



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ : ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:

ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΝΑΝΟ-ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΩΝ ΑΚΡΥΛΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Ματρώνα Πάνου

Επιβλέπων Καθηγητής:

Θεόδωρος Θεοδώρου

Αθήνα,
Ιούνιος 2018

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, το οποίο διευθύνεται από τον καθηγητή Δώρο Θεοδώρου. Για τη διεκπεραίωση της παρούσας Εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς τον επιβλέποντα καθηγητή μου, τον κύριο Δώρο Θεοδώρου για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα καθώς και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, παρόλο που στο ξεκίνημα δεν είχα όλο το απαραίτητο γνωστικό υπόβαθρο. Ο κ. Θεοδώρου αποτελούσε πάντα για μένα ένα πρότυπο επιστήμονα αλλά και ανθρώπου και χαίρομαι πάρα πολύ που συνεργάστηκα μαζί του.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά τον διδάκτορα Ορέστη Ζιώγο για την καθοδήγησή του, την προθυμία του και τη θέληση του να μου λύσει κάθε επιστημονική μου απορία. Τον ευχαριστώ για τη γνώση και την εμπειρία που απέκτησα κατά τη διάρκεια της συνεργασίας μας η οποία, θα επηρεάσει σημαντικά την υπόλοιπη ακαδημαϊκή μου πορεία.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω και την υπόλοιπη ομάδα του εργαστηρίου για την βοήθεια τους, και τις ευχάριστες στιγμές.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα σύνθετα συστήματα που αποτελούνται από νανοσωματίδια εντός πολυμερικών μητρών αποτελούν μία αναδυόμενη κατηγορία νανოსύνθετων υλικών για πολλαπλές εφαρμογές. Οι νανოსωλήνες άνθρακα χάρη στις σημαντικές τους ιδιότητες αποτελούν ιδανικό υλικό για ενίσχυση των πολυμερικών μητρών, για την παραγωγή προηγμένων υλικών με υψηλές μηχανικές, ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες. Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η πρόβλεψη των δομικών και δυναμικών ιδιοτήτων του νέου συνθέτου υλικού που προσομοιώθηκε, με την ατομιστική μέθοδο της Μοριακής Δυναμικής.

Αρχικά, το θεωρητικό μέρος της εργασίας αποτελείται από δύο κεφάλαια. Στο πρώτο αναλύθηκαν οι νανοςωλήνες άνθρακα, οι πολυμερικές μήτρες καθώς και τα συστήματα των Σύνθετων Υλικών, ενώ στο δεύτερο παρουσιάστηκαν οι αρχές της μεθόδου της Μοριακής Δυναμικής.

Στο υπολογιστικό κομμάτι, εξετάστηκε ένα σύστημα αποτελούμενο μόνο από πολυμερικές αλυσίδες. Αυτό έγινε, ώστε στη συνέχεια να συγκρίνουμε πώς μεταβάλλονται οι ιδιότητες σε σχέση με αυτές του νανοςύνθετου υλικού. Το συγκεκριμένο σύστημα και οι ιδιότητες του μελετήθηκαν σε δέκα διαφορετικές θερμοκρασίες, έτσι ώστε να βγουν συμπεράσματα για την επίδραση της θερμοκρασίας.

Στη συνέχεια εξετάστηκε ένα σύνθετο σύστημα αποτελούμενο από μεγαλύτερου αριθμού αλυσίδων, αλλά ίδιου βαθμού πολυμερισμού. Σε προηγούμενη δουλειά, που είχε γίνει από τον Χρήστο Μπάρδα, μελετήθηκε ένα μικρότερο σύστημα όσον αφορά τις πολυμερικές αλυσίδες. Για το νέο σύστημα υπολογίστηκαν και πάλι κάποιες δομικές και οι δυναμικές ιδιότητες. Το σύστημα του νανοςύνθετου υλικού εξετάστηκε μόνο στη θερμοκρασία των 684K. Οι νανοςωλήνες άνθρακα βρίσκονται ακίνητοι εντός της πολυμερικής μήτρας είτε σε καθαρή είτε σε υποκατεστημένη μορφή, η οποία δημιουργείται με επιφανειακή χημική πρόσδεση πολικών ομάδων καρβοξυλίου και υδροξυλίου σε διαφορετικά ατομικά ποσοστά αναλογίας.

ABSTRACT

Nanocomposite systems which contain carbon nanotubes embedded into polymer matrices constitute a very prominent category of materials for multiple novel applications. Due to their remarkable properties, carbon nanotubes are an ideal reinforcement material for polymer matrices leading to advanced nanocomposites with high mechanical, electrical and thermal properties. The aim of this diploma thesis is to predict the structural and dynamical properties of a new nanocomposite material, which is simulated using the atomic method of Molecular Dynamics.

The theoretical part of this work is developed in two chapters. In Chapter 1 Carbon Nanotubes, polymer matrices and composite materials systems are analyzed, while in Chapter 2 the main principles of Molecular Dynamics are presented.

In the computational part, a bulk polymer system is examined first, and its properties are compared with the those of the nanocomposite system. The system and its properties are studied at ten different temperatures to draw conclusions about the effect of temperature.

A complex system consisting of a larger number of chains but with the same degree of polymerization was then examined. In previous work, Christos Bardas investigated a system with smaller polymer chains.

For the new system, some structural and dynamical properties have been calculated again. The properties of the nanocomposite system were calculated only at the temperature of 684K. Carbon nanotubes are stationary within the polymeric matrix either pure or substituted form, the latter being created by surface chemical functionalization with polar carboxylic and hydroxyl groups at different atomic percentages.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	1
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	2
ABSTRACT.....	3
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	4
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	6
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	8
1. ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ.....	8
1.1. ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ.....	8
1.2. ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ.....	9
1.2.1. Νανοϋλικά.....	9
1.2.2. Νανοσωλήνες Άνθρακα (CNT).....	9
Πίνακας 2: Ιδιότητες CNTs	14
1.2.3. Πολυμερή.....	14
1.2.3.1. Δομή και Ιδιότητες πολυμερών	14
1.3 ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΙ CNTs ΜΕ ΑΚΡΥΛΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ	17
1.3.1. Εφαρμογές CNT νανοσύνθετων.....	18
2. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ	26
1. ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	26
2. Η ΕΝΝΟΙΑ ΤΗΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ	26
2.1. 2 ^ο ΝΟΜΟΣ ΤΟΥ NEWTON.....	27
2.2 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΔΥΝΑΜΗΣ ΑΠΟ ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ.....	28
3. ΘΕΩΡΙΑ ΕΡΓΟΔΙΚΟΤΗΤΑΣ[50].....	28
4. ΠΕΡΙΟΔΙΚΕΣ ΣΥΝΟΡΙΑΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ: ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΟΔΙΚΕΣ ΜΕΤΑΤΟΠΙΣΕΙΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	29
5. ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΕΜΠΕΙΡΙΚΩΝ ΕΚΦΡΑΣΕΩΝ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ- ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΣΕ ΔΕΣΜΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΗ-ΔΕΣΜΙΚΕΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ.....	30
5.1 ΜΟΡΙΑΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ.....	30
5.2 ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ	30
5.2.1. Δεσμικές Αλληλεπιδράσεις [46, 49]	31
5.2.2 Μη-Δεσμικές Αλληλεπιδράσεις	32

6.1.	ΑΡΧΙΚΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ.....	38
6.2.	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΜΕΣΩ ΤΟΥ ΘΕΩΡΗΜΑΤΟΣ ΙΣΟΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	38
6.2.1.	Στοχαστικοί θερμοστάτες	39
6.2.2.	Ντετερμινιστικοί θερμοστάτες.....	40
	Θερμοστάτης Nosé	40
6.3.	ΣΤΑΘΕΡΗ ΠΙΕΣΗ ΣΤΙΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ	41
6.4.	ΑΛΓΟΡΙΘΜΟΙ ΑΙΧΜΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΟΛΟΚΛΗΡΩΣΗ ΤΩΝ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ ΤΗΣ ΚΙΝΗΣΗΣ: ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ MARTYNA – TOBIAS – KLEIN [43].....	42
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	44
1.	ΜΕΤΡΟΥΜΕΝΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	44
1.1	ΔΟΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	44
1.2.	ΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	47
2.	ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ	48
	A. Bulk σύστημα πολυμερών	48
	Δομή Πολυμερούς	49
	B. Σύστημα νανοσύνθετων	50
3.	ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	52
3.1	BULK ΣΥΣΤΗΜΑ sPMMA.....	52
3.1.1	Δομικές Ιδιότητες.....	52
i)	ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΗ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΑΚΤΙΝΙΚΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ (inter-RDF)	53
ii)	ΕΝΔΟΜΟΡΙΑΚΗ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΑΚΤΙΝΙΚΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ (intra-RDF)	58
	B. ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ	63
	C. ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΔΙΕΔΡΩΝ ΓΩΝΙΩΝ (DIHEDRAL DISTRIBUTION)	63
3.1.2	Δυναμικές Ιδιότητες.....	65
	A. ΜΕΣΗ ΤΕΤΡΑΓΩΝΙΚΗ ΜΕΤΑΤΟΠΙΣΗ (MEAN SQUARED DISPLACEMENT – MSD)	66
	B. ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΑΥΤΟΣΥΣΧΕΤΙΣΗΣ ΑΠΟΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΣΜΟΥ (ORIENTATIONAL AUTOCORRELATION FUNCTION - OACF) ΓΙΑ ΤΟ ΑΠ' ΑΚΡΟ ΕΙΣ ΑΚΡΟ ΔΙΑΝΥΣΜΑ	67
3.2	ΣΥΣΤΗΜΑ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΟΥ	68
3.2.1.	Δομικές Ιδιότητες.....	69
	A. ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΑΚΤΙΝΙΚΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ (RADIAL DISTRIBUTION FUNCTION)	69
	B. ΚΑΘΕΤΗ ΑΞΟΝΙΚΗ ΑΠΟΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΚΕΝΤΡΩΝ ΜΑΖΑΣ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΑΛΥΣΙΔΩΝ ΑΠΟ ΤΟΝ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΑ	73
3.2.2.	Δυναμικές Ιδιότητες.....	75

A. ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΑΥΤΟΣΥΣΧΕΤΙΣΗΣ ΑΠΟΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΣΜΟΥ (ORIENTATIONAL AUTOCORRELATION FUNCTION - OACF) ΓΙΑ ΤΟ ΑΠ' ΑΚΡΟ ΕΙΣ ΑΚΡΟ ΔΙΑΝΥΣΜΑ.....	75
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	82
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	84

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Δίπλωση νανοσωλήνα	11
Εικόνα 2: Τακτικότητα με χρήση διανυσμάτων[29]	15
Εικόνα 3: Τακτικότητα ανά δυάδες	16
Εικόνα 4: Ταξινόμηση των Υπολογιστικών Μεθόδων	22
Εικόνα 5: Υπολογιστικές τεχνικές σε όλες τις χωρικές και χρονικές κλίμακες	25
Εικόνα 6: Αλγόριθμος Μοριακής Δυναμικής.....	27
Εικόνα 7: Είδη δεσμικών και μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων[46].....	31
Εικόνα 8: Διάγραμμα Lennard – Jones	33
Εικόνα 9: Αλγόριθμος Verlet και παραλλαγές του [43].....	38
Εικόνα 10: Ακτινική κατανομή γύρω από ένα άτομο αναφορά.....	45
Εικόνα 11: Απεικόνιση δίεδρης γωνίας.....	46
Εικόνα 12: Απ' άκρο εις άκρο διάνυσμα του PMMA.....	47
Εικόνα 13: Μία απεικόνιση πρότυπου συστήματος sPMMA.....	49
Εικόνα 14: Μονομερές συνδιατακτικού PMMA (sPMMA)	50
Εικόνα 15: Μία απεικόνιση του συστήματος νανοςύνθετου με καθαρό CNT	51
Εικόνα 16: Μία απεικόνιση του συστήματος νανοςύνθετου με οξειδωμένο κατά 3at% CNT	51
Εικόνα 17: Μία απεικόνιση του συστήματος νανοςύνθετου με οξειδωμένο κατά 6at% CNT	52
Εικόνα 18: Μία απεικόνιση του συστήματος νανοςύνθετου με οξειδωμένο κατά 10.5at% CNT	52
Εικόνα 19: Διαμοριακή RDF για το ζεύγος C-C	53
Εικόνα 20: Διαμοριακή RDF για το ζεύγος C-O.....	54
Εικόνα 21: Διαμοριακή RDF για το ζεύγος O-O	54
Εικόνα 22: Διαμοριακή RDF για τα ζεύγη C της ραχοκοκαλιάς.....	55
Εικόνα 23: Διαμοριακή RDF για ζεύγη C των πλευρικών ομάδων	57
Εικόνα 24: Ενδομοριακή RDF για το ζεύγος C-C.....	58
Εικόνα 25: Ενδομοριακή RDF για το ζεύγος C-O	59
Εικόνα 26: Ενδομοριακή RDF για το ζεύγος O-O.....	60
Εικόνα 27: Ενδομοριακή RDF για το ζεύγος Ca-Ca	61
Εικόνα 28: Ενδομοριακή RDF για το ζεύγος Ca-Cb.....	61
Εικόνα 29: Ενδομοριακή RDF για το ζεύγος Cs-Cs.....	62
Εικόνα 30: Συνάρτηση $\rho(T)$ για τα τελευταία 5ns.....	63
Εικόνα 31: Κατανομή δίεδρης γωνίας Ca-Cb-Ca-Cb	64
Εικόνα 32: Κατανομή δίεδρης γωνίας Cm-Ca-Cs-Os	64
Εικόνα 33: Κατανομή δίεδρης γωνίας H3-Cm-Ca-Cs	64
Εικόνα 34: Κατανομή δίεδρης γωνίας Cs-Os-Csm-Hs.....	64

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Ηλεκτρική Αγωγιμότητα [20].....	13
Πίνακας 2: Ιδιότητες CNTs	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
Πίνακας 3: Εφαρμογές διαφόρων νανοσύνθετων υλικών με πολυμερικές μήτρες και CNTs .	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
Πίνακας 4: Παράμετροι Προσομοιώσεων για Μη Δεσμικές Αλληλεπιδράσεις.....	53
Πίνακας 5: Παράμετροι Προσομοιώσεων για Δεσμικές Αλληλεπιδράσεις	58

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1:ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

1.1.ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

Σύνθετο υλικό ονομάζουμε το συνδυασμό δύο ή περισσότερων υλικών που αποτελούνται από δύο ή περισσότερες διακριτές μακροσκοπικά φάσεις. Η μία φάση ονομάζεται μήτρα και αποτελεί το συνεχές μέσο και η δεύτερη φάση, η οποία βρίσκεται συνήθως εγκλεισμένη μέσα στη μήτρα σε ασυνεχής μορφή, ονομάζεται διεσπαρμένη φάση. Ο σκοπός του νέου συστήματος που προκύπτει, δηλαδή του σύνθετου υλικού, είναι η απόδοση νέων ή η βελτίωση των ήδη υπάρχοντων χαρακτηριστικών της μήτρας. Το αξιοσημείωτο της δημιουργίας των σύνθετων υλικών είναι ότι πολλές φορές, πέρα από τις βελτιωμένες ιδιότητες, προκύπτουν και καινούριες ιδιότητες στο υλικό. Ο συνδυασμός γίνεται ανάμεσα σε υλικά με πολύ διαφορετικές ιδιότητες και παράγονται υλικά με επίσης διαφορετικές ιδιότητες από τα συστατικά τους. Στις περιπτώσεις που ο στόχος είναι η μεταβολή μηχανικών και ελαστικών ιδιοτήτων, η διεσπαρμένη φάση χρησιμοποιείται για να ενισχύσει το υλικό της μήτρας γι' αυτό το λόγο ονομάζεται και ενισχυτική φάση. Το υλικό που χρησιμοποιείται ως ενισχυτική φάση πρέπει να έχει σημαντικά καλύτερες μηχανικές ιδιότητες από τη μήτρα, ενώ αντίστοιχα η μήτρα χρειάζεται να είναι χαμηλής πυκνότητας και να μπορεί να εξασφαλίσει τη μέγιστη «εκμετάλλευση» των ιδιοτήτων του ενισχυτικού υλικού. [1, 2]

Σε πολλές περιπτώσεις, τα απλά υλικά έχουν κάποια μικρή ποσότητα από άλλα υλικά, όμως δεν μπορούν να θεωρηθούν σύνθετα, διότι οι ιδιότητες τους είναι παρόμοιες με αυτές της βάσης τους. Για να μπορεί να θεωρηθεί σύνθετο ένα υλικό, θα πρέπει η κατ' όγκο περιεκτικότητα του υλικού που περιέχεται σε μικρότερη ποσότητα να είναι μεγαλύτερη του 10%[3]. Τα σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται για την κατασκευή δομικών στοιχείων διότι είναι ελαφρά (έχουν δηλαδή χαμηλή πυκνότητα), έχουν υψηλή μηχανική αντοχή και ακαμψία (μέτρο ελαστικότητας), είναι σκληρά και ανθεκτικά και ακόμη έχουν αντοχή στις υψηλές θερμοκρασίες [4]. Η ταξινόμηση των σύνθετων υλικών μπορεί να γίνει βάσει των εξής τριών κατηγοριών.

1. Το είδος της μήτρας
2. Τη μορφή της διεσπαρμένης φάσης
3. Το μέγεθος της διεσπαρμένης φάσης

1. Με βάση το είδος της μήτρας χωρίζουμε τα υλικά σε σύνθετα υλικά με:
 - I. Μεταλλικές μήτρες (Metal Matrix Composites - MMC).
 - II. Ανόργανες, μη-μεταλλικές μήτρες. Οι πιο σημαντικές μη-μεταλλικές μήτρες είναι οι κεραμικές (Ceramic Matrix Composites - CMC).
 - III. Πολυμερικές μήτρες (Polymer Matrix Composites - PMC). Χρησιμοποιούν ως βάση ένα πολυμερές. Οι μήτρες αυτές ανάλογα με το είδος του πολυμερούς που

χρησιμοποιείται, χαρακτηρίζονται ως θερμοπλαστικές, θερμοσκληρυνόμενες και ελαστομερικές μήτρες.

2. Με βάση τη μορφή της διεσπαρμένης φάσης έχουμε τις εξής κατηγορίες:
 - I. Κοκκώδη σύνθετα υλικά. Η ενισχυτική φάση είναι διεσπαρμένη σε μορφή σωματιδίων μέσα στη μήτρα.
 - II. Ινώδη σύνθετα. Η ενισχυτική φάση βρίσκεται εγκλεισμένη σε μορφή ινών μέσα στη μήτρα.
 - III. Φυλλώδη σύνθετα. Η ενισχυτική φάση σε αυτήν την περίπτωση βρίσκεται εγκλεισμένη μέσα στη μήτρα σε λεπτές στρώσεις.
3. Με βάση το μέγεθος της διεσπαρμένης φάσης μέσα στη μήτρα τα σύνθετα υλικά κατηγοριοποιούνται σε [1]:
 - I. Μακροσύνθετα → μέγεθος διεσπαρμένης φάσης τάξης χιλιοστού (10^{-3}m)
 - II. Μικροσύνθετα → μέγεθος διεσπαρμένης φάσης τάξης μικρόμετρου (10^{-6}m)
 - III. Νανοςύνθετα → μέγεθος διεσπαρμένης φάσης τάξης του νανόμετρου (10^{-9}m)

1.2. ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

Η ανάπτυξη των νανοςύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας είναι αυξημένη τις τελευταίες δεκαετίες λόγω των σημαντικών ιδιοτήτων που παρουσιάζει η συνύπαρξη των δύο φάσεων. Η χρήση ενισχυτικής φάσης με διαστάσεις στη νανοκλίμακα προσδίδει επιπλέον ιδιότητες στις ήδη σημαντικές ιδιότητες των πολυμερών. Οι ιδιότητες αυτές είναι διαφορετικές από τις ιδιότητες που θα είχε το υλικό που θα προέκυπτε αν τα συστατικά βρισκόταν στη μακροσκοπική κλίμακα (bulk)[5]. Κάποιες από τις ιδιότητες των πολυμερών, όπως π.χ. η ηλεκτρική αγωγιμότητα, δεν είναι ιδιαίτερα καλές με αποτέλεσμα να περιορίζονται οι εφαρμογές τους. Η χρήση νανοϋλικών και ιδιαίτερα η χρήση νανοσωλήνων άνθρακα μπορεί να ενισχύσει ταυτόχρονα την αγωγιμότητα και τα δομικά χαρακτηριστικά των πολυμερών μετατρέποντάς τα σε πιο ελκυστικά υλικά.

1.2.1. Νανοϋλικά

Γενικά ως νανοϋλικό ορίζεται το υλικό που τουλάχιστον μία διάστασή του βρίσκεται στη νανοκλίμακα και συγκεκριμένα στην περιοχή (1-100 nm) [6]. Όπως προαναφέρθηκε, εμφανίζονται ιδιότητες πολύ διαφορετικές από αυτές των υλικών μακροσκοπικής κλίμακας λόγω των φαινομένων που ισχύουν στην κλίμακα αυτή. Ο μεγάλος λόγο εσωτερικής επιφάνειας προς όγκο [5] υποδεικνύει αυξημένο αριθμό σωματιδίων σε άμεση επιφανειακή επαφή με το υλικό της μήτρας και τάση να αντιδρούν ευκολότερα με το περιβάλλον τους. Τα νανοςύνθετα υλικά είναι ευρέως ανεπτυγμένα από τη δεκαετία του 90 και συνεχίζουν να βρίσκονται στο επίκεντρο των σύνθετων υλικών λόγω των ιδιοτήτων τους.

1.2.2. Νανοσωλήνες Άνθρακα (CNT)

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon Nanotubes, CNT) είναι μια αλλοτροπική μορφή του άνθρακα με κυλινδρικό-σωληνοειδές σχήμα το οποίο μπορεί να περιγραφθεί τοπολογικά ως προϊόν αναδίπλωσης ενός απομονωμένου φύλλου γραφίτη (γραφένιο). Ανακαλύφθηκαν το

1991 από τον Iijima [7]. Η διάμετρος τους κυμαίνεται από 1 έως 10 nm ενώ τα μήκη τους μπορούν να φτάσουν ακόμα και την τάξη του εκατοστού. Οι CNTs εκτός από μεγάλο λόγο εσωτερικής επιφάνειας προς όγκο παρουσιάζουν και πολύ μεγάλο λόγο διαστάσεων (aspect ratio), με τιμές μεγαλύτερες του 1000. Λόγω της δομής τους, για να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ενισχυτικό υλικό με στόχο τη μεταβολή ηλεκτρικών ιδιοτήτων, πρέπει να παρουσιάζουν φυσική ομοιογένεια με το υλικό της μήτρας στο οποίο βρίσκονται εγκλεισμένοι[8] και να είναι πλήρως διεσπαρμένοι σε αυτήν για να μπορεί να γίνει αποτελεσματική μεταφορά φορτίου από τους CNTs στην μήτρα στην περίπτωση ηλεκτρονικών εφαρμογών.

Στην περίπτωση της μηχανική ενίσχυσης, αν η πρόσδεση μεταξύ της μήτρας και του CNT δεν είναι ισχυρή ώστε να διατηρηθούν τα υψηλά μηχανικά φορτία, τότε οι μηχανικές ιδιότητες δεν θα είναι τόσο καλές[9]. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν τις ιδιότητες του σύνθετου υλικού που χρησιμοποιεί ως ενισχυτική φάση CNTs είναι η φύση και η συγκέντρωση πιθανής επιφανειακής υποκατάστασης, η φύση των δεσμών μεταξύ της μήτρας και του νανοσωλήνα, η αναλογία διαστάσεων (aspect ratio) του νανοσωλήνα, η ευθυγράμμιση του νανοσωλήνα [10].

1.2.2.1. Δομή νανοσωλήνων άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα όπως και ο γραφίτης έχουν sp^2 υβριδισμό [11]. Κάθε ένα άτομο του CNT σχηματίζει δεσμούς με τρία γειτονικά άτομα σε μια εξαγωνική κυψελώδη δομή. Ανάλογα με τον αριθμό των φύλλων γραφίτη που έχουν αναδιπλωθεί και άρα τον αριθμό των ομοαξονικών κυλίνδρων που αποτελούν τα τοιχώματα του σωλήνα, μπορούμε να χωρίσουμε τους νανοσωλήνες άνθρακα σε νανοσωλήνες απλού τοιχώματος (Single Wall CNT, SWCNT), νανοσωλήνες διπλού τοιχώματος (Double Wall CNT, DWCNT) και πολλαπλού τοιχώματος (Multiwall CNT, MWCNT). Οι SWCNTs έχουν κάποιες καλύτερες ιδιότητες από τους MWCNTs (εφελκυστική τάση και μέτρο ελαστικότητας), [12]παρουσιάζουν όμως και μεγαλύτερη ανομοιογενή διασπορά στη μήτρα λόγω της μικρότερης διαμέτρου τους.

1.2.2.2. Τεχνικές σύνθεσης νανοσωλήνων άνθρακα

Οι πιο σημαντικές τεχνικές σύνθεσης νανοσωλήνων άνθρακα ονομαστικά είναι οι εξής:

- Εξάχνωση ηλεκτροδίων άνθρακα με τη χρήση ηλεκτρικού τόξου εκκένωσης
- Φωτοδιάσπαση γραφίτη με χρήση laser
- Καταλυτική χημική απόθεση ατμών (CVD)

Από τις παραπάνω τεχνικές μπορούν να παραχθούν και SWCNT και MWCNT. Για την παρασκευή των SWCNT απαραίτητη είναι η παρουσία καταλύτη ενώ οι MWCNT μπορούν να συντεθούν και χωρίς αυτήν [13].

1.2.2.3. Χειρομορφία[14]

Ανάλογα με τον τρόπο που έχουν διαταχθεί τα άτομα άνθρακα στο νανοσωλήνα, ο οποίος εξαρτάται από τον τρόπο περιστροφής του φύλλου γραφίτη, ή με άλλα λόγια, τη χειρομορφία του νανοσωλήνα, θα δημιουργηθούν νανοσωλήνες με πολύ διαφορετικές ιδιότητες. Τα μεγέθη που χαρακτηρίζουν τη χειρομορφία είναι το διάνυσμα χειρομορφίας \vec{C}_h και η γωνία

χειρομορφίας θ . Το διάνυσμα χειρομορφίας και η γωνία χειρομορφίας δίνεται από την εξής σχέση:

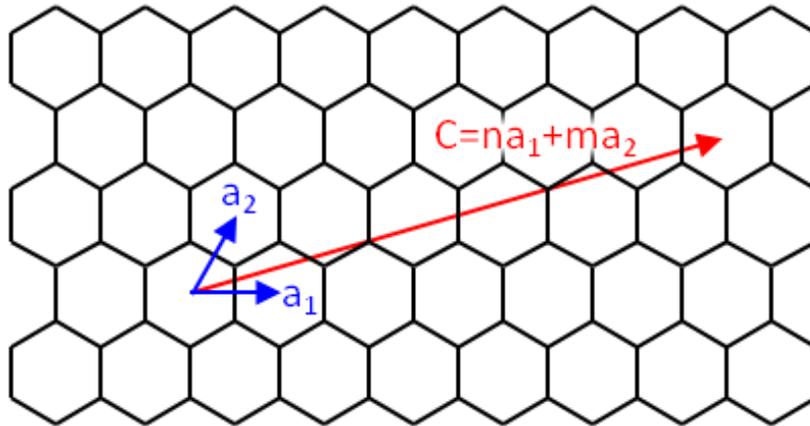
$$\vec{C}_h = n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2 \quad (1\alpha)$$

$$\sin\theta = \frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad (1\beta)$$

$$\cos\theta = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad (1\gamma)$$

$$\tan\theta = \frac{\sqrt{3}m}{2n + m} \quad (1\delta)$$

Όπου : τα \vec{a}_1 και \vec{a}_2 τα διανύσματα βάσης στο γραφιτικό φύλλο, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1 και n και m οι δείκτες χειρομορφίας, δηλαδή ο αριθμός των zig-zag βημάτων μεταξύ των δεσμών άνθρακα της εξαγωνικής δομής που έγιναν στην κατεύθυνση του αντίστοιχου διανύσματος και ορίζουν το μήκος του νανοσωλήνα. Η γωνία χειρομορφίας που σχηματίζεται μεταξύ των διανυσμάτων \vec{a}_1 και \vec{a}_2 καθορίζει τον βαθμό περιστροφής του νανοσωλήνα και παίρνει τιμές μεταξύ 0 και 30°. Αν $n = m$, τότε ο νανοσωλήνας έχει zig-zag χειρομορφία και η γωνία χειρομορφίας είναι 0°. Ο νανοσωλήνας έχει χειρομορφία "armchair" αν $m = 0$ και $\theta = 30^\circ$. Φυσικά, μπορεί η αναδίπλωση να είναι σε τυχαία γωνία, επομένως τυχαία θα είναι και η χειρομορφία του νανοσωλήνα.



Εικόνα 1: Δίπλωση νανοσωλήνα

1.1.2.4. Ιδιότητες

Οι εξαιρετικές ιδιότητες των CNTs σε συνδυασμό με την μικρή τους πυκνότητα, τους καθιστούν ένα πολύ εύχρηστο υλικό ενίσχυσης για την ανάπτυξη νέων υλικών. Σε γενικές γραμμές, οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν πολύ υψηλό μέτρο ελαστικότητας, υψηλή αντοχή εφελκυσμού, υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής, μεγάλη ελαστική παραμόρφωση και όριο θραύσης [15, 16] Επιπλέον, είναι θερμικά

σταθεροί ακόμα και σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 2800 °C υπό κενό[14].Οι παράγοντες που καθορίζουν τις ιδιότητες των νανοσωλήνων είναι:

❖ ο βαθμός καθαρότητας των νανοσωλήνων.

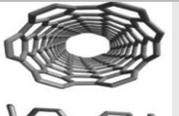
Όλες οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα, αφήνουν προσμίξεις, οι οποίες προέρχονται είτε από τον καταλύτη, ο οποίος μένει εγκλωβισμένος μέσα στο νανοσωλήνα, είτε από φουρελένια, γραφίτη ή άμορφο άνθρακα και πρέπει να καθαριστούν ως ένα βαθμό για να μην επηρεάσουν αρνητικά την ποιότητα του σύνθετου υλικού. [14]

❖ η καμπυλότητα των CNT.

Η καμπυλότητα μπορεί να επηρεάσει τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του νανοσωλήνα [17].

❖ Η χειρομορφία

Αλλάζοντας τη χειρομορφία του CNT, μπορούμε να μεταβάλουμε τις ιδιότητες του. Η ιδιότητα που φαίνεται να έχει την πιο άμεση σχέση με τη χειρομορφία είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα του CNT. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται πως αλλάζει η συμπεριφορά του CNT ανάλογα με τον τρόπο αναδίπλωσης του. Εξάρτηση από τη χειρομορφία παρουσιάζουν και οι μηχανικές ιδιότητες.[18, 19]

Χειρομορφία	Μορφή SWCNT	Ηλεκτρική αγωγιμότητα
$n = m$ (n, m)	 armchair	Αγωγός
$m = 0$ $\frac{n}{3}$: ακέραιος $(n, 0)$	 zigzag	Αγωγός
$m = 0$ $\frac{n}{3}$: μη ακέραιος $(n, 0)$		Ημιαγωγός
$n \neq m$ $(m - \frac{n}{3})$: ακέραιος		Αγωγός

(n, m)		
$n \neq m$ $(m - \frac{n}{3})$: μη ακέραιος (n, m)		Ημιαγωγός

Πίνακας 1: Ηλεκτρική Αγωγιμότητα [20]

Σύμφωνα με τον Πίνακα 1, όταν ο CNT είναι “armchair” τότε έχει πάντοτε μεταλλικό χαρακτήρα και άρα συμπεριφέρεται σαν αγωγός του ηλεκτρισμού. Όταν ο CNT είναι τύπου zig-zag ή τυχαίας χειρομορφίας (chiral) τότε η ηλεκτρική αγωγιμότητα εξαρτάται και από τις διαστάσεις του νανοσωλήνα. Έχει αποδειχθεί ότι αν η διαφορά $n - m$ είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του 3, τότε οι CNTs συμπεριφέρονται ως αγωγοί, ενώ αν η διαφορά δεν είναι πολλαπλάσιο τότε έχουν συμπεριφορά ημιαγωγών.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται κάποιες ενδεικτικές τιμές των ιδιοτήτων των νανοσωλήνων άνθρακα απλού και πολλαπλού τοιχώματος όπως βρέθηκαν από άλλες δουλειές, είτε πειραματικά είτε μέσω προσομοιώσεων.

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ			
Μέγεθος	Τιμές		Αναφορές
	SWCNTs	MWCNTs	
<i>Φυσικές Ιδιότητες</i>			
Πυκνότητα (ρ)	1.33 – 1.4 (g/cm ³)	2.6 (g/cm ³)	[21]
<i>Μηχανικές Ιδιότητες</i>			
Μέτρο ελαστικότητας Young	Πειραματικές Τιμές		
	270 GPa – 1 TPa	11 GPa – 200GPa	[22]
	Τιμές από Μοντέλα		
	1 TPa	1 TPa	[23]
Αντοχή σε Εφελκυσμό	37GPa – 100GPa		[12]
<i>Ηλεκτρικές Ιδιότητες</i>	Πειραματικές Τιμές		
Ηλεκτρική Αγωγιμότητα	0.17 – 196.078 (S/cm)		[24]
<i>Θερμικές Ιδιότητες</i>			
Θερμική Αγωγιμότητα	Τιμές από Μοντέλα		
	6600 (W/m K)		[25]

	Πειραματικές Τιμές		
	1750 – 5800 (W/m K)		[5]

Πίνακας 2: Ιδιότητες CNTs

1.2.3. Πολυμερή

Τα πολυμερή είναι μακρομοριακά συστήματα που αποτελούνται από μεγάλες αλυσίδες μορίων που προκύπτουν από την επανάληψη στοιχειωδών μονάδων μέσω της αντίδρασης του πολυμερισμού. Τα περισσότερα πολυμερή είναι οργανικές ενώσεις με κύριο στοιχείο τον άνθρακα, το υδρογόνο και άλλα αμέταλλα στοιχεία. Οι αλυσίδες πολυμερών χαρακτηρίζονται από το μεγάλο μοριακό τους βάρος. Ο αριθμός των επαναλαμβανόμενων μονάδων που αποτελούν το πολυμερές εκφράζει τον βαθμό πολυμερισμού. Τα πολυμερή μπορούν να χωριστούν στις εξής κατηγορίες με βάση τις θερμομηχανικές τους ιδιότητες[26],[27].

Θερμοπλαστικά: Τα πολυμερή αυτά συνδέονται με σχετικά ασθενείς δεσμούς (γραμμικά πολυμερή). Κατά τη θέρμανση τους λυώνονται ή υπό πίεση, μαλακώνουν, αποκτούν ελαστικότητα και είναι εύκολη η επεξεργασία τους. Το φαινόμενο αυτό είναι αντιστρεπτό και δεν υπάρχουν χημικές μεταβολές. Τα θερμοπλαστικά πολυμερή τήκονται και είναι διαλυτά από διαλύτες.

Θερμοσκληρυνόμενα: Τα πολυμερή αυτά σε αρχικό στάδιο είναι υγρά (προπολυμερή) και επιδέχονται επεξεργασία. Κατά τη θέρμανση τους, όμως υφίστανται χημική μεταβολή, αποκτώντας πυκνή δικτυωτή δομή και μετατρέπονται σε σκληρά άμορφα στερεά κατά τρόπο μη αντιστρεπτό. Είναι ανθεκτικά στην θερμότητα, δεν τήκονται και είναι αδιάλυτα από διαλύτες στις περισσότερες περιπτώσεις.

Ελαστομερή: Τα πολυμερή αυτά παράγονται με την αντίδραση του βουλκανισμού. Χαρακτηρίζονται από μεγάλη ελαστικότητα. Κατά τον εφελκυσμό παρουσιάζουν μεγάλη επιμήκυνση με ταχεία και πλήρη επαναφορά.

1.2.3.1. Δομή και Ιδιότητες πολυμερών

Το πολυμερές στο οποίο επικεντρώθηκε η παρούσα διπλωματική εργασία, είναι ο πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) (poly(methyl methacrylate) - PMMA). Ανήκει στην κατηγορία των βινυλικών πολυμερών. Οι σκελετικοί δεσμοί του είναι απλοί, επομένως πρόκειται για ένα εύκαμπτο και μαλακό πολυμερές. Τα εύκαμπτα πολυμερή παρουσιάζουν κατά το σχηματισμό διακυμάνσεις στη σκελετική γωνία στρέψης (δίεδρη γωνία που σχηματίζεται μεταξύ τεσσάρων γειτονικών ατόμων) [28]. Η μεταβολή της γωνίας στρέψης οδηγεί σε μεταβολή της ενέργειας.

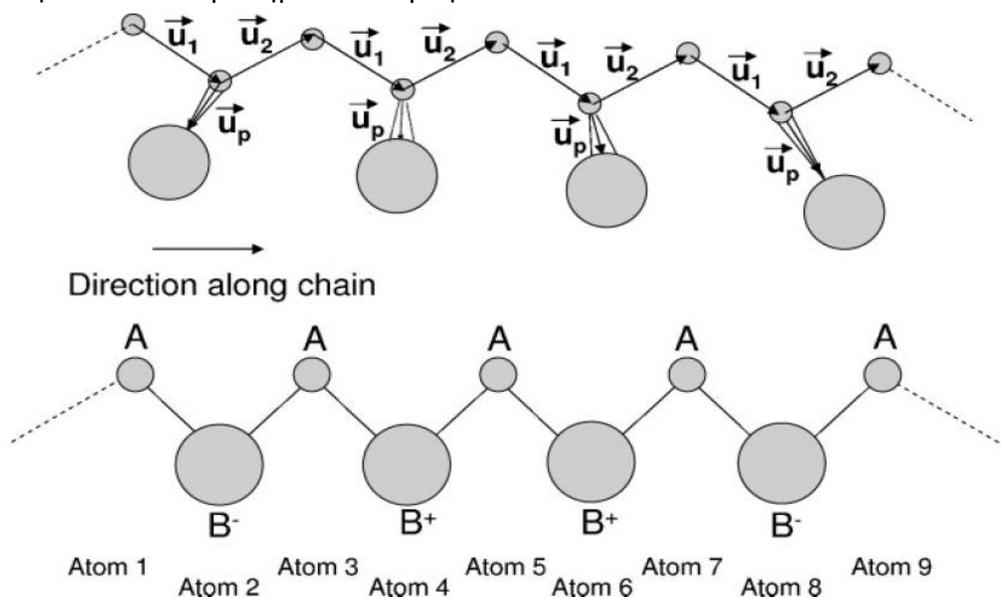
Η κατάσταση με τη χαμηλότερη ενέργεια είναι και η πιο επιθυμητή. Η κατάσταση *trans* είναι η κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας σχηματισμού. Οι άλλες δύο δευτερεύουσες προτιμητέες καταστάσεις είναι η *gauche +* και η *gauche -*, στις οποίες μπορούν να βρεθούν τμήματα της μοριακής αλυσίδας αν δεν καταφέρει το σύστημα να υπερπηδήσει τα σχετικά ενεργειακά φράγματα[28]. Η *cis* κατάσταση είναι ασταθής κατάσταση στα γραμμικά, εύκαμπτα πολυμερή με μονούς χημικούς δεσμούς C-C στο σκελετικό τους τμήμα, επομένως

δεν υπάρχει πιθανότητα να βρεθεί το πολυμερές σε αυτήν λόγω των στερεοχημικών αλληλεπιδράσεων. Κατά την ύπαρξη διπλών δεσμών δημιουργείται μια επιπεδότητα στο μόριο και οι μόνες πιθανές καταστάσεις είναι η *cis* και *trans*. Η διαφορά ενέργειας (ΔE) μεταξύ της *trans* και *gauche* κατάστασης, καθορίζει την πιθανότητα μιας γωνίας να βρίσκεται σε *gauche* κατάσταση σε θερμική ισορροπία[28].

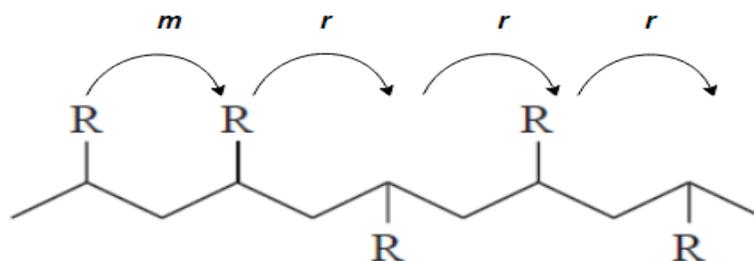
1.2.3.2. Τακτικότητα

Τακτικότητα ονομάζεται ο τρόπος με τον οποίο διατάσσονται οι πλευρικές ομάδες (pendant groups) σε σχέση με τη ραχοκοκαλιά (backbone) των βινυλικών πολυμερών. Χάριν απλότητας, ορίζουμε δύο διαφορετικές ομάδες στις αλυσίδες του πολυμερούς όπως φαίνεται στην Εικόνα 2. Στην πρώτη ομάδα ανήκουν τα σκελετικά ατομικά τμήματα της αλυσίδας και συμβολίζονται με A, ενώ στη δεύτερη ανήκουν τα τμήματα των πλευρικών ομάδων που προεκβάλλουν από τη ραχοκοκαλιά και συμβολίζονται με B. Η τακτικότητα των πλευρικών ομάδων ορίζεται από το πρόσημο του B. Ορίζουμε μία κατεύθυνση προσπέλασης επί της αλυσίδας και για κάθε συνδυασμό σκελετικό τμήμα τα διανύσματα που συνδέουν τα δύο γειτονικά άτομα καθώς και το διάνυσμα που συνδέει την πλευρική ομάδα με της ραχοκοκαλιάς. Έτσι, \vec{u}_1 το διάνυσμα μεταξύ του πρώτου και δεύτερου (κεντρικού) σκελετικού τμήματος στην αλυσίδα, \vec{u}_2 το διάνυσμα μεταξύ του δεύτερου και του τρίτου τμήματος στην αλυσίδα και \vec{u}_p το διάνυσμα μεταξύ του κεντρικού τμήματος και της πλευρικής ομάδας. Το πρόσημο του αριθμού που προκύπτει από το μικτό γινόμενο $(\vec{u}_1 \times \vec{u}_2) \cdot \vec{u}_p$, δίνεται στην ομάδα B και ορίζει την τακτικότητα [29].

Άλλος τρόπος να ορίσουμε την τακτικότητα είναι να εξετάσουμε δύο διαδοχικές πλευρικές ομάδες της αλυσίδας. Αν βρίσκονται προς την ίδια πλευρά της ραχοκοκαλιάς τότε η κατάσταση ονομάζεται *meso*. Όταν βρίσκονται εναλλάξ της ραχοκοκαλιάς τότε η κατάσταση ονομάζεται *racemo*[29]. Το πρόσημο του B στην κατάσταση *meso* είναι πάντοτε θετικό ενώ στην κατάσταση *racemo* το πρόσημο είναι αρνητικό.



Εικόνα 2: Τακτικότητα με χρήση διανυσμάτων[29]



Εικόνα 3: Τακτικότητα ανά δυάδες

Υπάρχουν τρία είδη τακτικότητας που χαρακτηρίζουν τα πολυμερή.

- ❖ Ισοτακτικό ονομάζεται το πολυμερές στο οποίο όλες οι πλευρικές Β έχουν το ίδιο πρόσημο και άρα βρίσκονται στην ίδια πλευρά της ραχοκοκαλιάς. Επομένως, όλες οι διαδοχικές δυάδες χαρακτηρίζονται ως *meso*.
- ❖ Συνδιοτακτικό ονομάζεται το πολυμερές στο οποίο οι πλευρικές ομάδες Β κατέχουν εναλλασσόμενο πρόσημο και άρα εναλλάξ θέσεις στην ραχοκοκαλιά. Επομένως, όλες οι διαδοχικές δυάδες χαρακτηρίζονται ως *racemo*.
- ❖ Ατακτικό ονομάζεται το πολυμερές στο οποίο οι πλευρικές ομάδες Β παίρνουν τυχαίο πρόσημο βρίσκονται δηλαδή σε εντελώς τυχαίες θέσεις. Επομένως, υπάρχει και εναλλαγή στο χαρακτηρισμό των δυάδων από *meso* σε *racemo* [28, 29]. Η κατανομή των δυάδων μεταξύ των τύπων *m* και *r* είναι τύπου Bernoulli με πιθανότητα γύρω στο 0.5 για κάθε τύπο.

Ο βαθμός τακτικότητας των πολυμερών, επηρεάζει τις ιδιότητές τους. Έτσι, ακόμα και ίδια πολυμερή μπορούν να έχουν διαφορετικές ιδιότητες.

1.2.3.3. Στερεά Κατάσταση

Ορισμένα πολυμερικά μόρια έχουν την ικανότητα να κρυσταλλώνονται. Η ικανότητα κρυστάλλωσης εξαρτάται από τον τύπο του πολυμερούς και τη μοριακή του μικροδομή. Τα πολυμερή στη στερεά κατάσταση μπορεί να εμφανίζονται ως πλήρως κρυσταλλικά, ημικρυσταλλικά, ή άμορφα. Κατά την θέρμανση των κρυσταλλικών πολυμερών θα ακολουθήσει ένας μετασχηματισμός του υλικού από τη στερεά και πλήρως οργανωμένη διάταξη του στο χώρο σε μία παχύρρευστη υγρή κατάσταση τυχαίας δομής. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται τήξη και λαμβάνει μέρος όταν η θερμοκρασία λάβει μία οριακή τιμή η οποία ονομάζεται θερμοκρασία τήξης (T_m) [28]. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της T_m το πολυμερές είναι σε υγρή μορφή, ενώ σε μικρότερες της T_m είναι κρυσταλλικό. Η τήξη στην πραγματικότητα, πραγματοποιείται σε εύρος θερμοκρασιών. Στην περίπτωση όμως των ημικρυσταλλικών και άμορφων πολυμερών, η μείωση της θερμοκρασίας σε τήγμα πολυμερούς θα οδηγήσει στην υαλώδη κατάσταση.

Το φαινόμενο χαρακτηρίζεται ως μετάπτωση διότι συμβαίνει σε μια στενή θερμοκρασιακή περιοχή γύρω από μια θερμοκρασία T_g , την οποία ονομάζουμε θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης[30]. Σε θερμοκρασίες ανάμεσα στην θερμοκρασία T_g και T_m το υλικό έχει πιο

ελαστική συμπεριφορά που μοιάζει περισσότερο με συμπεριφορά υγρού και είναι υπόψυκτο υγρό [31]. Σε θερμοκρασίες μικρότερες της T_g το υλικό βρίσκεται στην υαλώδη κατάσταση. Τα μόρια σε αυτήν την κατάσταση βρίσκονται εγκλωβισμένα[32] και παρατηρούνται κάποιες μικρές τμηματικές κινήσεις στις αλυσίδες των πολυμερών. Η υαλώδης μετάβαση είναι και δυναμικό και κινητικό φαινόμενο. Η θερμοκρασία T_g δεν είναι θερμοδυναμική ιδιότητα διότι εξαρτάται από τον ρυθμό ψύξης[31]. Στο σημείο υαλώδους μετάπτωσης παρατηρούνται δραματικές αλλαγές στις ιδιότητες του πολυμερούς, γι' αυτό το λόγο είναι και τόσο σημαντική η μελέτη κοντά σε αυτή τη θερμοκρασία[27].

1.3 ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΙ CNTs ΜΕ ΑΚΡΥΛΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

Τα ακρυλικά πολυμερή αποτελούν μία από τις σημαντικότερες κατηγορίες θερμοπλαστικών πολυμερών. Στην περίπτωση μας, προσκολλώνται με τους CNTs μέσω της φυσικής διεργασίας της προσρόφησης. Ο συνδυασμός των ακρυλικών πολυμερών με CNTs δεν είναι εύκολος. Τα δύο αυτά υλικά είναι ασύμβατα, με αποτέλεσμα οι νανοσωλήνες άνθρακα να δημιουργούν συσσωματώματα στο εσωτερικό της μήτρας. Τα ακρυλικά πολυμερή περιέχουν πολικές ομάδες, ενώ οι CNTs είναι μη πολικά μόρια και σχηματίζουν υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις. Η συσσωμάτωση αυτή, οφείλεται στις διαφορές της δομής τους, καθώς τα ακρυλικά πολυμερή είναι μεγάλα μόρια, ενώ οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν μονοδιάστατη δομή, και στις δυνάμεις van der Waals που σχηματίζονται μεταξύ των νανοσωλήνων που δεν τους επιτρέπουν τη διασπορά τους μέσα στη μήτρα [33]. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, όχι μόνο να μην βελτιώνονται αλλά και ορισμένες φορές να υποβιβάζονται οι ιδιότητες των σύνθετων υλικών[34]. Υπάρχουν πολλοί τρόποι να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα της διασποράς του νανοσωλήνα μέσα στη μήτρα και να γίνει καλύτερη η αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο υλικών. Μερικοί από αυτούς είναι οι εξής: [33],[8]

- **Η επιφανειακή χημική τροποποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα.**

Η χημική τροποποίηση μπορεί να γίνει είτε με ομοιοπολικούς είτε με μη ομοιοπολικούς δεσμούς. Στην περίπτωση των μη ομοιοπολικών δεσμών, η βελτίωση της αλληλεπίδρασης μπορεί να επιτευχθεί με τύλιγμα (wrapping) του πολυμερούς γύρω από τον CNT σε ελικοειδή μορφή, με γέφυρες, στην περίπτωση που υπάρχουν δύο ή παραπάνω υλικά ενίσχυσης, ή με αύξηση της ειδικής επιφάνειας επαφής. Στην περίπτωση των εύκαμπτων πολυμερών όπως το PMMA, δεν ευνοείται ο σχηματισμός ελικοειδούς μορφής [35]. Οι ομοιοπολικοί δεσμοί είναι ισχυρότεροι, μόνιμοι και πιο αποτελεσματικοί. Επιφανειακή τροποποίηση με ομοιοπολικούς δεσμούς μπορεί να γίνει με οξείδωση του νανοσωλήνα άνθρακα που οδηγεί στην προσθήκη καρβοξυλίων ($-COOH$) και υδροξυλίων ($-OH$). Σε αυτή την περίπτωση έχουμε καλύτερη διασπορά των νανοσωλήνων. Κατά την οξείδωση αλλάζει ο υβριδισμός των CNTs από sp^2 σε sp^3 , η τοπική τους δομή, η μηχανική συμπεριφορά και οι ηλεκτρονικές τους ιδιότητες.

- **Η ανάμειξη με χρήση κάποιου καλού διαλύτη**

Αποτελεί τον πιο κοινό τρόπο για τη δημιουργία του σύνθετου υλικού σε μορφή φιλμ. Με ισχυρή ανάδευση της πολυμερικής μήτρας και του CNT μέσα σε καλό διαλύτη επιτυγχάνεται η

διασπορά του CNT. Στη συνέχεια, γίνεται χύτευση του μίγματος. Τέλος, ο διαλύτης απομακρύνεται είτε με εξάτμιση είτε με ξήρανση.

- **Η ανάμειξη τους με πολυμερικά τήγματα (melt mixing).**

Είναι πολύ χρήσιμη μέθοδος για τα θερμοπλαστικά, ημι-κρυσταλλικά πολυμερή τα οποία είναι αδιάλυτα σε κοινούς διαλύτες. Η ανάμειξη των τμημάτων γίνεται σε θερμοκρασίες όπου τα πολυμερή είναι πολύ μαλακά και διαχειρίσιμα, δηλαδή σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τη θερμοκρασία τήξης με εφαρμογή έντονων διατμητικών τάσεων κατά τη μορφοποίηση. Η μορφοποίηση μπορεί να γίνει με διάφορες τεχνικές, αναλόγως το επιθυμητό σχήμα του τελικού προϊόντος. Για να είναι ακόμη καλύτερο το αποτέλεσμα μπορεί να γίνει πρώτα άλεση του νανοσωλήνα.

- **In situ πολυμερισμός**

Με τη μέθοδο αυτή παράγονται νανοςύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας υψηλότερης ομοιογένειας σε σχέση με την τεχνική του διαλύτη. Σε αυτή τη μέθοδο πολυμερισμού έχουμε πρώτα διασπορά των CNTs μέσα στα μονομερή και στη συνέχεια ακολουθεί ο πολυμερισμός. Στην παρούσα διπλωματική χρησιμοποιήθηκαν επιφανειακά τροποποιημένοι νανοσωλήνες άνθρακα σε διαφορετικές αναλογίες οξειδωσης.

1.3.1. Εφαρμογές CNT νανοςύνθετων

Κάποιες από τις κυριότερες Εφαρμογές των νανοςύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα. Στην πρώτη στήλη αναφέρεται ο τύπος του νανοσωλήνα, αν δηλαδή πρόκειται για νανοσωλήνα απλού ή διπλού τοιχώματος ενώ στη δεύτερη ο τύπος του πολυμερούς. Στην τρίτη στήλη αναφέρονται οι κυριότερες εφαρμογές του σύνθετου υλικού και στην τέταρτη πως επιδρά η ύπαρξη του νανοσωλήνα όπως έχει βρεθεί από τη βιβλιογραφία.

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΒΑΣΙΣΜΕΝΑ ΣΕ CNTs ΚΑΙ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗ ΜΗΤΡΑ

Τύπος νανοσωλήνα	Τύπος πολυμερούς	Εφαρμογές	Επίδραση	Αναφορές
MWCNTs	Οργανικά πολυμερή	Οργανικά LEDs	Χρόνος ζωής	[36, 37]
SWCNTs, MWCNTs	poly(3-hexylthiophene)	Φωτοβολταϊκά	Απόδοση	[36],[37]
SWCNTs, MWCNTs	Polyaniline	Μπαταρίες, αισθητήρες (αισθητήρες αερίου, βιοαισθητήρες, χημικοί βιοαισθητήρες), μικροηλεκτρονικά		[38],[37]

MWCNTs	Silicone	Τεχνολογίες εκτύπωσης με μελάνι	[8]
SWCNTs, MWCNTs	Polyaniline, polypyrrole, poly-(3,4-ethylenedioxythiophene), poly(3-methylthiophene)	Υπερσυσσωρευτές	[33]
SWCNTs	Poly(methyl methacrylate)	Βιοκαταλυτικά φιλμ	[33],[39]

Πίνακας 3: Εφαρμογές διαφόρων νανοσύνθετων υλικών με πολυμερικές μήτρες και CNTs

2. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Για να μπορέσει η μοντελοποίηση κάποιου συστήματος να προσεγγίσει ρεαλιστικές ιδιότητες και μηχανισμούς, πρέπει να γνωρίζουμε τους νόμους της φυσικής που το περιγράφουν. Για παράδειγμα, για τη μελέτη στο μοριακό επίπεδο θα βασιστούμε στην κλασική μηχανική και στη στατιστική φυσική. Αντίστοιχα, για τη μελέτη μιας μεγάλης δομής θα βασιστούμε στη μηχανική συνεχούς μέσου. Για τη μελέτη στο ατομικό επίπεδο, πρέπει να μπορούμε να γνωρίζουμε την κατάσταση στην οποία βρίσκονται τα άτομα. Ξεκινώντας από το υπερσύνολο των νόμων της κβαντομηχανικής για την κίνηση των σωματιδίων και κάνοντας κάποιες παραδοχές, καταλήγουμε στο υποσύνολο: την κλασική μηχανική και στις εξισώσεις κίνησης του Newton. Θεωρώντας λοιπόν ότι γνωρίζουμε με ακρίβεια την αρχική κατάσταση του συστήματος, θέση και ταχύτητα, εξάγεται η δυναμική εξέλιξή του. Οι νόμοι της κλασικής μηχανικής είναι ντετερμινιστικοί που σημαίνει ότι, έχοντας πλήρη γνώση των αρχικών συνθηκών ενός συστήματος, μπορούμε να προβλέψουμε πλήρως τη χρονική του εξέλιξη.

Περνώντας όμως στην κβαντομηχανική, η γνώση όλων των αρχικών συνθηκών δεν είναι εφικτή λόγω της αρχής της απροσδιοριστίας. Σύμφωνα με αυτήν, σε ένα κβαντικό σωματίδιο με διαστάσεις της τάξης του Å ή μικρότερες, δεν μπορεί να προσδιοριστεί ταυτόχρονα και με ακρίβεια η θέση του σωματιδίου και η ταχύτητα του. Αυτό που μπορεί να καθοριστεί, αν για παράδειγμα, είναι γνωστή η ορμή του σωματιδίου, είναι η πιθανότητα να βρίσκεται το σωματίδιο σε μία συγκεκριμένη θέση και όχι η ακριβής θέση. Στην κλασική μηχανική, ο προσδιορισμός του συστήματος απαιτεί τη γνώση δύο αρχικών συνθηκών (θέση και ταχύτητα) ενώ στην κβαντομηχανική αρκεί η γνώση μίας μόνο ιδιότητας για τον πλήρη προσδιορισμό του συστήματος. Αυτή είναι η κυματοσυνάρτηση, η οποία περιέχει την θέση και την ορμή του σωματιδίου, καθώς και ιδιότητες που περιγράφουν πλήρως το σύστημα. Η κυματοσυνάρτηση αυτή περιγράφει την κίνηση του σωματιδίου, επομένως είναι συνάρτηση του διανύσματος της θέσης \mathbf{r} του σωματιδίου και του χρόνου t , και ονομάζεται $\Psi(\mathbf{r}, t)$. Αντίστοιχα λοιπόν, με την εξίσωση του Newton στην κλασική μηχανική, στην κβαντομηχανική υπάρχει η εξίσωση του Schrödinger η οποία μπορεί να περιγράψει το σύστημα και είναι η εξής:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \quad (2)$$

Όπου :

i : η φανταστική μονάδα

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$: η σταθερά του Planck διαιρούμενη με 2π

Ψ : η κυματοσυνάρτηση που περιγράφει την κίνηση του σωματιδίου

\hat{H} : ο τελεστής της χαμιλτονιανής ενέργειας του συστήματος.

Η εξίσωση (2) ονομάζεται χρονικά εξαρτώμενη εξίσωση Schrödinger.

Στην κβαντομηχανική, σε κάθε φυσικό μέγεθος αντιστοιχεί ένας τελεστής[40]. Εφαρμόζοντας κάποιον τελεστή στην κυματοσυνάρτηση Ψ παίρνουμε αντίστοιχα τιμές για κάποιο φυσικό μέγεθος, άλλα και το πόσο πιθανή είναι η κάθε τιμή. Ο τελεστής της θέσης είναι ίσος με την αριθμητική τιμή της θέσης ενώ ο τελεστής της ορμής είναι ίσος με $\hat{p} = -i\hbar\nabla$, όπου ∇ ο διανυσματικός τελεστής της κλίσης που ισούται με: $\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right)$.

Ένας από τους σημαντικότερους τελεστές που χρησιμοποιείται στην κβαντομηχανική είναι ο τελεστής της χαμιλτονιανής του συστήματος, δηλαδή της ολικής ενέργειας του συστήματος, που προκύπτει από το άθροισμα της κινητικής και της δυναμικής ενέργειας [40].

$$H = K + U \quad (3)$$

Όπου: $K = \frac{p^2}{2m}$

Με τη χρήση τελεστών η παραπάνω εξίσωση παίρνει τη μορφή:

$$\hat{H} = \hat{K} + \hat{U} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{U} \quad (4)$$

Επομένως ο τελεστής της χαμιλτονιανής είναι:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{U} \quad (5)$$

Παίρνοντας ως παραδοχή ότι η δυναμική ενέργεια U είναι ανεξάρτητη του χρόνου, μια παραδοχή που μπορεί να θεωρηθεί αρκετά λογική, τότε μπορούμε να αποτυπώσουμε την κυματοσυνάρτηση Ψ ως το γινόμενο δύο συναρτήσεων, με τη μία να είναι συνάρτηση μόνο της θέσης και την άλλη συνάρτηση μόνο του χρόνου, δηλαδή:

$$\Psi(r, t) = \psi(r) \cdot F(t) \quad (6)$$

Μέσω αυτής της παραδοχής μπορούμε να οδηγηθούμε σε μια χρονικά ανεξάρτητη εξίσωση αν αντικαταστήσουμε στην εξίσωση (2) την συνάρτηση του Ψ από την εξίσωση (6). Οδηγούμαστε λοιπόν στη σχέση[40] :

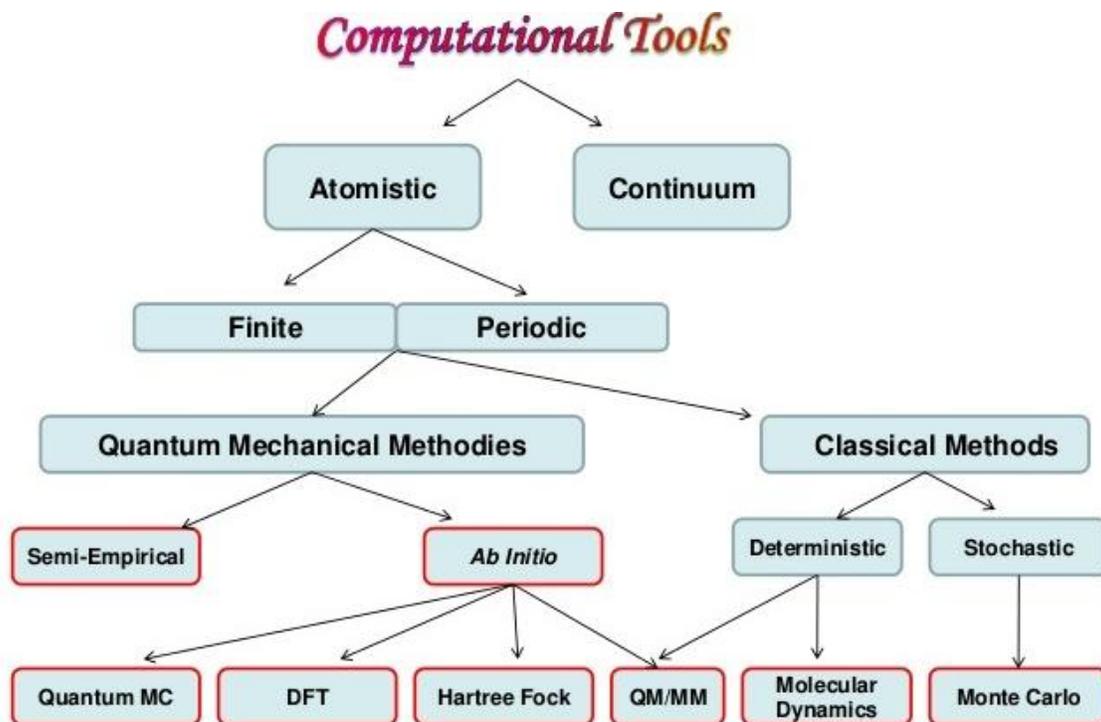
$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (7)$$

Όπου E είναι μία σταθερά. Η συνάρτηση αυτή ορίζεται ως η χρονικά ανεξάρτητη εξίσωση Schrödinger και χαρακτηρίζεται ως μία εξίσωση ιδιοτιμών, μέσω της οποίας προκύπτουν ιδιοτιμές της χαμιλτονιανής. Επειδή όμως, η χαμιλτονιανή ισούται με την ενέργεια του συστήματος, οι ιδιοτιμές της θα ταυτίζονται με τις ενεργειακές στάθμες του συστήματος. Αυτή η μορφή της εξίσωσης είναι πολύ σημαντική για τις υπολογιστικές μεθόδους. Στην περίπτωση αυτή η πιθανότητα να βρούμε ένα σωματίδιο με μια περιοχή του χώρου μεταξύ V και $V + dV$ προκύπτει ότι είναι ίση με:

$$P(r) = \int_V^{V+dV} |\psi(r)|^2 dV \Rightarrow p(r)dV = |\psi(r)|^2 dV \quad (8)$$

Το σημαντικό σε αυτήν την περίπτωση είναι ότι η πιθανότητα είναι ανεξάρτητη του χρόνου. Οι λύσεις των παραπάνω εξισώσεων μπορούν να υπολογιστούν αριθμητικά σε περιορισμένο αριθμό συστημάτων. Σε περισσότερες από δύο διαστάσεις για να λύσουμε την χρονικά εξαρτώμενη εξίσωση του Schrödinger για N αριθμό σωματιδίων, πρέπει να λύσουμε μια μερική διαφορική εξίσωση της οποίας ο βαθμός πολυπλοκότητας ελάχιστες φορές μπορεί να μειωθεί, λόγω των οριακών συνθηκών και της γεωμετρίας, και να οδηγηθούμε σε μια συνήθους διαφορική εξίσωση. Λόγω των περιορισμών που υπάρχουν στις αριθμητικές επιλύσεις, γίνεται χρήση προσεγγιστικών μεθόδων.

Σε αντίθεση με την κβαντομηχανική και την κλασική μηχανική, στις οποίες θεωρούμε τα σωματίδια ως πυκνότητες πιθανότητας και μεμονωμένες σημειακές μονάδες, έρχεται η μηχανική συνεχούς μέσου στην οποία θεωρείται ότι όλη η ύλη στο σύστημα κατανέμεται με συνεχή και ομογενή τρόπο σε έναν χώρο, ο οποίος ονομάζεται όγκος ελέγχου. Οι μακροσκοπικές εξισώσεις που περιγράφουν το σύστημα είναι μερικές διαφορικές εξισώσεις, η επίλυση των οποίων οδηγεί στις μέσες τιμές των φυσικών μεγεθών του συστήματος και απαιτεί την γνώση των οριακών συνθηκών του συστήματος. Ο διαχωρισμός του συστήματος με το περιβάλλον του γίνεται μέσω των ορίων του συστήματος. Για τα ρευστά, η μακροσκοπική εξίσωση ροής η οποία περιγράφεται το σύστημα από την εξίσωση Navier-Stokes [40].



Εικόνα 4: Ταξινόμηση των Υπολογιστικών Μεθόδων

Έχοντας κάνει την παραπάνω εισαγωγή μπορούμε να αναλύσουμε τις διάφορες υπολογιστικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τις προσομοιώσεις στην επιστήμη των υλικών. Οι προσομοιώσεις παρέχουν μια εικόνα για τη συμπεριφορά των υλικών, τη δομή τους και τις ιδιότητες τους. Η ταξινόμηση των τεχνικών γίνεται βάσει της κλιμάκωση του χρόνου και του μεγέθους των συστημάτων (multiscale modeling) και στηρίζονται στους φυσικούς νόμους που διέπουν το σύστημα στην κάθε κλίμακα [41]. Τα φαινόμενα που συμβαίνουν συνήθως, δεν οφείλονται σε μία μεμονωμένη κλίμακα, όμως μπορούμε να τις διαχωρίσουμε με προσεγγίσεις και παραδοχές. Έτσι έχουμε, την ηλεκτρονική, την ατομιστική, τη μικροσκοπική, τη μεσοσκοπική και τη μακροσκοπική κλίμακα. Υπάρχουν πολλές μέθοδοι, χωρίς όμως να υπάρχει κάποια μεμονωμένη μέθοδος, η οποία θεωρείται καλύτερη για την πρόβλεψη των ιδιοτήτων των υλικών, διότι περιγράφουν τα φαινόμενα που συμβαίνουν σε διαφορετικές κλίμακες. Για καλύτερα αποτελέσματα απαιτείται ο συνδυασμός διαφορετικών τεχνικών. Η ταξινόμηση για τα διαφορετικά μεγέθη και χρόνους είναι η εξής[40, 42]:

- **Ηλεκτρονική/ Ατομιστική κλίμακα:**

Η ηλεκτρονική δομή ενός υλικού δίνει πληροφορίες σχετικά με τη μοριακή γεωμετρία, τις μαγνητικές ιδιότητες, τις διεγερμένες καταστάσεις και τη χημεία των υλικών. Για τη μελέτη σωματιδίων σε αυτή την κλίμακα χρησιμοποιούνται οι νόμοι της κβαντομηχανικής (QM) και επιδιώκεται η επίλυση εξίσωσης Schrödinger για πολλά σωματίδια. Για να είναι υπολογιστικά εφικτές οι προσομοιώσεις σε αυτή την κλίμακα, το μέγεθος του συστήματος ξεπερνά τις

μερικές εκατοντάδες σωματίδια. Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

- ◆ Τις *ab-initio* μεθόδους, οι οποίες επιλύουν την εξίσωση Schrödinger με προσεγγιστικές μεθόδους. Μία τέτοια προσέγγιση είναι η μέθοδος Hartree–Fock (HF) η οποία λαμβάνει υπόψη την αντισυμμετρικότητα των κυματοσυναρτήσεων των ηλεκτρονίων, ενώ μία άλλη μέθοδος που χρησιμοποιείται είναι η Density Functional Theory (DFT), η οποία αντικαθιστά την κυματοσυνάρτηση με τη συνάρτηση πυκνότητας των ηλεκτρονίων, δημιουργώντας έτσι ένα σύστημα που δεν αλληλοεπιδρούν τα ηλεκτρόνια μεταξύ τους.
 - ◆ Τις ημι-εμπειρικές μεθόδους, οι οποίες προτιμώνται, όταν τα συστήματα είναι μεγάλα και σύνθετα και χαρακτηρίζονται από μεγάλη πολυπλοκότητα.
- **Ατομιστική/ Μικροσκοπική κλίμακα:**

Οι νόμοι που περιγράφουν το σύστημα στηρίζονται στην κλασσική φυσική. Σε αυτήν την κλίμακα δεν λαμβάνονται υπόψη οι κινήσεις των ηλεκτρονίων. Οι δύο βασικές τεχνικές σε αυτήν την περίπτωση είναι η Μοριακή Δυναμική και η μέθοδος Monte Carlo.

- Μοριακή Δυναμική (MD): είναι ένα χρήσιμο εργαλείο το οποίο χρησιμοποιείται για τη μελέτη πολλών φαινομένων στη νανοκλίμακα. Η βασική της αρχή είναι η επίλυση των εξισώσεων κίνησης του Newton έχοντας τις αρχικές θέσεις και ταχύτητες όλων των ατόμων. Είναι μία ντετερμινιστική μέθοδος κατάλληλη για τη μελέτη δυναμικών ιδιοτήτων του συστήματος. Ο υπολογισμός των φορτίων στα άτομα (όπου αυτός είναι απαραίτητος) γίνεται συνήθως χρησιμοποιώντας τους νόμους της QM.
 - Monte Carlo: Είναι μια στοχαστική μέθοδος η οποία με στατιστική προσέγγιση ενός δείγματος καθορίζει τις ιδιότητες του. Ο βασικός αλγόριθμος της μεθόδου Monte Carlo είναι η τυχαία επιλογή κάποιου σωματιδίου και ο υπολογισμός της ενέργειας αυτού. Στη συνέχεια το σωματίδιο μετατοπίζεται σε τυχαία θέση και υπολογίζεται η ενέργεια του εξαρχής. Η μεταβολή της ενέργειας αποτελεί το κριτήριο για το εάν τελικά είναι δεκτή ή απορρίπτεται η μετατόπιση του σωματιδίου. Ο πιο σημαντικός αλγόριθμος της MC είναι ο Metropolis MC. Με τη MC μπορούν να βρεθούν οι στατικές ιδιότητες του συστήματος.
- **Μικροσκοπική/Μεσοσκοπική κλίμακα:**

Τα συστήματα σε αυτήν την κλίμακα μπορούν να περιγραφθούν είτε από τις εξισώσεις του Newton είτε από την κίνηση Brown. Η κίνηση αυτή αφορά την τυχαία κίνηση των μεγάλων, στερεών σωματιδίων μέσα σε ένα ρευστό και περιγράφεται από τη δυναμική Langevin, η οποία εισάγει στην εξίσωση του Newton δύο επιπλέον όρους δύναμης. Συγκεκριμένα, η εξίσωση που περιγράφει την κίνηση Brown είναι [40]:

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} = \mathbf{F} - \gamma \frac{dr}{dt} + \mathfrak{F}_{rand}(t) \quad (9)$$

Η $\mathcal{F}_{rand}(t)$ είναι τυχαία δύναμη της σύγκρουσης των μορίων με το περιβαλλόμενο ρευστό και η \mathbf{F} ο όρος της δύναμης μεταξύ των ατόμων στην κλασική εξίσωση του Newton.

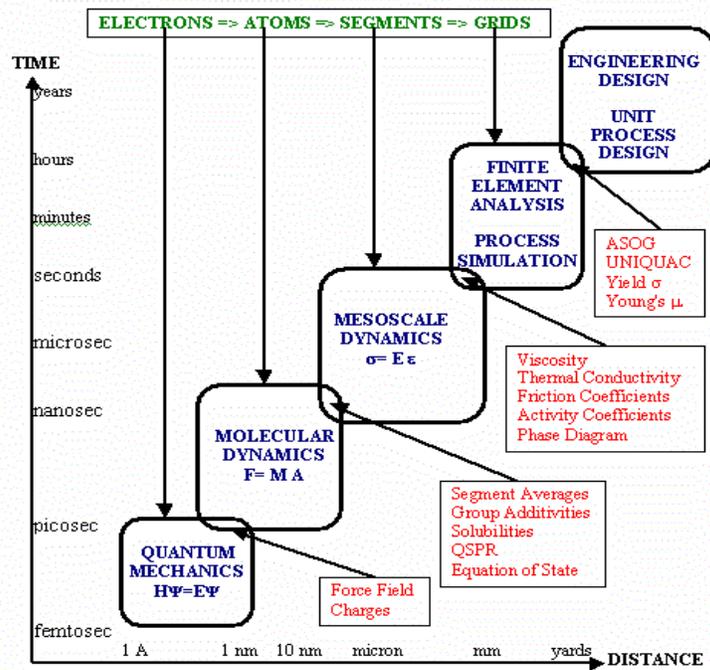
Στις προσομοιώσεις αυτής της κλίμακας, τα μόρια που μελετώνται είναι κυρίως μόρια βιολογικών συστημάτων και μακρομόρια τα οποία έχουν μεγάλους χρόνους χαλάρωσης και αποτελούν εμπόδιο για την μελέτη τους μέσω της ατομιστικής μεθόδου της Μοριακής Δυναμικής, καθώς οι υπολογισμοί για τέτοια μεγάλα συστήματα για κάθε άτομο ξεχωριστά θα δυσχεράνει τους υπολογισμούς και θα αυξήσει κατά πολύ το υπολογιστικό κόστος.

Στις περιπτώσεις αυτές, το πρόβλημα μπορεί να λυθεί χρησιμοποιώντας μεθόδους αδροποίησης (coarse-grained methods) όπως είναι η Dissipative Particle Dynamics (DPD) ή η μέθοδος διακριτών στοιχείων (Discrete Element Method – DEM) οι οποίες μειώνουν τους βαθμούς ελευθερίας του συστήματος και με αυτόν τον τρόπο και με αυτόν τον τρόπο γίνονται προσιτές μεγαλύτερες χωρικές (10 nm - 1 μm) και χρονικές κλίμακες (μs-ms).

Μακροσκοπική κλίμακα

Τα συστήματα για τα οποία θέλουμε να εξάγουμε αποτελέσματα είναι μεγάλα και αποτελούνται από τεράστιο αριθμό σωματιδίων. Επιπλέον, οι χρόνοι μελέτης είναι της τάξης δευτερολέπτων. Σε αυτή την περίπτωση, βασιζόμαστε στις αρχές της μηχανικής συνεχούς μέσου. Επιλύουμε τις μερικές διαφορικές εξισώσεις που χαρακτηρίζουν το σύστημα και εφαρμόζονται οι οριακές συνθήκες στο σύστημα. Η βασική μέθοδος σε αυτή την κλίμακα είναι η μέθοδος πεπερασμένων στοιχείων (Finite Element Method - FEM). Χωρίζεται το σύστημα σε διακριτά στοιχεία με τριγωνικό ή τετραπλευρικό σχήμα. Για την επίλυση δημιουργείται ένα πλέγμα (mesh) το οποίο συνδέει όλα τα στοιχεία και οι υπολογισμοί γίνονται για κάθε διακριτό στοιχείο ξεχωριστά έως ότου συγκλίνει το σύστημα για όλα τα στοιχεία.

Multiscale Computational Hierarchy for Materials Simulations.



Εικόνα 5:Υπολογιστικές τεχνικές σε όλες τις χωρικές και χρονικές κλίμακες

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

1. ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Με τον όρο προσομοίωση, εννοούμε την αναπαράσταση ενός ρεαλιστικού συστήματος μέσω κάποιου μοντέλου και τη μελέτη αυτού καθώς εξελίσσεται χρονικά. Η προσομοίωση σε ηλεκτρονικό υπολογιστή είναι ουσιαστικά ένα πρόγραμμα, το οποίο λύνει προσεγγιστικά και με διακριτό τρόπο τη μαθηματική μέθοδο που έχουμε επιλέξει. Οι προσομοιώσεις είναι ένα πολύ σημαντικό και εύχρηστο εργαλείο που μας επιτρέπει να κατανοήσουμε το βαθμό σύνδεσης τόσο της θεωρίας όσο και των πειραματικών μεθόδων με τα μοντέλα [43]. Η χρήση τους αυξάνεται συνεχώς σε όλο και περισσότερους επιστημονικούς τομείς, ενώ έχει γίνει απαραίτητη πλέον στον κλάδο της Επιστήμης των Υλικών [40]. Οι υπολογιστικές προσομοιώσεις γίνονται στα υλικά με σκοπό να κατανοηθούν οι ιδιότητες τους, η συμπεριφορά τους, η δομή τους και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δομικών στοιχείων που τα αποτελούν. Δεδομένης της πολυπλοκότητας των υλικών, είναι δύσκολο να βγάλουμε συμπεράσματα για τις ιδιότητες και τη συμπεριφορά τους μέσα από τις θεωρίες. Τα συμπεράσματα αυτά μπορούν να βγουν κυρίως πειραματικά και κάποιες φορές είναι δύσκολο ακόμη και αυτό. Μέσω των προσομοιώσεων, όμως με τη χρήση μοντέλων εξάγονται πληροφορίες για τη φύση των υλικών. Στη συνέχεια, ελέγχεται η συμβατότητά τους με τα πειραματικά αποτελέσματα, εξασφαλίζοντας επιπλέον την εγκυρότητα του μοντέλου της προσομοίωσης που χρησιμοποιήθηκε [43]. Με αυτό τον τρόπο, θα μπορούν εν τέλει να χρησιμοποιηθούν για πρόβλεψη ιδιοτήτων σε νέα προσχεδιαζόμενα υλικά.

Οι δύο κυριότερες τεχνικές μοριακών προσομοιώσεων στη νανοκλίμακα είναι οι προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής (Molecular Dynamics, MD) και οι προσομοιώσεις Monte Carlo (MC) [44]. Οι προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής έχουν το πλεονέκτημα, έναντι της μεθόδου Monte Carlo, ότι δίνουν πληροφορίες εκτός από την ισορροπία [45] και για τις δυναμικές (χρονικά εξελισσόμενες) ιδιότητες του συστήματος [46]. Αντίστοιχα, η Monte Carlo πλεονεκτεί στη μελέτη των στατικών ιδιοτήτων πολύ μεγάλων δομών (μοριακές αλυσίδες) [47].

2. Η ΕΝΝΟΙΑ ΤΗΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

Η Μοριακή Δυναμική είναι μια μέθοδος η οποία χρησιμοποιείται πολλά χρόνια. Η ευρεία εφαρμογή της οφείλεται στην απλότητα του αλγορίθμου της [45] η οποία, σε συνδυασμό με την ανάπτυξη των υπολογιστικών συστημάτων, έχει μετατρέψει σε ρουτίνα τις μέχρι πρότινος χρονοβόρες προσομοιώσεις με αριθμό σωματιδίων $\sim 50.000 - 100.000$ ενώ πλέον, μπορούν να γίνουν με άνεση προσομοιώσεις και με μεγαλύτερο αριθμό σωματιδίων ~ 500.000 [48]. Είναι πολύ χρήσιμη για προσομοιώσεις σε συστήματα με βιολογική σημασία, όπως τα συστήματα ολόκληρων πρωτεϊνών, μεγάλα μακρομόρια, λιπίδια [48] αλλά και υλικά όπως πολυμερικές

μεμβράνες [47], νανοσωματίδια και νανοςύνθετα υλικά. Παρακάτω παρουσιάζεται συνοπτικά ο αλγόριθμος Μοριακής Δυναμικής ο οποίος, θα αναλυθεί παρακάτω.



Εικόνα 6: Αλγόριθμος Μοριακής Δυναμικής

ΕΠΙΛΥΣΗ ΤΩΝ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ ΚΙΝΗΣΗΣ ΤΟΥ NEWTON

2.1. 2^{ος} ΝΟΜΟΣ ΤΟΥ NEWTON

Για να περιγράψουμε ένα σύστημα αποτελούμενο από N αριθμό σωματιδίων πρέπει να γνωρίζουμε τους βαθμούς ελευθερίας του. Οι βαθμοί ελευθερίας στα κλασικά συστήματα είναι οι θέσεις και οι ορμές των σωματιδίων. Κάθε σωματίδιο έχει αντίστοιχα τρεις συντεταγμένες θέσης και ορμής. Επομένως, για N αριθμό σωματιδίων οι βαθμοί ελευθερίας είναι $6N$. Ο $6N$ -διάστατος αυτός χώρος ονομάζεται χώρος των φάσεων. Στο πέρασμα του χρόνου το σύστημα ακολουθεί μια τροχιά η οποία περιγράφεται από τις εξισώσεις κίνησης [45]. Λόγω του μεγάλου αριθμού σωματιδίων, η αναλυτική επίλυση των εξισώσεων αυτών είναι αδύνατη. Για τον λόγο αυτό, χρησιμοποιούμε αριθμητικές μεθόδους επίλυσης. Η Μοριακή Δυναμική είναι μια τεχνική αριθμητικής επίλυσης των κλασικών εξισώσεων κίνησης του Newton σε συστήματα αποτελούμενα από δεδομένο αριθμό σωματιδίων [43]. Από το 2^ο Νόμο του Newton γνωρίζουμε ότι:

$$\mathbf{F}_i = m_i \cdot \ddot{\mathbf{r}}_i \quad (10)$$

Όπου $\ddot{\mathbf{r}}_i$: η δεύτερη παράγωγος της θέσης του κέντρου του ατόμου ως προς το χρόνο, δηλαδή η επιτάχυνση

F_i : η δύναμη που ασκείται στο σωματίδιο i .

Η επίλυση της εξίσωσης (1) θα δώσει μια τροχιά των θέσεων και των ταχυτήτων των σωματιδίων συναρτήσει του χρόνου[45]. Για να μπορεί να επιλυθεί όμως, χρειάζεται να γνωρίζουμε τη δύναμη F_i που ασκείται σε κάθε σωματίδιο.

2.2 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΔΥΝΑΜΗΣ ΑΠΟ ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ

Η δύναμη F_i ορίζεται ως η αρνητική κλίση της δυναμικής ενέργειας ως προς τη θέση[45]:

$$F_i = -\nabla_{r_i} U \quad (11)$$

Ο υπολογισμός της δυναμικής ενέργειας είναι εφικτός, αν γνωρίζουμε τη μορφή της συνάρτησης και τις παραμέτρους της. Αυτή ακριβώς, είναι και η έννοια του πεδίου δυνάμεων (Force Field). Επιλέγοντας λοιπόν ένα συγκεκριμένο πεδίο δυνάμεων, μπορούμε να υπολογίσουμε τη συνολική δυναμική ενέργεια, συνεπώς, από την εξίσωση (2), τις δυνάμεις που ασκούνται. Τα πεδία δυνάμεων, μπορούν να εκφραστούν είτε από σχέσεις δυναμικών που περιέχουν λεπτομέρειες για όλα τα άτομα (all-atom) ή πληροφορίες για μια ενωμένη ομάδα ατόμων (united-atoms).

Στη συνέχεια επιλέγουμε μια μέθοδο ολοκλήρωσης των εξισώσεων της κίνησης. Η αριθμητική ολοκλήρωση αυτών απαιτεί ένα χρονικό βήμα. Το βήμα αυτό πρέπει να επιλεγεί πολύ προσεκτικά, ώστε να είναι μικρότερο από την περίοδο δόνησης των δεσμών μεταξύ των ατόμων των μορίων για να είναι ανιχνεύσιμες οι κινήσεις των ατόμων[49] και μικρότερο από το χρόνο που χρειάζεται το μόριο για να διανύσει απόσταση ίση με το μήκος του [43]. Δεν πρέπει όμως να είναι πάρα πολύ μικρό διότι η τροχιά που θα καλυφτεί στο χώρο των φάσεων θα είναι πολύ περιορισμένη και τα αποτελέσματα θα είναι ελλιπή [46].

3. ΘΕΩΡΙΑ ΕΡΓΟΔΙΚΟΤΗΤΑΣ[50]

Με τη βοήθεια της Στατιστικής Μηχανικής, για να βρούμε τις μακροσκοπικές ιδιότητες ενός συστήματος μέσω προσομοιώσεων, δεν χρειάζεται να γνωρίζουμε τη δυναμική του. Το πρόβλημα αυτό λύνεται, αν στο σύστημα ισχύει η θεωρία της εργοδικότητας. Με βάση αυτήν, η μέση τιμή ενός φυσικού μεγέθους A , ενός απομονωμένου συστήματος που βρίσκεται σε ισορροπία, ως προς το χρόνο, \bar{A} , είναι ίση με το στατιστικό μέσο της $\langle A \rangle_{\Sigma}$ δηλαδή, τη μέση τιμή του A , όλων των σημείων στο χώρο των φάσεων [40, 41]

$$\bar{A} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A dt = \langle A \rangle_{\Sigma} \quad (12)$$

Η θεωρία βασίζεται στην υπόθεση ότι η πιθανότητα μια τροχιά του συστήματος να περάσει από μία περιοχή είναι ίδια για όλες τις περιοχές. Έχοντας στην αρχή μια καθορισμένη επιφάνεια και τις θέσεις ενός αριθμού σωματιδίων που βρίσκονται σε αυτή και κινούνται με συγκεκριμένη ταχύτητα τότε, όσο περνάει ο χρόνος, οποιαδήποτε τροχιά του συστήματος θα περάσει από όλες τις πιθανές περιοχές της επιφάνειας, έτσι ώστε όταν τελικά το σύστημα φτάσει στην ισορροπία, η τροχιά του συστήματος να έχει καλύψει όλη την επιφάνεια.[50] Στις

προσομοιώσεις βρίσκουμε τη μέση τιμή μιας ιδιότητας όλων των μορίων της προσομοίωσης σε κάποιο πεπερασμένο χρόνο [45].

4. ΠΕΡΙΟΔΙΚΕΣ ΣΥΝΟΡΙΑΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ: ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΟΔΙΚΕΣ ΜΕΤΑΤΟΠΙΣΕΙΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Για να εκτελέσουμε μία προσομοίωση πρέπει να ορίσουμε έναν συγκεκριμένο χώρο που καταλαμβάνουν τα σωματίδια του υλικού, ο οποίος εκτείνεται στον τρισδιάστατο χώρο και τον ονομάζουμε κελί προσομοίωσης. Τα άτομα ανάλογα με τη φάση που βρίσκονται, καταλαμβάνουν συγκεκριμένες θέσεις μέσα στο κελί προσομοίωσης βάσει κάποιου πλέγματος (κρυσταλλικά υλικά), ή τυχαίες θέσεις (άμορφα υλικά).

Για να μπορέσουν οι προσομοιώσεις να βγάλουν παρόμοια αποτελέσματα με τα πειράματα πρέπει να ισχύουν οι ίδιες συνθήκες [44]. Ο αριθμός των μορίων στα μακροσκοπικά συστήματα των πειραμάτων είναι της τάξης του αριθμού Avogadro $\sim 10^{23}$. Στις προσομοιώσεις, για να το αναπαραστήσουμε αυτό πρέπει να χρησιμοποιήσουμε πολύ μεγάλο αριθμό σωματιδίων (N) και κελί προσομοίωσης. Αυτό όμως, έχει μεγάλο υπολογιστικό κόστος και δεν μπορεί να υλοποιηθεί. Για να μπορεί η προσομοίωση να είναι πραγματοποιήσιμη πρέπει ο αριθμός των ενεργών κέντρων στο κεντρικό κελί προσομοίωσης να είναι μεταξύ 10-1.000.000 [51]. Μειώνοντας λοιπόν τον αριθμό των ατόμων και το μέγεθος του κελιού προσομοίωσης, οδηγούμαστε σε εσφαλμένα αποτελέσματα λόγω των επιφανειακών φαινομένων πεπερασμένου μήκους που θα προκληθούν από το πεπερασμένο κελί προσομοίωσης [43].

Συγκεκριμένα σε ένα εργαστηριακό πείραμα, το ποσοστό των μορίων που έχουν παραλλαγμένες ιδιότητες λόγω της επίδρασης επιφανειακών φαινομένων θα είναι πολύ μικρό λόγω του πολύ μεγάλου αριθμού μορίων που βρίσκεται στο δείγμα. Αντίθετα στη προσομοίωση, εξαιτίας του πολύ μικρότερου αριθμού σωματιδίων που χρησιμοποιείται, το ποσοστό αυτό είναι πολύ μεγαλύτερο και οδηγεί σε εσφαλμένες τιμές των ιδιοτήτων [43]. Αυτό το πρόβλημα μπορεί να ξεπεραστεί εφαρμόζοντας στην προσομοίωση περιοδικές συνοριακές συνθήκες [43]. Δημιουργούμε αντίγραφα του κελιού προσομοίωσης που εκτείνονται στο άπειρο προς όλες τις κατευθύνσεις. Το αρχικό κελί ονομάζεται πρωτεύον κελί προσομοίωσης [51]. Κάθε κελί έχει είκοσι έξι γειτονικά κελιά σε άμεση επαφή στις τρεις διαστάσεις [46]. Όταν ένα άτομο κινείται, κινούνται αντίστοιχα προς την ίδια κατεύθυνση τα αντίγραφα του ατόμου αυτού στα υπόλοιπα αντίγραφα του κελιού [43]. Στην περίπτωση που κάποιο άτομο ξεφύγει από το κεντρικό κελί, τότε η εικόνα του θα εισέλθει από την αντίθετη έδρα του κελιού [43].

Τα φαινόμενα πεπερασμένου μήκους υπάρχουν ακόμη και μετά την εφαρμογή των περιοδικών συνθηκών [47]. Για να βεβαιωθούμε ότι υπάρχει καταστολή των φαινομένων πεπερασμένου μήκους, το μέγεθος του συστήματος πρέπει να είναι τόσο μεγάλο, ώστε να μην υπάρχουν σημαντικές συσχετίσεις [49]. Η εξάλειψη των φαινομένων αυτών οδηγεί στις ιδιότητες που θα παρουσιάζει το μακροσκοπικό σύστημα, που αναφέρεται συνήθως ως bulk σύστημα. Στο bulk σύστημα δεν υπάρχουν όρια και μοριακά επιφανειακά στρώματα με διαφορετικές ιδιότητες [43]. Είναι κατανοητό ότι, ο καθορισμός των θέσεων και ταχυτήτων δεν

είναι αναγκαίος για όλα τα άτομα, παρά μόνο για τα άτομα του κεντρικού κελιού. Με αυτόν τον τρόπο θα καθοριστούν αυτόματα οι θέσεις και οι ταχύτητες των εικόνων του κάθε ατόμου στα υπόλοιπα κελιά [43].

5. ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΕΜΠΕΙΡΙΚΩΝ ΕΚΦΡΑΣΕΩΝ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ-ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΣΕ ΔΕΣΜΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΗ-ΔΕΣΜΙΚΕΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ

5.1 ΜΟΡΙΑΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

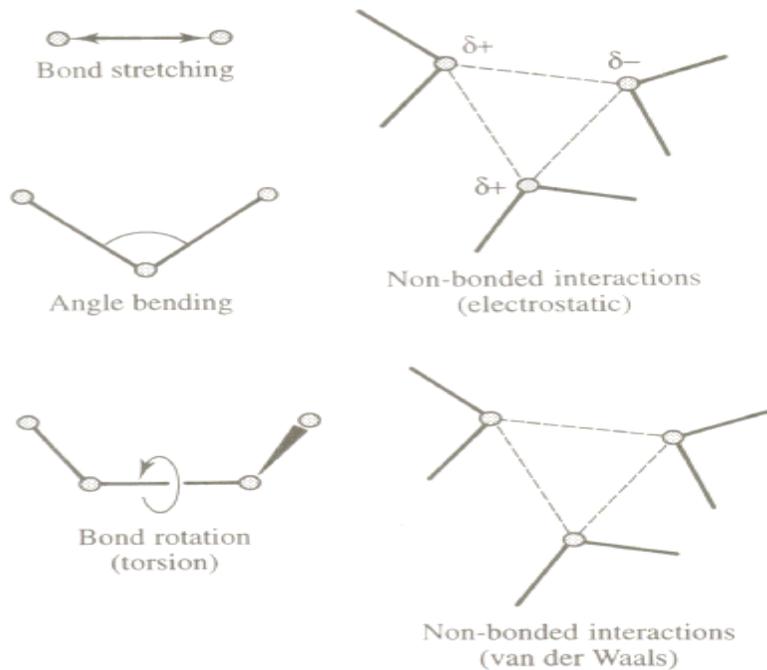
Στα μοριακά συστήματα τα άτομα θεωρούνται ως σημεία και η αλληλεπίδρασή τους ποσοτικοποιείται μέσω των δυναμικών αλληλεπίδρασης [47]. Τα μοριακά συστήματα μπορούν να αναπαρασταθούν με δύο τρόπους. Ο πρώτος είναι να θεωρήσουμε ότι τα σωματίδια του συστήματός μας συμπεριφέρονται ως κλασικά σωματίδια, δηλαδή εύκαμπτες αναπαραστάσεις με ύπαρξη ελατηρίων μεταξύ των δεσμών και των γωνιών.

Ο δεύτερος είναι να θεωρήσουμε τα άτομα άκαμπτα σώματα με περιορισμούς της μεταφορικής κίνησης μόνο του κέντρου μάζας και της περιστροφικής γύρω από το σημείο αυτό. Οι περιορισμοί αυτοί προσθέτουν επιπλέον όρους στις εξισώσεις κίνησης. Η φυσική σημασία των όρων αυτών είναι οι εσωτερικές δυνάμεις μεταξύ των ατόμων[47]. Στο σύστημά μας ισχύει η πρώτη περίπτωση. Μία βασική παραδοχή που γίνεται στην περίπτωση των εύκαμπτων μοριακών συστημάτων είναι αυτή του αρμονικού ταλαντωτή μεταξύ των δεσμών και των γωνιών, η οποία απλοποιεί το σύστημα [45]. Οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων ταλαντώνονται με πολύ μεγάλες συχνότητες αλλά πολύ μικρό πλάτος ταλάντωσης. [43]

5.2 ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ

Στην περίπτωση των μηχανικών συστημάτων, η δυναμική ενέργεια εξαρτάται μόνο από την σχετική θέση των σωματιδίων ενώ η κινητική μόνο από την ταχύτητα των σωματιδίων [43]. Η συνολική δυναμική ενέργεια σε ένα μοριακό σύστημα περιλαμβάνει την ενέργεια που οφείλεται στις δεσμικές αλληλεπιδράσεις των ατόμων ενός μορίου και στις μη-δεσμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων που δεν συνδέονται με δεσμό [45]. Έτσι :

$$U = U_B + U_{nB} \quad (13)$$



Εικόνα 7: Είδη δεσμικών και μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων[46]

5.2.1. Δεσμικές Αλληλεπιδράσεις [46, 49]

Οι δεσμικές αλληλεπιδράσεις βοηθούν στον ορισμό της τοπικής δομής του μορίου. Η δυναμική ενέργεια των δεσμικών αλληλεπιδράσεων όλων των ατόμων N του συστήματος ισούται με το άθροισμα των όρων της ενέργεια που οφείλεται στους δεσμούς, στις γωνίες και στις δίδρες και είναι η εξής:

$$U_{\text{bonded}}(r^N) = \sum_{\text{bonds}} U_S + \sum_{\text{angles}} U_B + \sum_{\text{dihedrals}} U_T + \sum_{\text{impropers}} U_I \quad (14)$$

Ο όρος U_S ονομάζεται ενέργεια δόνησης και οφείλεται σε δύο διαδοχικά άτομα που ενώνονται με δεσμό. Τα άτομα αυτά ανήκουν σε ζεύγη ατόμων που καλούνται «1-2» ζεύγη. Η ενέργεια αυτή μπορεί να υπολογιστεί με την παραδοχή ότι ισχύει ο νόμος του Hooke, δηλαδή:

$$U_S = \frac{1}{2} k_0 (r - r_0)^2 \quad (15)$$

όπου r_0 η απόσταση ισορροπίας του δεσμού και k_0 η σταθερά του ελατηρίου. Οι δύο σταθερές εξαρτώνται από το είδος των ατόμων που συνδέονται μεταξύ τους.

Ο όρος U_B ονομάζεται ενέργεια κάμψης και οφείλεται στη γωνία που σχηματίζεται μεταξύ των δεσμού τριών διαδοχικών ατόμων, δηλαδή μεταξύ των ζευγών «1-2» και «2-3». Ο όρος αυτός δείχνει τον τρόπο μεταβολής της ενέργειας κάμψης όταν η γωνία πάρει διαφορετικές τιμές από τη γωνία ισορροπίας. Όπως και η ενέργεια δόνησης, έτσι και η ενέργεια κάμψης μπορεί να υπολογιστεί με βάση το νόμο του Hooke.

$$U_B = \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 \quad (16)$$

Η παράμετρος θ_0 εκφράζει τη γωνία ισορροπίας ενώ η k_θ , εκφράζει τη δυσκαμψία του δεσμού.

Αντίστοιχα, ο όρος U_T είναι η ενέργεια στρέψης του δεσμού και οφείλεται στο σχηματισμό των διέδρων γωνιών μεταξύ τεσσάρων διαδοχικών ατόμων «1-4». Εκφράζει τη μεταβολή της ενέργειας κατά την περιστροφή ενός δεσμού. Μία σχέση που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εκφράσει την αλληλεπίδραση των διέδρων γωνιών είναι η εξής:

$$U_T = \frac{1}{2} k_d (1 - \cos[n(\varphi - \varphi_0)]) \quad (17)$$

Όπου, φ είναι η διέδρη γωνία μεταξύ των επιπέδων και φ_0 η διέδρη γωνία ισορροπίας.

Εκτός από τις κανονικές διέδρες, όπου τα μόρια βρίσκονται σε διαφορετικά επίπεδα, έχουμε και τις μη κανονικές, (improper) διέδρες στις οποίες τα άτομα δεν είναι άμεσα συνδεδεμένα και ο υπολογισμός τους ως κανονικών διέδρων δεν είναι αποτελεσματικός. Στις μη κανονικές διέδρες μπορεί να υπάρχει επιπεδότητα ή μη επιπεδότητα μεταξύ των ατόμων. Μία σχέση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τις μη κανονικές διέδρες είναι η εξής:

$$U_I = k_i (1 - \cos\omega) \quad (15)$$

Οι παράμετροι k , r_0 , k_θ , θ_0 , k_d , φ_0 , k_I καθορίζονται από το πεδίο δυνάμεων που θα επιλέξουμε.

5.2.2 Μη-Δεσμικές Αλληλεπιδράσεις

Η δυναμική ενέργεια των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων περιλαμβάνει το άθροισμα των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μερικών φορτίων των ατόμων και των αλληλεπιδράσεων van der Waals. Τυπικά οι δυνάμεις van der Waals είναι όλες οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των ατόμων που φέρουν ή δεν φέρουν φορτίο και εξαρτώνται από το αντίστροφο της έκτης δύναμης της απόστασης μεταξύ των ατόμων που αλληλοεπιδρούν $\left(\frac{1}{r_{ij}}\right)^6$.

Τέτοιες δυνάμεις είναι οι δυνάμεις διπόλου-διπόλου, οι δυνάμεις διασποράς, London, μεταξύ επαγόμενων διπόλων και οι δυνάμεις διπόλου-επαγόμενου διπόλου. Ο υπολογισμός του ηλεκτροστατικού πεδίου γίνεται κατά ζεύγη, βάσει του δυναμικού Coulomb. Η τιμή του εξαρτάται από το φορτίο των ατόμων που αλληλοεπιδρούν, (q_i, q_j) και τη μεταξύ τους απόσταση (r_{ij}) . Η ποσοτικοποίηση των αλληλεπιδράσεων van der Waals γίνεται βάσει του δυναμικού Lennard-Jones μεταξύ όλων των ατόμων. Λόγω της απαγορευτικής αρχής του Pauli τα άτομα πρέπει να βρίσκονται σε απόσταση, τέτοια ώστε το ένα να μην επικαλύπτει το άλλο[43]. Ο περιορισμός αυτός εκφράζεται με τον απωστικό όρο $\left(\frac{1}{r_{ij}}\right)^{12}$. Έπομένως,

$$U_{nB} = \sum_{ij} U_{LJ} + \sum_{ij} U_C \quad (16)$$

Όπου
$$U_C = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (17)$$

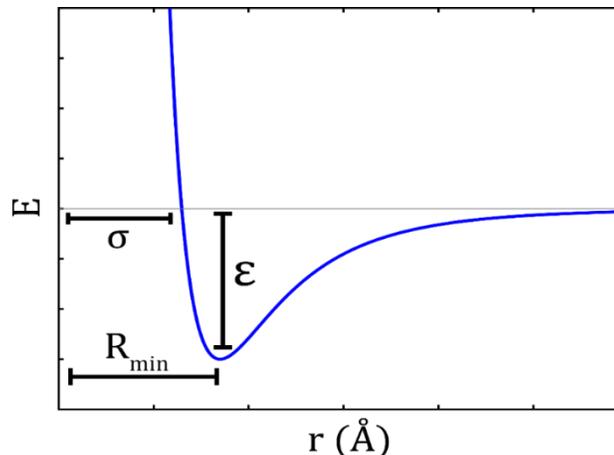
και
$$U_{LJ} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^6 \right] \quad (18)$$

Η παράμετρος ϵ_0 στο δυναμικό Coulomb είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού. Οι παράμετροι σ και ϵ στο δυναμικό Lennard-Jones εξαρτώνται από τον τύπο των ατόμων. Το ϵ είναι το βάθος του πηγαδιού ενώ σ , η τιμή για την οποία το δυναμικό γίνεται μηδέν. Για την αλληλεπίδραση δύο διαφορετικών ατόμων σε πολυατομικά συστήματα, η εύρεση των παραμέτρων σ και ϵ γίνεται με εφαρμογή των κανόνων ανάμειξης χρησιμοποιώντας τις τιμές σ και ϵ των καθαρών ατόμων [46]. Οι νέες τιμές που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι γεωμετρικοί μέσοι όροι των παραμέτρων των δύο ατόμων αντίστοιχα [49].

$$\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_i \cdot \sigma_j} \quad (19)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \cdot \epsilon_j} \quad (20)$$

Ο πρώτος όρος στο δυναμικό Lennard-Jones εκφράζει την απωστική αλληλεπίδραση των ατόμων όταν αυτά βρίσκονται σε μικρή απόσταση, ενώ ο δεύτερος όρος εκφράζει την ελκτική αλληλεπίδραση των σωμάτων όταν αυτά βρίσκονται σε μεγάλες αποστάσεις. Σε πάρα πολύ μικρές αποστάσεις το δυναμικό Lennard-Jones τείνει στο άπειρο, γεγονός που δείχνει ότι είναι απαγορευτικό για τα μόρια να έρθουν πολύ κοντά το ένα με το άλλο. Η ιδανική απόσταση για την οποία αντιστοιχεί η ελάχιστη ενέργεια είναι η απόσταση R_{min} . Η μορφή του δυναμικού Lennard-Jones φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Εικόνα 8: Διάγραμμα Lennard – Jones

5.2.2.1. Ενδομοριακές και Διαμοριακές μη-δεσμικές αλληλεπιδράσεις

Οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις μπορεί να αναπτύσσονται μεταξύ των ατόμων του ίδιου μορίου (ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις) ή μεταξύ των ατόμων διαφορετικών μορίων

(διαμοριακές αλληλεπιδράσεις). Επειδή οι δεσμικές αλληλεπιδράσεις είναι πολύ μεγαλύτερες από τις μη-δεσμικές αλληλεπιδράσεις, υπολογίζουμε τις ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις μόνο για τα άτομα που δεν συνδέονται με δεσμό ή γωνία δηλαδή βρίσκονται σε αποστάσεις μεγαλύτερες από τέσσερα διαδοχικά ζεύγη ατόμων «1-4» ενώ τις θεωρούμε μηδέν για τις αποστάσεις «1-2» και «1-3». Για την απόσταση «1-4», η συνεισφορά των ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων van der Waals εξαρτάται από την επιλογή του πεδίου δυνάμεων μέσω ενός συντελεστή στάθμισης f_{ij} , η τιμή του οποίου καθορίζει τη συνεισφορά τους στον όρο της μη δεσμικής ενέργειας [49]. Το πεδίο δυνάμεων DREIDING[52] που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική θεωρεί το συντελεστή στάθμισης f_{ij} ίσο με τη μονάδα για τις ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις van der Waals σε αποστάσεις «1-4». Επιπλέον, ανήκει στην κατηγορία των all-atom πεδίων δυνάμεων.

Με τη χρήση του περιοδικού κελιού προσομοίωσης λαμβάνουμε υπόψιν τη συνθήκη αλληλεπίδρασης με την κοντινότερη εικόνα. Χρησιμοποιείται μία ακτίνα αποκοπής και υπολογίζονται οι αλληλεπιδράσεις όλων των σωματιδίων με τις κοντινότερες εικόνες τους [46]. Πρέπει να είμαστε πολύ προσεκτικοί με την τιμή της ακτίνας αυτής διότι θα πρέπει να τηρείται η συνθήκη αλληλεπίδρασης με την κοντινότερη εικόνα (minimum image convention) [44]. Κάθε φορά δηλαδή, λαμβάνεται υπόψιν μόνο μια εικόνα κάθε ατόμου και συγκεκριμένα η κοντινότερη, η οποία λόγω των περιοδικών συνθηκών που έχουν εφαρμοστεί επαναλαμβάνεται άπειρες φορές[43]. Για τον λόγο αυτό η ακτίνα αποκοπής πρέπει να είναι μικρότερη του μισού της διάστασης προσομοίωσης. Η χρήση της μειώνει δραματικά το υπολογιστικό κόστος.

5.2.2.2. Μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις μικρής και μεγάλης εμβέλειας: Η έννοια της ακτίνας αποκοπής και του tail correction

Οι δυνάμεις van der Waals σε πολύ μεγάλες αποστάσεις είναι πρακτικά μηδέν. Επομένως, ο υπολογισμός τους κρίνεται απαραίτητος για κάποια συγκεκριμένη περιοχή γύρω από το άτομο. Για τον λόγο αυτό χωρίζουμε τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις σε αλληλεπιδράσεις μικρής εμβέλειας (Short Range) και σε αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας (Long Range). Από τη μορφή του διαγράμματος Lennard – Jones στην Εικόνα 8 φαίνεται ότι από μια τιμή της ακτίνας και μετά το δυναμικό αρχίζει και μειώνεται με πολύ γρήγορους ρυθμούς και σε μεγαλύτερες αποστάσεις είναι σχεδόν μηδαμινό. Συγκεκριμένα, όταν το r παίρνει τιμή ίση με 2.5σ φαίνεται ότι το δυναμικό έχει τιμή ίση με το 1% της τιμής του R_{min} , όταν η τιμή του r ήταν ίση με σ [46]. Φαίνεται λοιπόν ότι ο υπολογισμός από κάποιο σημείο και μετά δεν είναι απαραίτητος. Ο πιο εύκολος τρόπος για να αντιμετωπιστεί αυτό είναι να χρησιμοποιήσουμε μια ακτίνα αποκοπής ($r_{cut-off}$) από την τιμή της οποίας και μετά δεν θα λαμβάνουμε υπόψιν τις αλληλεπιδράσεις van der Waals .

5.2.2.2.1. Tail Corrections[53]

Η χρήση της ακτίνας αποκοπής και μετατόπιση των διαμοριακών δυναμικών μπορεί να δημιουργήσει κάποια συστηματικά σφάλματα στην πραγματική τιμή του δυναμικού αν για $r \geq r_c$ η τιμή δεν είναι αυστηρά 0. Αυτό μπορεί να συμβεί διότι η ουρά του δυναμικού αλληλεπίδρασης κόβεται απότομα [51, 53]. Αυτό το σφάλμα μπορεί να διορθωθεί προσθέτοντας έναν καινούριο όρο διόρθωσης (tail correction) στο συνολικό δυναμικό:

$$U^{tot}(r) = \sum_{i < j} u_c(\mathbf{r}_{ij}) + \frac{N\rho}{2} \int_{r_c}^{\infty} dr u(r) 4\pi r^2 \quad (21)$$

Από τον όρο του tail correction στην εξίσωση (21) είναι προφανές ότι τείνει σε πεπερασμένη τιμή αν το δυναμικό φθίνει γρηγορότερα, δηλαδή έχει όρους με μεγαλύτερους κατά απόλυτη τιμή εκθέτες του r^{-3} , που σημαίνει ότι κυριαρχούν οι δυνάμεις διασποράς στις μεγάλες αποστάσεις.

Με τη χρήση του tail correction, μπορεί να υπολογιστεί το δυναμικό για τις van der Waals αλληλεπιδράσεις. Οι αλληλεπιδράσεις Coulomb από την άλλη, είναι πολύ πιο ισχυρές και λόγω του όρου $\frac{1}{r}$ σε αντίθεση με τον όρο $\frac{1}{r^6}$ των Van der Waals συγκλίνουν πολύ πιο αργά στο μηδέν από ότι το δυναμικό αλληλεπίδρασης Lennard – Jones. Στην περίπτωση των αλληλεπιδράσεων Coulomb όλα τα σωματίδια αλληλοεπιδρούν μεταξύ τους και δεν περιορίζονται στην αλληλεπίδραση μόνο με την κοντινότερη εικόνα. Θεωρούμε ότι αλληλοεπιδρούν και τα σωματίδια με την αντίστοιχη εικόνα τους στα υπόλοιπα αντίγραφα κελιά. Η συνολική, λοιπόν, έκφραση για τον υπολογισμό του δυναμικού Coulomb συγκλίνει πολύ αργά [44]. Ακόμη και αν εφαρμόσουμε κάποια μεγαλύτερη ακτίνα αποκοπής, οι υπολογισμοί θα είναι εσφαλμένοι, λόγω του ότι το συνολικό φορτίο των μορίων στο κελί προσομοίωσης δεν θα είναι ίσο με μηδέν [44]. Θα πρέπει να εφαρμόσουμε κάποια τεχνική άθροισης οι οποία να επιτρέπει τους υπολογισμούς όλων των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων.

5.2.2.2. Μέθοδος Ewald για τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις [49],[44],[46]

Η μέθοδος Ewald είναι μια μέθοδος άθροισης των αλληλεπιδράσεων όλων των φορτίων και των περιοδικών τους εικόνων. Για την επίλυση-σύγκλιση, χρησιμοποιεί μετασχηματισμούς Fourier. Οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις, υπολογίζονται πολύ γρήγορα σε μικρές αποστάσεις και πολύ αργά σε μεγάλες. Κάνουμε την παραδοχή ότι η συνολική ηλεκτροστατική δύναμη που ασκείται είναι το άθροισμα των ηλεκτροστατικών δυνάμεων μικρής εμβέλειας (short range) μέχρι μία ακτίνα αποκοπής και μεγάλης εμβέλειας (long range) αντίστοιχα. Έτσι:

$$\mathbf{F}_{Coul} = \mathbf{F}^{SR} + \mathbf{F}^{LR} \quad (22)$$

$$\frac{1}{r} = \frac{f(r)}{r} + \frac{1-f(r)}{r} \quad (23)$$

Για τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων μεγάλη εμβέλειας λόγω της δυσκολίας σύγκλισης εφαρμόζουμε μετασχηματισμούς Fourier. Συγκεκριμένα τους εφαρμόζουμε στη Gaussian συνάρτηση κατανομής φορτίου ώστε να μεταφερθούμε στον αντίστροφο χώρο όπου θα γίνει η άθροιση των δυναμικών αλληλεπίδρασης. Η σύγκλιση στον αντίστροφο χώρο είναι

πιο γρήγορη. Επειδή η άθροιση κατά Ewald είναι μια υπολογιστικά ακριβή μέθοδος, υπάρχει πλήθος αλγορίθμων που μπορεί να υπολογίσει αποτελεσματικότερα τις αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας. Η μέθοδος που προτιμάται σε αυτή την περίπτωση είναι μέθοδος Particle - Particle, Particle -Mesh (PPPM) η οποία αποτελεί μια καλή προσέγγιση της μεθόδου Ewald. Διαφέρει από την Ewald στη χρήση γρήγορων μετασχηματισμών Fourier (Fast Fourier Transform - FFT).

Συγκεκριμένα, εφαρμόζουμε τη μέθοδο Particle-Particle στην περίπτωση των αλληλεπιδράσεων μικρής εμβέλειας και τη μέθοδο Particle-Mesh στην περίπτωση αλληλεπιδράσεων μεγάλης εμβέλειας. Η μέθοδος Particle-Particle υπολογίζει τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ ξεχωριστών σωματιδίων, στον κανονικό χώρο και εφαρμόζεται στα άτομα που βρίσκονται σε κοντινές αποστάσεις (μικρότερης της ακτίνας αποκοπής), ενώ η Particle-Mesh υπολογίζει το δυναμικό αλληλεπιδράσεις μεταξύ ενός σωματιδίου και ενός πλέγματος σωματιδίων, ή μιας γειτονιάς σωματιδίων (9 συνολικά σωματίδια) όταν αυτά βρίσκονται σε μεγάλη απόσταση με χρήση γρήγορων μετασχηματισμών Fourier (FFT).

Για τον υπολογισμό των δυνάμεων μεταξύ των σωματιδίων πρέπει, όπως προαναφέρθηκε να ολοκληρωθούν οι εξισώσεις κινήσεις του Newton. Επειδή η διαφορική εξίσωση είναι δεύτερης τάξης, θα χρειαστούν δύο αρχικές συνθήκες $\mathbf{r}(0)$ και $\dot{\mathbf{r}}(0) = \mathbf{u}(0)$, Όλοι οι αλγόριθμοι που χρησιμοποιούνται για την επίλυση των εξισώσεων θεωρούν ότι οι δυναμικές ιδιότητες δηλαδή, η θέση, η ταχύτητα και η επιτάχυνση μπορούν να προσεγγιστούν από μία σειρά Taylor. Οι κυριότερες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται είναι η Euler και η Verlet. Ο πιο απλός και ταυτόχρονα ο πιο αξιόπιστος αλγόριθμος είναι ο Verlet. Εκτός από τον κλασικό Verlet, υπάρχουν και άλλες δύο παραλλαγές του που θα αναλυθούν. Η μέθοδος Euler είναι πιο απλή όμως δεν είναι τόσο σταθερή όσο η Verlet γι' αυτό το λόγο και δεν χρησιμοποιείται. Μετά από κάθε ολοκλήρωση πρέπει να ελέγχουμε αν το σωματίδιο βρίσκεται μέσα στο κουτί προσομοίωσης ή αν έχει ξεφύγει από τα όρια του κουτιού.

Euler

Η Euler είναι μια μέθοδος προσέγγισης πρώτης τάξης. Οι σχέσεις που χρησιμοποιεί για τη λύση των διαφορικών εξισώσεων είναι οι εξής[54]:

$$\dot{\mathbf{r}}_{n+1} = \dot{\mathbf{r}}_n + \ddot{\mathbf{r}}_n \Delta t \quad (24)$$

$$\mathbf{r}_{n+1} = \mathbf{r}_n + \dot{\mathbf{r}}_n \Delta t \quad (25)$$

Το σφάλμα που δίνει ο αλγόριθμος σε κάθε βήμα είναι $O(\Delta t^2)$. Πρόκειται για μια ασταθή μέθοδο με σχετικά μεγάλο σφάλμα γι' αυτό το λόγο δεν θεωρείται πολύ χρήσιμη για τον υπολογισμό.

Κλασικός Αλγόριθμος Verlet [43]

Ο αλγόριθμος Verlet λύνει μια αναδρομική σχέση η οποία προκύπτει από την άθροιση των σχέσεων[43] :

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \dot{\mathbf{r}}(t)\Delta t + \frac{1}{2} \frac{\mathbf{F}(t)}{m} \Delta t^2 + \frac{\Delta t^3}{3} \ddot{\mathbf{r}}(t) + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (26)$$

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \dot{\mathbf{r}}(t)\Delta t + \frac{1}{2} \frac{\mathbf{F}(t)}{m} \Delta t^2 - \frac{\Delta t^3}{3} \ddot{\mathbf{r}}(t) + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (27)$$

και προκύπτει η παρακάτω σχέση η οποία όπως φαίνεται είναι πιο ακριβής κατά μία τάξη μεγέθους .

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}(t)}{m} \Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (28)$$

Μέσω του $\mathbf{r}(t)$ υπολογίζουμε τη δύναμη $\mathbf{F}(t)$ για τη συγκεκριμένη χρονική στιγμή ενώ χρησιμοποιούμε τις τιμές $\mathbf{r}(t)$, $\mathbf{r}(t - \Delta t)$ και $\mathbf{F}(t)$ για τον υπολογισμό της θέσης στην επόμενη χρονική στιγμή $\mathbf{r}(t + \Delta t)$. Στον κλασικό αλγόριθμο Verlet δεν είναι απαραίτητος ο υπολογισμός της ταχύτητας για τον υπολογισμό των νέων θέσεων [43].

Κατά τη διάρκεια της ολοκλήρωσης οι ταχύτητες υπολογίζονται από τον εξής τύπο [43]:

$$\dot{\mathbf{r}}(t) = \mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (29)$$

Leap – Frog Form [43]

Μια τροποποιημένη μορφή του αλγόριθμου Verlet είναι η leap – frog η οποία, έχει μικρότερης τάξης σφάλματα από την πρωτότυπη μορφή. Ο υπολογισμός της ταχύτητας απαραίτητος για τον υπολογισμό της θέσης στην επόμενη χρονική στιγμή, δεν γίνεται στην ίδια χρονική στιγμή με τη θέση αλλά στο μισό του χρονικού βήματος.

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \mathbf{v}\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{\mathbf{F}(t)}{m} \Delta t \quad (30)$$

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \Delta t \quad (31)$$

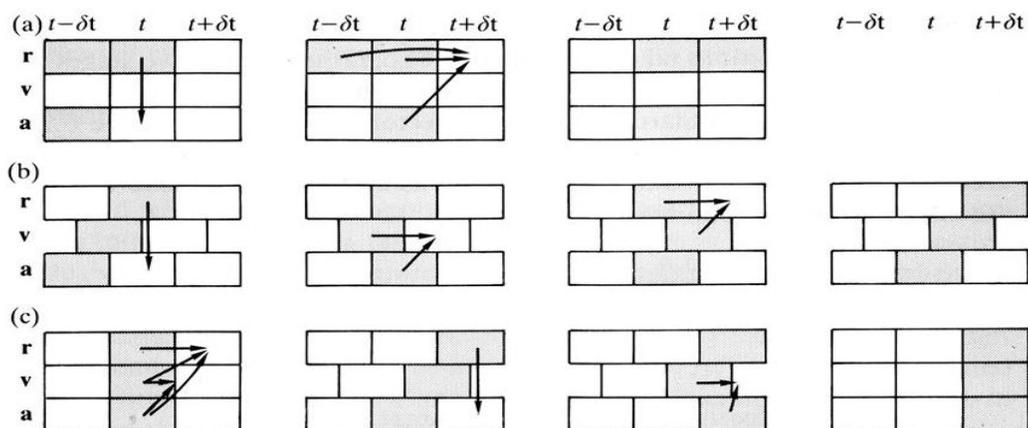
Velocity Form [43]

Μια άλλη παραλλαγή είναι ο Velocity Verlet. Αυτή η μορφή είναι η πιο σταθερή και πιο αποτελεσματική γι' αυτό και χρησιμοποιείται στις προσομοιώσεις.

Από τη σχέση (19) υπολογίζουμε την ταχύτητα για τη χρονική στιγμή t και παράλληλα τη θέση και την ταχύτητα για τη χρονική στιγμή $t + \Delta t$. Για τον υπολογισμό των νέων θέσεων απαιτείται ο υπολογισμός της ταχύτητας και της δύναμης σε προηγούμενες χρονικές στιγμές.

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \dot{\mathbf{r}}(t)\Delta t + \frac{1}{2} \frac{\mathbf{F}(t)}{m} \Delta t^2 \quad (32)$$

$$\dot{\mathbf{r}}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \frac{\mathbf{F}(t + \Delta t) + \mathbf{F}(t)}{m} \Delta t \quad (33)$$



- (a): Verlet
- (b): Half-Step (Leapfrog)
- (c): Velocity Verlet

Εικόνα 9: Αλγόριθμος Verlet και παραλλαγές του [43]

6.1. ΑΡΧΙΚΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

Όπως προαναφέρθηκε ο καθορισμός του συστήματος απαιτεί τις αρχικές θέσεις και ταχύτητες των ατόμων. Η επιλογή των αρχικών θέσεων των ατόμων του συστήματος στην περίπτωση των υγρών, γίνεται με την τοποθέτηση τους στο χώρο βάσει κάποιου κρυσταλλικού πλέγματος εφαρμόζοντας όμως κάποια τυχαιότητα έτσι ώστε οι θέσεις να μην είναι αυστηρά καθορισμένες όπως συμβαίνει στην περίπτωση των στερεών[47]. Οι αρχικές ταχύτητες από την άλλη πλευρά δίνονται από το θεώρημα ισοκατανομής της ενέργειας το οποίο περιγράφεται παρακάτω.

6.2. ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΜΕΣΩ ΤΟΥ ΘΕΩΡΗΜΑΤΟΣ ΙΣΟΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Αν έχουμε ελεύθερη μεταφορική κίνηση σωματιδίων τότε διαφορετικές ενέργειες θα αντιστοιχούν σε διαφορετικές ταχύτητες. Με βάση την εξίσωση Boltzmann, η οποία δείχνει τη σχέση του αριθμού των σωματιδίων που βρίσκονται σε διαφορετικές ενεργειακές καταστάσεις, μπορεί να προβλεφθεί το κλάσμα των σωματιδίων με δεδομένη ταχύτητα σε κάθε θερμοκρασία. Η κατανομή αυτή ονομάζεται κατανομή Maxwell – Boltzmann. Έχει ένα μέγιστο που αντιστοιχεί στην πιο πιθανή ταχύτητα, δηλαδή την ταχύτητα που συγκεντρώνει τις περισσότερες πιθανότητες να βρεθεί αν επιλέξουμε τυχαία κάποιο σωματίδιο. Κάθε φορά που αυξάνεται η θερμοκρασία, η πιο πιθανή ταχύτητα μετατοπίζεται σε υψηλότερες τιμές, ενώ η κατανομή γίνεται πιο ευρεία και εκτείνεται σε υψηλότερες ταχύτητες. Ένα συμπέρασμα της κατανομής Maxwell – Boltzmann αφορά στη συνολική κινητική ενέργεια των σωματιδίων. [55]

$$\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \mathbf{u}^2 = \frac{3}{2} nRT \quad (34)$$

ΘΕΡΜΟΣΤΑΤΕΣ [53],[46]

Όταν δουλεύουμε πειραματικά η μεταβλητή που μπορούμε να κρατήσουμε πιο εύκολα σταθερή και να ελέγξουμε είναι η θερμοκρασία αντί της ενέργειας. Γι' αυτό το λόγο τις περισσότερες φορές δουλεύουμε στο κανονικό στατιστικό σύνολο (NVT) αντί για το μικροκανονικό (NVE). Στην προκειμένη περίπτωση, η ενέργεια μεταβάλλεται ενώ η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή. Με τον όρο σταθερή δεν εννοούμε ότι η τιμή της παίρνει αυστηρά μια απόλυτη τιμή, αλλά ότι υπάρχει μικρή διακύμανση γύρω από μια συγκεκριμένη τιμή. Για να επιβληθεί στο σύστημα σταθερή θερμοκρασία πρέπει να βρίσκεται σε διαρκή αλληλεπίδραση με ένα εξωτερικό σύστημα, π.χ. λουτρό με διαστάσεις πολύ μεγαλύτερες από το σύστημα, το οποίο ανταλλάσσει θερμότητα με το σύστημα και επιβάλλει τη θερμοκρασία του [50]. Το συνολικό σύστημα (Σύστημα και Λουτρό) είναι μονωμένο και βρίσκεται στο μικροκανονικό στατιστικό σύνολο, δηλαδή έχει σταθερό όγκο, αριθμό σωματιδίων και ενέργεια. Αλλάζοντας το στατιστικό σύνολο που δουλεύουμε αλλάζουν και οι κλασσικές εξισώσεις. Υπάρχουν στοχαστικοί και ντετερμινιστικοί θερμοστάτες οι οποίοι αναλύονται παρακάτω.

6.2.1. Στοχαστικοί θερμοστάτες Θερμοστάτης Andersen

Στο θερμοστάτη που πρότεινε ο Andersen επιλέγεται ένας τυχαίος αριθμός συγκρούσεων μεταξύ των σωματιδίων και του λουτρού σε κάποιο χρονικό διάστημα Δt . Σε αυτά τα σωματίδια θα επιβληθούν εξωτερικές στοχαστικές δυνάμεις με σκοπό να αλλάξει η κινητική τους ενέργεια. Δίνονται οι αρχικές θέσεις και ταχύτητες των ατόμων και ολοκληρώνονται οι εξισώσεις κίνησης για χρονικό διάστημα Δt . Κατά τη σύγκρουση το σωματίδιο θα αποκτήσει νέα ταχύτητα, η οποία θα επιλεγεί τυχαία από την κατανομή Maxwell-Boltzmann σύμφωνα με τη συνθήκη της σταθερής θερμοκρασίας. Θεωρούμε ότι όλα τα υπόλοιπα σωματίδια είναι ανεπηρέαστα από αυτή τη σύγκρουση. Οι στοχαστικές συγκρούσεις δεν είναι ρεαλιστικές και το σύστημα μπορεί να οδηγηθεί σε αποσυσχέτιση των ταχυτήτων των σωματιδίων μεταξύ διαδοχικών χρονικών στιγμών. Δεν αποτελεί καλή μέθοδο όταν θέλουμε να μελετήσουμε δυναμικές ιδιότητες όπως είναι το για παράδειγμα η μέση τετραγωνική απομάκρυνση (mean squared displacement), ενώ μένουν ανεπηρέαστες οι στατικές ιδιότητες. Με μείωση της στοχαστικότητας των συγκρούσεων οδηγούμαστε σε μικρότερα σφάλματα.

Θερμοστάτης Langevin

Στο θερμοστάτη Langevin σε όλα τα σωματίδια επιβάλλεται μία τυχαία δύναμη σε κάθε χρονικό βήμα και η ταχύτητα τους μειώνεται χρησιμοποιώντας μια σταθερή δύναμη τριβής. Προφανώς, λόγω της αλληλεπίδρασης του συστήματος με το θερμοστάτη, οι εξισώσεις του Newton τροποποιούνται :

$$\dot{r}_i = \frac{p_i}{m_i} \quad (35)$$

$$\dot{p}_i = F_i - \gamma_i p_i - f_i \quad (36)$$

Όπου, \dot{r}_i : η πρώτη παράγωγος της θέσης του σωματιδίου i

p_i : η ορμή του σωματιδίου i

F_i : η εξωτερική δύναμη που ασκείται στο σωματίδιο i

γ_i : ο συντελεστής τριβής που ασκείται στο σωματίδιο i

f_i : η τυχαία δύναμη που ασκείται στο σωματίδιο i με διασπορά σ_i και σχετίζεται με τον Συντελεστή τριβής γ_i μέσω της παρακάτω σχέσης:

$$\sigma_i^2 = 2m_i\gamma_i k_B \frac{T}{\Delta t} \quad (37)$$

Όπου, k_B : η σταθερά Boltzman

Δt : το χρονικό βήμα ολοκλήρωσης

Οι δύο τελευταίοι όροι στην εξίσωση (30) μεταβάλλονται ώστε να δώσουν σταθερή θερμοκρασία.

6.2.2. Ντετερμινιστικοί θερμοστάτες

Θερμοστάτης Nosé

–Hoover

Η προσέγγιση του Nosé από την άλλη πλευρά είναι ντετερμινιστική και δεν εξαρτάται από τον παράγοντα "τύχη" γι' αυτό χρησιμοποιείται ευρέως. Στην περίπτωση αυτή, οι εξισώσεις κίνησης που περιγράψαμε διαφοροποιούνται από αυτές που παρουσιάσαμε παραπάνω διότι, προστίθεται στο σύστημα ένας ακόμη βαθμός ελευθερίας, ο θερμοστάτης. Για αυτό προσθέτει στις εξισώσεις έναν επιπλέον όρο. Αυτό διότι η Χαμιλτονιανή ενέργεια του συστήματος στην περίπτωση του κανονικού στατιστικού συνόλου, από την οποία προκύπτουν οι εξισώσεις αυτές, δεν παραμένει σταθερή. Το μειονέκτημα αυτού του θερμοστάτη είναι ότι μπορεί να παρουσιάσει μη εργοδική συμπεριφορά.

Velocity Rescaling

Στο θερμοστάτη αυτό, η διατήρηση της θερμοκρασίας γίνεται με ανακλιμάκωση των ταχυτήτων των σωματιδίων σε κάθε χρονικό βήμα. Το σύστημα, σε αυτή την περίπτωση, είναι ισχυρά συζευγμένο με το λουτρό, δηλαδή υπάρχει μεγάλος αριθμός συγκρούσεων. Ο συντελεστής λ , που χρησιμοποιείται για τον την ανακλιμάκωση των ταχυτήτων είναι:

$$\lambda = \sqrt{\frac{\bar{T}}{T}} \quad (38)$$

όπου \bar{T} : η υπολογισμένη θερμοκρασία από τη συνολική κινητική ενέργεια του συστήματος

T : η θερμοκρασία στόχου

Θερμοστάτης Berendsen

Είναι μια επέκταση της μεθόδου velocity rescaling, καθώς πρόκειται για μία μέθοδο ανακλιμάκωσης των ταχυτήτων. Σε κάθε βήμα θεωρούμε ότι η ταχύτητα που επιβάλλεται είναι τέτοια ώστε ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας να είναι ανάλογος της διαφοράς θερμοκρασίας μεταξύ του λουτρού και του συστήματος. Δηλαδή,

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} (T_{\text{bath}} - T(t)) \quad (39)$$

Η παρακάτω σχέση προκύπτει από ολοκλήρωση για ένα χρονικό βήμα:

$$\Delta T = \frac{\Delta t}{\tau} (T_{\text{bath}} - T(t)) \quad (40)$$

Η τιμή τ δηλώνει πόσο ισχυρά είναι συζευγμένο το σύστημα με το λουτρό. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του τ τόσο πιο ανίσχυρη η σύζευξη. Ο συντελεστής ανακλιμάκωσης λ , υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\lambda^2 = 1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left(\frac{T_{\text{bath}}}{T(t)} - 1 \right) \quad (41)$$

6.3. ΣΤΑΘΕΡΗ ΠΙΕΣΗ ΣΤΙΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ

Υπάρχουν πολλοί τρόποι να μετρήσουμε την πίεση σε ένα κλασικό σύστημα αποτελούμενο από N αριθμό σωματιδίων. Ο πιο κοινός τρόπος είναι από το θεώρημα Virial του Clausius. Το θεώρημα Virial είναι πολύ χρήσιμο για τις προσομοιώσεις στην παρακάτω μορφή στις τρεις διαστάσεις.[51]

$$PV = Nk_B T + \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{F}_{ij} \right\rangle \quad (42)$$

Πολλές φορές, για να βγάλουμε κάποια συμπεράσματα, χρειάζεται να κάνουμε τις προσομοιώσεις υπό σταθερή πίεση π.χ. όταν βρισκόμαστε σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Σε αυτή την περίπτωση ο όγκος είναι αυτός που δεν διατηρείται σταθερός, επομένως μεταβάλλονται και οι διαστάσεις του κελιού προσομοίωσης. Για να μπορέσουμε να διατηρήσουμε σταθερή την πίεση χρησιμοποιούμε βαροστάτες. Σε αντίθεση με τους θερμοστάτες, δεν υπάρχουν στοχαστικοί βαροστάτες. Γενικά, η πίεση παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερες διακυμάνσεις στην τιμή της από ότι άλλοι παράμετροι όπως η ενέργεια.

Βαροστάτης Berendsen [46]

Αντίστοιχα με το λουτρό θερμοκρασίας, όταν θέλουμε να διατηρήσουμε την πίεση σταθερή τοποθετούμε το σύστημα σε ένα «λουτρό πίεσης». Η πίεση μπορεί να διατηρηθεί σταθερή κάνοντας ανακλιμάκωση του όγκου. Σε κάθε βήμα ο προηγούμενος όγκος πολλαπλασιάζεται με έναν συντελεστή λ :

$$\lambda = 1 - \kappa \frac{\Delta t}{\tau_P} (P - P_{\text{bath}}) \quad (43)$$

Όπου κ: η ισόθερμη συμπιεστότητα

Όπως και στην περίπτωση του θερμοστάτη έτσι και εδώ, θεωρούμε ότι σε κάθε βήμα ο όγκος ανακλιμακώνεται έτσι ώστε, ο ρυθμός μεταβολής της πίεσης να είναι ανάλογος της διαφοράς πίεσης μεταξύ του «λουτρού πίεσης» και του συστήματος. Δηλαδή,

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{1}{\tau_p} (P_{\text{bath}} - P(t)) \quad (44)$$

Μεταβάλλοντας τον όγκο του κουτιού μεταβάλλονται και οι θέσεις οι οποίες υπολογίζονται βάση το συντελεστή λ ως εξής:

$$r_{i_{\text{new}}} = \lambda^{1/3} r_i \quad (45)$$

Στην περίπτωση αυτή, αλλάζει το μέγεθος του κουτιού ενώ, το σχήμα του παραμένει σταθερό.

Βαροστάτης Parrinello – Rahman [46]

Ο βαροστάτης αυτός είναι επέκταση του βαροστάτη Andersen, ο οποίος επιτρέπει στο κελί προσομοίωσης εκτός από διαστάσεις να αλλάζει και το σχήμα του. Ο βαροστάτης αυτός δεν ενδείκνυται για προσομοιώσεις υγρών.

6.4. ΑΛΓΟΡΙΘΜΟΙ ΑΙΧΜΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΟΛΟΚΛΗΡΩΣΗ ΤΩΝ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ ΤΗΣ ΚΙΝΗΣΗΣ:
ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ MARTYNA – TOBIAS – KLEIN [43]

Όπως προαναφέρθηκε, οι κλασικές εξισώσεις κίνησης αναφέρονται σε συστήματα σταθερής ενέργειας. Στα συστήματα στα οποία διατηρείται σταθερή η θερμοκρασία και η πίεση αντί της ενέργειας και του όγκου οι εξισώσεις πρέπει να τροποποιηθούν, διότι εισάγονται στο σύστημα δύο νέοι βαθμοί ελευθερίας. Οι εξισώσεις που προτάθηκαν, έχουν δύο καινούριους όρους που αφορούν τον θερμοστάτη και τον βαροστάτη. Οι σχέσεις είναι οι εξής:

$$\dot{r}_i = \frac{p_i}{m_i} + \frac{p_\epsilon}{W} r_i \quad (46)$$

$$\dot{p}_i = F_i - \left(1 + \frac{d}{dN}\right) \frac{p_\epsilon}{W} p_i - \frac{p_{\xi_1}}{Q} p_i \quad (47)$$

Όπου ο θερμοστάτης περιγράφεται από τα μεγέθη p_{ξ_1} , ξ_1 και Q μέσω του αλγορίθμου Nose-Hoover για τον έλεγχο της θερμοκρασίας τα οποία συμβολίζουν την θέση, την ορμή και τον αδρανειακό παράγοντα του θερμοστάτη αντίστοιχα ενώ ο βαροστάτης, από τα μεγέθη ϵ , p_ϵ και W που συμβολίζουν την ορμή και τον αδρανειακό παράγοντα του βαροστάτη αντίστοιχα.

Γενικά, ο υπολογισμός των δυνάμεων είναι αυτό που κοστίζει περισσότερο υπολογιστικά. Για να μειώσουμε αυτό το κόστος, χρησιμοποιούμε αλγόριθμους πολλαπλών βημάτων ολοκλήρωσης. Οι αλγόριθμοι αυτοί φαίνεται να είναι κατάλληλοι εκτός του μικροκανονικού στατιστικού συνόλου (NVE) και για το ισοβαρές-ισόθερμο στατιστικό σύνολο (NPT). Χωρίζουμε τις δυνάμεις όπως έχει ήδη προαναφερθεί σε δυνάμεις μικρής και μακράς εμβέλειας. Υπολογίζουμε τις δυνάμεις μικρής εμβέλειας για ένα μικρό χρονικό βήμα δηλαδή, για κάθε δt ,

ενώ τις δυνάμεις μακράς εμβέλειας για ένα μεγαλύτερο χρονικό βήμα Δt , για το οποίο ισχύει $\Delta t = n\delta t$. [56]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

1. ΜΕΤΡΟΥΜΕΝΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι ιδιότητες του συστήματος που μελετώνται χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Στις δομικές και τις δυναμικές.

Δομικές:

- Radial Distribution Function ή Pair Correlation Function (RDF)
- Πυκνότητα
- Κατανομή κανονικών Διέδρων γωνιών (Proper Dihedrals)
- Απ' άκρο εις άκρο διάνυσμα (End to End Vector) (Re)

Δυναμικές Ιδιότητες:

- Μέση τετραγωνική μετατόπιση (Mean Square Displacement) (MSD)
- Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης προσανατολισμού του απ' άκρο εις άκρο διανύσματος βάσει του πολυωνύμου Legendre πρώτου βαθμού (OACF-P₁).

ΑΝΑΛΥΣΗ

1.1 ΔΟΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

- **Συνάρτηση ακτινικής κατανομής Radial Distribution Function ή Pair Correlation Function (RDF)**

Η συνάρτηση ακτινικής κατανομής είναι μια συνάρτηση που περιγράφει την τοπική απεικόνιση γύρω από ένα άτομο αναφοράς και δίνεται από τη σχέση:

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{N(N-1) \int e^{-U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)/T} d\mathbf{r}_3 \dots \mathbf{r}_N}{\rho^2 \int e^{-U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)/T} d\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N} \quad (48)$$

Όπου σε ένα ομογενές και ισότροπο μέσο:

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = g(r) \quad (49)$$

Το μέγεθος $\rho g(r) dr$ δείχνει την πιθανότητα που υπάρχει να βρεθεί ένα άτομο σε στοιχειώδη όγκο dr σε απόσταση r από ένα άτομο αναφοράς. Δίνει πληροφορίες για τη φύση των υλικών, ιδιαίτερα για τα υγρά. Η RDF για τα υγρά κανονικοποιείται έτσι ώστε, η τιμή της να τείνει στη μονάδα. Στα στερεά, όπου τα άτομα παίρνουν συγκεκριμένες θέσεις σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα, η συνάρτηση ακτινικής κατανομής παίρνει διακριτές τιμές. Αντίθετα, στα αέρια όπου οι θέσεις είναι ακανόνιστες η τυπική μορφή της συνάρτησης ακτινικής κατανομής είναι να αυξάνεται προς ένα ασθενές μέγιστο και τελικά να συγκλίνει στη μονάδα. Στα υγρά, η διακριτική ικανότητα είναι μικρή, οι κορυφές των πρώτων γειτόνων είναι υψηλές, συνήθως μεγαλύτερες από τη μονάδα και φθίνουν όσο μεγαλώνει η απόσταση, μέχρι τελικά να

συγκλίνουν και αυτές στη μονάδα, δηλαδή στη συμπεριφορά του ιδανικού αερίου. Η ύπαρξη ατόμων σε αυτές τις συγκεκριμένες περιοχές περιορίζει τα άλλα άτομα να βρίσκονται ανάμεσα και άρα μειώνει την πιθανότητα ύπαρξής τους. Η ποσοτικοποίηση της RDF στις προσομοιώσεις γίνεται με τη χρήση ιστογραμμάτων. Χωρίζουμε τον άξονα r μεταξύ 0 και r_{max} σε συγκεκριμένο αριθμό διαστημάτων, (bins), βάσει μιας διακριτικής ικανότητας dr . Προφανώς $r_{max} < \frac{L}{2}$ ώστε να ισχύει η συνθήκη αλληλεπίδρασης μόνο με την κοντινότερη εικόνα (minimum image convention) και να μην λαμβάνονται υπόψιν υπολογισμοί που δεν είναι απαραίτητοι. Οι υπολογισμοί γίνονται από το κέντρο του κάθε διαστήματος r_n , το οποίο δίνεται προφανώς από τη σχέση:

$$r_n = \left(n - \frac{1}{2}\right) dr \quad (50)$$

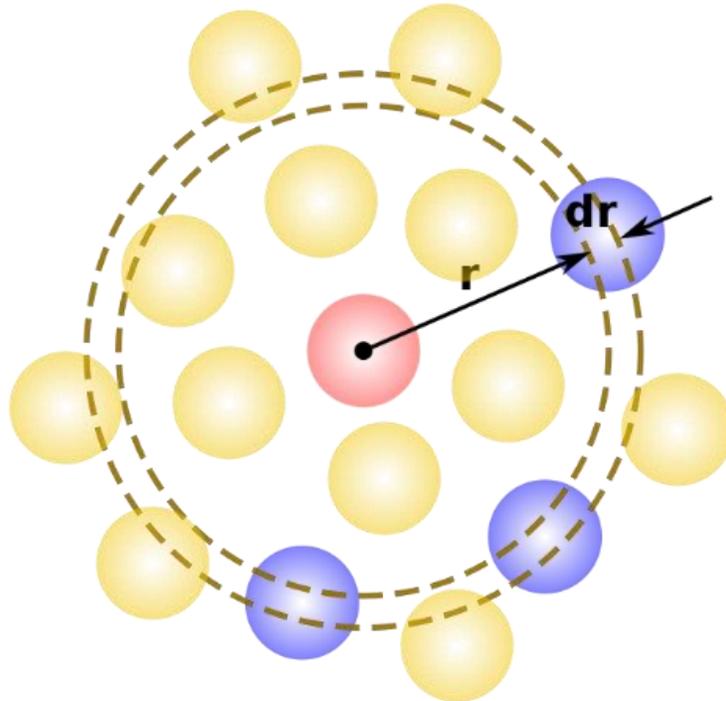
Έτσι η συνάρτηση ακτινικής κατανομής σε 2D συναρτήσει του r_n δίνεται από τον τύπο:

$$g(r_n) = \frac{V h_n}{4\pi N^2 r_n^2 dr} \quad (51)$$

όπου V ο όγκος του κελιού προσομοίωσης και h_n ο αριθμός των ατόμων τα οποία βρίσκονται στην περιοχή:

$$(n - 1)dr \leq r_{ij} < ndr \quad (52)$$

Η συνάρτηση ακτινικής κατανομής είναι πολύ σημαντική διότι οι μέσες τιμές πολλών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων μπορούν να γραφούν και να υπολογιστούν ως συνάρτηση αυτής[43, 45].



Εικόνα 10: Ακτινική κατανομή γύρω από ένα άτομο αναφορά

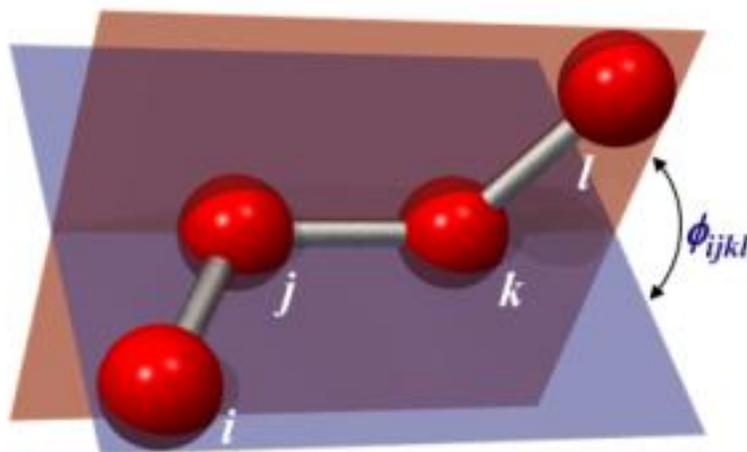
- **Κατανομή Διέδρων Γωνιών**

Οι τιμές κατανομής της διέδρης γωνίας κυμαίνονται στις ($0^\circ - 360^\circ$). Όταν η τιμή είναι 0° τότε έχουμε *cis* διαμόρφωση ενώ όταν η τιμή είναι 180° καλείται *trans* διαμόρφωση. Οι διέδρες γωνίες είναι πολύ σημαντικές διότι δίνουν πληροφορίες για τη δομή των υλικών. Η διέδρη ορίζεται μεταξύ των επιπέδων που σχηματίζονται από τα ζεύγη ατόμων «1-2»-«2-3» και «2-3»-«3-4». Έτσι τα άτομα *i*, *j*, *k*, *l* σχηματίζουν μια διέδρη γωνία όπως φαίνεται στο σχήμα. Ο υπολογισμός της διέδρης γίνεται με γεωμετρικό τόπο, με τη σύμβαση ότι στους $\pm 180^\circ$ ισχύει η κατάσταση *trans* και δίνεται από την εξής σχέση [57]:

$$\phi_{ijkl} = \pi \pm \arccos \left[\frac{(\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}) \cdot (\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kl})}{|\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}| \cdot |\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kl}|} \right] \quad (53)$$

Με τον εξής κανόνα προσήμου:

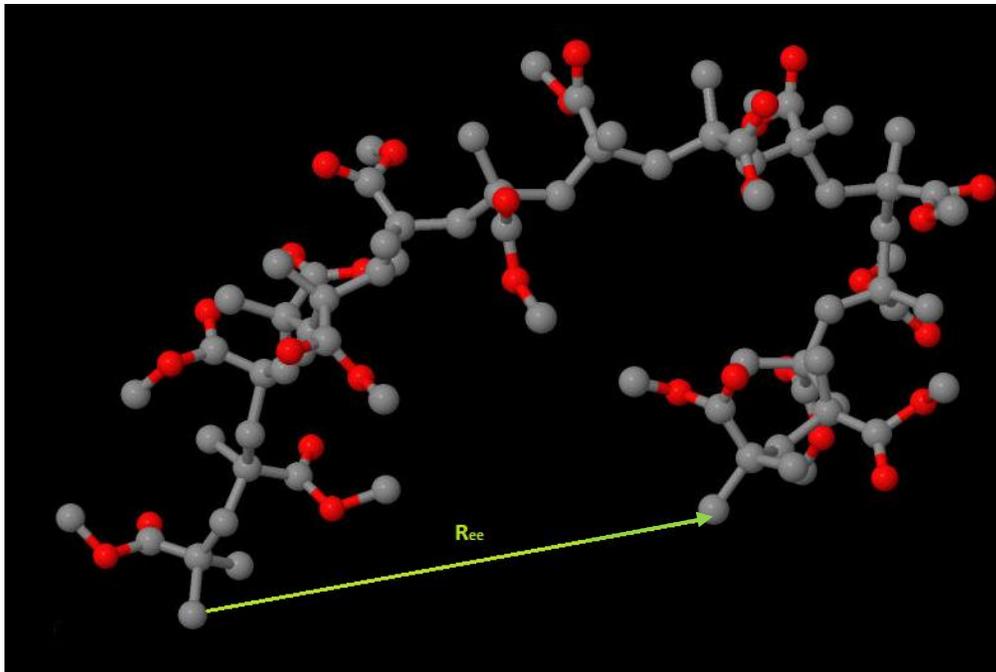
$$\text{sign}[\det(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{jk}, \mathbf{r}_{kl})] = \text{sign}[\mathbf{r}_{ij} \cdot (\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kl})] \quad (54)$$



Εικόνα 11: Απεικόνιση διέδρης γωνίας

- **Απ' άκρο εις άκρο διάνυσμα (End to end vector - R_{ee})**

Είναι η απόσταση μεταξύ των ακραίων ατόμων ενός μορίου. Η μελέτη του διανύσματος αυτού είναι σημαντική στις εύκαμπτες αλυσίδες των πολυμερών διότι μπορεί να δώσει πληροφορίες για τους χρόνους χαλάρωσης. Φυσικά για να βρεθεί η απόσταση αυτή πρέπει τα άτομα των αλυσίδων να βρίσκονται στην πραγματική τους θέση (unwrapped μορφή) και όχι εντός του περιοδικού κελιού της προσομοίωσης.



Εικόνα 12: Απ' άκρο εις άκρο διάνυσμα του PMMA

1.2. ΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

▪ Μέση τετραγωνική μετατόπιση (Mean Square Displacement) (MSD) με multiple time origin)

Η αυτοδιάχυση των μορίων στο χώρο δίνει πληροφορίες για τη δυναμική συμπεριφορά τους και μπορεί να ποσοτικοποιηθεί μέσω της μέσης τετραγωνικής απομάκρυνσης. Η μέση τετραγωνική απομάκρυνση μπορεί να υπολογιστεί εύκολα από τις τροχιές των μορίων. Σε μεγάλους χρόνους η αυτοδιάχυση των μορίων μπορεί να θεωρηθεί ευθεία της μορφής $y = ax$. Από τον νόμο του Einstein, ο οποίος προβλέπει την κίνηση αυτή, ο συντελεστή διάχυσης των μορίων μπορεί να ποσοτικοποιηθεί μέσω της σχέσης:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{MSD(t)}{6t} \quad (55)$$

Στις προσομοιώσεις των πολυμερών η μέση τετραγωνική μετατόπιση μπορεί να υπολογιστεί για το κέντρο μάζας κάθε μορίου, για το κέντρο μάζας κάθε μονομερούς, είτε για κάθε άτομο ξεχωριστά παρέχοντας μας ποικίλες πληροφορίες για τη φύση του υλικού.

▪ Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης προσανατολισμού (Orientational Autocorrelation Function (OACF) για το απ' άκρο εις άκρο διάνυσμα

Η συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης του απ' άκρο εις άκρο διανύσματος δίνουν σημαντικές πληροφορίες για τις ιδιότητες το πολυμερούς. Από το πολυώνυμο Legendre πρώτου βαθμού μελετάται κατά πόσο μεταβάλλεται η γωνία περιστροφής του διανύσματος R_{ee} στο πέρασμα του χρόνου και δίνεται από τον τύπο:

$$P_1(\theta) = \langle \cos \theta(t) \rangle \quad (56)$$

Όπου $\theta(t)$ είναι η γωνία περιστροφής που σχηματίζει το διάνυσμα R_{ee} σε χρόνο t σε σχέση με τον εαυτό του στην αρχική κατάσταση, δηλαδή σε χρόνο $t = 0$. Ο χρόνος που χρειάζεται το μόριο να ξεχάσει την αρχική του κατάσταση ονομάζεται χρόνος χαλάρωσης και υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\tau = \int_0^{\infty} P_1(t) dt \quad (57)$$

Για να γίνει εφικτή η εύρεση αυτού τ χρόνος, προσαρμόζουμε την συνάρτηση αυτοσυσχέτισης $P_1(t)$ σε μία εκθετική συνάρτηση Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) που είναι της μορφής:

$$f(t) = A \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_{KWW}}\right)^\beta\right) \quad (58)$$

Όπου τ_{KWW} : η σταθερά χρόνου της εξίσωσης KWW

A : προ-εκθετικός συντελεστής

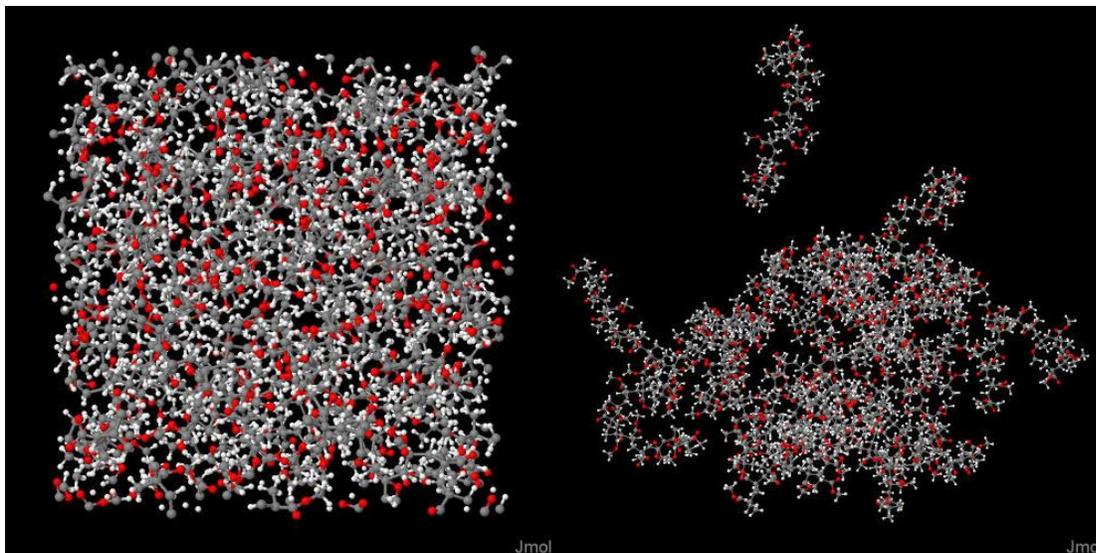
β : ο εκθέτης στον οποίο υψώνεται ο εκθέτης

2. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ

Η μελέτη της παρούσας εργασίας επικεντρώνεται στην προσομοίωση δύο διαφορετικών συστημάτων τα οποία είναι:

A. Bulk σύστημα πολυμερών

Προσομοιώνεται συνδιοτακτικό PMMA (sPMMA) αποτελούμενο από 18 δεκαπενταμερείς αλυσίδες. Το σύστημα μελετάτε σε 10 διαφορετικές θερμοκρασίες (297K, 324K, 346K, 396K, 415K, 436K, 472K, 509K, 599K, 684K) πάνω και κάτω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και η μελέτη του γίνεται έτσι ώστε οι ιδιότητες του να συγκριθούν με αυτές του συστήματος του νανοσύνθετου. Μία απεικόνιση του συστήματος παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα:

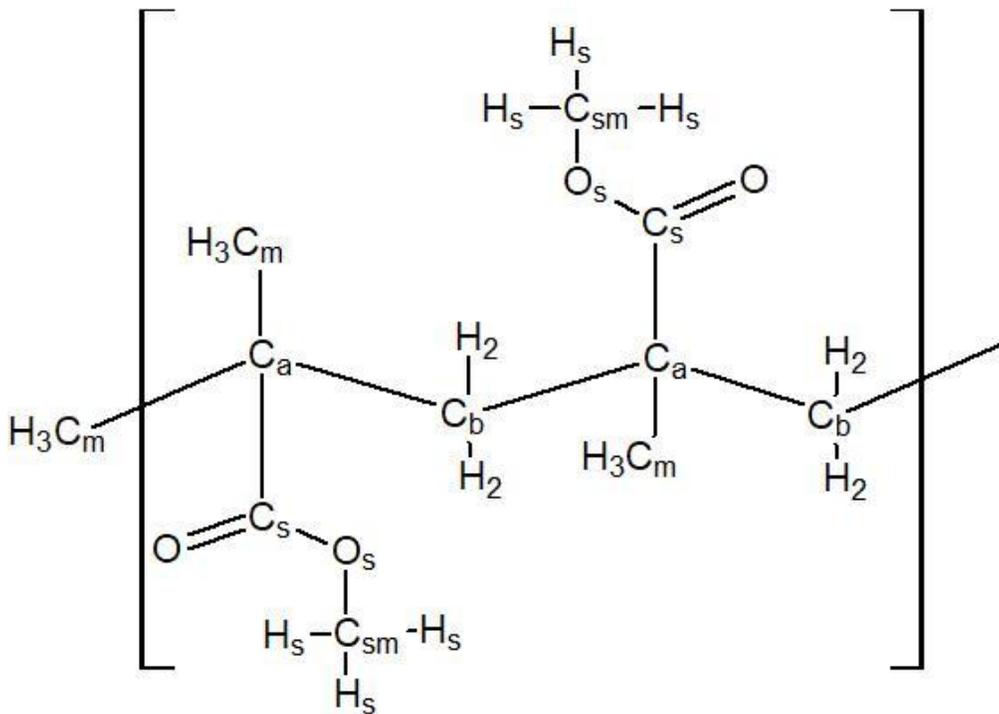


Εικόνα 13: Μία απεικόνιση πρότυπου συστήματος sPMMA

Στην αριστερή εικόνα ("περιοδικό σύστημα") απεικονίζεται το περιεχόμενο του κελίου προσομοίωσης, σχηματιζόμενου από 18 15μερείς αλυσίδες με εφαρμογή περιοδικών οριακών συνθηκών. Στη δεξιά εικόνα ("μή περιοδικό σύστημα") φαίνονται οι επί μέρους αλυσίδες που σχηματίζουν το κελί, χωρίς εφαρμογή περιοδικών οριακών συνθηκών.

Δομή Πολυμερούς

Στην προσομοίωση θεωρήσαμε δέκα διαφορετικά είδη ατόμων από τα οποία αποτελείται το πολυμερές και είναι τα εξής: C_a και C_b , οι άνθρακες οι οποίοι διαμορφώνουν τη ραχοκοκαλιά (backbone) του πολυμερούς. Με το C_b συνδέονται ως υποκαταστατες άτομα H που ανήκουν στην ομάδα H_2 ενώ με την C_a συνδέονται οι πλευρικές ομάδες (pendant groups) στην ραχοκοκαλιά του πολυμερούς. Οι πλευρικές ομάδες είναι η μεθυλομάδα που αποτελείται από τα είδη C_m και H_3 και ο μεθυλεστέρας που αποτελείται από τα είδη C_s , O, O_s , C_{sm} και H_s . Το είδος C_m βρίσκεται επίσης στην αρχή και στο τέλος κάθε πολυμερικής αλυσίδας. Η διαμόρφωση του πολυμερούς γίνεται με επανάληψη του παρακάτω μονομερούς, όπως φαίνεται στην εικόνα.

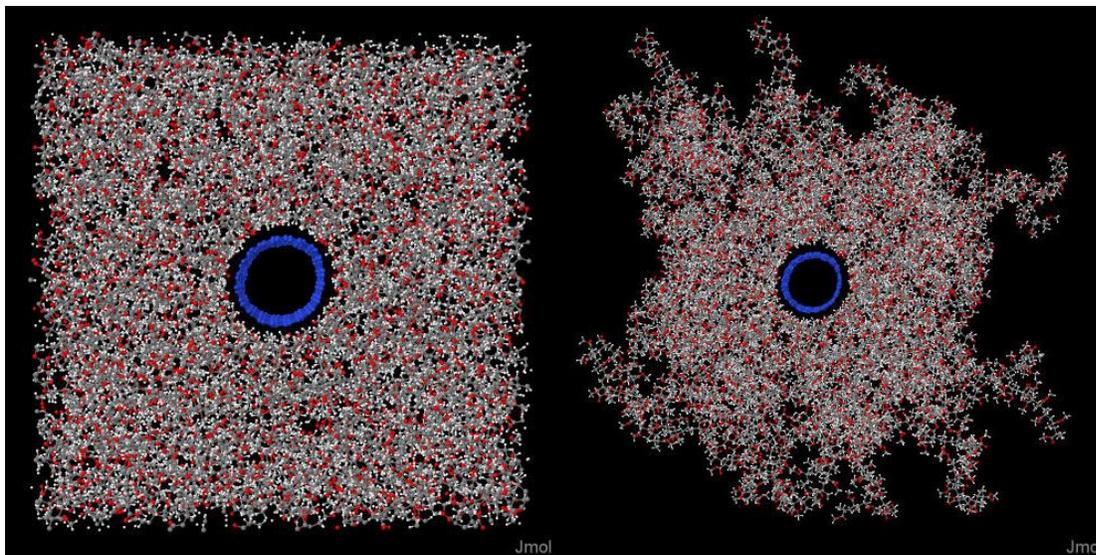


Εικόνα 14: Μονομέρες συνδιοτακτικού PMMA (sPMMA)

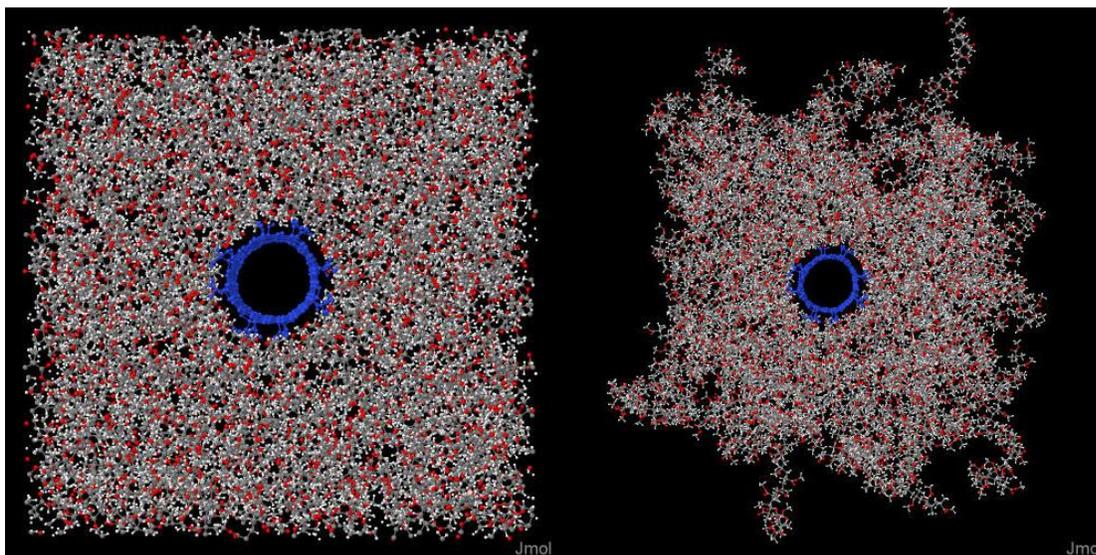
Για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων του συστήματος μελετούμε ξεχωριστά αυτά τα δέκα είδη ή συνδυαστικά, συμβολίζοντας με C όλους τους άνθρακες, O όλα τα οξυγόνα και H όλα τα υδρογόνα, ανεξαρτήτως της θέσης στην οποία βρίσκονται.

B. Σύστημα νανοσύνθετων

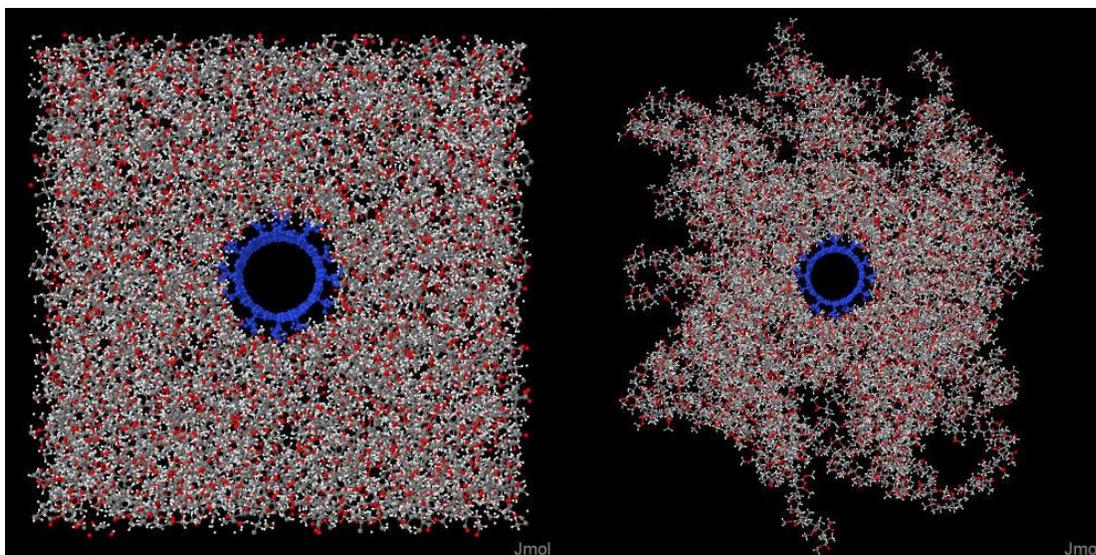
Το σύστημα που προσομοιώνεται σε αυτήν την περίπτωση αποτελείται από 108 μόρια συνδιοτακτικού PMMA με βαθμό πολυμερισμού 15 και ένα νανοσωλήνα άνθρακα μονού τοιχώματος (SWCNT), πεπερασμένου μήκους, χειρομορφίας (10,10) με μήκος $d_{CNT} = 48.4\text{\AA}$ και διάμετρο $\sim 14\text{nm}$, αποτελούμενο από 800 άτομα άνθρακα με υβριδισμό sp^2 . Για το νανοσωλήνα άνθρακα επιλέχτηκαν τέσσερις διαφορετικοί τύποι για μελέτη. Ο πρώτος είναι καθαρός νανοσωλήνας, ενώ οι άλλοι τρεις είναι επιφανειακά τροποποιημένοι με διαφορετικά ποσοστά υποκατάστασης. Οι ομάδες υποκατάστασης στους νανοσωλήνες είναι υδροξύλια και καρβοξύλια με μεταξύ τους αναλογία 1:1 και με ατομικά ποσοστά κάλυψης 3at%, 6at% και 10.5at%. Τα ποσοστά αυτά είναι ρεαλιστικά και έχουν πραγματοποιηθεί πειραματικά. [58, 59]. Η οξείδωση του νανοσωλήνα γίνεται έτσι ώστε να εμποδίζεται η δημιουργία συσσωματωμάτων και να μεταβληθεί η αλληλεπίδραση με τις πολυμερικές αλυσίδες. Οι διαγραμματικές αναπαραστάσεις των τεσσάρων συστημάτων φαίνονται στις εικόνες που ακολουθούν.



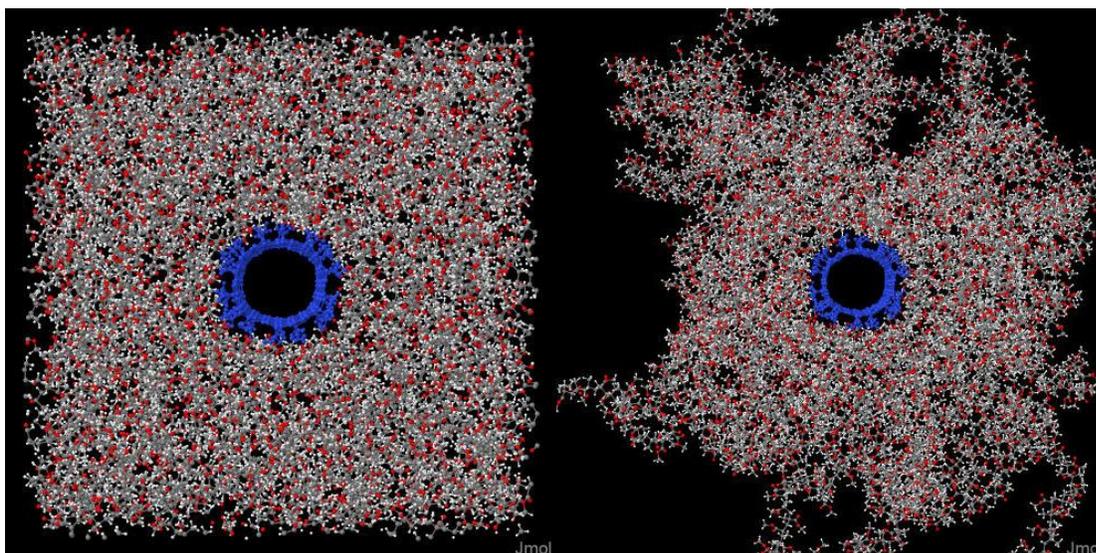
Εικόνα 15: Μία απεικόνιση του συστήματος νανοσύνθετου με καθαρό CNT



Εικόνα 16: Μία απεικόνιση του συστήματος νανοσύνθετου με οξειδωμένο κατά 3at% CNT



Εικόνα 17: Μία απεικόνιση του συστήματος νανοσύνθετου με οξειδωμένο κατά 6at% CNT



Εικόνα 18: Μία απεικόνιση του συστήματος νανοσύνθετου με οξειδωμένο κατά 10.5at% CNT

3. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

3.1 BULK ΣΥΣΤΗΜΑ sPMMA

3.1.1 Δομικές Ιδιότητες

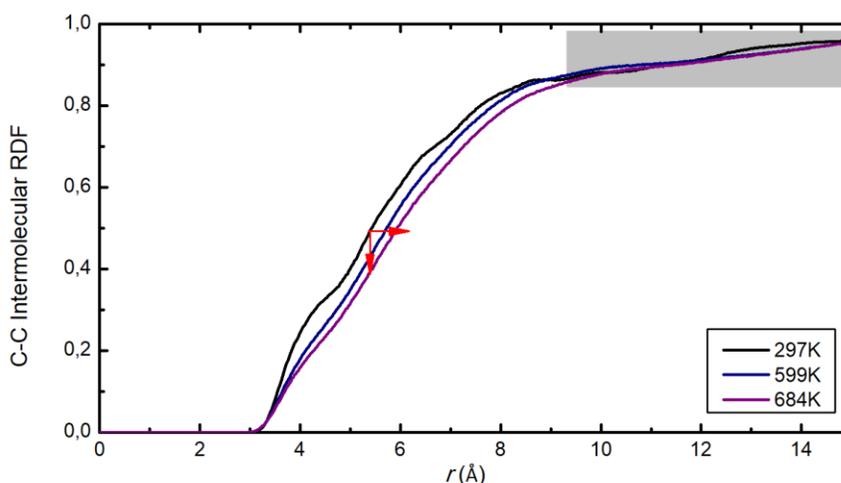
Η συνάρτηση ακτινικής κατανομής (RDF) δίνει σημαντικές πληροφορίες για τη δομή του πολυμερούς. Χωρίζουμε το RDF σε δύο κατηγορίες: τη διαμοριακή συνάρτηση ακτινικής κατανομής (intermolecular-RDF), στην περίπτωση που τα άτομα του ζεύγος μελέτης ανήκουν σε διαφορετικά μόρια και την ενδομοριακή συνάρτηση ακτινικής κατανομής (intramolecular-RDF) στην περίπτωση που ανήκουν στο ίδιο μόριο.

i) ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΗ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΑΚΤΙΝΙΚΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ (inter-RDF)

Η inter RDF δίνει πληροφορίες για την φύση του υλικού και την κατάσταση στην οποία βρίσκεται. Η γεωμετρία των ατόμων και κατ' επέκταση των μορίων περιγράφεται από τις παραμέτρους σ_{ij} και ϵ_{ij} . Είναι προφανές ότι η μικρότερη απόσταση που μπορούν να βρεθούν δύο άτομα i, j που ανήκουν σε διαφορετικά μόρια είναι ίση με την παράμετρο σ_{ij} . Στον παρακάτω πίνακα δίνονται οι τιμές των παραμέτρων για τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις σύμφωνα με το πεδίο DRIEDING που χρησιμοποιήθηκε.

Παράμετροι Προσομοιώσεων για Μη Δεσμικές Αλληλεπιδράσεις [52]			
	CC	CO	OO
σ_{ij} (Å)	3.47990	3.245630	3.033154
ϵ_{ij} (kJ/mol)	0.095100	0.095100	0.95700

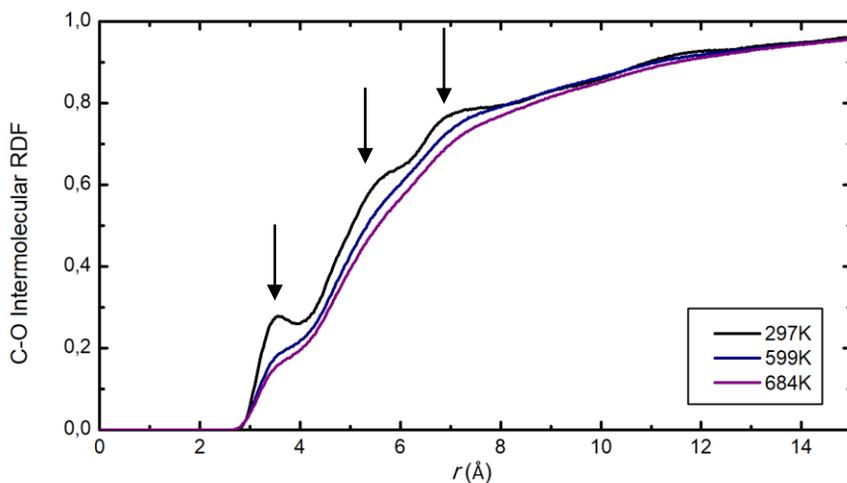
Πίνακας 4: Παράμετροι Προσομοιώσεων για Μη Δεσμικές Αλληλεπιδράσεις



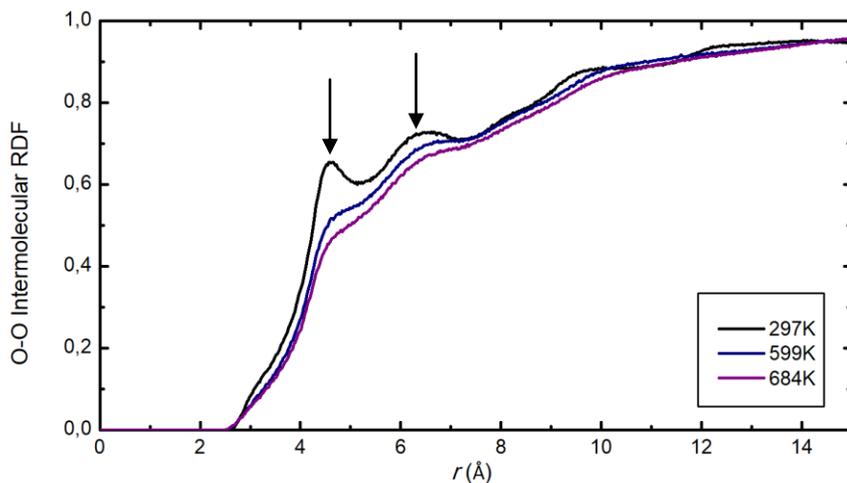
Εικόνα 19: Διαμοριακή RDF για το ζεύγος C-C

Οι υπολογισμοί inter-RDF αλληλεπιδράσεων γίνονται μεταξύ όλων των ζευγών ανθράκων του συστήματος που ανήκουν σε διαφορετικά μόρια. Σε αποστάσεις μεγαλύτερες από την σ_{ij} του ζεύγους C-C, η πιθανότητα να βρεθεί ένα άτομο άνθρακα διαφορετικού μορίου σε κάποια απόσταση από ένα άλλο άτομο άνθρακα, που θεωρούμε ως σημείο αναφοράς, όλο και αυξάνονται. Η συμπεριφορά των υγρών σε μεγάλες αποστάσεις είναι παρόμοια με αυτή των ιδανικών αερίων. Αυτό σημαίνει ότι σε μεγάλες αποστάσεις είναι ισοπίθανο να βρεθεί ένα άτομο σε κάποια απόσταση από ένα άτομο αναφοράς. Όσον αφορά την θερμοκρασία, για τις μικρές αποστάσεις, $r < 8 \text{ \AA}$, η επίδραση είναι μεγαλύτερη διότι τα γειτονικά άτομα κινούνται πιο έντονα, μεταβάλλοντας την μεταξύ τους απόσταση. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, η καμπύλη μετακινείται προς τα κάτω και δεξιά με την αύξηση της θερμοκρασίας, πράγμα που σημαίνει ότι αυξάνονται οι αποστάσεις μεταξύ των γειτονικών ανθράκων επομένως και των

μορίων. Σε μεγάλες αποστάσεις υπάρχει ομοιογενής συμπεριφορά για τις τρεις θερμοκρασίες, η οποία οφείλεται στην άμορφη δομή του PMMA.



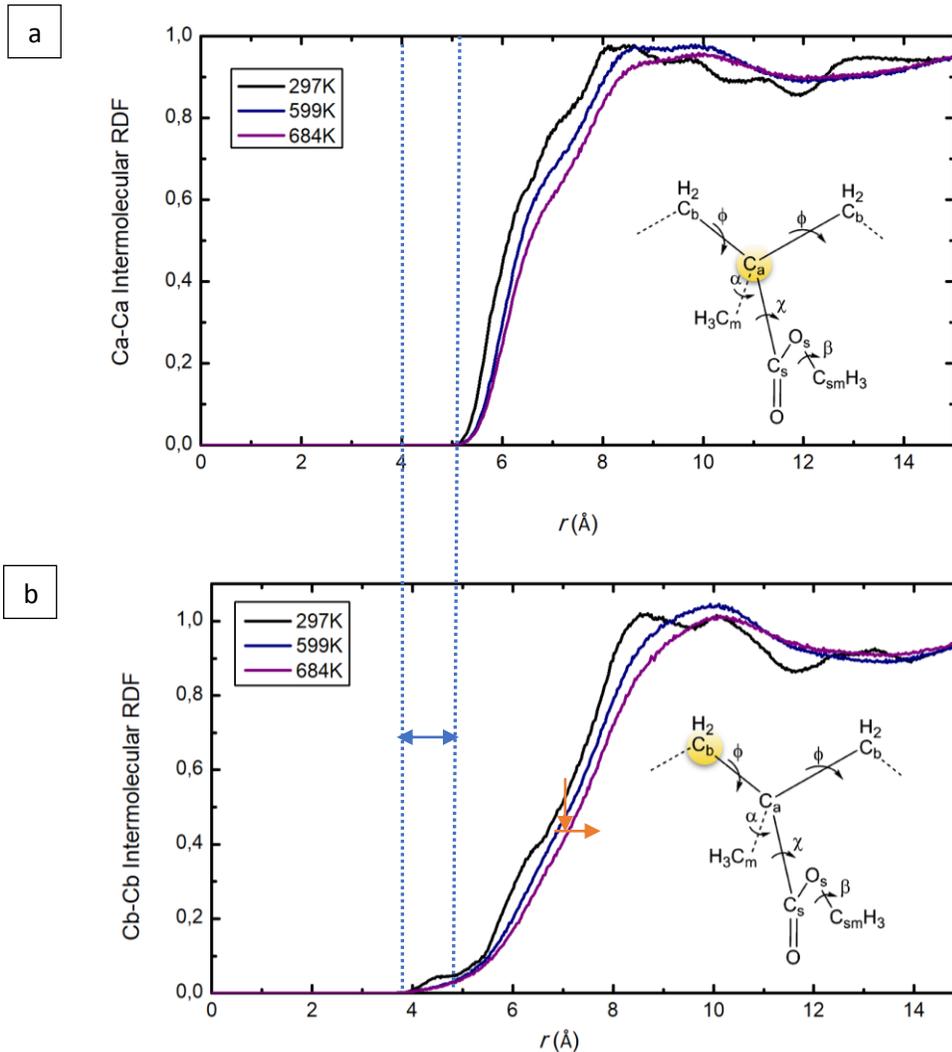
Εικόνα 20: Διαμοριακή RDF για το ζεύγος C-O



Εικόνα 21: Διαμοριακή RDF για το ζεύγος O-O

Στις χαμηλότερες θερμοκρασίες η inter-RDF μεταξύ των ανθράκων και των οξυγόνων εμφανίζει κάποιες διακριτές κορυφές, γεγονός που δείχνει ότι τα μόρια σε μικρότερες θερμοκρασίες έχουν πιο καθορισμένες θέσεις, ενώ σε μεγαλύτερες, πιο τυχαίες λόγω της εντονότερης θερμικής κίνησής τους. Συγκεκριμένα τρεις κορυφές εμφανίζονται μόνο στους 297K και η ύπαρξή τους υποδηλώνει μεγαλύτερη χωρική συσχέτιση. Το πολυμερές σε αυτή τη θερμοκρασία βρίσκεται παγιδευμένο σε υαλώδη κατάσταση ως άμορφο πολυμερές, ενώ στους 684K είναι πλέον τήγμα. Από τους κανόνες ανάμειξης προκύπτει ότι η τιμή σ_{ij} για το

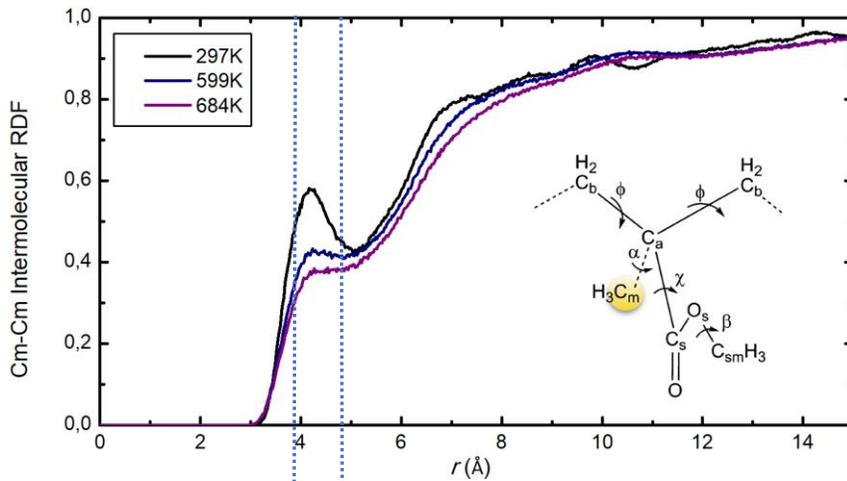
ζεύγος C-O είναι περίπου ίση με 3.24, επομένως η πιθανότητα να βρεθούν τα άτομα C-O σε απόσταση μικρότερη από αυτήν είναι μηδενική. Στην περίπτωση των O-O του συστήματος η κορυφή είναι υψηλότερη, που σημαίνει ότι η χωρική συσχέτιση είναι ακόμη μεγαλύτερη για τα οξυγόνα αλλά βρίσκεται σε μεγαλύτερες αποστάσεις, λόγω του ότι τα οξυγόνα βρίσκονται μόνο στις πλευρικές ομάδες (pendant groups) και επομένως είναι δυσκολότερο για τα γειτονικά οξυγόνα να προσεγγίσουν αυτήν την περιοχή. Όπως παρατηρείται, για όλες τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις η τιμή της συνάρτησης ακτινικής κατανομής τείνει στη μονάδα σε μεγάλες αποστάσεις. Μέχρι στιγμής μελετήθηκε η inter-RDF μεταξύ όλων των ανθράκων και των οξυγόνων του συστήματος ανεξαρτήτως της θέσης τους. Τα επόμενα διαγράμματα αφορούν τα συγκεκριμένα ίδια είδη ατόμων που προαναφέρθηκαν.



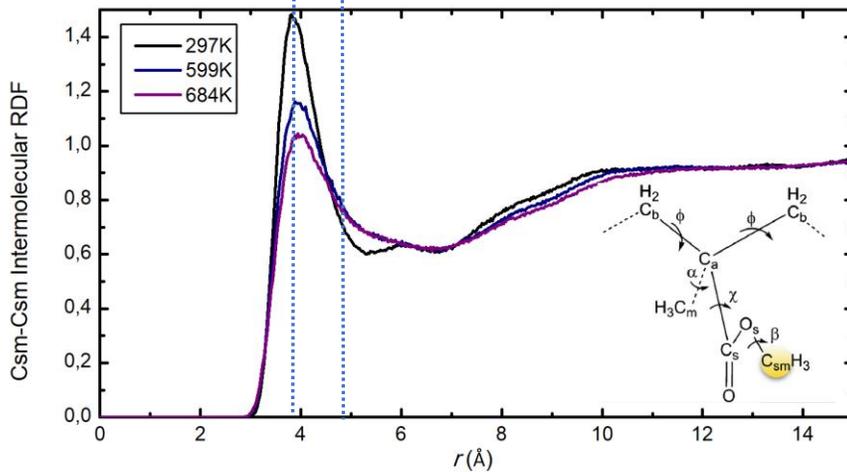
Εικόνα 22: Διαμοριακή RDF για τα ζεύγη C της ραχοκοκαλιάς

Η inter-RDF για τα δύο άτομα της ραχοκοκαλιάς C_a και C_b παρουσιάζεται ξεχωριστά στην Εικόνα 23. Παρατηρούμε να εμφανίζεται μια κορυφή στα περίπου 8 Å για την inter-RDF μεταξύ των ατόμων C_a - C_a και στα 10 Å για τα άτομα C_b . Οι τιμές αυτές είναι σε συμφωνία με τη δουλειά των Behbahani, A.F., et al.[60]. Η θερμοκρασιακή επίδραση είναι και πάλι φανερή καθώς το διάγραμμα μετατοπίζεται προς τα κάτω και δεξιά σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Παρατηρούμε ότι η ελάχιστη απόσταση όπου αρχίζει να παίρνει μη μηδενικές τιμές η διαμοριακή συνάρτηση ακτινικής κατανομής είναι μεγαλύτερη για τα άτομα του backbone που ανήκουν στο είδος C_a από ό,τι για τα άτομα που ανήκουν στο είδος C_b . Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι με το C_a συνδέονται οι ογκώδεις πλευρικές ομάδες, οι οποίες εμποδίζουν τα γειτονικά μόρια να πλησιάσουν. Σε αντίθεση, τα άτομα του είδους C_b είναι ελεύθερα να πλησιάσουν άλλα γειτονικά C_b . Έτσι η ελάχιστη διαμοριακή απόσταση μεταξύ των C_a είναι περίπου ίση με το μήκος δεσμού C_a - C_m συν την απόσταση σ_{ij} που είναι η μικρότερη απόσταση που μπορεί να υπάρξει μεταξύ C-C διαφορετικών μορίων.

a



b



Εικόνα 23: Διαμοριακή RDF για ζεύγη C των πλευρικών ομάδων

Τα διαγράμματα στην Εικόνα 23 αφορούν τις διαμοριακές αποστάσεις μεταξύ των ανθράκων που βρίσκονται στις δύο πλευρικές ομάδες. Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται αποστάσεις μεταξύ των ανθράκων του α -μεθυλίου, C_m - C_m και των ανθράκων του μεθυλεστερα C_{sm} - C_{sm} . Οι C_m βρίσκονται πιο κοντά στην ραχοκοκαλιά, καθώς απέχουν μόνο έναν ομοιοπολικό δεσμό, με αποτέλεσμα η κορυφή στο διάγραμμα να εμφανίζεται σε μεγαλύτερες αποστάσεις ~ 4.5 Å από ότι στους C_{sm} που εμφανίζεται στα ~ 4 Å και απέχουν τρεις ομοιοπολικούς δεσμούς από το backbone. Η τιμή της inter-RDF στην περίπτωση του C_{sm} ξεπερνά κατά πολύ τη μονάδα, ιδιαίτερα στην περίπτωση των 297K. Η ισχυρότερη επίδραση της θερμοκρασίας σε σχέση με τους άνθρακες του backbone είναι φανερή και οφείλεται στην ελεύθερη περιστροφική κίνηση των πλευρικών ομάδων στην περίπτωση των υψηλότερων

θερμοκρασιών (στους 599K και 684K) που το πολυμερές είναι σε κατάσταση τήγματος, το οποίο δεν μπορεί να συμβεί στους άκαμπτους σκελετικούς δεσμούς.

Και στις τρεις προηγούμενες περιπτώσεις των inter-RDF, C_a-C_a , C_b-C_b , C_m-C_m , η τιμή της κορυφής δεν ξεπερνούσε την μονάδα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι σε αποστάσεις μικρότερες της γυροσκοπικής ακτίνας, τα τμήματα που ανήκουν στην ίδια αλυσίδα με το άτομο αναφοράς εμποδίζουν άτομα από άλλες αλυσίδες να πλησιάσουν την αναφορά λόγω του “correlation hole effect”[61]. Επομένως, τα άτομα που βρίσκονται κοντά ή ανήκουν στο backbone είναι λιγότερο προσεγγίσιμα. Στην περίπτωση των C_{sm} , η υψηλότερη κορυφή οφείλεται στην τάση που έχουν οι μεθυλεστέρες, οι οποίοι δεν βρίσκονται κοντά στο backbone, να συσσωματώνονται. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, η τάση αυτή μειώνεται σε κάποιο βαθμό.

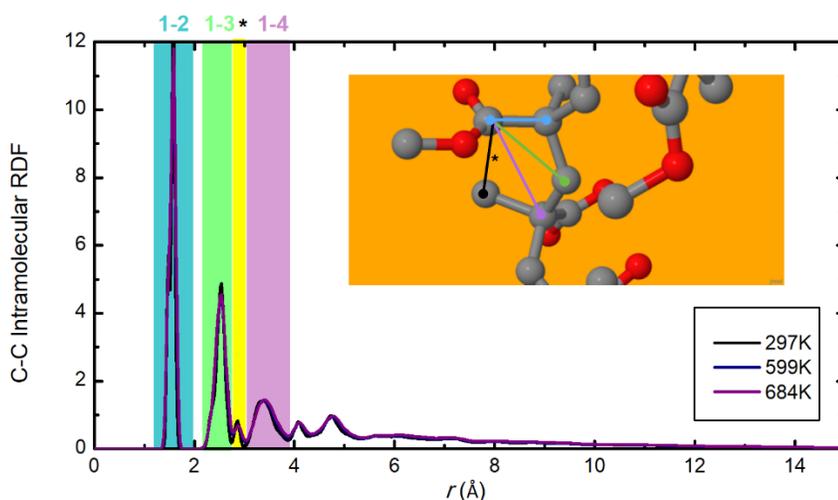
ii) ΕΝΔΟΜΟΡΙΑΚΗ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΑΚΤΙΝΙΚΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ (intra-RDF)

Η συνάρτηση ακτινικής κατανομής των ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων (intra-RDF) αφορά τη δομή κάθε αλυσίδας. Οι αποστάσεις των ατόμων ενδομοριακά, λόγω της παραδοχής του αρμονικού ταλαντωτή, είναι κοντά στις τιμές του μήκους ισορροπίας του δεσμού. Στον παρακάτω πίνακα δίνονται οι μέσες τιμές των μηκών των δεσμών ισορροπίας.

Παράμετροι Προσομοιώσεων για Δεσμικές Αλληλεπιδράσεις

	CC	CO (καρβοξυλικός-διπλός)	CO(μονός)	OO
r_0	1.53	1.23	1.36	2.288

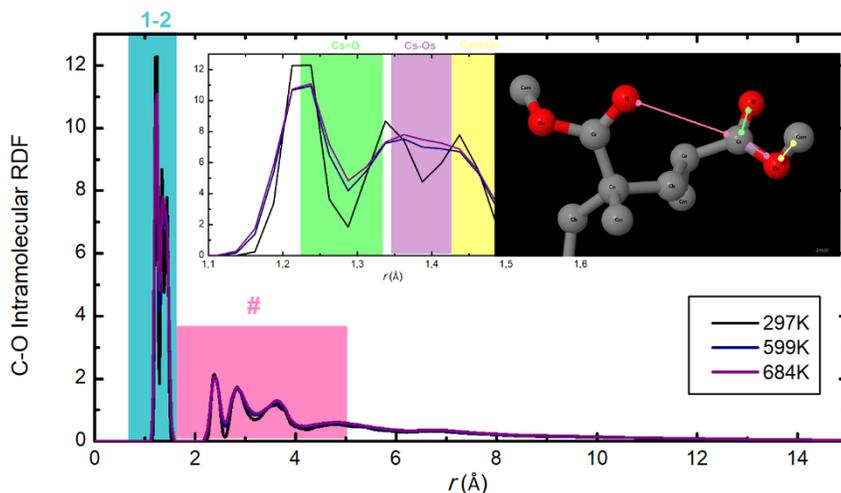
Πίνακας 5: Παράμετροι Προσομοιώσεων για Δεσμικές Αλληλεπιδράσεις



Εικόνα 24: Ενδομοριακή RDF για το ζεύγος C-C

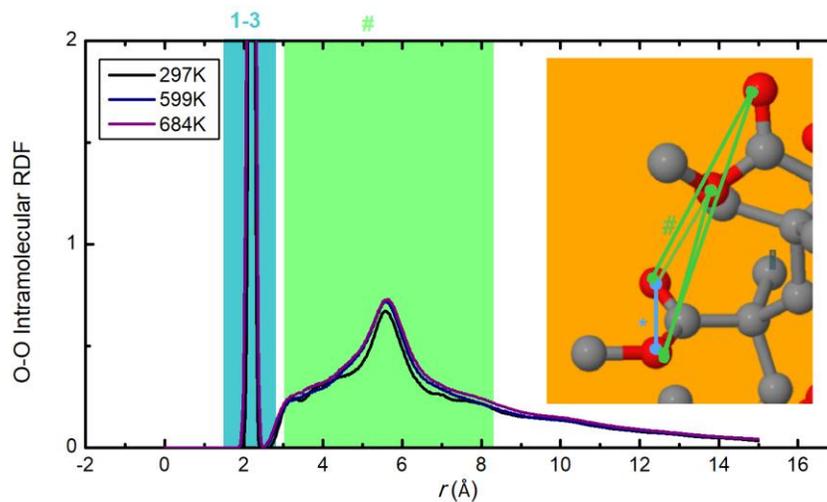
Για τις ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις παρατηρούμε ότι εμφανίζονται διακριτές πολύ μεγάλες κορυφές σε συγκεκριμένες αποστάσεις. Σε απόσταση ίση με την απόσταση ενός μήκους δεσμού εμφανίζεται η πρώτη και μεγαλύτερη κορυφή η οποία αφορά τα άτομα άνθρακα πρώτης γειτονίας, δηλαδή τα ζεύγη «1-2». Η πιθανότητα να βρεθεί ένα άτομο

άνθρακα σε απόσταση ίση με το μήκος του δεσμού ισορροπίας, r_0 , είναι πολύ μεγάλη. Η δεύτερη μεγάλη κορυφή αφορά τα άτομα $2^{ης}$ γειτονίας δηλαδή τα ζεύγη «1-3». Σε αυτή την περιοχή του διαγράμματος εμφανίζεται και μία άλλη μικρότερη κορυφή την οποία συμβολίζουμε με *. Αυτή η κορυφή δεν αφορά τοπολογικές αποστάσεις τύπου «1-3» αλλά εμφανίζεται λόγω της περίπλοκης δομής που έχει το πολυμερές. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα δεν ανήκει στα ζεύγη «1-3» αλλά στα ζεύγη «1-5». Η επόμενη μεγάλη κορυφή αφορά τα άτομα $3^{ης}$ γειτονίας, δηλαδή τα άτομα που απέχουν 3 ομοιοπολικούς δεσμούς και ανήκουν στα ζεύγη «1-4».



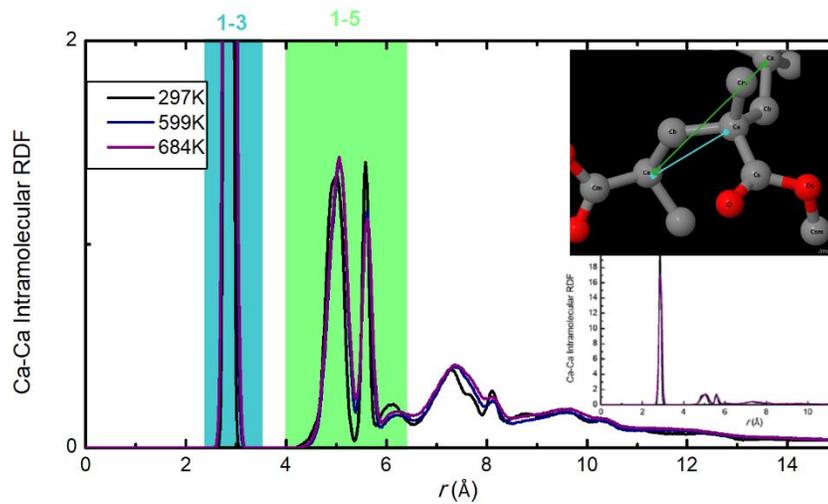
Εικόνα 25: Ενδομοριακή RDF για το ζεύγος C-O

Οι υπολογισμοί της συνάρτησης ακτινικής κατανομής των ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων C-O δείχνει την ύπαρξη τριών μεγάλων κορυφών στην περιοχή της πρώτης γειτονίας, η οποία οφείλεται στους διαφορετικούς υβριδισμούς μεταξύ των ατόμων C-O, που βρίσκονται στις πλευρικές ομάδες των μορίων PMMA. Ο λόγος που εμφανίζονται οι τρεις κορυφές είναι η ύπαρξη των διαφορετικών δεσμών που δημιουργούνται μεταξύ των δύο οξυγόνων, O και O_s , τα οποία συνδέονται με τους άνθρακες C_s και C_{sm} . Συγκεκριμένα, δημιουργείται ένας διπλός δεσμός $C_s=O$ και δύο απλοί, C_s-O_s και $C_{sm}-O_s$. Το μέσο μήκος του διπλού δεσμού ισορροπίας βρίσκεται κοντά στην τιμή 1.23 \AA , ενώ του μονού κοντά στο 1.36 \AA και 1.45 \AA αντίστοιχα, επομένως, εκεί εμφανίζονται και οι κορυφές. Η επίδραση της θερμοκρασίας είναι και πάλι φανερή, καθώς για τους 599 και 684K οι δύο κοντινές κορυφές συγχωνεύονται λόγω της θερμικής ταλάντωσης των ατόμων και των τυχαίτερων θέσεων που παίρνουν.

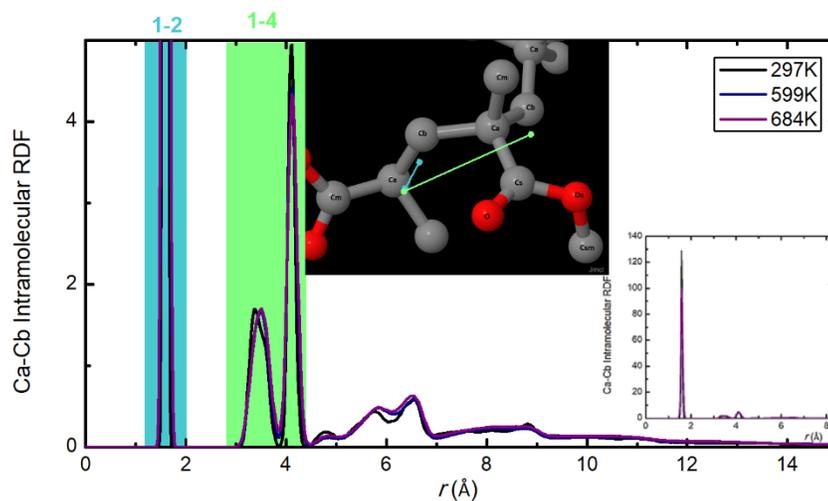


Εικόνα 26: Ενδομοριακή RDF για το ζεύγος O-O

Για τις ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις O-O εμφανίζονται δύο διακριτές κορυφές. Η πρώτη οφείλεται στα οξυγόνα που βρίσκονται στην ίδια πλευρική ομάδα. Η μέση απόσταση είναι ίση με την απόσταση των δύο οξυγόνων στο μόριο του μεθυλεστέρα δηλαδή, $\sim 2.288 \text{ \AA}$. Τα οξυγόνα αυτά ανήκουν στα ζεύγη «1-3». Επειδή ανήκουν στην ίδια πλευρική ομάδα και απέχουν μεταξύ τους μόλις δύο ομοιοπολικούς δεσμούς, η στερεοχημική τους σύνδεση είναι ισχυρή και η θερμοκρασία δεν φαίνεται να επιδρά ιδιαίτερα στην πρώτη κορυφή. Η δεύτερη κορυφή, η οποία έχει μεγαλύτερο πλάτος αλλά μικρότερο ύψος, οφείλεται στα οξυγόνα τα οποία βρίσκονται στους μεθυλεστέρες διαφορετικών πλευρικών ομάδων και απέχουν μεταξύ τους έξι ομοιοπολικούς δεσμούς ή και περισσότερους, αν είναι τέτοια περίπλοκη η δομή. Το πλάτος της καμπύλης σε αυτό το σημείο είναι μεγάλο και οφείλεται στην ύπαρξη των δύο οξυγόνων σε κάθε μεθυλεστέρα. Όλες οι διακριτές κορυφές των ενδομοριακών RDF βρίσκονται σε αποστάσεις $r < 6 \text{ \AA}$ και δίνουν πληροφορίες για τη δομή του sPMMA. Η επίδραση της θερμοκρασίας σε αυτήν την περίπτωση είναι μεγαλύτερη λόγω και πάλι της περιστροφικής κίνησης των πλευρικών ομάδων.



Εικόνα 27: Ενδομοριακή RDF για το ζεύγος Ca-Ca

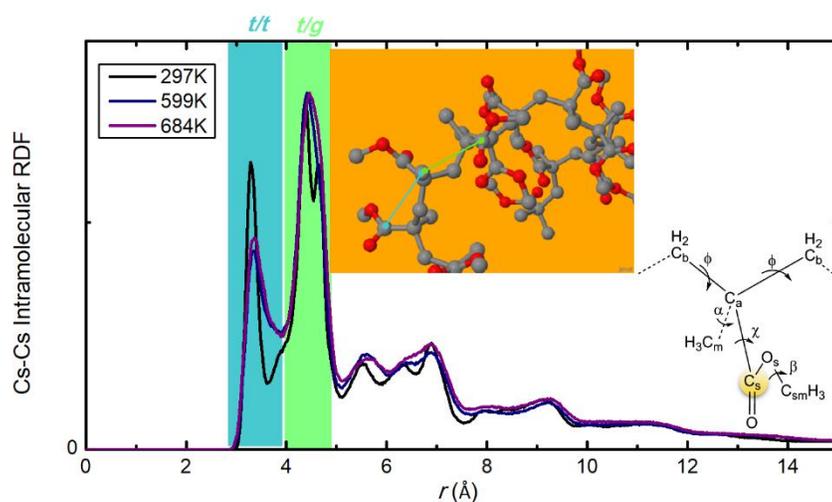


Εικόνα 28: Ενδομοριακή RDF για το ζεύγος Ca-Cb

Στα παραπάνω διαγράμματα παρουσιάζεται η ενδομοριακή συνάρτηση ακτινικής κατανομής για τα ζεύγη ανθράκων της ραχοκοκαλιάς. Το πρώτο διάγραμμα αφορά την απόσταση των C_a-C_a , δηλαδή των ίδιων ατόμων άνθρακα της ραχοκοκαλιάς στους οποίους συνδέονται οι πλευρικές ομάδες και το δεύτερο στο ζεύγος C_a-C_b , στην απόσταση μεταξύ των δύο διαφορετικών ανθράκων που αποτελούν τη ραχοκοκαλιά. Η μεγάλη κορυφή στην περίπτωση του C_a , οφείλεται στα άτομα που απέχουν δύο ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ τους και βρίσκονται στη ραχοκοκαλιά του πολυμερούς. Από τη δομή μπορεί αυτή να βρεθεί η γωνία σχηματισμού μεταξύ των $C_a-C_b-C_a$. Στην περίπτωση του C_a-C_b παρατηρούμε ότι η πρώτη κορυφή παίρνει πολύ μεγαλύτερη τιμή διότι αφορά τους άνθρακες της ραχοκοκαλιάς οι οποίοι βρίσκονται σε απόσταση ενός μήκους δεσμού. Αυτή η τιμή είναι σημαντική διότι δείχνει το μήκος δεσμού της ραχοκοκαλιάς (backbone bond length). Η τιμή των κορυφών στα

δύο διαγράμματα είναι πολύ μεγαλύτερη από την τιμή της κορυφής του intra-RDF C-C διότι αφορά συγκεκριμένα άτομα και επομένως πιο καθορισμένες αποστάσεις. Το δεύτερο, σαφώς μικρότερο peak και στα δύο διαγράμματα, οφείλεται στην περίπτωση του διαγράμματος α στα C_a που απέχουν τέσσερις ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ τους και η θέση τους ελέγχεται από τον τύπο σχηματισμού των δύο ενδιάμεσων γωνιών στρέψης μεταξύ $C_a-C_b-C_a$ και $C_b-C_a-C_b$ ή στα C_a-C_b που απέχουν τρεις ομοιοπολικούς δεσμούς αντίστοιχα στην περίπτωση του β. Για το σχηματισμό ενός απλού δεσμού στο PMMA η πιο πιθανή κατάσταση είναι η *trans* κατάσταση (*t*), όμως πιθανές είναι και οι *gauche* καταστάσεις (*g*). Στην περίπτωση που ο τοπικός σχηματισμός είναι *t*, δηλαδή ο σχηματισμός είναι *racemo* τότε υπάρχουν δύο πιθανές καταστάσεις στις οποίες μπορεί να βρίσκεται ο επόμενος δεσμός. Στην κατάσταση *t* ή στην *g*. Στην περίπτωση των ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων C_a-C_a , η τιμή του RDF για τους C_a δεύτερης γειτονίας εμφανίζει δύο διαφορετικές κορυφές που οφείλονται ακριβώς σε αυτόν τον λόγο. Οι δύο πιθανές καταστάσεις είναι οι δύο δεσμοί να είναι σε σχηματισμό *t/t* ή σε σχηματισμό *t/g* αντίστοιχα. Η δεύτερη κορυφή στην περίπτωση του C_a-C_b αφορά τα άτομα δεύτερης γειτονίας της ραχοκοκαλιάς τα οποία χωρίζονται από τρεις ομοιοπολικούς δεσμούς. Λόγω των περιστροφικών καταστάσεων *t* και *g* που μπορούν να εμφανισθούν στον ενδιάμεσο δεσμό, η intra-RDF για τα άτομα δεύτερης γειτονίας, εμφανίζει δύο κορυφές.

Οι υπόλοιπες κορυφές που σχηματίζονται οφείλονται στην ύπαρξη C_a σε απόσταση έξι και οκτώ ομοιοπολικών δεσμών αντίστοιχα. Η πρώτη κορυφή αντιστοιχεί στην *t/t* κατάσταση ενώ η δεύτερη στην *t/g* κατάσταση. Το γενικό συμπέρασμα είναι ότι για τα άτομα του backbone η αύξηση της θερμοκρασίας δεν οδηγεί σε αλλαγή της εσωτερικής δομής του μορίου.

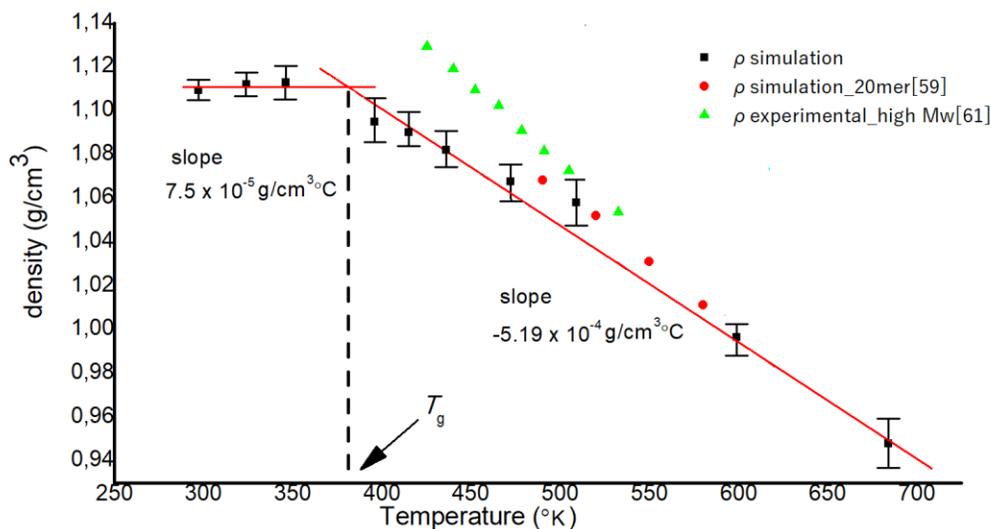


Εικόνα 29: Ενδομοριακή RDF για το ζεύγος Cs-Cs

Στα πολυμερή δεν μπορεί να υπάρξει απόλυτη τάξη ως προς τη διαμόρφωση. Στο συνδιοτακτικό PMMA (sPMMA) η στερεοχημεία του μορίου δεν είναι σε καμία περίπτωση all *trans* αλλά διαφοροποιείται λόγω της πιθανότητας σχηματισμού *gauche* γωνίας. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται *gauche defects*. Οι καρβοξυλικοί άνθρακες των εστερικών πλευρικών ομάδων πρώτης γειτονίας απέχουν μεταξύ τους τέσσερις ομοιοπολικούς δεσμούς. Η ύπαρξη

δύο κοντινών κορυφών οφείλεται στην τοπολογία των πλευρικών ομάδων λόγω της στερεοχημείας του PMMA. Για το ισοτακτικό PMMA, η πρώτη κορυφή σχετίζεται με την απόσταση των καρβοξυλικών ανθράκων της εστερικής πλευρικής ομάδας στη διαμόρφωση t/t ενώ η δεύτερη, στη διαμόρφωση κατά τον σχηματισμό t/g . Η ύπαρξη δύο peaks στην περιοχή αυτή ταυτίζεται με τη δουλειά των Behbahani, A.F., et al για τα στερεοϊσομερή του PMMA [60]. Η τακτικότητα παραμένει 100% *racemo* ανεξάρτητα από την αύξηση της θερμοκρασίας, δηλαδή το πρόσημο του B είναι συνεχώς αρνητικό.

B. ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ



Εικόνα 30: Συνάρτηση $\rho(T)$ για τα τελευταία 5ns

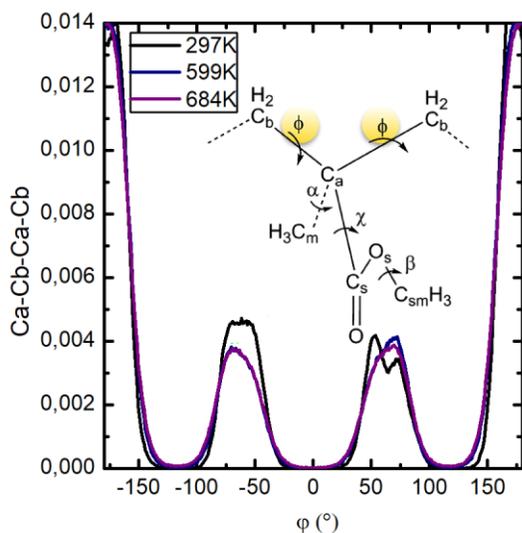
Η σχέση πυκνότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, υπολογίστηκε από τις μέσες τιμές των πυκνοτήτων για τα τελευταία 5 ns για κάθε διαφορετική θερμοκρασία. Όπως είναι αναμενόμενο έχει μια πτωτική τάση όσο η θερμοκρασία αυξάνεται και συμβαδίζει με τα αποτελέσματα από την δουλειά των Behbahani, A.F., et al υπολογιστικά και πειραματικά όπως φαίνεται και στο παραπάνω διάγραμμα [60]. Η μείωση της πυκνότητας με την αύξηση της θερμοκρασίας είναι ένας παράγοντας που ευθύνεται για τη μείωση του ύψους των κορυφών, δηλαδή για τη μείωση της πιθανότητας να βρεθεί το άτομο j κοντά στο άτομο αναφοράς i , η οποία παρατηρήθηκε σε αρκετά από τα διαγράμματα των διαμοριακών RDF.

C. ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΔΙΕΔΡΩΝ ΓΩΝΙΩΝ (DIHEDRAL DISTRIBUTION)

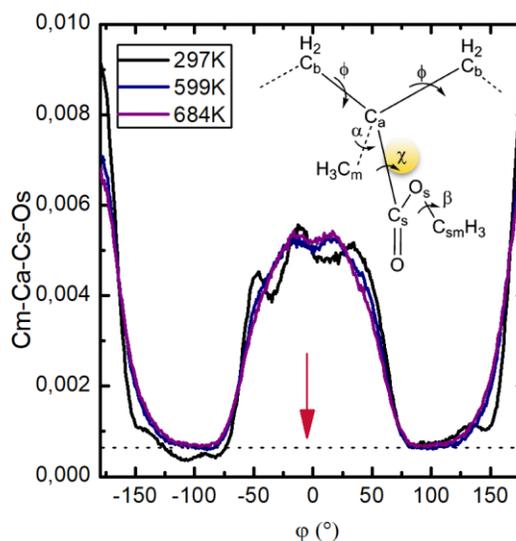
Οι διέδρες γωνίες που σχηματίζονται μεταξύ τεσσάρων ατόμων στα μόρια του PMMA δίνουν σημαντικές πληροφορίες για τη γεωμετρία του μορίου. Οι διέδρες γωνίες με τη μεγαλύτερη σημασία είναι οι εξής :

a) Η διέδρη της ραχοκοκαλιάς, η οποία σχηματίζεται μεταξύ των ατόμων $C_a-C_b-C_a-C_b$

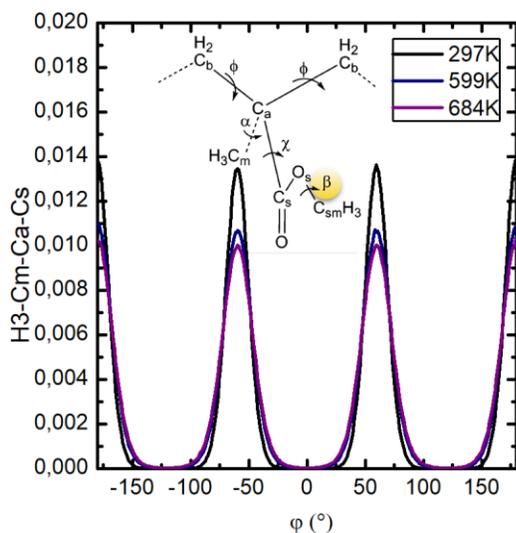
- b) Η διεδρη μεταξύ των ανθράκων των πλευρικών ομάδων, του οξυγόνου που συνδέεται με απλό δεσμό και της ραχοκοκαλιάς η οποία σχηματίζεται από τα άτομα $C_m-C_a-C_s-O_s$
- c) Η διεδρη της πλευρικής ομάδας του μεθυλεστέρα η οποία σχηματίζεται από τα άτομα $C_s-O_s-C_{sm}-H_s$
- d) Η διεδρη που σχηματίζεται μεταξύ των ατόμων των ανθράκων των πλευρικών ομάδων και του οξυγόνου του μεθυλίου δηλαδή, η $H_3-C_m-C_a-C_s$. Οι διέδρες που μελετούμε παρουσιάζονται στα παρακάτω σχήματα:



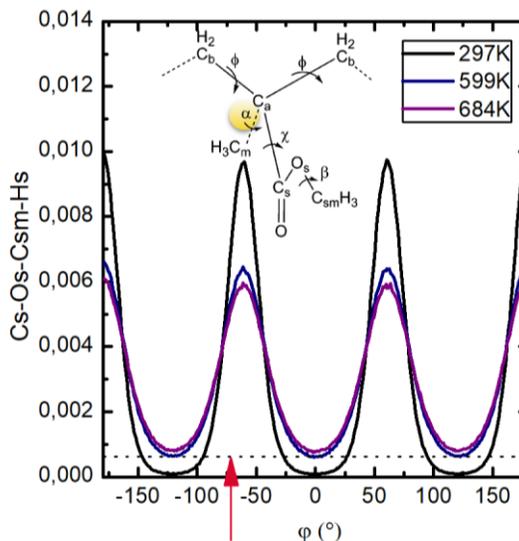
Εικόνα 31: Κατανομή διεδρης γωνίας Ca-Cb-Ca-Cb



Εικόνα 32: Κατανομή διεδρης γωνίας Cm-Ca-Cs-Os



Εικόνα 33: Κατανομή διεδρης γωνίας H3-Cm-Ca-Cs



Εικόνα 34: Κατανομή διεδρης γωνίας Cs-Os-Csm-Hs

Η διέδρη του backbone είναι η πιο σημαντική διέδρη. Το εμβαδόν κάτω από τις κορυφές δίνει το ποσοστό των *trans* και *gauche* καταστάσεων αντίστοιχα. Οι διέδρες γωνίες που σχετίζονται με το backbone και το μεθύλιο δεν είναι ελεύθερες στην περιστροφή. Οι καταστάσεις στις -120° και 120° αντίστοιχα είναι απαγορευτικές για τη διέδρη του backbone ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία. Εξαιτίας των στερεοχημικών αλληλεπιδράσεων τα συγκεκριμένα τμήματα της αλυσίδας δεν μπορούν να περιστρέφονται ελεύθερα. Αντίθετα στην περίπτωση των ακρυλικών διέδρων υπάρχει ενεργοποίηση της ελεύθερης περιστροφής με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Παρατηρούμε ότι ο σχηματισμός της διέδρης γωνίας $C_a-C_b-C_a-C_b$ που αφορά το backbone του PMMA σε *cis* σχηματισμό, δηλαδή σε γωνία 0° είναι αδύνατη. Μεγαλύτερη πιθανότητα εμφανίζει φυσικά η κατάσταση *trans* (*t*) η οποία είναι και η κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας και είναι η γωνία $\pm 180^\circ$. Άλλες πιθανές διέδρες γωνίες σχηματισμού μεταξύ των ανθράκων της ραχοκοκαλιάς είναι οι καταστάσεις *gauche*⁺ (*g*⁺), *gauche*⁻ (*g*⁻), στις 60° και στις -60° αντίστοιχα (*gauche defects*).

Η διέδρη γωνία $C_m-C_a-C_s-O$ έχει μεγαλύτερη πιθανότητα να εμφανισθεί σε *trans* κατάσταση στις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η πιθανότητα όμως να εμφανισθεί σε *cis* ή *gauche* καταστάσεις είναι εξίσου μεγάλη. Σε μεγαλύτερες όμως θερμοκρασίες η κατανομή είναι σχεδόν ίση για *cis*, *trans* και *gauche* καταστάσεις. Επιπλέον παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία εξομαλύνεται η καμπύλη με αποτέλεσμα να αυξάνονται οι πιθανότητες να βρεθούν τα άτομα σε πιο τυχαίες θέσεις, άρα να σχηματίζονται και τυχαιότερες διέδρες. Η διέδρη αυτή είναι ελεύθερη στην περιστροφή ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Η διέδρη γωνία μεταξύ των ατόμων $H_3-C_m-C_a-C_s$ εμφανίζει την ίδια πιθανότητα να εμφανισθεί σε *trans* ή σε *gauche* κατάσταση. Σαφώς σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, όπου τα μόρια βρίσκονται σε μεγαλύτερη αταξία, η πιθανότητα να βρεθούν τυχαιότερες κατανομές είναι μεγαλύτερη, επομένως μικραίνει η πιθανότητα να βρεθούν σε μία από αυτές τις τρεις καταστάσεις. Οι καμπύλες λοιπόν είναι πιο ευρείες και εμφανίζουν μικρότερες κορυφές. Παρ' όλα αυτά οι είναι οι επικρατέστερες.

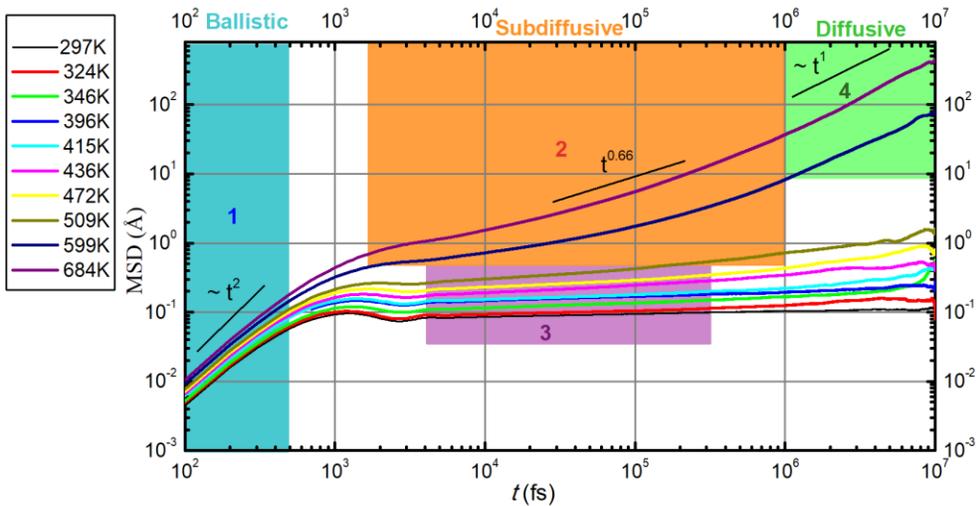
Για τη γωνία $C_s-O_s-C_{sm}-H_s$ η πιθανότητα το να βρεθεί γωνία σε *trans* κατάσταση είναι μηδενική για χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά πιθανή έστω και με μικρό ποσοστό για θερμοκρασίες στις οποίες το σύστημα μας βρίσκεται στην υγρή φάση. Τα αποτελέσματα μας για τις διέδρες είναι και πάλι συμβατά με τη δουλειά των Behbahani, A.F., et al.[60].

3.1.2 Δυναμικές Ιδιότητες

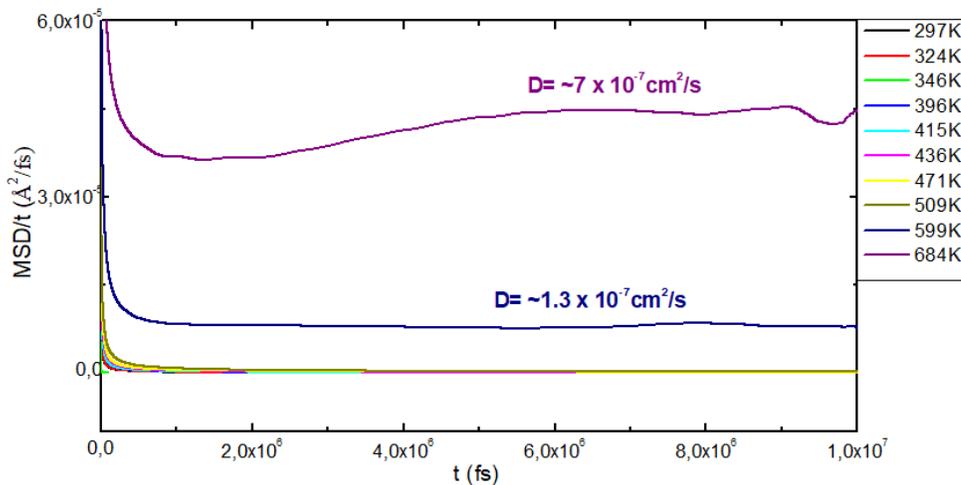
Οι δυναμικές ιδιότητες του συστήματος που υπολογίστηκαν είναι η μέση τετραγωνική μετατόπιση (MSD – Mean Squared Displacement) και οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης πρώτου πολυωνύμου Legendre.

A. ΜΕΣΗ ΤΕΤΡΑΓΩΝΙΚΗ ΜΕΤΑΤΟΠΙΣΗ (MEAN SQUARED DISPLACEMENT – MSD)

Οι υπολογισμοί της μέσης τετραγωνικής απομάκρυνσης έγιναν με βάση το κέντρο μάζας κάθε πολυμερικής αλυσίδας. Οι υπολογισμοί έγιναν για τα τελευταία 10 ns, αφού πρώτα το σύστημα εξισορροπήθηκε για 20 ns, για 10 διαφορετικές θερμοκρασίες, από τους 297K έως του 684K. Η καταγραφή των θέσεων έγινε με χρονικό βήμα 100 fs σε λογαριθμική κλίμακα. Ο υπολογισμός του MSD έγινε χρησιμοποιώντας την τεχνική multiple time origin ώστε να γίνει εξομάλυνση του διαγράμματος, τα αποτελέσματα να είναι πιο ακριβή και ο θόρυβος μικρότερος.



Εικόνα 35: Μέση τετραγωνική απομάκρυνση για τα τελευταία 10ns



Εικόνα 36: Συντελεστής Διάχυσης για τις 10 θερμοκρασίες

Το διάγραμμα MSD συναρτήσει του χρόνου χωρίζεται σε τέσσερις περιοχές και τα συμπεράσματα που εξαγονται είναι τα εξής:

Περιοχή 1 - Υπερδιάχυση: Η περιοχή αυτή ορίζεται για τους μικρούς χρόνους, της τάξης $t < 1ps$, οι οποίοι σχετίζονται με την κίνηση των μεμονωμένων ατόμων στο μόριο. Το σύστημα ακολουθεί μια βαλλιστική συμπεριφορά, της μορφής t^2 , η οποία διαρκεί μερικές εκατοντάδες fs γι' αυτό το λόγο ονομάζεται και περιοχή υπερδιάχυσης.

Περιοχή 2 – Υποδιάχυση: Σε μεγαλύτερους χρόνους, όσο απομακρυνόμαστε από την βαλλιστική περιοχή η κλίση μειώνεται. Το σύστημα εισέρχεται στην περιοχή υποδιάχυσης και ακολουθεί μία διαφορετική συμπεριφορά. Η εκθετική αυτή συμπεριφορά είναι παρόμοια με την κίνηση που προβλέπει το μοντέλο Rouse. Σύμφωνα με αυτό, το MSD συναρτήσει του χρόνου είναι της μορφής $t^{0.5}$. Στην πραγματικότητα η τιμή του εκθετικού συντελεστή είναι 0.66 και αποκλίνει από την πρόβλεψη του μοντέλου, διότι το μοντέλο Rouse αφορά ρεαλιστικές, πολύ μεγάλες αλυσίδες, πράγμα που δεν ισχύει στις αλυσίδες της δική μας προσομοίωσης, οι οποίες είναι αρκετά μικρότερες.

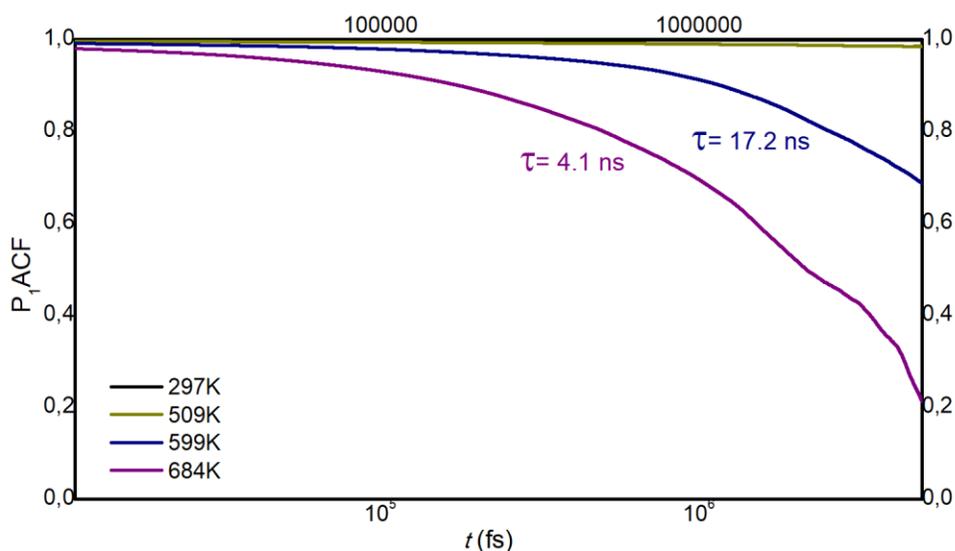
Περιοχή 3 – Cage Effect: Στην περιοχή όπου η κλίση είναι μικρότερη της μονάδας, παρατηρούμε μια διαφοροποίηση στην κίνηση των ατόμων σε υψηλότερες και χαμηλότερες θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα σε θερμοκρασίες μικρότερες του T_g η κίνηση των ατόμων της αλυσίδας γίνεται με πολύ αργούς ρυθμούς διότι επηρεάζεται από τα γειτονικά άτομα τα οποία είναι σχεδόν ακίνητα και ουσιαστικά τα άτομα βρίσκονται παγιδευμένα στην γειτονιά αυτή. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως «cage effect» [63]. Στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες (599 και 684K) δεν υπάρχει «caging effect» και το σύστημα περνά σχεδόν κατευθείαν από την περιοχή της υποδιάχυσης στην περιοχή της κανονικής διάχυσης.

Περιοχή 4 – Κανονική διάχυση: Σε ακόμη μεγαλύτερους χρόνους η κλίση αυξάνεται ξανά. Το σύστημα σε αυτήν την περίπτωση διαχέεται σύμφωνα με το νόμο του Einstein, ο οποίος προβλέπει γραμμική εξάρτηση του MSD από το χρόνο της μορφής t^1 . Αυτή η περιοχή ονομάζεται περιοχή κανονικής διάχυσης. Σε αυτήν την περιοχή υπολογίζεται και ο συντελεστής διάχυσης D σύμφωνα με την εξίσωση της σχέσης (55).

Αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί ασφαλώς σε μεγαλύτερους συντελεστές διάχυσης διότι οι αλυσίδες βρίσκονται σε κατάσταση τήγματος και κινούνται με ταχύτερους ρυθμούς. Στα διαγράμματα Στην περίπτωση των 599K ο συντελεστής D είναι περίπου ίσος με $1.3 \times 10^{-7} \frac{cm^2}{s}$ ενώ στους 684K είναι ίσος με $7 \times 10^{-7} \frac{cm^2}{s}$. Στις μικρότερες θερμοκρασίες, λόγω του «cage effect» ο συντελεστής διάχυσης D είναι περίπου 0.

B. ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΑΥΤΟΣΥΣΧΕΤΙΣΗΣ ΑΠΟΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΣΜΟΥ (ORIENTATIONAL AUTOCORRELATION FUNCTION - OACF) ΓΙΑ ΤΟ ΑΠ' ΑΚΡΟ ΕΙΣ ΑΚΡΟ ΔΙΑΝΥΣΜΑ

Η OACF του απ' άκρου εις άκρου διανύσματος (R_{ee}) υπολογίστηκε για τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες, 297K, 509K, 599K και 684K. Το διάγραμμα έχει λογαριθμική τιμή στον άξονα των χρόνων. Η τιμή της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης παίρνει τιμές από 0 έως 1.



Εικόνα 37: Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης P1 συναρτήσει t

Παρατηρούμε ισχυρή εξάρτηση του ACF- P_1 από τη θερμοκρασία. Συγκεκριμένα για μικρές θερμοκρασίες $T < T_g$ το μόριο δεν ξεχνά την αρχική του κατάσταση, ενώ σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες από την T_g , ο χρόνος που χρειάζεται το μόριο να ξεχάσει τον αρχικό του προσανατολισμό μειώνεται σημαντικά. Ο χρόνος που χρειάζεται για τους 684K είναι σχεδόν τέσσερις φορές μικρότερος από τον χρόνο χαλάρωσης στους 599K. Για να είναι το σύστημα σωστά επεξεργασμένο πρέπει ο χρόνος εξισορρόπησης να είναι μεγαλύτερος του μέγιστου χρόνου χαλάρωσης. Ο μέγιστος χρόνος χαλάρωσης σε ένα καθαρό πολυμερές είναι ο χρόνος χαλάρωσης του απ' άκρο εις άκρο διανύσματος. Από το διάγραμμα φαίνεται ότι ο χρόνος αυτός είναι ίσος με 17 ns. Ο χρόνος που τρέξαμε το σύστημα ήταν σαφώς μεγαλύτερος. Η μορφή της καμπύλης της Εικόνας 37 ρέπει να είναι παρόμοια με την καμπύλης που προβλέπει η εξίσωση KWW γι' αυτό και η προσαρμογή της έγινε για τους μικρότερους χρόνους $\sim 10^6$ fs, όπου το σφάλμα είναι πολύ μικρότερο.

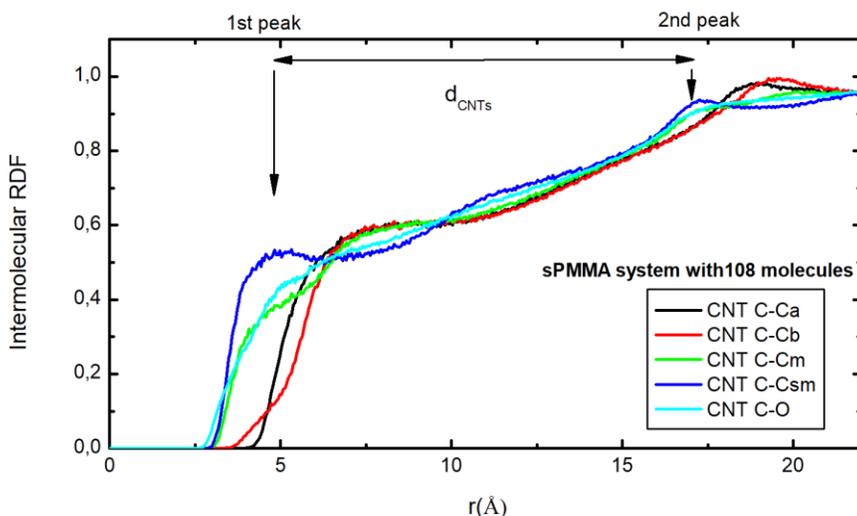
3.2 ΣΥΣΤΗΜΑ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΟΥ

Τα συστήματα των νανοσύνθετων μελετώνται μόνο για τους 684K. Στην πραγματικότητα, η θερμοκρασία αποπολυμερισμού του PMMA είναι περίπου περίπου στους 393K. Αυτό σημαίνει ότι σε αυτή την υψηλή θερμοκρασία μελέτης, το πολυμερές είναι θερμικά ασταθές. Παρ' όλα αυτά η μελέτη γίνεται στην εν λόγω θερμοκρασία λόγω των μικρών χρόνων χαλάρωσης και της γρήγορης δυναμικής που έχει το πολυμερές σε αυτή τη θερμοκρασία. Μελετώνται και πάλι κάποιες δομικές και οι δυναμικές ιδιότητες του νέου συστήματος.

3.2.1. Δομικές Ιδιότητες

A. ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΑΚΤΙΝΙΚΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ (RADIAL DISTRIBUTION FUNCTION)

Στην περίπτωση του νανοςύνθετου συστήματος μελετάται μόνο η διαμοριακή συνάρτηση ακτινικής κατανομής μεταξύ των διαφορετικών ατομικών ειδών του πολυμερούς και των ατόμων του νανοσωλήνα. Στην περίπτωση της μη οξειδωμένης μορφής τα άτομα του νανοσωλήνα που εξετάζονται είναι οι άνθρακες του, ενώ στην περίπτωση της οξειδωμένης μορφής μελετώνται και τα οξυγόνα των υποκαταστατών.



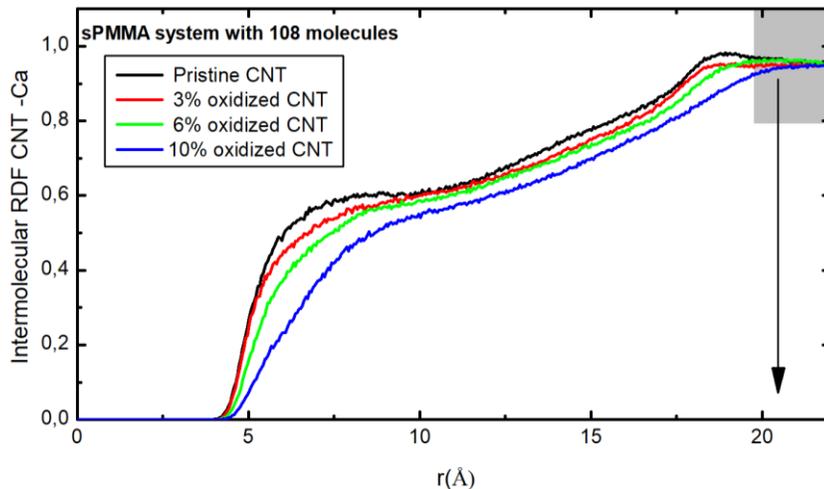
Εικόνα 38: Διαμοριακή RDF μεταξύ CNT και διαφόρων ατομικών ειδών του πολυμερούς

Στο παραπάνω διάγραμμα παρουσιάζεται η inter-RDF μεταξύ ενός ατόμου C από την επιφάνεια του νανοσωλήνα και όλων των ειδών ανθράκων της πολυμερικής αλυσίδας του sPMMA για το σύστημα του νανοςύνθετου με καθαρό νανοσωλήνα. Στο διάγραμμα παρατηρούνται δύο κορυφές. Η πρώτη κορυφή βρίσκεται σε απόσταση $r < 6 \text{ \AA}$ και οφείλεται στη μεγάλη πιθανότητα που υπάρχει να βρεθεί κάποιο συγκεκριμένο άτομο του πολυμερούς σε κάποια απόσταση από την επιφάνεια του νανοσωλήνα. Σαφώς, οι άνθρακες των πλευρικών ομάδων παρουσιάζουν την κορυφή σε μικρότερες αποστάσεις σε σχέση με τα άτομα που απαρτίζουν την ραχοκοκαλιά, καθώς έχουν την τάση να προσροφούνται στο νανοσωλήνα. Ο άνθρακας C_a βρίσκεται στην πιο μακρινή απόσταση και αυτό οφείλεται στις ογκώδεις πλευρικές ομάδες οι οποίες βρίσκονται ανάμεσα σε αυτόν και τον νανοσωλήνα.

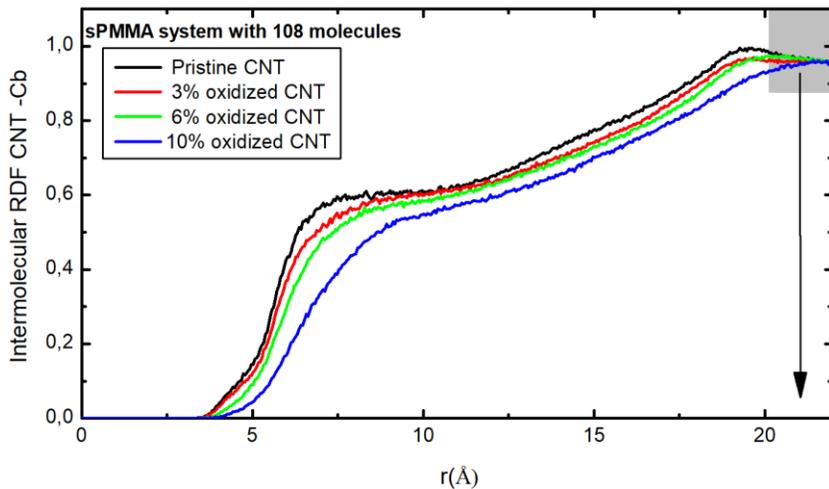
Οι δεύτερες σημαντικές κορυφές μετά από $\sim 15 \text{ \AA}$ οφείλονται στην συμμετρία του κυλινδρικού νανοσωλήνα. Το άτομο του άνθρακα που έχουμε πάρει ως αναφορά βρίσκεται σε κάποιο σημείο της επιφάνειας του νανοσωλήνα. Αυξάνοντας την ακτίνας μελέτης σε τιμές μεγαλύτερες από την διάμετρο του νανοσωλήνα, ομόκεντρα του σημείου αναφοράς, η περιοχή μελέτης ευρύνεται εκτός του νανοσωλήνα. Η κορυφή αυτή επομένως, αφορά την άλλη πλευρά στην οποία υπάρχει μεγάλη πιθανότητα και πάλι να βρεθούν άτομα του

πολυμερούς. Οι δεύτερες κορυφές εμφανίζονται σε απόσταση ίση με τη διάμετρο του νανოსωλήνα σε σχέση με τις πρώτες κορυφές.

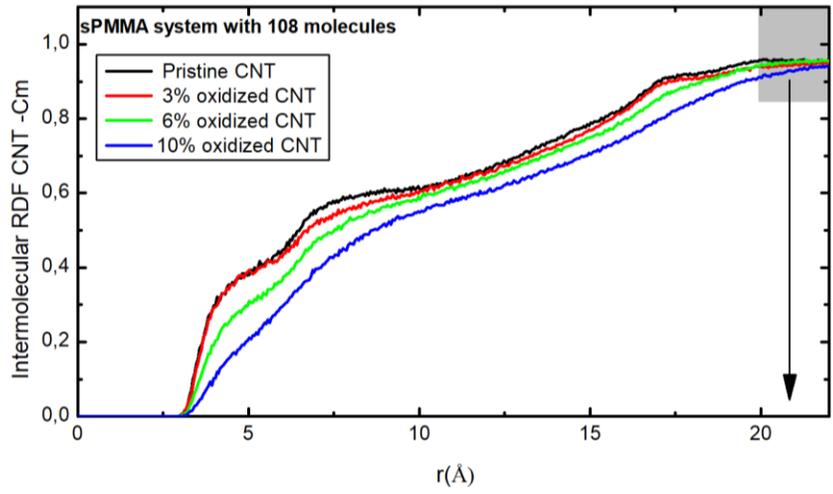
Στη συνέχεια παρουσιάζονται ξεχωριστά για κάθε είδος του πολυμερούς τα διαγράμματα RDF για το καθαρό σύστημα νανოსωλήνα αλλά και για τις οξειδωμένες του μορφές.



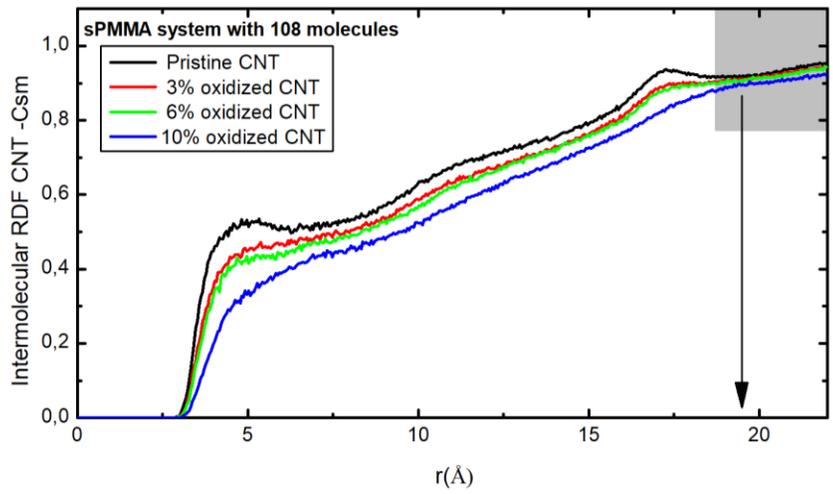
Εικόνα 39: Διαμοριακή RDF CNT_C-Ca για τις διάφορες μορφές CNT



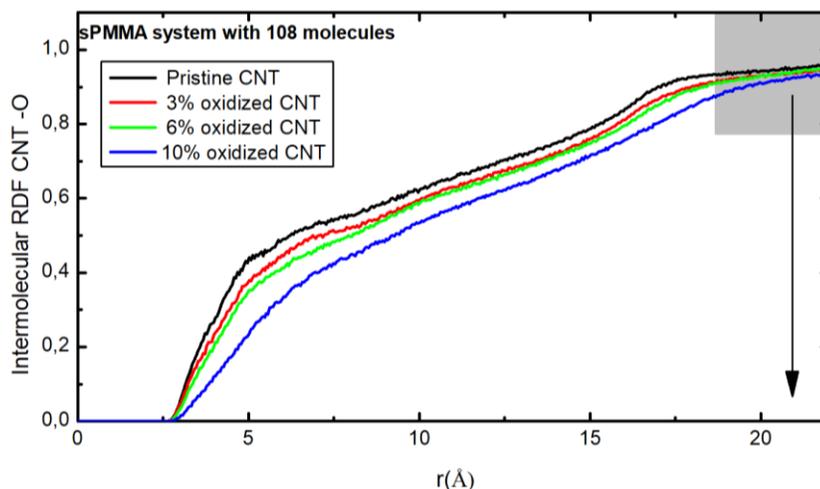
Εικόνα 40: Διαμοριακή RDF CNT_C-Cb για τις διάφορες μορφές CNT



Εικόνα 41: Διαμοριακή RDF CNT_C-Cm για τις διάφορες μορφές CNT

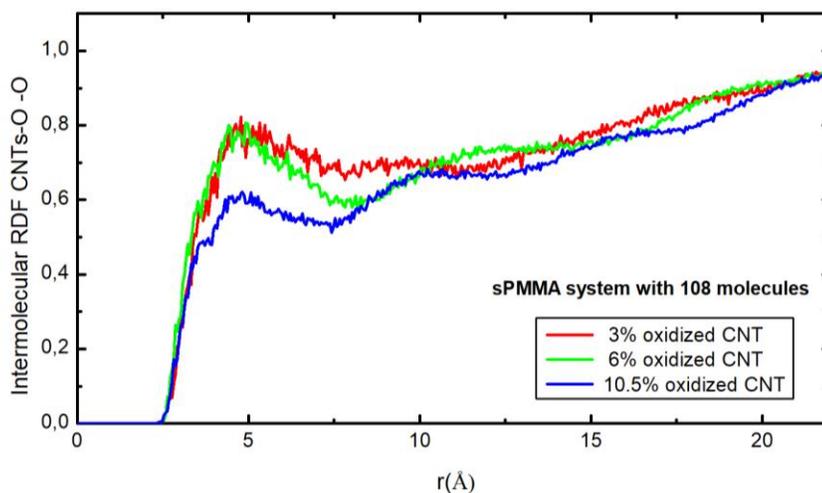


Εικόνα 42: Διαμοριακή RDF CNT_C-Csm για τις διάφορες μορφές CNT



Εικόνα 43: Διαμοριακή RDF CNT_C-O για τις διάφορες μορφές CNT

Σε γενικές γραμμές παρατηρείται μετακίνηση της καμπύλης του RDF μεταξύ των ειδών του sPMMA και των ατόμων άνθρακα του νανοσωλήνα προς τα κάτω και δεξιά κατά την αύξηση του ποσοστού της οξειδωσης του, που σημαίνει ότι μεγαλώνουν οι αποστάσεις μεταξύ των ατόμων του νανοσωλήνα και του πολυμερούς. Αυτή η συμπεριφορά είναι πολύ λογική, διότι μεγαλώνει η ενεργή διάμετρος του CNT. Στην περίπτωση του άνθρακα του μεθυλίου (C_m) η καμπύλη για τον καθαρό νανοσωλήνα σχεδόν συμπίπτει με την καμπύλη στην 3.0at% οξειδωμένη μορφή. Σε αυτή την περίπτωση τα άτομα του πολυμερούς προσροφούνται στο νανοσωλήνα διότι οι αλληλεπιδράσεις της μήτρας με τα οξειδωμένα άτομα του νανοσωλήνα είναι πιο ισχυρές. Σε μεγάλες αποστάσεις υπάρχει ομοιογενής συμπεριφορά διότι το πολυμερές βρίσκεται μακριά από τον νανοσωλήνα και δεν επηρεάζεται από αυτόν. Την μεγαλύτερη στις μεγάλες αποστάσεις φαίνονται να έχουν οι άνθρακες του backbone.

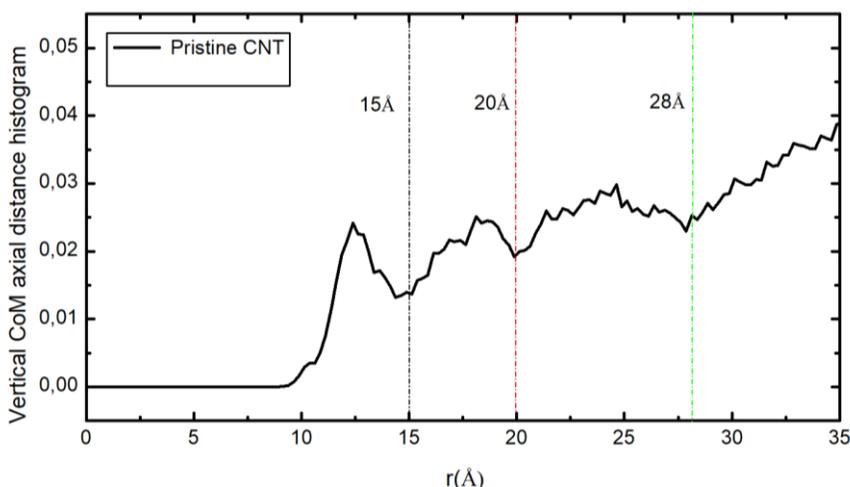


Εικόνα 44: Διαμοριακή RDF CNT_O-O για τις οξειδωμένες μορφές CNT

Στο παραπάνω διάγραμμα εξετάστηκε η RDF των οξυγόνων του οξειδωμένου νανοσωλήνα και των οξυγόνων του πολυμερούς ώστε να εξετάσουμε πώς το ποσοστό οξείδωσης επηρεάζει την απόσταση των μορίων. Η θέση της πρώτης κορυφής παραμένει σχεδόν στην ίδια απόσταση των $\sim 5 \text{ \AA}$. Στην περίπτωση του υψηλού ποσοστού οξείδωσης, παρατηρείται μία ευρεία κορυφή κοντά στα $\sim 10 \text{ \AA}$, γεγονός που μπορεί να συνδεθεί με πιο ευνοϊκές αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-νανοσωλήνα. Επιπλέον, στην περίπτωση του μεγαλύτερου ποσοστού οξείδωσης το διάγραμμα μετακινείται προς τα κάτω.

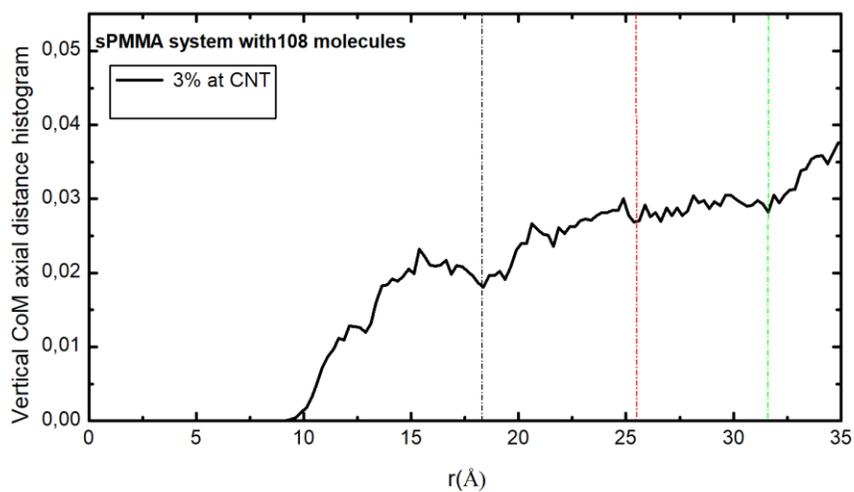
B. ΚΑΘΕΤΗ ΑΞΟΝΙΚΗ ΑΠΟΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΚΕΝΤΡΩΝ ΜΑΖΑΣ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΑΛΥΣΙΔΩΝ ΑΠΟ ΤΟΝ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΑ

Στη συνέχεια παρουσιάζεται το ιστόγραμμα των κάθετων ακτινικών αποστάσεων των κέντρων μάζας των πολυμερικών αλυσίδων από τον άξονα του νανοσωλήνα.

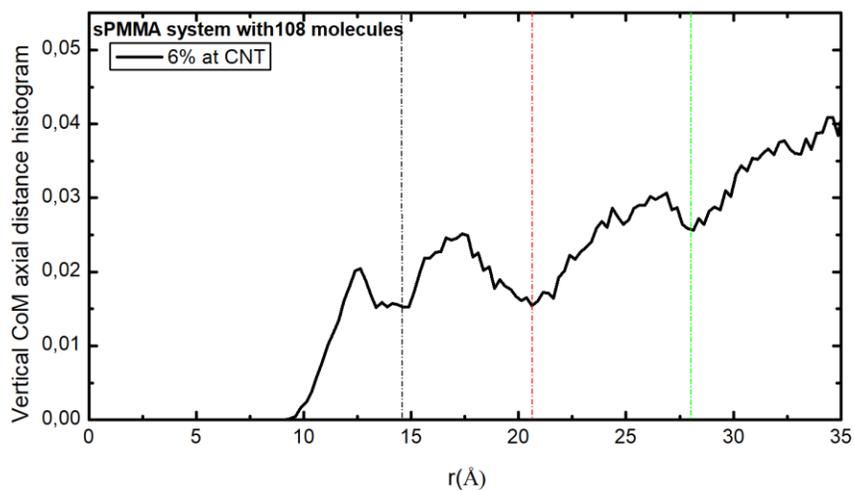


Εικόνα 45: Κάθετη απόσταση κέντρων μάζας αλυσίδων από τον καθαρό CNT

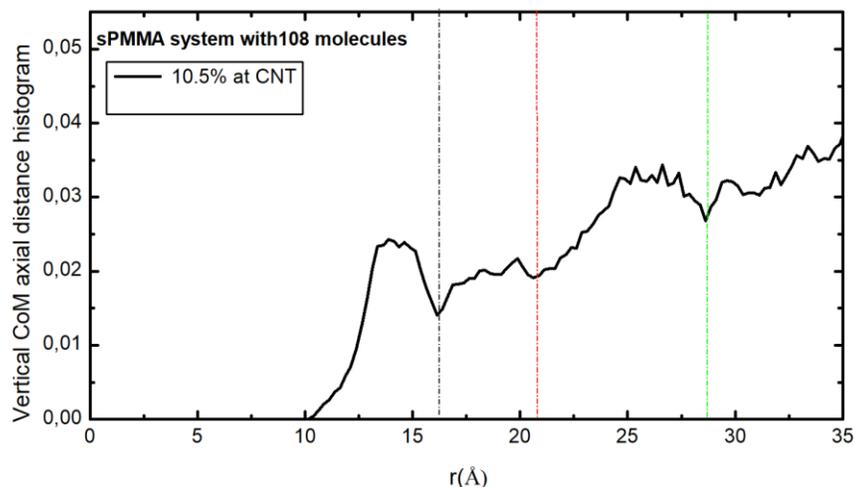
Από το ιστόγραμμα παρατηρείται ότι στην περίπτωση του καθαρού νανοσωλήνα υπάρχουν τρεις περιοχές στις οποίες είναι μικρές οι πιθανότητες να βρεθούν οι πολυμερικές αλυσίδες. Οι αποστάσεις αυτές είναι: $r = 15 \text{ \AA}$, $r = 20 \text{ \AA}$ και $r = 28 \text{ \AA}$. Ακριβώς πριν από αυτές τις αποστάσεις υπάρχουν κάποιες κορυφές πράγμα που σημαίνει ότι υπάρχουν συσσωρευμένα κέντρα μάζας τα οποία βρίσκονται ή περνούν από εκείνες τις περιοχές.



Εικόνα 46: Κάθετη απόσταση κέντρων μάζας αλυσίδων από τον κατά 3.0at% οξειδωμένο CNT



Εικόνα 47: Κάθετη απόσταση κέντρων μάζας αλυσίδων από τον κατά 6.0at% οξειδωμένο CNT



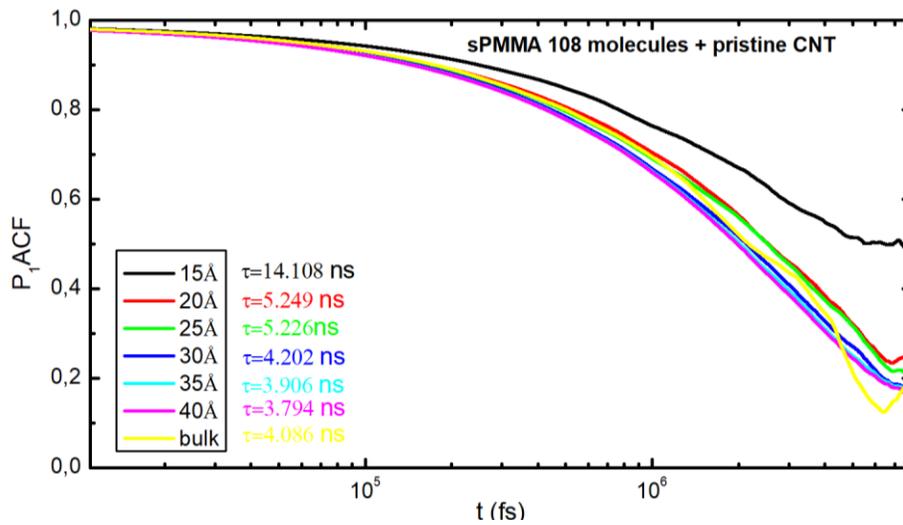
Εικόνα 48: Κάθετη απόσταση κέντρων μάζας αλυσίδων από τον κατά 10.5at% οξειδωμένο CNT

Για τις οξειδωμένες μορφές του νανοσωλήνα οι αποστάσεις αυτές διαφέρουν και μπορεί να είναι μικρότερες ή μεγαλύτερες.

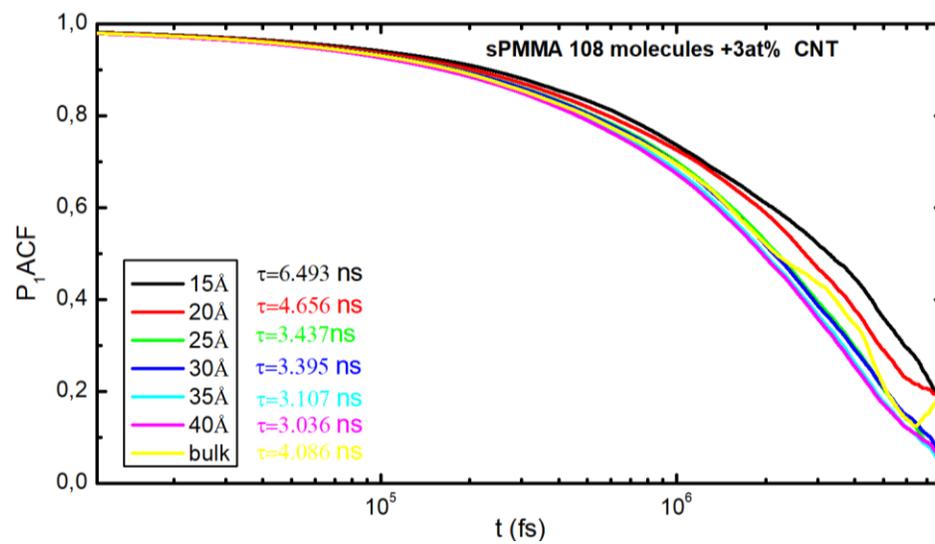
3.2.2. Δυναμικές Ιδιότητες

A. ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΑΥΤΟΣΥΣΧΕΤΙΣΗΣ ΑΠΟΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΣΜΟΥ (ORIENTATIONAL AUTOCORRELATION FUNCTION - OACF) ΓΙΑ ΤΟ ΑΠ' ΑΚΡΟ ΕΙΣ ΑΚΡΟ ΔΙΑΝΥΣΜΑ

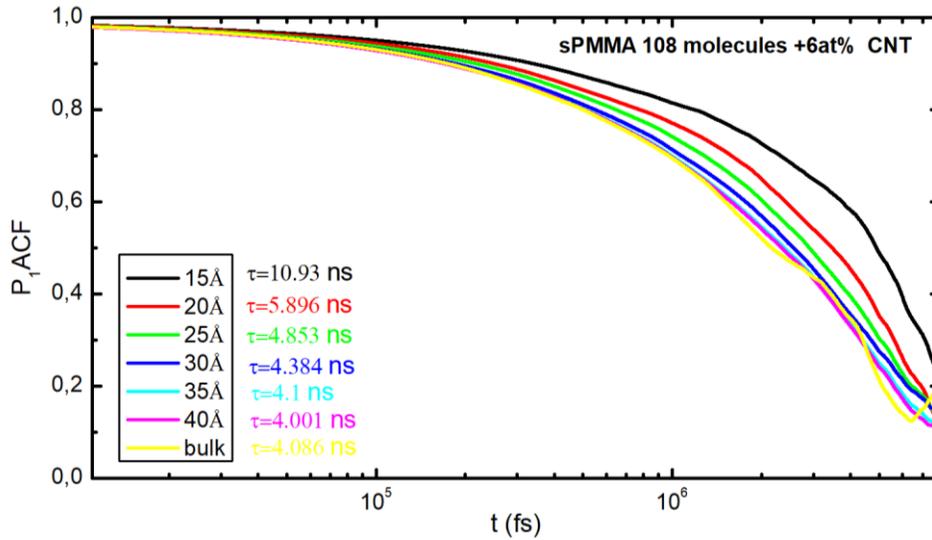
Εξετάστηκε η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης του P_1 για το νανοςύστημα. Συγκεκριμένα ορίστηκαν έξι κυλινδρικές, ομόκεντρες με το νανοςωλήνα άνθρακα περιοχές διαφορετικής ακτίνας (15, 20, 25, 30, 35, και 40Å) αντίστοιχα. Εξετάζεται η συμπεριφορά των μορίων της μήτρας και συγκεκριμένα των κέντρων μάζας των αλυσίδων που βρίσκονται εντός της περιοχής αυτής. Για παράδειγμα, στην περίπτωση κυλινδρικού χωρίου ακτίνας 15 Å, αγνοούνται πλήρως τα μόρια των οποίων τα κέντρα μάζας βρίσκονται πάντα εκτός της περιοχής αυτής σε όλη τη διάρκεια καταγραφής συντεταγμένων. Αυτή η μελέτη γίνεται ώστε να οριστεί το εύρος επίδρασης του CNT στο πολυμερές. Η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης εξετάστηκε και για τις τέσσερις διαφορετικές μορφές νανοςωλήνα. Τα αποτελέσματα φαίνονται στα παρακάτω διαγράμματα.



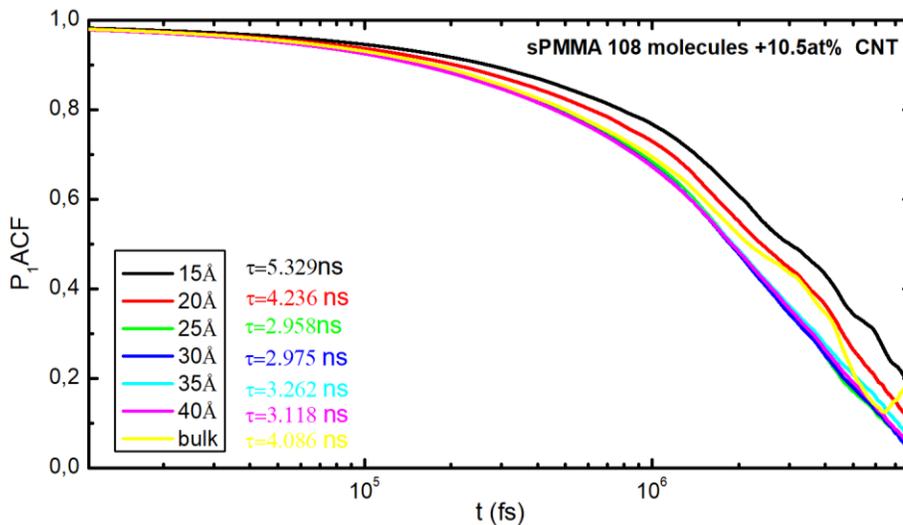
Εικόνα 49: ACF- P1 για τις 6 ορισμένες ακτίνες για νανοσύνθετο με καθαρό CNT + bulk sPMMA



Εικόνα 50: ACF- P1 για τις 6 ορισμένες ακτίνες για νανοσύνθετο με 3.0at% οξειδωμένο CNT + bulk sPMMA



Εικόνα 51: ACF- P1 για τις 6 ορισμένες ακτίνες για νανოსύνθετο με 6.0at% οξειδωμένο CNT + bulk sPMMA



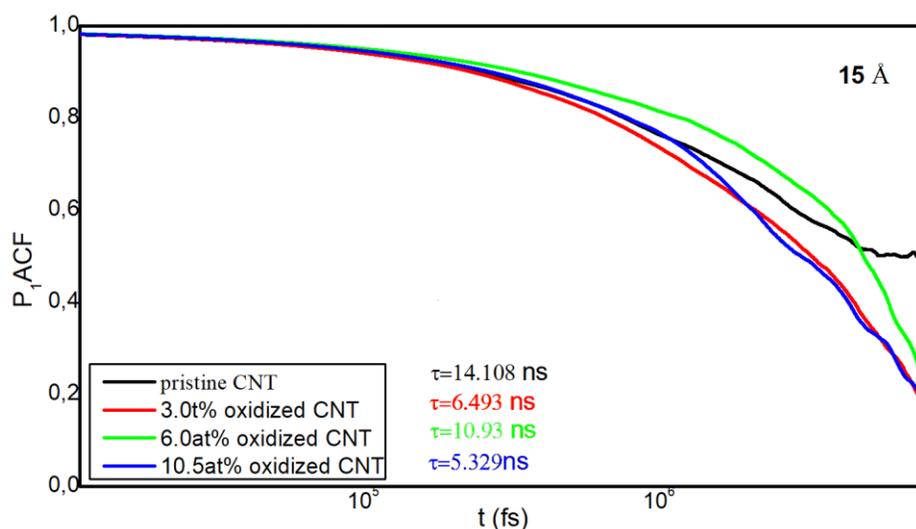
Εικόνα 52: ACF- P1 για τις 6 ορισμένες ακτίνες για νανοςύνθετο με 10.5at% οξειδωμένο CNT + bulk sPMMA

Τα συμπεράσματα που εξάγονται από αυτό το διάγραμμα είναι ότι όσο πιο κοντά στον CNT βρισκόμαστε τόσο πιο αργοί είναι οι χρόνοι χαλάρωσης. Αυτό επιβεβαιώνει την συμπεριφορά που περιμέναμε διότι τα πολυμερή αλληλοεπιδρούν με τον CNT και δυσκολεύονται να ξεχάσουν την αρχική τους κατάσταση. Έτσι οι πολυμερικές αλυσίδες που βρίσκονται στην περιοχή των 15 Å έχουν φανερά τον μεγαλύτερο χρόνο χαλάρωσης. Ο χρόνος χαλάρωσης των πολυμερών που βρίσκονται στην περιοχή εντός των 25 Å από το κέντρο του CNT σχεδόν ταυτίζεται με τον χρόνο χαλάρωσης του bulk πολυμερούς. Από εκεί και πέρα, όσο αυξάνεται η απόσταση, άρα και το πολυμερές που βρίσκεται σε μεγαλύτερη απόσταση από τον νανოსωλήνα ο χρόνος χαλάρωσης συνεχίζει να μειώνεται κάτι το οποίο δεν είναι αναμενόμενο. Στην περίπτωση του κατά 6at% οξειδωμένου νανοςωλήνα ο χρόνος χαλάρωσης

του bulk πολυμερούς σχεδόν ταυτίζεται με το χρόνο χαλάρωσης που έχουν τα μόρια του πολυμερούς εντός της περιοχής των 40 Å.

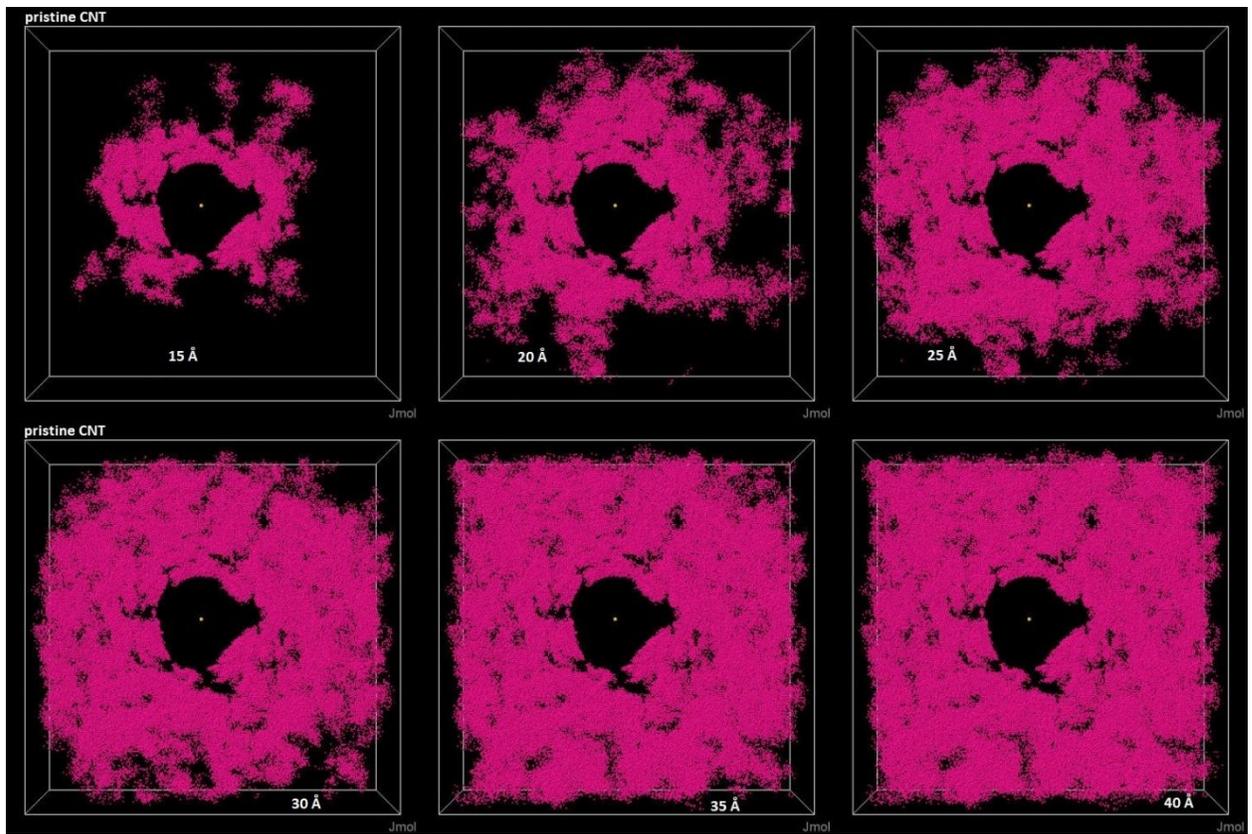
Σε αποστάσεις 20 με 30 Å οι χρόνοι χαλάρωσης των πολυμερικών αλυσίδων είναι μεγαλύτεροι από ότι του bulk συστήματος ενώ σε μεγαλύτερες αποστάσεις, 20 με 30 Å, οι χρόνοι χαλάρωσης φαίνεται να είναι μικρότεροι. Τον μεγαλύτερο χρόνο χαλάρωσης παρ' όλα αυτά φαίνεται να τον έχουν οι αλυσίδες που βρίσκονται κοντά στον μη επιφανειακά τροποποιημένο νανοσωλήνα και η τιμή είναι ίση με 14.108 ns.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται το διάγραμμα της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης του P_1 μόνο για τις αλυσίδες που βρίσκονται πάρα πολύ κοντά μικρή απόσταση από τον νανοσωλήνα άνθρακα όπου, όπως φάνηκε, η δυναμική τους επηρεάζεται σε μεγαλύτερο βαθμό.

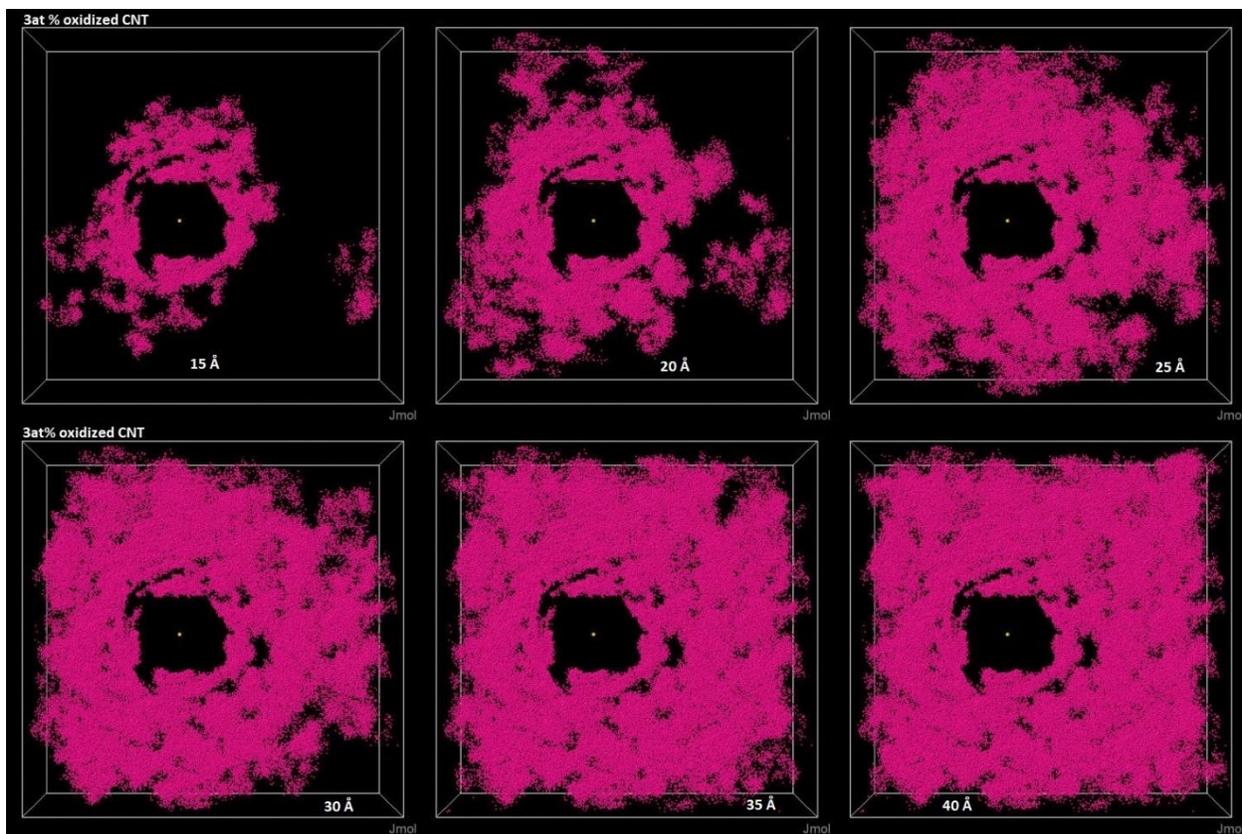


Εικόνα 53: ACF-P1 σε απόσταση 15 Å από τον CNT για τις 4 διαφορετικές μορφές του

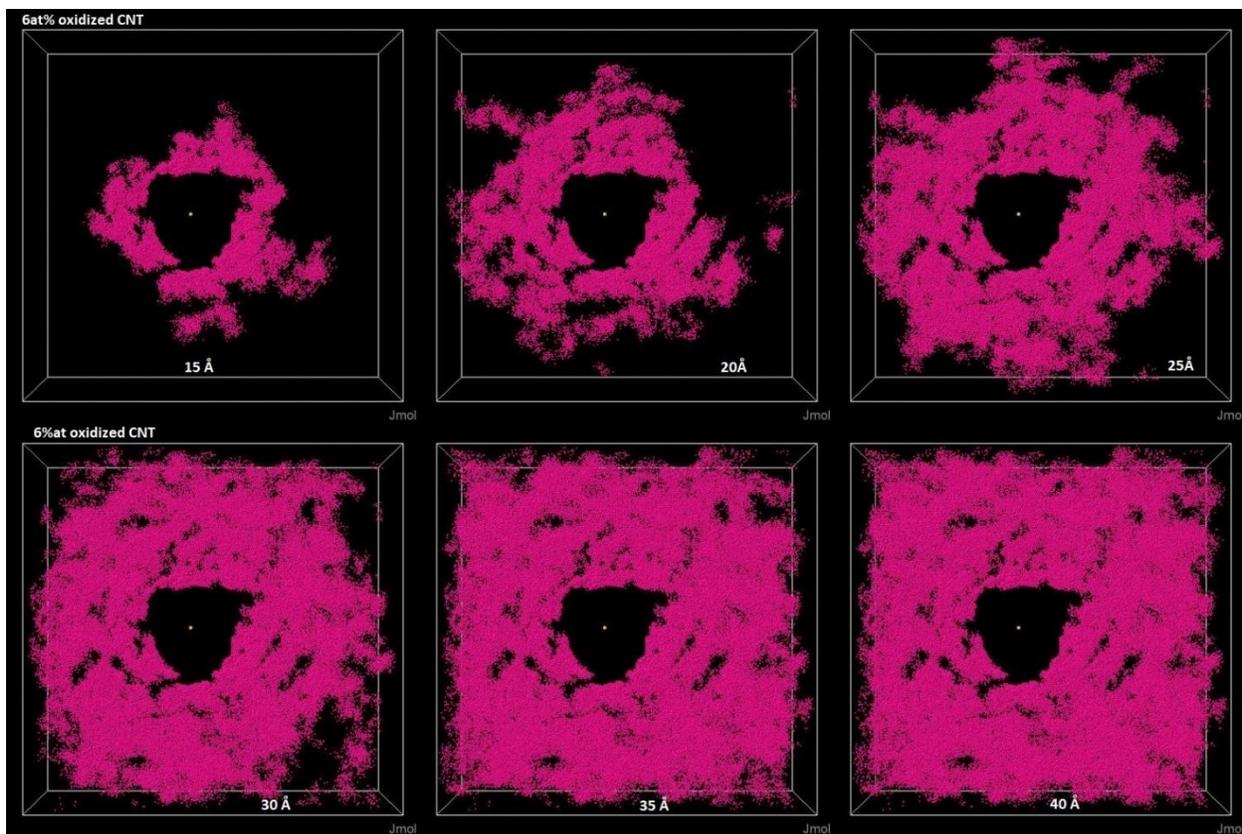
Όπως φαίνεται οι χρόνοι χαλάρωσης των μορίων κοντά στο νανοσωλήνα επηρεάζονται από το ποσοστό οξείδωσης του. Το μεγαλύτερο χρόνο χαλάρωση βάσει του διαγράμματος φαίνεται να έχουν οι αλυσίδες του συστήματος με 6.0at% οξειδωμένους νανοσωλήνες. Λόγω της προσαρμογής του διαγράμματος παρ' όλα αυτά ο χρόνος χαλάρωσης που βρίσκεται από τους υπολογισμούς για το σύστημα με τον καθαρό νανοσωλήνα είναι μεγαλύτερος. Οι χρόνοι για τα ποσοστά 3% και 10.5% είναι σαφώς μικρότερα. Φαίνεται λοιπόν να υπάρχει ένα ποσοστό επιφανειακής τροποποίησης το οποίο δίνει το μεγαλύτερο χρόνο χαλάρωσης.



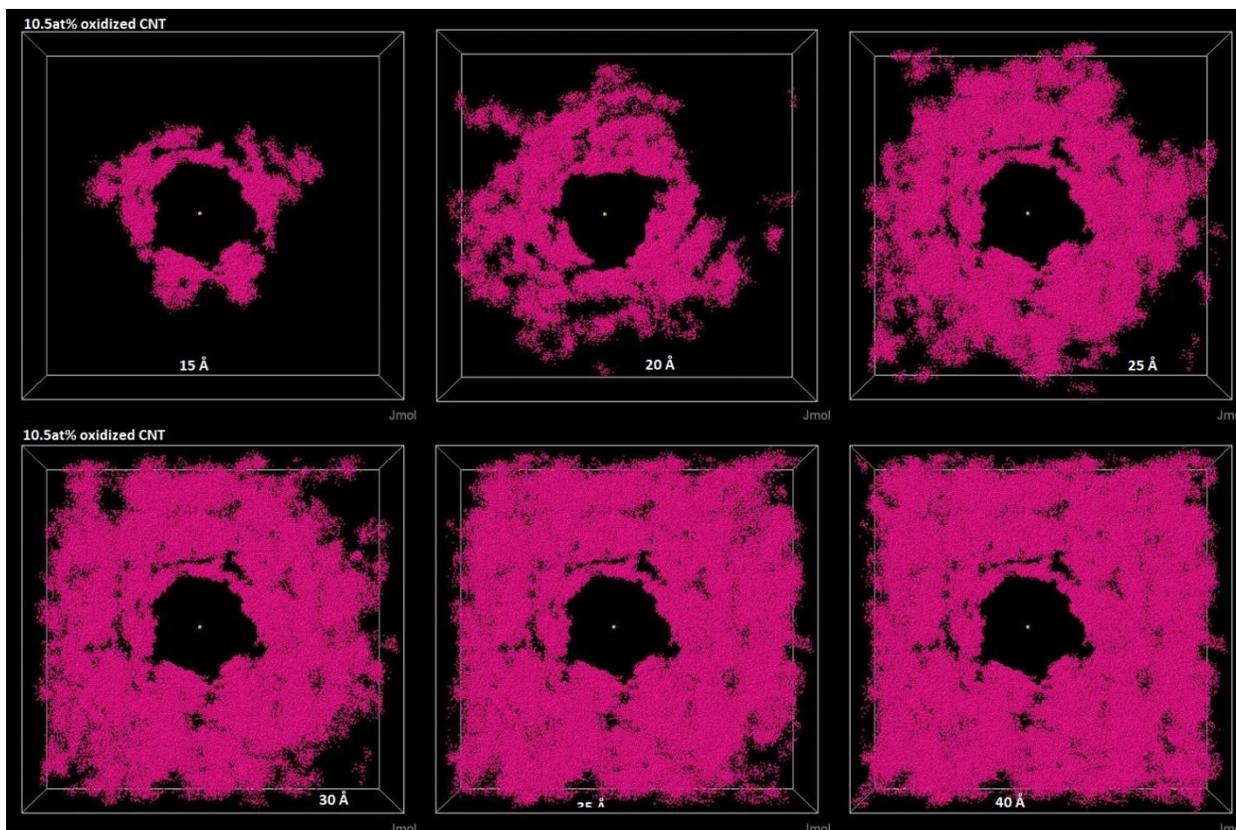
Εικόνα 54: Υπέρθυση κέντρων μάζας πολυμερών για τις 6 διαφορετικές ακτίνες για το σύστημα με τον καθαρό CNT



Εικόνα 55: Υπέρθεση κέντρων μάζας πολυμερών για τις 6 διαφορετικές ακτίνες στο σύστημα με τον κατά 3at% οξειδωμένο CNT



Εικόνα 56: Υπέρθεση κέντρων μάζας πολυμερών για τις 6 διαφορετικές ακτίνες στο σύστημα με τον κατά 6wt% οξειδωμένο CNT



Εικόνα 57: Υπέρθυση κέντρων μάζας πολυμερών για τις 6 διαφορετικές ακτίνες στο σύστημα με τον κατά 10.5at% οξειδωμένο CNT

Στις παραπάνω εικόνες υπέρθεσης κέντρων μάζας φαίνεται η τοπική κατανομή πολυμερούς σε σχέση με τα εξεταζόμενα κυλινδρικά κελύφη κατά τη μελέτη δυναμικών ιδιοτήτων αποσυσχέτισης του από άκρο σε άκρο διανύσματος.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. Η ύπαρξη του νανοσωλήνα επηρεάζει τόσο τις δομικές όσο και τις δυναμικές ιδιότητες του συστήματος.
2. Η ύπαρξη του νανοσωλήνα προκαλεί μεταβολή της δυναμική της μήτρας, κοντά στον νανοσωλήνα και επιβεβαιώνεται μέσω του χαρακτηριστικού χρόνου χαλάρωσης του από άκρο σε άκρο διανύσματος των μορίων της μήτρας αλλά και των διαγραμμάτων υπέρθεσης των κέντρων μάζας. Τα μόρια που βρίσκονται κοντά στη μήτρα κινούνται πιο αργά επομένως ο χρόνος χαλάρωσης είναι μεγαλύτερος ενώ τα μόρια που βρίσκονται μακριά κινούνται πιο γρήγορα και ο χρόνος χαλάρωσης είναι ακόμα και μικρότερος από το bulk σύστημα.
3. Ο χρόνος χαλάρωσης των αλυσίδων που βρίσκονται σε μεγάλες αποστάσεις από το κέντρο του φαίνεται να επηρεάζονται με αντίθετο τρόπο από τις αλυσίδες που βρίσκονται κοντά στον νανοσωλήνα. Συγκεκριμένα, ο χρόνος χαλάρωσης τους φαίνεται να είναι μικρότερος από του συστήματος καθαρού πολυμερούς χωρίς ύπαρξη

νανοσωλήνα. Αυτό βέβαια μπορεί να οφείλεται στο διαφορετικό μέγεθος των δύο συστημάτων, στην διαφορετική πυκνότητα και προσανατολισμό των αλυσίδων στα δύο συστήματα

4. Το ατομικό ποσοστό επιφανειακής οξείδωσης φαίνεται να επηρεάζει τις ιδιότητες. Σε γενικές γραμμές, η οξείδωση του νανοσωλήνα οδηγεί τα άτομα των αλυσίδων σε μεγαλύτερες αποστάσεις.
5. Όσον αφορά τους χρόνους χαλάρωσης των αλυσίδων σε μικρές αποστάσεις φαίνεται ότι υπάρχει ένα βέλτιστο ποσοστό επιφανειακής υποκατάστασης του νανοσωλήνα που οδηγεί σε αύξηση του χρόνου χαλάρωσης.
6. Οι λόγοι που μπορεί να ευθύνονται για τα μη έντονα φαινόμενα προσρόφησης στην περίπτωση των οξειδωμένων μορφών του νανοσωλήνα ενδέχεται να είναι:
 - Το μέγεθος και η πυκνότητα του συστήματος .
Ένα ποσοστό αλυσίδων μπορεί να προσροφάται από τον νανοσωλήνα αλλά μπορεί να εμποδίζει τις υπόλοιπες αλυσίδες να πλησιάσουν με αποτέλεσμα, στο σύνολο οι πολυμερικές αλυσίδες να απομακρύνονται από τον νανοσωλήνα
 - Η θερμοκρασία μελέτης
Οι πολυμερικές αλυσίδες στη θερμοκρασία μελέτης είναι ασταθής και ενδεχομένως επηρεάζουν το σύστημα.
7. Το Force Field που χρησιμοποιήθηκε σε παρόλο που πρόκειται για ένα σχετικά απλό Force Field, φάνηκε ότι ήταν ικανό να διατηρήσει την τακτικότητα χωρίς να χρειαστεί να εισάγουμε κάποιους εξωτερικούς περιορισμούς για την διατήρησή της.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Kaw, A.K., *Mechanics of composite materials*. 2005: CRC press.
2. Jones, R.M., *Mechanics of composite materials*. 2014: CRC press.
3. Μανωλάκος, Δ., *Εκπαιδευτικό Υλικό για το μάθημα Εφαρμογές Προηγμένων Υλικών*. ΕΜΠ.
4. Σμιτζής, Ι., Γ. Τσαγκάρης, and Λ. Ζουμπουλάκης, *ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ*. ΕΜΠ, Αθήνα, 2010: p. 1-105.
5. Hussain, F., et al., *Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview*. *Journal of composite materials*, 2006. **40**(17): p. 1511-1575.
6. Series, R.L., *EN-AVT-129*. 2005, May.
7. Iijima, S., *Synthesis of carbon nanotubes*. *Nature*, 1991. **354**(6348): p. 56-58.
8. Spitalsky, Z., et al., *Carbon nanotube–polymer composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties*. *Progress in polymer science*, 2010. **35**(3): p. 357-401.
9. Swain, S.K. and I. Jena, *Polymer/carbon nanotube nanocomposites: a novel material*. *Asian Journal of Chemistry*, 2010. **22**(1): p. 1.
10. Sun, X., et al., *The alignment of carbon nanotubes: an effective route to extend their excellent properties to macroscopic scale*. *Accounts of chemical research*, 2012. **46**(2): p. 539-549.
11. Sathyanarayana, S. and C. Hübner, *Thermoplastic nanocomposites with carbon nanotubes*, in *Structural Nanocomposites*. 2013, Springer. p. 19-60.
12. Bikiaris, D., *Microstructure and properties of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites*. *Materials*, 2010. **3**(4): p. 2884-2946.
13. Κ., Χ.Α., *Νανοδομές και Νανοϋλικά Σύνθεση, Ιδιότητες και Εφαρμογές*. Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., 2012.
14. Thostenson, E.T., Z. Ren, and T.-W. Chou, *Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review*. *Composites science and technology*, 2001. **61**(13): p. 1899-1912.
15. Bower, C., et al., *Deformation of carbon nanotubes in nanotube–polymer composites*. *Applied physics letters*, 1999. **74**(22): p. 3317-3319.
16. Falvo, M.R., et al., *Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain*. *Nature*, 1997. **389**(6651): p. 582.
17. Fisher, F., R. Bradshaw, and L. Brinson, *Fiber waviness in nanotube-reinforced polymer composites—I: Modulus predictions using effective nanotube properties*. *Composites Science and Technology*, 2003. **63**(11): p. 1689-1703.
18. Yakobson, B., G. Samsonidze, and G. Samsonidze, *Atomistic theory of mechanical relaxation in fullerene nanotubes*. *Carbon*, 2000. **38**(11-12): p. 1675-1680.
19. Yakobson, B.I., C. Brabec, and J. Bernholc, *Nanomechanics of carbon tubes: instabilities beyond linear response*. *Physical review letters*, 1996. **76**(14): p. 2511.
20. O'connell, M.J., *Carbon nanotubes: properties and applications*. 2006: CRC press.
21. Gao, G., T. Cagin, and W.A. Goddard III, *Energetics, structure, mechanical and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes*. *Nanotechnology*, 1998. **9**(3): p. 184.
22. Lau, A.K.-T. and D. Hui, *The revolutionary creation of new advanced materials—carbon nanotube composites*. *Composites Part B: Engineering*, 2002. **33**(4): p. 263-277.
23. Lu, J.P., *Elastic properties of single and multilayered nanotubes*. *Journal of physics and chemistry of solids*, 1997. **58**(11): p. 1649-1652.
24. Ebbesen, T., et al., *Electrical conductivity of individual carbon nanotubes*. *Nature*, 1996. **382**(6586): p. 54.

25. Berber, S., Y.-K. Kwon, and D. Tománek, *Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes*. Physical review letters, 2000. **84**(20): p. 4613.
26. Ebewele, R.O., *Polymer science and technology*. 2000: CRC press.
27. Ταραντίλη, Π., *Σημειώσεις του Μαθήματος: ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ*. 2015.
28. Rubinstein, M. and R.H. Colby, *Polymer physics*. Vol. 23. 2003: Oxford university press New York.
29. Mulder, T., et al., *Molecular Simulation Via Connectivity-altering Monte Carlo and Scale-jumping Methods: Application to Amorphous Polystyrene*. Macromolecular Theory and Simulations, 2008. **17**(7-8): p. 393-402.
30. Tsige, M. and P. Taylor, *Simulation study of the glass transition temperature in poly (methyl methacrylate)*. Physical Review E, 2002. **65**(2): p. 021805.
31. Ediger, M.D., C.A. Angell, and S.R. Nagel, *Supercooled liquids and glasses*. The journal of physical chemistry, 1996. **100**(31): p. 13200-13212.
32. Mishra, S. and S. Keten, *Atomistic simulation based prediction of the solvent effect on the molecular mobility and glass transition of poly (methyl methacrylate)*. Applied Physics Letters, 2013. **102**(4): p. 041903.
33. Sahoo, N.G., et al., *Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes*. Progress in polymer science, 2010. **35**(7): p. 837-867.
34. Velasco-Santos, C., A. Martinez-Hernandez, and V. Castano, *Carbon nanotube-polymer nanocomposites: The role of interfaces*. Composite Interfaces, 2005. **11**(8-9): p. 567-586.
35. Rahmat, M. and P. Hubert, *Carbon nanotube-polymer interactions in nanocomposites: a review*. Composites Science and Technology, 2011. **72**(1): p. 72-84.
36. Ma, P.-C., et al., *Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: a review*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010. **41**(10): p. 1345-1367.
37. Baibarac, M. and P. Gómez-Romero, *Nanocomposites based on conducting polymers and carbon nanotubes: from fancy materials to functional applications*. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2006. **6**(2): p. 289-302.
38. Paul, D. and L.M. Robeson, *Polymer nanotechnology: nanocomposites*. Polymer, 2008. **49**(15): p. 3187-3204.
39. Rege, K., et al., *Enzyme-Polymer-Single Walled Carbon Nanotube Composites as Biocatalytic Films*. Nano Letters, 2003. **3**(6): p. 829-832.
40. LeSar, R., *Introduction to computational materials science: fundamentals to applications*. 2013: Cambridge University Press.
41. Deymier, P.A., K. Runge, and K. Muralidharan, *Multiscale Paradigms in Integrated Computational Materials Science and Engineering*. 2016: Springer.
42. Steinhauser, M.O. and S. Hiermaier, *A review of computational methods in materials science: examples from shock-wave and polymer physics*. International journal of molecular sciences, 2009. **10**(12): p. 5135-5216.
43. Allen, M.P. and D.J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*. 2017: Oxford university press.
44. Thijssen, J., *Computational physics*. 2007: Cambridge university press.
45. Kotelyanskii, M. and D.N. Theodorou, *Simulation methods for polymers*. 2004: CRC Press.
46. Leach, A.R., *Molecular modelling: principles and applications*. 2001: Pearson education.
47. Rapaport, D.C., *The art of molecular dynamics simulation*. 2004: Cambridge university press.
48. Hospital, A., et al., *Molecular dynamics simulations: advances and applications*. Advances and applications in bioinformatics and chemistry: AABC, 2015. **8**: p. 37.
49. Field, M.J., *A practical introduction to the simulation of molecular systems*. 1999: Cambridge University Press.
50. Theodorou, D.N., *APPLIED MOLECULAR THEORY FOR ENGINEERS*.

51. ΘΕΟΔΩΡΟΥ, Δ.Ν., ΣΥΝΔΕΣΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΚΩΝ-ΜΑΚΡΟΣΚΟΠΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΜΕΣΩ Η/Υ.
52. Mayo, S.L., B.D. Olafson, and W.A. Goddard, *DREIDING: a generic force field for molecular simulations*. Journal of Physical chemistry, 1990. **94**(26): p. 8897-8909.
53. Frenkel, D. and B. Smit, *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. Vol. 1. 2001: Academic press.
54. Sandvik, A.W., *Numerical solutions of classical equations of motion*. PY Comput. Phys, 2015. **502**.
55. ATKINS, P.W., ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ. 2010. **2**.
56. Griebel, M., S. Knapek, and G. Zumbusch, *Numerical Simulation in Molecular Dynamics. Numerics, Algorithms, Parallelization, Applications, volume 5 of Texts in Computational Science and Engineering*. 2007, Springer Verlag.
57. Datsyuk, V., et al., *Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes*. Carbon, 2008. **46**(6): p. 833-840.
58. Zhu, J., et al., *Improving the dispersion and integration of single-walled carbon nanotubes in epoxy composites through functionalization*. Nano letters, 2003. **3**(8): p. 1107-1113.
59. Behbahani, A.F., et al., *Structure and dynamics of stereo-regular poly (methyl-methacrylate) melts through atomistic molecular dynamics simulations*. Soft matter, 2018. **14**(8): p. 1449-1464.
60. Logotheti, G.E. and D.N. Theodorou, *Segmental and chain dynamics of isotactic polypropylene melts*. Macromolecules, 2007. **40**(6): p. 2235-2245.
61. Kim, C. and D. Paul, *Interaction parameters for blends containing polycarbonates: 2. Tetramethyl bisphenol A polycarbonate-styrene copolymers*. Polymer, 1992. **33**(10): p. 2089-2102.
62. Lyulin, A.V. and M. Michels, *Molecular dynamics simulation of bulk atactic polystyrene in the vicinity of T g*. Macromolecules, 2002. **35**(4): p. 1463-1472.
63. Khare, R. and S. Bose, *Carbon nanotube based composites-a review*. Journal of minerals and Materials Characterization and Engineering, 2005. **4**(01): p. 31.