9.1.3. Σύστημα 3: νανοσωλήνας μήκους 50 Å και διαμέτρου 14.90 Å σε μήτρα πολυαιθυλενίου .....	81
Εικόνα 9.1.4. Σύστημα 4: νανοσωλήνας μήκους 50 Å και διαμέτρου 6.80 Å σε κλίση 90°, σε μήτρα πολυαιθυλενίου .....	82
Εικόνα 9.1.5. Σύστημα 5: νανοσωλήνας μήκους 50 Å και διαμέτρου 6.80 Å τοποθετημένος διαγώνια σε μήτρα πολυαιθυλενίου .....	82
Εικόνα 9.1.6. Σύστημα 6: 2 νανοσωλήνες μήκους 50 Å και διαμέτρου 6.80 Å σε μήτρα πολυαιθυλενίου .....	83
Εικόνα 9.1.7. Σύστημα 7: 3 νανοσωλήνες μήκους 50 Å και διαμέτρου 6.80 Å σε μήτρα πολυαιθυλενίου .....	84
Εικόνα 9.4.1. Απεικόνιση της έναρξης αστοχίας του νανοσωλήνα του συστήματος 1 κατά τη συμπίεση .....	86
 B. Κατάλογος σχημάτων	
Σχήμα 7.6.1.1. Απεικόνιση της δυναμικής ενέργειας συναρτήσει του χρόνου κατά το τέλος της προσομοίωσης npt για το νανοσωλήνα με L=50 Å και διάμετρο 6,8 Å. ....	56
Σχήμα 7.6.2.1. Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για 4 νανοσωλήνες διαμέτρου 6.80 Å και μήκη 50, 80, 110 και 140 Å για όγκο V <sub>1</sub> .....	58

Σχήμα 7.6.3.2. Διάγραμμα μέτρου ελαστικότητας-μήκους για 4 νανοσωλήνες διαμέτρου 6,8 Å και μήκη 50, 80,110 και 140 Å για όγκο $V_1$ .....	59
Σχήμα 7.6.2.3. Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για 5 νανοσωλήνες με μήκος 80 Å και διαμέτρους 6.80, 10.84, 13.56, 14.9 και 17.60 Å για όγκο $V_1$ .....	60
Σχήμα 7.6.2.4. Διάγραμμα μέτρου ελαστικότητας-διαμέτρου για 5 νανοσωλήνες με μήκος 80 Å και διαμέτρους 6.80, 10.84, 13.56, 14.90 και 17.60 Å για όγκο $V_1$ .....	61
Σχήμα 7.6.2.5. Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για νανοσωλήνα με μήκος 80 Å και διάμετρο 6.80 Å με παραμέτρους cutoff 7.48, 10.20 και 15.30 Å για όγκο $V_1$ .....	62
Σχήμα 7.6.2.6. Διάγραμμα μέτρου ελαστικότητας-cutoff για νανοσωλήνα με μήκος 80 Å και διάμετρο 6.80 Å με παραμέτρους cutoff 7.48, 10.20 και 15.30 Å για όγκο $V_1$ .....	63
Σχήμα 7.6.3.1. Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για 4 νανοσωλήνες διαμέτρου 6.80 Å και μήκη 50, 80, 110 και 140 Å για όγκο $V_2$ .....	64
Σχήμα 7.6.3.2. Διάγραμμα μέτρου ελαστικότητας-μήκους για 4 νανοσωλήνες διαμέτρου 6,8 Å και μήκη 50, 80,110 και 140 Å για όγκο $V_2$ .....	65
Σχήμα 7.6.3.3. Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για 5 νανοσωλήνες με μήκος 80 Å και διαμέτρους 6.80, 10.84, 13.56, 14.9 και 17.60 Å για όγκο $V_2$ .....	66
Σχήμα 7.6.3.4. Διάγραμμα μέτρου ελαστικότητας-διαμέτρου για 5 νανοσωλήνες με μήκος 80 Å και διαμέτρους 6.80, 10.84, 13.56, 14.90 και 17.60 Å για όγκο $V_2$ .....	67
Σχήμα 7.6.3.5. Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για νανοσωλήνα με μήκος 80 Å και διάμετρο 6.80 Å με παραμέτρους cutoff 7.48, 10.20 και 15.30 Å για όγκο $V_2$ .....	68
Σχήμα 7.6.3.6. Διάγραμμα μέτρου ελαστικότητας-cutoff για νανοσωλήνα με μήκος 80 Å και διάμετρο 6.80 Å με παραμέτρους cutoff 7.48, 10.20 και 15.30 Å για όγκο $V_2$ .....	69
Σχήμα 8.5.1. Διάγραμμα ενέργειας συναρτήσει του χρόνου στο τελικό στάδιο npt. ...	77
Σχήμα 8.5.2. Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για το πολυαιθυλένιο. ....	78
Σχήμα 9.5.1. Διάγραμμα ενέργειας συναρτήσει του χρόνου κατά την προσομοίωση npt. ....	86
Σχήμα 9.5.2. Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για όλα τα συστήματα	

	πολυαιθυλενίου-cnt και για το απλό πολυαιθυλένιο. ....	89
Σχήμα 9.5.3.	Διάγραμμα μέτρου ελαστικότητας-διαμέτρου νανοσωλήνα για σύστημα πολυαιθυλενίου-cnt. ....	91
Σχήμα 9.5.4.	Διάγραμμα μέτρου ελαστικότητας-αριθμού νανοσωλήνων για σύστημα πολυαιθυλενίου-cnt. ....	92
Σχήμα 9.5.5.	Διάγραμμα μέτρου ελαστικότητας-διαμέτρου νανοσωλήνα για σύστημα πολυαιθυλενίου-cnt με τα πειραματικά και θεωρητικά αποτελέσματα..	94
Σχήμα 9.5.6.	Διάγραμμα μέτρου ελαστικότητας-αριθμού νανοσωλήνων για σύστημα πολυαιθυλενίου-cnt με τα πειραματικά και θεωρητικά αποτελέσματα..	94
Σχήμα 10.1.	Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για το νανοσωλήνα, το πολυαιθυλένιο και το σύστημα PE-cnt. ....	95
Γ. Κατάλογος πινάκων		
Πίνακας 2.4.1.	Μέτρα ελαστικότητας που έχουν προκύψει για διάφορα είδη πολυαιθυλενίου πειραματικά και με Μοριακή Δυναμική.....	26
Πίνακας 2.4.2.	Όρια διαρροής που έχουν προκύψει για διάφορα είδη πολυαιθυλενίου πειραματικά και με Μοριακή Δυναμική.....	28
Πίνακας 3.2.1.	Αποτελέσματα πειραματικών μελετών πάνω στις ενισχυμένες μηχανικές ιδιότητες διαφόρων νανοσυνθέτων πολυμερούς-νανοσωλήνων άνθρακα. ....	31
Πίνακας 3.3.1.	Αποτελέσματα διαμήκων και εγκάρσιων μέτρων ελαστικότητας συστημάτων νανοσυνθέτων πολυαιθυλενίου-νανοσωλήνων άνθρακα με μοριακές προσομοιώσεις των Griebel και Hamaekers. ....	32
Πίνακας 6.5.1.	Παράμετροι του δυναμικού Lennard-Jones για όλους τους τύπους ψευδοατόμων αλκανίων σύμφωνα με το δυναμικό TraPPE-UA. ....	48
Πίνακας 7.6.1.1.	Δυναμική ενέργεια στην ισορροπία για 3 νανοσωλήνες με διάμετρο 6,8 Å και μήκη 50,80 και 110 Å. ....	56
Πίνακας 7.6.1.2.	Δυναμική ενέργεια στην ισορροπία για 5 νανοσωλήνες με μήκος 80 Å και διαμέτρους 6.80, 10.84, 13.56, 14.9 και 17.60 Å. ....	56
Πίνακας 7.6.1.3.	Δυναμική ενέργεια στην ισορροπία για νανοσωλήνα με μήκος 80 Å και διάμετρο 6,80 Å με παραμέτρους cutoff 7.48, 10.20 και 1530 Å... ..	57
Πίνακας 7.6.2.1.	Αποτελέσματα τάσεων για δοκιμές παραμόρφωσης σε 4 νανοσωλήνες με διάμετρο 6.80 Å και μηκών 50,80,110 και 140 Å για όγκο $V_1$ .....	57

Πίνακας 7.6.2.2. Μέτρο ελαστικότητας για 4 νανοσωλήνες διαμέτρου 6.80 Å και μηκών 50, 80, 110 και 140 Å για όγκο $V_1$ .....	58
Πίνακας 7.6.2.3. Αποτελέσματα τάσεων για δοκιμές παραμόρφωσης σε 5 νανοσωλήνες με μήκος 80 Å και διαμέτρους 6.80, 10.84, 13.56, 14.90 και 17.60 Å για όγκο $V_1$ .....	59
Πίνακας 7.6.2.4. Μέτρο ελαστικότητας για 5 νανοσωλήνες με μήκος 80 Å και διαμέτρους 6.80, 10.84, 13.56, 14.9 και 17.60 Å για όγκο $V_1$ .....	60
Πίνακας 7.6.2.5. Αποτελέσματα τάσεων για δοκιμές παραμόρφωσης σε νανοσωλήνα με μήκος 80 Å και διάμετρο 6.80 Å με παραμέτρους cutoff 7.48, 10.20 και 15.30 Å για όγκο $V_1$ .....	61
Πίνακας 7.6.2.6. Μέτρο ελαστικότητας για νανοσωλήνα με μήκος 80 Å και διάμετρο 6,80 Å με παραμέτρους cutoff 7.48, 10.20 και 15.30 Å για όγκο $V_1$ .....	62
Πίνακας 7.6.3.1. Αποτελέσματα τάσεων για δοκιμές παραμόρφωσης σε 4 νανοσωλήνες με διάμετρο 6.80 Å και μηκών 50, 80, 110 και 140 Å για όγκο $V_2$ .....	63
Πίνακας 7.6.3.2. Μέτρο ελαστικότητας για 4 νανοσωλήνες διαμέτρου 6.80 Å και μηκών 50, 80, 110 και 140 Å για όγκο $V_2$ .....	64
Πίνακας 7.6.3.3. Αποτελέσματα τάσεων για δοκιμές παραμόρφωσης σε 5 νανοσωλήνες με μήκος 80 Å και διαμέτρους 6.80, 10.84, 13.56, 14.90 και 17.60 Å για όγκο $V_2$ .....	65
Πίνακας 7.6.3.4. Μέτρο ελαστικότητας για 5 νανοσωλήνες με μήκος 80 Å και διαμέτρους 6.80, 10.84, 13.56, 14.9 και 17.60 Å για όγκο $V_2$ .....	66
Πίνακας 7.6.3.5. Αποτελέσματα τάσεων για δοκιμές παραμόρφωσης σε νανοσωλήνα με μήκος 80 Å και διάμετρο 6.80 Å με παραμέτρους cutoff 7.48, 10.20 και 15.30 Å για όγκο $V_2$ .....	67
Πίνακας 7.6.3.6. Μέτρο ελαστικότητας για νανοσωλήνα με μήκος 80 Å και διάμετρο 6.80 Å με παραμέτρους cutoff 7.48, 10.20 και 15.30 Å για όγκο $V_2$ .....	68
Πίνακας 8.2.1. Παράμετροι του δυναμικού Lennard-Jones για όλους τους τύπους ψευδοατόμων του πολυαιθυλενίου σύμφωνα με το δυναμικό TraPPE-UA. ....	71
Πίνακας 8.2.2. Παράμετροι των δυναμικών των δεσμικών αλληλεπιδράσεων του πολυαιθυλενίου. ....	72
Πίνακας 8.5.1. Τιμές τάσης σε διάφορες τιμές παραμόρφωσης για το πολυαιθυλένιο. ....	78

Πίνακας 9.2.1.	Παράμετροι του δυναμικού Lennard-Jones για τις αλληλεπιδράσεις ατόμων πολυαιθυλενίου και νανοσωλήνα άνθρακα. ....	84
Πίνακας 9.5.1.	Τελική μέση δυναμική ενέργεια για κάθε κατασκευασμένο σύστημα πολυαιθυλενίου-cnt. ....	87
Πίνακας 9.5.2.	Αποτελέσματα δοκιμών παραμόρφωσης για τα συστήματα 1,2,3,6 και 7. ....	87
Πίνακας 9.5.3.	Αποτελέσματα δοκιμών παραμόρφωσης για τα συστήματα 4 και 5. ..	88
Πίνακας 9.5.4.	Μέτρο ελαστικότητας των συστημάτων πολυαιθυλενίου-cnt και απλού πολυαιθυλενίου. ....	90
Πίνακας 9.5.5.	Μέτρο ελαστικότητας συστήματος πολυαιθυλενίου-cnt συναρτήσει της διαμέτρου του νανοσωλήνα. ....	90
Πίνακας 9.5.6.	Μέτρο ελαστικότητας συστήματος πολυαιθυλενίου-cnt συναρτήσει του αριθμού νανοσωλήνων. ....	91
Πίνακας 9.5.7.	Μέτρο ελαστικότητας συστήματος πολυαιθυλενίου-cnt συναρτήσει της διαμέτρου σωλήνα με βάση το νόμο των μιγμάτων για όγκο νανοσωλήνα $V_1$ . . ....	92
Πίνακας 9.5.8.	Μέτρο ελαστικότητας συστήματος πολυαιθυλενίου-cnt συναρτήσει του αριθμού νανοσωλήνων με βάση το νόμο των μιγμάτων για όγκο νανοσωλήνα $V_1$ . ....	93
Πίνακας 9.5.9.	Μέτρο ελαστικότητας συστήματος πολυαιθυλενίου-cnt συναρτήσει της διαμέτρου σωλήνα με βάση το νόμο των μιγμάτων για όγκο νανοσωλήνα $V_2$ . ....	93
Πίνακας 9.5.10.	Μέτρο ελαστικότητας συστήματος πολυαιθυλενίου-cnt συναρτήσει του αριθμού νανοσωλήνων με βάση το νόμο των μιγμάτων για όγκο νανοσωλήνα $V_2$ . ....	93
Πίνακας 10.1.	Αποτελέσματα δοκιμών παραμόρφωσης για το νανοσωλήνα, το πολυαιθυλένιο και το σύστημα PE-cnt. ....	95