



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Υπολογιστική μελέτη ιδιοτήτων διαμόρφωσης  
τηγμάτων πολυαιθυλενίου υπό εκτατική ροή με τη  
μέθοδο Monte Carlo**

**Λεωνίδα Κωνσταντόπουλος**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: Καθ. Θεόδωρος Ν. Θεοδώρου**

**Αθήνα, Φεβρουάριος 2021**

**Στους γονείς μου,  
Βασίλη και Βασιλική  
και στην αδερφή μου,  
Μαρία**

## Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Μοριακής Θερμοδυναμικής και Μοντελοποίησης Υλικών του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, στο Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών (Ε.Κ.Ε.Φ.Ε.) «Δημόκριτος», υπό την επίβλεψη του Δρος Λουκά Περιστερά, Ερευνητή Γ'.

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον επιβλέποντα καθηγητή Θεόδωρο Θεοδώρου για την εμπιστοσύνη που επέδειξε στο πρόσωπό μου, αναθέτοντάς μου ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα. Με το σύνολο της μακρόχρονης και διακεκριμένης επιστημονικής του πορείας και με την προσωπικότητά του, αποτέλεσε καθοριστική πηγή έμπνευσης προκειμένου να γνωρίσω και να ασχοληθώ με τον κλάδο της Υπολογιστικής Μηχανικής. Κατά τη διάρκεια της φοίτησής μου τον ξεχώρισα ως μοναδικό παράδειγμα ανιδιοτελούς προσφοράς στην Επιστήμη και ως Δάσκαλο, πάντα προσιτό και πρόθυμο να προσφέρει τη βοήθειά του και τις πολύτιμες γνώσεις του. Αισθάνομαι τυχερός που τον γνώρισα και συνεργάστηκα μαζί του.

Επιπρόσθετα, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Δρα Λουκά Περιστερά, του οποίου η βοήθεια υπήρξε καθοριστική καθόλη τη διάρκεια της προετοιμασίας και της ολοκλήρωσης της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Τον ευχαριστώ για την ευγένεια και τη διαθεσιμότητά του και για τις πολυάριθμες συζητήσεις μας, που σε συνδυασμό με την εμπειρία και τις γνώσεις του, με βοήθησαν να έρθω σε επαφή και να εντυπωσιαστώ από τον καινούργιο για εμένα κλάδο των Μοριακών Προσομοιώσεων.

Οι συμβουλές του Δρος Γεωργίου Βογιατζή σχετικά με την ελαχιστοποίηση του αποτυπώματος μνήμης του κώδικα (Ενότητα 3.2.1. α.) ήταν πολύτιμες και τον ευχαριστώ πολύ για τη συμβολή του.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου, τους φίλους μου και όλους όσους με στήριξαν και πίστεψαν σε εμένα κατά τη διάρκεια του προπτυχιακού κύκλου των σπουδών μου.

## Περίληψη

Το πολυαιθυλένιο (PE) αποτελεί στις μέρες μας το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο θερμοπλαστικό υλικό, με ποικίλες εφαρμογές και ιδιαίτερη οικονομική σημασία. Στην παρούσα διπλωματική εργασία επιχειρήθηκε η σύνδεση των χαρακτηριστικών του σε μοριακό επίπεδο, με τις μακροσκοπικές ιδιότητες που καθορίζονται από τις απεικονίσεις του (configurations). Απώτερος στόχος αποτέλεσε η σύνδεση αυτών με τις ελαστικές/δυναμικές ιδιότητες του πολυαιθυλενίου, οι οποίες σχετίζονται άμεσα με τη συμπεριφορά του πολυμερούς κατά τη χρήση του και τις διαδικασίες επεξεργασίας του.

Για την πρόβλεψη των ιδιοτήτων, πραγματοποιήθηκαν μοριακές προσομοιώσεις στο ημι-μεγακανονικό στατιστικό σύνολο (semi-grand-canonical ensemble) με τη μέθοδο Monte Carlo. Χρησιμοποιώντας την υπόθεση ότι η ενέργεια Helmholtz ( $A$ ) του συστήματος μπορεί να περιγραφεί ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ( $T$ ), της πυκνότητας ( $\rho$ ) και του τανυστή διαμόρφωσης (conformation tensor,  $\tilde{C}$ ), μπορεί να επιτευχθεί η σύνδεση μεταξύ των ιδιοτήτων διαμόρφωσης των αλυσίδων, όπως το από άκρου εις άκρο διάνυσμά τους και η γυροσκοπική ακτίνα τους, με θερμοδυναμικές μεταβλητές, όπως ο τανυστής τάσης. Μια συζυγής μεταβλητή του τανυστή διαμόρφωσης, το τανυστικό πεδίο  $\alpha$ , μπορεί να μεταβληθεί συστηματικά προκειμένου να μελετηθεί η συμπεριφορά του πολυαιθυλενίου σε καταστάσεις μόνιμης εκτατικής ροής διαφόρων ρυθμών παραμόρφωσης.

Η «χαλάρωση» των μελετώμενων συστημάτων, η οποία περιλαμβάνει την αλλαγή του προσανατολισμού των αλυσίδων αλλά και αυτήν της χωρικής τους κατανομής, πραγματοποιήθηκε εφαρμόζοντας ένα μίγμα εννέα διαφορετικών κινήσεων Monte Carlo. Έμφαση δόθηκε στην εφαρμογή πολλαπλών κινήσεων αναγεφύρωσης (bridging), καθώς προσφέρουν τη δυνατότητα για πιο δραστική «χαλάρωση» των απεικονίσεων συγκριτικά με τις υπόλοιπες διαθέσιμες.

Στόχοι της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν ο έλεγχος της υπάρχουσας μεθοδολογίας για την εφαρμογή των παραπάνω και η βελτίωσή της, όπου ήταν εφικτό, προκειμένου να προσομοιωθούν συστήματα πολυαιθυλενίου μεγάλου μοριακού βάρους (πεντακοσίων και χιλίων ατόμων άνθρακα ανά αλυσίδα) υπό συνθήκες εκτατικής ροής.

Πραγματοποιήθηκε έλεγχος της ορθότητας των αποτελεσμάτων μέσω σύγκρισης με βιβλιογραφικά δεδομένα και με αποτελέσματα που προκύπτουν από θεωρητικά μοντέλα πολυμερών, όπως το μοντέλο ελεύθερα συνδεδεμένων αλυσίδων, το μοντέλο FENE και το μοντέλο Rouse.

Τα αποτελέσματα της εργασίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν για εκτενέστερη έρευνα των ιδιοτήτων διαμόρφωσης του πολυαιθυλενίου και των δυναμικών ιδιοτήτων του σε καταστάσεις ροής.

## Abstract

Polyethylene (PE) is nowadays the most widely used thermoplastic material, with numerous applications and significant economic importance. In this diploma thesis it was attempted to bridge the gap between its characteristics on a molecular level and the macroscopic properties which are dictated by its configurations. The ultimate goal was to connect the molecular-level characteristics of PE with its elastic and dynamical properties, which determine its behavior under industrial processing and end-use conditions.

In order to predict the said properties, molecular simulations were conducted in the semi-grand-canonical statistical ensemble, using the Monte Carlo method. By assuming that the Helmholtz free energy of the studied systems can be described as a function of temperature ( $T$ ), density ( $\rho$ ) and the conformation tensor ( $\mathcal{C}$ ), a connection can be established between the conformational properties of its chains (e.g. their end-to-end vectors and radii of gyration) and thermodynamic properties, such as the stress tensor. A thermodynamic variable conjugate to the conformation tensor, the tensorial field  $\alpha$ , can be altered so as to study the behavior of PE under steady-state elongational flow under various deformation rates.

The relaxation of the systems under study, which includes the change of their chains' orientation as well as the alteration of their spatial distribution, was conducted by applying a mixture of nine different Monte Carlo moves. Emphasis was placed on using multiple bridging moves, as they offer the possibility for more drastic relaxation of the conformations, compared to the other available moves.

The main objectives of this thesis were to test the existing computational methodology for the aforementioned calculations and to improve it, where possible, in order to simulate PE systems of high molecular weights (with five hundred and a thousand carbon atoms per chain) under elongational flow.

The validity of the results was checked by comparing them to literature data and with results derived from theoretical polymer models, such as the freely-jointed chain, FENE and Rouse models.

The results can be used for more extensive examinations of PE's conformational properties, as well as its dynamic properties under flow.

## Περιεχόμενα

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗΣ.....</b>	<b>16</b>
1.1 Γενικά για το πολυαιθυλένιο.....	16
1.1.1 Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE).....	17
1.1.2 Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE).....	17
1.2 Σημαντικές ιδιότητες και εφαρμογές του πολυαιθυλενίου .....	18
1.3 Χαρακτηριστικά μεγέθη διαμόρφωσης πολυμερών .....	18
1.3.1 Από άκρου εις άκρο διάνυσμα.....	19
1.3.2 Γυροσκοπική ακτίνα .....	19
1.3.3 Γυροσκοπικός τανυστής και μέτρα σχήματος αλυσίδας που προκύπτουν από τις ιδιοτιμές του .....	19
1.3.4 Τανυστής διαμόρφωσης.....	21
1.3.5 Λόγος της γυροσκοπικής ακτίνας και του από άκρου εις άκρο διανύσματος .....	21
1.3.6 Μήκος Kuhn .....	21
1.3.7 Χαρακτηριστικός λόγος των αλυσίδων .....	22
1.4 Διατμητική και εκτατική ροή.....	22
1.5 Θεωρητικά μοντέλα πολυμερών .....	23
1.5.1 Ελεύθερα συνδεδεμένη αλυσίδα (freely jointed chain).....	23
1.5.2 Ελεύθερα περιστρεφόμενη αλυσίδα (freely rotating chain) .....	25
1.5.3 Μοντέλο αλτήρα (dumbbell) .....	25
1.5.4 Μοντέλο FENE.....	26
1.5.5 Μοντέλο Rouse.....	27
1.6 Σκοπός της διπλωματικής εργασίας.....	29
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΜΟΡΙΑΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ.....</b>	<b>30</b>
2.1 Στατιστικά σύνολα και χώρος απεικονίσεων .....	30
2.2 Μοριακή αναπαράσταση .....	33

2.3	Πεδία δυνάμεων .....	33
2.3.1	Ενέργεια μεταβολής των γωνιών των δεσμών.....	34
2.3.2	Ενέργεια μεταβολής των διεδρων γωνιών .....	34
2.3.3	Ενέργεια μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων .....	34
2.4	Περιοδικές οριακές συνθήκες .....	35
2.5	Όριο αποκοπής και σύμβαση ελαχίστων εικόνων .....	35
2.6	Βασικές μέθοδοι προσομοίωσης.....	36
2.6.1	Μοριακή δυναμική .....	36
2.6.2	Μέθοδοι Monte Carlo .....	37
2.7	Το ημι-μεγακανονικό στατιστικό σύνολο .....	42
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΒΕΛΤΙΩΣΕΙΣ ΚΩΔΙΚΑ.....</b>		<b>45</b>
3.1	Κώδικας Monte Carlo (polybead).....	45
3.1.1	Κινήσεις Monte Carlo.....	45
3.1.2	Δομή του κώδικα polybead.....	47
3.2	Βελτιώσεις υπολογιστικής αποδοτικότητας.....	48
3.2.1	Βελτιώσεις στον κώδικα.....	49
3.2.2	Αποδοτικότητα των βελτιώσεων .....	49
3.2.3	Έλεγχος κλιμάκωσης αποδοτικότητας για μεταβλητό αριθμό νημάτων .....	51
3.2.4	Έλεγχος κλιμάκωσης αποδοτικότητας μεταβάλλοντας το thread affinity.....	52
3.3	Μελετώμενα συστήματα.....	54
3.3.1	Δημιουργία αρχικών απεικονίσεων και αρχικών κουτιών προσομοίωσης.....	54
3.3.2	Έλεγχος ισοτροπίας .....	56
3.3.3	Κριτήρια εξισορρόπησης.....	57
3.4	Υπολογισμός του εκτατικού ιξώδους.....	58
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΕΓΕΘΟΥΣ (SIZE EFFECT).....</b>		<b>61</b>
4.1	Εισαγωγή.....	61
4.2	Συστήματα C500.....	61

4.2.1	Επίδραση μεγέθους στην πυκνότητα υπό ροή.....	62
4.2.2	Επίδραση μεγέθους στις ενέργειες .....	63
4.2.3	Επίδραση μεγέθους στο από άκρου εις άκρο διάνυσμα και στη γυροσκοπική ακτίνα .....	67
4.3	Συστήματα C1000.....	69
4.3.1	Επίδραση μεγέθους στην πυκνότητα υπό ροή.....	70
4.3.2	Επίδραση μεγέθους στις ενέργειες .....	71
4.3.3	Επίδραση μεγέθους στο από άκρου εις άκρο διάνυσμα και στη γυροσκοπική ακτίνα .....	74
4.4	Κριτήριο πρόβλεψης της επίδρασης μεγέθους στα αποτελέσματα .....	76
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΕΚΤΑΤΙΚΗΣ ΡΟΗΣ ΣΕ ΡΕ C500 &amp; C1000.....</b>		<b>79</b>
5.1	Εισαγωγή.....	79
5.2	Επίδραση της εκτατικής ροής στην πυκνότητα .....	79
5.3	Επίδραση της εκτατικής ροής στις ενέργειες.....	80
5.4	Επίδραση της εκτατικής ροής στη διαμόρφωση.....	85
5.4.1	Από άκρου εις άκρο διάνυσμα και γυροσκοπική ακτίνα.....	85
5.4.2	Τανυστής διαμόρφωσης και σύγκριση με το μοντέλο FENE.....	88
5.4.3	Παράγοντες σχήματος αλυσίδας.....	90
5.5	Ιξώδες εκτατικής ροής .....	95
<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....</b>		<b>100</b>
	Σχετικά με τις βελτιώσεις του χρησιμοποιούμενου κώδικα Monte Carlo .....	100
	Σχετικά με την επίδραση του μεγέθους των συστημάτων .....	100
	Σχετικά με την επίδραση της εκτατικής ροής .....	101
	Σχετικά με τον υπολογισμό του εκτατικού ιξώδους .....	102
<b>Βιβλιογραφία .....</b>		<b>103</b>



## Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 3-1: Σχηματική απεικόνιση της κλιμάκωσης της αποδοτικότητας εκτέλεσης του κώδικα για μεταβλητό αριθμό χρησιμοποιούμενων CPU threads.....	51
Διάγραμμα 3-2: Σχηματική απεικόνιση της κλιμάκωσης της αποδοτικότητας εκτέλεσης του κώδικα για μεταβλητό αριθμό χρησιμοποιούμενων νημάτων CPU με και χωρίς ενεργοποιημένες ρυθμίσεις του thread affinity για το σύστημα C500×96.....	53
Διάγραμμα 3-3: Σχηματική απεικόνιση της κλιμάκωσης της αποδοτικότητας εκτέλεσης του κώδικα για μεταβλητό αριθμό χρησιμοποιούμενων νημάτων CPU με και χωρίς ενεργοποιημένες ρυθμίσεις του thread affinity για το σύστημα C1000×100.....	53
Διάγραμμα 3-4: Σχηματική απεικόνιση της κλιμάκωσης της αποδοτικότητας εκτέλεσης του κώδικα για μεταβλητό αριθμό χρησιμοποιούμενων νημάτων CPU με και χωρίς ενεργοποιημένες ρυθμίσεις του thread affinity για το σύστημα C1000×200.....	54
Διάγραμμα 3-5: Γραφική απεικόνιση της ολικής δυναμικής ενέργειας συναρτήσει του αριθμού βημάτων Monte Carlo του συστήματος C500×96 για εκτατική ροή με ρυθμό παραμόρφωσης $\alpha_{xx}=0.50$ .....	57
Διάγραμμα 3-6: Γραφική απεικόνιση της ενέργειας του πεδίου εφελκυσμού συναρτήσει του αριθμού βημάτων Monte Carlo του συστήματος C500×96 για εκτατική ροή με ρυθμό παραμόρφωσης $\alpha_{xx}=0.50$ .....	58
Διάγραμμα 4-1: Σχηματική απεικόνιση της πυκνότητας συναρτήσει του αριθμού αλυσίδων των συστημάτων C500 για διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης.....	62
Διάγραμμα 4-2: Σχηματική απεικόνιση της ενέργειας μη δεσμικών ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων συναρτήσει του αριθμού αλυσίδων των συστημάτων C500 για διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης.....	65
Διάγραμμα 4-3: Σχηματική απεικόνιση της ενέργειας διαμοριακών αλληλεπιδράσεων συναρτήσει του αριθμού αλυσίδων των συστημάτων C500 για διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης.....	65
Διάγραμμα 4-4: Σχηματική απεικόνιση της ενέργειας μεταβολής των γωνιών των δεσμών συναρτήσει του αριθμού αλυσίδων των συστημάτων C500 για διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης.....	66

Διάγραμμα 4-5: Σχηματική απεικόνιση της ενέργειας μεταβολής των διεδρων γωνιών συναρτήσει του αριθμού αλυσίδων των συστημάτων C500 για διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης.....	66
Διάγραμμα 4-6: Σχηματική απεικόνιση της ενέργειας του εφελκυστικού πεδίου συναρτήσει του αριθμού αλυσίδων των συστημάτων C500 για διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης .....	67
Διάγραμμα 4-7: Σχηματική απεικόνιση της συνολικής δυναμικής ενέργειας συναρτήσει του αριθμού αλυσίδων των συστημάτων C500 για διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης .....	67
Διάγραμμα 4-8: Σχηματική απεικόνιση του μέτρου του τετραγωνικού από άκρου εις άκρο διανύσματος συναρτήσει του αριθμού αλυσίδων των συστημάτων C500 για διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης .....	69
Διάγραμμα 4-9: Σχηματική απεικόνιση του μέτρου της τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας συναρτήσει του αριθμού αλυσίδων των συστημάτων C500 για διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης.....	69
Διάγραμμα 4-10: Σχηματική απεικόνιση της πυκνότητας συναρτήσει του αριθμού αλυσίδων των συστημάτων C1000 για διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης.....	70
Διάγραμμα 4-11: Σχηματική απεικόνιση της ενέργειας μη δεσμικών ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων συναρτήσει του αριθμού αλυσίδων των συστημάτων C1000 για διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης .....	72
Διάγραμμα 4-12: Σχηματική απεικόνιση της ενέργειας διαμοριακών αλληλεπιδράσεων συναρτήσει του αριθμού αλυσίδων των συστημάτων C1000 για διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης .....	72
Διάγραμμα 4-13: Σχηματική απεικόνιση της ενέργειας μεταβολής των γωνιών των δεσμών συναρτήσει του αριθμού αλυσίδων των συστημάτων C1000 για διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης .....	73
Διάγραμμα 4-14: Σχηματική απεικόνιση της ενέργειας μεταβολής των διεδρων γωνιών συναρτήσει του αριθμού αλυσίδων των συστημάτων C1000 για διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης .....	73
Διάγραμμα 4-15: Σχηματική απεικόνιση της ενέργειας του εφελκυστικού πεδίου συναρτήσει του αριθμού αλυσίδων των συστημάτων C1000 για διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης.....	74

Διάγραμμα 4-16: Σχηματική απεικόνιση της συνολικής δυναμικής ενέργειας συναρτήσει του αριθμού αλυσίδων των συστημάτων C1000 για διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης.....	74
Διάγραμμα 4-17: Σχηματική απεικόνιση του μέτρου του τετραγωνικού από άκρου εις άκρο διανύσματος συναρτήσει του αριθμού αλυσίδων των συστημάτων C1000 για διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης .....	76
Διάγραμμα 4-18: Σχηματική απεικόνιση του μέτρου της τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας συναρτήσει του αριθμού αλυσίδων των συστημάτων C1000 για διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης .....	76
Διάγραμμα 5-1: Σχηματική απεικόνιση της πυκνότητας συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C500 .....	79
Διάγραμμα 5-2: Σχηματική απεικόνιση της πυκνότητας συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C1000 .....	80
Διάγραμμα 5-3: Σχηματική απεικόνιση της ενέργειας μη δεσμικών ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C500 .....	80
Διάγραμμα 5-4: Σχηματική απεικόνιση της ενέργειας μη δεσμικών ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C1000 .....	81
Διάγραμμα 5-5: Σχηματική απεικόνιση της ενέργειας διαμοριακών αλληλεπιδράσεων συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C500.....	81
Διάγραμμα 5-6: Σχηματική απεικόνιση της ενέργειας διαμοριακών αλληλεπιδράσεων συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C1000.....	82
Διάγραμμα 5-7: Σχηματική απεικόνιση της ενέργειας μεταβολής των γωνιών των δεσμών συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C500.....	82
Διάγραμμα 5-8: Σχηματική απεικόνιση της ενέργειας μεταβολής των γωνιών των δεσμών συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C1000.....	83

Διάγραμμα 5-9: Σχηματική απεικόνιση της ενέργειας μεταβολής των διέδρων γωνιών συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C500.....	83
Διάγραμμα 5-10: Σχηματική απεικόνιση της ενέργειας μεταβολής των διέδρων γωνιών συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C1000.....	84
Διάγραμμα 5-11: Σχηματική απεικόνιση της ενέργειας του εφελκυστικού πεδίου συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C500 .....	84
Διάγραμμα 5-12: Σχηματική απεικόνιση της ενέργειας του εφελκυστικού πεδίου συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C1000 .....	85
Διάγραμμα 5-13: Σχηματική απεικόνιση του μέσου τετραγώνου του μέτρου του από άκρου εις άκρο διανύσματος συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C500 .....	86
Διάγραμμα 5-14: Σχηματική απεικόνιση της μέσης τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C500.....	86
Διάγραμμα 5-15: Σχηματική απεικόνιση του μέσου τετραγώνου του μέτρου του από άκρου εις άκρο διανύσματος συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C1000 .....	87
Διάγραμμα 5-16: Σχηματική απεικόνιση της μέσης τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C1000.....	87
Διάγραμμα 5-17: Σχηματική απεικόνιση του όρου $c_{xx}$ του τανυστή διαμόρφωσης συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C500. Παράλληλη σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές που προβλέπονται από το μοντέλο FENE....	88
Διάγραμμα 5-18: Σχηματική απεικόνιση του όρου $c_{xx}$ του τανυστή διαμόρφωσης συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C1000. Παράλληλη σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές που προβλέπονται από το μοντέλο FENE..	89
Διάγραμμα 5-19: Σχηματική απεικόνιση του λόγου της ασφαιρικότητας διαιρεμένης με το μέτρο της μέσης τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας απουσία παραμόρφωσης συναρτήσει του	

επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C500 .....	91
Διάγραμμα 5-20: Σχηματική απεικόνιση του λόγου της ακυλινδρικότητας διαιρεμένης με το μέτρο της μέσης τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας απουσία παραμόρφωσης συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C500 .....	92
Διάγραμμα 5-21: Σχηματική απεικόνιση της σχετικής ανισοτροπίας σχήματος συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C500 .....	92
Διάγραμμα 5-22: Σχηματική απεικόνιση του λόγου της ασφαιρικότητας διαιρεμένης με το μέτρο της μέσης τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας απουσία παραμόρφωσης συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C1000 .....	94
Διάγραμμα 5-23: Σχηματική απεικόνιση του λόγου της ακυλινδρικότητας διαιρεμένης με το μέτρο της μέσης τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας απουσία παραμόρφωσης συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C1000 .....	94
Διάγραμμα 5-24: Σχηματική απεικόνιση της σχετικής ανισοτροπίας συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C1000 .....	95

## Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 3-1: Το μίγμα κινήσεων Monte Carlo που χρησιμοποιήθηκε.....	47
Πίνακας 3-2: Απόδοση των διαφόρων εκδόσεων του κώδικα polybead (ποσοστό της κίνησης διακύμανσης όγκου 1%) .....	50
Πίνακας 3-3: Απόδοση των διαφόρων εκδόσεων του τμήματος postmove του κώδικα polybead (ποσοστό κίνησης διακύμανσης όγκου 1%) .....	50
Πίνακας 3-4: Μελετώμενα συστήματα και αρχικές διαστάσεις των κουτιών προσομοίωσης ...	55
Πίνακας 3-5: Πυκνότητα, ενέργειες, $R2$ και $Rg2$ των συστημάτων C500×96 για εκτατική ροή σε διαφορετικές διευθύνσεις.....	56
Πίνακας 4-1: Πυκνότητα των συστημάτων C500 για διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης.....	62
Πίνακας 4-2: Ενέργειες των συστημάτων C500 απουσία εκτατικής ροής ( $\alpha_{xx}=0.00$ ).....	63
Πίνακας 4-3: Ενέργειες των συστημάτων C500 για $\alpha_{xx}=0.25$ .....	63
Πίνακας 4-4: Ενέργειες των συστημάτων C500 για $\alpha_{xx}=0.50$ .....	64
Πίνακας 4-5: Μέσο τετράγωνο του μέτρου του από άκρου εις άκρο διανύσματος και της γυροσκοπικής ακτίνας για τα συστήματα C500 απουσία εκτατικής ροής.....	68
Πίνακας 4-6: Μέτρο τετράγωνο του μέτρου του από άκρου εις άκρο διανύσματος και της γυροσκοπικής ακτίνας για τα συστήματα C500 και $\alpha_{xx}=0.25$ .....	68
Πίνακας 4-7: Μέσο τετράγωνο του μέτρου του από άκρου εις άκρο διανύσματος και της γυροσκοπικής ακτίνας για C500 και $\alpha_{xx}=0.50$ .....	68
Πίνακας 4-8: Πυκνότητα των συστημάτων C1000 για διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης.....	70
Πίνακας 4-9: Ενέργειες των συστημάτων C1000 απουσία εκτατικής ροής ( $\alpha_{xx}=0.00$ ).....	71
Πίνακας 4-10: Ενέργειες των συστημάτων C1000 για $\alpha_{xx}=0.40$ .....	71
Πίνακας 4-11: Μέσο τετράγωνο του από άκρου εις άκρο διανύσματος και της γυροσκοπικής ακτίνας για τα συστήματα C1000 απουσία εκτατικής ροής ( $\alpha_{xx}=0.00$ ).....	75
Πίνακας 4-12: Μέσο τετράγωνο του από άκρου εις άκρο διανύσματος και της γυροσκοπικής ακτίνας για C1000 και $\alpha_{xx}=0.40$ .....	75

Πίνακας 4-13: Το μήκος των κουτιών προσομοίωσης των συστημάτων C500 στη διεύθυνση επιβολής της εκτατικής ροής για διάφορους αριθμούς αλυσίδων και διάφορους ρυθμούς παραμόρφωσης..... 77

Πίνακας 4-14: Η τετραγωνική ρίζα του μέσου τετραγώνου του από άκρου εις άκρο διανύσματος των συστημάτων C500 για διάφορους αριθμούς αλυσίδων και διάφορους ρυθμούς παραμόρφωσης ..... 77

Πίνακας 4-15: Το μήκος των κουτιών προσομοίωσης των συστημάτων C1000 στη διεύθυνση επιβολής της εκτατικής ροής για διάφορους αριθμούς αλυσίδων και διάφορους ρυθμούς παραμόρφωσης..... 77

Πίνακας 4-16: Η τετραγωνική ρίζα του μέσου τετραγώνου του από άκρου εις άκρο διανύσματος των συστημάτων C1000 για διάφορους αριθμούς αλυσίδων και διάφορους ρυθμούς παραμόρφωσης ..... 78

Πίνακας 5-1: Τιμές του όρου  $c_{xx}$  του ταυσιτή διαμόρφωσης των συστημάτων C500 για διάφορους αριθμούς αλυσίδων και διάφορες τιμές του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης. Στην τελευταία γραμμή αναγράφονται οι αντίστοιχες τιμές που προβλέπονται από το μοντέλο FENE ... 88

Πίνακας 5-2: Τιμές του όρου  $c_{xx}$  του ταυσιτή διαμόρφωσης των συστημάτων C500 για διάφορους αριθμούς αλυσίδων και διάφορες τιμές του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης. Στην τελευταία γραμμή αναγράφονται οι αντίστοιχες τιμές που προβλέπονται από το μοντέλο FENE ... 89

Πίνακας 5-3: Ο λόγος της ασφαιρικότητας διαιρεμένης με το μέτρο της μέσης τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας απουσία παραμόρφωσης, των συστημάτων C500, για διάφορους αριθμούς αλυσίδων και διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης..... 90

Πίνακας 5-4: Ο λόγος της ακυλινδρικότητας διαιρεμένης με το μέτρο της μέσης τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας απουσία παραμόρφωσης, των συστημάτων C500, για διάφορους αριθμούς αλυσίδων και διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης..... 91

Πίνακας 5-5: Η σχετική ανισοτροπία των συστημάτων C500, για διάφορους αριθμούς αλυσίδων και διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης ..... 91

Πίνακας 5-6: Ο λόγος της ασφαιρικότητας διαιρεμένης με το μέτρο της μέσης τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας απουσία παραμόρφωσης, των συστημάτων C1000, για διάφορους αριθμούς αλυσίδων και διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης..... 93

Πίνακας 5-7: Ο λόγος της ακυλινδρικότητας διαιρεμένης με το μέτρο της μέσης τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας απουσία παραμόρφωσης, των συστημάτων C1000, για διάφορους αριθμούς αλυσίδων και διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης..... 93

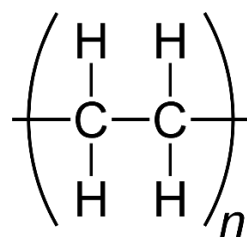
Πίνακας 5-8: Η σχετική ανισοτροπία των συστημάτων C1000, για διάφορους αριθμούς αλυσίδων και διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης.....	93
Πίνακας 5-9: Παράμετροι των μοντέλων FENE και Rouse που χρησιμοποιήθηκαν κατά τον υπολογισμό του εκτατικού ιξώδους και του ιξώδους μηδενικής ροής .....	96
Πίνακας 5-10: Προβλέψεις των μοντέλων Dumbbell, FENE και Rouse για το ιξώδες μηδενικού ρυθμού διάτμησης $\eta_0$ , τους ρυθμούς παραμόρφωσης $\epsilon_{xx}$ που αντιστοιχούν στα $\alpha_{xx}$ που χρησιμοποιήθηκαν και το εκτατικό ιξώδες $\eta E$ , το οποίο παρουσιάζεται ως λόγος $\eta E/\eta_0$ . Οι προβλέψεις γίνονται βάσει των διαφόρων τιμών του συντελεστή αυτοδιάχυσης που παρατίθενται μαζί με τις πηγές τους στον Πίνακα 5-9. ....	97



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗΣ

## 1.1 Γενικά για το πολυαιθυλένιο

Το πολυαιθυλένιο (PE, Εικόνα 1-1), είναι ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές που προκύπτει από τον πολυμερισμό του αιθυλενίου ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ). Ανάλογα με την μέθοδο του πολυμερισμού που χρησιμοποιείται, διακρίνονται δύο βασικοί τύποι PE με διαφορετική δομή (μοριακή αρχιτεκτονική): το πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (low density polyethylene ή LDPE) ή διακλαδωμένο και το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (high density polyethylene ή HDPE) ή γραμμικό.



Εικόνα 1-1: Συντακτικός τύπος γραμμικού πολυαιθυλενίου

Η διάκριση του πολυαιθυλενίου στους δύο παραπάνω τύπους καθορίζεται από την προδιαγραφή ASTM D 1248, σύμφωνα με την οποία η πυκνότητα του LDPE κυμαίνεται μεταξύ 0.910 και 0.925  $\text{g/cm}^3$  και αυτή του HDPE μεταξύ 0.941 και 0.965  $\text{g/cm}^3$ . Εκτός από αυτούς τους δύο τύπους, η προδιαγραφή ορίζει και έναν ενδιάμεσο, το πολυαιθυλένιο μέσης πυκνότητας (MDPE), η πυκνότητα του οποίου κυμαίνεται μεταξύ 0.926 και 0.940  $\text{g/cm}^3$ .

Για μοριακά βάρη μέχρι και  $3 \times 10^5$   $\text{g/mol}$  ισχύει η παραπάνω κατηγοριοποίηση και ανάλυση. Πολυαιθυλένια μικρού μοριακού βάρους, μεταξύ 1500 και 7000  $\text{g/mol}$ , αναφέρονται ως κηροί πολυαιθυλενίου (PE waxes), ενώ πολυαιθυλένια πολύ μεγαλύτερου μοριακού βάρους, άνω του  $5 \times 10^5$   $\text{g/mol}$  αναφέρονται ως πολυαιθυλένια υπερβολικά υψηλού μοριακού βάρους (ultra-high molecular weight polyethylene ή UHMWPE). Ένας άλλος τύπος πολυαιθυλενίου είναι το γραμμικό, χαμηλής

πυκνότητας πολυαιθυλένιο (linear low density polyethylene ή LLDPE). Σε σύγκριση με το σύνηθες LDPE, το LLDPE παρουσιάζει καλύτερη αντοχή και βελτιωμένη εφελκυστική ικανότητα [1].

Η παραγωγή και τα χαρακτηριστικά του PE χαμηλής και υψηλής πυκνότητας, περιγράφονται σύντομα στις επόμενες παραγράφους.

### **1.1.1 Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE)**

Παράγεται από αέριο αιθυλένιο με τεχνική υψηλών πιέσεων (1500-2000 bar) σε θερμοκρασία ίση με περίπου 200 °C. Χρησιμοποιείται μηχανισμός ελευθέρων ριζών παρουσία ιχνών οξυγόνου, το οποίο δρα ως διεγέρτης [1].

Το LDPE αποτελείται από διακλαδωμένα μόρια, με αποτέλεσμα να χαρακτηρίζεται από μικρό βαθμό κρυσταλλικότητας και χαμηλή πυκνότητα, λόγω των αυξημένων διαμοριακών αποστάσεων που συνεπάγονται οι πολυάριθμες διακλαδώσεις του. Αποκαλείται μαλακό PE λόγω της μικρής αντοχής του, ενώ είναι σχετικά εύκαμπτο και μπορεί να χρησιμοποιηθεί μέχρι τους 80 °C.

### **1.1.2 Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE)**

Παράγεται από αέριο αιθυλένιο υπό ανάδευση σε πετρέλαιο ντίζελ ή άλλους υδρογονάνθρακες σε σχετικά χαμηλές πιέσεις, παρουσία καταλύτη και με απόλυτη απουσία αέρα (οξυγόνου) και υγρασίας. Πραγματοποιείται αλυσωτός πολυμερισμός ετερογενούς κατάλυσης, με βάση τις ακόλουθες μεθόδους:

- **Μέθοδος Ziegler – Natta**

Χρησιμοποιείται τεχνική καταβύθισης με τη χρήση μίγματος ανόργανων αλάτων (π.χ. τετραχλωριούχο τιτάνιο) και μεταλλοργανικών ενώσεων (π.χ. τριαιθυλοαργίλιο). Ο πολυμερισμός εκτελείται σε κανονική (ή λίγο μεγαλύτερη) πίεση και θερμοκρασία 40 έως 70 °C. Διεξάγεται και ως πολυμερισμός διαλύματος, για την περίπτωση θερμοκρασιών άνω των 120 °C [2].

- **Μέθοδος Phillips**

Χρησιμοποιείται τεχνική διαλύματος παρουσία καταλύτη (π.χ. ενεργοποιημένο οξείδιο του χρωμίου) σε φορέα οξείδιο του αργιλίου. Ο πολυμερισμός εκτελείται σε πιέσεις 30 έως 50 bar και θερμοκρασίες περίπου 150 °C. Για θερμοκρασίες μικρότερες των 110 °C, εφαρμόζεται τεχνική καταβύθισης, αφού το παραγόμενο πολυαιθυλένιο είναι αδιάλυτο στον χρησιμοποιούμενο υδρογονάνθρακα [3].

#### ▪ Μέθοδος Standard Oil

Πραγματοποιείται με τρόπο παρόμοιο με τη μέθοδο Phillips. Χρησιμοποιούνται άλλοι καταλύτες, όπως για παράδειγμα το οξείδιο του μολυβδαινίου σε φορέα οξείδιο του αργιλίου. Ο πολυμερισμός εκτελείται σε πίεση 70 bar και θερμοκρασία περίπου 200 °C [4].

Το HDPE αποτελείται από γραμμικές (μη διακλαδωμένες) ή ελάχιστα διακλαδωμένες αλυσίδες, με αποτέλεσμα να χαρακτηρίζεται από υψηλή πυκνότητα και κρυσταλλικότητα. Αποκαλείται και σκληρό PE, καθώς συγκρινόμενο με το LDPE, είναι ανθεκτικότερο και πολύ πιο σκληρό, ενώ χρησιμοποιείται μέχρι και τους 100 °C.

### 1.2 Σημαντικές ιδιότητες και εφαρμογές του πολυαιθυλενίου

Τα πολυαιθυλένια κατατάσσονται κυρίως με βάση την πυκνότητα και το δείκτη ροής του τήγματός τους. Η πυκνότητα, όπως ήδη αναφέρθηκε, συνδέεται με την κρυσταλλικότητα του πολυμερούς και εξαρτάται από τη μέθοδο πολυμερισμού με την οποία αυτό παρασκευάστηκε. Ο δείκτης ροής τήματος (melt flow index) σχετίζεται με το πόσο εύκολα ρέει το τήγμα ενός θερμοπλαστικού πολυμερούς και χρησιμοποιείται για την εκτίμηση του μεγέθους των αλυσίδων του.

Συνήθη χαρακτηριστικά που αναγράφονται σε προϊόντα πολυαιθυλενίου είναι: η πυκνότητα ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ), η κρυσταλλικότητα (%), η σκληρότητα, η αντοχή σε εφελκυσμό ( $\text{kp}/\text{cm}^2$ ), η επιμήκυνση (%) και η αντοχή σε κρούση με εγκοπή ( $\text{kp}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$ ).

Επίσης, το πολυαιθυλένιο αποτελεί πολύ καλό ηλεκτρομονωτικό υλικό με ιδιαίτερα καλή χημική σταθερότητα (έναντι οξέων, βάσεων, πολικών οργανικών υγρών, ελαίων και λιπών), ενώ είναι μέτριας έως χαμηλής ανθεκτικότητας έναντι υδρογονανθράκων, χλωριωμένων υδρογονανθράκων και οξειδωτικών μέσων. Παρουσιάζει αρκετά μικρή πρόσληψη νερού και υδρατμών, αλλά είναι ιδιαίτερα διαπερατό από το άζωτο, το οξυγόνο και το διοξείδιο του άνθρακα.

Χρησιμοποιείται ως υλικό συσκευασίων, κυρίως με τη μορφή φύλλου, αλλά και για την παραγωγή κοίλων σωμάτων, όπως δοχεία, σωλήνες, χημικές συσκευές, καλώδια, μονώσεις συρμάτων και αντικείμενα οικιακής χρήσης [1].

### 1.3 Χαρακτηριστικά μεγέθη διαμόρφωσης πολυμερών

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, ως πολυμερική αλυσίδα θεωρείται μια αλληλουχία  $n+1$  ατόμων και  $n$  δεσμών, καθένας από τους οποίους συνδέει δύο διαδοχικά άτομα. Στις επόμενες παραγράφους περιγράφονται συνοπτικά τα μεγέθη που χρησιμοποιούνται για το χαρακτηρισμό της διαμόρφωσης και του σχήματος που υιοθετούν οι αλυσίδες αυτές.

### 1.3.1 Από άκρου εις άκρο διάνυσμα

Το από άκρου εις άκρο διάνυσμα (end-to-end vector) της αλυσίδας ορίζεται ως :

$$\vec{R} = \vec{r}_n - \vec{r}_0 = \sum_{i=1}^n (\vec{r}_i - \vec{r}_{i-1}) = \sum_{j=1}^n \vec{b}_j$$

όπου  $\vec{r}_i$  το διάνυσμα θέσης του ατόμου  $i$  ( $i=0, 1, \dots, n$ ) και  $\vec{b}_j$  το διάνυσμα του δεσμού  $j$  ( $j=1, \dots, n$ ) [5].

### 1.3.2 Γυροσκοπική ακτίνα

Η γυροσκοπική ακτίνα (radius of gyration) της αλυσίδας  $R_g$ , ορίζεται από τη μέση τετραγωνική απόσταση μεταξύ των μονομερών του και του κέντρου μάζας της  $\vec{r}_{cm}$  ως:

$$R_g^2 \equiv \frac{1}{\sum_{i=0}^n m_i} \sum_{i=0}^n m_i (\vec{r}_i - \vec{r}_{cm})^2$$

με:

$$\vec{r}_{cm} \equiv \frac{1}{\sum_{i=0}^n m_i} \sum_{i=0}^n m_i \vec{r}_i$$

και  $m_i$  τη μάζα του ατόμου  $i$ . Στα παρακάτω, χωρίς βλάβη της γενικότητας, θα θεωρηθεί ότι οι μάζες  $m_i$  είναι όλες ίσες μεταξύ τους.

Η γυροσκοπική ακτίνα είναι ιδιαίτερα χρήσιμη, αφού μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το χαρακτηρισμό της έκτασης στο χώρο πολυμερών οποιασδήποτε αρχιτεκτονικής, όπως π.χ. στην περίπτωση των διακλαδισμένων ή των δακτυλιοειδών πολυμερών, όπου το από άκρου εις άκρο διάνυσμα δεν αποτελεί καλώς ορισμένη έννοια, καθώς διαθέτουν πολλά ή καθόλου άκρα [5].

### 1.3.3 Γυροσκοπικός τανυστής και μέτρα σχήματος αλυσίδας που προκύπτουν από τις ιδιοτιμές του

Θεωρώντας τα διανύσματα θέσης των σκελετικών ατόμων ως προς σύστημα συντεταγμένων με αρχή το κέντρο μάζας της αλυσίδας,  $\vec{s}_i = \vec{r}_i - \vec{r}_{cm} = (x_i, y_i, z_i)$ , ο γυροσκοπικός τανυστής (gyration tensor)  $\mathcal{S}$  της αλυσίδας ορίζεται ως:

$$\mathbf{S} = \frac{1}{n+1} \sum_{i=0}^n \vec{s}_i \vec{s}_i^T = \begin{bmatrix} \overline{x^2} & \overline{xy} & \overline{xz} \\ \overline{xy} & \overline{y^2} & \overline{yz} \\ \overline{xz} & \overline{yz} & \overline{z^2} \end{bmatrix}$$

Εάν οι ιδιοτιμές του τανυστή  $\mathbf{S}$  είναι  $\overline{X^2}, \overline{Y^2}$  και  $\overline{Z^2}$  με  $\overline{X^2} \geq \overline{Y^2} \geq \overline{Z^2}$ , χρησιμοποιώντας το σύστημα συντεταγμένων που ορίζεται από τα ιδιοδιανύσματά του, ο τανυστής μπορεί να εκφραστεί στην απλούστερη μορφή του ως:

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

Η πρώτη αναλλοίωτη σταθερά του  $\mathbf{S}$  είναι το τετράγωνο της γυροσκοπικής ακτίνας  $s^2$  που συμβολίζεται και ως  $R_g^2$ :

$$s^2 = R_g^2 = I_1 = \text{tr}(\mathbf{S}) = \overline{X^2} + \overline{Y^2} + \overline{Z^2}$$

Η ανισοτροπία του σχήματος μιας αλυσίδας σε μια δεδομένη διαμόρφωση μπορεί να οριστεί ως:

$$\widehat{\mathbf{S}} = \mathbf{S} - \frac{1}{3} \text{tr}(\mathbf{S}) \mathbf{I}$$

όπου  $\mathbf{I}$  ο μοναδιαίος τανυστής. Επιπλέον, ο  $\widehat{\mathbf{S}}$  μπορεί να χωριστεί σε δύο όρους:

$$\widehat{\mathbf{S}} = b \text{diag}(2/3, -1/3, -1/3) + c \text{diag}(0, 1/2, -1/2)$$

Η ασφαιρικότητα ( $b$ ) ορίζεται ως:

$$b = \overline{X^2} - 1/2 (\overline{Y^2} + \overline{Z^2}), b \geq 0$$

και η ακυλινδρικήτητα ( $c$ ) ως:

$$c = \overline{Y^2} - \overline{Z^2}, c \geq 0$$

Οι ποσότητες  $b$  και  $c$  είναι ιδιαίτερα χρήσιμες για το χαρακτηρισμό του σχήματος. Για τετραεδρικές απεικονίσεις ή απεικονίσεις με υψηλή συμμετρία ισχύει:  $b = c = 0$ , ενώ για απεικονίσεις κυλινδρικής συμμετρίας:  $c = 0$ .

Ως γενικό μέτρο της σχηματικής ανισοτροπίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο όρος  $\text{tr}(\widehat{\mathbf{S}} \widehat{\mathbf{S}})$ , μια συνάρτηση των αναλλοιώτων του  $\mathbf{S}$ :

$$\text{tr}(\widehat{\mathbf{S}} \widehat{\mathbf{S}}) = 2/3 b^2 + 1/2 c^2 = 2/3 I_1^2 - 2I_2$$

Από τον παραπάνω όρο μπορεί να οριστεί η αδιάστατη σχετική ανισοτροπία  $\kappa^2$  (με τιμές μεταξύ 0 και 1):

$$\kappa^2 = 3/2 \text{tr}(\widehat{\mathbf{S}} \widehat{\mathbf{S}}) / \{\text{tr}(\widehat{\mathbf{S}})\}^2 = (b^2 + 3/4 c^2) / s^4 = 1 - 3 I_2 / I_1^2$$

Μια γραμμική διάταξη σκελετικών ατόμων αντιστοιχεί σε  $\kappa^2 = 1$ , ενώ απεικονίσεις τετραεδρικής διάταξης ή απεικονίσεις με υψηλή συμμετρία αντιστοιχούν σε  $\kappa^2 = 0$  [6].

### 1.3.4 Τανυστής διαμόρφωσης

Ως τανυστής διαμόρφωσης (conformation tensor) ενός συστήματος  $N$  πολυμερικών αλυσίδων, ορίζεται ο μέσος τανυστής διαμόρφωσης των αλυσίδων του:

$$\tilde{\mathbf{c}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \tilde{\mathbf{c}}_i$$

και

$$\tilde{\mathbf{c}}_i = 3 \frac{\vec{R}_i \vec{R}_i^T}{\langle R_i^2 \rangle_0}$$

όπου  $\vec{R}_i$  είναι το από άκρου εις άκρο διάνυσμα της αλυσίδας  $i$  ( $i = 1, \dots, N$ ) και  $\langle R_i^2 \rangle_0$  είναι η μέση τετραγωνική από άκρου εις άκρο απόσταση της αλυσίδας απουσία ροής στις ίδιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας [7].

### 1.3.5 Λόγος της γυροσκοπικής ακτίνας και του από άκρου εις άκρο διανύσματος

Ο λόγος της μέσης τετραγωνικής από άκρου εις άκρο απόστασης προς τη γυροσκοπική ακτίνα χρησιμοποιείται ως ένδειξη της διαμόρφωσης των μορίων των πολυμερών. Λόγω του ότι η τιμή του  $\langle R_g^2 \rangle$  εξαρτάται από το μήκος των αλυσίδων, το οποίο συνδέεται άμεσα με το  $\langle R^2 \rangle$ , ο λόγος αυτός καθιστά εφικτή τη σύγκριση των  $\langle R_g^2 \rangle$  συστημάτων διαφορετικού μοριακού βάρους. Το μοντέλο της ελεύθερα συνδεδεμένης αλυσίδας προβλέπει τιμή του λόγου ίση με 6. Για ημι-εύκαμπτες αλυσίδες η τιμή του λόγου αυξάνεται, ενώ γίνεται πολύ μεγαλύτερη για άκαμπτα μόρια [8].

### 1.3.6 Μήκος Kuhn

Όταν το μέγεθος μιας πολυμερικής αλυσίδας είναι αρκετά μεγάλο σε σύγκριση με το χαρακτηριστικό μήκος (εμβέλεια) των τοπικών αλληλεπιδράσεων κατά μήκος του περιγράμματός της, τότε μια αλυσίδα που υπόκειται μόνο σε τοπικές αλληλεπιδράσεις (αδιατάρακτη ή ιδανική αλυσίδα) μπορεί να περιγράψει ως αλληλουχία  $n_k$  ασυσχέτιστων διαδοχικών τμημάτων μέσου μήκους  $b_k$ , το οποίο ονομάζεται μήκος Kuhn. Το μήκος περιγράμματος (contour length) της αλυσίδας  $L$  είναι:

$$L = n_k b_k$$

και όπως θα δειχθεί παρακάτω, στην περίπτωση αυτή η μέση τετραγωνική από άκρου εις άκρο απόσταση της αλυσίδας δίνεται από τη σχέση:

$$\langle R^2 \rangle = n_k b_k^2$$

Είναι προφανές ότι το μήκος Kuhn αποτελεί μέτρο της εμβέλειας των τοπικών αλληλεπιδράσεων και της δυσκαμψίας (stiffness) των πολυμερών [9].

### 1.3.7 Χαρακτηριστικός λόγος των αλυσίδων

Ο χαρακτηριστικός λόγος,  $C_\infty$ , ορίζεται από την σχέση:

$$\langle R^2 \rangle = C_\infty n b^2$$

Η τιμή  $C_\infty = 1$  αντιστοιχεί σε πολυμερή με δομή τυχαίου περιπάτου (random walk), όπως περιγράφεται παρακάτω για το μοντέλο ελεύθερα συνδεδεμένης αλυσίδας (Ενότητα 1.5.1). Ο χαρακτηριστικός λόγος παίρνει την τιμή 2 όταν η γωνία των δεσμών είναι σταθερή και ίση με  $109.47^\circ$  (τετραεδρική δομή), όπως προβλέπεται και από το μοντέλο της ελεύθερα περιστρεφόμενης αλυσίδας (Ενότητα 1.5.2). Όσο ο λόγος  $C_\infty$  ενός πολυμερούς πλησιάζει το 2, τόσο πιο όλκιμο είναι. Το ακραίο όριο για την ολκιμότητα είναι η τιμή  $C_\infty = 7.5$ , η οποία βρίσκεται στο μεταίχμιο μεταξύ ελαστικότητας και θραύσης [10].

## 1.4 Διατμητική και εκτατική ροή

Η μηχανική των συνεχών μέσων θεωρεί πως τα ρευστά αποτελούνται από άπειρο αριθμό σωματιδίων ή υλικών σημείων. Επίπεδα ή επιφάνειες που περιέχουν σταθερό αριθμό υλικών σημείων ονομάζονται στρώματα και σε καταστάσεις ροής και παραμόρφωσης, οι αποστάσεις μεταξύ γειτονικών υλικών σημείων και μεταξύ στρωμάτων αλλάζουν. Δύο είναι οι κύριες κατηγορίες ροής: η διατμητική και η εκτατική ροή.

Στην περίπτωση μόνιμης διατμητικής ροής, η μακροσκοπική ταχύτητα  $v_1$  στη διεύθυνση  $x_1$  είναι, σε καρτεσιανές συντεταγμένες (με σύστημα αξόνων το  $x_1, x_2$  και  $x_3$ ):

$$v_1 = \dot{\gamma} x_2$$

όπου  $\dot{\gamma}$  είναι ο ρυθμός διάτμησης. Τα στρώματα που καθορίζονται από τις διάφορες τιμές του  $x_2$  ολισθαίνουν το καθένα ως προς τα γειτονικά του και έτσι η απόσταση δύο σημείων της ίδιας ροϊκής γραμμής διατηρείται σταθερή κατά τη διάρκεια της ροής [11].

Εν αντιθέσει, στην περίπτωση της εκτατικής ροής, η απόσταση μεταξύ διαδοχικών στρωμάτων με προσανατολισμό κάθετο στη διεύθυνση της ροής ολοένα αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου. Έτσι και η απόσταση δύο σημείων της ίδιας ροϊκής γραμμής ολοένα αυξάνεται κατά την εξέλιξη της ροής. Οι ταχύτητες των σωματιδίων για τους τρεις άξονες,  $x_1$ ,  $x_2$  και  $x_3$ , δίνονται από τις ακόλουθες σχέσεις:

$$v_1 = \dot{\epsilon}_1 x_1$$

$$v_2 = \dot{\epsilon}_2 x_2$$

$$v_3 = \dot{\epsilon}_3 x_3$$

όπου  $\dot{\epsilon}_i$  είναι οι ρυθμοί παραμόρφωσης, που μπορεί να είναι αυθαίρετες συναρτήσεις του χρόνου και της θέσης του εκάστοτε σωματιδίου. Για την περίπτωση της μόνιμης εκτατικής ροής έκτασης σταθερής κατάστασης, οι ποσότητες  $\dot{\epsilon}_i$  είναι σταθερές και βάσει της εξίσωσης συνέχειας πρέπει να ισχύει [11]:

$$\dot{\epsilon}_1 + \dot{\epsilon}_2 + \dot{\epsilon}_3 = 0$$

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας μελετήθηκε η περίπτωση της μονοαξονικής εκτατικής ροής.

## 1.5 Θεωρητικά μοντέλα πολυμερών

Στις επόμενες παραγράφους θα παρουσιαστούν εν συντομία θεωρητικά μοντέλα για την περιγραφή των ιδιοτήτων των πολυμερικών συστημάτων, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν σε επόμενα κεφάλαια της εργασίας.

### 1.5.1 Ελεύθερα συνδεδεμένη αλυσίδα (freely jointed chain)

Το μοντέλο αυτό περιγράφει μια ιδανική αλυσίδα υποθέτοντας ότι οι σκελετικοί δεσμοί της είναι πλήρως ασυσχέτιστοι μεταξύ τους. Ως εκ τούτου, για κάθε ζεύγος δεσμών της αλυσίδας θα ισχύει:

$$\langle \vec{b}_i \cdot \vec{b}_j \rangle = b^2 \langle \cos(\theta) \rangle = 0 \implies \langle \cos(\theta) \rangle = 0$$

και

$$\langle \vec{R} \rangle = 0$$

Αποδεικνύεται ότι η μέση τετραγωνική από άκρου εις άκρο απόσταση δίνεται από την σχέση:

$$\langle R^2 \rangle = nb^2$$



Η κλιμάκωση δηλαδή της από άκρου εις άκρο απόστασης της αλυσίδας με το μοριακό βάρος, ακολουθεί τη συμπεριφορά της μέσης τετραγωνικής απόστασης τυχαίου περιπάτου  $n$  βημάτων, μέσου μήκους  $b$ .

Η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας για το μήκος του από άκρου εις άκρο διανύσματος, η οποία εξαρτάται από το πλήθος των δεσμών, είναι η ακόλουθη:

$$p_0(R) = \frac{1}{2\pi^2 R} \int_0^\infty \sin(\rho R) \left( \frac{\sin(\rho b)}{\rho b} \right)^n \rho d\rho$$

όπου  $\rho$  η πυκνότητα του συστήματος. Αν επιλεγεί  $b$  ίσο με το μήκος  $Kuhn$  για ατομιστικές αλυσίδες πολυαιθυλενίου απείρου μήκους, τότε το  $n$  θα συμβολίζει το πλήθος των τμημάτων  $Kuhn$  που αντιστοιχούν σε ένα συγκεκριμένο μήκος αλυσίδας.

Αποδεικνύεται ότι παρουσία πεδίου παραμόρφωσης/προσανατολισμού  $\mathbf{a}$ , οι όροι του τανυστή διαμόρφωσης θα είναι:

$$\tilde{c}_{\alpha\beta} = \frac{3}{\langle R^2 \rangle_0} \cdot \frac{\int_0^\infty R_\alpha R_\beta p_0(R) \exp\left(\frac{3}{\langle R^2 \rangle_0} \mathbf{a} : \mathbf{R}\mathbf{R}\right) d^3 R}{\int_0^\infty p_0(R) \exp\left(\frac{3}{\langle R^2 \rangle_0} \mathbf{a} : \mathbf{R}\mathbf{R}\right) d^3 R}$$

και για την περίπτωση μονοαξονικής εκτατικής ροής [7]:

$$\tilde{c}_{\alpha\beta} = \frac{3}{\langle R^2 \rangle_0} \cdot \frac{\int_0^\infty R_\alpha R_\beta p_0(R) \exp\left(\frac{3}{\langle R^2 \rangle_0} a_{xx} R_x^2\right) d^3 R}{\int_0^\infty p_0(R) \exp\left(\frac{3}{\langle R^2 \rangle_0} a_{xx} R_x^2\right) d^3 R}$$

Τέλος, με αντικατάσταση της εξίσωσης για το  $p_0(R)$  στην παραπάνω εξίσωση και μετατροπή σε πολικές συντεταγμένες, προκύπτουν οι διαγώνιοι όροι του τανυστή διαμόρφωσης για τη μονοαξονική εκτατική ροή ως εξής:

$$\tilde{c}_{xx} = \frac{\int_0^1 f_n(x) \left( \int_0^{\sqrt{3nx^2}} \omega^2 \exp(\alpha_{xx} \omega^2) d\omega \right) dx}{\int_0^1 f_n(x) \left( \int_0^{\sqrt{3nx^2}} \exp(\alpha_{xx} \omega^2) d\omega \right) dx}$$

$$\tilde{c}_{yy} = \frac{1}{2} (3\langle \tilde{R}^2 \rangle - \tilde{c}_{xx})$$

$$\tilde{c}_{zz} = \frac{1}{2} (3\langle \tilde{R}^2 \rangle - \tilde{c}_{xx})$$

όπου:

$$\langle \tilde{R}^2 \rangle \equiv \frac{\langle R^2 \rangle}{\langle R^2 \rangle_0} = n \frac{\int_0^1 x^2 f_n(x) \left( \int_0^{\sqrt{3nx^2}} \exp(\alpha_{xx} \omega^2) d\omega \right) dx}{\int_0^1 f_n(x) \left( \int_0^{\sqrt{3nx^2}} \exp(\alpha_{xx} \omega^2) d\omega \right) dx}$$

Ο όρος  $f_n(x)$ , για  $x = R/(nb)$  είναι μια μορφή της συνάρτησης πυκνότητας πιθανότητας στην ισορροπία ( $p_0(R)$ ), τέτοια ώστε τα όρια ολοκλήρωσης να γίνονται 0 και 1. Εξαρτάται από τον αριθμό των τμημάτων  $Kuhn$  που αντιστοιχούν σε κάθε αλυσίδα [12].

### 1.5.2 Ελεύθερα περιστρεφόμενη αλυσίδα (freely rotating chain)

Στο μοντέλο αυτό η γωνία μεταξύ δύο διαδοχικών διανυσμάτων δεσμών είναι  $\theta$  (με  $0 \leq \theta \leq \pi$ ), ενώ δεν υπάρχει καμία άμεση συσχέτιση μεταξύ δύο οποιονδήποτε διέδρων γωνιών. Για κάθε ζεύγος δεσμών της αλυσίδας ισχύει:

$$\langle \vec{b}_i \cdot \vec{b}_j \rangle = b^2 \cos(\theta)^{|i-j|}$$

ενώ αποδεικνύεται ότι, για  $n \gg 1$ , η μέση τετραγωνική τιμή της από άκρου εις άκρο απόστασης εξαρτάται μόνο από το μήκος, το πλήθος και τη σταθερή τιμή των γωνιών των δεσμών [5]:

$$\langle R^2 \rangle = \frac{1 + \cos(\theta)}{1 - \cos(\theta)} nb^2$$

Παρατηρείται ότι το μοντέλο αυτό προβλέπει πιο εκτεταμένες διαμορφώσεις σε σχέση με το freely joined chain, αφού στην τυπική περίπτωση τετραεδρικών γωνιών μεταξύ διαδοχικών δεσμών ( $\theta \sim 70.5^\circ$ ), η παραπάνω εξίσωση γίνεται  $\langle R^2 \rangle \sim 2 nb^2$ , δηλαδή η προβλεπόμενη τιμή του  $\langle R^2 \rangle$  είναι διπλάσια από αυτήν του μοντέλου ελεύθερα συνδεδεμένης αλυσίδας [12].

### 1.5.3 Μοντέλο αλτήρα (dumbbell)

Είναι ίσως το πιο απλό θεωρητικό μοντέλο, στο οποίο το πολυμερικό σύστημα θεωρείται ως συλλογή ελατηρίων Hooke. Στην περίπτωση αυτή, η πυκνότητα πιθανότητας του από άκρου εις άκρο διανύσματος δίνεται από τη σχέση:

$$p_0(\mathbf{R}) = \left( \frac{H}{2k_B T} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{H R^2}{2k_B T} \right]$$

όπου  $R$  το μήκος του από άκρου εις άκρον διανύσματος και  $H$  η σταθερά του ελατηρίου. Η μέση τιμή του από άκρου εις άκρο διανύσματος εξαρτάται μόνο από τη σταθερά του ελατηρίου και υπολογίζεται ως:

$$\langle R^2 \rangle_0 = \frac{3k_B T}{H}$$

Επιπλέον, ο συντελεστής αυτοδιάχυσης δίνεται από τη σχέση:

$$D = \frac{k_B T}{2\zeta}$$

με  $\zeta$  το συντελεστή τριβής που «αισθάνεται» καθένα από τα ημίσεια της αλυσίδας που συνδέονται με το ελατήριο. Ο χαρακτηριστικός χρόνος «χαλάρωσης», δηλαδή ο χρόνος που χρειάζεται μια αλυσίδα για να διαχυθεί κατά  $\langle R^2 \rangle_0$  με βάση το μοντέλο αλτήρα είναι [13]:

$$\lambda_m = \frac{\langle R^2 \rangle_0}{6D} = \frac{\zeta}{H}$$

#### 1.5.4 Μοντέλο FENE

Το μοντέλο αυτό υπερέχει έναντι άλλων μοντέλων (π.χ. του Rouse) για τις περιπτώσεις μελέτης ροής με υψηλούς ρυθμούς διάτμησης και εκτατικής ροής με υψηλούς ρυθμούς παραμόρφωσης. Τέτοιες συνθήκες ροής συνεπάγονται αυξημένη πιθανότητα οι αλυσίδες να υιοθετήσουν πιο εκτεταμένες διαμορφώσεις και οι προσεγγίσεις του μοντέλου FENE (Finitely Extensible Nonlinear Elastic) βασίζονται σε αυτό.

Συγκεκριμένα, το μοντέλο περιγράφει κάθε πολυμερική αλυσίδα ως έναν ελαστικό αλτήρα (dumbbell) με μέγιστο μήκος έκτασης  $L$  και σταθερά ελατηρίου  $H$ . Η κατανομή πιθανότητας του από άκρου εις άκρο διανύσματος μιας αδιατάρακτης αλυσίδας στην ισορροπία δίνεται από τη σχέση:

$$p_0(\mathbf{R}) = \begin{cases} ct \left[ 1 - (R/L)^2 \right]^{HL^2/2k_B T}, & r < L \\ 0, & r \geq L \end{cases}$$

και η μέση τιμή του τετραγώνου του από άκρου εις άκρο διανύσματος είναι:

$$\langle R^2 \rangle_0 = \frac{3L^2}{B+5} = \frac{3k_B T}{H} \frac{B}{B+5}$$

με  $B := HL^2/k_B T$ . Για να αντιστοιχισθεί το ατομιστικό μοντέλο στο μοντέλο FENE, θα πρέπει το  $L$  να ισούται με το μήκος του περιγράμματος (contour length) ή της ραχοκοκαλιάς (backbone) της ατομιστικής αναπαράστασης της αλυσίδας:

$$L = n l \sin\left(\frac{\theta_0}{2}\right)$$

Υπό την παραδοχή ότι η τιμή του  $\langle R^2 \rangle_0$  είναι ίδια για τα δύο μοντέλα και χρησιμοποιώντας την τιμή του  $\langle R^2 \rangle_0$  που προκύπτει από προσομοίωση, το  $B$  μπορεί να υπολογιστεί ως:

$$B = \frac{3L^2}{\langle R^2 \rangle_0} - 5$$

και από αυτό, η τιμή της σταθεράς του ελατηρίου ως [13]:

$$H = \frac{3k_B T}{\langle R^2 \rangle_0} - \frac{5 k_B T}{L^2}$$

Με κατάλληλες αντικαταστάσεις και μετατρέποντας τις συντεταγμένες σε πολικές, προκύπτουν οι διαγώνιοι όροι του τανυστή διαμόρφωσης για την περίπτωση του μονοαξονικού εφελκυσμού:

$$\tilde{c}_{xx} = \frac{\int_0^1 x(1-x^2)^{B/2} \left( \int_0^{\sqrt{(B+5)x^2}} \omega^2 \exp(\alpha_{xx}\omega^2) d\omega \right) dx}{\int_0^1 x(1-x^2)^{B/2} \left( \int_0^{\sqrt{(B+5)x^2}} \exp(\alpha_{xx}\omega^2) d\omega \right) dx}$$

$$\tilde{c}_{yy} = \frac{1}{2} (3\langle \tilde{R}^2 \rangle - \tilde{c}_{xx})$$

$$\tilde{c}_{zz} = \frac{1}{2} (3\langle \tilde{R}^2 \rangle - \tilde{c}_{xx})$$

Επιπλέον, όπως και στο μοντέλο του αλτήρα, εάν ο συντελεστής αυτοδιάχυσης δίνεται από τη σχέση:

$$D = \frac{k_B T}{2\zeta}$$

ο χαρακτηριστικός χρόνος «χαλάρωσης» που προκύπτει είναι [13]:

$$\lambda_m = \frac{\langle R^2 \rangle_0}{6D} = \frac{\zeta}{H} \frac{B}{B+5}$$

### 1.5.5 Μοντέλο Rouse

Πρόκειται για ένα δημοφιλές μοντέλο, το οποίο χρησιμοποιεί όχι έναν χρόνο, αλλά ένα εύρος χρόνων «χαλάρωσης» για το εκάστοτε μελετώμενο σύστημα. Κάθε μόριο πολυμερούς αναπαρίσταται ως ακολουθία  $(n+1)$  σωματιδίων Brown, καθένα από τα οποία αντιμετωπίζει τριβή, η οποία δηλώνεται από έναν συντελεστή τριβής  $\zeta$ , και συνδέεται με  $n$  ελατήρια Hooke σταθεράς  $H$ . Πρέπει να τονισθεί ότι οι κόμβοι Brown δεν αντιπροσωπεύουν τα άτομα της κύριας αλυσίδας του πολυμερούς, αλλά ευρύτερες περιοχές της αλυσίδας, αντίστοιχες των τμημάτων Kuhn, οι οποίες εξαρτώνται από τον τύπο της αλυσίδας. Το μοντέλο αυτό χρησιμοποιείται ευρέως στην κινητική θεωρία, καθώς διαθέτει μεγάλο αριθμό εσωτερικών βαθμών ελευθερίας και περιλαμβάνει

δυνατότητες προσανατολισμού και επιμήκυνσης των αλυσίδων. Σε αντίθεση με το μοντέλο FENE, δεν έχει σταθερό μήκος περιγράμματος (contour length) και μάλιστα η επιμήκυνση των αλυσίδων μπορεί να πάρει αφύσικα μεγάλες τιμές. Οι βασικές παράμετροι του μοντέλου είναι: η σταθερά του ελατηρίου  $H$ , ο συντελεστής τριβής  $\zeta$  ανά σωματίδιο, όπως επίσης και ο αριθμός σωματιδίων ( $n + 1$ ), που μπορεί να ταυτισθεί με το αριθμό των τμημάτων Kuhn της αλυσίδας. [14] Η κατανομή πιθανότητας ισορροπίας του από άκρου εις άκρο διανύσματος μιας αδιατάρακτης αλυσίδας δίνεται από τη σχέση:

$$p_0(\mathbf{R}) = \left( \frac{3}{2\pi \langle R^2 \rangle_0} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{3}{2} \frac{R^2}{\langle R^2 \rangle_0} \right)$$

με  $R$  να είναι το μήκος του  $\mathbf{R}$  και [13]:

$$\langle R^2 \rangle_0 = \frac{3nk_B T}{H}$$

Η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας του από άκρου εις άκρο διανύσματος παρουσία μονοαξονικού προσανατολιστικού πεδίου  $a_{xx}$  δόθηκε παραπάνω και, με βάση αυτήν, οι διαγώνιοι όροι του τανυστή διαμόρφωσης για τον μονοαξονικό εφελκυσμό, που προκύπτουν με κατάλληλες αντικαταστάσεις, είναι οι εξής:

$$\tilde{c}_{xx} = \frac{1}{1 - 2a_{xx}}, \tilde{c}_{yy} = 1, \tilde{c}_{zz} = 1$$

Εφόσον η διαχυτότητα της αλυσίδας δίνεται από την εξίσωση

$$D = \frac{k_B T}{(n + 1)\zeta}$$

(βλ. ανωτέρω εξίσωση για μοντέλο αλτήρα FENE), ο μέγιστος χρόνος «χαλάρωσης»  $\lambda_m$  θα είναι:

$$\lambda_m = \frac{\langle R^2 \rangle_0}{6D} = \frac{\zeta}{H} \frac{n(n + 1)}{2}$$

Το μοντέλο Rouse έχει  $n$  κανονικούς τρόπου (normal modes) «χαλάρωσης». Ο καθένας προκύπτει από έναν γραμμικό συνδυασμό των συντεταγμένων των σωματιδίων και η συνάρτηση αποσυσχέτισης του καθενός φθίνει εκθετικά και ανεξάρτητα από τους άλλους τρόπους. Οι τρόποι αριθμούνται με  $p = 1, 2, 3, \dots, n$ , με τους μικρότερους να περιγράφουν τις πιο βραδείες, συνεργατικές κινήσεις της αλυσίδας. Το φάσμα των χρόνων «χαλάρωσης» που προκύπτει από τη «χαλάρωση» (μείωση της αυτοσυσχέτισης) του κάθε τρόπου δίνεται από τη σχέση:

$$\tau_p = \frac{\frac{\zeta}{H}}{4 \sin^2 \left( \frac{\pi p}{2(n + 1)} \right)} = \frac{\frac{\lambda_m}{n(n + 1)}}{24 \sin^2 \left( \frac{\pi p}{2(n + 1)} \right)}$$

Τέλος, το φάσμα των χρόνων «χαλάρωσης» της τάσης ορίζεται ως [13]:

$$\lambda_p = \frac{\tau_p}{2}$$

## 1.6 Σκοπός της διπλωματικής εργασίας

Κύριος σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η μελέτη της επίδρασης του μονοαξονικού εφελκυσμού στις ιδιότητες διαμόρφωσης τηγμάτων πολυαιθυλενίου πεντακοσίων και χιλίων ατόμων άνθρακα ανά αλυσίδα με εφαρμογή της μεθόδου μοριακής προσομοίωσης Monte Carlo. Επιπλέον ζητούμενα ήταν ο έλεγχος της ορθής λειτουργίας του κώδικα που χρησιμοποιήθηκε, ο οποίος εκτελεί τη μεθοδολογία Monte Carlo σε υπολογιστή, και η παραλληλοποίησή του προκειμένου να βελτιωθεί η υπολογιστική του αποδοτικότητα. Τέλος, εξετάστηκε η επίδραση του μεγέθους των συστημάτων που προσομοιώθηκαν (size effect) στις μετρούμενες ιδιότητες υπό εκτατική ροή, καθώς και η επίδραση της αύξησης του ρυθμού της επιβαλλόμενης παραμόρφωσης στα αποτελέσματα.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΜΟΡΙΑΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ

### 2.1 Στατιστικά σύνολα και χώρος απεικονίσεων

Οι μοριακές προσομοιώσεις παράγουν πληροφορίες σε ατομιστικό επίπεδο (θέσεις, δυνάμεις και ταχύτητες ατόμων/μορίων) από τις οποίες εξάγονται οι μακροσκοπικές ιδιότητες των μελετώμενων συστημάτων (π.χ. πυκνότητα, πίεση, εσωτερική ενέργεια κ.ά.) βάσει των αρχών της στατιστικής θερμοδυναμικής. Κατά τη διάρκεια μιας προσομοίωσης παράγονται πολλές διαφορετικές απεικονίσεις του υπό μελέτη συστήματος, καθεμία από τις οποίες συνδέεται με μια πιθανότητα υλοποίησης (δηλ. την πιθανότητα το σύστημα να βρεθεί στην κατάσταση αυτή). Σε μια κλασική περιγραφή, κάθε μικροσκοπική κατάσταση στην οποία μπορεί να βρίσκεται ένα σύστημα  $N$  ατόμων ορίζεται από τις θέσεις ( $\mathbf{q} = \{\mathbf{q}_i\} = \{(q_{i,x}, q_{i,y}, q_{i,z})\}, i = 1, \dots, N$ ) και τις ορμές ( $\mathbf{p} = \{\mathbf{p}_i\} = \{(p_{i,x}, p_{i,y}, p_{i,z})\}, i = 1, \dots, N$ ) των ατόμων που το απαρτίζουν. Το σύνολο των καταστάσεων όπου μπορεί να βρεθεί ένα σύστημα αποτελεί το σύνολο σημείων ενός χώρου  $6N$  διαστάσεων (μία για κάθε συνιστώσα της θέσης ή της ορμής κάθε ατόμου), ο οποίος καλείται χώρος των φάσεων ή χώρος απεικονίσεων ( $\Gamma$ ). Η πιθανότητα να βρεθεί το σύστημα σε μια συγκεκριμένη κατάσταση (σε ένα σημείο του χώρου των φάσεων) καθορίζεται από τους μακροσκοπικούς περιορισμούς που του επιβάλλονται, οι οποίοι ορίζουν ένα στατιστικό σύνολο ισορροπίας [15] [16].

Σε κάθε στατιστικό σύνολο, ένα πλήθος θερμοδυναμικών μεταβλητών ( $\mathbf{X}$ ) διατηρούνται σταθερές, ενώ οι συζυγείς τους μεταβλητές μπορούν να μεταβάλλονται. Η πιθανότητα το σύστημα να βρεθεί σε μια συγκεκριμένη κατάσταση (σημείο του χώρου των φάσεων) καθορίζεται από μια συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας της μορφής [9]:

$$p(\mathbf{X}; \mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{Z} \exp(-\beta \mathcal{G}(\mathbf{X}; \mathbf{q}, \mathbf{p}))$$

με  $Z$  τη συνάρτηση επιμερισμού (ή παράγοντα κανονικοποίησης):

$$Z(\mathbf{X}) = C \int_{\Gamma} p(\mathbf{X}; \mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q} d\mathbf{p}$$

όπου  $C$  ένας παράγοντας στον οποίο λαμβάνεται υπόψιν η ταυτόσημη φύση των σωματιδίων του συστήματος και το όριο της διακριτοποίησης του φασικού χώρου λόγω της αρχής της αβεβαιότητας. Χαρακτηριστικά, για ένα σύστημα  $N$  μονοατομικών μορίων ο παράγοντας αυτός είναι:

$$C = \frac{1}{N! h^{3N}}$$

Η συνάρτηση επιμερισμού συνδέει το στατιστικό σύνολο με ένα θερμοδυναμικό δυναμικό ως εξής:

$$\mathcal{F}(\mathbf{X}) = -k_B T \ln(Z(\mathbf{X}))$$

Το άθροισμα όλων των πιθανοτήτων των μικροκαταστάσεων ενός συστήματος, με βάση τα παραπάνω, ισούται με τη μονάδα.

Ακολουθεί μια σύντομη επισκόπηση των παραπάνω, για καθένα από τα τέσσερα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα στατιστικά σύνολα στην στατιστική θερμοδυναμική, τα οποία είναι:

α) **Το μικροκανονικό (microcanonical)  $NVE$** , στο οποίο σταθερή τιμή έχουν ο αριθμός των ατόμων, ο όγκος του συστήματος και η ενέργειά του. Η πιθανότητα κάθε μικροκατάστασης  $m$  δίνεται από τη σχέση:

$$p_m = \frac{\delta_{E_m, E}}{Z(N, V, E)}$$

όπου  $E_m$  είναι η ενέργεια της μικροκατάστασης  $m$ ,  $\delta_{x,y}$  μια συνάρτηση (δέλτα του Kronecker) ίση με 1 όταν  $x = y$  και με 0 όταν  $x \neq y$  και  $Z(N, V, E)$  η συνάρτηση επιμερισμού, η οποία δίνεται από τη σχέση:

$$Z(N, V, E) = \sum_{\substack{\text{όλες οι μικροκαταστάσεις} \\ \text{n για N, V σταθερά}}} \delta_{E_n, E}$$

Αποδεικνύεται ότι το θερμοδυναμικό δυναμικό που αντιστοιχεί στο στατιστικό σύνολο  $NVE$  είναι η εντροπία [17]:

$$S = k_B \ln(Z(N, V, E))$$

β) **Το κανονικό (canonical)  $NVT$** , στο οποίο σταθερή τιμή έχουν ο αριθμός των ατόμων, ο όγκος του συστήματος και η θερμοκρασία.

Η πιθανότητα κάθε μικροκατάστασης  $m$  δίνεται από τη σχέση:

$$p_m = \frac{e^{-\beta E_m}}{Z(N, V, T)}$$



όπου  $E_m$  είναι η συνολική ενέργεια της μικροκατάστασης και  $Z(N, V, T)$  η συνάρτηση επιμερισμού, η οποία δίνεται από τη σχέση:

$$Z(N, V, T) = \sum_{\substack{\text{όλες οι μικροκαταστάσεις} \\ \text{η για } N, V \text{ σταθερά}}} e^{-\beta E_m}$$

Αποδεικνύεται ότι το θερμοδυναμικό δυναμικό που αντιστοιχεί στο στατιστικό σύνολο  $NVT$  είναι η ενέργεια Helmholtz [17]:

$$A = -k_B T \ln Z(N, V, T)$$

γ) **Το ισόθερμο-ισοβαρές (isothermal-isobaric)  $NPT$** , στο οποίο σταθερή τιμή έχουν ο αριθμός των ατόμων, η πίεση και η θερμοκρασία του συστήματος.

Η πιθανότητα κάθε μικροκατάστασης  $m$  δίνεται από τη σχέση:

$$p_m = \frac{e^{-\beta E_m - \beta P V_m}}{Z(N, P, T)}$$

όπου  $E_m$  είναι η συνολική ενέργεια της μικροκατάστασης,  $V_m$  ο όγκος της μικροκατάστασης και  $Z(N, P, T)$  η συνάρτηση επιμερισμού, η οποία δίνεται από τη σχέση:

$$Z(N, P, T) = \sum_{V=0}^{\infty} \sum_{\substack{\text{όλες οι μικροκαταστάσεις} \\ \text{η για } N, V \text{ σταθερά}}} e^{-\beta E_m - \beta P V}$$

Αποδεικνύεται ότι το θερμοδυναμικό δυναμικό που αντιστοιχεί στο στατιστικό σύνολο  $NPT$  είναι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs [17]:

$$G = -k_B T \ln Z(N, P, T)$$

δ) **Το μεγακανονικό (grand canonical)  $\mu VT$** , στο οποίο σταθερή τιμή έχουν το χημικό δυναμικό, ο όγκος και η θερμοκρασία του συστήματος

Η πιθανότητα κάθε μικροκατάστασης  $m$  δίνεται από τη σχέση:

$$p_m = \frac{e^{-\beta E_m + \beta \mu N_m}}{Z(\mu, V, T)}$$

όπου  $E_m$  είναι η συνολική ενέργεια της μικροκατάστασης,  $N_m$  ο αριθμός των σωματιδίων της μικροκατάστασης και  $Z(\mu, V, T)$  η συνάρτηση επιμερισμού, η οποία δίνεται από τη σχέση:

$$Z(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\text{όλες οι μικροκαταστάσεις} \\ \text{η για } N, V \text{ σταθερά}}} e^{-\beta E_n + \beta \mu N}$$

Αποδεικνύεται ότι το θερμοδυναμικό δυναμικό που αντιστοιχεί στο στατιστικό σύνολο  $\mu VT$  σε ένα σύστημα μίας φάσεως είναι το γινόμενο PV [17]:

$$PV = k_B T \ln Z(\mu, V, T)$$

## 2.2 Μοριακή αναπαράσταση

Για τις προσομοιώσεις πολυαιθυλενίου χρησιμοποιήθηκε μοριακό μοντέλο ενοποιημένων ατόμων. Αποτελεί συνήθη πρακτική, χρήσιμη για την αύξηση της υπολογιστικής αποδοτικότητας, κατά την οποία οι άνθρακες της κύριας αλυσίδας «ενώνονται» με τους υποκαταστάτες τους (δηλ. τα υδρογόνα). Οι ομάδες ατόμων που προκύπτουν από αυτήν την ένωση ( $\text{CH}_3$  και  $\text{CH}_2$ ) καλούνται ενοποιημένα άτομα και αποτελούν τα μικρότερα συστατικά στοιχεία της προσομοίωσης. Η μάζα των ομάδων αυτών ισούται με τη συνολική μάζα των ατόμων από τα οποία αποτελούνται και οι όροι των δυναμικών διαμοριακών αλληλεπιδράσεων τροποποιούνται αναλόγως ώστε να ενσωματώνονται σε αυτούς οι συνεισφορές όλων των αρχικών ατόμων. Το γεγονός ότι οι θέσεις των ενοποιημένων ατόμων καθορίζονται από τις θέσεις των ανθράκων της κύριας αλυσίδας εξασφαλίζει ότι το σχήμα του προσομοιωμένου πολυμερούς δεν θα διαφέρει κατά πολύ από αυτό της ατομικής αναπαράστασης και αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για την εξαγωγή συμπερασμάτων για τη δομή των διαμορφώσεων του πολυμερούς στο χώρο από τα δεδομένα της προσομοίωσης [18].

## 2.3 Πεδία δυνάμεων

Η δυναμική ενέργεια ενός συστήματος υπολογίζεται με βάση μια συναρτησιακή μορφή και το αντίστοιχο σύνολο παραμέτρων στην οποία αναφερόμαστε ως πεδίο δυνάμεων (force field).

Το πεδίο δυνάμεων (force field) που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, εκφράζει την ενέργεια του συστήματος ως άθροισμα όρων που περιγράφουν τις επιμέρους ενεργειακές συνεισφορές λόγω της μεταβολής των γωνιών των δεσμών ( $\mathcal{V}_{angles}$ ), της μεταβολής των διεδρων γωνιών ( $\mathcal{V}_{torsions}$ ) και των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων ( $\mathcal{V}_{non-bonded}$ ). Η τελευταία μπορεί να χωριστεί σε ενέργεια διαμοριακών και ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων,  $\mathcal{V}_{inter}$  και  $\mathcal{V}_{intra}$  αντιστοίχως. Έτσι, η συνολική ενέργεια του συστήματος δίνεται από την εξίσωση:

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}_{angles} + \mathcal{V}_{torsions} + \mathcal{V}_{non-bonded} =$$

$$\sum_{i=1}^{\# \text{γωνιών δεσμών}} \mathcal{V}_\alpha(\theta_i) + \sum_{i=1}^N \mathcal{V}_t(\varphi_i) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \mathcal{V}_{LJ}(r_{ij})$$

όπου  $N$  ο αριθμός των ατόμων,  $\theta_i$  οι γωνίες των δεσμών των ατόμων,  $\varphi_i$  οι διεδρες γωνίες και  $r_{ij}$  η απόσταση μεταξύ δύο ατόμων,  $i$  και  $j$ . Το μήκος των δεσμών θεωρήθηκε σταθερό και ίσο με  $1.54 \text{ \AA}$  και ως εκ τούτου δεν υπάρχει ενεργειακή συνεισφορά από τη μεταβολή του μήκους των δεσμών. Επίσης, στο χρησιμοποιούμενο πεδίο δυνάμεων δεν συμπεριλήφθηκε η συνεισφορά των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, κάτι που επιταχύνει τους υπολογισμούς. Τέλος, στην εξίσωση της συνολικής ενέργειας μπορεί να προστεθεί και ένας όρος για την ενέργεια του εφελκυστικού πεδίου, ο οποίος θα περιγραφεί στην Ενότητα 2.7. Οι επιμέρους όροι της παραπάνω εξίσωσης δίνονται αναλυτικά παρακάτω.

### 2.3.1 Ενέργεια μεταβολής των γωνιών των δεσμών

$$\mathcal{V}_\alpha(\theta_i) = \frac{1}{2}k_\theta(\theta_i - \theta_{eq})^2$$

όπου  $k_\theta = 123.188 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-1}$  η σταθερά ενέργειας και  $\theta_{eq} = 114^\circ$  η τιμή ισορροπίας τη γωνίας [19] [20].

### 2.3.2 Ενέργεια μεταβολής των διεδρων γωνιών

$$\mathcal{V}_t(\varphi_i) = \sum_{k=0}^8 c_k \cos^k(\varphi_i)$$

όπου χρησιμοποιούνται οι παράμετροι  $c_0 = 1.9890 \text{ kcal/mol}$ ,  $c_1 = 4.2323 \text{ kcal/mol}$ ,  $c_2 = -0.6021 \text{ kcal/mol}$ ,  $c_3 = -7.1770 \text{ kcal/mol}$ ,  $c_4 = 4.4250 \text{ kcal/mol}$ ,  $c_5 = 3.9064 \text{ kcal/mol}$ ,  $c_6 = -8.9196 \text{ kcal/mol}$ ,  $c_7 = -3.4494 \text{ kcal/mol}$ ,  $c_8 = 5.5974 \text{ kcal/mol}$  [19] [21].

### 2.3.3 Ενέργεια μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων

Αφορά ζεύγη ατόμων, τα οποία απέχουν μεταξύ τους απόσταση μεγαλύτερη των τριών ή τεσσάρων μηκών δεσμών και μπορεί να βρίσκονται στην ίδια αλυσίδα ή το καθένα σε διαφορετική. Πρόκειται για μια συνεισφορά δυναμικού Lennard-Jones, της μορφής:

$$\mathcal{V}_{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], i \neq j$$

όπου  $\varepsilon_{ij}$  το βάθος του πηγαδιού δυναμικού,  $\sigma_{ij}$  η απόσταση των σωματιδίων  $i$  και  $j$  για την οποία η τιμή του δυναμικού Lennard-Jones είναι ίση με το μηδέν και  $r_{ij}$  η (ελάχιστη) απόσταση των σωματιδίων  $i$  και  $j$ . Οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται είναι:  $\sigma_{CH_3} = \sigma_{CH_2} = 3.95 \text{ \AA}$  και  $\varepsilon_{CH_3} = \varepsilon_{CH_2} = 0.0914 \text{ kcal mol}^{-1}$  [19] [22].

## 2.4 Περιοδικές οριακές συνθήκες

Συνήθης πρακτική στις μοριακές προσομοιώσεις είναι η θεώρηση περιοδικών οριακών συνθηκών (periodic boundary conditions). Ένα κυβικό κουτί αναπαράγεται απεριόριστα στο χώρο, δημιουργώντας ένα πλέγμα απείρου μεγέθους. Κατά τη διάρκεια μιας προσομοίωσης, καθώς ένα άτομο/μόριο κινείται στο αρχικό κουτί, οι περιοδικές του εικόνες κινούνται κατά τον ίδιο ακριβώς τρόπο σε καθένα από τα γειτονικά κουτιά. Έτσι, κατά την έξοδο ενός μορίου από το κεντρικό κουτί, μία από τις εικόνες του θα εισέλθει στο κουτί από την αντίθετη πλευρά. Με αυτήν την ισόποση μείωση και αύξηση της πυκνότητας, η τιμή της στο κεντρικό κουτί διατηρείται σταθερή. Με χρήση της παραπάνω μεθοδολογίας, ο κύριος όγκος του συστήματος μπορεί να αναπαρασταθεί και να περιγραφεί χρησιμοποιώντας μόνο τα μόρια του κεντρικού κουτιού προσομοίωσης.

Η χρήση περιοδικών οριακών συνθηκών συνήθως επηρεάζει σε πολύ μικρό βαθμό τις θερμοδυναμικές ιδιότητες και τη δομή του συστήματος στην ισορροπία, εφόσον το μέγεθος του συστήματος είναι ικανοποιητικά μεγάλο και η προσομοίωση γίνεται σε συνθήκες μακριά από περιοχές μετάπτωσης φάσης, δηλαδή όταν οι αλληλεπιδράσεις των ατόμων είναι μικρής εμβέλειας.

Η χρήση κυβικών κουτιών προσομοίωσης προτιμάται έναντι άλλων σχημάτων λόγω της γεωμετρικής τους απλότητας, αλλά δεν είναι απαραίτητη. Γενικά, υπάρχει η δυνατότητα χρήσης και παραλληλεπίδων, ορθογωνίων και μη, όπως επίσης και άλλων ημικανονικών χωροπληρωτικών πολυέδρων [17].

## 2.5 Όριο αποκοπής και σύμβαση ελαχίστων εικόνων

Για την περίπτωση αλληλεπιδράσεων μικρού εύρους, δηλαδή για αντίστοιχα δυναμικά τα οποία μηδενίζονται πολύ πιο γρήγορα από τον όρο  $r^{-d}$  (όπου  $r$  η απόσταση μεταξύ δύο σωματιδίων και  $d$  οι διαστάσεις του συστήματος), μπορεί να θεωρηθεί ότι η κύρια συνεισφορά της ενέργειας ενός σωματιδίου η οποία προκύπτει από τις αλληλεπιδράσεις του με άλλα σωματίδια εντοπίζεται σε αποστάσεις μικρότερες ενός ορίου αποκοπής (cutoff)  $r_c$ :

$$u_{cut}(r) = \begin{cases} u(r), & r < r_c \\ 0, & r \geq r_c \end{cases}$$

Τα όρια αποκοπής που χρησιμοποιούνται είναι τέτοια ώστε να μην λαμβάνονται υπόψιν πολλές περιοδικές εικόνες του ίδιου σωματιδίου κατά τον υπολογισμό των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί (για την περίπτωση κυβικών κουτιών προσομοίωσης) εφόσον  $r_c < L/2$ , όπου  $L$  το μήκος της ακμής του κουτιού. Επίσης, ακολουθείται η σύμβαση ελαχίστων εικόνων (minimum image convention), δηλαδή για δύο σωματίδια  $\alpha$  και  $\beta$ , λαμβάνονται υπόψιν μόνο οι

αλληλεπιδράσεις του ενός με την κοντινότερη εικόνα του άλλου (ή με το ίδιο το δεύτερο σωματίδιο, αν αυτό βρίσκεται πιο κοντά στο πρώτο από τις εικόνες του) [15].

## 2.6 Βασικές μέθοδοι προσομοίωσης

### 2.6.1 Μοριακή δυναμική

Οι προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής (molecular dynamics) αφορούν τη μελέτη της φυσικής εν χρόνω εξέλιξης ενός συστήματος. Χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό ιδιοτήτων ισορροπίας και μεταφοράς συστημάτων για τα οποία οι περιστροφικές κινήσεις μικρών μορίων θεωρούνται αμελητέες και οι δονήσεις των μορίων πραγματοποιούνται με συχνότητα  $\nu$ , τέτοια ώστε να ισχύει:

$$h\nu \leq k_B T$$

δηλαδή για την εφαρμογή μεθόδων μοριακής δυναμικής πρέπει να εξασφαλίζεται το ότι τα αποτελέσματα για το σύστημα δεν επηρεάζονται από κβαντικά φαινόμενα.

Για την πραγματοποίηση μιας προσομοίωσης μοριακής δυναμικής επιλέγεται ένα μοντέλο για το μελετώμενο σύστημα, αποδίδονται αρχικές ταχύτητες στα άτομα και με βάση το χρησιμοποιούμενο πεδίο δυνάμεων, επιλύονται οι εξισώσεις της κίνησης μέχρι την εξισορρόπηση του συστήματος (όταν δηλαδή οι ιδιότητες του δεν μεταβάλλονται με την πάροδο του χρόνου).

Για ένα κλασικό σύστημα πολλών σωματιδίων, η θερμοκρασία βασίζεται στην ισοκατανομή της ενέργειας σε όλους τους βαθμούς ελευθερίας που εισέρχονται στην Χαμιλτονιανή του συστήματος. Έτσι, για τη μέση κινητική ενέργεια ανά βαθμό ελευθερίας θα ισχύει:

$$\left\langle \frac{1}{2} m v_a^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

Διαιρώντας την ολική κινητική ενέργεια του συστήματος με τον αριθμό των βαθμών ελευθερίας του,  $N_f = 3N - 3$ , για σύστημα  $N$  σωματιδίων σταθερής ολικής ορμής, προκύπτει η σχέση:

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

Οι διακυμάνσεις της θερμοκρασίας με βάση την παραπάνω εξίσωση είναι της τάξης του  $1/\sqrt{N_f}$ . Για συνήθεις τιμές του  $N_f$ , μεταξύ  $10^2$  και  $10^3$ , προκύπτει ότι οι διακυμάνσεις της θερμοκρασίας θα είναι μεταξύ 5 και 10%. Συνάγεται ότι όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος του συστήματος τόσο πιο ακριβής θα είναι και η εκτίμησή της.

Οι μέθοδοι μοριακής δυναμικής, λόγω της γενικής εφαρμογής τους σε συστήματα ανεξαρτήτως της μοριακής πολυπλοκότητάς τους, καθίστανται η πιο ευρέως διαδεδομένη τεχνική μοριακών προσομοιώσεων στις μέρες μας.

Ένα μειονέκτημα των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής έναντι αυτών με μεθόδους Monte Carlo είναι το ότι απαιτούνται ειδικοί χειρισμοί για προσομοιώσεις σε συγκεκριμένα στατιστικά σύνολα, παρόμοιοι με αυτούς που θα απαιτούνταν σε πραγματικά πειράματα. Συγκεκριμένα, απαιτείται η χρήση εικονικών θερμοστατών και βαροστατών, όταν το στατιστικό σύνολο προϋποθέτει σταθερή θερμοκρασία και πίεση, αντίστοιχα [23].

### 2.6.2 Μέθοδοι Monte Carlo

Σε αντιδιαστολή με τις μεθόδους μοριακής δυναμικής, οι μέθοδοι Monte Carlo δεν παράγουν μία τροχιά για τις θέσεις των ατόμων συναρτήσει του χρόνου. Οι διαδοχικές θέσεις των ατόμων κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης είναι τυχαίες (ψευδοτυχαίες για την ακρίβεια, όπως θα περιγραφεί παρακάτω) και δεν δύναται να προβλεφθούν με γνώση των αρχικών συνθηκών του εκάστοτε υπό μελέτη συστήματος. Οι κινήσεις που επιχειρούνται για τα άτομα/μόρια σε μια προσομοίωση Monte Carlo και τα κριτήρια επιλογής με βάση τα οποία εκτελούνται ή όχι είναι ανθρώπινης επινόησης και δεν είναι ενδεικτικά της δυναμικής συμπεριφοράς των αντιστοίχων πραγματικών συστημάτων. Επιλέγονται κινήσεις και κριτήρια αποδοχής τέτοια ώστε να δειγματοληπτούνται συγκεκριμένα στατιστικά σύνολα ισορροπίας και να προκύπτουν σωστές τιμές για τις θερμοδυναμικές ιδιότητες του συστήματος.

Ένα από τα μεγάλα πλεονεκτήματα των μεθόδων Monte Carlo είναι η δυνατότητα επιλογής μιγμάτων πολλών διαφορετικών κινήσεων. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνουν αρκετά πιο γρήγορη εξισορρόπηση συγκριτικά με αντίστοιχες μεθόδους μοριακής δυναμικής. Στον αντίποδα, κινήσεις αυξημένης πολυπλοκότητας έχουν συνήθως πολύ μικρά ποσοστά αποδοχής, απαιτώντας μεγάλο αριθμό κινήσεων κατάλληλου μίγματος για να είναι αποτελεσματικές.

Επιπρόσθετα, οι προσομοιώσεις με μεθόδους Monte Carlo προσφέρουν τη δυνατότητα για εύκολο και άμεσο χειρισμό των μεταβλητών των διαφόρων θερμοδυναμικών στατιστικών συνόλων. Για παράδειγμα, σε αντίθεση με τη μοριακή δυναμική, δεν απαιτούν περίπλοκους χειρισμούς για τη διατήρηση της θερμοκρασίας ή της πίεσης σε μια σταθερή τιμή καθόλη τη διάρκεια της προσομοίωσης. Επίσης, προσφέρουν ευελιξία κατά την επιλογή των διαφόρων τυχαίων κινήσεων με βάση τις οποίες εξελίσσεται ένα σύστημα. Ανάλογα με τη φύση του υπό μελέτη συστήματος, αυτό μπορεί να το οδηγήσει αρκετά πιο γρήγορα στην ισορροπία, όπως συμβαίνει για πυκνά συστήματα πολυμερών. Προκειμένου να οδηγήσουν ένα σύστημα από μία απεικόνιση στην επόμενη, δεν

απαιτούν την προσεγγιστική εφαρμογή των νόμων της κίνησης του Newton σε διακριτούς χρόνους (κάτι που αναπόφευκτα θα οδηγούσε σε σφάλματα), αλλά αντ' αυτού απαιτούν μόνο τον υπολογισμό της ενέργειας που προκύπτει από τα πεδία δυναμικού του συστήματος. Έτσι, οι απαιτούμενοι υπολογισμοί μπορούν να πραγματοποιηθούν σε μικρότερο χρόνο και δίνουν τη δυνατότητα στις μεθόδους αυτές να χειρίζονται εξίσου καλά συνεχή και ασυνεχή δυναμικά διαμοριακών αλληλεπιδράσεων.

Ακολουθεί παράδειγμα μιας απλής μεθόδου Monte Carlo, εφαρμοσμένης για την προσομοίωση ενός μονοατομικού ρευστού στο στατιστικό σύνολο  $NVT$ :

1. Επιλέγεται τυχαία ένα από τα  $N$  άτομα.

2. Καθεμία από τις τρεις συντεταγμένες του ( $x, y$  και  $z$ ) αυξάνεται ή ελαττώνεται ξεχωριστά κατά τρεις τυχαίες τιμές, οι οποίες προέρχονται από την ομοιόμορφη κατανομή στο διάστημα  $[-\delta_{rmax}, \delta_{rmax}]$ , όπου  $\delta_{rmax}$  αντιστοιχεί στη μέγιστη αλλαγή. Στην ουσία το άτομο μετακινείται μέσα σε ένα κυβικό κουτί με ακμή  $\delta_{rmax}$ .

3. Υπολογίζεται η διαφορά της δυναμικής ενέργειας λόγω της κίνησης του σωματιδίου:  $\Delta\mathcal{V} = \mathcal{V}_2 - \mathcal{V}_1$ .

4. Χρησιμοποιείται το κριτήριο αποδοχής Metropolis, ένας κανόνας με βάση τον οποίο αποφασίζεται το αν θα διατηρηθεί η κίνηση ή αν το σύστημα θα επανέλθει στην απεικόνιση που είχε πριν το βήμα 2. Με βάση αυτό το κριτήριο:

- Εάν  $\Delta\mathcal{V} < 0$ , η κίνηση γίνεται αποδεκτή.
- Εάν  $\Delta\mathcal{V} > 0$ , υπολογίζεται ο όρος  $p^{acc} = \exp\left(-\frac{\Delta\mathcal{V}}{k_B T}\right)$ . Επιλέγεται ένας τυχαίος αριθμός  $r$  στο διάστημα  $[0.0, 1.0)$  και η κίνηση γίνεται αποδεκτή εάν και μόνο εάν  $p^{acc} > r$ .

5. Εφόσον μια κίνηση έχει γίνει αποδεκτή, η νέα απεικόνιση διατηρείται ως επόμενη κατάσταση στην τροχιά του συστήματος. Σε αντίθετη περίπτωση, η νέα απεικόνιση απορρίπτεται και χρησιμοποιείται εκ νέου η προηγούμενη απεικόνιση ως επόμενη κατάσταση της τροχιάς.

Τελικά, μετά από πολλά βήματα εκτέλεσης της παραπάνω διαδικασίας, μια προσομοίωση Monte Carlo παράγει απεικονίσεις, η σχετική πιθανότητα των οποίων υπακούει στην κατανομή του κανονικού συνόλου για θερμοκρασία  $T$ . Πιο συγκεκριμένα, οι απεικονίσεις εμφανίζονται στην τροχιά με πυκνότητα πιθανότητας:

$$p(\mathbf{r}^N) \propto \exp\left[-\frac{\mathcal{V}(\mathbf{r}^N)}{k_B T}\right]$$

Οι ιδιότητες διαμόρφωσης του συστήματος υπολογίζονται ως μέσοι όροι της αλληλουχίας των απεικονίσεων που παρήχθησαν από τη μέθοδο Monte Carlo. Τέτοιοι μέσοι όροι ονομάζονται κανονικοί μέσοι όροι που αντιστοιχούν στις επιβαλλόμενες συνθήκες  $N, V$ , και  $T$ . Όπως συμβαίνει και με τις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής, έτσι και αυτές με μεθόδους Monte Carlo απαιτούν ξεχωριστές φάσεις εξισορρόπησης και παραγωγής. Οι αρχικές απεικονίσεις μπορούν να επιλεγούν με διάφορους τρόπους, αλλά είναι σημαντικό το σύστημα να έχει εξισορροπηθεί πριν τον υπολογισμό μέσων όρων κατά την περίοδο της παραγωγής.

Στο τέταρτο βήμα του παραπάνω αλγορίθμου, οι τυχαίοι αριθμοί που χρησιμοποιούνται στο κριτήριο αποδοχής αποτελούν, μαζί με την ελευθερία επιλογής πολλών διαφορετικών κινήσεων, άλλο ένα στοχαστικό στοιχείο της προσομοίωσης. Στους υπολογιστές, η παραγωγή τυχαίων αριθμών πραγματοποιείται με τη χρήση γεννητριών παραγωγής ψευδοτυχαίων αριθμών. Πρόκειται για αριθμούς που δεν είναι πραγματικά τυχαίοι, καθώς ακολουθούν μια πλήρως ντετερμινιστική μαθηματική ακολουθία, αλλά έχουν στατιστικές ιδιότητες παρόμοιες με αυτές των πραγματικά τυχαίων αριθμών. Μια απλή γεννήτρια παραγωγής τυχαίων αριθμών παράγει αριθμούς από την ομοιόμορφη κατανομή στο εύρος  $[0.0, 1.0)$ .

Οι προσομοιώσεις Monte Carlo παράγουν απεικονίσεις με βάση τις πιθανότητες  $p(r^N)$ . Αυτό ονομάζεται δειγματοληψία σημαντικών σημείων (importance sampling), καθώς απεικονίσεις με μεγαλύτερους παράγοντες Boltzmann εμφανίζονται πιο συχνά. Η θεωρία των Μαρκοβιανών αλυσίδων (Markov chains) αποτελεί τη βάση αυτής της προσέγγισης. Ως Μαρκοβιανή αλυσίδα ορίζεται μια στοχαστική διεργασία, κατά την οποία η κατάσταση ενός συστήματος αλλάζει τυχαία με την πάροδο του χρόνου χωρίς το σύστημα να διαθέτει μακροπρόθεσμη “μνήμη”. Το σύστημα μπορεί να μετακινείται με τυχαία διαδοχικά βήματα από απεικόνιση σε απεικόνιση. Σημαντική ιδιότητα των Μαρκοβιανών αλυσίδων αποτελεί το ότι η απεικόνιση του συστήματος μετά το επόμενο βήμα, εξαρτάται μόνο από το αμέσως προηγούμενο και όχι από τα υπόλοιπα προηγούμενα. Μπορεί εύκολα ναδειχθεί ότι οι προσομοιώσεις με μεθόδους Monte Carlo αποτελούν Μαρκοβιανές διεργασίες που παράγουν Μαρκοβιανές αλυσίδες [24] [25].

Τα κριτήρια αποδοχής των κινήσεων Monte Carlo κατασκευάζονται με τέτοιο τρόπο ώστε μεγάλες τροχιές να παράγουν σωστές κατανομές απεικονίσεων. Έστω  $p_m(i)$  η πιθανότητα το σύστημα να έχει την απεικόνιση  $m$  στο βήμα  $i$  και  $p_{mn}$  η πιθανότητα μετάβασης του συστήματος από την απεικόνιση  $m$  στην απεικόνιση  $n$ . Εάν η τροχιά ενός συστήματος έχει εξελιχθεί κατά  $i$  βήματα Monte Carlo, είναι δυνατός μόνο ο χαρακτηρισμός της πιθανότητας το σύστημα να έχει υιοθετήσει μία δεδομένη απεικόνιση  $p_m(i)$ , καθώς η προσομοίωση δεν είναι ντετερμινιστική. Είναι επιθυμητό, αυτή η κατανομή πιθανοτήτων να συγκλίνει προς την κατανομή του υπό δειγματοληψία στατιστικού συνόλου. Για την κανονική κατανομή θα πρέπει να ισχύει:



$$\lim_{t \rightarrow \infty} p(\mathbf{r}^N) = \frac{1}{Z} \exp \left[ -\frac{\mathcal{V}(\mathbf{r}^N)}{k_B T} \right]$$

όπου το  $t$  συμβολίζει τον αριθμό των βημάτων που εκτελέστηκαν. Επειδή οι προσομοιώσεις με μεθόδους Monte Carlo αποτελούν Μαρκοβιανές διεργασίες, εύκολα αποδεικνύεται το πώς αλλάζουν οι πιθανότητες  $p_m$  καθώς το σύστημα προχωράει κατά ένα βήμα, από το  $i$  στο  $i + 1$ . Για μία δεδομένη κατάσταση  $m$ , μπορεί να διατυπωθεί ένα ισοζύγιο πιθανότητας, δηλαδή μια εξίσωση διατήρησης της συνολικής πιθανότητας, λαμβάνοντας υπόψιν την αύξηση της πιθανότητας κατά τη μετάβαση του συστήματος από την  $m$  στις υπόλοιπες απεικονίσεις  $n$  και τη μείωση της πιθανότητας κατά τη μετάβαση του συστήματος από άλλες απεικονίσεις  $n$  στην απεικόνιση  $m$ :

$$P_m(i+1) = P_m(i) - \sum_n \pi_{mn} P_m(i) + \sum_n \pi_{nm} P_n(i)$$

με  $\pi_{mn}$  την πιθανότητα μετάβασης (transition probability) από την κατάσταση (απεικόνιση)  $m$  προς την κατάσταση  $n$  σε ένα βήμα. Μετά από πολλά βήματα και ενώ το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία, οι πιθανότητες τείνουν προς μία ασυμπτωτική σταθερή τιμή:  $P_m(i+1) = P_m(i)$  και έτσι θα ισχύει η εξίσωση ισορροπίας:

$$\sum_n \pi_{mn} P_m = \sum_n \pi_{nm} P_n \quad \forall m$$

Ένας τρόπος με τον οποίο ικανοποιείται η παραπάνω σχέση είναι το να ισχύει το ακόλουθο πιο αυστηρό κριτήριο λεπτομερούς ισορροπίας:

$$\pi_{mn} P_m = \pi_{nm} P_n \quad \forall m, n$$

Η λεπτομερής ισορροπία εφαρμόζει έναν περιορισμό που συνδέει τις πιθανότητες μετάβασης και τις a priori πιθανότητες των απεικονίσεων για κάθε ζεύγος απεικονίσεων. Οι Μαρκοβιανές διεργασίες που πληρούν το κριτήριο λεπτομερούς ισορροπίας αναγκαστικά θα πληρούν και αυτό της γενικής ισορροπίας, αλλά το ανάποδο δεν ισχύει [15].

Επιπρόσθετα, η λεπτομερής ισορροπία παρέχει τον τρόπο καθορισμού του κριτηρίου αποδοχής για κάθε είδους κίνηση Monte Carlo. Η πιθανότητα μετάβασης,  $\pi_{mn}$ , από μία απεικόνιση  $m$  σε μία απεικόνιση  $n$  μπορεί να γραφεί ως γινόμενο δύο ποσοτήτων:

$$\pi_{mn} = a_{mn} p_{mn}^{acc}$$

όπου  $a_{mn}$  είναι η πιθανότητα να επιχειρηθεί μια κίνηση (attempt probability) από την απεικόνιση  $m$  προς την απεικόνιση  $n$ , ανάμεσα σε όλες τις διάφορες τυχαίες κινήσεις Monte Carlo που μπορούν να επιχειρηθούν σε ένα βήμα. Η ποσότητα  $a_{mn}$  εξαρτάται μόνον από τις απεικονίσεις  $m$  και  $n$ . Μετά

την επιλογή του είδους της επόμενης κίνησης Monte Carlo, η πιθανότητα εγχειρήματος  $\alpha_{mn}$  αποκτά συγκεκριμένη μορφή. Ο όρος  $p_{mn}^{acc}$  είναι η πιθανότητα αποδοχής μιας επιχειρηθείσας κίνησης και αποτελεί κρίσιμη συνάρτηση που πρέπει να προσδιορίζεται στις προσομοιώσεις με μεθόδους Monte Carlo. Με εφαρμογή του κριτηρίου λεπτομερούς ισορροπίας, θα ισχύει η ακόλουθη σχέση για την πιθανότητα αποδοχής:

$$\frac{p_{mn}^{acc}}{p_{nm}^{acc}} = \frac{(a_{nm}P_n)}{(a_{mn}P_m)} \rightarrow \frac{p_{12}^{acc}}{p_{21}^{acc}} = \frac{(a_{21}P_2)}{(a_{12}P_1)}$$

Αυτή η σχέση αποτελεί σημείο αφετηρίας για την εξαγωγή του κριτηρίου αποδοχής και τη σωστή εκτέλεση μιας προσομοίωσης Monte Carlo. Στο δεξί μέλος, οι δείκτες 1 και 2 αντιστοιχούν στις καταστάσεις  $m$  και  $n$ , δηλαδή στις ατομικές απεικονίσεις  $r_1^N$  και  $r_2^N$ , αντίστοιχα.

Οι λεγόμενες “συμμετρικές” κινήσεις Monte Carlo έχουν ίση πιθανότητα εγχειρήματος σε δύο αντίθετες κατευθύνσεις:  $a_{12} = a_{21}$ . Για το κριτήριο αποδοχής κινήσεων τέτοιου τύπου, πρέπει να ισχύει:

$$\frac{p_{12}^{acc}}{p_{21}^{acc}} = \frac{P_1}{P_2} = \frac{\exp(-\beta\mathcal{V}_1)/Z}{\exp(-\beta\mathcal{V}_2)/Z} = \exp[-\beta(\mathcal{V}_1 - \mathcal{V}_2)]$$

με  $\beta = 1/(k_B T)$ . Η παραπάνω εξίσωση αφορά προσομοίωση στο κανονικό στατιστικό σύνολο, αλλά με αλλαγή των μεταβλητών  $T$ ,  $V$  και  $N$  μπορεί να προσαρμοστεί για τα υπόλοιπα. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποιοδήποτε κριτήριο αποδοχής  $p_{12}^{acc}$  ικανοποιεί την παραπάνω εξίσωση. Το πιο σύνηθες κριτήριο που επιλέγεται είναι το κριτήριο Metropolis [25]. Η γενική του διατύπωση, ανεξάρτητα από την κίνηση Monte Carlo και το στατιστικό σύνολο που χρησιμοποιούνται είναι η εξής:

$$p_{12}^{acc} = \min \left[ 1, \frac{a_{21}P_2}{a_{12}P_1} \right]$$

Πρόκειται για το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο κριτήριο, καθώς με βάση αυτό γίνονται αποδεκτές όλες οι κινήσεις που οδηγούν σε ελάττωση της ενέργειας, κάτι που γενικά επιταχύνει τη διαδικασία της εξισορρόπησης.

Για την περίπτωση της προηγούμενης ανάλυσης για το στατιστικό σύνολο NVT, το κριτήριο θα είναι:

$$p_{12}^{acc} = \min \left[ 1, e^{-\beta(\mathcal{V}_2 - \mathcal{V}_1)} \right]$$

Τέλος, η επιλογή μιας κίνησης στο κάθε βήμα της εκτέλεσης πρέπει να γίνεται με τυχαίο τρόπο, ώστε να μην αίρεται ο μαρκοβιανός χαρακτήρας της προσομοίωσης [15].

## 2.7 Το ημι-μεγακανονικό στατιστικό σύνολο

Το ημι-μεγακανονικό στατιστικό σύνολο  $(N_{ch}, n, b, T, \mu^*, \alpha)$  αποτελεί τροποποίηση του κανονικού στατιστικού συνόλου για την οποία διατηρούνται σταθερά: ο αριθμός των αλυσίδων  $N_{ch}$ , ο αριθμός των ατόμων  $n$ , ένα βαθμωτό πεδίο που συμβολίζεται με  $b$ , η θερμοκρασία, το σχετικό χημικό δυναμικό των αλυσίδων και ένα ταυστικό πεδίο, το  $\alpha$ . Το μέγιστο αριθμητικό μοριακό βάρος συμβολίζεται με  $M^+$ , το ελάχιστο αριθμητικό μοριακό βάρος με  $M^-$ , ενώ το μέσο αριθμητικό μοριακό βάρος με  $\bar{M}$ . Εάν  $A$  η ενέργεια Helmholtz του συστήματος, το  $b$  δίνεται από την εξίσωση:

$$b = -\frac{\partial}{\partial(V/N_{ch})} \left[ \frac{A}{N}(\rho, T, \tilde{c}) \right]_{T, \tilde{c}} = \rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \left[ \frac{A}{N_{ch}}(\rho, T, \tilde{c}) \right]_{T, \tilde{c}} \frac{N_A}{M}$$

και έχει το ρόλο μιας γενικευμένης πίεσης, ενώ τα στοιχεία του  $\alpha$  δίνονται από τη σχέση:

$$\alpha_{\gamma\delta} = \frac{1}{(k_B T)} \left[ \frac{\partial}{\partial \tilde{c}_{\gamma\delta}} \frac{A}{N_{ch}}(\rho, T, \tilde{c}) \right]_{T, \rho, \tilde{c}_{[\gamma\delta]}}$$

όπου  $\gamma, \delta \in \{1, 2, 3\}$  οι δείκτες που αντιστοιχούν σε καθέναν από τους τρεις άξονες συντεταγμένων και ο όρος  $\tilde{c}_{[\gamma\delta]}$  σημαίνει ότι όλοι οι όροι του ταυστή διαμόρφωσης εκτός του  $\tilde{c}_{\gamma\delta}$  παραμένουν σταθεροί. Το  $\alpha$  μπορεί να θεωρηθεί ως αδιάστατος ρυθμός παραμόρφωσης.

Στην περιγραφή του συστήματος, οι αλυσίδες με συγκεκριμένο αριθμητικό μοριακό βάρος θεωρούνται διακριτό μοριακό είδος και το σύστημα μπορεί να περιέχει  $m$  διακριτά είδη με  $m = M^+ - M^- + 1$ . Η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας (για σταθερά  $b$  και  $\alpha$ ) θα είναι:

$$\begin{aligned} p^{NnbT\mu^*\alpha}(V, r_1, \dots, r_n; \text{connectivity}) \\ = \text{const} \exp \left[ -\frac{1}{k_B T} \left( -\sum_{\substack{k=M^- \\ k \neq l, j}}^{M^+} \mu_k^* N_k + bV + \mathcal{V}(r_1, r_2, \dots, r_n; \text{connectivity}) \right. \right. \\ \left. \left. - k_B T \sum_{i=1}^N \alpha: \tilde{c}_i \right) \right] \end{aligned}$$

όπου  $\text{const}$  ο παράγοντας κανονικοποίησης,  $N_k$  ο αριθμός των αλυσίδων  $k$  μονομερών,  $\mu_k^*$  τα σχετικά χημικά δυναμικά των αλυσίδων με  $k$  μονομερή (εκ των οποίων εξαιρούνται οι αλυσίδες  $l$  και  $j$  μονομερών ως είδη αναφοράς, δεδομένου του σταθερού αριθμού αλυσίδων και μονομερών στο σύστημα),  $\mathcal{V}$  η δυναμική ενέργεια της μικροκατάστασης, η οποία εξαρτάται από τα διανύσματα θέσης  $\mathbf{r}$  των ατόμων του συστήματος και  $\tilde{c}_i$  ο ταυστής διαμόρφωσης της αλυσίδας  $i$  [26].

Σημειώνεται ότι ισχύουν οι ακόλουθες εξισώσεις που εκφράζουν τους περιορισμούς του συνολικού αριθμού αλυσίδων και μονομερών, ατόμων:

$$\sum_{k=M^-}^{M^+} N_k = N_{ch}$$

$$\sum_{k=M^-}^{M^+} k N_k = n$$

Ο τελευταίος όρος του εκθετικού της συνάρτησης πυκνότητας πιθανότητας αντιστοιχεί στην ενέργεια του εφελκυστικού πεδίου και στο υπόλοιπο κείμενο συμβολίζεται ως  $\mathcal{V}_{field}$ :

$$\mathcal{V}_{field} = -k_B T \sum_{i=1}^N \mathbf{a} : \tilde{\mathbf{c}}_i$$

Η ενέργεια αυτή προσμετρείται κατά τον υπολογισμό της συνολικής ενέργειας του συστήματος, δηλαδή προστίθεται στην αντίστοιχη εξίσωση της Ενότητας 2.3.

Από την κανονικοποίηση της συνάρτησης πυκνότητας πιθανότητας  $p^{N_{ch} n b T \mu^* \mathbf{a}}(V, r_1, \dots, r_n; connectivity)$  εξάγεται η συνάρτηση επιμερισμού  $Q[N_{ch}, n, b, T, \mu^*, \mathbf{a}]$  του στατιστικού συνόλου:

$$Q[N_{ch}, n, b, T, \mu^*, \mathbf{a}]$$

$$= \sum_{N_{M^-}=0}^{N_{ch}} \sum_{N_{1+M^-}=0}^{N_{ch}} \dots \sum_{N_{M^+}=0}^{N_{ch}} \delta_{N_{ch}, \sum_{k=M^-}^{M^+} N_k} \delta_{n, \sum_{k=M^-}^{M^+} k N_k} \prod_{k=M^-}^{M^+} \frac{1}{N_k! \Lambda^{3k N_k}} \frac{1}{V_{ref}}$$

$$\int d^{3n} \mathbf{r} dV \exp \left[ -\frac{1}{k_B T} \left( -\sum_{\substack{k=M^- \\ k \neq l, j}}^{M^+} \mu_k^* N_k + bV + \mathcal{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n; connectivity) - k_B T \sum_{i=1}^{N_{ch}} \mathbf{a} : \tilde{\mathbf{c}}_i \right) \right]$$

όπου  $\Lambda$  το μήκος κύματος de Broglie των ατόμων,  $V_{ref}$  ένας όγκος αναφοράς και  $\delta_{l,m}$  το δέλτα του Kronecker. Με την σειρά της, η συνάρτηση επιμερισμού μας δίνει το θερμοδυναμικό δυναμικό  $\tilde{G}$  που αντιστοιχεί στο στατιστικό σύνολο:

$$\tilde{G} = -k_B T \ln Q(N_{ch}, n, b, T, \mu^*, \mathbf{a})$$

το οποίο συνδέεται με την ενέργεια Helmholtz του συστήματος μέσω της εξίσωσης:

$$\frac{\tilde{G}}{N_{ch}} = \frac{A}{N_{ch}} - \sum_{\substack{k=M^- \\ k \neq 1, j}}^{M^+} x_k \mu_k^* + \frac{b \bar{M}}{\rho N_A} - k_B T \mathbf{a} : \tilde{\mathbf{c}}$$

όπου  $x_k$  είναι το μολαρικό κλάσμα των αλυσίδων του συστήματος με μήκος  $k$  [7] [13].

Τέλος, αποδεικνύεται [7], ότι ο τανυστής τάσης για το ημι-μεγακανονικό στατιστικό σύνολο δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\tau = -bI + \frac{2N_A}{M} \rho \tilde{c} \cdot \left[ \frac{\frac{\partial A}{N_{ch}}(\rho, T, \tilde{c})}{\partial \tilde{c}} \right]_{\rho, T, \tilde{c}} = -bI + \frac{2N_A}{M} k_B T \rho (\tilde{c} \cdot \mathbf{a})$$

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΒΕΛΤΙΩΣΕΙΣ ΚΩΔΙΚΑ

### 3.1 Κώδικας Monte Carlo (polybead)

Για την πραγματοποίηση των προσομοιώσεων με μέθοδο Monte Carlo, χρησιμοποιήθηκε ο κώδικας polybead, που αναπτύχθηκε από την ομάδα ερευνητών του καθ. Δ. Θεοδώρου. Η συγκεκριμένη έκδοση αναπτύχθηκε στο πλαίσιο των πρώτων εργασιών μοντελοποίησης της εκτατικής ροής με τη μέθοδο Monte Carlo και στη συνέχεια, εμπλουτίστηκε με πιο εξελιγμένες κινήσεις αλλαγής συνδετικότητας [7] [27]. Ο αρχικός κώδικας ελέγχθηκε και τροποποιήθηκε, προκειμένου, μεταξύ άλλων, να υποστηρίζει μη κυβικά κουτιά προσομοίωσης, και να εκτελείται παράλληλα, τόσο σε CPUs όσο και σε GPUs.

#### 3.1.1 Κινήσεις Monte Carlo

Ακολουθεί μία σύντομη περιγραφή των κινήσεων Monte Carlo που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία:

1. **Ερπυσμός (reptation)**: Ένα μονομερές αποκόπτεται από το ένα άκρο και επανασυνδέεται στο άλλο άκρο της αλυσίδας.
2. **Περιστροφή τέλους (end rotation)**: Ένα τυχαίο τερματικό μονομερές μιας αλυσίδας περιστρέφεται με αλλαγή της διεδρής γωνίας που ορίζει τη θέση του.
3. **Συστροφή (flip)**: Επιλέγεται ένα τυχαίο τριμερές από το εσωτερικό τμήμα μιας αλυσίδας και το μεσαίο μονομερές του περιστρέφεται κατά μία γωνία γύρω από τον άξονα που σχηματίζουν τα δύο γειτονικά του μονομερή.
4. **Συντονισμένη περιστροφή (concerted rotation)**: Ένα τριμερές αποκόπτεται από μία τυχαία περιοχή της ραχοκοκαλιάς μιας τυχαίας αλυσίδας. Στην συνέχεια, τα μονομερή που βρίσκονταν εκατέρωθεν του τριμερούς επανατοποθετούνται μεταβάλλοντας τις διεδρες γωνίες που ορίζουν τη θέση τους. Τέλος, υπολογίζονται όλες οι απεικονίσεις του τριμερούς που επανασυνδέουν την αλυσίδα και επιλέγεται μία από αυτές ως καινούργια απεικόνιση.

5. **Αναγεφύρωση άκρων (end-bridging)**: Ένα τερματικό μονομερές ( $M1$ ) συνδέεται με ένα εσωτερικό μονομερές ( $M2$ ) μιας άλλης αλυσίδας με αναδιάταξη ενός τριμερούς παρακείμενου στο  $M2$ . Με τον τρόπο αυτό αλλάζει τη συνδετικότητα του συστήματος και τα από άκρου εις άκρο διανύσματα των αλυσίδων μεταβάλλονται δραστικά. Για την εκτέλεση της κίνησης αυτής είναι αναγκαία η εισαγωγή πολυδιασποράς στο σύστημα που εξετάζεται [28]. Όταν τα μονομερή  $M1$  και  $M2$  βρίσκονται στην ίδια αλυσίδα, προκύπτει η κίνηση της **ενδομοριακής αναγεφύρωσης άκρων (self end-bridging)**, η οποία δεν επηρεάζει την κατανομή του μοριακού βάρους του συστήματος.
6. **Διαμοριακή διπλή αναγεφύρωση (double bridging)**: Ένα εσωτερικό μονομερές ( $M1$ ) συνδέεται με ένα εσωτερικό μονομερές ( $M2$ ) μιας άλλης αλυσίδας με αναδιάταξη των παρακείμενων τριμερών τους. Με τον τρόπο αυτό αλλάζει η συνδετικότητα του συστήματος και τα από άκρου εις άκρο διανύσματα των αλυσίδων μεταβάλλονται δραστικά, χωρίς όμως να εισάγεται πολυδιασπορά στο σύστημα [29]. Όταν τα μονομερή  $M1$  και  $M2$  βρίσκονται στην ίδια αλυσίδα, προκύπτει η κίνηση της **ενδομοριακής διπλής αναγεφύρωσης (intramolecular double re-bridging)** [30].
7. **Κίνηση διακύμανσης όγκου (volume fluctuation)**: Ο όγκος του κουτιού προσομοίωσης μεταβάλλεται κατά μία τυχαία τιμή, η οποία προκύπτει από την ομοιόμορφη κατανομή σε ένα διάστημα της μορφής  $(-\Delta V_{max}, \Delta V_{max})$ . Οι αντίστοιχες διαστάσεις του κουτιού μπορεί να μεταβάλλονται κατά συζευγμένο τρόπο ή και όχι [29].

Η επιλογή πολλαπλών κινήσεων αναγεφύρωσης έγινε με στόχο την όσο το δυνατόν πιο γρήγορη «χαλάρωση» των απεικονίσεων των προσομοιωμένων συστημάτων.

Το μίγμα των κινήσεων που χρησιμοποιήθηκε στις προσομοιώσεις παρουσιάζεται στον Πίνακα 3-1.

Πίνακας 3-1: Το μίγμα κινήσεων Monte Carlo που χρησιμοποιήθηκε.

Κινήσεις Monte Carlo	Ποσοστά επιλογής
Ερπυσμός	10 %
Περιστροφή τέλους	5 %
Συστροφή	5 %
Συντονισμένη περιστροφή	20 %
Αναγεφύρωση άκρων	25 %
Ενδομοριακή διπλή αναγεφύρωση	15 %
Διαμοριακή διπλή γεφύρωση	10 %
Ενδομοριακή αναγεφύρωση άκρων	9 %
Κίνηση διακύμανσης όγκου	1 %

### 3.1.2 Δομή του κώδικα polybead

Ακολουθεί σύντομη περιγραφή της δομής του χρησιμοποιούμενου κώδικα.

Αρχικά, τα δεδομένα του συστήματος (π.χ. αριθμός αλυσίδων, μοριακό βάρος, συντεταγμένες ατόμων κ.τ.λ.) και οι παράμετροι της προσομοίωσης (π.χ. μίγμα κινήσεων, αριθμός βημάτων/κινήσεων που θα εκτελεστούν, θερμοκρασία, πίεση, επιβαλλόμενος ρυθμός παραμόρφωσης του εκτατικού πεδίου  $\alpha$  κ.τ.λ.) διαβάζονται από ένα αρχείο εισόδου.

Στη συνέχεια, εκτελείται ο προκαθορισμένος αριθμός βημάτων. Σε κάθε βήμα, επιλέγεται μία κίνηση Monte Carlo από το μίγμα κινήσεων με βάση το προεπιλεγμένο ποσοστό συμμετοχής της. Ακολουθεί η εκτέλεση της επιλεγμένης κίνησης, η οποία περιγράφεται με το ακόλουθο μοτίβο: α) επιλογή των αλυσίδων/ατόμων που συμμετέχουν, β) κατασκευή της καινούργιας απεικόνισης, γ) έλεγχος πρόωρης απόρριψης (π.χ. λόγω ύπαρξης ισχυρών αλληλοεπικαλύψεων), δ) υπολογισμός της ενέργειας της καινούργιας απεικόνισης, ε) εφαρμογή του κριτηρίου αποδοχής και στ) σε περίπτωση αποδοχής, ανανέωση της περιγραφής του συστήματος με τις αλλαγές που επέφερε η κίνηση (π.χ. συντεταγμένες ατόμων, γωνίες δεσμών και διέδρες, όγκος του κουτιού, μοριακό βάρος αλυσίδων).

Μετά το τέλος κάθε κίνησης, ενημερώνονται τα στατιστικά στοιχεία που κρατούνται για το σύστημα, ενώ ενημερώνονται περιοδικά τα αρχεία εξόδου με τις τιμές των μετρούμενων, ιδιοτήτων, όπως: α) οι διαστάσεις του κουτιού προσομοίωσης και ο αριθμός των ατόμων και οι συντεταγμένες τους σε κάθε στιγμιότυπο, β) η πυκνότητα και οι επιμέρους ενεργειακές συνεισφορές σε κάθε



στιγμιότυπο και  $\gamma$ ) στατιστικά στοιχεία για τις διάφορες ενέργειες, τον όγκο του συστήματος και τις κινήσεις που πραγματοποιήθηκαν.

### 3.2 Βελτιώσεις υπολογιστικής αποδοτικότητας

Η βελτίωση της υπολογιστικής αποδοτικότητας των προσομοιώσεων Monte Carlo είναι κύριο ζητούμενο για την καλύτερη εκμετάλλευση της διαρκώς αυξανόμενης διαθέσιμης υπολογιστικής ισχύος, με απώτερο σκοπό την επίλυση ολοένα πιο σύνθετων και υπολογιστικά απαιτητικών προβλημάτων. Οι διαθέσιμες προσεγγίσεις ποικίλουν από καθαρά μεθοδολογικές έως καθαρά τεχνικές και μπορούν εν γένει να χωριστούν αντίστοιχα στις παρακάτω κατηγορίες:

α) Ανάπτυξη καινοτόμων μεθοδολογιών και κινήσεων για την αποτελεσματικότερη δειγματοληψία του χώρου των απεικονίσεων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτής της κατηγορίας είναι οι προσομοιώσεις στο στατιστικό σύνολο Gibbs (Gibbs ensemble Monte Carlo) [31], που επιτρέπουν τη μελέτη προβλημάτων ισορροπίας φάσεων ξεπερνώντας προβλήματα που σχετίζονται με διεπιφάνειες και οι κινήσεις αναγεφύρωσης άκρων των πολυμερικών αλυσίδων στο ημι-μεγακανονικό σύνολο (semi grand canonical), οι οποίες καθιστούν εφικτή τη «χαλάρωση» των από άκρου εις άκρο διανυσμάτων αλυσίδων μεγάλου μοριακού βάρους [32].

β) Παράλληλη εκτέλεση κινήσεων στο σύστημα για την αύξηση της συχνότητας δειγματοληψίας του φασικού χώρου. Με τον τρόπο αυτό μειώνεται ο χρόνος για την εκτέλεση του αριθμού κινήσεων που απαιτείται έως ότου «χαλαρώσει» το σύστημα. Παραδείγματα τέτοιων προσεγγίσεων βασίζονται στη χωρική αποδόμηση (domain decomposition) του συστήματος σε περιοχές όπου οι κινήσεις εκτελούνται δίχως η μία να επηρεάζει την πορεία εκτέλεσης της άλλης [33].

γ) Βελτίωση των αλγορίθμων για επιμέρους υπολογισμούς σε διάφορα σημεία της προσομοίωσης και την κατά συνθήκη επιλογή τους. Παραδείγματος χάριν, η χρήση λιστών γειτόνων Verlet για συστήματα μεγάλου μεγέθους επιταχύνει τους υπολογισμούς ενέργειας σε σχέση με τον άμεσο υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων ζευγών, ενώ η εφαρμογή προσεγγίσεων πρόωρης απόρριψης κινήσεων εξοικονομεί υπολογιστικό χρόνο που απαιτείται για τον υπολογισμό όρων των κριτηρίων αποδοχής [34].

δ) Βελτιστοποίηση της εκτέλεσης με αναδόμηση τμημάτων του κώδικα για την εκμετάλλευση σύγχρονων τεχνικών προγραμματισμού και παράλληλης εκτέλεσης τους σε CPU/GPU. Ο υπολογισμός της ενέργειας και η δημιουργία λιστών γειτόνων είναι χαρακτηριστικά τμήματα κώδικα τα οποία μπορούν να επωφεληθούν από αυτήν τη δυνατότητα, επιτυγχάνοντας αξιοσημείωτη βελτίωση στη συνολική απόδοση της προσομοίωσης.

### 3.2.1 Βελτιώσεις στον κώδικα

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας εφαρμόστηκαν προσεγγίσεις των κατηγοριών ( $\gamma$ ) και ( $\delta$ ) προκειμένου να γίνει εφικτή η χρήση του κώδικα Monte Carlo για τη μελέτη της εκτατικής ροής συστημάτων γραμμικού πολυαιθυλενίου μεγάλου μοριακού βάρους (έως και C1000) και μεγέθους (έως και 200000 ενοποιημένων ατόμων). Πιο συγκεκριμένα, οι βασικές βελτιώσεις που πραγματοποιήθηκαν είναι:

α) Ενσωματώθηκαν αλλαγές για την ελαχιστοποίηση του αποτυπώματος μνήμης του κώδικα μέσω της χρήσης δημιουργίας λιστών κατά απαίτηση για τις κινήσεις αναγεφύρωσης. Με τον τρόπο αυτό, η απαίτηση μνήμης για τη δημιουργία λιστών μειώθηκε κατά παράγοντα  $N$  (# ατόμων), ενώ παράλληλα, η διαδικασία ανανέωσής τους, διαδικασία ιδιαίτερα περίπλοκη και επιρρεπής σε σφάλματα εκτέλεσης, καθίσταται μη απαραίτητη [35].

β) Η δειγματοληψία των κατανομών των γωνιών των δεσμών έγινε με ανανέωση της κατανομής μετά την αποδοχή κάθε κίνησης και όχι με τον υπολογισμό της εκ νέου κάθε φορά που απαιτείται. Με τον τρόπο αυτό ελαχιστοποιείται το υπολογιστικό κόστος δειγματοληψίας. Η εξοικονόμηση του χρόνου εξαρτάται, φυσικά, από τη συχνότητα της δειγματοληψίας.

γ) Η κατασκευή λιστών γειτόνων και ο υπολογισμός της συνολικής ενέργειας του συστήματος εκτελέστηκε με παραδείγματα παράλληλου προγραμματισμού τόσο σε επεξεργαστές υπολογιστών CPUs (openMP) [36], όσο και σε επεξεργαστές μονάδων γραφικών NVIDIA GPU (cuda) [37].

Οι βελτιώσεις πραγματοποιήθηκαν κατά βάση από τον Δρα Λουκά Περιστερά. Ο βασικός σκοπός ήταν να καταστεί δυνατή, στα χρονικά πλαίσια μιας διπλωματικής εργασίας, η μελέτη γραμμικού πολυαιθυλενίου μεγάλου μοριακού βάρους υπό συνθήκες ροής και η πλήρης εκμετάλλευση όλων των διαθέσιμων υπολογιστικών πόρων του εργαστηρίου, που είναι κυρίως servers με δύο πολυπύρηνους επεξεργαστές, συνδεδεμένοι με δίκτυο χαμηλής ταχύτητας (10 Gb switch).

### 3.2.2 Αποδοτικότητα των βελτιώσεων

Η επίδραση των αλλαγών στην υπολογιστική αποδοτικότητα των προσομοιώσεων παρουσιάζεται στον Πίνακα 3-2, όπου η απόδοση της κάθε έκδοσης έχει υπολογιστεί ως ο λόγος του χρόνου εκτέλεσης (wall time) της έκδοσης προς το χρόνο εκτέλεσης αναφοράς, ο οποίος ταυτίζεται με τον γρηγορότερο χρόνο εκτέλεσης. Η έκδοση όπου όλες οι βελτιστοποιήσεις είναι ενεργοποιημένες, όπως αναμένεται, ορίζει το χρόνο αναφοράς και η απόδοσή της είναι εξ' ορισμού ίση με τη μονάδα. Το σύστημα που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από 144 αλυσίδες γραμμικού PE

C500 (72000 ενοποιημένα άτομα), σε θερμοκρασία 450 K και πίεση 1 atm. Οι έλεγχοι της αποδοτικότητας πραγματοποιήθηκαν σε CPU Intel® Xeon® CPU E5-2430L v2 @ 2.40GHz και GPU NVIDIA® GTX 750 Ti. Πρέπει να σημειωθεί ότι η σύγκριση των δύο δεν είναι απόλυτα σωστή, καθώς εξαρτάται από την ταχύτητα των χρησιμοποιούμενων πόρων. Παρόλα αυτά, η απόδοση που λαμβάνεται είναι χαρακτηριστική για μη εξεζητημένους υπολογιστικούς πόρους που είναι διαθέσιμοι σε σημερινούς υπολογιστές γενικής χρήσης.

Πίνακας 3-2: Απόδοση των διαφόρων εκδόσεων του κώδικα *polybead* (ποσοστό της κίνησης διακύμανσης όγκου 1%)

Έκδοση	CPU	CPU (x2, OpenMP)	GPU
αρχική μορφή κώδικα	5.6	2.8	2.2
+ on demand λίστες	5.7	2.9	2.1
+ on the fly ιστογράμματα	4.9	2.7	1.0

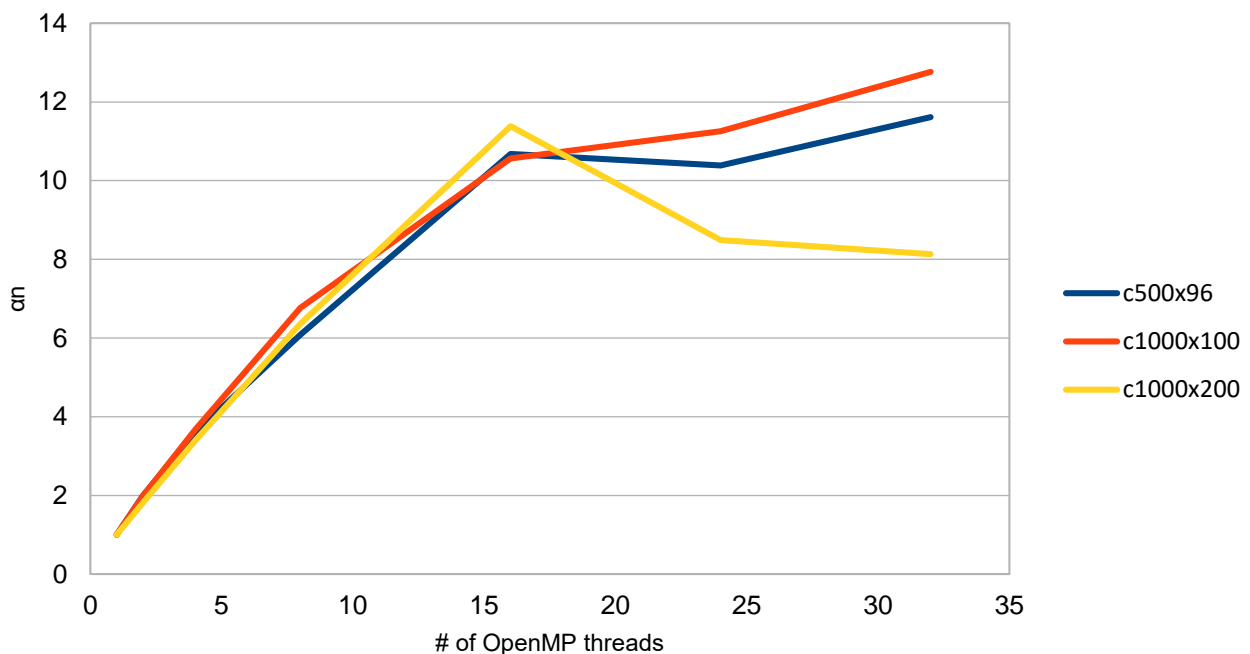
Στον Πίνακα 3-3 παρουσιάζεται η επίδραση των βελτιώσεων στο μέρος του κώδικα που περιλαμβάνει την ανάλυση του συστήματος για τη συλλογή μετρήσεων (π.χ. κατανομές διέδρων, μοριακών βαρών κ.α.) μετά από κάθε κίνηση (*postmove*). Παρατηρείται ότι οι αλλαγές στον υπολογισμό των ιστογραμμάτων έχουν ιδιαίτερη επίδραση στην αποδοτικότητα του κώδικα. Πρέπει να τονιστεί ότι η αποδοτικότητα σχετίζεται με τη συχνότητα των μετρήσεων κατά την εκτέλεση. Σε κάθε περίπτωση, με τις αλλαγές αυτές καθίσταται εφικτή η χρήση της μεγαλύτερης δυνατής συχνότητας μετρήσεων με ελάχιστο υπολογιστικό κόστος.

Πίνακας 3-3: Απόδοση των διαφόρων εκδόσεων του τμήματος *postmove* του κώδικα *polybead* (ποσοστό κίνησης διακύμανσης όγκου 1%)

Έκδοση	CPU	CPU (x2, OpenMP)	GPU
αρχική μορφή κώδικα	17.3	9.3	16.3
+ on demand λίστες	17.3	9.3	17.0
+ on the fly ιστογράμματα	1.7	1.0	1.0

### 3.2.3 Έλεγχος κλιμάκωσης αποδοτικότητας για μεταβλητό αριθμό νημάτων

Εξετάστηκε η αποδοτικότητα του κώδικα, για διαφορετικό αριθμό νημάτων εκτέλεσης CPU (threads) για τα συστήματα C500×96, C1000×100 και C1000×200. Οι έλεγχοι πραγματοποιήθηκαν σε εξυπηρετητή με δύο επεξεργαστές Intel® Xeon® CPU E5-2697A v4 @ 2.60 GHz, ο καθένας από τους οποίους διαθέτει 16 πυρήνες (cores). Ως μέτρο της αποδοτικότητας της παραλληλοποίησης χρησιμοποιήθηκε ο λόγος του χρόνου της σειριακής (1 CPU) προς το χρόνο της παράλληλης ( $n$  CPUs) εκτέλεσης του κώδικα ( $\alpha_n = \frac{t_1}{t_n}$ ). Η θεωρητικά ιδανική αποδοτικότητα της παραλληλοποίησης είναι  $\alpha_n = n$ . Στην πραγματικότητα η τιμή της είναι πάντα μικρότερη εξαιτίας καθυστερήσεων που οφείλονται στη διαχείριση της κοινής μνήμης που μοιράζονται οι επεξεργαστές, αλλά και τον μη ιδανικό καταμερισμό των πράξεων μεταξύ των διαθέσιμων νημάτων.



Διάγραμμα 3-1: Σχηματική απεικόνιση της κλιμάκωσης της αποδοτικότητας εκτέλεσης του κώδικα για μεταβλητό αριθμό χρησιμοποιούμενων CPU threads

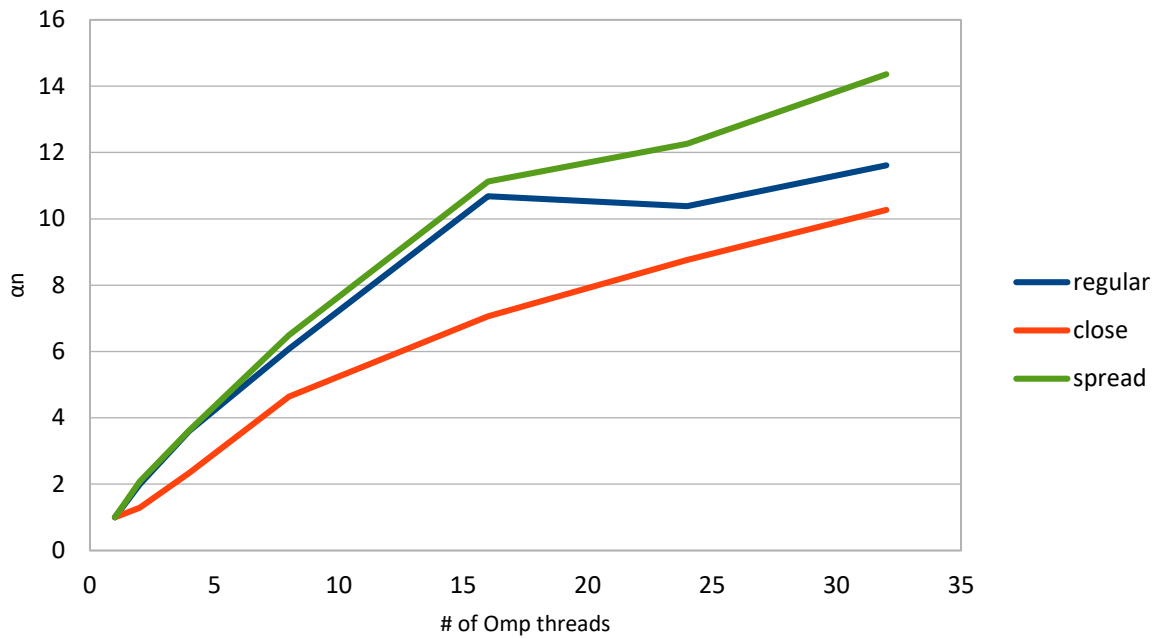
Στο Διάγραμμα 3-1 δίνεται η κλιμάκωση της αποδοτικότητας για διαφορετικά μεγέθη συστήματος με χρήση της προκαθορισμένης ρύθμισης της OpenMP. Όπως θα παρουσιαστεί στην Ενότητα 3.2.4, η τιμή της αποδοτικότητας εξαρτάται από ρυθμίσεις που αφορούν τον τρόπο επιμερισμού των νημάτων στους πυρήνες των επεξεργαστών. Παρατηρείται ότι για 1 έως 16 νήματα (όσοι είναι και οι πυρήνες του κάθε επεξεργαστή), η αύξηση του αριθμού των χρησιμοποιούμενων νημάτων μειώνει τον απαιτούμενο χρόνο εκτέλεσης του κώδικα. Για περισσότερα από 16 νήματα, παρατηρείται ελάχιστη αύξηση ή ακόμα και μείωση της αποδοτικότητας του κώδικα, καθώς η επικοινωνία μεταξύ των νημάτων δύο διαφορετικών επεξεργαστών αποτελεί χρονοβόρα διαδικασία.

Από το παραπάνω διάγραμμα επιβεβαιώνεται η αυξημένη αποδοτικότητα του χρησιμοποιούμενου κώδικα έναντι του αρχικού, ο οποίος δεν περιείχε στοιχεία παραλληλοποίησης.

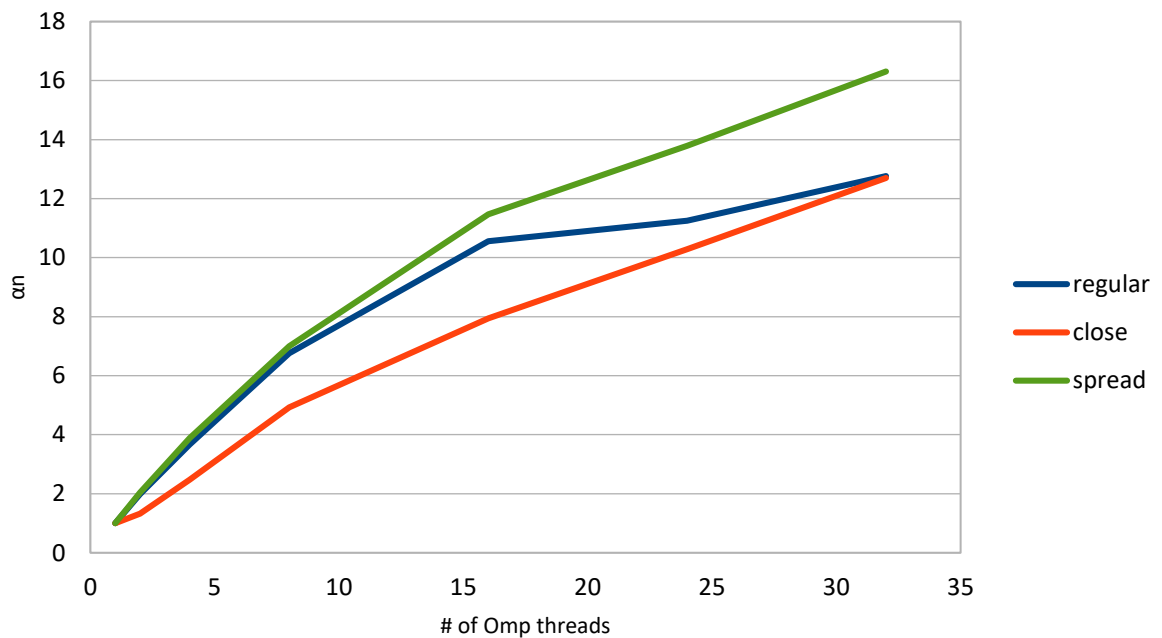
### 3.2.4 Έλεγχος κλιμάκωσης αποδοτικότητας μεταβάλλοντας το thread affinity

Πραγματοποιήθηκε εξέταση της αποδοτικότητας του κώδικα για δύο διαφορετικές ρυθμίσεις καταμερισμού των νημάτων μεταξύ των πυρήνων των επεξεργαστών. Η πρώτη, η οποία ενεργοποιείται με τις μεταβλητές περιβάλλοντος εκτέλεσης `OMP_PLACES=cores` και `OMP_PROC_BIND=close`, αντιστοιχίζει τα νήματα διαδοχικά, το καθένα σε ένα από τα διαθέσιμα sockets του CPU, χωρίς να επιτρέπει μετέπειτα αλλαγές στον καταμερισμό. Η δεύτερη ενεργοποιείται με τις μεταβλητές περιβάλλοντος εκτέλεσης `OMP_PLACES=cores` και `OMP_PROC_BIND=spread` και οδηγεί σε πιο ελεύθερο καταμερισμό, όπου τα νήματα μπορούν να μετακινηθούν μεταξύ των διαθέσιμων πυρήνων (ή και να ομαδοποιηθούν πολλά σε έναν πυρήνα, ακόμα κι αν υπάρχουν άλλοι, αχρησιμοποίητοι πυρήνες). Για την περίπτωση χρήσης compiler της Intel, οι παραπάνω μεταβλητές μπορούν να αντικατασταθούν ισοδύναμα από τις `export KMP_AFFINITY=verbose,compact` και `export KMP_AFFINITY=verbose,scatter` αντίστοιχα. Ο τρόπος του καταμερισμού των νημάτων στους διαθέσιμους πυρήνες δηλώνεται στα αγγλικά με τον όρο `thread affinity`.

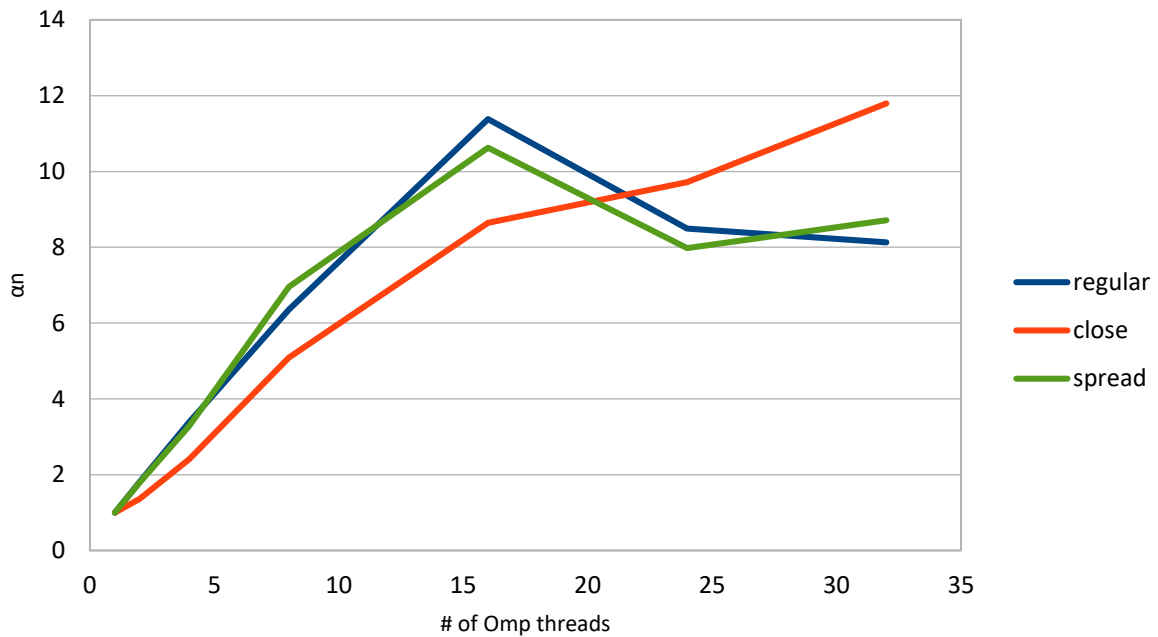
Ο έλεγχος έγινε για τρία συστήματα, ένα μικρού, ένα μεσαίου και ένα μεγάλου μεγέθους, τα C500×96, C1000×100 και C1000×200 αντίστοιχα και τα αποτελέσματα παρατίθενται στα Διαγράμματα 3-2, 3-3 και 3-4. Στα διαγράμματα αυτά, η εκτέλεση του κώδικα χωρίς τις παραπάνω ρυθμίσεις δηλώνεται με την ονομασία «regular», αυτή με την πρώτη ρύθμιση με την ονομασία «close» και η εκτέλεση με τη δεύτερη ρύθμιση με την ονομασία «spread». Το  $\alpha_n$  υπολογίστηκε όπως και στην προηγούμενη ενότητα, διαιρώντας το χρόνο που απαιτήθηκε για την εκτέλεση με ένα νήμα CPU, με το χρόνο που απαιτήθηκε για  $n$  νήματα.



Διάγραμμα 3-2: Σχηματική απεικόνιση της κλιμάκωσης της αποδοτικότητας εκτέλεσης του κώδικα για μεταβλητό αριθμό χρησιμοποιούμενων νημάτων CPU με και χωρίς ενεργοποιημένες ρυθμίσεις του *thread affinity* για το σύστημα C500×96



Διάγραμμα 3-3: Σχηματική απεικόνιση της κλιμάκωσης της αποδοτικότητας εκτέλεσης του κώδικα για μεταβλητό αριθμό χρησιμοποιούμενων νημάτων CPU με και χωρίς ενεργοποιημένες ρυθμίσεις του *thread affinity* για το σύστημα C1000×100



Διάγραμμα 3-4: Σχηματική απεικόνιση της κλιμάκωσης της αποδοτικότητας εκτέλεσης του κώδικα για μεταβλητό αριθμό χρησιμοποιούμενων νημάτων CPU με και χωρίς ενεργοποιημένες ρυθμίσεις του thread affinity για το σύστημα C1000×200

Στις δύο πρώτες περιπτώσεις, για τα συστήματα C500×96 και C1000×100, παρατηρείται ότι η χρήση άνω των 15 νημάτων οδηγεί σε αποδοτικότητες μεγαλύτερες αυτών της απλής openMP όταν χρησιμοποιείται η ρύθμιση «spread», ενώ σε κάθε περίπτωση, η ρύθμιση «close» οδηγεί σε αποδοτικότητες χαμηλότερες ή ίσες αυτών που λαμβάνονται για μικρότερο αριθμό επεξεργαστών. Στην περίπτωση του συστήματος C1000×200, η χρήση της ρύθμιση «close» επιτρέπει μια μονότονη αύξηση της απόδοσης με τον αριθμό των πυρήνων που χρησιμοποιούνται. Όμως, η τελική τιμή της είναι σχεδόν ίση με την απόδοση που λαμβάνεται για 16 πυρήνες και χρήση των άλλων ρυθμίσεων.

Συμπεραίνεται ότι παρά τη σχετικά άμεση και απλή υλοποίηση της παραλληλοποίησης με την προσέγγιση openMP, η αποδοτικότητά της εξαρτάται από τις ιδιαιτερότητες του εκάστοτε περιβάλλοντος εκτέλεσης (ρυθμίσεις) και το μέγεθος του συστήματος. Απαιτείται λοιπόν αντίστοιχος έλεγχος για την εύρεση της καλύτερης ρύθμισης που αντιστοιχεί σε δεδομένο σύστημα και για δεδομένο υπολογιστικό πόρο.

### 3.3 Μελετώμενα συστήματα

#### 3.3.1 Δημιουργία αρχικών απεικονίσεων και αρχικών κουτιών προσομοίωσης

Οι αρχικές απεικονίσεις των συστημάτων που μελετήθηκαν δημιουργήθηκαν με χρήση του λογισμικού Amorphous Builder [38]. Στις παραγόμενες απεικονίσεις υπάρχει η πιθανότητα ορισμένα

άτομα να τοποθετηθούν υπερβολικά κοντά μεταξύ τους μέσα στο κουτί προσομοίωσης. Για το λόγο αυτό, αρχικά, με χρήση του λογισμικού Gromacs πραγματοποιήθηκε μια ελαχιστοποίηση της ενέργειας (βελτιστοποίηση της γεωμετρίας) των απεικονίσεων [39]. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε μια προσομοίωση μοριακής δυναμικής στο στατιστικό σύνολο NVT για την εξισορρόπηση της κατανομής κινητικής ενέργειας μεταξύ των βαθμών ελευθερίας (thermalization) του συστήματος και τη «χαλάρωση» των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ατόμων. Τέλος, διεξήχθη μία προσομοίωση μοριακής δυναμικής στο στατιστικό σύνολο NPT προκειμένου να «χαλαρωθεί» και η πυκνότητα.

Τα χαρακτηριστικά των κουτιών προσομοίωσης των συστημάτων που προκύπτουν από την παραπάνω διαδικασία παρατίθενται στον Πίνακα 3-4:

*Πίνακας 3-4: Μελετώμενα συστήματα και αρχικές διαστάσεις των κουτιών προσομοίωσης*

Σύστημα	# αλυσίδων	$L_x$ [Å]	$L_y$ [Å]	$L_z$ [Å]	# ατόμων	$\sqrt{\langle R^2 \rangle}$ [Å]
C500×96	96	113.06	113.06	113.06	48000	102.96 [28]
C500×144	144	169.47	112.98	112.98	72000	102.96 [28]
C500×192	192	226.44	113.02	113.02	96000	102.96 [28]
C1000×100	100	144.23	144.23	144.23	100000	134.16 [13]
C1000×150	150	216.28	144.19	144.19	150000	134.16 [13]
C1000×200	200	288.33	144.16	144.16	200000	134.16 [13]

Ο κύριος λόγος για τον οποίο χρησιμοποιήθηκαν και μη κυβικά κουτιά προσομοίωσης, είναι ότι στις προσομοιώσεις εκτατικής ροής αναμένεται επιμήκυνση των αλυσίδων στη διεύθυνση επιβολής της παραμόρφωσης. Η ακμή του κουτιού κατά τη διεύθυνση αυτή πρέπει να είναι ίση ή μεγαλύτερη της μέσης από άκρου εις άκρο απόστασης των αλυσίδων (δηλαδή πρέπει  $L_x \geq \sqrt{\langle R^2 \rangle}$  εάν x είναι η διεύθυνση παραμόρφωσης), για να αποφεύγεται η αλληλεπίδραση της κάθε αλυσίδας με τις περιοδικές της εικόνες, οι οποίες μπορούν να επηρεάσουν τα αποτελέσματα της προσομοίωσης. Η χρήση μη κυβικών κουτιών, λοιπόν, επιτρέπει τη μελέτη του συστήματος υπό εκτατική ροή με τη χρήση του μικρότερου δυνατού αριθμού ατόμων, αφού το κουτί μπορεί να είναι μεγαλύτερο μόνο κατά τη διεύθυνση της ροής.

Στα πλαίσια του διαθέσιμου χρόνου, η εξισορρόπηση των προσομοιώσεων εκτατικής ροής των συστημάτων C1000×100 και C1000×150 για την περίπτωση  $a_{xx} = 0.60$ , αλλά και οι προσομοιώσεις του συστήματος C1000×200 δεν ολοκληρώθηκαν. Ωστόσο, οι προσομοιώσεις αυτές συνεχίζονται προκειμένου να ενσωματωθούν σε μεταγενέστερη εργασία.



### 3.3.2 Έλεγχος ισοτροπίας

Το τήγμα *PE* σε ισορροπία είναι ένα ισότροπο ρευστό. Η πρόβλεψη της ισοτροπίας των μελετώμενων συστημάτων είναι ένας τρόπος ελέγχου της σωστής εκτέλεσης των επεκτάσεων του κώδικα polybead. Χρησιμοποιώντας διαφορετική διεύθυνση επιβολής εφελκυσμού, συγκρίθηκαν τα αποτελέσματα για το σύστημα C500×96 (ενενήντα έξι αλυσίδων των πεντακοσίων ανθράκων). Στον Πίνακα 3-5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για  $a_{ii} = 0.25$ , ενώ παρεμφερή είναι και τα αποτελέσματα για  $a_{ii} = 0.50$ . Οι μέσοι όροι και οι τυπικές αποκλίσεις των μεγεθών υπολογίστηκαν με τη μέθοδο block average με χρήση 7 blocks.

Πίνακας 3-5: Πυκνότητα, ενέργειες,  $\langle R^2 \rangle$  και  $\langle R_g^2 \rangle$  των συστημάτων C500×96 για εκτατική ροή σε διαφορετικές διευθύνσεις.

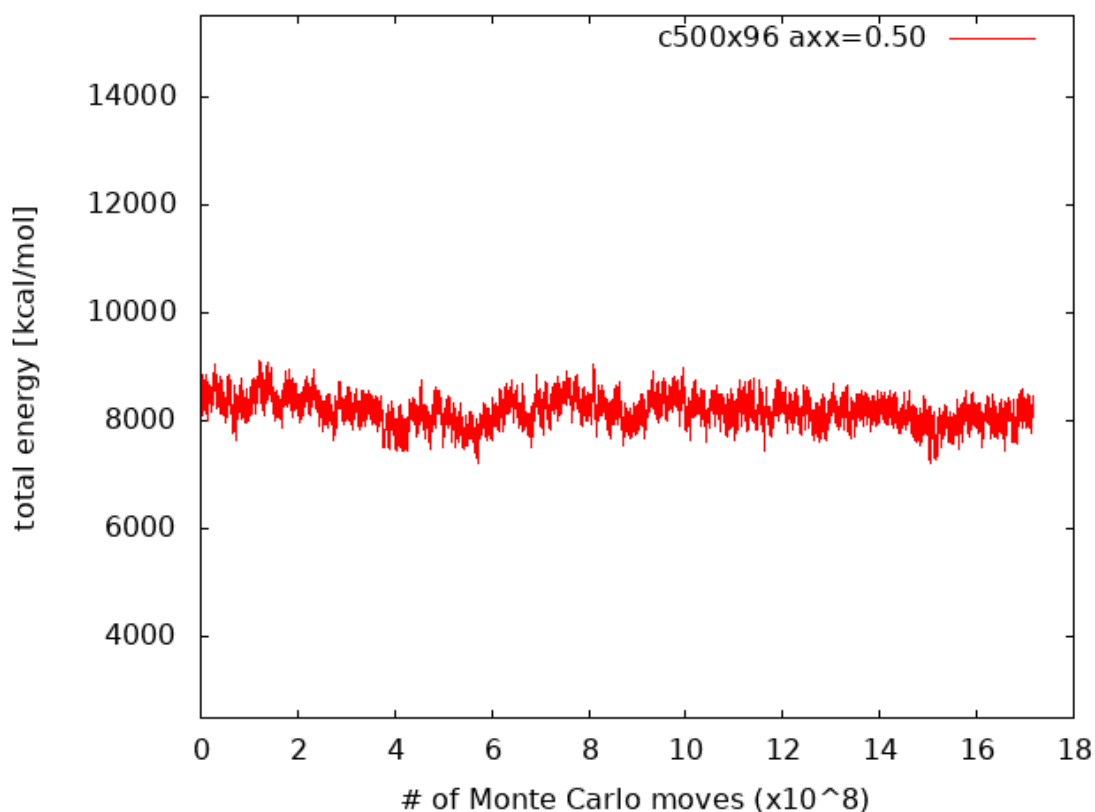
Ιδιότητες	$a_{xx} = 0.25$	$a_{yy} = 0.25$	$a_{zz} = 0.25$
$\rho$ [ $g/cm^3$ ]	$0.778 \pm 0.001$	$0.777 \pm 0.001$	$0.778 \pm 0.001$
$\mathcal{V}_{intra}$ [ $kcal/mol$ ]	$-81.95 \pm 0.26$	$-81.96 \pm 0.56$	$-81.76 \pm 0.6$
$\mathcal{V}_{inter}$ [ $kcal/mol$ ]	$-419.64 \pm 0.86$	$-418.52 \pm 0.54$	$-419.41 \pm 1.18$
$\mathcal{V}_{angles}$ [ $kcal/mol$ ]	$220.63 \pm 0.21$	$220.59 \pm 0.29$	$220.41 \pm 0.11$
$\mathcal{V}_{torsions}$ [ $kcal/mol$ ]	$372.11 \pm 0.33$	$372.74 \pm 0.57$	$372.29 \pm 0.38$
$\mathcal{V}_{field}$ [ $kcal/mol$ ]	$-35.7 \pm 2.2$	$-35.4 \pm 2.1$	$-37.2 \pm 3.7$
$\mathcal{V}_{total}$ [ $kcal/mol$ ]	$90.77 \pm 0.75$	$92.48 \pm 0.75$	$91.15 \pm 1.29$
$\langle R^2 \rangle$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$12559 \pm 266$	$12937 \pm 322$	$12738 \pm 582$
$\langle R_g^2 \rangle$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$1848 \pm 22$	$1889 \pm 31$	$1860 \pm 62$

Από τον παραπάνω πίνακα επιβεβαιώνεται ότι ανεξαρτήτως της διεύθυνσης της επιβολής του μονοαξονικού εφελκυσμού, οι τιμές των μετρούμενων πυκνοτήτων, ενεργειών και ιδιοτήτων διαμόρφωσης για τους άξονες  $x$ ,  $y$  και  $z$  μπορούν να θεωρηθούν ίδιες εντός των ορίων των αντίστοιχων τυπικών αποκλίσεων.

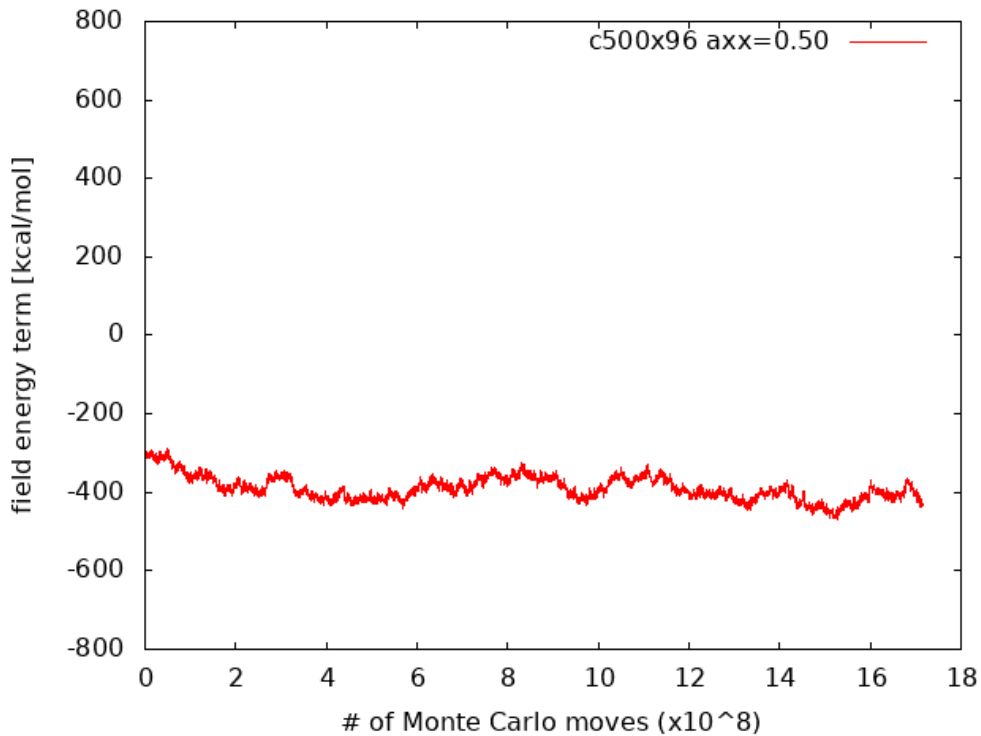
### 3.3.3 Κριτήρια εξισορρόπησης

Στις προσομοιώσεις εκτατικής ροής παρατηρήθηκε ότι η ενέργεια του εφελκυστικού πεδίου, το μέτρο του από άκρου εις άκρο διανύσματος και το μέτρο της γυροσκοπικής ακτίνας οδηγούνταν στην ισορροπία αρκετά πιο αργά από τις υπόλοιπες εξεταζόμενες ιδιότητες. Έτσι, για την παρούσα εργασία, τα μελετώμενα συστήματα θεωρούνται εξισορροπημένα όταν η πυκνότητα, η ενέργεια (συνολικά και κάθε επί μέρους συνεισφορά της), αλλά και οι τρεις παραπάνω μεταβλητές διακυμαίνονται σταθερά γύρω από τη μέση τιμή τους για αρκούντως μεγάλο διάστημα (περίπου  $5 \times 10^8$  κινήσεων Monte Carlo).

Παρουσιάζονται, ενδεικτικά, οι γραφικές παραστάσεις της συνολικής ενέργειας και της ενέργειας του πεδίου εκτατικής ροής για το σύστημα C500×96 και την περίπτωση επιβολής εκτατικού πεδίου με τιμή  $\alpha_{xx} = 0.50$ . Έτσι, επιχειρείται να γίνει σαφέστερη η έννοια της εξισορρόπησης και ο τρόπος με τον οποίο χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή των αποτελεσμάτων.



Διάγραμμα 3-5: Γραφική απεικόνιση της ολικής δυναμικής ενέργειας συναρτήσει του αριθμού βημάτων Monte Carlo του συστήματος C500×96 για εκτατική ροή με ρυθμό παραμόρφωσης  $\alpha_{xx}=0.50$



Διάγραμμα 3-6: Γραφική απεικόνιση της ενέργειας του πεδίου εφελκυσμού συναρτήσει του αριθμού βημάτων Monte Carlo του συστήματος  $C500 \times 96$  για εκτατική ροή με ρυθμό παραμόρφωσης  $\alpha_{xx}=0.50$

Είναι εμφανές ότι το στιγμιότυπο του συστήματος από το οποίο και έπειτα το σύστημα μπορεί να θεωρηθεί εξισορροπημένο, βρίσκεται λίγο μετά τα  $6 \times 10^8$  βήματα εκτέλεσης του κώδικα Monte Carlo. Έτσι, οι μέσες τιμές των ιδιοτήτων για τη συγκεκριμένη προσομοίωση υπολογίζονται μόνο βάσει των τιμών που βρίσκονται στο διάστημα  $[6 \times 10^8, 17 \times 10^8]$ . Ο παραπάνω έλεγχος πρέπει να γίνεται για κάθε εξεταζόμενη μεταβλητή των μελετώμενων συστημάτων.

### 3.4 Υπολογισμός του εκτατικού ιξώδους

Ακολουθεί περιγραφή της μεθοδολογίας βάσει της οποίας υπολογίστηκε το εκτατικό ιξώδες (elongational viscosity) των συστημάτων (Ενότητα 5.5). Αρχικά, απαιτούνται προσομοιώσεις Monte Carlo για διάφορους επιβαλλόμενους ρυθμούς παραμόρφωσης ( $\alpha_{xx}$ ), προκειμένου να προκύψουν τριάδες τιμών ( $\alpha_{xx}, \tau_{xx}, \tau_{yy}$ ), όπου  $\tau$  ο τανυστής των τάσεων (υπολογίζεται με χρήση της σχετικής εξίσωσης της Ενότητας 2.7). Στη συνέχεια, χρησιμοποιείται μία εξίσωση που συνδέει τα  $\alpha_{xx}$  με τα αντίστοιχα  $\dot{\epsilon}_{xx}$  (ακολουθούν παραδείγματα παρακάτω). Τέλος, το εκτατικό ιξώδες δίνεται από τη σχέση:

$$\eta_E = \frac{\Delta\tau}{\dot{\epsilon}_{xx}}$$

όπου

$$\Delta\tau = \tau_{xx} - \tau_{yy}$$

Στην παρούσα εργασία επιλέχθηκαν οι ακόλουθες σχέσεις σύνδεσης των  $\alpha_{xx}$  με τα  $\dot{\epsilon}_{xx}$ , από τα μοντέλα Dumbbell, FENE και Rouse αντίστοιχα.

Για το Dumbbell:

$$\frac{2\alpha_{xx}}{1 - 2\alpha_{xx}} = \frac{1}{1 - 2\lambda_H \dot{\epsilon}_{xx}} - \frac{1}{1 + \lambda_H \dot{\epsilon}_{xx}}$$

όπου

$$\lambda_H \equiv \frac{\zeta}{4H} = \frac{\lambda_m}{4}$$

ενώ το διατμητικό ιξώδες που αντιστοιχεί σε μηδενικό ρυθμό διάτμησης δίνεται από τη σχέση:

$$\eta_0 = \frac{\rho RT}{M} \lambda_H$$

Για το FENE:

$$\frac{2\alpha_{xx}}{1 - 2\alpha_{xx}} = \frac{Z}{Z - 2\lambda_H \dot{\epsilon}_{xx}} - \frac{Z}{Z + \lambda_H \dot{\epsilon}_{xx}}$$

όπου

$$Z = \frac{B}{B - \frac{1}{Z - 2\lambda_H \dot{\epsilon}_{xx}} - \frac{2}{Z + \lambda_H \dot{\epsilon}_{xx}}}$$

και

$$\lambda_H \equiv \frac{\zeta}{4H} = \frac{\lambda_m B + 5}{4B}$$

ενώ το διατμητικό ιξώδες που αντιστοιχεί σε μηδενικό ρυθμό διάτμησης δίνεται από τη σχέση:

$$\eta_0 = \frac{\rho RT}{M} \lambda_H \frac{B}{B + 3}$$

Για το Rouse:

$$\frac{2\alpha_{xx}}{1 - 2\alpha_{xx}} = \sum_{p=1}^n \left( \frac{1}{1 - 2\lambda_p \dot{\epsilon}_{xx}} + \frac{1}{1 + \lambda_p \dot{\epsilon}_{xx}} \right)$$

και το ιξώδες που αντιστοιχεί σε μηδενικό ρυθμό διάτμησης είναι:

$$\eta_0 = \frac{\rho RT}{M} \sum_{\rho=1}^n \lambda_{\rho} = \frac{\rho RT}{M} \lambda_H \frac{(n+1)^2 - 1}{3}$$

όπου

$$\lambda_H = \frac{\lambda_m}{2n(n+1)}$$

Οι σχέσεις από τις οποίες προκύπτουν τα  $H$ ,  $B$  παρουσιάστηκαν στο Κεφάλαιο 1. Τέλος, διαιρώντας το εκτατικό ιξώδες με το ιξώδες μηδενικού ρυθμού διάτμησης προκύπτει μια αδιάστατη εκδοχή του, η οποία προσφέρεται για συγκρίσεις μεταξύ διαφορετικών συστημάτων [13].

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΕΓΕΘΟΥΣ (SIZE EFFECT)

### 4.1 Εισαγωγή

Λόγω των περιοδικών οριακών συνθηκών που εφαρμόζονται στις μοριακές προσομοιώσεις, είναι πιθανή η αλληλεπίδραση των αλυσίδων με τις περιοδικές τους εικόνες, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε μη ρεαλιστικά αποτελέσματα. Χαρακτηριστική συνέπεια τέτοιων αλληλεπιδράσεων είναι ο εντονότερος προσανατολισμός των αλυσίδων, τα μεγαλύτερα από άκρου εις άκρο διανύσματα και κατ' επέκταση η παρατήρηση πυκνότητας μεγαλύτερης από την αναμενόμενη. Τέτοιου είδους φαινόμενα ελαχιστοποιούνται όταν η μέση από άκρου εις άκρο απόσταση των αλυσίδων υπό τις μελετώμενες συνθήκες δεν υπερβαίνει το μήκος των ακμών του κουτιού προσομοίωσης. Στο κεφάλαιο αυτό διερευνάται η ύπαρξη επίδρασης μεγέθους (size effect) στα αποτελέσματα και αναζητείται το κατάλληλο μέγεθος συστήματος προκειμένου να αποφευχθεί [40].

Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται αφορούν τήγματα των υπό μελέτη συστημάτων σε θερμοκρασία 450 K και πίεση 1 atm. Τα βήματα που απαιτήθηκαν για την εξισορρόπηση κάθε συστήματος ήταν σε κάθε περίπτωση περισσότερα των 500 εκατομμυρίων, ενώ για τους πίνακες και τις γραφικές παραστάσεις των ενεργειακών όρων που ακολουθούν, όλες οι τιμές έχουν διαιρεθεί με τον αριθμό των αλυσίδων κάθε συστήματος (δηλ. παρουσιάζονται ανά mol πολυμερούς και όχι ανά mol κουτιού προσομοίωσης). Με τον τρόπο αυτό καθίσταται εφικτή η άμεση σύγκριση των λαμβανομένων τιμών μεταξύ συστημάτων διαφορετικού μεγέθους. Τέλος, οι μέσοι όροι των διαφόρων μεγεθών και τα αναμενόμενα στατιστικά σφάλματα υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας το εξισορροπημένο τμήμα κάθε προσομοίωσης, με τη μέθοδο του block average για 7 blocks.

### 4.2 Συστήματα C500

Μελετήθηκαν συστήματα πολυαιθυλενίου με, κατά μέσο όρο, 500 ενοποιημένα άτομα άνθρακα στην κύρια πολυμερική αλυσίδα και συντελεστή πολυδιασποράς 0.5 (δηλ. η κατανομή του κατά αριθμό μοριακού βάρους είναι ομοιόμορφη στο διάστημα [250, 750]). Για το μονοαξονικό εκτατικό

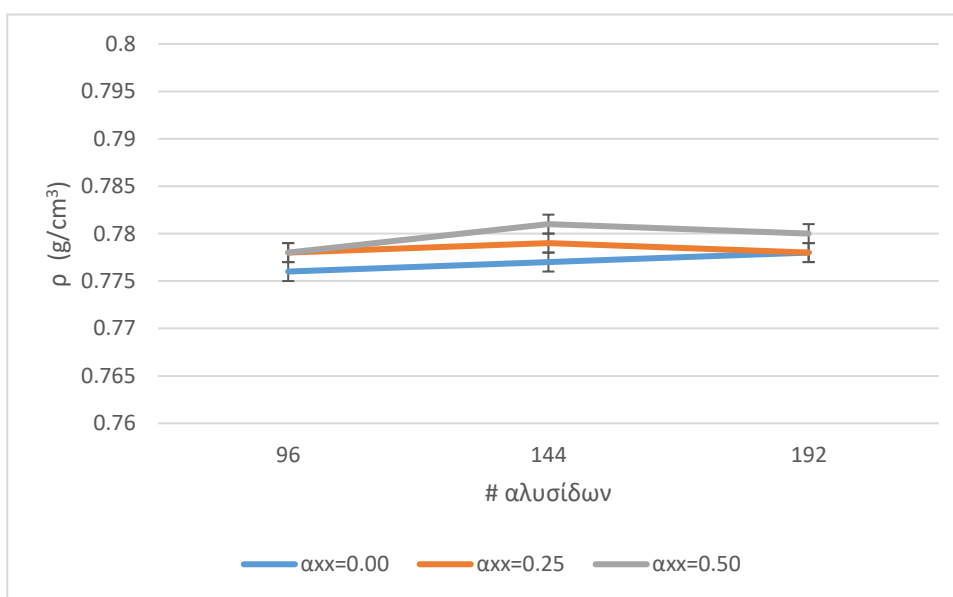
πεδίο που εφαρμόστηκε στην διεύθυνση  $x$ , εξετάστηκαν τρεις τιμές:  $\alpha_{xx} = 0.00$ ,  $\alpha_{xx} = 0.25$  και  $\alpha_{xx} = 0.50$ .

#### 4.2.1 Επίδραση μεγέθους στην πυκνότητα υπό ροή

Οι τιμές της πυκνότητας για τα συστήματα C500 και τις τιμές του εκτατικού πεδίου που εξετάστηκαν δίνονται στον Πίνακα 4-1, ενώ παρατίθεται και η γραφική τους απεικόνιση στο Διάγραμμα 4-1. Οι πυκνότητες που λαμβάνονται απουσία πεδίου εκτατικής ροής, δεδομένου του σφάλματος, είναι ίδιες, ανεξάρτητα από το μέγεθος του συστήματος που προσομοιώνεται. Για  $\alpha_{xx} = 0.25$  και  $\alpha_{xx} = 0.50$ , οι πυκνότητες επίσης δεν εμφανίζουν σημαντική διαφορά. Ως εκ τούτου δεν παρατηρείται επίδραση μεγέθους στην πυκνότητα των συστημάτων και σε κάθε περίπτωση η τιμή της μπορεί να θεωρηθεί ίση με  $0.778 \pm 0.001 \text{ g/cm}^3$  για θερμοκρασία 450 K και πίεση 1 atm.

Πίνακας 4-1: Πυκνότητα των συστημάτων C500 για διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης

$\rho \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right)$	$\alpha_{xx} = 0.00$	$\alpha_{xx} = 0.25$	$\alpha_{xx} = 0.50$
<b>C500 × 96</b>	$0.776 \pm 0.001$	$0.778 \pm 0.001$	$0.778 \pm 0.001$
<b>C500 × 144</b>	$0.777 \pm 0.001$	$0.779 \pm 0.001$	$0.781 \pm 0.001$
<b>C500 × 192</b>	$0.778 \pm 0.001$	$0.778 \pm 0.001$	$0.780 \pm 0.001$



Διάγραμμα 4-1: Σχηματική απεικόνιση της πυκνότητας συναρτήσει του αριθμού αλυσίδων των συστημάτων C500 για διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης

## 4.2.2 Επίδραση μεγέθους στις ενέργειες

Οι τιμές των διαφορών τύπων ενέργειας (μεταβολής των γωνιών των δεσμών, μεταβολής των διεδρων γωνιών, των μη δεσμικών ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων, των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων και του εφελκυστικού πεδίου) παρουσιάζονται στους Πίνακες 4-2, 4-3 και 4-4, για  $\alpha_{xx}$  ίσο με 0.00, 0.25 και 0.50 αντίστοιχα. Ακολουθείται ο συμβολισμός της Ενότητας 2.3, ενώ η ενέργεια του εφελκυστικού πεδίου, με βάση την Ενότητα 2.7, συμβολίζεται ως  $\mathcal{V}_{field}$  και απουσία εκτατικής ροής ισούται με το μηδέν.

Πίνακας 4-2: Ενέργειες των συστημάτων C500 απουσία εκτατικής ροής ( $\alpha_{xx}=0.00$ )

Ενέργειες [kcal/mol]	C500×96	C500×144	C500×192
$\mathcal{V}_{intra}$	$-82.96 \pm 0.84$	$-81.97 \pm 0.65$	$-82.77 \pm 0.48$
$\mathcal{V}_{inter}$	$-417.18 \pm 1.26$	$-418.92 \pm 0.61$	$-418.18 \pm 0.95$
$\mathcal{V}_{angles}$	$220.52 \pm 0.21$	$220.56 \pm 0.27$	$220.55 \pm 0.21$
$\mathcal{V}_{torsions}$	$372.35 \pm 0.25$	$372.23 \pm 0.57$	$372.49 \pm 0.42$
$\mathcal{V}_{total}$	$92.75 \pm 1.00$	$91.89 \pm 1.06$	$92.09 \pm 0.76$

Πίνακας 4-3: Ενέργειες των συστημάτων C500 για  $\alpha_{xx}=0.25$

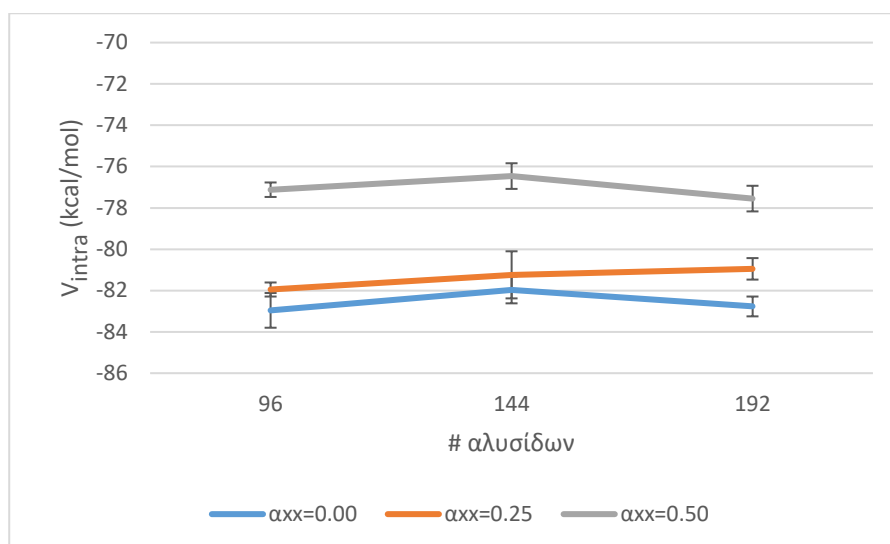
Ενέργειες [kcal/mol]	C500×96	C500×144	C500×192
$\mathcal{V}_{intra}$	$-81.95 \pm 0.34$	$-81.24 \pm 1.14$	$-80.95 \pm 0.52$
$\mathcal{V}_{inter}$	$-419.64 \pm 0.96$	$-420.89 \pm 1.14$	$-421.42 \pm 0.81$
$\mathcal{V}_{angles}$	$220.62 \pm 0.22$	$220.55 \pm 0.14$	$220.46 \pm 0.36$
$\mathcal{V}_{torsions}$	$372.11 \pm 0.22$	$372.32 \pm 0.37$	$372.26 \pm 0.79$
$\mathcal{V}_{field}$	$-0.37 \pm 0.03$	$-0.39 \pm 0.03$	$-0.38 \pm 0.02$
$\mathcal{V}_{total}$	$90.77 \pm 0,87$	$90.35 \pm 0.55$	$89.98 \pm 0.88$



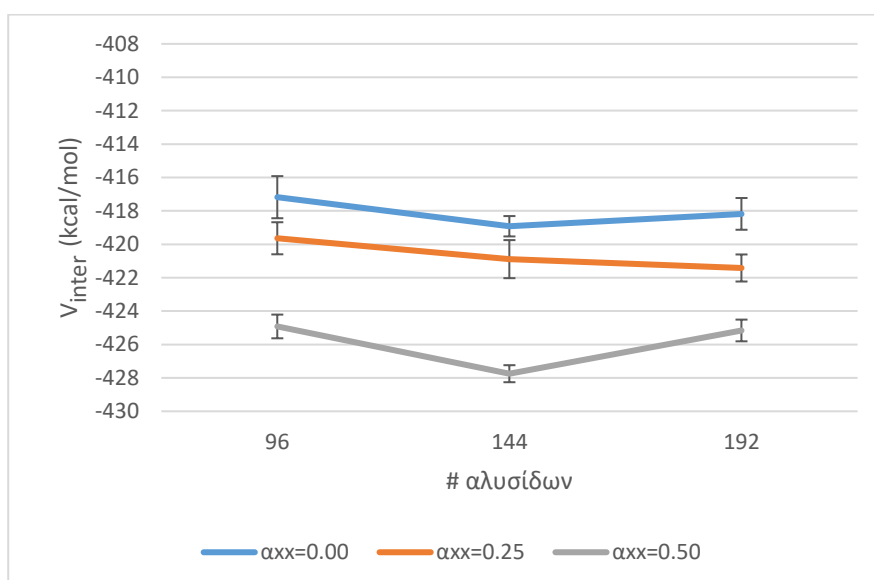
Πίνακας 4-4: Ενέργειες των συστημάτων C500 για  $\alpha_{xx}=0.50$

Ενέργειες [kcal/mol]	C500×96	C500×144	C500×192
$\mathcal{V}_{intra}$	$-77.12 \pm 0.35$	$-76.46 \pm 1.14$	$-77.55 \pm 0.52$
$\mathcal{V}_{inter}$	$-424.92 \pm 0.71$	$-427.75 \pm 0.51$	$-425.16 \pm 0.65$
$\mathcal{V}_{angles}$	$220.46 \pm 0.28$	$220.39 \pm 0.27$	$220.61 \pm 0.29$
$\mathcal{V}_{torsions}$	$370.91 \pm 0.56$	$371.02 \pm 0.27$	$371.41 \pm 0.24$
$\mathcal{V}_{field}$	$-4.06 \pm 0.24$	$-3.49 \pm 0.19$	$-2.37 \pm 0.09$
$\mathcal{V}_{total}$	$85.27 \pm 1.37$	$83.70 \pm 0.50$	$86.94 \pm 0.36$

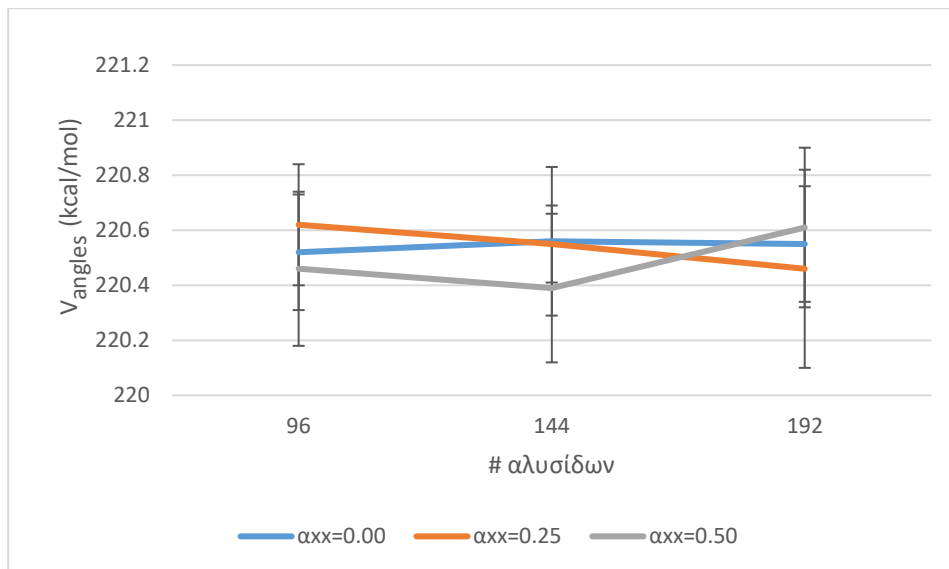
Παρατηρείται ότι τόσο οι δεσμικοί όσο και οι μη δεσμικοί ενεργειακοί όροι είναι πρακτικά ανεξάρτητοι του μεγέθους του συστήματος μέσα στα όρια του στατιστικού σφάλματος, όπως φαίνεται στα Διαγράμματα 4-2 (ενέργεια μη δεσμικών ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων), 4-3 (ενέργεια διαμοριακών αλληλεπιδράσεων), 4-4 (ενέργεια μεταβολής των γωνιών των δεσμών) και 4-5 (ενέργεια μεταβολής των διέδρων γωνιών). Έτσι, δεν παρατηρείται επίδραση μεγέθους στις ανωτέρω ενεργειακές συνεισφορές. Αντιθέτως, η ενέργεια του επιβαλλόμενου εφελκυστικού πεδίου, ενώ φαίνεται να μην μεταβάλλεται σημαντικά για  $\alpha_{xx} = 0.25$ , στην περίπτωση επιβολής ρυθμού παραμόρφωσης  $\alpha_{xx} = 0.50$  φαίνεται να μειώνεται κατά απόλυτη τιμή με την αύξηση του μεγέθους του συστήματος, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 4-6. Απαιτούνται περισσότερα βήματα προκειμένου να γίνει πιο ξεκάθαρη η σύγκριση μεταξύ των συστημάτων μεγαλύτερου μεγέθους, αλλά από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται υποδηλώνεται η ύπαρξη επίδρασης μεγέθους στην ενέργεια πεδίου για  $\alpha_{xx} = 0.50$ . Η συνολική ενέργεια του συστήματος φαίνεται να διατηρείται σταθερή εντός των ορίων του σφάλματος και παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 4-7.



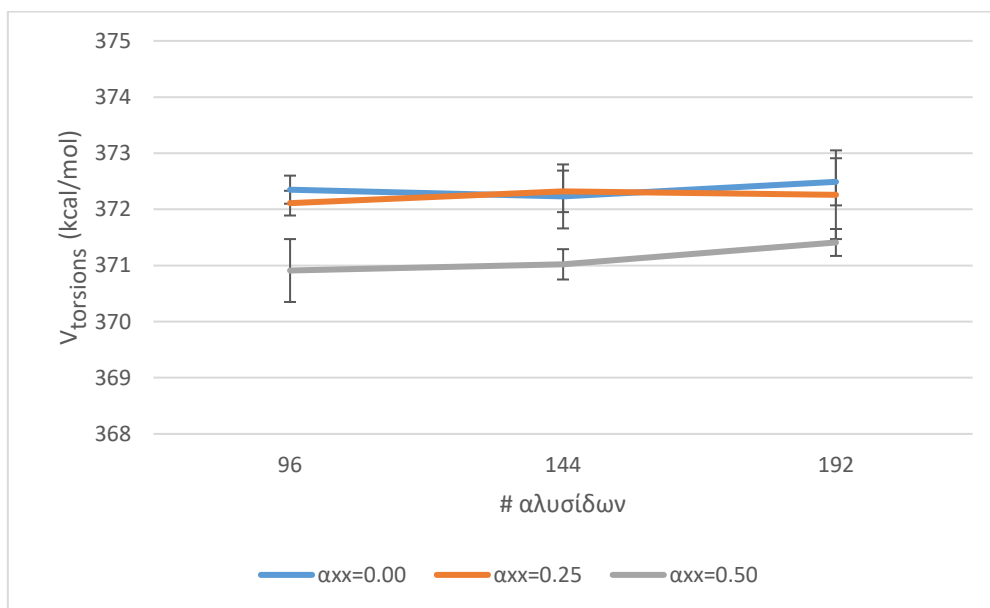
Διάγραμμα 4-2: Σχηματική απεικόνιση της ενέργειας μη δεσμικών ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων συναρτήσει του αριθμού αλυσίδων των συστημάτων C500 για διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης



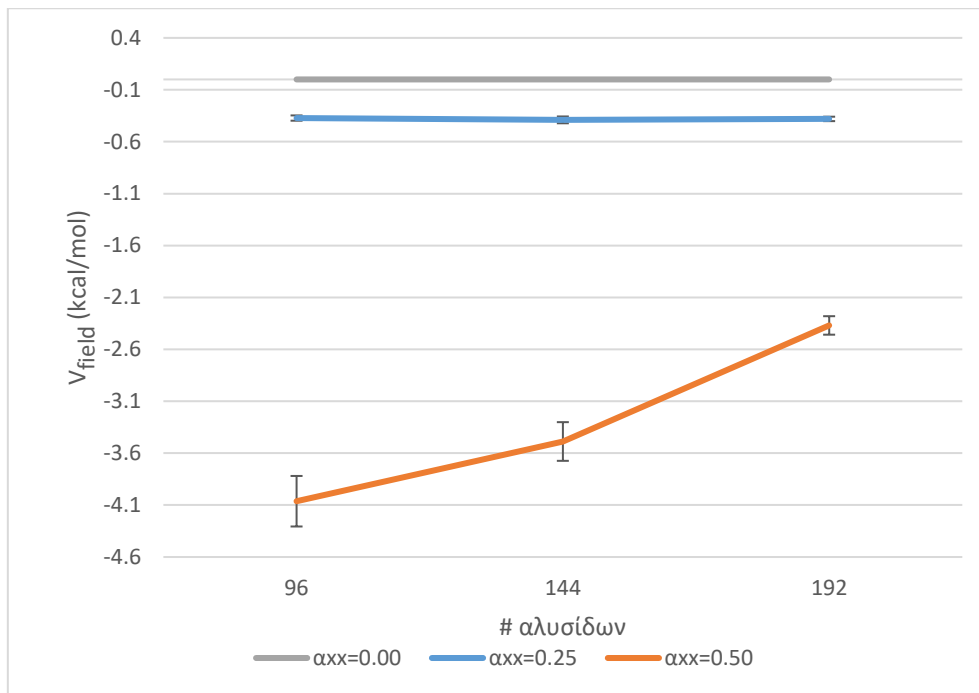
Διάγραμμα 4-3: Σχηματική απεικόνιση της ενέργειας διαμοριακών αλληλεπιδράσεων συναρτήσει του αριθμού αλυσίδων των συστημάτων C500 για διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης



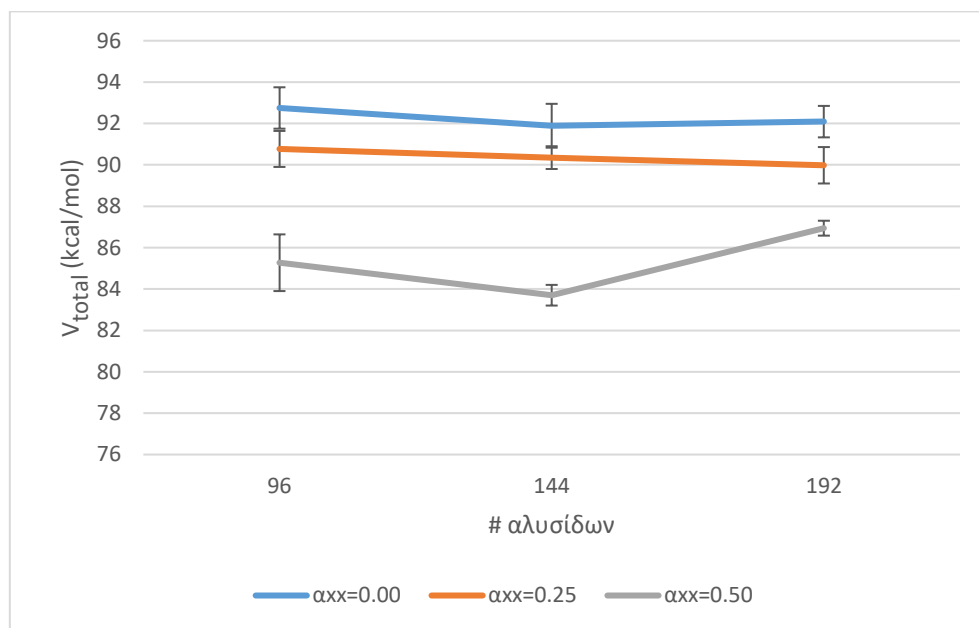
Διάγραμμα 4-4: Σχηματική απεικόνιση της ενέργειας μεταβολής των γωνιών των δεσμών συναρτήσει του αριθμού αλυσίδων των συστημάτων C500 για διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης



Διάγραμμα 4-5: Σχηματική απεικόνιση της ενέργειας μεταβολής των δίεδρων γωνιών συναρτήσει του αριθμού αλυσίδων των συστημάτων C500 για διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης



Διάγραμμα 4-6: Σχηματική απεικόνιση της ενέργειας του εφελκυστικού πεδίου συναρτήσει του αριθμού αλυσίδων των συστημάτων C500 για διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης



Διάγραμμα 4-7: Σχηματική απεικόνιση της συνολικής δυναμικής ενέργειας συναρτήσει του αριθμού αλυσίδων των συστημάτων C500 για διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης

#### 4.2.3 Επίδραση μεγέθους στο από άκρου εις άκρο διάνυσμα και στη γυροσκοπική ακτίνα

Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων για το  $\langle R^2 \rangle$  και το  $\langle R_g^2 \rangle$  παρατίθενται στου Πίνακες 4-5, 4-6 και 4-7 για  $\alpha_{\chi\chi}$  ίσο με 0.00, 0.25 και 0.50 αντίστοιχα.

Πίνακας 4-5: Μέσο τετράγωνο του μέτρου του από άκρου εις άκρο διανύσματος και της γυροσκοπικής ακτίνας για τα συστήματα C500 απουσία εκτατικής ροής

	<b>C500×96</b>	<b>C500×144</b>	<b>C500×192</b>
$\langle R^2 \rangle$ [Å <sup>2</sup> ]	10130 ± 244	10152 ± 264	10103 ± 107
$\langle R_g^2 \rangle$ [Å <sup>2</sup> ]	1646 ± 36	1666 ± 30	1642 ± 26

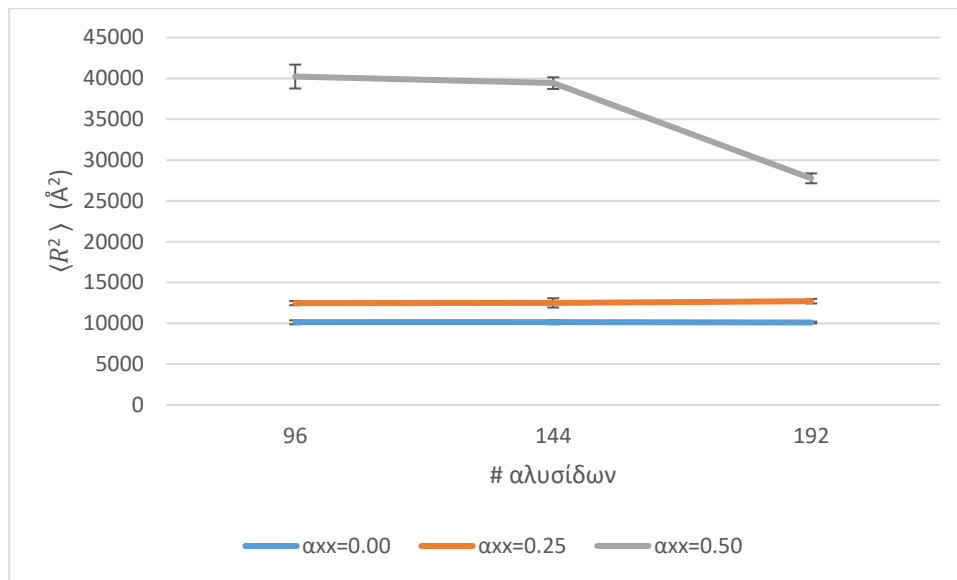
Πίνακας 4-6: Μέτρο τετράγωνο του μέτρου του από άκρου εις άκρο διανύσματος και της γυροσκοπικής ακτίνας για τα συστήματα C500 και  $\alpha_{xx}=0.25$

	<b>C500×96</b>	<b>C500×144</b>	<b>C500×192</b>
$\langle R^2 \rangle$ [Å <sup>2</sup> ]	12477 ± 244	124505 ± 570	12713 ± 275
$\langle R_g^2 \rangle$ [Å <sup>2</sup> ]	1849 ± 30	1830 ± 54	1866 ± 29

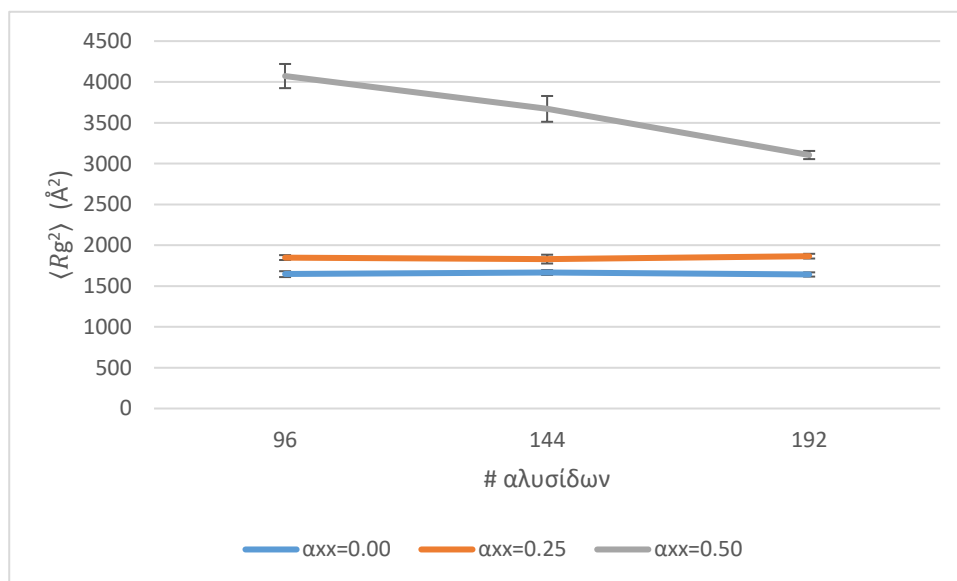
Πίνακας 4-7: Μέσο τετράγωνο του μέτρου του από άκρου εις άκρο διανύσματος και της γυροσκοπικής ακτίνας για C500 και  $\alpha_{xx}=0.50$

	<b>C500×96</b>	<b>C500×144</b>	<b>C500×192</b>
$\langle R^2 \rangle$ [Å <sup>2</sup> ]	40229 ± 1461	39425 ± 710	27762 ± 607
$\langle R_g^2 \rangle$ [Å <sup>2</sup> ]	4072 ± 148	3670 ± 158	3105 ± 50

Στα Διαγράμματα 4-8 και 4-9 αναπαρίσταται γραφικά η εξάρτησή των παραπάνω μεγεθών από το μέγεθος του συστήματος για διάφορες τιμές του επιβαλλόμενου εφελκυστικού πεδίου. Παρατηρείται ότι για μικρές τιμές του  $\alpha_{xx}$  (0.00 και 0.25), η τιμή των δύο μεγεθών δεν εξαρτάται από το μέγεθος του συστήματος. Αντίθετα, για  $\alpha_{xx} = 0.50$ , η τιμή και του από άκρου εις άκρο διανύσματος και της γυροσκοπικής ακτίνας του μεγαλύτερου συστήματος, C500×192, μειώνεται αισθητά σε σχέση με τις τιμές των συστημάτων μικρότερου μεγέθους, υποδηλώνοντας την ύπαρξη επίδρασης μεγέθους στα αποτελέσματα. Αυτό θα πρέπει να επιβεβαιωθεί χρησιμοποιώντας μεγαλύτερο αριθμό βημάτων και εξασφαλίζοντας την εξισορρόπηση του μεγαλύτερου συστήματος για τον μεγαλύτερο ρυθμό παραμόρφωσης.



Διάγραμμα 4-8: Σχηματική απεικόνιση του μέτρου του τετραγωνικού από άκρου εις άκρο διανύσματος συναρτήσει του αριθμού αλυσίδων των συστημάτων C500 για διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης



Διάγραμμα 4-9: Σχηματική απεικόνιση του μέτρου της τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας συναρτήσει του αριθμού αλυσίδων των συστημάτων C500 για διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης

### 4.3 Συστήματα C1000

Μελετήθηκαν επίσης, συστήματα πολυαιθυλενίου με 1000 ενοποιημένα άτομα άνθρακα, κατά μέσο όρο, στην κύρια πολυμερική αλυσίδα και συντελεστή πολυδιασποράς 0.5 (δηλ. η κατανομή του

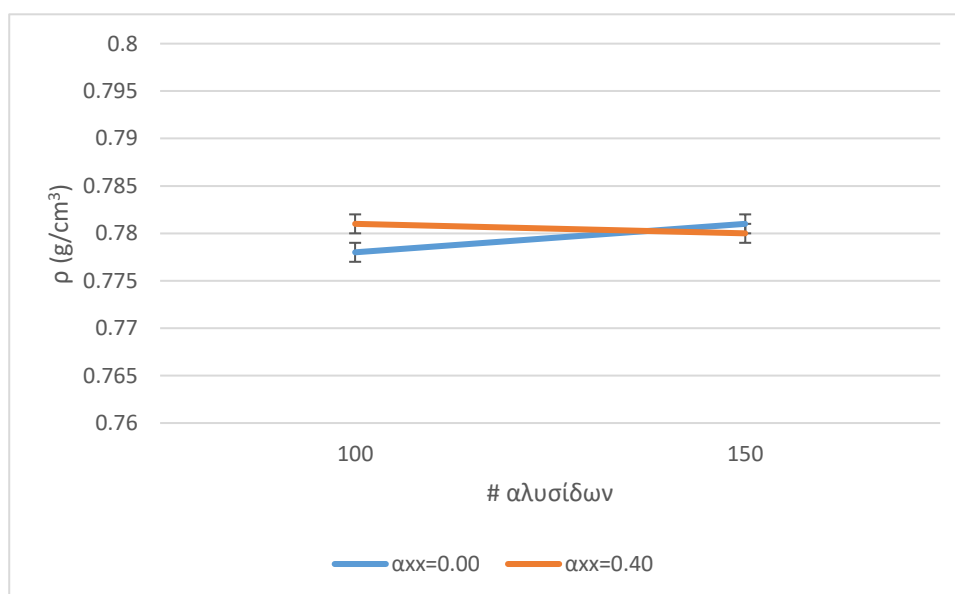
κατά αριθμό μοριακού βάρους είναι ομοιόμορφη στο διάστημα [500, 1500]). Για το μονοαξονικό εκτατικό πεδίο που εφαρμόστηκε στην διεύθυνση x, εξετάστηκαν δύο τιμές:  $\alpha_{xx} = 0.00$  και  $\alpha_{xx} = 0.40$ .

### 4.3.1 Επίδραση μεγέθους στην πυκνότητα υπό ροή

Οι τιμές της πυκνότητας για τα συστήματα C1000 και τις τιμές του εξεταζόμενου πεδίου εφελκυσμού δίνονται στον Πίνακα 4-8, ενώ η γραφική τους απεικόνιση παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 4-10. Δεδομένου του σφάλματος, οι πυκνότητες που λαμβάνονται απουσία πεδίου εκτατικής ροής αλλά και μετά την επιβολή εκτατικής ροής με  $\alpha_{xx} = 0.40$ , είναι ίδιες ανεξάρτητα από το μέγεθος του συστήματος. Ως εκ τούτου, δεν παρατηρείται επίδραση μεγέθους στην πυκνότητα των συστημάτων και σε κάθε περίπτωση η τιμή της μπορεί να θεωρηθεί ίση με περίπου  $0.780 \text{ g/cm}^3$  για θερμοκρασία 450 K και πίεση 1 atm.

*Πίνακας 4-8: Πυκνότητα των συστημάτων C1000 για διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης*

$\rho \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right)$	$\alpha_{xx} = 0.00$	$\alpha_{xx} = 0.40$
<b>C1000 × 100</b>	$0.778 \pm 0.001$	$0.781 \pm 0.001$
<b>C100 × 150</b>	$0.781 \pm 0.001$	$0.780 \pm 0.001$



*Διάγραμμα 4-10: Σχηματική απεικόνιση της πυκνότητας συναρτήσει του αριθμού αλυσίδων των συστημάτων C1000 για διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης*

### 4.3.2 Επίδραση μεγέθους στις ενέργειες

Οι τιμές των διαφορών τύπων ενέργειας (μεταβολής των γωνιών των δεσμών, μεταβολής των διεδρων γωνιών, μη δεσμικών ενδομοριακών και διαμοριακών αλληλεπιδράσεων, όπως επίσης και του εφελκυστικού πεδίου) παρουσιάζονται στους Πίνακες 4-9 και 4-10 για  $a_{xx} = 0.00$  και  $a_{xx} = 0.40$  αντίστοιχα, ενώ παριστάνονται γραφικά στα Διαγράμματα 4-11 έως 4-16. Δεδομένων των ορίων του στατιστικού σφάλματος, δεν παρατηρείται επίδραση μεγέθους στους ενεργειακούς όρους, ούτε για την περίπτωση της απουσίας εκτατικής ροής, ούτε αυτήν της εκτατικής ροής με ρυθμό παραμόρφωσης  $a_{xx} = 0.40$ .

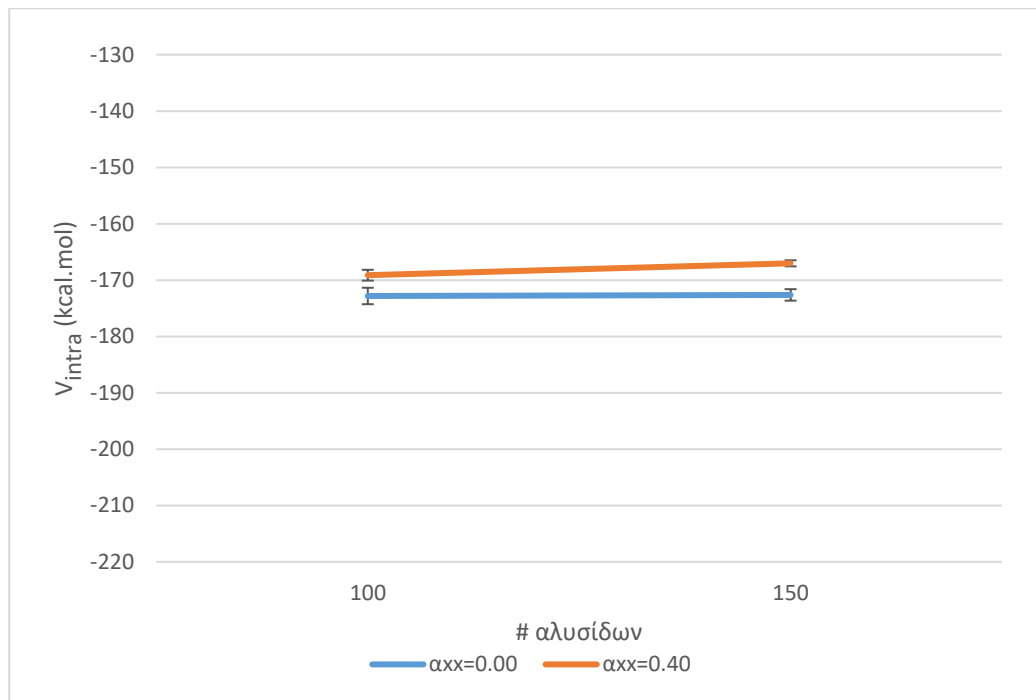
Πίνακας 4-9: Ενέργειες των συστημάτων C1000 απουσία εκτατικής ροής ( $a_{xx}=0.00$ )

Ενέργειες [kcal/mol]	C1000×100	C1000×150
$\mathcal{V}_{intra}$	$-172.82 \pm 1.46$	$-172.63 \pm 1.02$
$\mathcal{V}_{inter}$	$-830.56 \pm 1.37$	$-830.57 \pm 1.34$
$\mathcal{V}_{angles}$	$441.92 \pm 0.54$	$441.93 \pm 0.71$
$\mathcal{V}_{torsions}$	$747.54 \pm 0.83$	$747.47 \pm 1.02$
$\mathcal{V}_{total}$	$186.09 \pm 1.16$	$186.19 \pm 0.91$

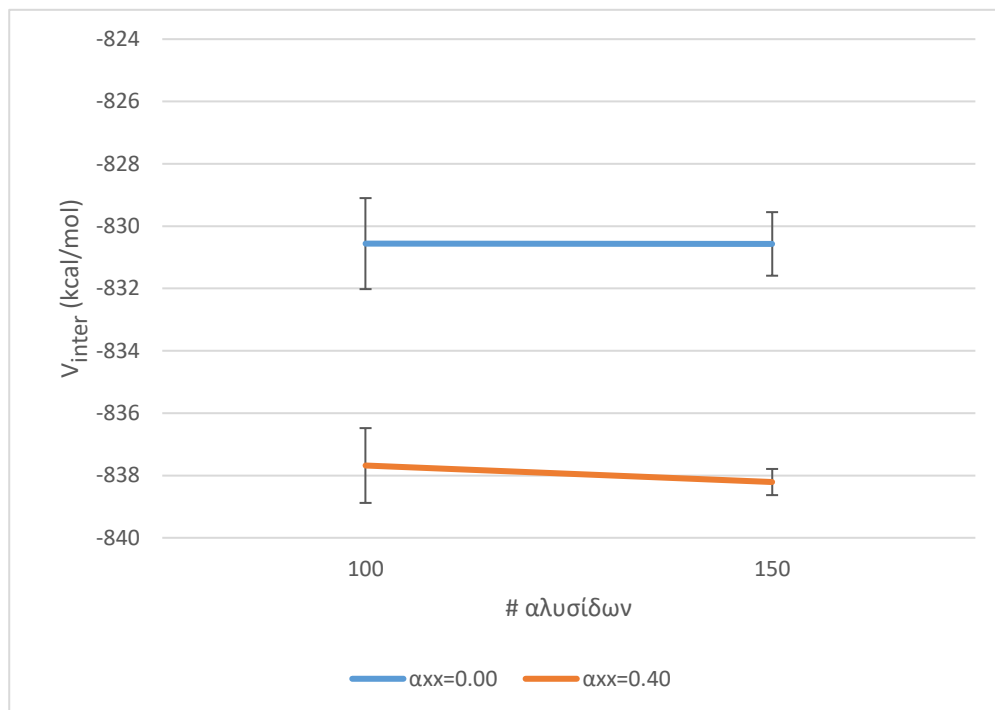
Πίνακας 4-10: Ενέργειες των συστημάτων C1000 για  $a_{xx}=0.40$

Ενέργειες [kcal/mol]	C1000×100	C1000×150
$\mathcal{V}_{intra}$	$-169.13 \pm 0.96$	$-167.02 \pm 0.54$
$\mathcal{V}_{inter}$	$-837.68 \pm 1.2$	$-838.21 \pm 0.42$
$\mathcal{V}_{angles}$	$441.80 \pm 1.25$	$441.92 \pm 0.64$
$\mathcal{V}_{torsions}$	$746.72 \pm 0.81$	$747.70 \pm 1.01$
$\mathcal{V}_{field}$	$-1.29 \pm 0.06$	$-1.17 \pm 0.09$
$\mathcal{V}_{total}$	$180.42 \pm 1.82$	$183.22 \pm 1.87$

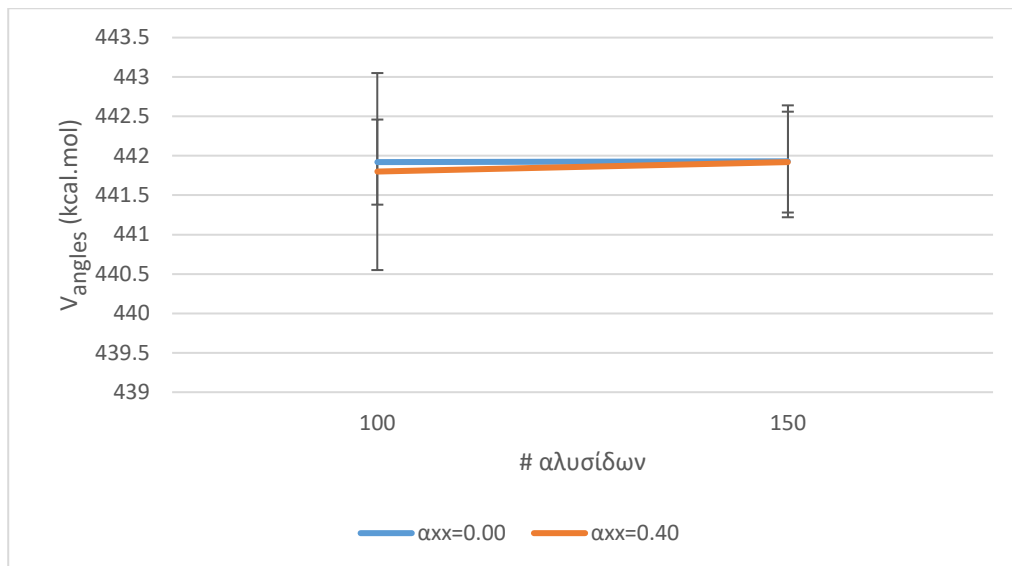




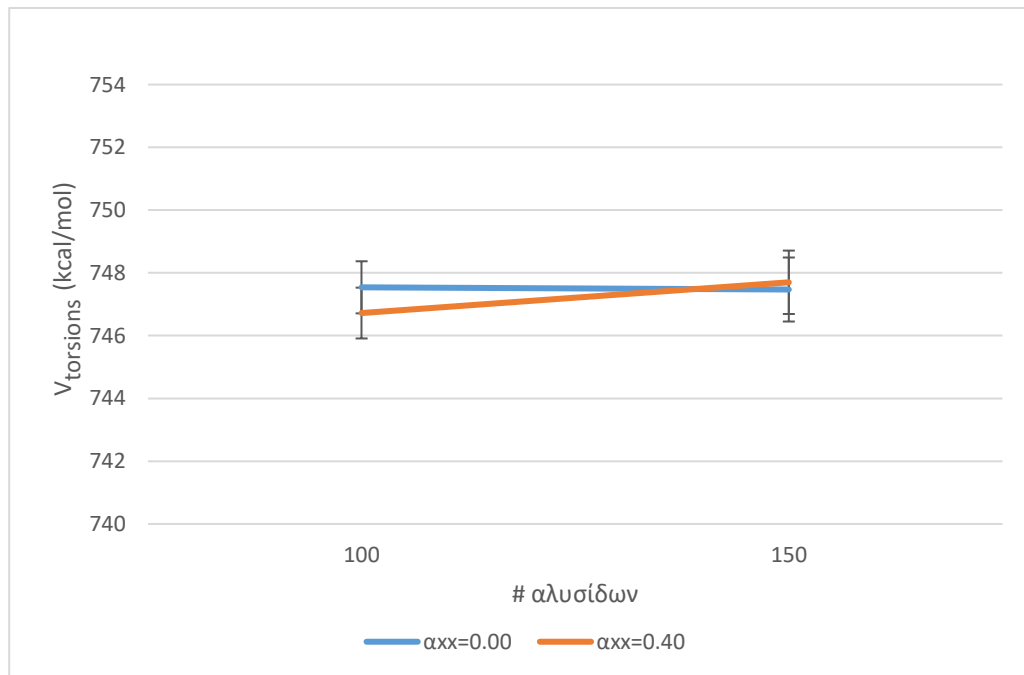
Διάγραμμα 4-11: Σχηματική απεικόνιση της ενέργειας μη δεσμικών ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων συναρτήσει του αριθμού αλυσίδων των συστημάτων C1000 για διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης



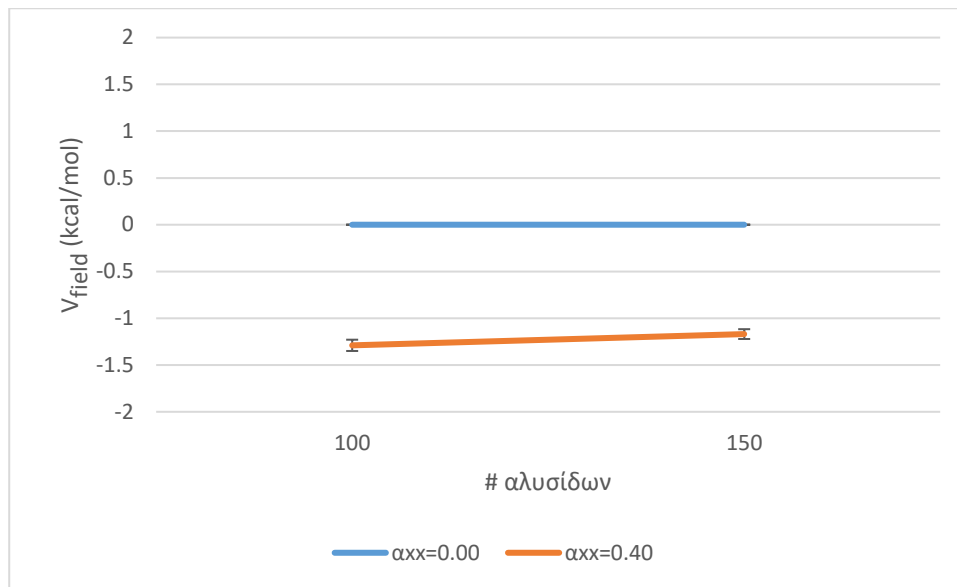
Διάγραμμα 4-12: Σχηματική απεικόνιση της ενέργειας διαμοριακών αλληλεπιδράσεων συναρτήσει του αριθμού αλυσίδων των συστημάτων C1000 για διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης



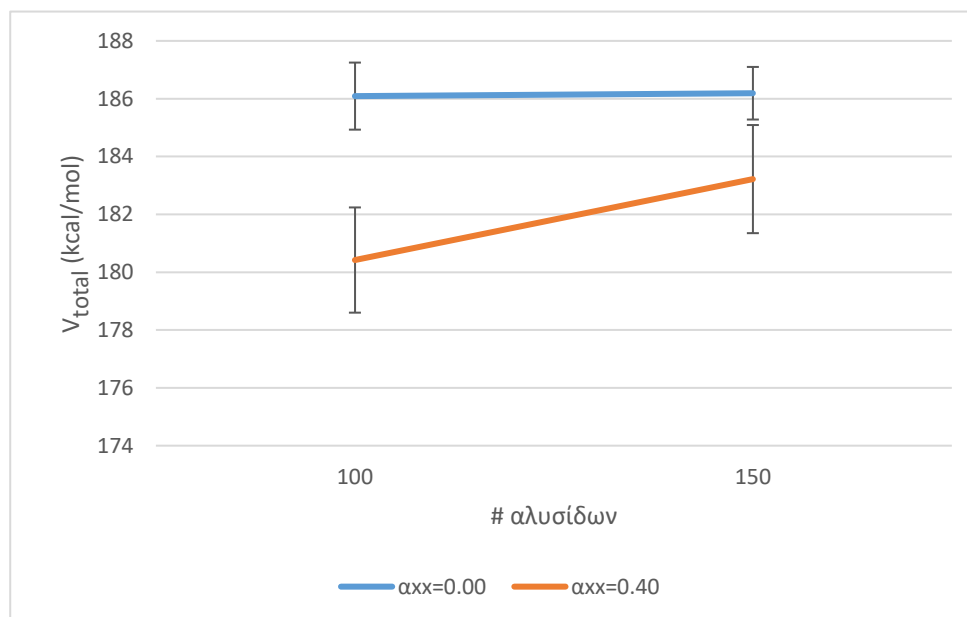
Διάγραμμα 4-13: Σχηματική απεικόνιση της ενέργειας μεταβολής των γωνιών των δεσμών συναρτήσει του αριθμού αλυσίδων των συστημάτων C1000 για διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης



Διάγραμμα 4-14: Σχηματική απεικόνιση της ενέργειας μεταβολής των διέδρων γωνιών συναρτήσει του αριθμού αλυσίδων των συστημάτων C1000 για διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης



Διάγραμμα 4-15: Σχηματική απεικόνιση της ενέργειας του εφελκυστικού πεδίου συναρτήσει του αριθμού αλυσίδων των συστημάτων C1000 για διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης



Διάγραμμα 4-16: Σχηματική απεικόνιση της συνολικής δυναμικής ενέργειας συναρτήσει του αριθμού αλυσίδων των συστημάτων C1000 για διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης

### 4.3.3 Επίδραση μεγέθους στο από άκρου εις άκρο διάνυσμα και στη γυροσκοπική ακτίνα

Στους Πίνακες 4-11 και 4-12 παρουσιάζονται οι τιμές του μέσου τετραγωνικού από άκρου εις άκρο διανύσματος και της μέσης τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας για τις διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης,  $\alpha_{\chi\chi} = 0.00$  και  $\alpha_{\chi\chi} = 0.40$  αντίστοιχα, ενώ στα

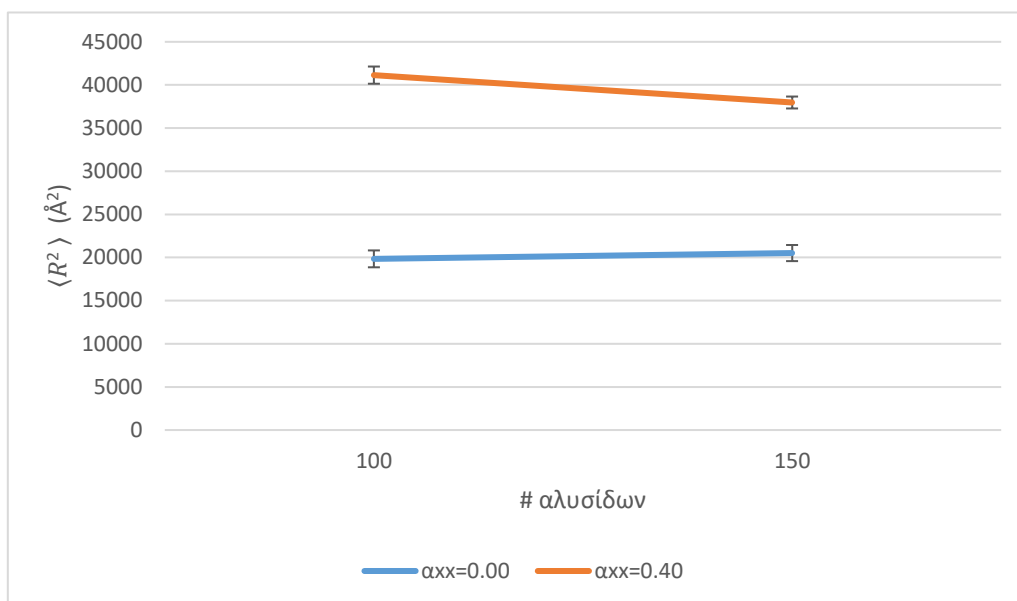
Διαγράμματα 4-17 και 4-18 παρουσιάζεται η γραφική απεικόνιση των δύο μεταβλητών. Λαμβάνοντας υπόψιν το στατιστικό σφάλμα, για  $a_{xx} = 0.00$  τα μεγέθη αυτά δεν φαίνεται να διαφοροποιούνται σημαντικά με την αύξηση του μεγέθους των συστημάτων. Όμως, στην περίπτωση  $a_{xx} = 0.40$  είναι εμφανής η πτώση και των δύο μεταβλητών, οπότε παρατηρείται επίδραση μεγέθους.

*Πίνακας 4-11: Μέσο τετράγωνο του από άκρου εις άκρο διανύσματος και της γυροσκοπικής ακτίνας για τα συστήματα C1000 απουσία εκτατικής ροής ( $a_{xx}=0.00$ )*

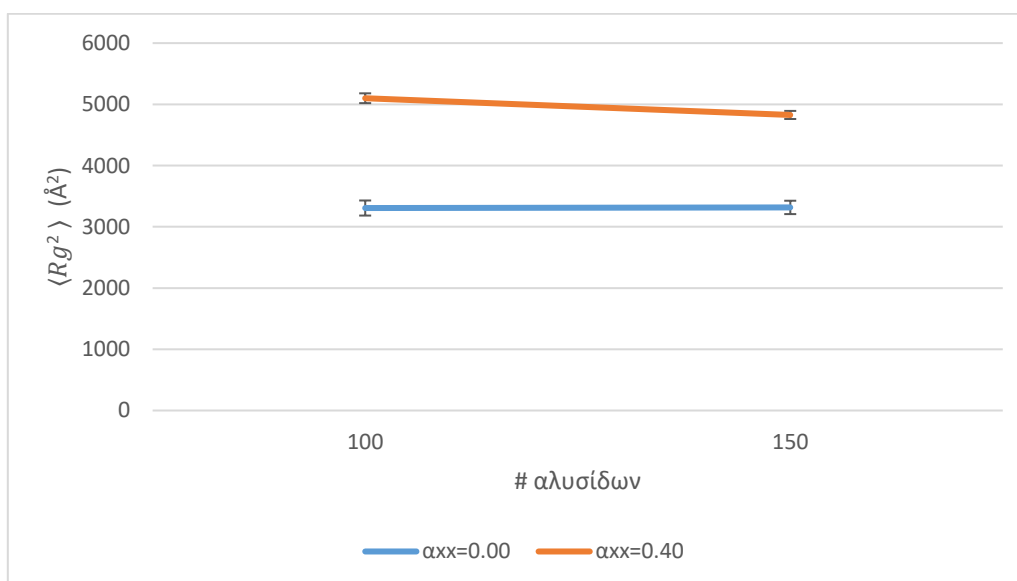
	<b>C1000×100</b>	<b>C1000×150</b>
$\langle R^2 \rangle [\text{Å}^2]$	19841 ± 979	20515 ± 934
$\langle R_g^2 \rangle [\text{Å}^2]$	3307 ± 123	3317 ± 109

*Πίνακας 4-12: Μέσο τετράγωνο του από άκρου εις άκρο διανύσματος και της γυροσκοπικής ακτίνας για C1000 και  $a_{xx}=0.40$*

	<b>C1000×100</b>	<b>C1000×150</b>
$\langle R^2 \rangle [\text{Å}^2]$	41138 ± 998	37966 ± 691
$\langle R_g^2 \rangle [\text{Å}^2]$	5245 ± 304	4428 ± 125



Διάγραμμα 4-17: Σχηματική απεικόνιση του μέτρου του τετραγωνικού από άκρου εις άκρο διανύσματος συναρτήσει του αριθμού αλυσίδων των συστημάτων C1000 για διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης



Διάγραμμα 4-18: Σχηματική απεικόνιση του μέτρου της τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας συναρτήσει του αριθμού αλυσίδων των συστημάτων C1000 για διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης

#### 4.4 Κριτήριο πρόβλεψης της επίδρασης μεγέθους στα αποτελέσματα

Στην αρχή του κεφαλαίου αναφέρθηκε ότι μία από τις κυριότερες αιτίες εμφάνισης της επίδρασης μεγέθους στις μοριακές προσομοιώσεις είναι η αλληλεπίδραση των αλυσίδων με τις

εικόνες τους, κάτι που συμβαίνει όταν το από άκρου εις άκρο διάνυσμά τους υπερβαίνει το μήκος του κουτιού προσομοίωσης. Στους Πίνακες 4-13 και 4-15 παρουσιάζεται το μήκος των κουτιών προσομοίωσης στη διεύθυνση επιβολής της εκτατικής ροής ( $L_x$ ) για τα συστήματα C500 και C1000 αντίστοιχα, ενώ στους Πίνακες 4-14 και 4-16 δίνονται τα  $\sqrt{\langle R^2 \rangle}$  των αλυσίδων των ίδιων συστημάτων που προκύπτουν από τις προσομοιώσεις. Με γκρι χρώμα σημειώνονται οι περιπτώσεις όπου παρατηρείται επίδραση μεγέθους.

*Πίνακας 4-13: Το μήκος των κουτιών προσομοίωσης των συστημάτων C500 στη διεύθυνση επιβολής της εκτατικής ροής για διάφορους αριθμούς αλυσίδων και διάφορους ρυθμούς παραμόρφωσης*

$L_x$ [Å]	C500×96	C500×144	C500×192
$a_{xx} = 0.00$	112.89	169.25	226.88
$a_{xx} = 0.25$	112.90	169.14	225.86
$a_{xx} = 0.50$	112.78	169.21	225.80

*Πίνακας 4-14: Η τετραγωνική ρίζα του μέσου τετραγώνου του από άκρου εις άκρο διανύσματος των συστημάτων C500 για διάφορους αριθμούς αλυσίδων και διάφορους ρυθμούς παραμόρφωσης*

$\sqrt{\langle R^2 \rangle}$ [Å]	C500×96	C500×144	C500×192
$a_{xx} = 0.00$	100.65 ± 15.62	100.76 ± 16.25	100.51 ± 10.34
$a_{xx} = 0.25$	111.70 ± 16.03	111.83 ± 23.87	112.75 ± 16.58
$a_{xx} = 0.50$	200.57 ± 38.22	198.56 ± 16.58	166.62 ± 24.64

*Πίνακας 4-15: Το μήκος των κουτιών προσομοίωσης των συστημάτων C1000 στη διεύθυνση επιβολής της εκτατικής ροής για διάφορους αριθμούς αλυσίδων και διάφορους ρυθμούς παραμόρφωσης*

$L_x$ [Å]	C1000×100	C1000×150
$a_{xx} = 0.00$	144.12	216.09
$a_{xx} = 0.40$	143.98	216.07

Πίνακας 4-16: Η τετραγωνική ρίζα του μέσου τετραγώνου του από άκρου εις άκρο διανύσματος των συστημάτων C1000 για διάφορους αριθμούς αλυσίδων και διάφορους ρυθμούς παραμόρφωσης

$\sqrt{\langle R^2 \rangle}$ [Å]	C1000×100	C1000×150
$a_{xx} = 0.00$	140.86 ± 31.29	143.23 ± 30.56
$a_{xx} = 0.40$	202.83 ± 31.59	194.85 ± 26.29

Από τη σύγκριση των παραπάνω πινάκων, επιβεβαιώνεται ότι το κριτήριο για την αποφυγή της επίδρασης μεγέθους στα αποτελέσματα της προσομοίωσης είναι ότι το μέσο από άκρου εις άκρο διάνυσμα των αλυσίδων πρέπει να μην υπερβαίνει το μήκος του κουτιού της προσομοίωσης. Πράγματι, οι περιπτώσεις όπου εμφανίζεται επίδραση μεγέθους είναι αυτές για τις οποίες το κριτήριο δεν ικανοποιείται.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΕΚΤΑΤΙΚΗΣ ΡΟΗΣ ΣΕ ΡΕ C500 & C1000

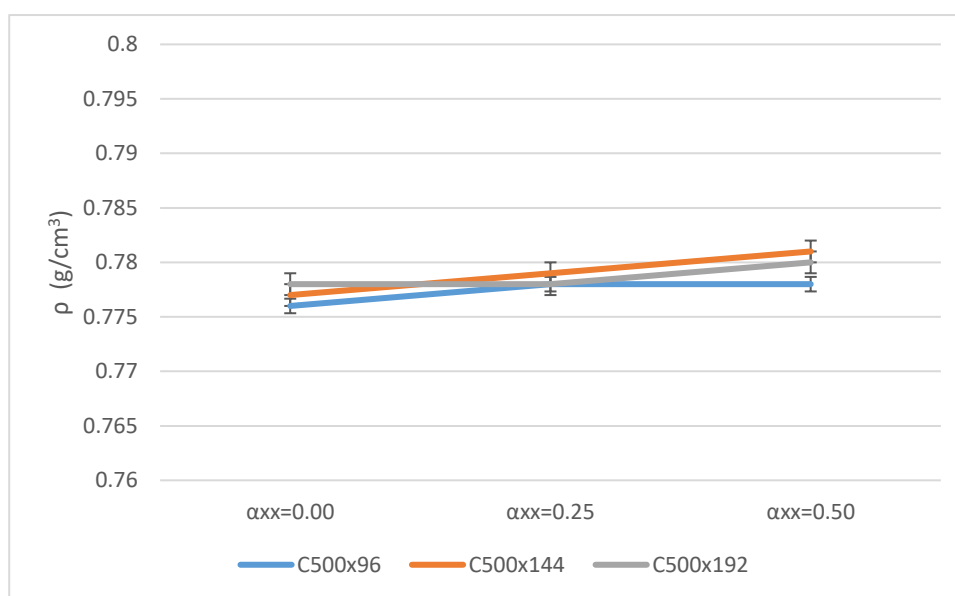
### 5.1 Εισαγωγή

Ξεκινώντας από τα αποτελέσματα που αναφέρθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο, ακολουθεί παρουσίαση της επίδρασης της εκτατικής ροής στην πυκνότητα, τις ενέργειες και τις ιδιότητες διαμόρφωσης των μελετώμενων συστημάτων.

### 5.2 Επίδραση της εκτατικής ροής στην πυκνότητα

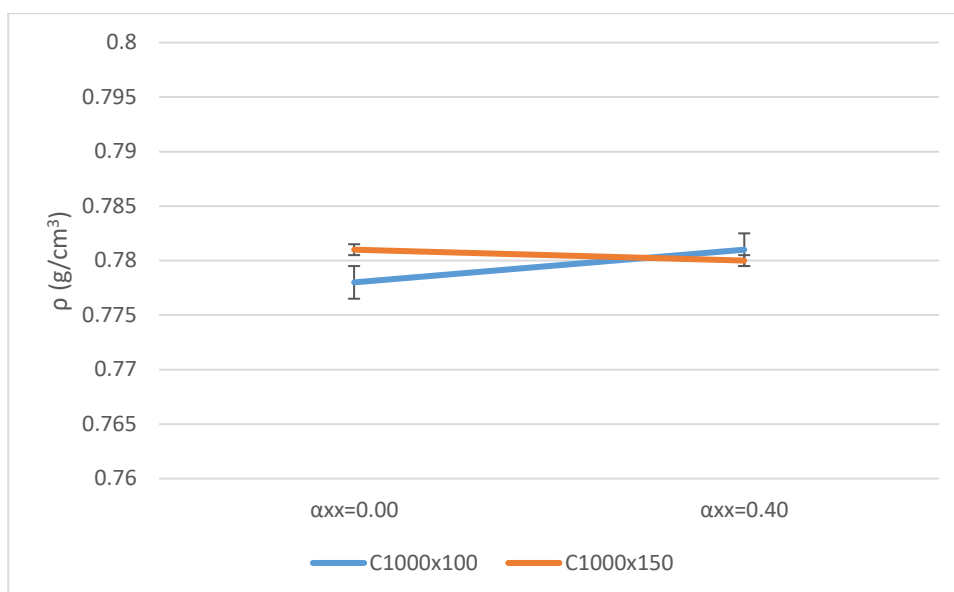
Βάσει των Πινάκων 4-1 και 4-8, για τα συστήματα C500 και C1000 αντίστοιχα και λαμβάνοντας υπόψιν το στατιστικό σφάλμα, παρατηρείται οριακή επίδραση της εκτατικής ροής στην πυκνότητα, καθώς με αύξηση της τιμής του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης διακρίνεται μικρή αύξησή της στην πλειονότητα των εξεταζόμενων περιπτώσεων. Αυτό αναμένεται, καθώς, όπως θα δειχθεί παρακάτω, με αύξηση του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης οι αλυσίδες υιοθετούν πιο εκτεταμένες διαμορφώσεις, οι οποίες επιτρέπουν την καλύτερη διευθέτησή τους στο χώρο, δηλαδή παρατηρείται μια οριακή αύξηση της πυκνότητας.

Η γραφική απεικόνιση των πυκνοτήτων παρουσιάζεται στα Διαγράμματα 5-1 και 5-2.



Διάγραμμα 5-1: Σχηματική απεικόνιση της πυκνότητας συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C500



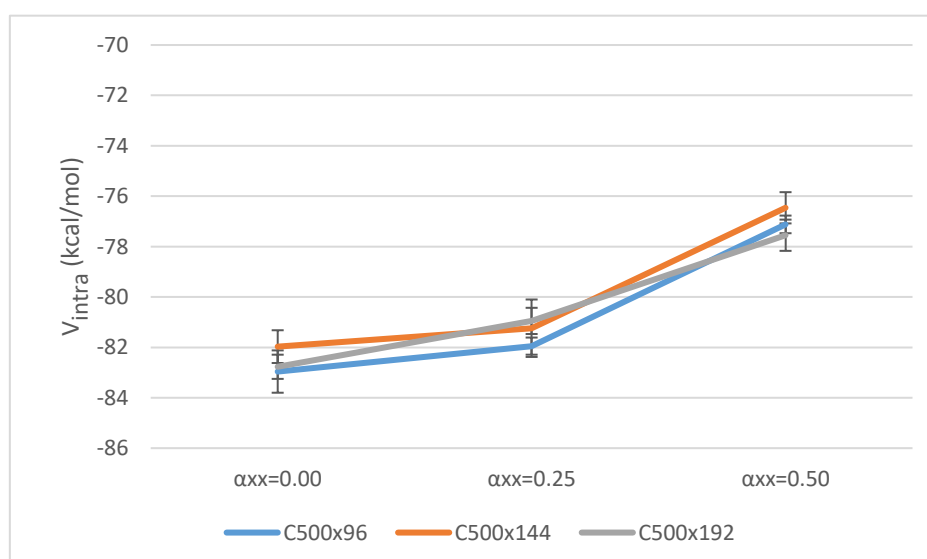


Διάγραμμα 5-2: Σχηματική απεικόνιση της πυκνότητας συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C1000

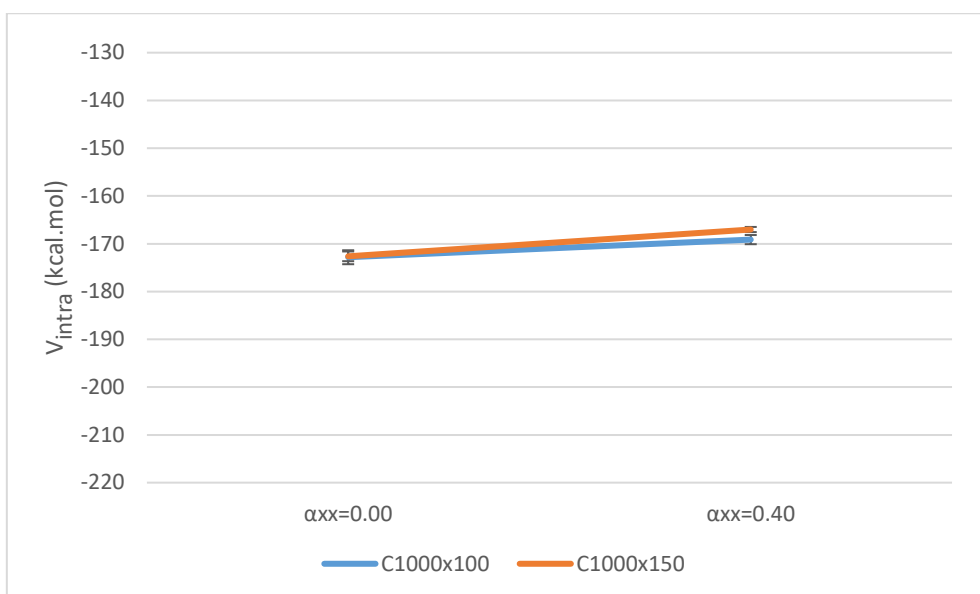
### 5.3 Επίδραση της εκτατικής ροής στις ενέργειες

Για όλα τα μεγέθη συστημάτων που εξετάστηκαν στο Κεφάλαιο 4 (Πίνακες 4-2 έως 4-4 για τα συστήματα C500 και 4-9 και 4-10 για τα συστήματα C1000), μετά από αύξηση του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης, οι ενεργειακοί όροι παρουσιάζουν την ακόλουθη συμπεριφορά:

- Ενέργεια μη δεσμικών ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων: η απόλυτη τιμή της μειώνεται, όπως φαίνεται και στα Διαγράμματα 5-3 και 5-4, για τα συστήματα C500 και C1000 αντίστοιχα:

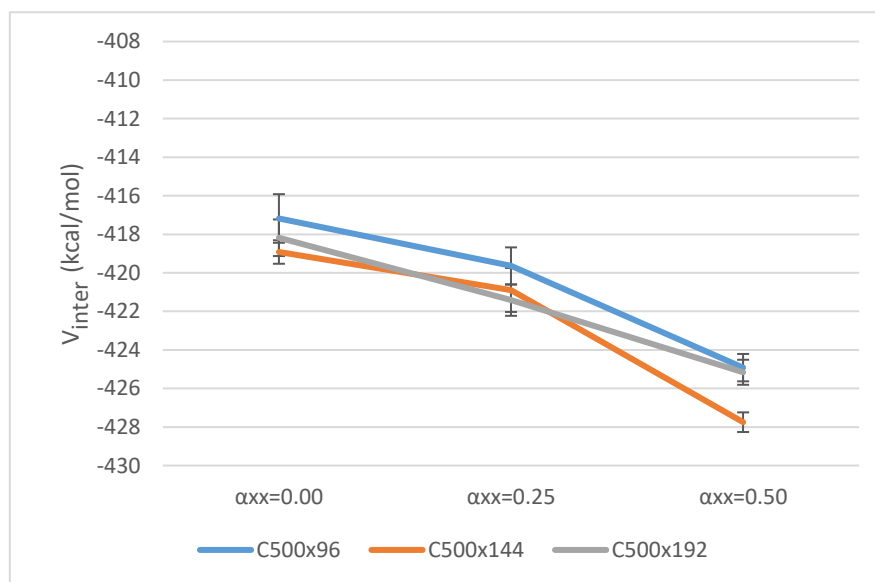


Διάγραμμα 5-3: Σχηματική απεικόνιση της ενέργειας μη δεσμικών ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C500

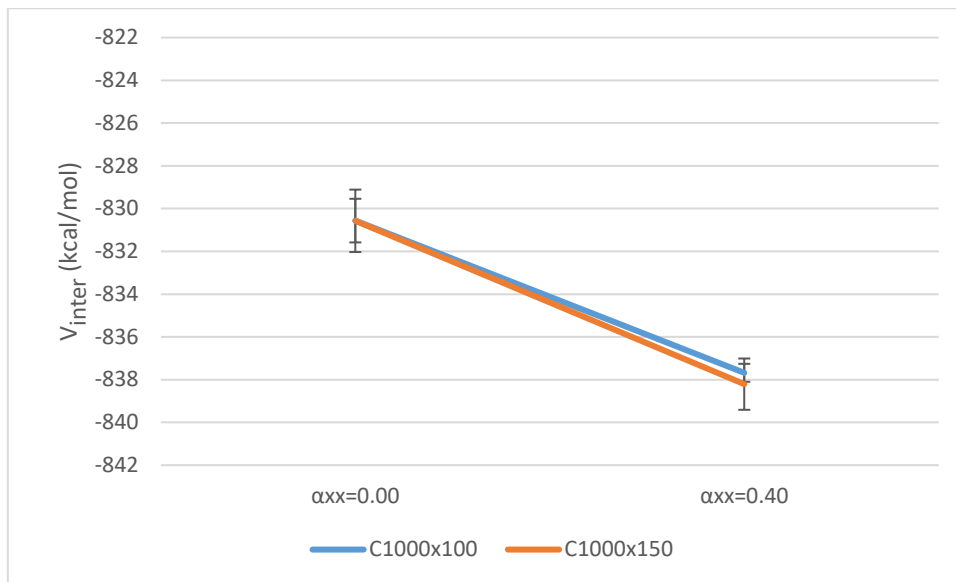


Διάγραμμα 5-4: Σχηματική απεικόνιση της ενέργειας μη δεσμικών ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C1000

- b. Ενέργεια διαμοριακών αλληλεπιδράσεων: η απόλυτη τιμή της αυξάνεται, όπως φαίνεται και στα Διαγράμματα 5-5 και 5-6, για τα συστήματα C500 και C1000 αντίστοιχα:

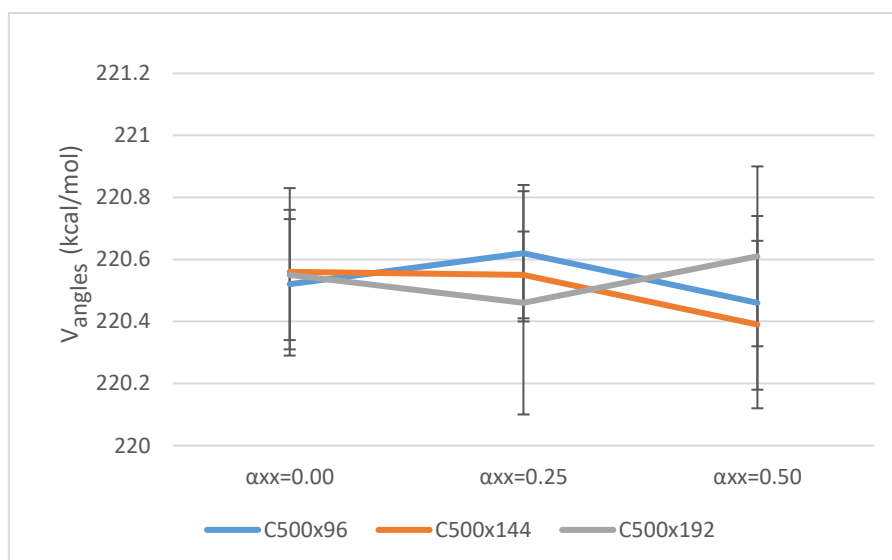


Διάγραμμα 5-5: Σχηματική απεικόνιση της ενέργειας διαμοριακών αλληλεπιδράσεων συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C500

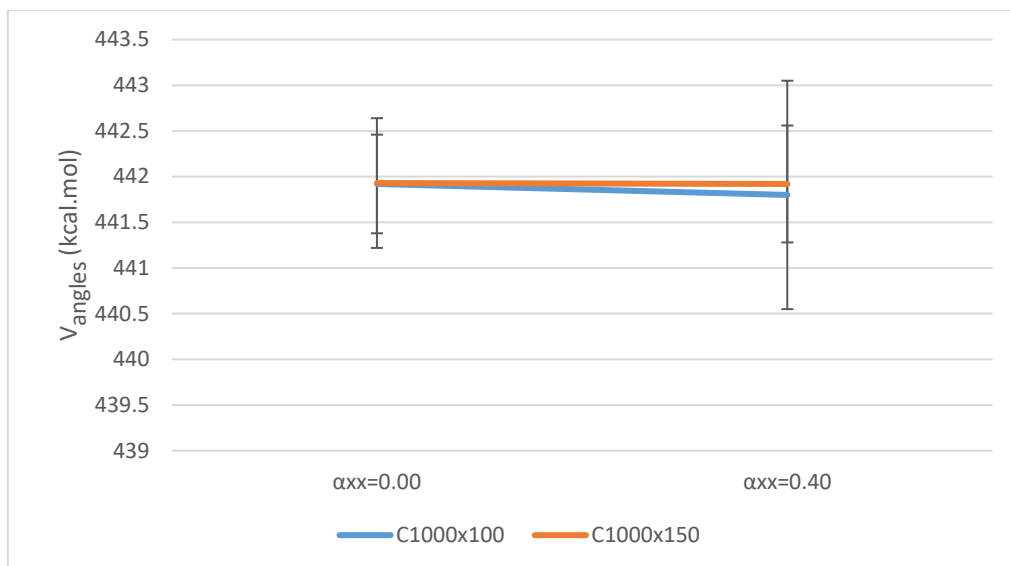


Διάγραμμα 5-6: Σχηματική απεικόνιση της ενέργειας διαμοριακών αλληλεπιδράσεων συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C1000

- c. Ενέργεια μεταβολής των γωνιών των δεσμών: η τιμή της μπορεί να θεωρηθεί σταθερή, όπως φαίνεται και στα Διαγράμματα 5-7 και 5-8, για τα συστήματα C500 και C1000 αντίστοιχα:

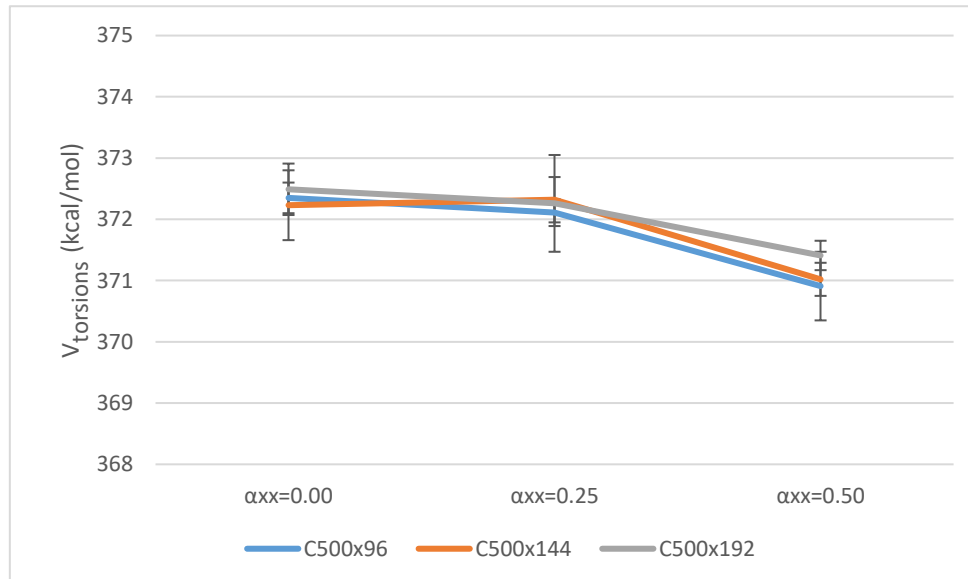


Διάγραμμα 5-7: Σχηματική απεικόνιση της ενέργειας μεταβολής των γωνιών των δεσμών συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C500

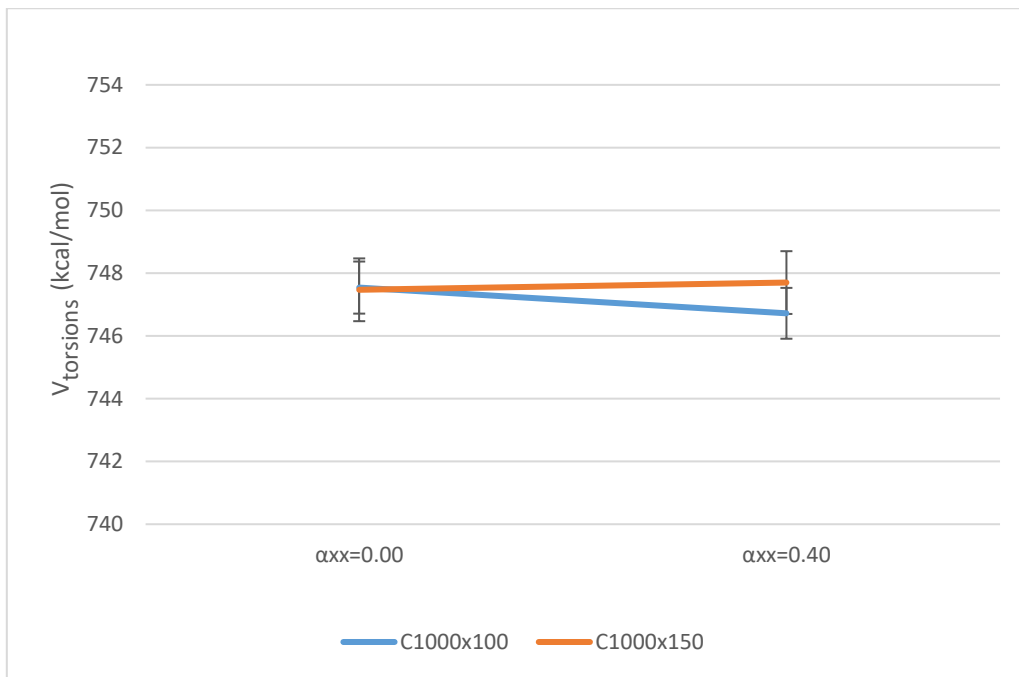


Διάγραμμα 5-8: Σχηματική απεικόνιση της ενέργειας μεταβολής των γωνιών των δεσμών συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C1000

d. Ενέργεια μεταβολής των διεδρων γωνιών: η τιμή της μειώνεται, όπως φαίνεται και στα Διαγράμματα 5-9 και 5-10, για τα συστήματα C500 και C1000 αντίστοιχα:

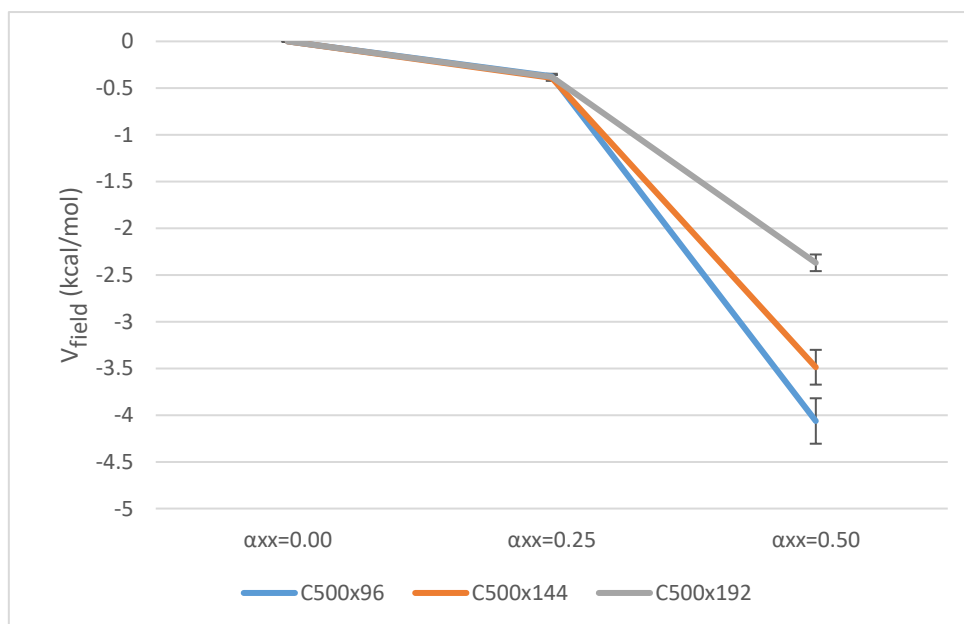


Διάγραμμα 5-9: Σχηματική απεικόνιση της ενέργειας μεταβολής των διεδρων γωνιών συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C500

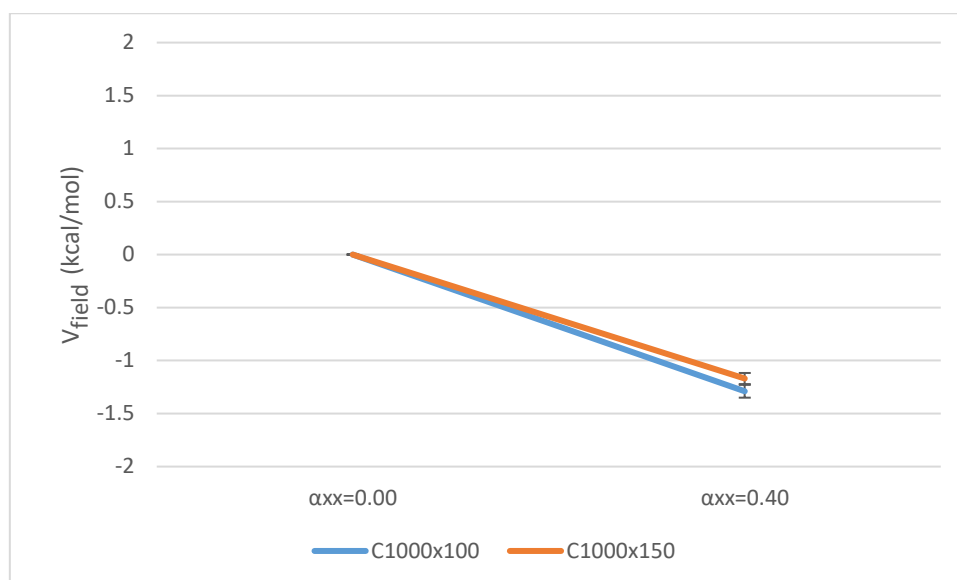


Διάγραμμα 5-10: Σχηματική απεικόνιση της ενέργειας μεταβολής των διεδρων γωνιών συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C1000

e. Ενέργεια του εφελκυστικού πεδίου: η απόλυτη τιμή της αυξάνεται, όπως φαίνεται και στα Διαγράμματα 5-11 και 5-12, για τα συστήματα C500 και C1000 αντίστοιχα:



Διάγραμμα 5-11: Σχηματική απεικόνιση της ενέργειας του εφελκυστικού πεδίου συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C500



Διάγραμμα 5-12: Σχηματική απεικόνιση της ενέργειας του εφελκυστικού πεδίου συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C1000

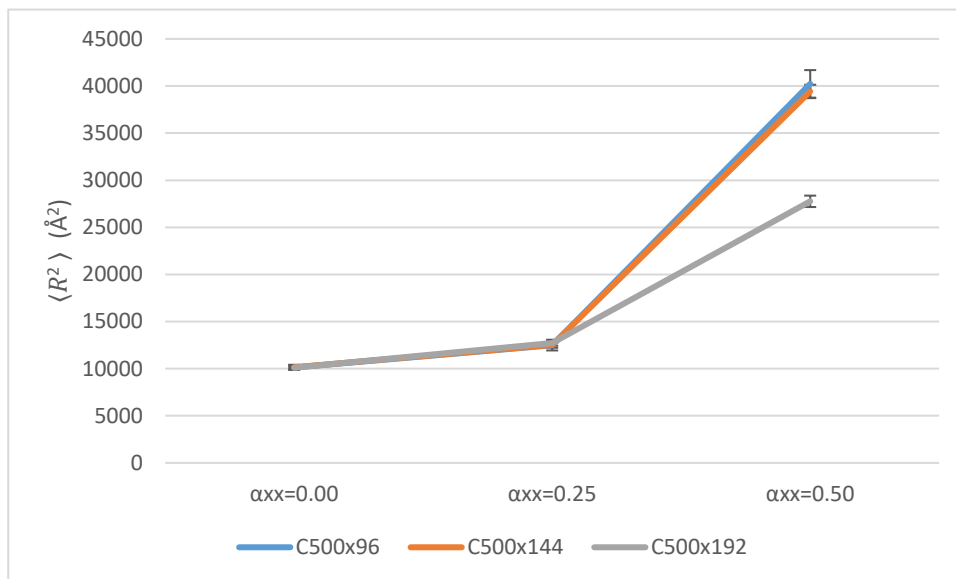
Πιο συγκεκριμένα, η έκταση των αλυσίδων οδηγεί σε αύξηση των ενδομοριακών διατομικών αποστάσεων. Έτσι, η απόλυτη τιμή της ενέργειας μη δεσμικών ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων μειώνεται (Διαγράμματα 5-3 και 5-4), ενώ η ενέργεια μεταβολής των δίεδρων γωνιών (Διαγράμματα 5-9 και 5-10) μειώνεται λίγο, πιθανότατα λόγω της τάσης των δίεδρων να υιοθετούν την πιο εκτεταμένη διαμόρφωσή τους (trans διαμορφώσεις), η οποία αντιστοιχεί σε ενεργειακά ελάχιστα. Παράλληλα η καλύτερη διεύθυνση των πιο εκτεταμένων αλυσίδων στον χώρο μειώνει τις αποστάσεις των ατόμων που ανήκουν σε διαφορετικές αλυσίδες και με αυτόν τον τρόπο οδηγεί σε αύξηση της απόλυτης τιμής της ενέργειας διαμοριακών αλληλεπιδράσεων του συστήματος (Διαγράμματα 5-5 και 5-6). Αντιθέτως, η ενέργεια μεταβολής των γωνιών των δεσμών (Διαγράμματα 5-7 και 5-8) δεν επηρεάζεται από το ρυθμό παραμόρφωσης και την ανάλογη έκταση των αλυσίδων. Τέλος, η ενέργεια του εφελκυστικού πεδίου, εξ ορισμού (βλ. Ενότητα 2.7) αυξάνεται κατά απόλυτη τιμή με την υιοθέτηση πιο εκτεταμένων διαμορφώσεων από τις αλυσίδες. Έτσι, είναι λογικό η απόλυτη τιμή της να αυξάνεται μετά από αύξηση του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης, δηλαδή μετά από έκταση των αλυσίδων.

## 5.4 Επίδραση της εκτατικής ροής στη διαμόρφωση

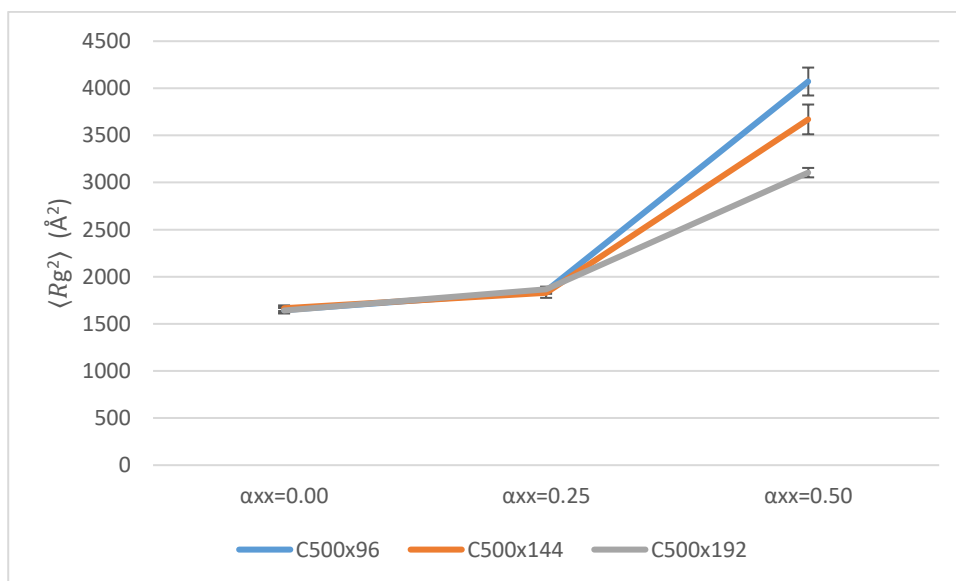
### 5.4.1 Από άκρο εις άκρο διάνυσμα και γυροσκοπική ακτίνα

Βάσει των Πινάκων 4-5 έως 4-7 και Διαγραμμάτων 5-13 και 5-14 για τα συστήματα C500 και των Πινάκων 4-11 και 4-12 και των Διαγραμμάτων 5-15 και 5-16 για τα συστήματα C1000,

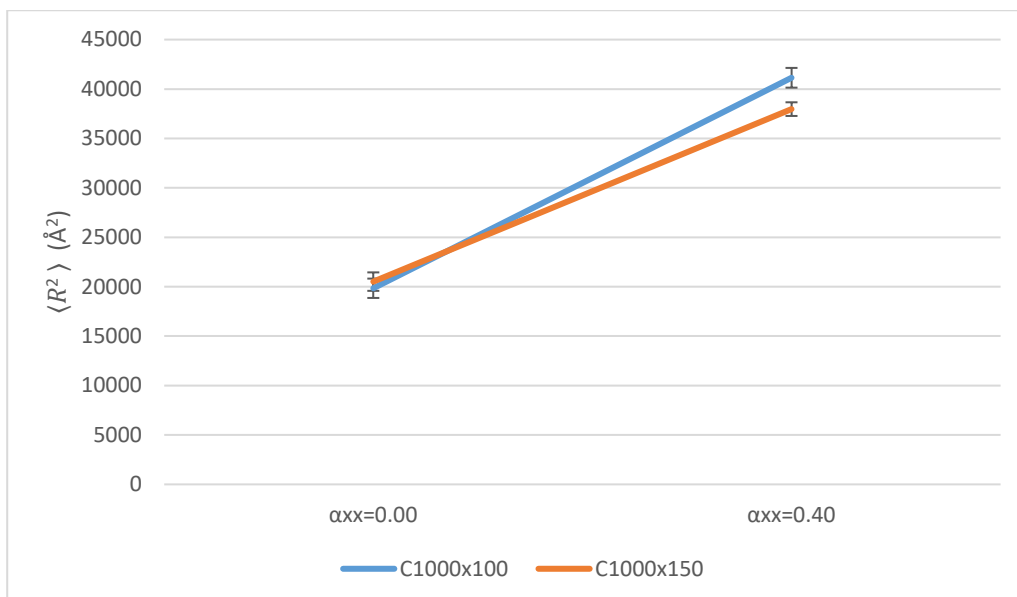
λαμβάνοντας υπόψιν το στατιστικό σφάλμα, παρατηρείται ότι η αύξηση των τιμών του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης οδηγεί σε αύξηση του μέσου τετραγωνικού από άκρου εις άκρο διανύσματος και της μέσης τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας. Αυτό σημαίνει ότι μετά από αύξηση του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης, οι αλυσίδες υιοθετούν ολοένα πιο εκτεταμένες διαμορφώσεις.



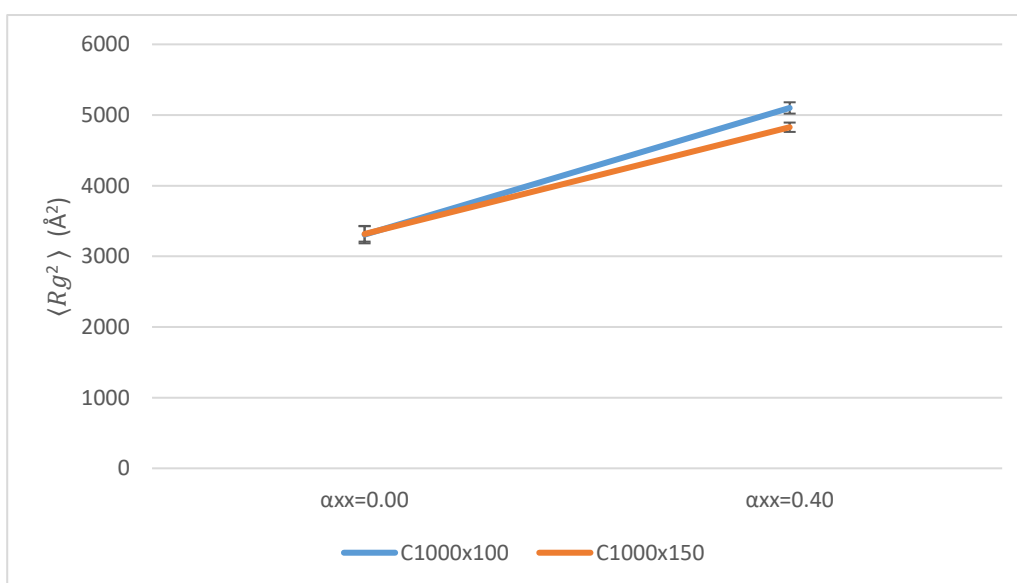
Διάγραμμα 5-13: Σχηματική απεικόνιση του μέσου τετραγώνου του μέτρου του από άκρου εις άκρο διανύσματος συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C500



Διάγραμμα 5-14: Σχηματική απεικόνιση της μέσης τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C500



Διάγραμμα 5-15: Σχηματική απεικόνιση του μέσου τετραγώνου του μέτρου του από άκρου εις άκρο διανύσματος συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C1000



Διάγραμμα 5-16: Σχηματική απεικόνιση της μέσης τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C1000

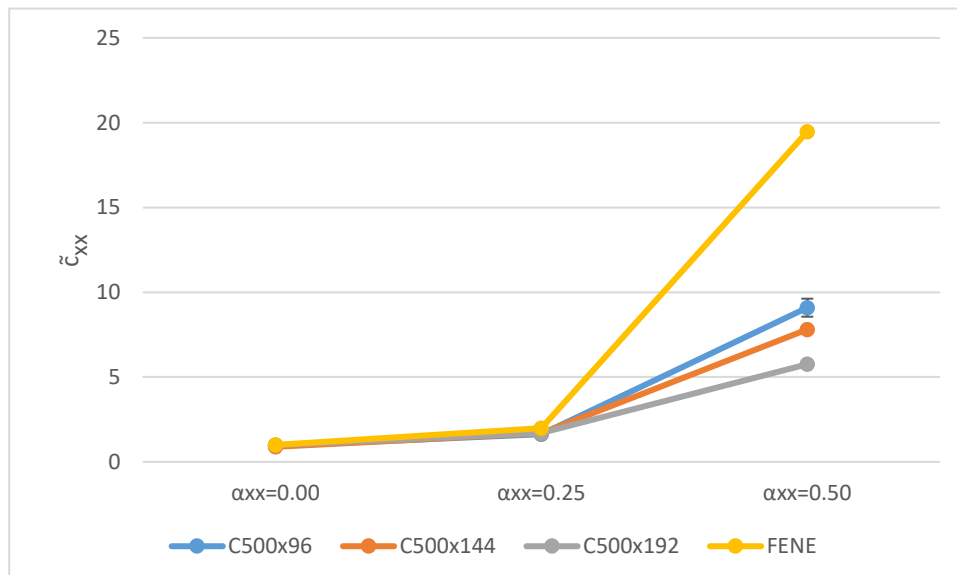


#### 5.4.2 Τανυστής διαμόρφωσης και σύγκριση με το μοντέλο FENE

Ο αυξανόμενος ρυθμός παραμόρφωσης της επιβαλλόμενης μονοαξονικής ροής έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της τιμής του όρου του τανυστή διαμόρφωσης που αντιστοιχεί στη διεύθυνση της ροής (δηλ. του  $\tilde{\zeta}_{xx}$ ), με τα υπόλοιπα διαγώνια στοιχεία του τανυστή να μην μεταβάλλονται και να έχουν τιμή πολύ κοντά στη μονάδα. Τα αποτελέσματα που λαμβάνονται από τις προσομοιώσεις παρατίθενται στους Πίνακες 5-1 και 5-2 για τα συστήματα C500 και C1000 αντίστοιχα, ενώ παριστάνονται γραφικά στα Διαγράμματα 5-17 και 5-18. Σε κάθε περίπτωση, οι τιμές συγκρίνονται με αυτές που προβλέπονται από το μοντέλο FENE.

*Πίνακας 5-1: Τιμές του όρου  $\tilde{\zeta}_{xx}$  του τανυστή διαμόρφωσης των συστημάτων C500 για διάφορους αριθμούς αλυσίδων και διάφορες τιμές του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης. Στην τελευταία γραμμή αναγράφονται οι αντίστοιχες τιμές που προβλέπονται από το μοντέλο FENE*

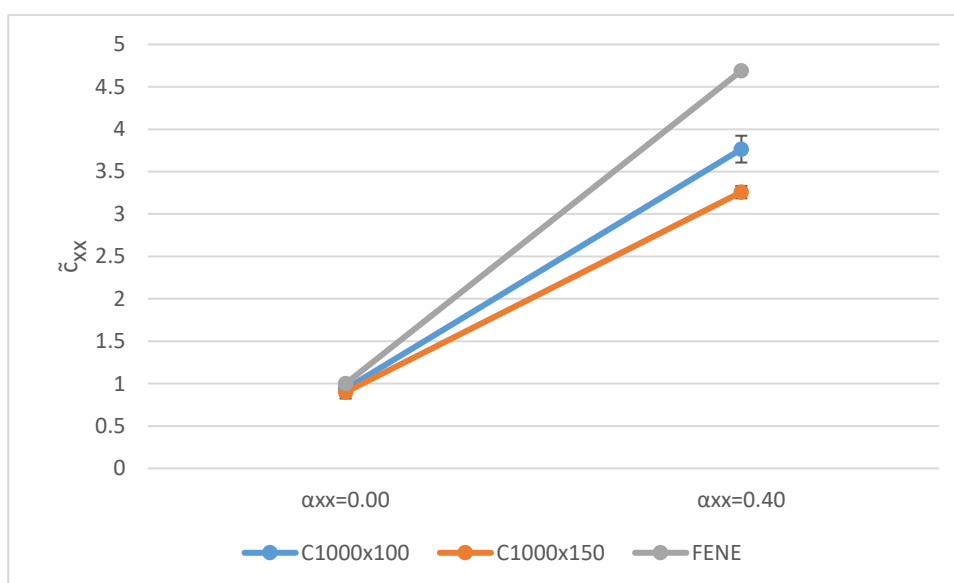
$\tilde{\zeta}_{xx}$	$\alpha_{xx} = 0.00$	$\alpha_{xx} = 0.25$	$\alpha_{xx} = 0.50$
<b>C500×96</b>	0.946 ± 0.061	1.623 ± 0.139	9.091 ± 0.531
<b>C500×144</b>	0.888 ± 0.032	1.686 ± 0.128	7.808 ± 0.035
<b>C500×192</b>	0.982 ± 0.034	1.704 ± 0.093	5.756 ± 0.054
<b>FENE</b>	1	1.99	19.47



*Διάγραμμα 5-17: Σχηματική απεικόνιση του όρου  $\tilde{\zeta}_{xx}$  του τανυστή διαμόρφωσης συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C500. Παράλληλη σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές που προβλέπονται από το μοντέλο FENE*

Πίνακας 5-2: Τιμές του όρου  $\tilde{c}_{xx}$  του τανυστή διαμόρφωσης των συστημάτων C500 για διάφορους αριθμούς αλυσίδων και διάφορες τιμές του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης. Στην τελευταία γραμμή αναγράφονται οι αντίστοιχες τιμές που προβλέπονται από το μοντέλο FENE

$\tilde{c}_{xx}$	$\alpha_{xx} = 0.00$	$\alpha_{xx} = 0.40$
<b>C100×100</b>	0.937 ± 0.085	3.765 ± 0.158
<b>C1000×150</b>	0.900 ± 0.076	3.258 ± 0.073
<b>FENE</b>	1	4.69



Διάγραμμα 5-18: Σχηματική απεικόνιση του όρου  $\tilde{c}_{xx}$  του τανυστή διαμόρφωσης συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C1000. Παράλληλη σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές που προβλέπονται από το μοντέλο FENE

Η αύξηση της τιμής του όρου  $\tilde{c}_{xx}$  αντιστοιχεί στην αύξηση του προσανατολισμού των αλυσίδων κατά τη διεύθυνση ροής  $x$  και στην παράλληλη έκτασή τους κατά την ίδια διεύθυνση. Σε όλες τις περιπτώσεις, παρατηρείται ότι η αύξηση του επιβαλλόμενου ρυθμού μονοαξονικής παραμόρφωσης οδηγεί σε ολοένα εντονότερα προσανατολισμένη έκταση κατά τη διεύθυνση επιβολής.

Σχετικά με το μοντέλο FENE, παρατηρείται ότι για μικρούς ρυθμούς παραμόρφωσης (δηλαδή μικρά  $\alpha_{xx}$ ) προβλέπει ικανοποιητικά τον όρο του τανυστή διαμόρφωσης που αντιστοιχεί στη διεύθυνση επιβολής της εκτατικής ροής, παρουσιάζοντας απόκλιση από 6.5 έως 19.1 % για τα συστήματα C500 και από 8.9 έως 33.6 % για τα συστήματα C1000. Όμως, για μεγαλύτερους ρυθμούς παραμόρφωσης ( $\alpha_{xx} = 0.50$ ), οι προβλέψεις του μοντέλου αποκλίνουν δραστικά από τις τιμές που λαμβάνονται από τις προσομοιώσεις των συστημάτων C500 (απόκλιση 158%). Η αδυναμία αυτή

πηγάξει από το ότι, σύμφωνα με το μοντέλο FENE, οι αλυσίδες μπορούν να υιοθετήσουν ιδιαίτερα εκτεταμένες διαμορφώσεις. Αυτό δεν μπορεί να ισχύει χωρίς περιορισμούς για τις περιπτώσεις συστημάτων μεγάλου αριθμού ατόμων και για μεγάλες τιμές παραμόρφωσης, όπου παρατηρείται μεγάλος αριθμός διαπλοκών των αλυσίδων των πολυμερών, οι οποίες περιορίζουν το μέγεθος της δυνατής έκτασης των αλυσίδων τους.

### 5.4.3 Παράγοντες σχήματος αλυσίδας

Για όλα τα μελετώμενα συστήματα, όλοι οι παράγοντες σχήματος των αλυσίδων, δηλαδή οι ιδιοτιμές του γυροσκοπικού ταυυστή, σημείωσαν αύξηση μετά την επιβολή ολοένα μεγαλύτερων ρυθμών παραμόρφωσης. Σχετικά με την παράθεση των αποτελεσμάτων, για τις περιπτώσεις της ασφαιρικότητας και της ακυλινδρικότητας επιλέχθηκε η διαίρεσή τους με το μέτρο της μέσης τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας απουσία εκτατικής ροής. Με αυτόν τον τρόπο προκύπτουν αδιάστατες ποσότητες οι οποίες είναι άμεσα συγκρίσιμες, όταν επιχειρείται σύγκριση μεταξύ συστημάτων διαφορετικών μεγεθών. Τα αποτελέσματα για τα συστήματα C500 δίνονται στους Πίνακες 5-3 έως 5-5, ενώ παριστάνονται γραφικά στα Διαγράμματα 5-19 έως 5-21.

*Πίνακας 5-3: Ο λόγος της ασφαιρικότητας διαιρεμένης με το μέτρο της μέσης τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας απουσία παραμόρφωσης, των συστημάτων C500, για διάφορους αριθμούς αλυσίδων και διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης*

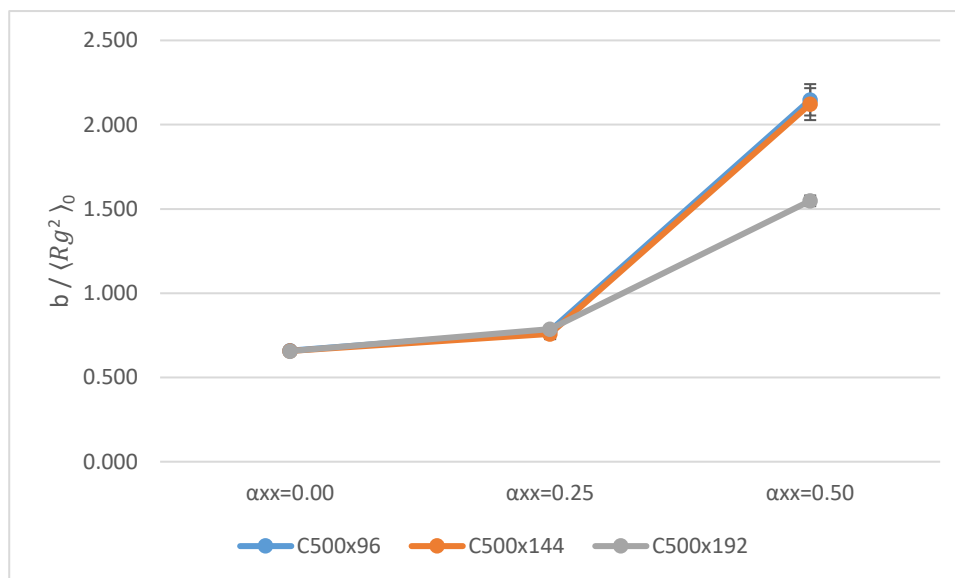
$b/\langle R_g^2 \rangle_0$	$\alpha_{xx} = 0.00$	$\alpha_{xx} = 0.25$	$\alpha_{xx} = 0.50$
<b>C500×96</b>	0.659 ± 0.015	0.778 ± 0.019	2.148 ± 0.093
<b>C500×144</b>	0.657 ± 0.014	0.758 ± 0.031	2.122 ± 0.095
<b>C500×192</b>	0.657 ± 0.013	0.787 ± 0.017	1.548 ± 0.032

Πίνακας 5-4: Ο λόγος της ακυλινδρικότητας διαιρεμένης με το μέτρο της μέσης τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας απουσία παραμόρφωσης, των συστημάτων C500, για διάφορους αριθμούς αλυσίδων και διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης

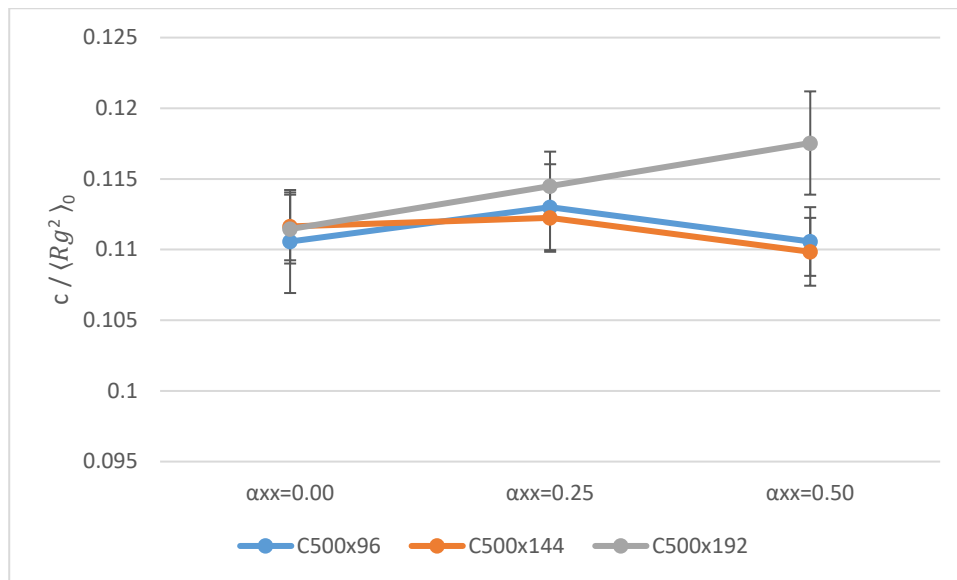
$c / \langle R_g^2 \rangle_0$	$\alpha_{xx} = 0.00$	$\alpha_{xx} = 0.25$	$\alpha_{xx} = 0.50$
<b>C500×96</b>	0.111 ± 0.004	0.113 ± 0.003	0.111 ± 0.002
<b>C500×144</b>	0.112 ± 0.002	0.110 ± 0.003	0.110 ± 0.002
<b>C500×192</b>	0.111 ± 0.002	0.116 ± 0.003	0.114 ± 0.003

Πίνακας 5-5: Η σχετική ανισοτροπία των συστημάτων C500, για διάφορους αριθμούς αλυσίδων και διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης

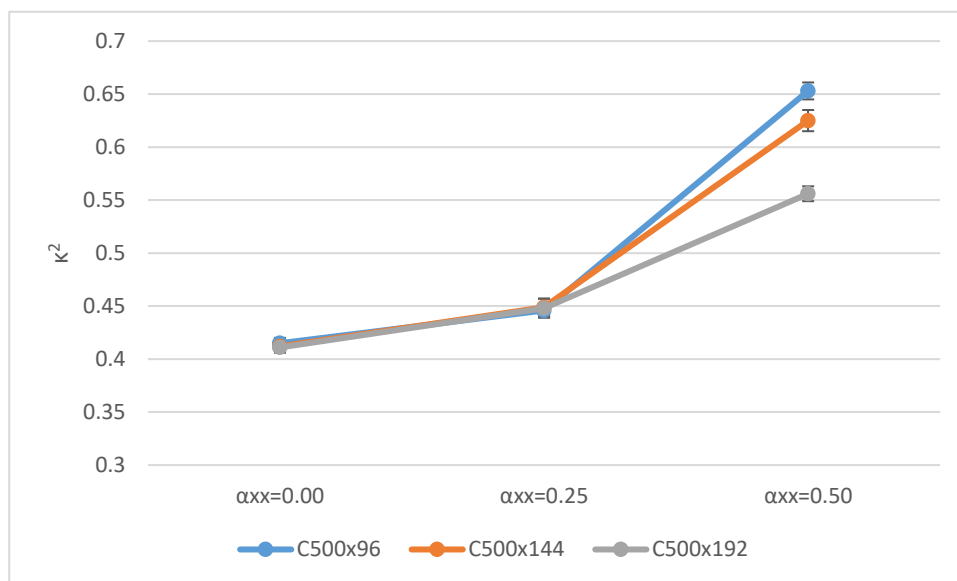
$\kappa^2$	$\alpha_{xx} = 0.00$	$\alpha_{xx} = 0.25$	$\alpha_{xx} = 0.50$
<b>C500×96</b>	0.415 ± 0.005	0.446 ± 0.006	0.653 ± 0.008
<b>C500×144</b>	0.412 ± 0.004	0.442 ± 0.009	0.625 ± 0.010
<b>C500×192</b>	0.411 ± 0.005	0.448 ± 0.009	0.578 ± 0.005



Διάγραμμα 5-19: Σχηματική απεικόνιση του λόγου της ασφαιρικότητας διαιρεμένης με το μέτρο της μέσης τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας απουσία παραμόρφωσης συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C500



Διάγραμμα 5-20: Σχηματική απεικόνιση του λόγου της ακυλινδρικότητας διαιρεμένης με το μέτρο της μέσης τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας απουσία παραμόρφωσης συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C500



Διάγραμμα 5-21: Σχηματική απεικόνιση της σχετικής ανισοτροπίας σχήματος συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C500

Για τα συστήματα C1000, τα αντίστοιχα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους Πίνακες 5-6 έως 5-8 και στα Διαγράμματα 5-22 έως 5-24.

Πίνακας 5-6: Ο λόγος της ασφαιρικότητας διαιρεμένης με το μέτρο της μέσης τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας απουσία παραμόρφωσης, των συστημάτων C1000, για διάφορους αριθμούς αλυσίδων και διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης

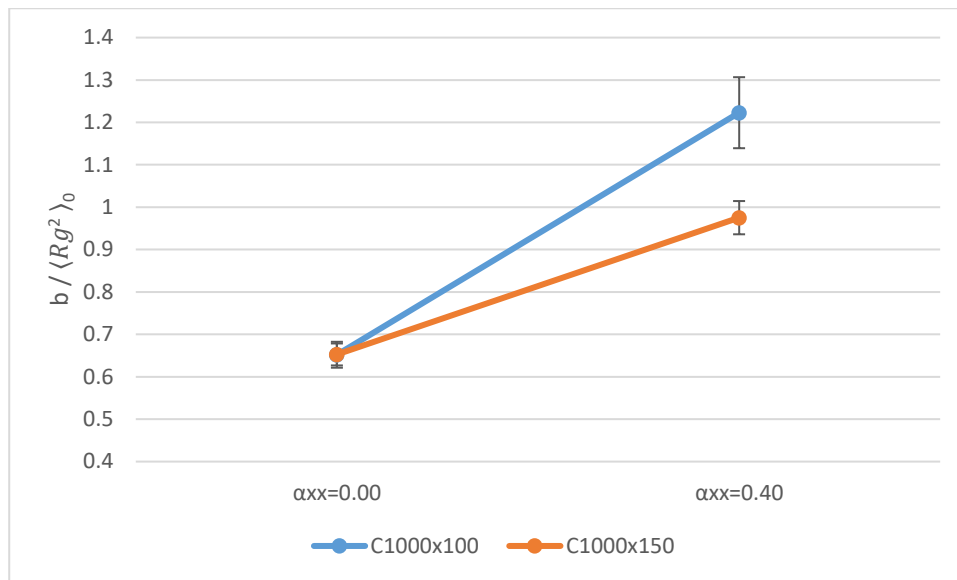
$b/\langle R_g^2 \rangle_0$	$\alpha_{xx} = 0.00$	$\alpha_{xx} = 0.40$
<b>C1000×100</b>	0.652 ± 0.031	1.168 ± 0.024
<b>C1000×150</b>	0.653 ± 0.026	1.095 ± 0.022

Πίνακας 5-7: Ο λόγος της ακυλινδρικότητας διαιρεμένης με το μέτρο της μέσης τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας απουσία παραμόρφωσης, των συστημάτων C1000, για διάφορους αριθμούς αλυσίδων και διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης

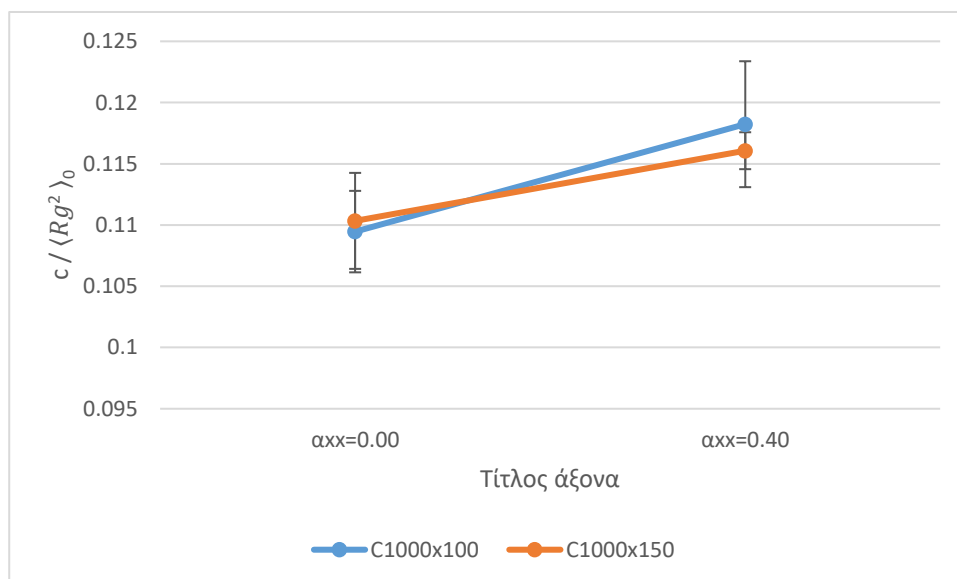
$c/\langle R_g^2 \rangle_0$	$\alpha_{xx} = 0.00$	$\alpha_{xx} = 0.40$
<b>C1000×100</b>	0.109 ± 0.003	0.123 ± 0.005
<b>C1000×150</b>	0.110 ± 0.004	0.117 ± 0.005

Πίνακας 5-8: Η σχετική ανισοτροπία των συστημάτων C1000, για διάφορους αριθμούς αλυσίδων και διάφορες τιμές επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης

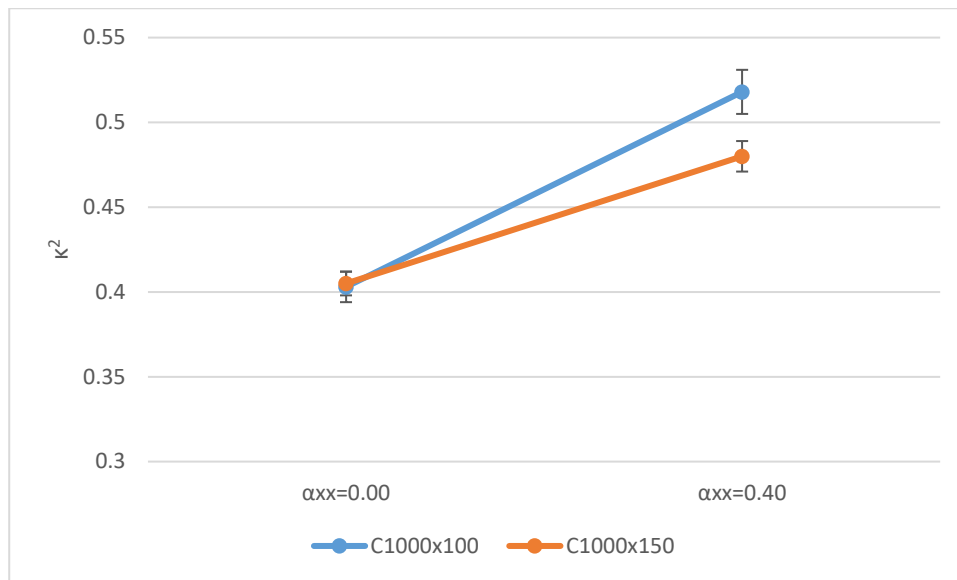
$\kappa^2$	$\alpha_{xx} = 0.00$	$\alpha_{xx} = 0.40$
<b>C1000×100</b>	0.403 ± 0.009	0.517 ± 0.009
<b>C1000×150</b>	0.405 ± 0.007	0.497 ± 0.007



Διάγραμμα 5-22: Σχηματική απεικόνιση του λόγου της σφαιρικότητας διαιρεμένης με το μέτρο της μέσης τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας απουσία παραμόρφωσης συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C1000



Διάγραμμα 5-23: Σχηματική απεικόνιση του λόγου της ακυλινδρικότητας διαιρεμένης με το μέτρο της μέσης τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας απουσία παραμόρφωσης συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C1000



Διάγραμμα 5-24: Σχηματική απεικόνιση της σχετικής ανισοτροπίας συναρτήσει του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης για διάφορους αριθμούς αλυσίδων των συστημάτων C1000

Παρατηρείται ότι με την αύξηση του επιβαλλόμενου ρυθμού παραμόρφωσης, η ανηγμένη ασφαιρικότητα αυξάνεται σημαντικά (Διάγραμμα 5-19 για τα συστήματα C500 και Διάγραμμα 5-22 για τα συστήματα C1000), η σχετική ανισοτροπία αυξάνεται (Διάγραμμα 5-21 για τα συστήματα C500 και Διάγραμμα 5-24 για τα συστήματα C1000), ενώ η ανηγμένη ακυλινδρικότητα παραμένει σταθερή δεδομένου του στατιστικού σφάλματος (Διάγραμμα 5-20 για τα συστήματα C500 και Διάγραμμα 5-23 για τα συστήματα C1000). Όσο οι αλυσίδες υιοθετούν πιο εκτεταμένες διαμορφώσεις, είναι λογικό η ασφαιρικότητά τους και η ανισοτροπία τους να αυξάνονται (με βάση τους ορισμούς τους στο Κεφάλαιο 1), ενώ η προσεγγιστικά δισδιάστατη φύση των αλυσίδων ευθύνεται για τη διατήρηση της ακυλινδρικότητας σε σταθερά επίπεδα. Όπως και στις προηγούμενες Ενότητες, έτσι κι εδώ, η μικρότερη τιμή της ανηγμένης ασφαιρικότητας για το C500×192 και για  $\alpha_{xx} = 0.50$ , μπορεί να υποδηλώνει ότι απαιτούνται παραπάνω επαναλήψεις για το συγκεκριμένο σύστημα.

## 5.5 Ιξώδες εκτατικής ροής

Το εκτατικό ιξώδες υπολογίστηκε για τα συστήματα C500 και C1000 για τις συνθήκες που μελετήθηκαν, με τη μεθοδολογία που περιγράφεται στην Ενότητα 3.4 και με βάση τις προβλέψεις των μοντέλων FENE και Rouse. Και τα δύο μοριακά βάρη είναι πολύ μεγάλα ώστε στο τήγμα να έχουν αναπτυχθεί αρκετές διαπλοκές, οδηγώντας σε μηχανισμούς «χαλάρωσης» πολύ διαφορετικούς από αυτούς που μπορούν να περιγράψουν τα δύο μοντέλα. Ως εκ τούτου, αναμένεται ότι οι



προβλέψεις των μοντέλων δεν θα είναι σε καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα της προσομοίωσης ή τα πειραματικά δεδομένα. Η σύγκριση αναμένεται να γίνεται καλύτερη όσο χαμηλότερο είναι το  $a_{xx}$ , δηλαδή όσο βραδύτερη είναι η ροή. Παρόλα αυτά, η σύγκριση των προβλέψεων για τα υπό μελέτη συστήματα παρουσιάζει ενδιαφέρον. Στον Πίνακα 5-9 δίνονται οι τιμές που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των παραμέτρων των μοντέλων, δηλαδή της τιμής της μέσης τετραγωνικής από άκρου εις άκρο απόστασης απουσία ροής  $\langle R^2 \rangle_0$ , και του συντελεστή αυτοδιάχυσης  $D$  των αλυσίδων του πολυαιθυλενίου. Ο χρόνος «χαλάρωσης» για τα μοντέλα εξαρτάται γραμμικά από τον συντελεστή αυτοδιάχυσης (αφού σε κάθε περίπτωση υπολογίζεται ως  $\lambda_m = \frac{\langle R^2 \rangle_0}{6D}$ ), ενώ είναι κατά περίπου μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερος από τον μεγαλύτερο χρόνο «χαλάρωσης» που μετρήθηκε πειραματικά και από προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής, όπου η τιμή του είναι κατά προσέγγιση 480 ns για το C500 και 3870 ns για το C1000 [41] [42].

Πίνακας 5-9: Παράμετροι των μοντέλων FENE και Rouse που χρησιμοποιήθηκαν κατά τον υπολογισμό του εκτατικού ιξώδους και του ιξώδους μηδενικής ροής

Σύστημα	$\langle R^2 \rangle_0$ (Å)	$D$ ( $10^{-8}$ cm <sup>2</sup> /s)	$\lambda_m$ (ns)	$B$
<b>C500</b>	10076 ± 270	7.4735 [41]	2247	115.84
		7.8010 [42]	2152	
		2.6281 [42] [43]	6389	
<b>C1000</b>	20051 ± 974	1.8945 [41]	17639	238.39
		1.2479 [44]	26779	
		0.5518 [43]	60562	

Το  $\Delta\tau$  προσεγγίστηκε ως  $\Delta\tau = \tau_{xx} - b$ , με  $\tau_{xx}$  το στοιχείο του τανυστή τάσεων που υπολογίζεται από την τελευταία εξίσωση της Ενότητας 2.7. Η προσέγγιση αυτή είναι υποχρεωτική διότι στις προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν, μόνο το στοιχείο  $xx$  του τανυστή του εφελκυστικού πεδίου είναι μη μηδενικό:

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \rightarrow \dot{\boldsymbol{\epsilon}} = \begin{pmatrix} \dot{\epsilon}_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

υποδηλώνοντας ότι οι τάσεις στις διευθύνσεις κάθετες στην έκταση είναι ίσες και αντίθετες με την επιβαλλόμενη πίεση ( $\tau_{yy} = \tau_{zz} = -b$ ), ενώ η τάση στην διεύθυνση έκτασης είναι μεγαλύτερη (και θετική για κάποια τιμή του  $\alpha_{xx}$  και άνω):

$$\boldsymbol{\tau} = \begin{pmatrix} \tau_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & -b & 0 \\ 0 & 0 & -b \end{pmatrix}$$

Έτσι προσομοιώθηκε η μονοαξονική έκταση που συναντάται σε συνθήκες σταθερής ροής κατά την περιστροφή ίνας πολυαιθυλενίου (steady-state fiber spinning problem). Για τον ορθότερο υπολογισμό της διαφοράς τάσης  $\Delta\tau = \tau_{xx} - \tau_{yy}$ , απαιτείται η επιβολή εφελκυστικού πεδίου:

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\alpha_{xx}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{\alpha_{xx}}{2} \end{pmatrix}$$

το οποίο αντιστοιχεί σε τανυστή ρυθμού παραμόρφωσης:

$$\dot{\boldsymbol{\epsilon}} = \begin{pmatrix} \dot{\epsilon}_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\dot{\epsilon}_{xx}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{\dot{\epsilon}_{xx}}{2} \end{pmatrix}$$

Το εκτατικό ιξώδες ( $\eta_E$ ) που προβλέπεται από τα θεωρητικά μοντέλα παρουσιάζεται διαιρεμένο με το ιξώδες μηδενικού ρυθμού διάτμησης ( $\eta_0$ ), όπως αυτό υπολογίζεται από τις εξισώσεις της Ενότητας 3.4 για τα μοντέλα Dumbbell, FENE και Rouse. Στον Πίνακα 5-10 παρατίθενται οι τιμές που προβλέπονται για τα τρία μοντέλα χρησιμοποιώντας διαφορετικές εκτιμήσεις του συντελεστή αυτοδιάχυσης του πολυαιθυλενίου, οι οποίες δίνονται στον Πίνακα 5-9. Η τιμή  $a_{xx} = 0.5$  (για το σύστημα C500) δεν εξετάζεται, καθώς η επίλυση των εξισώσεων των θεωρητικών μοντέλων για την τιμή αυτή είναι αδύνατη. Σε αυτήν την περίπτωση, η εκτίμηση του  $\Delta\tau_{xx}$  από τις πραγματοποιηθείσες προσομοιώσεις είναι 21.75 atm.

*Πίνακας 5-10:* Προβλέψεις των μοντέλων Dumbbell, FENE και Rouse για το ιξώδες μηδενικού ρυθμού διάτμησης  $\eta_0$ , τους ρυθμούς παραμόρφωσης  $\dot{\epsilon}_{xx}$  που αντιστοιχούν στα  $a_{xx}$  που χρησιμοποιήθηκαν και το εκτατικό ιξώδες  $\eta_E$ , το οποίο παρουσιάζεται ως λόγος  $\eta_E/\eta_0$ . Οι προβλέψεις γίνονται βάσει των διαφόρων τιμών του συντελεστή αυτοδιάχυσης που παρατίθενται μαζί με τις πηγές τους στον Πίνακα 5-9.

		Dumbbell		FENE		Rouse	
$a_{xx}$	$\Delta\tau_{xx}$ (atm)	$\dot{\epsilon}_{xx}$ (ns <sup>-1</sup> )	$\eta_E/\eta_0$	$\dot{\epsilon}_{xx}$ (ns <sup>-1</sup> )	$\eta_E/\eta_0$	$\dot{\epsilon}_{xx}$ (ns <sup>-1</sup> )	$\eta_E/\eta_0$
<b>C500</b>	$D = 7.4735 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$						

		$\eta_0 = 236.54 \text{ cP}$		$\eta_0 = 240.52 \text{ cP}$		$\eta_0 = 160.85 \text{ cP}$	
0.25	3.50	0.0004001	3.747	0.0003949	3.733	0.0007334	3.006
0.40	-	0.0007014	-	0.0007081	-	0.0016084	-
<b>C500</b> $D = 7.8010 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$							
		$\eta_0 = 226.61 \text{ cP}$		$\eta_0 = 230.42 \text{ cP}$		$\eta_0 = 154.09 \text{ cP}$	
0.25	3.50	0.0004176	3.747	0.0004122	3.733	0.0045213	3.006
0.40	-	0.0007321	-	0.0007391	-	0.0065712	-
<b>C500</b> $D = 2.6281 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$							
		$\eta_0 = 9.420 \text{ cP}$		$\eta_0 = 9.578 \text{ cP}$		$\eta_0 = 64.054 \text{ cP}$	
0.25	3.50	0.0001407	3.747	0.0001388	3.733	0.0002579	3.006
0.40	-	0.0002466	-	0.0002490	-	0.0005656	-
<b>C1000</b> $D = 1.8945 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$							
		$\eta_0 = 928.57 \text{ cP}$		$\eta_0 = 936.26 \text{ cP}$		$\eta_0 = 625.235 \text{ cP}$	
0.20	-	0.0000388	-	0.0000385	-	0.0005261	-
0.40	3.9	0.0000894	4.763	0.0000897	4.702	0.0008106	3.053
0.60	-	0.0001345	-	0.0001293	-	0.0012453	-
<b>C1000</b> $D = 1.2479 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$							
		$\eta_0 = 1409.70 \text{ cP}$		$\eta_0 = 1421.38 \text{ cP}$		$\eta_0 = 950.41 \text{ cP}$	
0.20	-	0.0000256	-	0.0000253	-	0.0000442	-
0.40	3.9	0.0000588	4.763	0.0000591	4.703	0.0001464	3.053
0.60	-	0.0000886	-	0.0000852	-	0.0002106	-
<b>C1000</b> $D = 0.5518 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$							
		$\eta_0 = 3188.06 \text{ cP}$		$\eta_0 = 3214.47 \text{ cP}$		$\eta_0 = 2149.35 \text{ cP}$	
0.20	-	0.0000113	-	0.0000112	-	0.0000196	-
0.40	3.9	0.0000260	4.763	0.0000261	4.702	0.0000603	3.049
0.60	-	0.0000392	-	0.0000377	-	0.0000928	-

Μια άμεση παρατήρηση είναι ότι ο λόγος  $\eta_E/\eta_0$  που προβλέπεται από όλα τα μοντέλα για χαμηλές τιμές ρυθμού παραμόρφωσης (δηλαδή σχετικά μικρά  $a_{xx}$ ) είναι κοντά στην τιμή 3, η οποία προβλέπεται από το νόμο του Trouton για μικρές τιμές ρυθμού παραμόρφωσης [13]. Πειραματικά έχει παρατηρηθεί ότι ο λόγος ξεκινά από την τιμή 3 για ρυθμούς εκτατικής παραμόρφωσης κοντά στο μηδέν και αυξάνεται με την αύξηση του επιβαλλόμενου ρυθμού φτάνοντας ασυμπτωτικά σε μια οριακή τιμή για μεγάλες τιμές του  $\dot{\epsilon}_{xx}$  [13]. Το μοντέλο Rouse φαίνεται να ακολουθεί το νόμο για μεγάλο εύρος σχετικά μικρών ρυθμών παραμόρφωσης, ενώ ικανοποιητικές (σε μικρότερο βαθμό) είναι και οι τιμές που προκύπτουν για τα μοντέλα Dumbbell και FENE, όπως επίσης παρατηρείται και στη βιβλιογραφία [13] για μικρότερα μοριακά βάρη. Η συμπεριφορά αυτή δίνει την δυνατότητα να εκτιμηθεί το  $\eta_E$  και κατ' επέκτασιν το αντίστοιχο  $\Delta\tau_{xx}$  βάσει δεδομένου  $a_{xx}$  και αντίστοιχα  $\dot{\epsilon}_{xx}$  (το οποίο υπολογίζεται από τις εξισώσεις του κάθε μοντέλου) και αυτό θα περίμενε κανείς να επιβεβαιώνεται από τις προσομοιώσεις.

Επίσης, τα ιξώδη μηδενικού ρυθμού διάτμησης ( $\eta_0$ ) που προβλέπονται από τα μοντέλα Dumbbell και FENE είναι πρακτικά ίδια, όπως αναμένεται, ενώ διαφέρουν σημαντικά από τις προβλέψεις του μοντέλου Rouse. Το ίδιο ισχύει και για τους ρυθμούς παραμόρφωσης που αντιστοιχίζονται από τα μοντέλα στις τιμές του εφελκυστικού πεδίου που χρησιμοποιήθηκαν στις προσομοιώσεις. Τέλος, το μοντέλο Rouse υποεκτιμά το  $\eta_0$  σε σύγκριση με τα μοντέλα Dumbbell και FENE. Οι τιμές του  $\eta_0$  που προσδιορίζονται πειραματικά ή από προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής Brawn σε συνδυασμό με κινητικό Monte Carlo, είναι περίπου 450 cP για το C500 και 4400 cP για το C1000. Για το εύρος των συντελεστών διάχυσης που δοκιμάστηκαν μπορούμε να πούμε ότι οι προβλέψεις των μοντέλων Dumbbell και FENE είναι πιο κοντά στις τιμές αυτές, ενώ το μοντέλο Rouse τις πλησιάζει περισσότερο για τις μικρότερες τιμές του συντελεστή αυτοδιάχυσης που αναφέρονται στον Πίνακα 5-9.

Όπως ήδη αναφέρθηκε, τα μοντέλα που δοκιμάστηκαν είναι πολύ δύσκολο να περιγράψουν ρεαλιστικά το πολυαιθυλένιο για τα εξεταζόμενα μοριακά βάρη. Παρόλα αυτά, οι προβλέψεις τους δεν απέχουν πολύ από τις πειραματικά μετρούμενες τιμές ή τις αντίστοιχες τιμές που προκύπτουν από προσομοιώσεις.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

### Σχετικά με τις βελτιώσεις του χρησιμοποιούμενου κώδικα Monte Carlo

Μετά την εφαρμογή των χρησιμοποιούμενων βελτιώσεων, παρατηρήθηκε ότι:

- Η παραλληλοποίηση τμημάτων του κώδικα οδήγησε σε αυξημένη αποδοτικότητα μετά από ταυτόχρονη αύξηση των χρησιμοποιούμενων νημάτων CPU. Αυτή η επίδραση ήταν ξεκάθαρη για συστήματα μικρού και μεσαίου μεγέθους (C500x96 και C1000x100), αλλά αντιστράφηκε για πολύ μεγάλα συστήματα (C1000x200).
- Με τον on demand υπολογισμό λιστών γειτόνων και τη δημιουργία ιστογραμμάτων on the fly, όποτε αυτά είναι απαραίτητα, σημειώθηκε κατακόρυφη αύξηση της αποδοτικότητας, με μεγαλύτερη αύξηση στην περίπτωση χρήσης GPU.
- Σχετικά με την εφαρμογή των διαθέσιμων ρυθμίσεων του thread affinity που προσφέρονται για την openMP, η αποδοτικότητα φαίνεται να εξαρτάται από τα εκάστοτε ειδικά χαρακτηριστικά του περιβάλλοντος εκτέλεσης, συμπεριλαμβανομένου και του μεγέθους των προσομοιωμένων συστημάτων. Οι ρυθμίσεις αυτές προσφέρουν τη δυνατότητα για αποδοτικότερη εκτέλεση του κώδικα αλλά υπό προϋποθέσεις, καθώς απαιτείται έλεγχος προκειμένου να βρεθεί η καταλληλότερη ρύθμιση για δεδομένο σύστημα και δεδομένους υπολογιστικούς πόρους.

### Σχετικά με την επίδραση του μεγέθους των συστημάτων

Από τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων, σχετικά με την επίδραση του μεγέθους των συστημάτων συμπεραίνονται τα εξής:

- Δεν παρατηρείται επίδραση μεγέθους στην πυκνότητα.
- Δεν παρατηρείται επίδραση μεγέθους στις ενέργειες δεσμικών και μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων.
- Παρατηρείται πιθανή επίδραση μεγέθους στην ενέργεια του εφελκυστικού πεδίου για μεγάλους ρυθμούς παραμόρφωσης ( $\alpha_{xx} = 0.50$  και τα συστήματα C500) και συγκεκριμένα, με αύξηση του αριθμού των αλυσίδων παρατηρήθηκε πτωτική τάση της απόλυτης τιμής της. Αυτό ενισχύεται από το ότι τα  $\sqrt{\langle R^2 \rangle}$  των δύο μικρότερων συστημάτων C500 είναι αρκετά μεγαλύτερα των αντιστοίχων  $L_x$  των κουτιών προσομοίωσης.

- Για μικρούς επιβαλλόμενους ρυθμούς παραμόρφωσης δεν παρατηρείται επίδραση μεγέθους για το  $\langle R^2 \rangle$  και την  $\langle R_g^2 \rangle$ . Αντιθέτως, για μεγάλους ρυθμούς παραμόρφωσης ( $\alpha_{xx} = 0.50$ ), το μεγαλύτερο από τα συστήματα C500 φαίνεται να αντιστοιχεί σε  $\langle R^2 \rangle$  και  $\langle R_g^2 \rangle$  αρκετά μικρότερα των συστημάτων μικρότερου αριθμού αλυσίδων. Αυτό θα μπορούσε να υποδηλώνει πιθανή επίδραση μεγέθους και απαιτείται μεγαλύτερος αριθμός επαναλήψεων προκειμένου να εξακριβωθεί. Ωστόσο, δεδομένου ότι το  $\sqrt{\langle R^2 \rangle}$  του συστήματος αυτού είναι μικρότερο του αντιστοίχου  $L_x$  του κουτιού προσομοίωσης (Ενότητα 4-4), δεν αναμένεται επίδραση μεγέθους με βάση τα διαθέσιμα δεδομένα. Οριακή επίδραση μεγέθους φαίνεται να εμφανίζεται για τον μεγαλύτερο ρυθμό παραμόρφωσης ( $\alpha_{xx} = 0.40$ ) των συστημάτων C1000, κάτι που επαληθεύεται από το ότι η τιμή του  $\sqrt{\langle R^2 \rangle}$  είναι μεγαλύτερη του  $L_x$  για το σύστημα C1000×100.

### Σχετικά με την επίδραση της εκτατικής ροής

Σχετικά με την επίδραση της εκτατικής ροής, οι τάσεις που παρατηρούνται κατά την αύξηση των ρυθμών παραμορφώσεων της εκτατικής ροής είναι ιδιαίτερα ευδιάκριτες. Συγκεκριμένα, παρατηρούνται τα εξής:

- Η πυκνότητα των συστημάτων αυξάνεται οριακά.
- Η ενέργεια μη δεσμικών ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων και η ενέργεια μεταβολής των διέδρων γωνιών μειώνονται κατά απόλυτη τιμή, ενώ η απόλυτη τιμή της ενέργειας διαμοριακών αλληλεπιδράσεων αυξάνεται. Η ενέργεια του εφελκυστικού πεδίου αυξάνεται κατά απόλυτη τιμή, ενώ η ενέργεια μεταβολής των γωνιών των δεσμών δεν επηρεάζεται.
- Το  $\langle R^2 \rangle$  και η  $\langle R_g^2 \rangle$  αυξάνονται.
- Οι όροι  $\tilde{\epsilon}_{xx}$  του τανυστή διαμόρφωσης, οι οποίοι αντιστοιχούν στη διεύθυνση της εκτατικής ροής αυξάνονται, ενώ οι υπόλοιποι διαγώνιοι όροι παραμένουν σταθεροί και ίσοι με τη μονάδα. Το μοντέλο FENE προβλέπει ικανοποιητικά τον όρο  $\tilde{\epsilon}_{xx}$  για μικρούς ρυθμούς παραμόρφωσης, αλλά λόγω των παραδοχών του, για μεγάλους ρυθμούς οι προβλέψεις του αποκλίνουν σημαντικά από αυτές των προσομοιώσεων.
- Η ανηγμένη ασφαιρικότητα αυξάνεται σημαντικά, η ανηγμένη ακυλινδρικότητα διατηρείται σταθερή εντός των ορίων του στατιστικού σφάλματος και η σχετική ανισοτροπία αυξάνεται.

## Σχετικά με τον υπολογισμό του εκτατικού ιξώδους

Κατά τον υπολογισμό του εκτατικού ιξώδους με βάση θεωρητικά μοντέλα πολυμερών και το συνδυασμό τους με τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων, προέκυψαν τα εξής:

- Παρατηρήθηκε απόκλιση μεταξύ της τιμής του ιξώδους μηδενικού ρυθμού διάτμησης και των αντίστοιχων τιμών της βιβλιογραφίας, με το μοντέλο Rouse να το υποεκτιμά περισσότερο από τα μοντέλα Dumbbell και FENE.
- Ωστόσο, η τιμή του λόγου του εκτατικού ιξώδους προς το ιξώδες μηδενικού ρυθμού διάτμησης είναι σε κάθε περίπτωση αρκετά κοντά στην τιμή που προβλέπεται από το νόμο του Trouton για μικρές τιμές ρυθμού παραμόρφωσης, με το μοντέλο Rouse να υπερισχύει έναντι των άλλων δύο για τη συγκεκριμένη πρόβλεψη.

Παρά τους περιορισμούς που προκύπτουν από τις παραδοχές τους, βρέθηκε ότι τα θεωρητικά μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν οδηγούν σε ρεαλιστικές, αν και όχι ιδιαίτερα ακριβείς, προβλέψεις για το εκτατικό ιξώδες.

*Οι απεικονίσεις που παρήχθησαν στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για περαιτέρω μελέτη των ιδιοτήτων διαμόρφωσης συστημάτων πολυαιθυλενίου μικρού έως και μεγάλου μοριακού βάρους στην ισορροπία και υπό εκτατική ροή.*

## Βιβλιογραφία

- [1] Ι.Χρ. Σμιτζής, ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2018.
- [2] R.E. Kirk, D.F. Othmer, Encyclopedia of chemical technology, 2003. <http://www.mrw.interscience.wiley.com/emrw/9780471238966/home> (accessed September 11, 2020).
- [3] M.P. McDaniel, A Review of the Phillips Supported Chromium Catalyst and Its Commercial Use for Ethylene Polymerization, in: Advances in Catalysis, Elsevier, 2010: pp. 123–606. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(10\)53003-7](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(10)53003-7).
- [4] T. Okamura, Polyethylene (PE; Low Density and High Density), in: S. Kobayashi, K. Müllen (Eds.), Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014: pp. 1–5. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-36199-9\\_252-1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-36199-9_252-1).
- [5] M. Rubinstein, R.H. Colby, Polymer physics, Oxford University Press, Oxford ; New York, 2003.
- [6] D.N. Theodorou, U.W. Suter, Shape of unperturbed linear polymers: polypropylene, Macromolecules. 18 (1985) 1206–1214. <https://doi.org/10.1021/ma00148a028>.
- [7] V.G. Mavrantzas, D.N. Theodorou, Atomistic Simulation of Polymer Melt Elasticity: Calculation of the Free Energy of an Oriented Polymer Melt, Macromolecules. 31 (1998) 6310–6332.
- [8] Y.-J. Sheng, H.-J. Lin, J.Z.Y. Chen, H.-K. Tsao, Static Properties of a Stacking Chain, Macromolecules. 37 (2004) 9631–9638. <https://doi.org/10.1021/ma0486290>.
- [9] D.I. Bower, An Introduction to Polymer Physics, 1st ed., Cambridge University Press, 2002. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511801280>.
- [10] D.L. Safranski, K. Gall, Effect of chemical structure and crosslinking density on the thermo-mechanical properties and toughness of (meth)acrylate shape memory polymer networks, Polymer. 49 (2008) 4446–4455. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.07.060>.
- [11] R.K. Gupta, Extensional Rheometry of Polymer Melts, in: L.-H. Lee (Ed.), Adhesive Bonding, Springer US, Boston, MA, 1991: pp. 75–95. [https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9006-1\\_4](https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9006-1_4).
- [12] J. Bois, Rudiments of Polymer Physics, (2002). [http://pimprenelle.lps.ens.fr/biolps/sites/default/files/teaching/4/poly\\_elast.pdf](http://pimprenelle.lps.ens.fr/biolps/sites/default/files/teaching/4/poly_elast.pdf).
- [13] V.G. Mavrantzas, D.N. Theodorou, Atomistic Monte Carlo simulation of steady-state uniaxial elongational flow of long-chain polyethylene melts: dependence of the melt degree of



orientation on stress, molecular length and elongational strain rate, *Macromol. Theory Simul.* 9 (2000) 500–515.

[14] R.B. Bird, ed., *Dynamics of polymeric liquids*, 2nd ed, Wiley, New York, 1987.

[15] M.S. Shell, *Thermodynamics and statistical mechanics: an integrated approach*, Cambridge University Press, Cambridge, 2015.

[16] J.W. Gibbs, *Elementary Principles in Statistical Mechanics: Developed with Especial Reference to the Rational Foundation of Thermodynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, 2010. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511686948>.

[17] M.P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, Clarendon Press ; Oxford University Press, Oxford [England] : New York, 1987.

[18] C. Li, P. Choi, P.R. Sundararajan, Simulation of chain folding in polyethylene: A comparison of united atom and explicit hydrogen atom models, *Polymer*. 51 (2010) 2803–2808. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.04.049>.

[19] A.P. Sgouros, D.N. Theodorou, Atomistic simulations of long-chain polyethylene melts flowing past gold surfaces: structure and wall-slip, *Molecular Physics*. 118 (2020) e1706775. <https://doi.org/10.1080/00268976.2019.1706775>.

[20] S.K. Nath, F.A. Escobedo, J.J. de Pablo, On the simulation of vapor–liquid equilibria for alkanes, *The Journal of Chemical Physics*. 108 (1998) 9905–9911. <https://doi.org/10.1063/1.476429>.

[21] S. Toxvaerd, Equation of state of alkanes II, *The Journal of Chemical Physics*. 107 (1997) 5197–5204. <https://doi.org/10.1063/1.474882>.

[22] M.G. Martin, J.I. Siepmann, Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United Atom Description of n-Alkanes, *J. Phys. Chem. B*. 102 (1998) 2569–2577.

[23] D. Frenkel, B. Smit, *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*, 2nd ed, Academic Press, San Diego, 2002.

[24] R. Bellman, A Markovian Decision Process, *Journal of Mathematics and Mechanics*. 6 (1957) 679–684.

[25] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller, Equation of State Calculations by Fast Computing Machines, *The Journal of Chemical Physics*. 21 (1953) 1087–1092. <https://doi.org/10.1063/1.1699114>.

[26] P. Pant, D.N. Theodorou, Variable connectivity method for the atomistic Monte Carlo simulation of polydisperse polymer melts, *Macromolecules*. 28 (1995) 7224–7234.

[27] D.N. Theodorou, Progress and Outlook in Monte Carlo Simulations, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 3047–3058. <https://doi.org/10.1021/ie9019006>.

[28] V.G. Mavrantzas, T.D. Boone, E. Zevropoulou, D.N. Theodorou, End-Bridging Monte Carlo: A Fast Algorithm for Atomistic Simulation of Condensed Phases of Long Polymer Chains, *Macromolecules*. 32 (1999) 5072–5096.

[29] Α. Περιστεράς, Μελέτη της δομής, των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων και της ισορροπίας φάσεων μιγμάτων πολυολεφινών διαφορετικής αρχιτεκτονικής με μεθόδους μοριακής προσομοίωσης Monte Carlo, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2004.

[30] N.Ch. Karayiannis, V.G. Mavrantzas, D.N. Theodorou, A Novel Monte Carlo Scheme for the Rapid Equilibration of Atomistic Model Polymer Systems of Precisely Defined Molecular Architecture, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 105503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.105503>.

[31] A.Z. Panagiotopoulos, N. Quirke, M. Stapleton, D.J. Tildesley, Phase equilibria by simulation in the Gibbs ensemble: Alternative derivation, generalization and application to mixture and membrane equilibria, *Molecular Physics*. 63 (1988) 527–545. <https://doi.org/10.1080/00268978800100361>.

[32] F.E. Bernardin, G.C. Rutledge, Monte Carlo simulation in the semi-grand canonical ensemble as a ‘thermodynamic’ reverse Monte Carlo technique, with application to a polymer melt, *J. Phys.: Condens. Matter*. 19 (2007) 335221. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/33/335221>.

[33] H.J. Alme, G.H. Rodrigue, G.B. Zimmerman, Domain Decomposition Models for Parallel Monte Carlo Transport, *The Journal of Supercomputing*. 18 (2001) 5–23. <https://doi.org/10.1023/A:1008196906753>.

[34] L. Verlet, Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules, *Phys. Rev.* 159 (1967) 98–103. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.159.98>.

[35] F.D. Tsourtou, S.D. Peroukidis, L.D. Peristeras, V.G. Mavrantzas, Monte Carlo Algorithm Based on Internal Bridging Moves for the Atomistic Simulation of Thiophene Oligomers and Polymers, *Macromolecules*. 51 (2018) 8406–8423. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01344>.

[36] R. Chandra, *Parallel programming in OpenMP*, Morgan Kaufmann Publishers, San Francisco, CA; London, 2001.

[37] J. Sanders, E. Kandrot, *CUDA by example: an introduction to general-purpose GPU programming*, Addison-Wesley, Upper Saddle River, NJ, 2011. <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=1596078> (accessed August 31, 2020).

- [38] B.P. Haley, C. Li, N. Wilson, E. Jaramillo, A. Strachan, Atomistic simulations of amorphous polymers in the cloud with PolymerModeler, ArXiv:1503.03894 [Cond-Mat, Physics:Physics]. (2015). <http://arxiv.org/abs/1503.03894> (accessed August 31, 2020).
- [39] D. Van Der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, G. Groenhof, A.E. Mark, H.J.C. Berendsen, GROMACS: Fast, flexible, and free, *J. Comput. Chem.* 26 (2005) 1701–1718. <https://doi.org/10.1002/jcc.20291>.
- [40] D. Frenkel, Simulations: the dark side, ArXiv:1211.4440 [Cond-Mat, Physics:Physics]. (2012). <http://arxiv.org/abs/1211.4440> (accessed August 31, 2020).
- [41] D.S. Pearson, G. Ver Strate, E. Von Meerwall, F.C. Schilling, Viscosity and self-diffusion coefficient of linear polyethylene, *Macromolecules.* 20 (1987) 1133–1141. <https://doi.org/10.1021/ma00171a044>.
- [42] A.P. Sgouros, G. Megariotis, D.N. Theodorou, Slip-Spring Model for the Linear and Nonlinear Viscoelastic Properties of Molten Polyethylene Derived from Atomistic Simulations, *Macromolecules.* 50 (2017) 4524–4541. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00694>.
- [43] T.P. Lodge, Reconciliation of the Molecular Weight Dependence of Diffusion and Viscosity in Entangled Polymers, *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 3218–3221. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.3218>.
- [44] V.A. Harmandaris, V.G. Mavrantzas, Segmental dynamics in polyethylene melts through atomistic molecular dynamics simulations, in: *Recent Research Topics in Developments in Chemical Physics : From Quantum Scale to Macroscale*, Transworld Research Network, 2008: pp. 179–196.