



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

Ατομιστικές Προσομοιώσεις της Ροής Αλυσίδων Πολυαιθυλενίου Περιορισμένων από Τραχιές Επιφάνειες

Διπλωματική Εργασία:
Τσαγκαλάκης Δημήτριος

Επιβλέποντες:

Καθ. Θεόδωρος Ν. Θεοδώρου,
Σχολής Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ

Δρ. Αριστοτέλης Π. Σγούρος

Αθήνα, Φεβρουάριος 2022

Στους γονείς μου,
που πίστεψαν σε εμένα.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	iii
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	iv
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	v
ABSTRACT.....	vi
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
2. ΘΕΩΡΙΑ.....	4
2.1 Διεπιφανειακή Ολισθηση.....	4
2.2 Στατιστική Μηχανική.....	7
2.2.1 Προσομοιώσεις Monte Carlo.....	7
2.2.2 Προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής.....	7
2.2.3 Περιοδικές Συνοριακές Συνθήκες.....	8
3. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΛΕΠΤΟΜΕΡΙΕΣ.....	9
3.1 Μοντέλο.....	9
3.1.1 Πεδία δυνάμεων.....	9
3.1.2 Γεωμετρία συστήματος.....	11
3.2 Λεπτομέρειες Προσομοίωσης.....	16
3.3 Αλγόριθμοι Επεξεργασίας Αποτελεσμάτων.....	17
3.3.1 Ποσοτικοποίηση του προσανατολισμού των τμημάτων πολυμερικών αλυσίδων σε διεπιφάνειες.....	17
3.3.2 Εκτίμηση της μέσης τετραγωνικής τραχύτητας επιφανειών σε ατομικό επίπεδο.....	20
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	25
4.1 Φαινόμενα Κρυστάλλωσης.....	25
4.2 Διαστάσεις των Λωρίδων Ατελειών.....	28
4.3 Γωνία Προσανατολισμού.....	33
4.3.1 Τραχύτητα στα σύνορα των ατελειών ως συνάρτηση της ϕ_d	35
4.3.2 Επίδραση της ϕ_d σε συμμετρικά νανοδομημένες επιφάνειες.....	37
4.3.3 Συμμετρικές ή αντισυμμετρικές νανοδομημένες επιφάνειες.....	42
4.3.4 Επίδραση του Ρυθμού Διάτμησης των Πλακών.....	45
5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	48
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	52

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, οι σπουδές μου στην Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. φτάνουν στο τέλος τους. Θα ήθελα προπαντός να ευχαριστήσω τον Καθηγητή μου κ. Δώρο Θεοδώρου, για την ευκαιρία που μου έδωσε μέσω της ανάληψης αυτής της διπλωματικής εργασίας και για την αμέριστη συμπαράσταση που επέδειξε στις προσπάθειες μου. Πολλές ευχαριστίες θα ήθελα να δώσω και στον Δρ. Άρη Σγούρο, χωρίς την υποστήριξη και την καθοδήγηση του οποίου τα τελευταία δυο χρόνια δεν θα βρισκόμουν στο σημείο αυτό. Θα ήθελα, επίσης, να ευχαριστήσω το Ελληνικό Ίδρυμα Έρευνας & Καινοτομίας (ΕΛ.Ι.Δ.ΕΚ.) για την οικονομική υποστήριξη του όλου εγχειρήματος μέσω του προγράμματος “First Call for H.F.R.I. Research Projects to support Faculty members and Researchers and the procurement of high-cost research equipment grant” (αριθμός project 1263). Τέλος, θα ήθελα να αναφερθώ σε όλους τους ανθρώπους που τα τελευταία χρόνια με βοήθησαν έμμεσα ή άμεσα στην προσπάθεια αυτή, και ιδιαίτερα την οικογένειά μου.

Σας ευχαριστώ όλους, εγκάρδια.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η συμπεριφορά των πολυμερικών αλυσίδων των τηγμάτων καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από μηχανισμούς που σχετίζονται με τις στερεές επιφάνειες πάνω στις οποίες ρέουν, σε επίπεδο νανοκλίμακας. Συνεπώς, και οι μακροσκοπικές ιδιότητες των πολυμερικών τηγμάτων δύνανται να καθοριστούν σε έναν βαθμό από τα χαρακτηριστικά και την γεωμετρία των επιφανειών ροής. Ο έλεγχος των ιδιοτήτων αυτών είναι ζητούμενο μιας πληθώρας βιομηχανικών εφαρμογών οπότε άμεσα αναδεικνύεται και η σημασία κατανόησης και ελέγχου των μικροσκοπικών αυτών μηχανισμών.

Ιδιαίτερα για τα διεπιφανειακά φαινόμενα, όπως αυτό της ολίσθησης, η ορθή επιβολή των συνοριακών συνθηκών είναι πρακτικά αδύνατη με τις συμβατικές μεθόδους μοντελοποίησης της ροής. Συνεπώς, για την πρόβλεψη και την κατανόηση των φαινομένων αυτών οδηγούμαστε στη χρήση ατομιστικών προσομοιώσεων όπως οι μέθοδοι Monte Carlo και Μοριακής Δυναμικής. Αυτοί οι αλγόριθμοι παρότι παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλό υπολογιστικό κόστος, δεν επικαλούνται κάποια υπόθεση για τις συνοριακές συνθήκες στη στερεή επιφάνεια όπως οι μακροσκοπικές προσομοιώσεις συνεχούς μέσου.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιείται μελέτη της ροής Couette τηγμάτων πολυαιθυλενίου υψηλού μοριακού βάρους πάνω σε τραχιές επιφάνειες χρυσού, και των φαινομένων ολίσθησης που εμφανίζονται. Τα φαινόμενα αυτά εξαρτώνται ισχυρά μεταξύ άλλων και από τη γεωμετρία των νανοδομημένων επιφανειών. Ειδικότερα, εξετάζονται επιφάνειες χρυσού με λωρίδες ατελειών για ένα πλήθος παραμέτρων όπως το πλάτος, το βάθος, η χωρική συχνότητα αλλά και η γωνία προσανατολισμού των ατελειών.

Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων εξάγονται διάφορα συμπεράσματα για την επίδραση των φαινομένων ολίσθησης στο πολυμερικό τήγμα, όσο και για την εξάρτηση των φαινομένων αυτών από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των επιφανειών χρυσού. Συγκεκριμένα, παρατηρείται μια τάση αναδιοργάνωσης των κρυσταλλικών περιοχών των αλυσίδων κοντά στην επιφάνεια των πλακών προς διευθύνσεις που επιβάλλονται από τις λωρίδες ατελειών. Επιπλέον, επιλέγοντας λωρίδες ατελειών κατά διευθύνσεις χαμηλής συμμετρίας του κρυσταλλικού πλέγματος του χρυσού, οι ατέλειες εμφανίζουν αυξημένη τραχύτητα στα σύνορά τους, με άμεσο αντίκτυπο στο είδος και την ένταση της ολίσθησης των αλυσίδων. Για τον χαρακτηρισμό της συνοριακής αυτής τραχύτητας αναπτύχθηκε ευέλικτος αλγόριθμος ποσοτικοποίησης της μέσης τετραγωνικής τραχύτητας και της θέσης της επιφάνειας, που δύναται να εφαρμοστεί σε κρυσταλλικά και άμορφα υλικά, και σε 2 ή 3 διαστάσεις.

Η συμμετρία των επιφανειών χρυσού παίζει, επίσης, σημαντικό ρόλο στη ροή του συστήματος. Στις περιπτώσεις όπου οι αντιπαράλληλες πλάκες χρυσού εμφανίζουν συμμετρία ως προς τις νανοδομημένες τους επιφάνειες, τότε το τήγμα δέχεται επιπρόσθετη διατμητική τάση κάθετα στη ροή, η οποία δεν αυξάνεται λόγω των διαμορφώσεων. Αντίθετα, η εφαρμογή αντισυμμετρικών επιφανειών στις δυο πλάκες στρέφει μερικώς την ροή του πολυμερούς προς τις προτιμώμενες διευθύνσεις των λωρίδων ατελειών. Οι συμπεριφορές αυτές παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τον τομέα τις μικρορευστονικής.

ABSTRACT

The behaviour of polymer chains in melts is largely determined by the nanoscale mechanisms related to the solid surfaces on which they flow. Consequently, the macroscopic properties of polymeric melts can also be determined to some extent by the characteristics and the geometry of the surfaces. Being able to adjust and predict these properties is an important aspect of a multitude of industrial applications, so the importance of understanding and controlling these microscopic mechanisms should not be understated.

Particularly for interfacial phenomena such as that of slip, correctly imposing the boundary conditions is practically impossible with the conventional flow modelling methods. Therefore, for the prediction and understanding of these phenomena we are guided towards particle simulation methods, such as Monte Carlo and Molecular Dynamics. Comparatively, these algorithms have a really high computational cost, but they do not rely on any assumption about the boundary conditions at the solid surface, unlike continuous medium simulations.

In this thesis, a study of the Couette flow of high molecular weight polyethylene melts on rough gold surfaces was carried out, while also examining the slip phenomena that occur. These phenomena are strongly dependent, among others, on the geometry of the nanostructured surfaces. In particular, gold surfaces with defect stripes are investigated for a number of parameters such as width, depth, spatial frequency and the orientation of the defect angles.

After processing the simulation results, several conclusions are drawn about the influence of slip in the polymer melt, as well as about the dependence of these phenomena on the geometric characteristics of the gold surfaces. In particular, the defect stripes impose a reorganization tendency on the ordered regions formed by chains near the plate surfaces, in directions favorable to them. Moreover, by choosing defect angles in directions of low symmetry for the Au crystal lattice, the edge roughness of the defects is significantly increased. This also has a direct impact on the type and intensity of the polymer slippage. To study the edge roughness, a flexible algorithm was developed that is able to quantify the mean square roughness and the position of the surface. The methodology on which it is based is quite versatile, so it can be applied to both crystalline and amorphous materials, for manifolds in either 2 or 3 dimensions.

The symmetry between the gold surfaces also plays an important role in the polymer flow. In cases where the two gold plates exhibit mirror symmetry with respect to their nanostructured surfaces, the melt is subjected to additional shear, in directions normal to the flow. Meanwhile, the net flow that is generated in the normal direction is zero, due to symmetry. In contrast to that, in symmetry-breaking cases for the surfaces of the two plates, the polymer flow is guided towards the preferred directions of the defect stripes. These behaviors can potentially find various applications in the field of microfluidics.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σε γενικότερο επίπεδο, οι αριθμητικές προσομοιώσεις ρεολογικών μοντέλων έχουν οδηγήσει σε σημαντικές εξελίξεις σε διάφορους τομείς, όπως στην αεροναυπηγική ^[1], στην τριβολογία ^{[2][3]}, στην ιατρική για τους κλάδους της ρεολογίας αίματος ^[4] και των αντιμικροβιακών επιφανειών ^[5], καθώς και στην μικρορευστονική (microfluidics) ^[6]. Μια από τις συνηθέστερες μεθόδους προσομοίωσης ροής, περιλαμβάνει την προσεγγιστική επίλυση των εξισώσεων Navier-Stokes με διάφορες αριθμητικές μεθόδους. Για την ορθή ανάλυση ενός συστήματος με αυτή την προσέγγιση, απαιτείται γνώση των παραμέτρων που περιγράφουν την ρεολογική συμπεριφορά του ρευστού, οι οποίες μπορούν σε αρκετές περιπτώσεις να ευρεθούν πειραματικά. Ωστόσο, μια δεύτερη σημαντική απαίτηση στα μοντέλα αυτά είναι η γνώση των συνοριακών συνθηκών στις διεπιφάνειες στερεού-ρευστού. Η απλούστερη θεώρηση για αυτές, είναι οι συνθήκες μη-ολίσθησης (no-slip), όπου η ταχύτητα του ρευστού δίπλα στην επιφάνεια είναι μηδενική αναφορικά με την ίδια την επιφάνεια. Για τη συνοριακή αυτή συνθήκη, παρότι έχει καταγραφεί πειραματικά σε περιπτώσεις ασθενούς ροής σε μακροσκοπικό επίπεδο, το ίδιο δεν συμβαίνει πάντα σε ρεολογικά φαινόμενα επιπέδου νανοκλίμακας, ιδιαίτερα κατά την εξέταση συστημάτων μη Νευτωνικών ρευστών.^[5] Η θεώρηση της μη-ολίσθησης στις διεπιφάνειες ροής είναι ιδιαίτερα κακή υπόθεση σε περιπτώσεις όπου, εκτός από μη-Νευτωνικά, τα ρευστά είναι και εξαιρετικά ιξώδη. ^{[7]-[14]}

Η ύπαρξη φαινομένων ολίσθησης στο σύστημα επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό το είδος και την ευστάθεια της ροής. Ιδιαίτερα για την περίπτωση του πολυαιθυλενίου, κατά την εκβολή (extrusion) τήγματος γραμμικού πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (LLDPE), η επιφάνεια του πολυμερούς παρουσιάζει διαφορετική υφή, ανάλογα με τον επιβαλλόμενο σε αυτό, ρυθμό διάτμησης. Παρατηρούνται πολλές ξεχωριστές περιπτώσεις επιφανειακών χαρακτηριστικών: από επιφανειακά λείες σε φολιδωτές διαμορφώσεις (sharkskin pattern) ή ακόμα και κυματισμούς. Σε ορισμένες περιπτώσεις υψηλών ρυθμών διάτμησης, μάλιστα, είναι δυνατόν να παρατηρηθεί δομική αστοχία και θραύση του τελικού προϊόντος της εκβολής.^[8] Σημαντικό ρόλο στην ποιότητα του τελικού προϊόντος παίζει και το κατά πόσο η ροή είναι ευσταθής. Συνεπώς, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η βαθύτερη κατανόηση των φαινομένων που καθορίζουν την ένταση και την μορφή της ολίσθησης στη νανοκλίμακα παρουσιάζει ιδιαίτερη ερευνητική και βιομηχανική σημασία, με απώτερο στόχο τον ελεγχόμενο σχεδιασμό των επιφανειών του εκβαλλόμενου τήγματος.

Ανάλογα με την μορφή του προφίλ ταχυτήτων του ρευστού, τα φαινόμενα ολίσθησης μπορούν να καταταχθούν σε τρεις κύριες κατηγορίες: (i) πραγματική ολίσθηση (true/adhesive slip),

(ii) αισθητή ολίσθηση (cohesive slip), και (iii) εμφάνιση προσροφημένου στρώματος λίπανσης (lubricating layer). Η πραγματική ολίσθηση απαντάται κυρίως σε ομαλές επιφάνειες, των οποίων οι αλληλεπιδράσεις με το ρευστό είναι ασθενέστερες των συνεκτικών δυνάμεών του. Η αισθητή ολίσθηση εμφανίζεται σε περιπτώσεις που το τήγμα σχηματίζει στρώμα χαμηλού ιξώδους κοντά στην επιφάνεια του στερεού και διαχωρίζεται μερικώς από την κύρια μάζα (bulk) του ρευστού. Η τρίτη περίπτωση απαντάται συχνότερα σε πολυμερικά συστήματα. Σε αυτήν την περίπτωση ολίσθησης, παρατηρείται σχηματισμός ενα προσροφημένου στρώματος πολυμερούς, χαμηλής κινητικότητας, πάνω στο οποίο ρέει η κύρια μάζα και το οποίο παρεμποδίζει τις αλληλεπιδράσεις της επιφάνειας με το υπόλοιπο τήγμα.

Σε πραγματικά συστήματα, η εμφάνιση των φαινομένων αυτών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις παραμέτρους των πειραμάτων, όπως ο ρυθμός διάτμησης του ρευστού, η τραχύτητα των στερεών επιφανειών αλλά και το βαθμός διαβροχής των επιφανειών από το ρευστό. Σε αρκετές περιπτώσεις παρατηρείται ταυτόχρονη εμφάνιση παραπάνω από ενός μηχανισμών. Στο ίδιο συμπέρασμα για την περίπτωση της ροής Couette γραμμικού πολυαιθυλενίου, καταλήγουν οι ατομιστικές προσομοιώσεις του τήγματός του πάνω σε λείες στερεές επιφάνειες.^[15] Συγκεκριμένα, στα σύνορα της διεπιφάνειας παρουσιάζονται συνθήκες ολίσθησης που προκύπτουν από τον κατά περίπτωση συνδυασμό φαινομένων διεπιφανειακής και συνεκτικής αστοχίας του συστήματος (πραγματική και αισθητή ολίσθηση, αντίστοιχα).

Στην παρούσα εργασία εξετάζεται η ροή ενός τήγματος γραμμικού πολυαιθυλενίου πάνω σε πλάκες χρυσού, μέσω ατομιστικών προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής (Molecular Dynamics). Το πολυαιθυλένιο (PE) είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο πολυμερές στον πλανήτη. Είναι επίσης το πολυμερές με την απλούστερη δομή, κάνοντας την μαζική παραγωγή του, μια ιδιαίτερα εύκολη διαδικασία συγκριτικά με άλλα διαδεδομένα πλαστικά υλικά. Αποτελούμενες αποκλειστικά από άτομα άνθρακα και υδρογόνου, οι αλυσίδες πολυαιθυλενίου έχουν υπάρξει έντονο αντικείμενο μελέτης στα 80 και χρόνια που έχουν περάσει από την ανακάλυψη του υλικού.^[16] Το πολυαιθυλένιο παρουσιάζεται σε ένα πλήθος μορφών (HDPE, MDPE, LDPE, PEX etc.) προσδίδοντάς του ένα μεγάλο εύρος χημικών, ηλεκτρικών, θερμικών και οπτικών ιδιοτήτων, καθιστώντας το μια από τις ανταγωνιστικότερες πρώτες ύλες στον τομέα της συσκευασίας.^[17]

Στόχος της διπλωματικής εργασίας είναι διερεύνηση των φαινομένων ολίσθησης σε σύστημα τήγματος πολυαιθυλενίου που ρέει πάνω σε επιφάνειες πιο σύνθετης γεωμετρίας, συγκεκριμένα νανοδομημένες επιφάνειες χρυσού που παρουσιάζουν λωρίδες ατελειών. Οι επιφάνειες που εξετάζονται παρουσιάζουν επαναλαμβανόμενα ατομικά κενά με βαθμούς ελευθερίας τις τιμές πλάτους, βάθους, χωρικής πυκνότητας, και γωνίας προσβολής στην επιφάνεια ως προς τη διεύθυνση

αναφοράς της ροής. Η εξέταση του συστήματος πάνω σε αυτό το μεγάλο εύρος παραμέτρων μας επιτρέπει να προσομοιώσουμε πραγματικές περιπτώσεις ατελειών και ορίων κόκκων και να εξαγάγουμε χρήσιμα συμπεράσματα για αυτές.

Είναι βιβλιογραφικά γνωστό πως η ροή ενός ρευστού δύναται να αλλάξει σημαντικά μέσω της νανοδόμησης επιφανειών^{[18][19][20]} με αποτελέσματα όπως ο διαχωρισμός του ρευστού σε φάσεις^[18], η ενίσχυση των φαινομένων επίπλευσης^[19], ή ακόμα και η ο διαχωρισμός των συστατικών του ρευστού σε σταγονίδια^[20]. Παρόμοια φαινόμενα παρατηρούνται και σε ορισμένες περιπτώσεις επιφανειακής επεξεργασίας στερεών.^[10] Στα πλαίσια της διπλωματικής αυτής εργασίας επιδιώκεται να δοθεί εξήγηση στα υποκείμενα φαινόμενα που επηρεάζουν τη διάταξη των πολυμερικών αλυσίδων, τις θερμοδυναμικές τους ιδιότητες, και τη συνολική αναδιάταξη του πολυμερούς σε κρυσταλλικές περιοχές στη διεπιφάνεια με το στερεό. Ο υπολογισμός της εξέλιξης του συστήματος, και η εξαγωγή των ιδιοτήτων του, πραγματοποιούνται με ατομιστικές προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής (Molecular Dynamics). Εξετάζονται, συνεπώς, οι συνοριακές συνθήκες ολίσθησης για ένα μεγάλο εύρος γεωμετριών των λωρίδων ατελειών, εκφράζοντάς τες με τη βοήθεια των μεγεθών της ταχύτητας πραγματικής (v_s^{true}) και ενεργής (v_s^{eff}) ολίσθησης.

Επιπλέον, πραγματοποιείται ανάλυση της επίδρασης που έχει στο σύστημα η συμμετρία μεταξύ των επιφανειών στις αντιπαράλληλες πλάκες χρυσού, ως προς το μεσοεπίπεδο τους που διέρχεται από το κέντρο του κουτιού προσομοίωσης. Όπως αποδεικνύεται στη συνέχεια, οι συμμετρικές επιφάνειες προκαλούν μηδενική συνολική επιπρόσθετη ροή, αλλά εφαρμόζουν διατμητικές τάσεις σε διευθύνσεις κάθετες προς το επίπεδο της κύριας ροής. Αντίθετα, οι αντισυμμετρικές επιφάνειες καθοδηγούν το τήγμα προς τις κάθετες αυτές διευθύνσεις.

Συνολικά, πέραν της κατανόησης της επίδρασης των επιφανειών στα φαινόμενα τις ολίσθησης, επιδιώκεται και η εξαγωγή αναλυτικών συσχετισμών μεταξύ των γεωμετρικών παραμέτρων και των χαρακτηριστικών μεγεθών της ολίσθησης, τα συμπεράσματα των οποίων να μπορούν να γενικευθούν και να εφαρμόζονται και σε άλλα συστήματα.

2. ΘΕΩΡΙΑ

2.1 Διεπιφανειακή Ολίσθηση

Έστωσαν δύο παράλληλες πλάκες που περικλείουν ένα ρευστό, οι επιφάνειες των οποίων απέχουν απόσταση h_w μεταξύ τους. Οι πλακές αυτές βρίσκονται σε αποστάσεις $\pm z_w$ από το κέντρο του συστήματος συντεταγμένων και σε αυτές επιβάλλονται συνεχώς σταθερές και αντίθετες ταχύτητες μέτρου $|v_w|$. Η κίνηση τους προς αντίθετες κατευθύνσεις προκαλεί διάτμηση στο σύστημα, ο ρυθμός της οποίας υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$\dot{\gamma}_{\text{app}} = \frac{2|v_w|}{h_w} \quad 2.1$$

Ο ρυθμός διάτμησης είναι πρακτικά η κλίση του προφίλ ταχυτήτων του ρευστού σε ιδανικές συνοριακές συνθήκες ροής (μη-ολίσθηση). Ανάλογα, όμως, με τα φαινόμενα που επικρατούν στην διεπιφάνεια των πλακών με το ρευστό, οι ταχύτητες των τοίχων (v_w) μπορεί να διαφέρουν από την ταχύτητα του ρευστού στα όρια των πλακών, $v_f(z_w)$. Η απόκλιση των δυο αυτών ταχυτήτων ορίζεται ως ταχύτητα πραγματικής ολίσθησης (true slip velocity) :

$$v_s^{\text{true}} = v_w - v_f(z_w) \quad 2.2$$

Ο ρυθμός διατμητικής παραμόρφωσης την οποία ουσιαστικά “αισθάνεται” το ρευστό, μπορεί να υπολογιστεί μέσω της κλίσης των προφίλ ταχυτήτων στο τμήμα κοντά στο κέντρο του συστήματος (βλ. Εικόνα 2.1).

$$\dot{\gamma}_{\text{eff}} = \left. \frac{dv_f(z)}{dz} \right|_{z=0} \quad 2.3$$

Στην συνέχεια, χρησιμοποιώντας τον ενεργό αυτό τυθμό διάτμησης, μπορούμε να ορίσουμε πλέον μια ιδεατή επιφάνεια στην οποία η ταχύτητα που προβλέπεται για το ρευστό από το να είναι ίση της v_w :

$$z_{\text{NS}} = v_w / \dot{\gamma}_{\text{eff}} \quad 2.4$$

Η επιφάνεια αυτή καλείται επιφάνεια μη-ολίσθησης (no slip surface) και η θέση της οποίας συμβολίζεται με z_{NS} . Εναλλακτικά ισχύει:

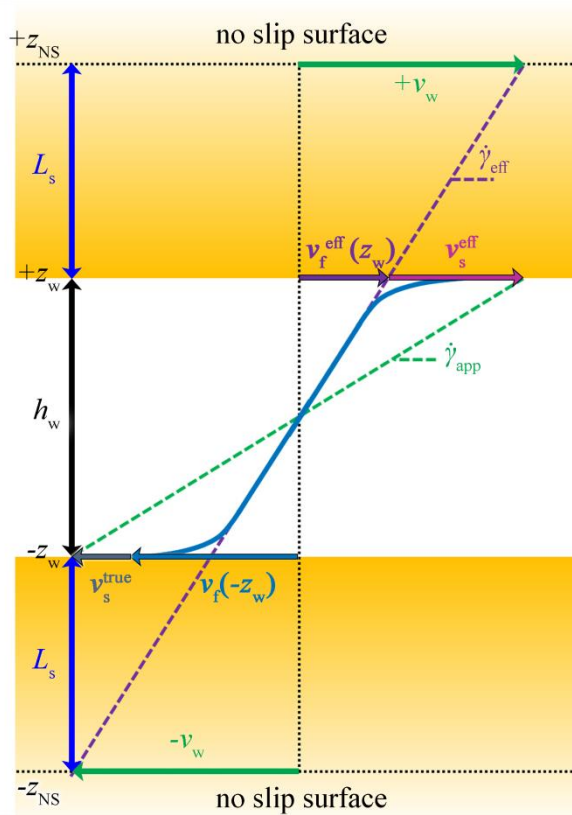
$$v_f^{\text{eff}}(z_{\text{NS}}) = v_w \quad 2.5$$

Η απόσταση της επιφάνειας μη-ολίσθησης από την επιφάνεια των τοίχων καλείται μήκος ολίσθησης,

$$L_s = z_w - z_{NS}$$

2.6

Το μήκος ολίσθησης μπορεί να λάβει τιμές σε όλο το εύρος $[-h_w, \infty)$. Αρνητικές τιμές L_s ισοδυναμούν με το πάχος του ισχυρά προσροφημένου στην επιφάνεια πολυμερικού στρώματος. Στην ακραία περίπτωση όπου το μήκος ολίσθησης λαμβάνει την τιμή $-h_w$, το “ρευστό” έχει προσκολληθεί πολύ ισχυρά σε μια από τις δύο επιφάνειες και κινείται μαζί με τον τοίχο που αντιστοιχεί στην επιφάνεια αυτή. Απεναντίας, όταν $L_s \rightarrow \infty$, το ρευστό παρουσιάζει την μέγιστη δυνατή ολίσθηση, διατηρώντας σταθερή ταχύτητα σε όλα τα σημεία του (perfect slip).

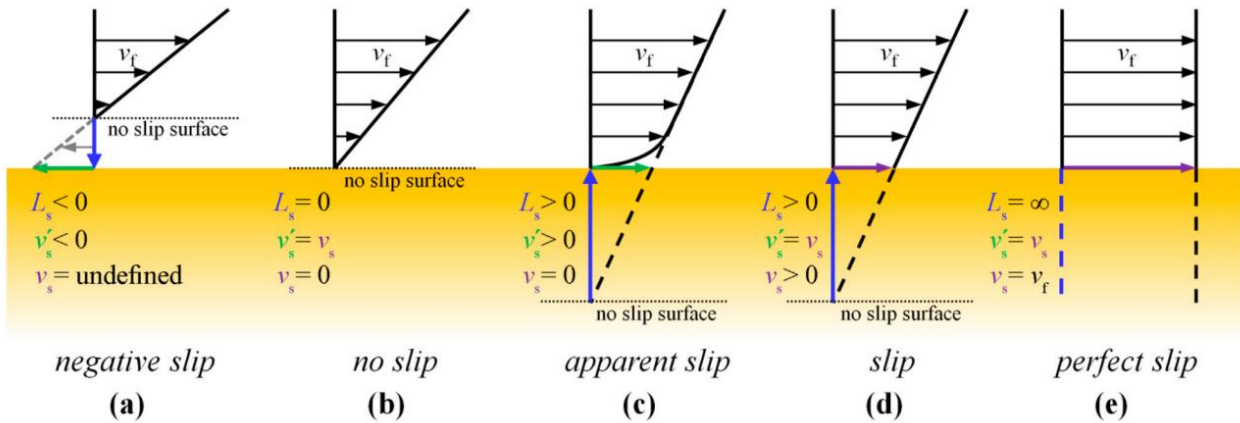


Εικόνα 2.1 Αναπαράσταση ροής που παρουσιάζει θετική πραγματική και ενεργή ολίσθηση και τα χαρακτηριστικά μεγέθη της ολίσθησης για την περίπτωση αυτή.

Η ενεργή ολίσθηση (effective slip) αναφέρεται στο φαινόμενο της συνεκτικής αδυναμίας του πολυμερικού τήγματος, στο οποίο το προσροφημένο στρώμα παύει να αλληλεπιδρά ισχυρά με την κύρια φάση στο κέντρο του τήγματος, οπότε διαχωρίζονται.

Η ταχύτητα ενεργής ολίσθησης (effective slip velocity) μπορεί να υπολογιστεί για το σύστημα με δυο τρόπους, όπως φαίνεται στην εξίσωση 2.7:

$$v_s^{\text{eff}} = \dot{\gamma}_{\text{eff}} L_s = v_w - v_f^{\text{eff}}(z_w) \quad 2.7$$



Εικόνα 2.2 Σχηματική αναπαράσταση όλων των δυνατών φαινομένων ολίσθησης με σημείο αναφοράς έναν ακίνητο τοίχο ($v_w = 0$)^[15]

Στην περίπτωση που τα προφίλ ταχυτήτων είναι γραμμικά σε όλη την περιοχή του τήγματος, όπως στην Εικόνα 2, θα ισχύει ότι $v_f^{\text{eff}}(z_w) = v_f(z_w)$ και $v_s^{\text{eff}} = v_s^{\text{true}}$.

Από την Εικόνα 2.1. προκύπτουν επίσης για τον ενεργό ρυθμό διάτμησης, $\dot{\gamma}_{\text{eff}}$, εξαρτήσεις από τα υπόλοιπα μεγέθη που μπορούν να συνομειστούν ως εξής:

$$\dot{\gamma}_{\text{eff}} = \frac{2|v_w|}{h_w + 2L_s} = \frac{|v_s^{\text{eff}}|}{L_s} = \frac{2|v_f^{\text{eff}}(z_w)|}{h_w} \quad 2.8$$

Στις συγκρίσεις αποτελεσμάτων, τα μεγέθη της ολίσθησης θα παρουσιάζονται στις ανηγμένες τους μορφές, κανονικοποιώντας τα δηλαδή ως προς την εφαρμοζόμενη σχετική ταχύτητα των τοίχων του συστήματος, $2v_w$.

2.2 Στατιστική Μηχανική

Η στατιστική μηχανική είναι ένα πεδίο της Φυσικής το οποίο αξιοποιεί τις μεθόδους στατιστικής και της θεωρίας πιθανοτήτων για να περιγράψει την συμπεριφορά μικροσκοπικών συστημάτων πολλών σωματιδίων. Είναι σε θέση να υπολογίσει θερμοδυναμικά μεγέθη των συστημάτων (π.χ. εντροπία, ελεύθερη ενέργεια, κ.τ.λ.) εξετάζοντας συλλογικά ένα σύστημα, οπότε μπορούμε μέσω αυτής να συνδέσουμε τις μικροσκοπικές με τις μακροσκοπικές ιδιότητες ενός υλικού.^[21] Η πρόβλεψη των ιδιοτήτων των συστημάτων και της δυναμικής εξέλιξής τους επιτυγχάνεται με διάφορους ειδικευμένους υπολογιστικούς αλγορίθμους που μπορούν να προσομοιώσουν τα υπό μελέτη συστήματα. Δυο από τις σημαντικότερες αυτές μεθόδους, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της εργασίας αυτής, παρουσιάζονται στην συνέχεια.

2.2.1 Προσομοιώσεις Monte Carlo

Οι προσομοιώσεις Monte Carlo χρησιμοποιούνται για δειγματοληψία μοριακών απεικονίσεων ενός συστήματος και τον υπολογισμό μακροσκοπικών ιδιοτήτων σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας ως μέσων τιμών πάνω σ' αυτές τις απεικονίσεις. Αντί να επιλύουν τις εξισώσεις κίνησης για τα άτομα, οι προσομοιώσεις MC βασίζονται στην εισαγωγή τυχαίων στοιχειωδών κινήσεων μεταφορικής ή περιστροφικής φύσης που επιχειρούνται πάνω στα μόρια του συστήματος. Κάθε επιχειρούμενη κίνηση γίνεται αποδεκτή ή απορρίπτεται με κριτήρια βασιζόμενα στη μεταβολή ενέργειας που επιφέρει, έτσι ώστε η λαμβανόμενη ακολουθία μοριακών απεικονίσεων να συμμορφώνεται ασυμπτωτικά προς την κατανομή πιθανοτήτων ενός στατιστικού συνόλου ισορροπίας. Η πιθανότητα αποδοχής ενός βήματος είναι καλώς ορισμένη για το υπό εξέταση στατιστικό σύνολο, εξασφαλίζοντας σωστή δειγματοληψία από αυτό. Οι προσομοιώσεις Monte Carlo συνήθως χρησιμοποιούν το κανονικό στατιστικό σύνολο (Canonical ensemble), NVT , ή το ισοβαρές-ισόθερμο στατιστικό σύνολο, NPT .

2.2.2 Προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής

Σε αντίθεση με την μέθοδο Monte Carlo, οι προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής (Molecular Dynamics ή MD) αποτελούν μια ντετερμινιστική μέθοδο μοριακών προσομοιώσεων που επιχειρούν να λύσουν τις εξισώσεις κίνησης για να προβλέψουν την χρονική εξέλιξη του συστήματος. Με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατή η μελέτη χρονοεξαρτώμενων φαινομένων και η εξαγωγή διαφόρων δομικών, θερμοδυναμικών, αλλά και δυναμικών μεγεθών. Για την πραγματοποίηση προσομοιώσεων MD απαιτούνται για το σύστημα πληροφορίες για το δυναμικό μεταξύ των ατόμων/μορίων καθώς και ο σαφής ορισμός των συνοριακών συνθηκών του συστήματος. Σε περιπτώσεις που εξετάζονται

απομονωμένα συστήματα που υπακούουν στην εργοδική υπόθεση, η χρήση MD επιτρέπει την εξαγωγή μακροσκοπικών ιδιοτήτων του υλικού που προσομοιώνεται στο Μικροκανονικό στατιστικό σύνολο (Microcanonical ensemble), *NVE*. Στην πράξη, ωστόσο, η ενέργεια του συστήματος δεν διατηρείται επακριβώς για μεγάλους χρόνους προσομοίωσης λόγω συσσώρευσης αριθμητικών ασταθειών. Ως αποτέλεσμα προτιμάται το να γίνονται προσομοιώσεις στο κανονικό στατιστικό σύνολο, *NVT*, όπου η επιβολή ενός θερμοστάτη ενισχύει την ευστάθεια του συστήματος.

2.2.3 Περιοδικές Συνοριακές Συνθήκες

Εξαιτίας της υπολογιστικής πολυπλοκότητας των προσομοιώσεων, το υπο εξέταση σύστημα αναγκαστικά περιορίζεται ως προς τον αριθμό των ατόμων που μπορεί να περιέχει. Ωστόσο, αυτή η απαίτηση των ατομιστικών προσομοιώσεων έρχεται σε αντιπαράθεση με την ανάγκη μελέτης μεγάλων συστημάτων σε πολλές περιπτώσεις, ειδικά αν αναλογιστεί κανείς ότι σε πειραματικό επίπεδο εξετάζονται συστήματα κατά πολλές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερα από αυτά που είναι προσβάσιμα στις προσομοιώσεις. Οι περιοδικές συνοριακές συνθήκες (periodic boundary conditions ή PBCs) αποτελούν την λύση στο πρόβλημα του περιορισμένου μεγέθους του υπό εξέταση συστήματος.^[22] Βασική απαίτηση για την εφαρμογή των PBCs είναι το σύστημα που προσομοιώνεται να ανήκει στην κυρίως μάζα (bulk) ενός υλικού, και να είναι επαρκώς μεγάλο ώστε οι αλληλεπιδράσεις που “αισθάνονται” τα άτομα να έχουν τοπικό χαρακτήρα σε σχέση με το μέγεθος του κουτιού προσομοίωσης. Όσον αφορά τη μελέτη δυναμικών φαινομένων, μια επιπρόσθετη προϋπόθεση για την καταλληλότητα των συνθηκών αυτών είναι οι χαρακτηριστικές διαστάσεις των μορίων που προσομοιώνονται να είναι μικρότερες από το μήκος του κουτιού προσομοίωσης, έτσι ώστε να αποφεύγονται ανεπιθύμητες αλληλεπιδράσεις με τα περιοδικά τους είδωλα. Η μέθοδος μπορεί να συνοψιστεί ως εξής:

Θεωρούμε ότι στις πλευρές του κουτιού προσομοίωσης, στις οποίες εφαρμόζονται οι περιοδικές συνοριακές συνθήκες, υπάρχουν ως γείτονες αντίγραφα του κουτιού προσομοίωσης και των ατόμων που βρίσκονται εντός αυτού. Τα σωματίδια εντός του βασικού κουτιού αλληλεπιδρούν πλέον, τόσο με τα υπόλοιπα σωματίδια όσο και με τις “εικόνες” αυτών στα υπόλοιπα γειτονικά κουτιά. Σε περίπτωση που λόγω της μεταφορικής κίνησής του, ένα άτομο εξέλθει από το κουτί προσομοίωσης και βρεθεί σε ένα γειτονικό κουτί, τότε πρακτικά αυτό αντικαθίσταται από την “εικόνα” του που μόλις εισήλθε στο αρχικό κουτί εξαιτίας της περιοδικότητας του συστήματος. Οι PBCs δεν είναι ανάγκη να εφαρμόζονται σε όλες τις κατευθύνσεις σε περίπτωση που εξετάζονται άλλες συνοριακές καταστάσεις σε ορισμένες πλευρές του κουτιού προσομοίωσης. Η παρούσα

εργασία εξετάζει τέτοιες περιπτώσεις συστημάτων, όπου κατά τις διευθύνσεις του άξονα z , οι πολυμερικές αλυσίδες περιορίζονται από πλάκες χρυσού.

3. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΛΕΠΤΟΜΕΡΙΕΣ

3.1 Μοντέλο

Το υπό μελέτη σύστημα παρουσιάζεται στην **Εικόνα 3.1a**. Ένα μονοδιάσπαρτο τήγμα πολυαιθυλενίου με μέτρια αρχική διαπλοκή αλυσίδων. Κάθε μια από τις εν λόγω αλυσίδες PE είναι γραμμική, αποτελούμενη από 260 σκελετικά άτομα άνθρακα ($C_{260}H_{522}$) και στο σύνολό τους βρίσκονται περιορισμένες μεταξύ δυο επιφανειών (100) FCC χρυσού. Οι πλάκες αποτελούνται (στην αρχική τους απεικόνιση) από 10 ατομικά επίπεδα χρυσού.

3.1.1 Πεδία δυνάμεων

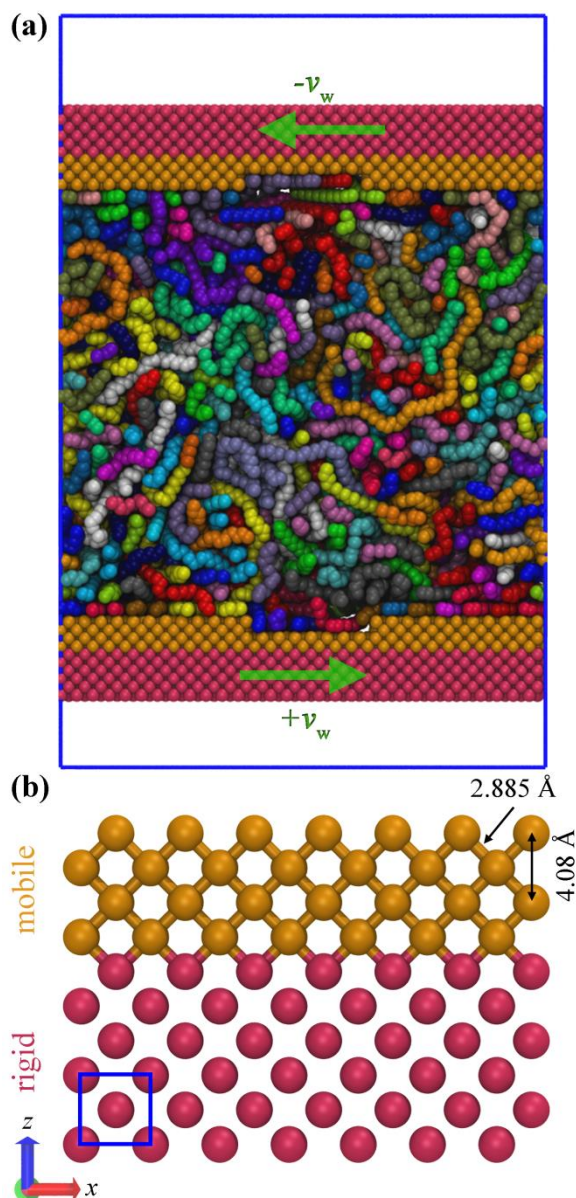
Αναφορικά με τις πολυμερικές αλυσίδες πολυαιθυλενίου, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων περιγράφονται από δυναμικό TraPPE^{[23][24]}, μοντελοποιώντας την κάθε ομάδα μεθυλενίου (CH_2) ή μεθυλίου (CH_3) ως ξεχωριστό τμήμα (block) ενοποιημένων ατόμων (united atoms, UA). Οι δεσμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ διαδοχικών τμημάτων της ίδιας αλυσίδας περιγράφονται από δυναμικά έκτασης δεσμού, κάμψης γωνίας δεσμού και δυναμικό στρέψης δίδρων γωνιών (torsion). Επιπλέον, η περιγραφή των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων πραγματοποιείται με χρήση δυναμικού Lennard-Jones 12-6. Ο **Πίνακας 3.1** περιλαμβάνει τις μορφές και τις παραμέτρους των δυναμικών αυτών που χρησιμοποιήθηκαν.

Πίνακας 3.1. Παράμετροι για τα δυναμικά αλληλεπίδρασης του. Με “X” συμβολίζονται ομάδες CH_2 ή CH_3 . Οι παράμετροι δυναμικού Lennard-Jones ϵ_{ij} and σ_{ij} μεταξύ διαφορετικών ειδών ατόμων i και j υπολογίζονται σύμφωνα με τους κανόνες συνδυασμού των Lorentz-Berthelot.^[15]

Interaction	Type	Coefficients									
Bond stretching											
$V_{\text{bond}} = \frac{1}{2}k_b (r - r_{\text{eq}})^2$		$r_{\text{eq}} (\text{\AA})$		$k_b (\text{kcal mol}^{-1} \text{\AA}^{-2})$							
	X-CH ₂	1.54		191.7652							
	Au-Au	2.885		20							
Angle bending											
$V_{\text{angle}} = 0.5k_a (\theta - \theta_{\text{eq}})^2$		$\theta_{\text{eq}} (^{\circ})$		$k_a (\text{kcal mol}^{-1} \text{rad}^{-2})$							
	X-CH ₂ -CH ₂	114		124.2003							
Torsions											
$V_{\text{dihedral}} = \sum_{n=0}^8 c_n \cos^n(\varphi)$		c_0	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6	c_7	c_8	
		(kcal mol ⁻¹)									
	X-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	1.989	4.233	-0.602	-7.178	4.426	3.907	-8.921	-3.450	5.598	
Nonbonded											
$V_{\text{nb}}(r) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right]$		$\sigma (\text{\AA})$		$\varepsilon (\text{kcal mol}^{-1})$							
	CH ₂	3.95		0.0914							
$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}; \sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j)$		σ		ε							
	Au	2.655		2.625							

3.1.2 Γεωμετρία συστήματος

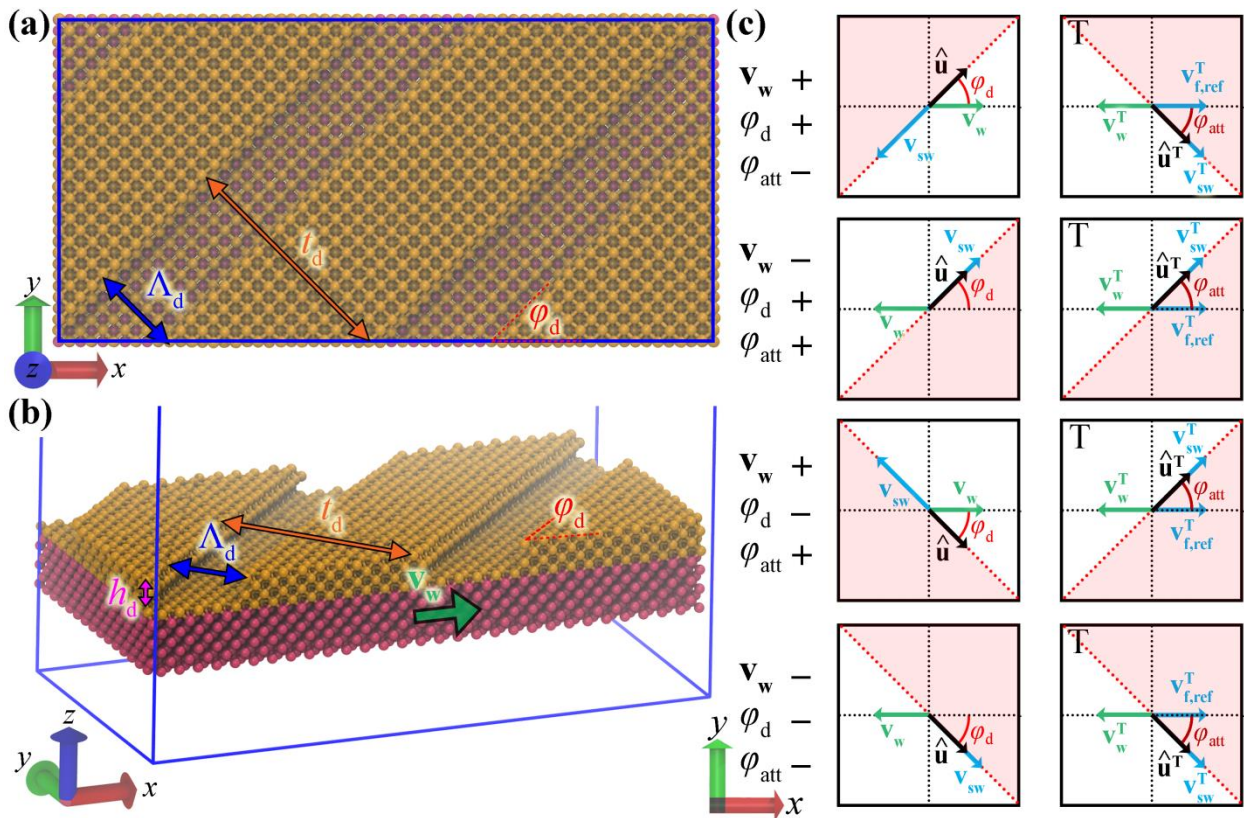
Οι πλάκες χρυσού που περιορίζουν το τήγμα PE αποτελούνται από κρυσταλλικό χρυσό οργανωμένο σε κυβικό εδροκεντρωμένο (FCC) πλέγμα Bravais. Η επιφάνεια πάνω στην οποία ρέει το πολυμερές αντιστοιχεί στο (001) πεδίο του ανώτατου κρυσταλλικού επιπέδου. Για την απόσταση ισορροπίας μεταξύ των γειτονικών ατόμων Au επιλέγεται η τιμή $r_{\text{Au-Au}} = 2.885 \text{ \AA}$, οπότε και από την γεωμετρία των κυψελίδων προκύπτει $a_{\text{lat}} = \sqrt{2}r_{\text{Au-Au}} = 4.08 \text{ \AA}$. Η σχηματική αναπαράσταση των πλακών χρυσού και των χαρακτηριστικών τους μεγεθών παρουσιάζεται στην **Εικόνα 3.1b**.



Εικόνα 3.1 (a) Απεικόνιση του συστήματος ροής τήγματος PE περιορισμένου από πλάκες χρυσού με νανοδομημένες επιφάνειες. (b) Σχηματική αναπαράσταση πλάκας χρυσού σε τομή. Τα άτομα είναι διατεταγμένα σε κρυσταλλική δομή (100) FCC χρυσού. Τα άτομα που ανήκουν στα τέσσερα ανώτατα επίπεδα (πορτοκαλί χρώμα) έχουν την δυνατότητα κίνησης και δόνησης, ενώ τα υπόλοιπα άτομα (κόκκινο

χρώμα) κινούνται συλλογικά και η εξίσωση κίνησης για αυτά περιγράφονται από τον αλγόριθμο των Miller et al.^[25] Τα άτομα που ανήκουν στην πρώτη κατηγορία ατόμων αλληλεπιδρούν μεταξύ τους αλλά και με τα ανώτατα κόκκινα άτομα με αρμονικά ελατήρια.

Η κάθε επιφάνεια χρυσού, πριν τον σχεδιασμό των ατελειών, προκύπτει από την επανάληψη της μοναδιαίας κυψελίδας στους άξονες x , y , z κατά 30, 15 και 5 φορές αντιστοίχως. Οι τελικές διαστάσεις μιας πλάκας είναι στους παραπάνω άξονες (12.2, 6.1, 2.04) nm. Για τη μείωση του υπολογιστικού κόστους των προσομοιώσεων, τα 3 κατώτατα επίπεδα κυψελίδων (6 ατομικές στιβάδες χρυσού) αντιμετωπίζονται για τις προσομοιώσεις ως ένα άκαμπτο στερεό σώμα, όπως προβλέπεται από τον αλγόριθμο των Miller et al.^[25] Τα άτομα στα υπόλοιπα στρώματα (2 ανώτατα επίπεδα κυψελίδων/ 4 ατομικές στοιβάδες) περιγράφονται κανονικά και οι δεσμοί τους με τα υπόλοιπα άτομα (ακόμα και με αυτά που ανήκουν στο “άκαμπτο στερεό σώμα”) περιγράφονται από τις παραμέτρους των Berro et al.^[26]



Εικόνα 3.2 (a) Κάτοψη και (b) υπο-γωνία απεικόνιση μιας νανοδομημένης πλάκας χρυσού με λωρίδες ατελειών που παρουσιάζουν τα παρακάτω χαρακτηριστικά: πλάτος ατελειών, $\Lambda_d = 1.224$ nm, διαχωριστική απόσταση διαδοχικών λωρίδων ατελειών, $t_d = 3.06$ nm, βάθος ατελειών, $h_d = 0.612$ nm, γωνία προσανατολισμού ατελειών, $\varphi_d = 45^\circ$ και αριθμός λωρίδων ατελειών, $m_d = 1$. Τα μπλε ορθογώνια τμήματα αντιστοιχούν στα όρια του κουτιού προσομοίωσης. (c) Τα αριστερά εικονίδια απεικονίζουν διάφορες καταστάσεις ροής για συγκεκριμένα v_w και φ_d . Τα δεξιά εικονίδια αντιστοιχούν στις ίδιες καταστάσεις έχοντας μετασχηματίσει τις συντεταγμένες για $\mathbf{v}_{f,ref} \equiv -\mathbf{v}_w$. Οι ροές χρωματισμένες περιοχές αντιστοιχούν στα υψώματα της επιφάνειας χρυσού, ενώ οι άσπρες σε κοιλάδες ατελειών. Η v_{sw} περιγράφει την διεύθυνση

πλευρικής ροής που προκαλείται λόγω των ατελειών με πεδίο αναφοράς την κίνηση των πλακών και τα $\hat{\mathbf{u}}$ και $\hat{\mathbf{u}}^T$ είναι μοναδιαία διανύσματα γωνίας φ_d και φ_{att} αντιστοίχως.

Η μέχρι τώρα περιγραφή των πλακών αναφέρεται σε επιφάνειες χρυσού άνευ ατελειών. Για την περιγραφή των νανοδομημένων επιφανειών απαιτείται επιπρόσθετη ανάλυση, η οποία παρουσιάζεται στην συνέχεια.

Οι ατέλειες δημιουργούνται αφαιρώντας περιοδικές λωρίδες ατόμων χρυσού από την αρχική επιφάνεια (pristine surface). Οι παράμετροι που περιγράφουν τις λωρίδες των ατελειών είναι οι εξής:

- Πλάτος ατελειών, Λ_d
- Διαχωριστική απόσταση διαδοχικών λωρίδων ατελειών, t_d
- Βάθος ατελειών, h_d
- Γωνία προσανατολισμού ατελειών, φ_d (διεύθυνση αναφοράς για τις άνω και κάτω επιφάνειες ο άξονας- x)

Τα χαρακτηριστικά αυτά μεγέθη παρουσιάζονται στις **Εικόνα 3.2(a)** και **(b)**. Πέραν ορισμένων περιορισμών, οι παράμετροι αυτές είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους και λειτουργούν ως βαθμοί ελευθερίας για την “κατασκευή” των επιφανειών.

Ένας από τους κυριότερους περιορισμούς είναι η ανάγκη εφαρμογής περιοδικών συνοριακών συνθηκών για τις ατέλειες. Συγκεκριμένα, για γωνίες προσανατολισμού, $\varphi_d \neq \pm 90^\circ$ (όπου οι συνθήκες αυτές ισχύουν αναγκαστικά), η γεωμετρία των λωρίδων ατελειών υπόκειται στους παρακάτω περιορισμούς:

$$\varphi_d = \tan^{-1} \left(k_d \frac{L_y}{L_x} \right), \quad k_d \in \mathbb{Q} \quad 3.1$$

$$t_d = \frac{L_y}{m_d} |\cos \varphi_d| \geq \Lambda_d, \quad m_d \in \mathbb{N} \quad 3.2$$

με το k_d να είναι οποιοσδήποτε ρητός αριθμός (με θετικό ή και αρνητικό πρόσημο) και το m_d να είναι ο αριθμός των λωρίδων ατελειών που διέρχονται από το κουτί προσομοίωσης.

Τα μεγέθη t_d και φ_d λαμβάνουν διακριτές τιμές εξαιτίας του περιορισμού της περιοδικότητας των ατελειών. Οι λωρίδες ατελειών οφείλουν να σχηματίζουν συνεχείς πορείες με τις περιοδικές εικόνες του κουτιού προσομοίωσης, χωρίς να τέμνουν η μία την άλλη και διατηρώντας τον επιπρόσθετο περιορισμό $\Lambda_d \leq t_d$, ώστε να μην υπάρχει συνεπικάλυψη των λωρίδων.

Οι διευθύνσεις των λωρίδων ατελειών παίζουν καθοριστικό ρόλο στην κατεύθυνση της ροής στις περιοχές του τήγματος κοντά στους τοίχους. Μπορεί κανείς να περιγράψει το φαινόμενο που παρατηρείται όταν οι νανοδομημένες πλάκες κινούνται πάνω στο πολυμερές κατά την διεύθυνση x ,

ως συγκέντρωση των αλυσίδων ανάμεσα στα υψώματα της επιφάνειας και εξαναγκασμό του πολυμερούς να κινηθεί προς διεύθυνση παράλληλη στις ατέλειες (“sweeping motion”). Εναλλακτικά, αν θεωρήσουμε ως πεδίο αναφοράς την κίνηση μιας πλάκας, τότε το τήγμα θα εμφανίζει ροή προς τα πίσω παράλληλα με τις λωρίδες ατελειών. Το παραπάνω φαινόμενο οφείλεται στη συνιστώσα της ταχύτητας αντίστροφης ροής που είναι κάθετη στη διεύθυνση κίνησης των πλακών.

Συνεπώς, προκύπτει ότι ανάλογα με το πρόσημο της φ_d και την διεύθυνση της ταχύτητας, v_w , για κάθε πλάκα, η ροή του πολυμερούς μπορεί να οδηγηθεί προς μια θετική ή αρνητική κατεύθυνση κάθετη στο διάνυσμα της v_w . Η διεύθυνση πλάγιας ροής αναφορικά με την κινούμενη πλάκα συμβολίζεται με το διάνυσμα v_{sw} . Όπως διαφαίνεται στην **Εικόνα 3.2c**, για περιπτώσεις όπου η φ_d είναι θετική, η ροή οδηγείται προς την $+y$ ή $-y$ κατεύθυνση όταν πλάκες κινούνται προς το $-x$ ή το $+x$, αντιστοίχως. Για αρνητικές φ_d , ισχύει η ανάποδη εξάρτηση της κατεύθυνσης ροής. Για την διευκόλυνση των συγκρίσεων μεταξύ διαφόρων επιφανειών και καταστάσεων ροής, θα χρησιμοποιείται το μέγεθος της γωνίας προσβολής (angle of attack), $\varphi_{att} \in (-90^\circ, 90^\circ)$ που εκφράζει την κατεύθυνση της πλάγιας ροής σε μετασχηματισμένες συντεταγμένες, \mathbf{v}_{sw}^T , ως προς το διάνυσμα αναφοράς ροής (reference fluid flow vector). Το διάνυσμα αυτό αντιστοιχεί στην ταχύτητα ροής υπό συννοριακές συνθήκες πλήρους ολίσθησης σε επιφάνεια άνευ ατελειών. Επομένως, για αυτό ισχύει $\mathbf{v}_{f,ref} \equiv -\mathbf{v}_w$.

Έχοντας πλέον ορίσει τη γωνία προσβολής των ατελειών, παρατηρεί κανείς ότι για θετικές (αρνητικές) τιμές της φ_d , εμφανίζεται στο σύστημα τάση για πλάγια ροή προς την $+y$ ($-y$) διεύθυνση, ανεξαρτήτως της κατεύθυνσης της ταχύτητας των τοίχων. Περιπτώσεις μη-συμμετρίας των επιφανειών όπου για τις λωρίδες ατελειών ισχύει $\text{sgn}(\varphi_{att}^{bottom}, \varphi_{att}^{top}) = (-, -)$ ή $(+, +)$, θα αναφέρονται στην παρούσα εργασία ως αντισυμμετρικές, εξαιτίας της ιδιότητάς τους να προκαλούν ροή του τήγματος στον άξονα y . Αντιθέτως, οι περιπτώσεις για τις οποίες ισχύει $\text{sgn}(\varphi_{att}^{bottom}, \varphi_{att}^{top}) = (-, +)$ ή $(+, -)$ θα αναφέρονται ως συμμετρικές, καθώς προκαλούν μηδενική συνολική ροή στον άξονα y . Στον πίνακα που ακολουθεί συνοψίζονται αυτά τα πορίσματα. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι για την διεύθυνση πλάγιας ροής, v_{sw} , που συμπεριλαμβάνεται στην τελευταία στήλη, αν αθροιστούν διανυσματικά τα μεγέθη για τις δύο πλάκες, τότε καταλήγουμε πάλι στα συμπεράσματα για την ροή κατά τον άξονα y για συμμετρικές και αντισυμμετρικές επιφάνειες.

Πίνακας 3.2. Συνδυασμοί μεταξύ των προσήμων των φ_d για τις επιφάνειες στην άνω και κάτω πλάκα και οι αντίστοιχες γωνίες προσβολής, για άνω και κάτω πλάκες που κινούνται προς τις $+x$ και $-x$ διευθύνσεις αντιστοίχως. Τα βέλη στην τελευταία στήλη αντιστοιχούν στα διανύσματα πλάγιας ροής, \mathbf{v}_{sw} , στην περίπτωση που $|\varphi_d| = 45^\circ$.

symmetry	$\text{sgn}(\varphi_d^{\text{bottom}}, \varphi_d^{\text{top}})$	$\text{sgn}(\varphi_{\text{att}}^{\text{bottom}}, \varphi_{\text{att}}^{\text{top}})$	$(\mathbf{v}_{sw}^{\text{bottom}}, \mathbf{v}_{sw}^{\text{top}})$
antisymmetric	(-, +)	(+, +)	(↖, ↗)
antisymmetric	(+, -)	(-, -)	(↙, ↘)
symmetric	(-, -)	(+, -)	(↖, ↘)
symmetric	(+, +)	(-, +)	(↙, ↗)

3.2 Λεπτομέρειες Προσομοίωσης

Οι ατομιστικές προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν σε τέσσερα στάδια:

1. Δημιουργία (generation) του πολυμερικού τήγματος
2. Προσομοιώσεις Monte Carlo
3. Εφαρμογή των ατελειών
4. Προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής (Molecular Dynamics).

Στο πρώτο στάδιο δημιουργείται η αρχική απεικόνιση του τήγματος πολυαιθυλενίου. Συνολικά παράγονται 106 αλυσίδες PE C₂₆₀ με την εφαρμογή του Amorphous Builder program^{[27][28][29]} στο πακέτο MAPS v.4.3.^[30] Κατά την διαδικασία αυτή περιοδικές συνοριακές συνθήκες εφαρμόζονται στις διευθύνσεις των αξόνων xy , ενώ δεν επιβάλλεται περιοδικότητα κατά τον άξονα z . Με τον τρόπο αυτό, η αρχική διαμόρφωση σχηματίζει ένα υμένιο (film) πολυαιθυλενίου.

Στο στάδιο των προσομοιώσεων Monte Carlo, το πολυμερικό τήγμα υπόκειται σε διαδικασία εξισορρόπησης (equilibration) με προσομοιώσεις Monte Carlo μεταβαλλόμενης συνδεσιμότητας (connectivity-altering Monte Carlo).^{[27][28][29]} Σε αυτές τις προσομοιώσεις, οι τοίχοι που περιορίζουν το πολυμερικό τήγμα είναι ακίνητοι και στο σύστημα πραγματοποιείται χαλάρωση υπό $T = 450$ K. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του πολυμερούς και των τοιχωμάτων χρυσού περιγράφονται από τη μέθοδο που προτείνεται από τους Mansfield και Theodorou^[31] αξιοποιώντας της παραμέτρους του Steele.^[32] Άλλα στοιχεία του αλγορίθμου είναι ότι για τις διορθώσεις μακρινών αλληλεπιδράσεων (tail corrections) μεταξύ των UA του πολυμερούς, γίνεται χρήση της μεθοδολογίας SCF-ATC όπως αυτή προτείνεται στην αναφορά [33] και εφαρμόζεται η μέθοδος μεροληπτικής δειγματοληψίας βασισμένη στην απόσταση, που αναπτύχθηκε από τους Pandey και Doxastakis^[32], και η οποία οδηγεί σε συχνότερη δειγματοληψία κοντά στις στερεές επιφάνειες.

Στη συνέχεια, για τον σχηματισμό λωρίδων ατελειών στην επιφάνεια του χρυσού, γίνεται χρήση των δυνατοτήτων ομαδικής επεξεργασίας ατόμων στο πακέτο LAMMPS.^[34] Έχοντας ως στόχο μια τελική απεικόνιση, επιλέγονται κατάλληλες διαστάσεις παραλληλεπιπέδων, έτσι ώστε να συμπεριλαμβάνονται εντός τους τα άτομα των ανωτάτων επιπέδων χρυσού, η αφαίρεση των οποίων οδηγεί στην επιζητούμενη νανοδομημένη επιφάνεια.

Το τελευταίο στάδιο είναι αυτό των προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής. Εκεί το σύστημα χαλαρώνει πάνω στις επιφάνειες χρυσού αρχικά σε $T = 450$ K και στην συνέχεια σε $P = 1$ atm (εφαρμοζόμενη κάθετα στις πλάκες), για περίπου 4 ns. Στην συνέχεια, πραγματοποιείται δεύτερη προσομοίωση MD, κατά την οποία εφαρμόζονται συνθήκες ροής Couette στο πολυμερές, δίνοντας σταθερές μεταφορικές ταχύτητες στις πλάκες κατά τον άξονα x και προς αντίθετες κατευθύνσεις για

των άνω και κάτω τοίχο. Οι προσομοιώσεις αυτές πραγματοποιούνται για τουλάχιστον 32 ns. Για λεπτομέρειες των τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτό το στάδιο, ο αναγνώστης μπορεί να ανατρέξει στην αναφορά [15]. Όλες οι MD προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν κάνοντας χρήση του πακέτου LAMMPS.

3.3 Αλγόριθμοι Επεξεργασίας Αποτελεσμάτων

Για την ανάλυση των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων ή και την κατανόηση της εξέλιξης του συστήματος ήταν απαραίτητη η ανάπτυξη επιπρόσθετων αλγορίθμων. Στην ενότητα αυτή θα αναλυθούν εκτενώς οι δύο κυριότεροι αυτών, που μπορούν να βρουν εφαρμογή και σε περιπτώσεις εκτός των πλαισίων της διπλωματικής αυτής εργασίας.

3.3.1 Ποσοτικοποίηση του προσανατολισμού των τμημάτων πολυμερικών αλυσίδων σε διεπιφάνειες.

Η δυνατότητα ποσοτικοποίησης του προσανατολισμού των αλυσίδων πάνω σε διεπιφάνειες είναι ιδιαίτερα χρήσιμη, όπως θα δειχθεί και στη συνέχεια. Η γνώση των λεπτομερειών της κρυσταλλικής οργάνωσης, τόσο για την αρχική απεικόνιση του πολυμερούς, όσο και για οποιοδήποτε ενδιάμεσο στάδιο σε μια προσομοίωση μπορεί να μας παράσχει πολύτιμες πληροφορίες για τα φαινόμενα που πραγματοποιούνται στο σύστημα.

Η ποσοτικοποίηση των γωνιών προσανατολισμού των αλυσίδων γίνεται μέσω του υπολογισμού του ταυστή γυροσκοπικής ακτίνας (gyration tensor) τμημάτων των αλυσίδων.

$$S_{j,\alpha\beta} = \frac{1}{N_j} \sum_{i=1}^{N_j} (r_{i,\alpha} - \bar{r}_{j,\alpha})(r_{i,\beta} - \bar{r}_{j,\beta}) \quad 3.3$$

Το j υποδηλώνει ένα τμήμα αλυσίδας αποτελούμενο από N_j στοιχεία. Το i μετρεί τα επιμέρους στοιχεία του τμήματος j , ενώ τα $r_{i,\alpha}$ και $\bar{r}_{j,\alpha}$ είναι, αντιστοίχως, η συντεταγμένη του στοιχείου i και του κέντρου μάζας του τμήματος j , στην διεύθυνση α .

Έχοντας ορίσει το μέγεθος αυτό, η γωνία προσανατολισμού του τμήματος αλυσίδας, j , ως προς τον άξονα x μπορεί να υπολογιστεί ως εξής:

$$\varphi_{ifc,j} = \tan^{-1} \left(\sqrt{\frac{S_{yy}}{S_{xx}}} \right) \text{sgn}(S_{xy}) \quad 3.4$$

Στην σχέση αυτή υπολογίζεται και το πρόσημο της γωνίας $\varphi_{ifc,j}$, μια πολύ χρήσιμη πληροφορία όπως θα αναδειχθεί στην συνέχεια.

Υπολογίζοντας τις γωνίες αυτές για όλα τα τμήματα αλυσίδων σε μια περιοχή του πολυμερούς, είμαστε πλέον σε θέση να εξαγάγουμε μεγέθη για την κατανομή των γωνιών στην περιοχή εκείνη. Ένα από τα σημαντικότερα μεγέθη που επιθυμούμε να γνωρίζουμε για το υπό εξέταση σύστημα του πολυμερούς σε αυτήν την εργασία, είναι ο μέσος όρος των γωνιών του στρώματος του PE κοντά στις διεπιφάνειες χρυσού:

$$\langle \varphi_{\text{ifc}} \rangle = \left\langle \frac{1}{N_{\text{ifc}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{ifc}}} \varphi_{\text{ifc},j} \right\rangle \quad 3.5$$

και η τυπική απόκλιση αυτού του μεγέθους,

$$\langle \delta \varphi_{\text{ifc}} \rangle = \left\langle \sqrt{\frac{1}{N_{\text{ifc}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{ifc}}} (\varphi_{\text{ifc},j} - \langle \varphi_{\text{ifc}} \rangle)^2} \right\rangle \quad 3.6$$

Υπολογίζοντας το μέγεθος αυτό, λαμβάνουμε χρήσιμες πληροφορίες για το συνολικό προσανατολισμό των αλυσίδων σε κρυσταλλικά επίπεδα πάνω στην επιφάνεια, ως προς τον άξονα x . Για την διευκόλυνση των συγκρίσεων μεταξύ διαφορετικών περιπτώσεων, οι τιμές των φ_{ifc} θα υπολογίζονται με μετασχηματισμό των συντεταγμένων ως προς το διάνυσμα αναφοράς ροής της επιφάνειας. Σε πρακτικούς όρους, το πρόσημο της φ_{ifc} αντιστρέφεται όταν εξετάζονται επιφάνειες που ανήκουν σε άνω πλάκες (και διατηρείται για τις κάτω).

Πέραν του υπολογισμού αυτών των μεγεθών για μια αλυσίδα (ή τα τμήματά της), ενδιαφέρον έχει και η κατηγοριοποίηση των αλυσίδων (ή των τμημάτων). Ειδικότερα, ομαδοποιώντας τες με παράγοντα την γωνία προσανατολισμού τους, είμαστε σε θέση να προσδιορίσουμε την κατανομή του πολυμερούς σε επιμέρους κρυσταλλικές περιοχές συγκεκριμένου προσανατολισμού.

Ο αλγόριθμος που ακολουθεί σχεδιάστηκε με αυτόν το στόχο και εξετάζει όλα τα τμήματα των αλυσίδων που βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια του χρυσού, ομαδοποιώντας τα βάσει κριτηρίων απόστασης και γωνιών προσανατολισμού. Παρακάτω παρουσιάζονται τα βασικά στοιχεία και βήματα του αλγορίθμου.

Επιλέγεται μήκος τμημάτων αλυσίδων, N_{seg} , διαιρέτης του συνολικού μήκους των αλυσίδων, N_{chain} (να ισχύει $N_{\text{chain}} \bmod N_{\text{seg}} = 0$). Για κάθε στιγμιότυπο της προσομοίωσης εφαρμόζεται η παρακάτω διαδικασία:

1. Αρχικά εντοπίζονται όλα τα τμήματα που βρίσκονται εντός της εξεταζόμενης περιοχής: μιας στοιβάδας πάχους Δz πάνω από την επιφάνεια. Αν $|z_{\text{cm},i} - z_s| < \Delta z$, τότε γίνεται ανάθεση του τμήματος i σε λίστα (\mathbf{C}_{ifc}) που συμπεριλαμβάνει όλα τα τμήματα που ανήκουν σε αυτήν την στοιβάδα.

2. Έπειτα, ορίζονται οι κρυσταλλικές περιοχές μέσα από μια διαδικασία “αντιδράσεων”. Κατά την εξέλιξη των “αντιδράσεων”, τα τμήματα μπορούν να βρίσκονται σε μία από τις τρεις δυνατές καταστάσεις: (i) **unreacted** (δεν “αντέδρασαν”), (ii) **react_next** (“αντιδρούν” στην συνέχεια) και (iii) **reacted** (“αντέδρασαν” ήδη). Στην αρχή της διαδικασίας, όλα τα τμήματα στην C_{ifc} θεωρούνται **unreacted**.
3. Η λίστα των **unreacted** τμημάτων διατρέχεται συνεχώς (indefinite loop). Σε περίπτωση που αδειάσει, ο αλγόριθμος ολοκληρώνεται, αλλιώς η διαδικασία προχωρεί στο στάδιο (4).
4. Επιλέγεται ένα τμήμα από τη λίστα των **unreacted** τμημάτων. Έστω “ref” το προσωρινό όνομα του τμήματος αυτού. Στην συνέχεια επιτελούνται τα εξής βήματα:
 - a. Στο τμήμα “ref” προσάπτεται ένα νέο όνομα (id), χαρακτηριστικό της κρυσταλλικής περιοχής στην οποία ανήκει το “ref”, έστω “cr_ref”.
 - b. Το τμήμα “ref” μετακινείται από την λίστα **unreacted** στην λίστα **react_next**.
 - c. Η γωνία προσανατολισμού της κρυσταλλικής περιοχής “cr_ref” λαμβάνει την τιμή της γωνίας προσανατολισμού του τμήματος “ref” (υπολογίζεται από την εξίσωση 3.5).
5. Η λίστα των **react_next** τμημάτων διατρέχεται συνεχώς. Σε περίπτωση που αδειάσει, ο αλγόριθμος μεταβαίνει στο στάδιο (3), αλλιώς η διαδικασία προχωρά στο στάδιο (6).
6. Ένα τμήμα επιλέγεται από την λίστα **react_next**. Έστω “A” το προσωρινό όνομα του τμήματος αυτού.
7. Όλα τα τμήματα στην λίστα **unreacted** συγκρίνονται με το τμήμα “A”. Έστω “B” το όνομα κάθε τμήματος στην λίστα αυτή.

Για κάθε σύγκριση, αν ισχύουν οι παρακάτω προϋποθέσεις:

$$|\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B| < r_{tol} \text{ and } \min(|\varphi_{ifc,A} - \varphi_{ifc,B}|, 180^\circ - |\varphi_{ifc,A} - \varphi_{ifc,B}|) < \varphi_{ifc,tol}$$

Τότε το τμήμα “B” λαμβάνει το “id” της κρυσταλλικής περιοχής στην οποία ανήκει το τμήμα “A” και το τμήμα “B” μετακινείται από την λίστα **unreacted** στην λίστα **react_next**.
8. Το τμήμα “A” μετακινείται από την λίστα **react_next** στην λίστα **reacted**. Ο αλγόριθμος επιστρέφει στο βήμα (5).

Με την ολοκλήρωση του αλγορίθμου, όλα τα τμήματα αλυσίδων στην εξεταζόμενη περιοχή έχουν ομαδοποιηθεί σε λίστες κρυσταλλικών περιοχών. Για την ορθή κατηγοριοποίηση των αλυσίδων, απαιτείται κατάλληλη επιλογή παραμέτρων, βάσει των οποίων ο αλγόριθμος θα δράσει πάνω στην

αποτελέσματα της προσομοίωσης. Στο συγκεκριμένο σύστημα, η τελική επιλογή των παραμέτρων είναι ως εξής: $\Delta z = 5.5 \text{ \AA}$, $N_{\text{seg}} = 10$ (united atom blocks μεθυλενίου), $r_{\text{tol}} = 15.4 \text{ \AA}$ και $\varphi_{\text{ifc,tol}} = 30^\circ$.

3.3.2 Εκτίμηση της μέσης τετραγωνικής τραχύτητας επιφανειών σε ατομικό επίπεδο.

Η δυνατότητα υπολογισμού της τραχύτητας μιας επιφάνειας σε επίπεδο νανοκλίμακας παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον κατά την εξέταση φαινομένων που εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις. Ιδιαίτερα για τα φαινόμενα ολίσθησης των συστημάτων στην παρούσα εργασία, η τραχύτητα των επιφανειών αλλά και ο προσδιορισμός των ατόμων που απαρτίζουν μια επιφάνεια είναι σημαντικά εργαλεία για την ανάλυση των αποτελεσμάτων.

Για την κάστρωση μιας μεθόδου υπολογισμού της τραχύτητας, θα πρέπει αρχικά να δοθεί η αναλυτική έκφραση μιας επιφάνειας. Έστω επιφάνεια $\partial\mathcal{R}_S$, προσανατολισμένη με τέτοιο τρόπο ως προς το επίπεδο $z = 0$ έτσι ώστε η μέση απόσταση των προβολών (z_S) όλων των σημείων της επιφάνειας στο $\partial\mathcal{R}_{z=0}$ να είναι η ελάχιστη δυνατή. Σε αυτήν την περίπτωση, η επιφάνεια $\partial\mathcal{R}_S$ θα είναι κατα μέσο όρο προσανατολισμένη παράλληλα στο $\partial\mathcal{R}_{z=0}$. Η ενεργή θέση της επιφάνειας ως προς το $\partial\mathcal{R}_{z=0}$ μπορεί να υπολογιστεί διαμέσου του κέντρου μάζας της ως προς την επιφάνεια προβολής:

$$z_S = \frac{1}{S} \int_{a \in \partial\mathcal{R}_S} z_a da \sim \frac{\sum_{i \in C_S} w_i z_i}{\sum_{i \in C_S} w_i} \quad 3.6$$

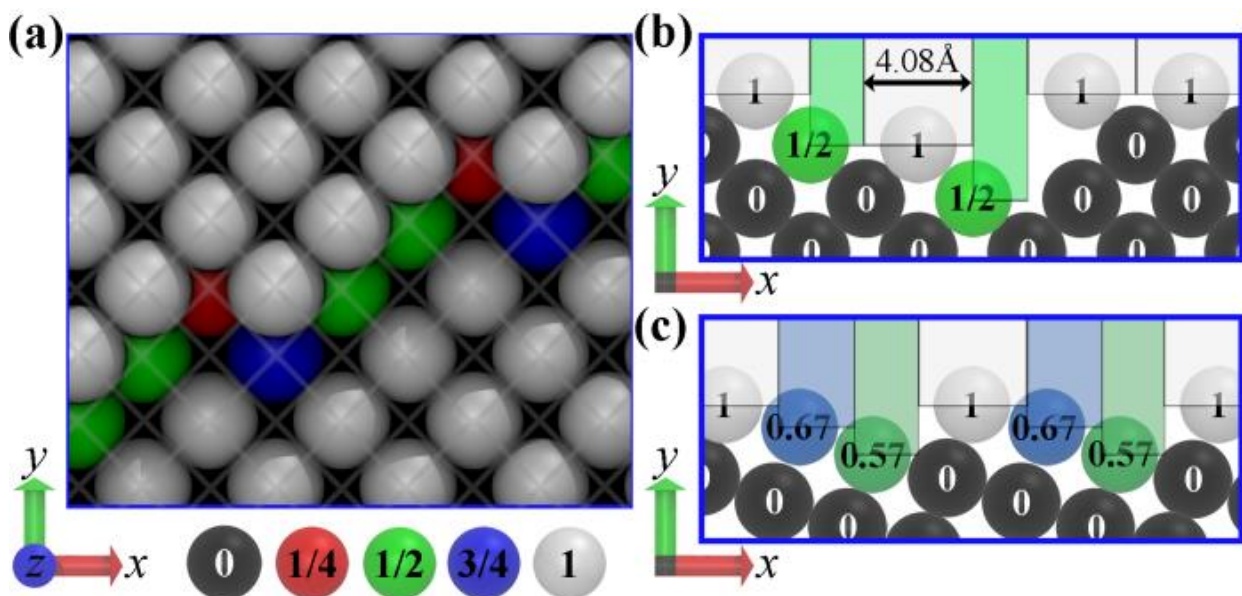
Ο όρος S είναι το εμβαδόν της επιφάνειας $\partial\mathcal{R}_S$. Και η μέση τετραγωνική τραχύτητα της επιφάνειας, $\langle h_S^2 \rangle$, υπολογίζεται ως εξής:

$$\langle h_S^2 \rangle = \frac{1}{S} \int_{a \in \partial\mathcal{R}_S} (z_a - z_S)^2 da \sim \frac{\sum_{i \in C_S} w_i (z_i - z_S)^2}{\sum_{i \in C_S} w_i} \quad 3.7$$

Τα δεύτερα σκέλη των εξισώσεων 3.6 και 3.7 αποτελούν την έκφραση των σχέσεων για ασυνεχείς επιφάνειες. Σε αυτές τις περιπτώσεις, η επιφάνεια αντιμετωπίζεται προσεγγιστικά ως ένα σύνολο n_S σημείων $C_S = (1, 2, \dots, n_S)$ της $\partial\mathcal{R}_S$ και τότε η θέση (z_S) και η μέση τετραγωνική τραχύτητα $\langle h_S^2 \rangle$ της υπολογίζεται από δεξιά σκέλη των παραπάνω εξισώσεων.

Για τον υπολογισμό, λοιπόν, της τραχύτητας μια επιφάνειας στερεού σώματος απαιτούνται οι συντεταγμένες των επιφανειακών ατόμων. Συνεπώς, θα πρέπει αρχικά να οριστεί ορθά το σύνολο

των επιφανειακών ατόμων. Η απλούστερη προσέγγιση είναι να θεωρηθούν επιφανειακά τα άτομα αυτά που δεν παρουσιάζουν άλλα άτομα από πάνω τους και να δοθούν σε αυτά ίσα βάρη ($w_i = 1, \forall i \in C_s$). Μια τέτοια θεώρηση μπορεί να γίνει ιδιαίτερα προβληματική όταν στο σύστημα υπάρχουν ατέλειες, καθώς, για παράδειγμα στην περίπτωση του FCC χρυσού, η αφαίρεση ενός ατόμου από την ανώτατη στοιβάδα, επιτρέπει σε ένα άτομο της τρίτης στιβάδας να θεωρηθεί ως επιφανειακό άτομο με το ίδιο βάρος όπως και τα υπόλοιπα. Η πολυπλοκότητα του ορισμού της επιφάνειας σε ατομιστικό επίπεδο επιτάσσει την θεώρηση ενός πιο περίπλοκου και αυστηρού ορισμού.



Εικόνα 3.3 (a) Απεικόνιση των συνόρων μιας λωρίδας ατελειών ($h_d = 2.04 \text{ \AA}$, $\varphi_d \sim 26.6^\circ$) σε κάτοψη. Η χρωματική απεικόνιση κάθε ατόμου αντιστοιχεί στο βάρος που παρουσιάζει κατά τη θεώρηση της επιφάνειας (ένθετο υπόμνημα). Το άσπρο πλέγμα αντιστοιχεί στα όρια των voxels που ανατίθενται στα άτομα χρυσού, μήκους πλευράς $d_i = a_{\text{lat}} = 4.08 \text{ \AA}$. (b) Διδιάστατο ανάλογο μιας 1D επιφάνειας και (c) μια αντίστοιχη ανάλυση σε επιφάνεια που προκύπτει από τομή ενός τετραγωνικού κρυσταλλικού πλέγματος Bravais και περιστροφή των αξόνων έτσι ώστε το διάνυσμα $\mathbf{r} = 3\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2$ να συμπίπτει με τον άξονα x . Τα βάρη έχουν υπολογιστεί από τα ποσοστά επιφάνειας έκθεσης των ατόμων, όπως αυτά προκύπτουν από την ανάθεση voxel μήκους πλευράς 4.08 \AA .

Ο ορισμός ο οποίος επιλέγεται για τα επιφανειακά άτομα έχει ως κριτήριο κατηγοριοποίησης των ατόμων και ανάθεσης των βαρών, τα ποσοστά έκθεσης της επιφάνειας των ατόμων πάνω στην διεπιφάνεια. Η επιφάνεια έκθεσης (exposure area), a_i , υπολογίζεται μέσα από την παρακάτω διαδικασία:

Σε κάθε άτομο του κρυστάλλου γίνεται ανάθεση ενός τριδιάστατου στοιχείου όγκου, σχήματος ορθού τετραγωνικού πρίσματος, πλευράς βάσης d_i , και το οποίο ονομάζεται voxel. Οι επιφάνειες έκθεσης των ατόμων υπολογίζονται βάσει της επικάλυψης των προβολών των voxels σε διεύθυνση

κάθετη στην διεπιφάνεια. Κάθε άτομο αντιπροσωπεύεται από το την προβολή του voxel του, ακριβώς πάνω από αυτό, και σε περίπτωση μηδενικής επικάλυψης, η a_i λαμβάνει την μέγιστη δυνατή τιμή ($= d_i^2$), ενώ για πλήρη επικάλυψη, η $a_i = 0$. Ένα τέτοιο παράδειγμα παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.3. (a).

Η λογική εξέλιξη αυτής της προσέγγισης είναι το να προσδώσουμε βάρη στα άτομα, ίσα με το ποσοστό της επιφάνειας έκθεσής τους ως προς τη μέγιστη δυνατή επιφάνεια έκθεση των μικρότερων ατόμων που συμμετέχουν στην κρυσταλλική επιφάνεια:

$$w_i = \frac{a_i}{d_{i,\min}^n} \quad 3.8$$

Το $d_{i,\min}$ είναι η μικρότερη ατομική διάμετρος όλων των ατόμων της επιφάνειας και το n εκφράζει τη διάσταση του υπό εξέταση συστήματος (Για $n = 1$, γραμμή ατόμων, και για $n = 2$, επιφάνεια ατόμων). Με την έκφραση του ποσοστού έκθεσης ως προς την $d_{i,\min}$ εξασφαλίζεται ότι η επίδραση των μεγαλύτερων ατόμων στην επιφάνεια είναι ισχυρότερη αυτής των μικρότερων ατόμων.

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής αναπτύχθηκε αλγόριθμος που να ακολουθεί αυτά τα βήματα προς εξαγωγή της θέσης, της μέσης τετραγωνικής τραχύτητας της επιφάνειας και της συνεισφοράς κάθε ατόμου σε αυτή (στη C_s ανήκουν όσα τα άτομα έχουν μη-μηδενικά βάρη). Τροφοδοτείται από τις θέσεις και τις διαστάσεις των ατόμων στην κρυσταλλική επιφάνεια καθώς και με την δραστική διάμετρο, d_i , με την οποία πραγματοποιείται η ανάλυση της επιφάνειας.

Η εξαγωγή της τραχύτητας μιας ατομιστικής επιφάνειας με την μέθοδο της ανάθεσης voxel, πλευράς d_i , είναι το υπολογιστικό ισοδύναμο την ανάλυσης μιας αντίστοιχης πραγματικής επιφάνειας με ακίδα (probe-tip) παρόμοιας διάστασης. Συνεπώς, η σωστή δραστική διάμετρος, d_i , ανάλογα με το σύστημα και το εξεταζόμενο φαινόμενο, είναι κρίσιμη για τον ορθό υπολογισμό της τραχύτητας. Στην συνέχεια γίνεται ανάλυση δύο προσεγγίσεων για το d_i στο υπό μελέτη σύστημα:

1. **Γεωμετρική προσέγγιση:** Γνωρίζοντας τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας, μπορούμε να βασίσουμε την d_i σε κάποια κρίσιμα μεγέθη. Παραδείγματος χάριν, στην περίπτωση του FCC χρυσού, μπορούμε να επιλέξουμε την κρυσταλλική σταθερά πλέγματος, $d_i = a_{\text{lat}}$. Σε αυτήν την περίπτωση, ένα άτομο Au στην επιφάνεια παρουσιάζει το μέγιστο δυνατό βάρος ($w_i = 1$). Από την άλλη πλευρά, στα άτομα των οποίων η προβολή των voxels επικαλύπτεται από 1, 2, 3 ή 4 προβολές άλλων ατόμων, αντιστοιχίζονται βάρη, w_i , ίσα με $\frac{3}{4}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ και 0, αντιστοίχως. Ένα τέτοιο παράδειγμα παρουσιάζεται στην **Εικόνα 3.3a**.
2. **Προσέγγιση διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων:** Μια εναλλακτική εκτίμηση της δραστικής διαμέτρου μπορεί να γίνει λαμβάνοντας υπόψιν την ένταση και το εύρος των

αλληλεπιδράσεων μεταξύ του πολυμερούς και της επιφάνειας. Στην περίπτωση αυτή, επιλέγεται η διάμετρος σύγκρουσης του δυναμικού Lennard-Jones που περιγράφει τις αλληλεπιδράσεις πολυαιθυλενίου-χρυσού ($d_i = \sigma_{\text{pe-au}}$). Η προσέγγιση αυτή χρειάζεται τροποποίηση σε περιπτώσεις πολυατομικών συστημάτων, όπου η επιφάνεια “εμφανίζει” διαφορετική τραχύτητα ανάλογα με το μέγεθος των ατόμων που αλληλεπιδρούν με αυτήν. Ενδεχομένως, το πρόβλημα αυτό να μπορεί να επιλυθεί εφαρμόζοντας ισοδύναμη θεώρηση με τους κανόνες ανάμιξης, σύμφωνα με την τραχύτητα που “αισθάνονται” τα άτομα και τις συγκεντρώσεις τους.

Και οι δύο αυτές προσεγγίσεις πλεονεκτούν σε σχέση με την απλή ανάθεση ίσων βαρών ($w_i = 1$) σε όλα τα ανώτατα επιφανειακά άτομα. Ειδικότερα:

- Επιτρέπει τον αναλυτικό υπολογισμό της ενεργής θέσης, z_s , της επιφάνειας. Αυτή η δυνατότητα είναι πολύ σημαντική, καθώς το επίπεδο μιας τραχιάς επιφάνειας σε πολλές περιπτώσεις δεν είναι καλώς ορισμένο.
- Είναι γενικές και μπορούν να εφαρμοστούν σε διάφορα είδη συστημάτων, με πολλά διαφορετικά είδη ατόμων και επιφανειών, ακόμα και σε περιπτώσεις άμορφων υλικών. Η μεθοδολογία αυτή είναι ευέλικτη και μπορεί να λειτουργήσει με ένα πλήθος συστημάτων με τροποποιήσεις στην επιλογή των ενεργών διαμέτρων.
- Μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για την εξαγωγή της τραχύτητας σε επιφάνειες πολλαπλότητας 1D (γραμμές ατελειών) (π.χ. εικόνα 3.3 **(b)** και **(c)**).
- Αποφεύγεται η εσφαλμένη ανάθεση βαρών σε άτομα στο εσωτερικό των κρυστάλλων (bulk).

Στη μελέτη αυτή προτιμάται η γεωμετρική προσέγγιση για την ανάθεση των βαρών στα επιφανειακά άτομα. Σύμφωνα με τον ορισμό τους, μάλιστα, το άθροισμα των βαρών στο σύνολο των ατόμων διατηρείται ανεξαρτήτως της τραχύτητας της επιφάνειας. Συγκεκριμένα, για το υπό εξέταση σύστημα με FCC Au κρυσταλλικού επιπέδου (001) ισχύει:

$$\sum_{i=1, N_{\text{total}}} w_i = 2n_x n_y \quad 3.9$$

με τον παράγοντα 2 να εμφανίζεται εξαιτίας της μοναδιαίας κυψελίδας που αποτελείται από δύο άτομα χρυσού. Στην ενότητα **4.3.1** θα παρουσιαστούν συνοπτικά και τα αποτελέσματα της χρήσης διαφόρων ενεργών διαμέτρων, d_i , στην εκτίμηση της τραχύτητας.

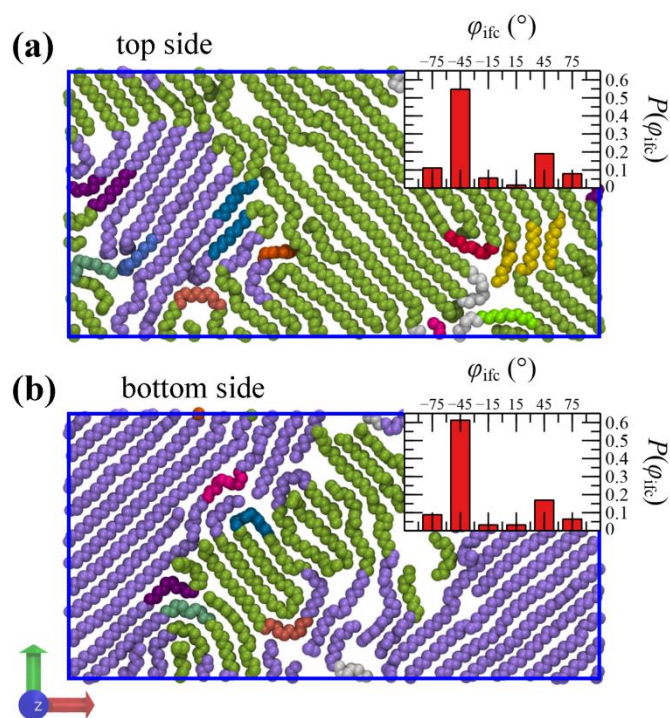
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Φαινόμενα Κρυστάλλωσης

Η τάση των πολυμερικών αλυσίδων να οργανώνονται σε κρυσταλλικές δομές κατά την έκθεσή τους σε περιοδικές κρυσταλλικές επιφάνειες είναι ευρέως καταγεγραμμένη στη διεθνή βιβλιογραφία.^[15]

^[35] Οι επιφάνειες αυτές διευκολύνουν τον σχηματισμό ημικρυσταλλικών δομών από τις αλυσίδες πολυμερούς προς συγκεκριμένες κατευθύνσεις, άμεσα εξαρτώμενες από παράγοντες όπως οι σταθερές πλέγματος και η γεωμετρία των κυψελίδων.

Στην περίπτωση του συστήματος που εξετάστηκε, το εδροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα (FCC) του χρυσού, πριν την εισαγωγή ατελειών, προωθεί τη διάταξη των αλυσίδων κατά γωνίες $\varphi_{ifc} \pm 45^\circ$. Στην **Εικόνα 4.1** παρουσιάζεται ένα στιγμιότυπο της οργάνωσης των αλυσίδων πολυαιθυλενίου πάνω στον τέλεια κρυσταλλικό χρυσό, μετά το υπολογιστικό στάδιο της εξισορρόπησης (equilibration). Για τη διευκόλυνση της εξαγωγής συμπερασμάτων, η εικόνα αυτή είναι το αποτέλεσμα της χρήσης του αλγόριθμου κατηγοριοποίησης των αλυσίδων (ο οποίος έχει προηγουμένως περιγραφεί αναλυτικά στην ενότητα 3.3.1) στο δεδομένα της προσομοίωσης. Γειτονικές πολυμερικές αλυσίδες που εμφανίζουν παρόμοιο προσανατολισμό παρουσιάζονται με το ίδιο χρώμα. Επιπροσθέτως, τα ένθετα εικονίδια στην **Εικόνα 4.1** δίνουν αναλυτικά την κατανομή των γωνιών για τα τμήματα των αλυσίδων σε μορφή ιστογράμματος. Οι γωνίες αυτές, φ_{ifc} , δεν δίνονται σε καρτεσιανές συντεταγμένες, αλλά αναφορικά με το διάνυσμα ροής του ρευστού (βλ. **Εικόνα 3.2** στην ενότητα 3.1.2) και επομένως παρουσιάζουν αντίθετα πρόσημα στην περίπτωση της κάτω πλάκας. Για λόγους οπτικής διευκόλυνσης, στις εικόνες παρουσιάζεται μόνο το κατώτατο πολυμερικό στρώμα που βρίσκεται σε επαφή με την επιφάνεια χρυσού και εντοπίζεται εντός 0.55 nm από αυτήν.

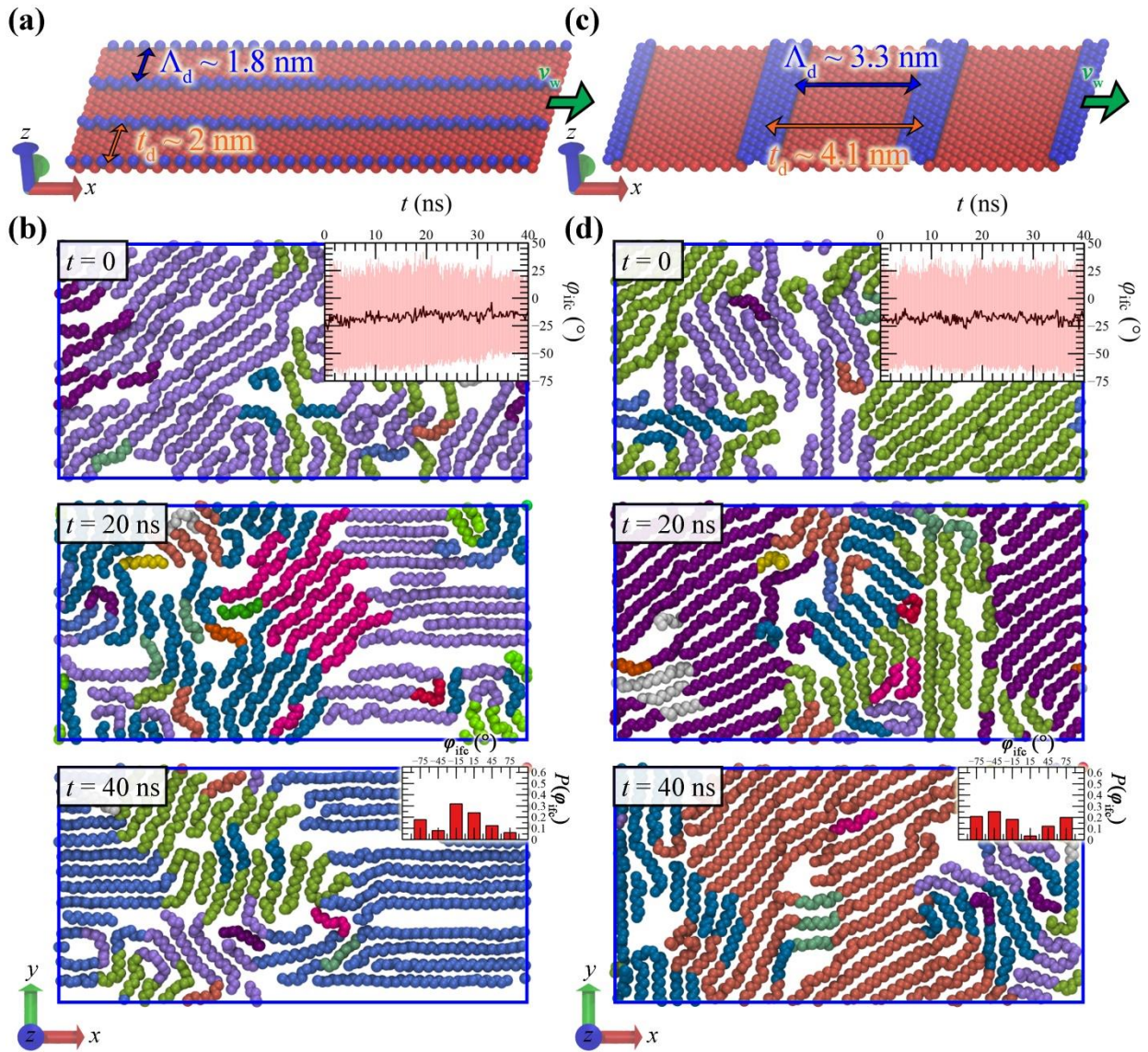


Εικόνα 4.1 Στιγμιότυπα των τμημάτων αλυσίδων PE που βρίσκονται σε απόσταση μικρότερη των 0.55 nm από την (a) άνω και (b) κάτω επιφάνεια χρυσού, πριν την εφαρμογή διάτμησης σε πλάκες που δεν εμφανίζουν ατέλειες. Η χρωματική κατανομή των κρυσταλλικών περιοχών βασίζεται στον αλγόριθμο κατηγοριοποίησης (ενότητα 3.3.1) και τα ένθετα εικονίδια παρουσιάζουν την κατανομή των γωνιών αυτών.

Πράγματι παρατηρείται πως και στις δύο περιπτώσεις υπάρχουν εκτεταμένες κρυσταλλικές περιοχές με φ_{ifc} κοντά στις -45° , ενώ η δεύτερη επικρατέστερη ομάδα είναι αυτή των $+45^\circ$. Η επικράτηση των $\varphi_{ifc} \sim -45^\circ$, αντί για τις αντίστοιχες θετικές γωνίες, οφείλεται στην αρχική δομή του πολυμερούς που επιλέχθηκε για τις προσομοιώσεις και επανάληψη της διαδικασίας με διαφορετικές αρχικές δομές αναμένεται να οδηγήσει σε άλλη τελική εικόνα κάθε φορά. Στην ενότητα 4.3.2 θα εξεταστεί σε ακόμα μεγαλύτερο βάθος γιατί ο (001) FCC χρυσός οδηγεί σε αυτήν την συμπεριφορά. Σε παρόμοια αποτελέσματα καταλήγουν οι Gulde et al. ^[35], δείχνοντας πως τα πολυμερή πάνω σε γραφιτικές επιφάνειες τείνουν να κρυσταλλώνονται στην διεύθυνση zig-zag που ομοίως παρουσιάζει την ελάχιστη τραχύτητα.

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων πολυαιθυλενίου και των επιφανειών χρυσού, άνευ ατελειών, είναι αρκετά ισχυρές ώστε να διατηρήσουν αρκετές από τις κρυσταλλικές αυτές διατάξεις των $\pm 45^\circ$ ακόμα και κατά την διάρκεια της εφαρμογής συνθηκών έντονης ροής.^[15]

Η εισαγωγή ατελειών στις δομές του χρυσού υπό την μορφή περιοδικών νανοσηματισμών οδηγεί όμως το σύστημα των πολυμερικών αλυσίδων σε διαφορετικές συμπεριφορές.



Εικόνα 4.2 Στιγμιότυπα επιφανειών χρυσού με παραμέτρους $[\Delta_d, t_d, h_d]$ να λαμβάνουν τις εξής τιμές: (a) $[\sim 1.8, \sim 2, 0.204]$ nm και (c) $[3.3, \sim 4.1, 0.204]$ nm. Οι εικόνες (b) και (d) παρουσιάζουν την εξέλιξη των δομών που σχηματίζουν τα πολυμερικά τμήματα που εντοπίζονται σε απόσταση μικρότερη των 0.55 nm από το κάτω στρώμα χρυσού (κόκκινο χρώμα) στα (a) και (c) αντιστοίχως. Τα ένθετα γραφήματα στα άνω στιγμιότυπα των (b) και (d) απεικονίζουν τη μέση ϕ_{ife} που παρουσιάζουν οι αλυσίδες κατά τη διάρκεια του σταδίου της διάτμησης, ενώ οι μπάρες σφάλματος αντιστοιχούν στις επιμέρους τυπικές αποκλίσεις του μεγέθους. Τα ένθετα ιστογράμματα στα κάτω στιγμιότυπα, απεικονίζουν αντίστοιχα την κατανομή των αλυσίδων σε ομάδες γωνιών τη χρονική στιγμή των $t = 40$ ns.

Στην **Εικόνα 4.2** παρουσιάζονται οι συμπεριφορές των αλυσίδων PE για δύο περιπτώσεις επιφανειών χρυσού με γραμμικές ατέλειες παράλληλα (a) και κάθετα (b) στη διεύθυνση της ροής.

Στην πρώτη από τις δύο περιπτώσεις, παρατηρείται μια σταδιακή μετάβαση των αλυσίδων προς ομάδες προσανατολισμένες παράλληλα με τις νησίδες ατελειών και τη ροή ($\varphi_{\text{ifc}} \sim 0^\circ$). Το φαινόμενο αυτό είναι εμφανές ήδη από το στιγμιότυπο των 20 ns, ενώ στο τελικό στιγμιότυπο η νέα αυτή αναδιάταξη είναι πλέον κυρίαρχη. Η επικράτηση αυτή διαφαίνεται και στο άνω ένθετο γράφημα στο **(b)**, όπου η τυπική απόκλιση από το μέσο όρο (κοντά στις 0°) μειώνεται δραστικά. Ελάχιστες, πράσινες ομάδες τμημάτων παραμένουν με $\varphi_{\text{ifc}} \pm 45^\circ$.

Αντιστοίχως, και στην περίπτωση των κάθετων στην ροή ατελειών χρυσού παρατηρείται αλλαγή προσανατολισμού σε κάποια τμήματα αλυσίδων, τα οποία καταλήγουν με $|\varphi_{\text{ifc}}| \sim 90^\circ$. Ωστόσο, το φαινόμενο αυτό δεν είναι τόσο συχνό όσο για τις παράλληλες με τη ροή ατέλειες. Συνεπώς, παρά την κάθετη αναδιάταξη μερικών αλυσίδων, οι πλειονότητα αυτών παραμένει προσανατολισμένη στη διεύθυνση των $\pm 45^\circ$.

Μπορούμε, συνεπώς, να συμπεράνουμε πως η αναδιοργάνωση των αλυσίδων πραγματοποιείται πιο απρόσκοπτα όταν $\varphi_d = 0^\circ$ και με τη μεγαλύτερη δυσκολία όταν $\varphi_d = 90^\circ$. Και στις δύο περιπτώσεις, οι γραμμικές ατέλειες συνεισφέρουν στη διάταξη των αλυσίδων παράλληλα προς αυτές, ωστόσο, όταν αυτές είναι παράλληλες με την διεύθυνση ροής τότε περιορίζουν τις αλυσίδες και οδηγούν στην ευθυγράμμιση τους, ενώ όταν είναι κάθετες αντιτίθενται στη ροή και λειτουργούν ως φράγματα, παγιδεύοντας αλυσίδες στα όριά τους.

4.2 Διαστάσεις των Λωρίδων Ατελειών

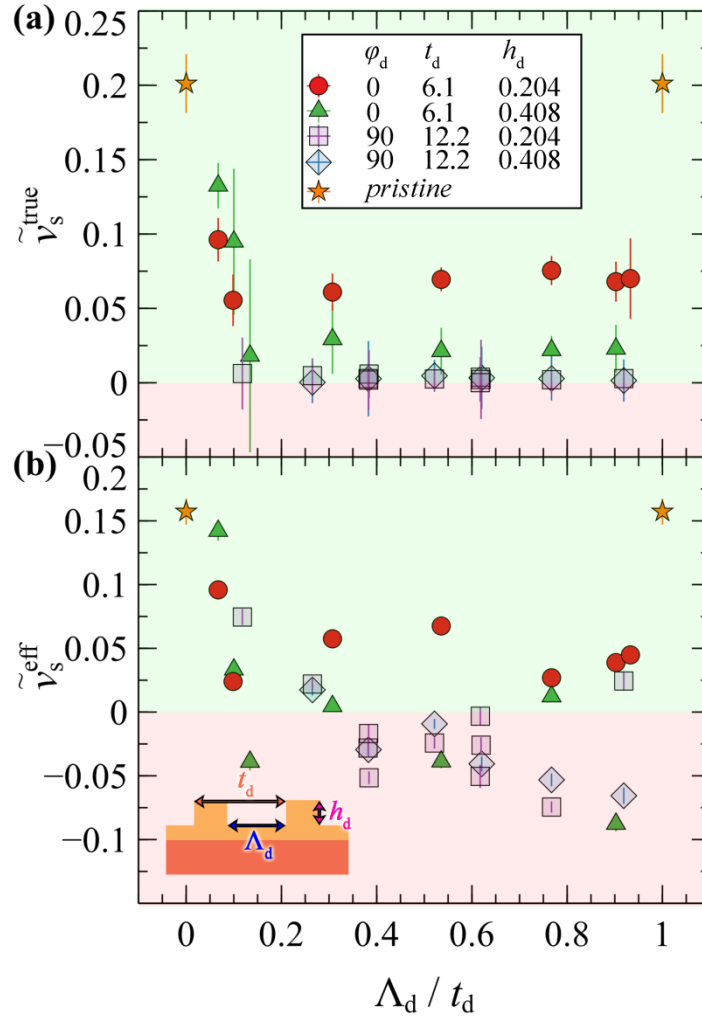
Στην ενότητα αυτή θα αναλυθούν τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων για τα κρίσιμα μεγέθη του φαινομένου της ολίσθησης, εξετάζοντας την επιρροή των διαστάσεων των λωρίδων ατελειών. Στα γραφήματα που θα ακολουθήσουν θα χρησιμοποιηθούν τα εξής μεγέθη:

- Ανηγμένη πραγματική ταχύτητα ολίσθησης, $\tilde{v}_s^{\text{true}} = \frac{v_s^{\text{true}}}{2v_w}$
- Ανηγμένη ενεργή ταχύτητα ολίσθησης, $\tilde{v}_s^{\text{eff}} = \frac{v_s^{\text{eff}}}{2v_w}$

Η επιλογή της χρήσης των ανηγμένων μεγεθών έχει ως στόχο τη διευκόλυνση των συγκρίσεων αλλά και της συγκεντρωτικής παρουσίασης διαφόρων περιπτώσεων.

Αρχικά, παρουσιάζεται η επίδραση στα παραπάνω μεγέθη του λόγου Λ_d / t_d , διατηρώντας σταθερές τις υπόλοιπες παραμέτρους (φ_d , t_d και h_d) για κάθε επιμέρους σύγκριση. Όπως διαφαίνεται και στην **Εικόνα 4.3**, ο λόγος Λ_d / t_d λαμβάνει τιμές από το 0 μέχρι το 1 (Λ_d και t_d θετικά και $\Lambda_d \leq t_d$). Οι οριακές περιπτώσεις όπου το Λ_d / t_d τείνει στις τιμές 0 ή 1, αντιστοιχούν σε επιφάνεια

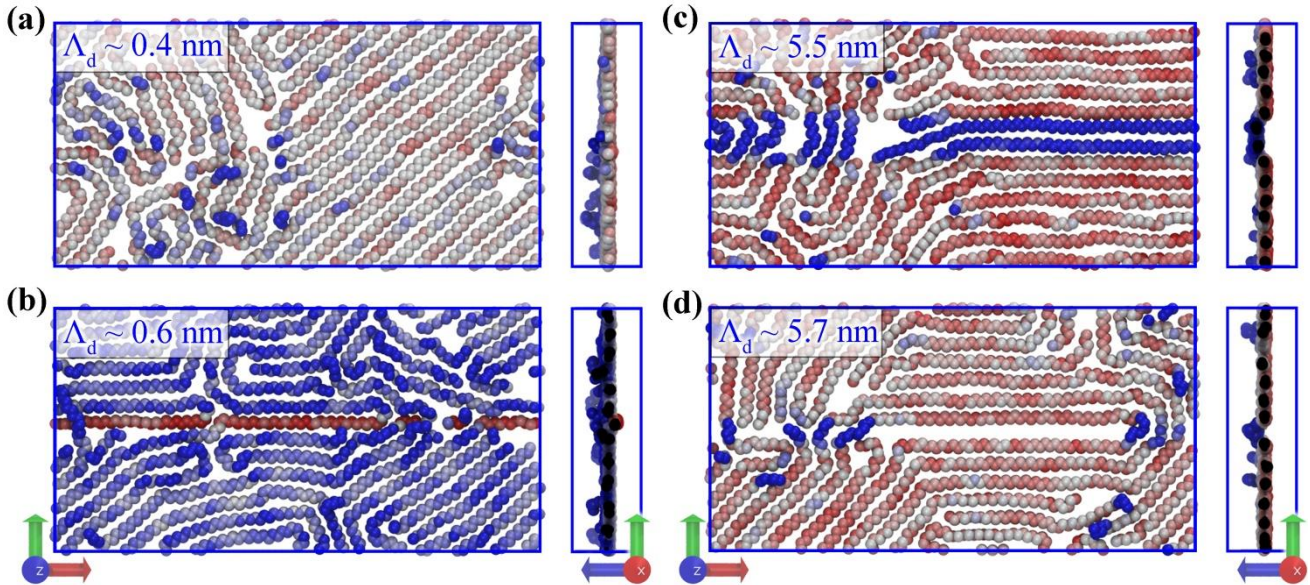
χρυσού άνευ ατελειών. Τα δεδομένα για τις περιπτώσεις αυτές συμβολίζονται με αστέρες στην **Εικόνα 4.3**.



Εικόνα 4.3 (a) Ανηγμένη πραγματική ταχύτητα ολίσθησης, $\tilde{v}_s^{\text{true}}$ και (b) ανηγμένη ενεργή ταχύτητα ολίσθησης, \tilde{v}_s^{eff} , συναρτήσει του λόγου Λ_d / t_d .

Αρχικά, μπορεί κανείς να παρατηρήσει πως η ανηγμένη πραγματική ταχύτητα ολίσθησης, $\tilde{v}_s^{\text{true}}$, λαμβάνει θετικές τιμές στις περιπτώσεις όπου οι λωρίδες ατελειών είναι παράλληλες στη διεύθυνση ροής ($\varphi_d = 0^\circ$), ενώ όταν αυτές είναι κάθετα προσανατολισμένες ($\varphi_d = 90^\circ$) η $\tilde{v}_s^{\text{true}}$ είναι πρακτικά μηδενική. Γενικότερα, το φαινόμενο της πραγματικής ολίσθησης εντείνεται με τη μείωση του λόγου Λ_d / t_d . Αυτό συμβαίνει καθώς όσο ο λόγος αυτός πλησιάζει το μηδέν, τόσο περισσότερο μειώνεται η τραχύτητα της επιφάνειας. Υπενθύμιση ότι η τιμή 0 αντιστοιχεί σε επιφάνεια χρυσού χωρίς ατέλειες. Στο ίδιο συμπέρασμα, αναφορικά με την επίδραση της τραχύτητας στο φαινόμενο της πραγματικής ολίσθησης, οδηγεί και η σύγκριση μεταξύ της κόκκινης και πράσινης σειράς

δεδομένων. Η μοναδική διαφορά στις επιφάνειες χρυσού είναι ότι στην δεύτερη περίπτωση οι ατέλειες που δημιουργήθηκαν έχουν βάθος δύο ατομικών επιπέδων ($h_d = 0.408$) έναντι ενός μόνο επιπέδου ($h_d = 0.204$). Παρατηρείται πως στην περίπτωση των βαθύτερων λωρίδων ατελειών, που προσδίδουν μεγαλύτερη τραχύτητα στην επιφάνεια, παρουσιάζεται στις περισσότερες περιπτώσεις $\tilde{\nu}_s^{\text{true}}$ μικρότερο των κόκκινων σημείων για τα ίδια Λ_d / t_d .



Εικόνα 4.4. Στιγμιότυπα της διάταξης του πολυμερούς σε απόσταση μικρότερη από 0.55 nm από την επιφάνεια της κάτω πλάκας, με σταθερές $\varphi_d = 0^\circ$, $t_d = 6.1$ nm, $h_d = 0.204$ nm και Λ_d να λαμβάνει την τιμή (a) ~ 0.4 nm, (b) ~ 0.6 nm, (c) ~ 5.5 nm and (d) ~ 5.7 nm. Η χρωματική απεικόνιση των μονομερών των αλυσίδων αντιστοιχεί στις συντεταγμένες τους στον z άξονα (κόκκινο = χαμηλά, μπλε = υψηλά).

Ειδικότερα για τις περιπτώσεις των ατελειών με $\varphi_d = 0^\circ$ αξίζει να αναλυθεί εις βάθος η πολύπλοκη συμπεριφορά της ταχύτητας πραγματικής ολίσθησης ως συνάρτηση του Λ_d / t_d :

Όταν το Λ_d λαμβάνει την μικρότερη δυνατή μη μηδενική τιμή που είναι δυνατόν να χρησιμοποιήσουμε στο παρόν σύστημα ($\Lambda_d = a_{\text{lat}} \approx 0.4$ nm), εκεί καταγράφεται και η μεγαλύτερη τιμή $\tilde{\nu}_s^{\text{true}}$, παρόμοια μάλιστα με την τιμή για την επιφάνεια χρυσού άνευ ατελειών. Όπως παρατηρεί κανείς στην **Εικόνα 4.4a**, για πολύ μικρές τιμές Λ_d οι κοιλάδες ατελειών είναι τόσο στενές ώστε να αποτρέπουν την διείσδυση πολυμερικών τμημάτων σε αυτές. Αυξάνοντας ελάχιστα την τιμή του Λ_d οδηγούμαστε σε κοιλάδες επαρκώς φαρδιές, οπότε οι αλυσίδες PE πλέον μπορούν να εισέρχονται εντός αυτών, αυξάνοντας δραστικά την δυνατότητα αλληλεπιδράσεων του τμήματος με τις πλάκες χρυσού. Το φαινόμενο αυτό απεικονίζεται στο **Εικόνα 4.4b**.

Αντίθετα με τη γενικότερη συμπεριφορά των ατελειών $h_d = 0.408$, που παρουσιάζουν μικρότερη ολίσθηση από τις αντίστοιχες επιφάνειες με $h_d = 0.204$, για μικρές τιμές του Λ_d ($\Lambda_d / t_d \rightarrow$

0) το φαινόμενο αυτό αντιστρέφεται και εμφανίζονται αρκετά υψηλότερες ταχύτητες ολίσθησης. Η παράδοξη αυτή εκ πρώτης όψεως συμπεριφορά εξηγείται από το εξής φαινόμενο:

Όταν στις αλυσίδες πολυμερούς δοθεί η δυνατότητα να εισχωρήσουν σε επαρκώς βαθιές κοιλάδες ατελειών, τότε αυτές παύουν να αλληλεπιδρούν ισχυρά με το προσροφημένο στρώμα του πολυμερούς, που μπορεί να κινείται ελεύθερα πάνω από αυτές. Αντιθέτως, όταν η επιφάνεια παρουσιάζει κοιλάδες ατελειών μικρού βάθους, τότε τα πολυμερικά τμήματα μπορούν μόνο να διεισδύσουν μερικώς. Το πόρισμα αυτό είναι σύμφωνο με τις παρατηρήσεις των Galea et al.^[36] Σε περιπτώσεις όπου η τραχύτητα της διεπιφάνειας γίνει παρόμοια με τις διαστάσεις των σωματιδίων που αλληλεπιδρούν με αυτήν, τα φαινόμενα ολίσθησης μειώνονται σημαντικά.

Σε αντίθεση με αυτήν την συμπεριφορά, για μεγάλες τιμές Λ_d , εκεί όπου $\Lambda_d / t_d \rightarrow 1$, οι επιφάνειες χρυσού με $h_d = 0.204$ παρουσιάζουν μια μικρή αύξηση της πραγματικής ταχύτητας ολίσθησης. Για την εξήγηση του φαινομένου αυτού αρκεί να λάβουμε υπόψιν την επίδραση του λόγου Λ_d / t_d στη μορφολογία της επιφάνειας: Για λόγους $\Lambda_d / t_d < 0.5$ οι ατέλειες μπορούν να θεωρηθούν ως κενά/κοιλιάδες στην επιφάνεια του χρυσού. Αντίθετα, για λόγους $\Lambda_d / t_d > 0.5$ το πολυμερές αντιμετωπίζει τις λωρίδες ατελειών ως υψώματα που εξέχουν από την επιφάνεια χρυσού. Όσο πιο χαμηλά είναι αυτά τα υψώματα, τόσο πιο εύκολο είναι για τις αλυσίδες να υπερβούν τις εντροπικές απαιτήσεις για να ξεπεράσουν τις ατέλειες. Αυτή είναι και η αιτία για την οποία οι περιπτώσεις με $h_d = 0.204$ αυξάνουν την πραγματική τους ολίσθηση πιο εύκολα από αυτές με $h_d = 0.408$ (για $\Lambda_d / t_d \rightarrow 1$).

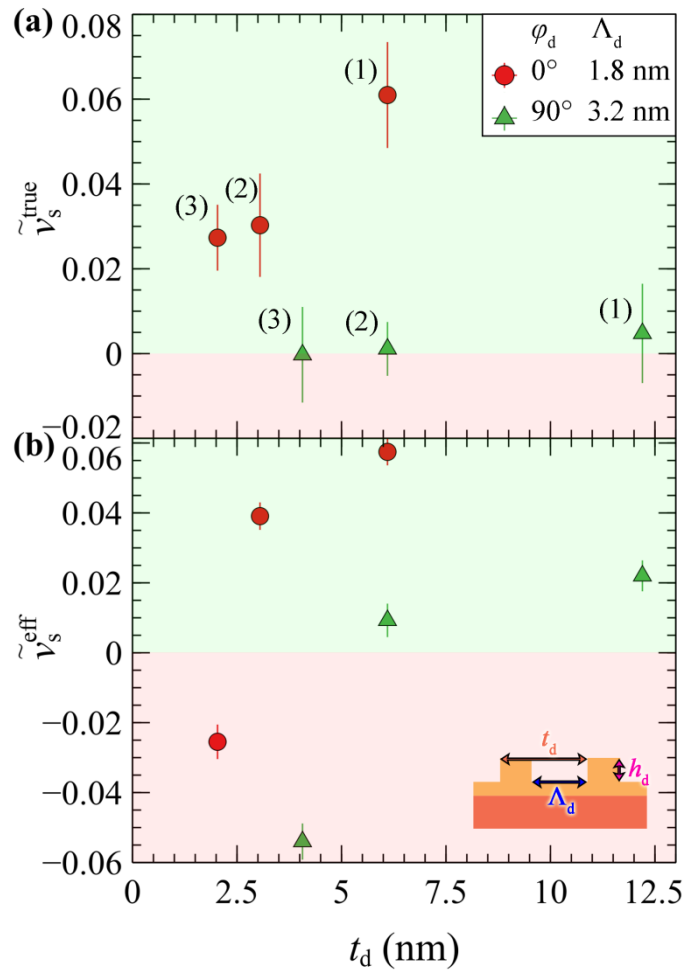
Η παραπάνω παρατήρηση μπορεί να εξηγήσει μάλιστα και το λόγο που η ρεολογική συμπεριφορά των προσομοιώσεων διαφέρει τόσο δραστικά στις περιοχές κοντά στο $\Lambda_d / t_d = 0$ και $\Lambda_d / t_d = 1$, παρότι όπως αναλύθηκε προηγουμένως για τις τιμές αυτές η επιφάνεια του χρυσού είναι η ίδια (άνευ ατελειών). Η διαφορά αυτή διαφαίνεται ξεκάθαρα από το πόσο πιο οργανωμένες είναι οι αλυσίδες στη διεύθυνση των ατελειών στις περιπτώσεις **(c)** και **(d)**, έναντι των **(b)** και **(a)**.

Όπως έχει αναφερθεί στην ενότητα **2.1**, η πραγματική ολίσθηση (true slip) αντιστοιχεί στη διεπιφανειακή αποκόλληση του προσροφημένου πολυμερούς από την επιφάνεια των πλακών. Αντιθέτως, η ενεργή ολίσθηση (effective slip) περιγράφει την αποτυχία συνοχής του πολυμερούς υπό τη μορφή ολίσθησης του τμήματος πάνω στο προσροφημένο στρώμα.

Εξετάζοντας, λοιπόν, τις ανηγμένες ταχύτητες ενεργής ολίσθησης ($\tilde{\nu}_s^{\text{true}}$) από το γράφημα της **Εικόνα 4.3b**, παρατηρούμε αρκετές κοινές συμπεριφορές με αυτές που αναλύθηκαν προηγουμένως για τις $\tilde{\nu}_s^{\text{true}}$. Συγκεκριμένα, οι επιφάνειες με λωρίδες ατελειών παράλληλες προς τη διεύθυνση της

ροής και με $h_d = 0.204$ nm εμφανίζουν πάλι ισχυρή αύξηση $\tilde{v}_s^{\text{true}}$ για Λ_d / t_d κοντά στο 0, ενώ για Λ_d / t_d κοντά στο 1 παρατηρείται μια λιγότερο έντονη αύξηση.

Αύξηση του βάρους (h_d) των ατελειών ή αλλαγή του προσανατολισμού τους προς $\varphi_d = 90^\circ$ οδηγεί το \tilde{v}_s^{eff} στο να λάβει αρνητικές τιμές για τιμές $\Lambda_d / t_d > \sim 0.3$. Στις περιπτώσεις που η $\tilde{v}_s^{\text{true}} \sim 0$, η \tilde{v}_s^{eff} λαμβάνει αρνητικές τιμές στο διάστημα $[-0.1, 0)$. Οι αρνητικές τιμές της ταχύτητας ενεργής ολίσθησης μεταβάλλονται ωστόσο αρκετά από σημείο σε σημείο της ίδιας σειράς δεδομένων, κάτι που υποδεικνύει την προβληματική δυναμική του συστήματος σε αυτές τις περιπτώσεις εξαιτίας της έντονης προσκόλλησης των αλυσίδων που δυσκολεύει σε μεγάλο βαθμό την αναδιοργάνωση τους.



Εικόνα 4.5. $v_s^{\text{true}} = 2v_w \tilde{v}_s^{\text{true}}$ και $v_s^{\text{eff}} = 2v_w \tilde{v}_s^{\text{eff}}$ συναρτήσει του t_d , διατηρώντας το φ_d και το Λ_d στις τιμές: 0° και 3.2 nm (κόκκινοι κύκλοι) και 90° και 1.8 nm (πράσινα τρίγωνα). Και για τις δύο σειρές δεδομένων ισχύει: $h_d = 2.04$ nm. Το m_d που αντιστοιχεί σε κάθε t_d δίνεται στο γράφημα (a).

Πέραν των προηγούμενων παραγόντων, αξίζει να αναλυθεί και η επίδραση του t_d στα φαινόμενα ολίσθησης του πολυμερούς. Υπενθυμίζεται ότι η διαχωριστική απόσταση μεταξύ

διαδοχικών λωρίδων ατελειών, t_d , είναι ισοδύναμη με την χωρική περίοδο των ατελειών στην επιφάνεια του χρυσού. Στην **Εικόνα 4.5**, για λόγους διευκόλυνσης, δίπλα σε κάθε σημείο παρατίθεται και το αντίστοιχο m_d , ο αριθμός των λωρίδων ατελειών σε κάθε πλάκα που διέρχονται από το στοιχειώδες κουτί προσομοίωσης.

Εξαιτίας των περιορισμένων διαστάσεων του κουτιού προσομοίωσης δεν ήταν δυνατόν να πραγματοποιηθούν προσομοιώσεις που θα οδηγούσαν σε περισσότερα από 3 σημεία δεδομένων διατηρώντας σταθερές τις υπόλοιπες παραμέτρους (φ_d , Λ_d , h_d) και επιτυγχάνοντας ακέραια m_d .

Όπως παρατηρεί κανείς στα παραπάνω γραφήματα, οι ταχύτητες πραγματικής και ενεργής ολίσθησης αυξάνονται μονότονα καθώς εξετάζουμε μεγαλύτερα t_d (μικρότερη συχνότητα εμφάνισης των ατελειών στις επιφάνειες του χρυσού). Επίσης διαφαίνεται το ότι για $\varphi_d = 90^\circ$ τα φαινόμενα ολίσθησης είναι πιο περιορισμένα εξαιτίας της τάσης των καθέτων στην ροή λωρίδων ατελειών να δυσχεραίνουν την κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων, κάτι που ήταν αναμενόμενο. Όταν το t_d λαμβάνει αρκετά μικρές τιμές, η ανηγμένη ταχύτητα ενεργής ολίσθησης γίνεται αρνητική, με το φαινόμενο να είναι εντονότερο στην περίπτωση των ατελειών καθέτων στην διεύθυνση ροής. Σε παρόμοια συμπεράσματα καταλήγει η μελέτη των Priezjev et al.^[37], βρίσκοντας πως το μήκος ολίσθησης, L_s ($= v_s^{\text{eff}} / \dot{\gamma}_{\text{eff}}$) συμπεριφέρεται ως αύξουσα συνάρτηση της απόστασης μεταξύ δυο συνεχόμενων “κοιλιάδων”.

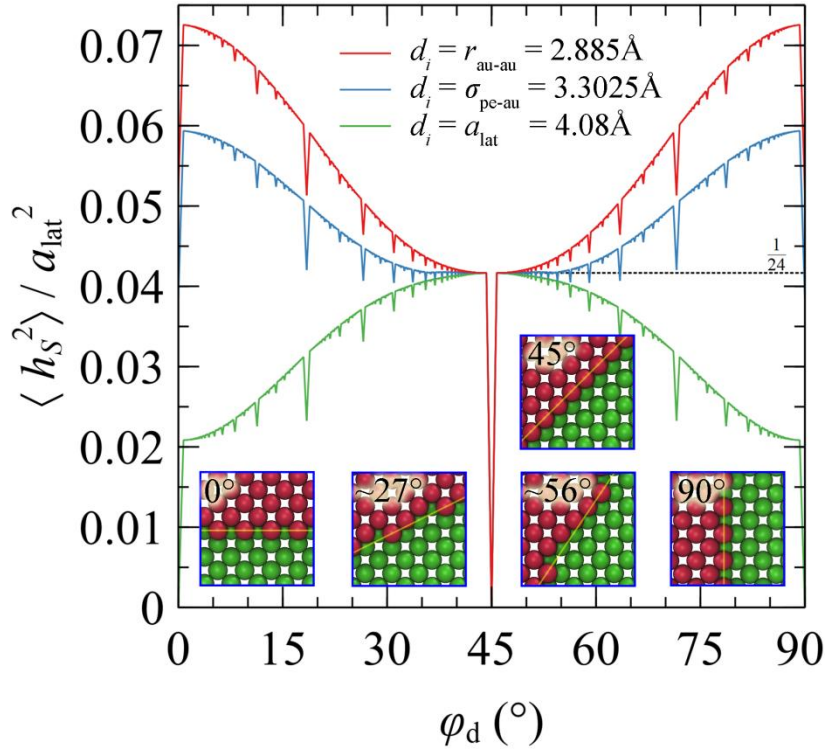
4.3 Γωνία Προσανατολισμού

Όπως αναλύθηκε στις προηγούμενες ενότητες, η γωνία προσανατολισμού, φ_d , των λωρίδων ατελειών επιδρά δραστικά στις ρεολογικές ιδιότητες του πολυμερούς αλλά και στον τρόπο με τον οποίο οι αλυσίδες που συνιστούν το προσροφημένο στρώμα διατάσσονται ή και κρυσταλλώνονται. Μέχρι τώρα, ωστόσο, έχουν εξεταστεί οι δυο ακραίες περιπτώσεις όπου η φ_d είναι είτε παράλληλη (0°), είτε κάθετη (90°) στην διεύθυνση ροής. Στην περίπτωση που εξετάζονται λωρίδες ατελειών με ενδιάμεση γωνία ($0^\circ < |\varphi_d| < 90^\circ$), πλέον παίζουν καθοριστικό ρόλο και τα πρόσημα των γωνιών προσβολής, φ_{att} , για την άνω και κάτω επιφάνεια χρυσού. Υπενθυμίζεται ότι, σύμφωνα με τον ορισμό που δόθηκε στην ενότητα 3.1.2, θετικό πρόσημο (αρνητικό πρόσημο) φ_{att} υποδεικνύει τάση ροής του πολυμερούς προς την $+y$ ($-y$) κατεύθυνση. Συνεπώς, αναμένεται ότι απέναντι επιφάνειες με αντίθετα πρόσημα γωνιών προσβολής ($\varphi_{\text{att}}^- = -\varphi_{\text{att}}^+$) θα προκαλούν συνολικά μηδενική ροή στον y άξονα αποκαλούνται εδώ συμμετρικές επιφάνειες. Αντιθέτως, απέναντι επιφάνειες με τα ίδια

πρόσημα γωνιών προσβολής ($\varphi_{\text{att}}^- = \varphi_{\text{att}}^+$) προωθούν τη ροή στην +y ή στην -y κατεύθυνση, ανάλογα με το πρόσημο των γωνιών, και καλούνται αντισυμμετρικές επιφάνειες.

Πριν όμως πραγματοποιηθεί η ανάλυση των αποτελεσμάτων πάνω σε αυτόν το νέο βαθμό ελευθερίας, θα πρέπει να εξεταστεί και ένα δεύτερο φαινόμενο το οποίο μπορούσαμε να αγνοήσουμε για λόγους που θα γίνουν εμφανείς στην συνέχεια στις περιπτώσεις των κάθετων και παράλληλων στην διεύθυνση ροής λωρίδων ατελειών. Συγκεκριμένα, θα αναλυθεί η τραχύτητα στα σύνορα των ατελειών που προκύπτει από την “τομή” της (100) FCC επιφάνειας χρυσού σε διευθύνσεις που αντιστοιχούν σε ενδιάμεσες γωνίες φ_d . Με ελάχιστες εξαιρέσεις γωνιών υψηλής συμμετρίας, η επιλογή μιας αυθαίρετης γωνίας οδηγεί στο σχηματισμό πλευρικά τραχειών ατελειών που εντείνουν φαινόμενα τριβής κατά τη διάρκεια των προσομοιώσεων.

4.3.1 Τραχύτητα στα σύνορα των ατελειών ως συνάρτηση της φ_d



Εικόνα 4.6 Μέση τετραγωνική τραχύτητα στις επιφάνειες τομής του (100) FCC χρυσού για το εύρος των γωνιών $[0^\circ, 90^\circ]$. Αποτελέσματα για σωματίδια δραστικής διαμέτρου, $d_i = r_{\text{AU-AU}}$ (κόκκινο), $\sigma_{\text{AU-PE}}$ (μπλε) και a_{lat} (πράσινο). Ένθετα εικονίδια με αναπαράσταση των τομών για $\varphi_d = 0^\circ, \sim 27^\circ, 45^\circ, \sim 56^\circ$ και 90° . Οι λεπτές γραμμές πάνω στα εικονίδια αντιστοιχούν στη γωνία φ_d της κάθε απεικόνισης.

Τα ένθετα εικονίδια στην **Εικόνα 4.6** αποτελούν αναπαραστάσεις επιφανειών (100) FCC χρυσού που έχουν τμηθεί σε γωνίες $[0^\circ, \sim 27^\circ \{= \text{atan}(1/2)\}, 45^\circ, \sim 56^\circ \{= \text{atan}(2/3)\}, 90^\circ]$. Παρατηρώντας τα είναι εύκολο κανείς να διαπιστώσει πως το επίπεδο τομής στις 45° είναι το πιο λείο, ενώ οι τομές για τις γωνίες 0° και 90° παρουσιάζουν την δεύτερη μικρότερη τραχύτητα. Σε αντίθεση με αυτά, οι περιπτώσεις των $\sim (27^\circ, 56^\circ)$ είναι πιο τραχιές.

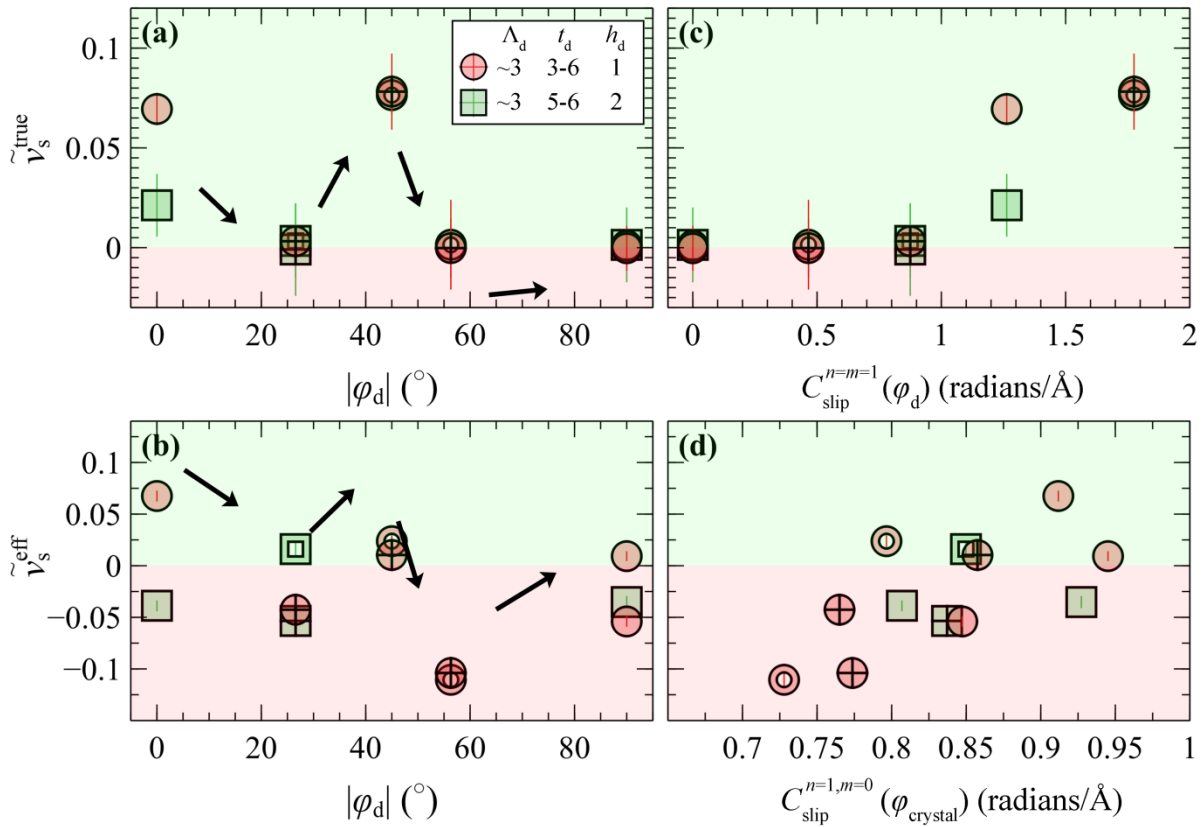
Για να ποσοτικοποιηθεί η συνοριακή τραχύτητα των ατελειών γίνεται χρήση του αλγορίθμου που παρουσιάζεται στην ενότητα 3.3.2. Συγκεκριμένα, υπολογίζεται η μέση τετραγωνική τραχύτητα στα σύνορα των ατελειών (1D πολλαπλότητα) αναφορικά με την ευθεία που ορίζει την επιφάνεια αυτή (βλ. κίτρινη γραμμή στα ένθετα εικονίδια της Εικόνας **10**). Σημαντική απόφαση για την ανάλυση του φαινομένου αποτελεί η επιλογή ενεργής δραστικής διαμέτρου, d_i με την οποία θα τροφοδοτηθεί ο αλγόριθμος. Η d_i αντιστοιχεί στο μέγεθος των ατόμων με τα οποία θα αλληλεπιδρά η εξεταζόμενη επιφάνεια. Η επιλογή πολύ μικρής τιμής διαμέτρου οδηγεί σε υψηλές τιμές μέσης

τετραγωνικής τραχύτητας $\lim_{d_t \rightarrow 0} \langle h_s^2 \rangle = \infty$, ενώ πολύ μεγάλη τιμή διαμέτρου οδηγεί σε μικρές τιμές μέσης τετραγωνικής τραχύτητας $\lim_{d_t \rightarrow \infty} \langle h_s^2 \rangle = 0$.

Εξετάζοντας προσεκτικά τη μορφολογία των συναρτήσεων που προκύπτουν, μπορεί κανείς να διακρίνει την ύπαρξη μορφοκλασματικών (fractal) μοτίβων, με τις καμπύλες να παρουσιάζουν απότομα τοπικά ελάχιστα σε γωνίες όπου η τομή οδηγεί σε επιφάνειες μεγάλης συμμετρίας (ιδιαίτερα για $\varphi_d = 0^\circ, 45^\circ$ και 90°).

4.3.2 Επίδραση της φ_d σε συμμετρικά νανοδομημένες επιφάνειες

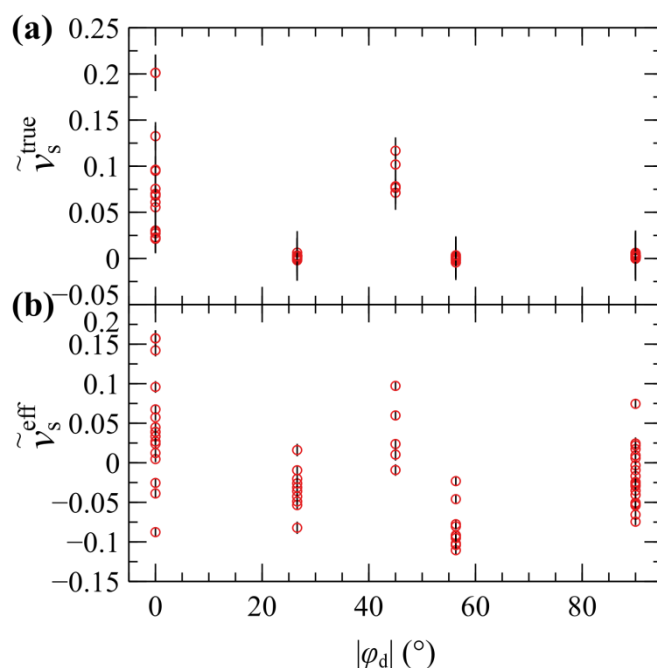
Στα γραφήματα της **Εικόνα 4.7a** και της **Εικόνα 4.7b** συγκεντρώνονται τα αποτελέσματα για την εξάρτηση των ταχυτήτων ολίσθησης ($\tilde{v}_s^{\text{true}}$ και \tilde{v}_s^{eff}) από τις γωνίες φ_d των λωρίδων ατελειών σε περιπτώσεις συμμετρικών επιφανειών. Δεδομένων των περιορισμένων διαστάσεων του κουτιού προσομοίωσης, δεν ήταν δυνατό να εξεταστούν επιφάνειες με σταθερά Λ_d και t_d για όλο το εύρος των γωνιών φ_d . Για το λόγο αυτό, η σειράς δεδομένων στα γραφήματα αποτελούνται από επιφάνειες των οποίων οι σταθερές (Λ_d , t_d) ανήκουν σε ένα εύρος τιμών, το οποίο αναγράφεται και στο υπόμνημα.



Εικόνα 4.7. (a, c) $\tilde{v}_s^{\text{true}}$ και (b,d) \tilde{v}_s^{eff} συναρτήσει των (a, b) $|\varphi_d|$ και (c, d) $C_{\text{slip}}(\varphi)$. Στο γράφημα (c), το $C_{\text{slip}}(\varphi)$ έχει υπολογιστεί μέσω της εξίσωσης 4.3 για χαρακτηριστική γωνία $\varphi = \varphi_d$, $d_i = \sigma_{\text{AU-PE}}$ και εκθέτες $n = m = 1$. Στο γράφημα (d), όπου $n=1$ και $m=0$, ως χαρακτηριστική γωνία επιλέχθηκε η μέση γωνία της επικρατέστερης κρυσταλλικής περιοχής του PE, φ_{crystal} , όπως αυτή προκύπτει από την εφαρμογή του αλγορίθμου που περιγράφεται στην ενότητα 3.3.1. Περαιτέρω, τα σημεία με σήμανση σταυρού στο κέντρο τους αντιστοιχούν σε επιφάνειες με $\text{sgn}(\varphi_{\text{att}}^{\text{bottom}}, \varphi_{\text{att}}^{\text{top}}) = (-,+)$, ενώ αυτά με τις οπές σε $(+,-)$ αντιστοίχως. Για γωνίες 0° και 90° τα $\text{sgn}(\varphi_{\text{att}})$ δεν έχουν σημασία οπότε τα σημεία αυτά δεν έχουν κάποια σήμανση.

Οι συμπεριφορά των ταχυτήτων ολίσθησης φαίνεται εκ πρώτης όψεως να είναι αρκετά ασταθής. Παρατηρείται, δηλαδή, ότι στις περιπτώσεις που φ_d είναι 0° ή 45° και τα δύο μεγέθη λαμβάνουν θετικές τιμές, ενώ για τις υπόλοιπες γωνίες το $\tilde{v}_s^{\text{true}}$ είναι πρακτικά μηδέν και το \tilde{v}_s^{eff} γίνεται αρνητικό. Δύο γενικές παρατηρήσεις προκύπτουν άμεσα. Πρώτον, επιφάνειες των οποίων η μοναδική διαφορά έγκειται στα πρόσσημα γωνιών προσβολής $\{(+,-)$ και $(-,+)\}$ διαφέρουν ελάχιστα ως προς τις ιδιότητες ολίσθησης τους. Δεύτερον, η αύξηση του βάθους των λωρίδων ατελειών οδηγεί σε λιγότερο έντονα φαινόμενα ολίσθησης (σύγκριση κόκκινων και πράσινων σειρών δεδομένων). Πώς προκύπτει όμως μια τέτοιας μορφής εξάρτηση από τη γωνία φ_d ;

Για να δοθεί ολοκληρωμένη απάντηση στο ερώτημα αυτό θα πρέπει ληφθεί υπόψιν και η επίδραση της τραχύτητας στα σύνορα των ατελειών, όπως αυτή αναλύθηκε στην Ενότητα 4.3.1. Αρχικά, όπως παρατηρεί κανείς στην **Εικόνα 4.8** που ακολουθεί, η εξάρτηση των ταχυτήτων πραγματικής και ενεργής ολίσθησης από το $|\varphi_d|$ παρουσιάζει την ίδια μορφή σε όλο το εύρος των παραμέτρων που εξετάστηκαν για συμμετρικές επιφάνειες. Στη συνέχεια, λοιπόν, εξετάζεται το πώς είναι δυνατόν να προκύπτει μια τέτοια εξάρτηση.



Εικόνα 4.8 (a) $\tilde{v}_s^{\text{true}}$ και (b) \tilde{v}_s^{eff} συναρτήσει των $|\varphi_d|$ για το σύνολο των προσομοιώσεων που εκτελέστηκαν.

Ας υποθέσουμε ότι η εξάρτηση αυτή οφείλεται σε δύο ακριβώς μηχανισμούς:

1. Όπως αναδείχθηκε και στην ενότητα 4.2, μικρές $|\varphi_d|$ επιτρέπουν την έντονη κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων στη διεύθυνση της ροής. Αντίθετα, μεγάλες $|\varphi_d|$ (κοντά στις 90°)

δυσχεραίνουν την κινητικότητα αυτή και οδηγούν σε φαινόμενα μηδενικής πραγματικής ολίσθησης. Αν υποθέσουμε, λοιπόν, γραμμική εξάρτηση του v_{slip} από το φ_d , τότε μπορούμε λογικά να θεωρήσουμε ότι ισχύει η παρακάτω σχέση:

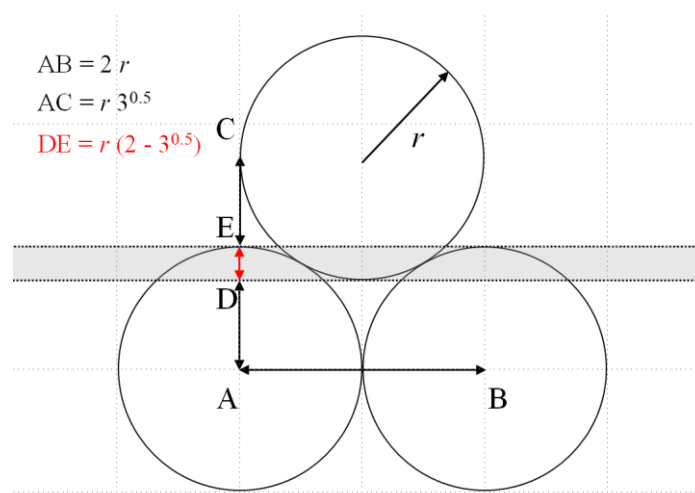
$$v_{\text{slip}} \sim \frac{\pi}{2} - |\varphi_d| \quad 4.1$$

2. Όπως προκύπτει από την **Εικόνα 4.6**, μεταβάλλοντας το $|\varphi_d|$, οι τομές που πραγματοποιούνται στην επιφάνεια του (100) FCC χρυσού οδηγούν σε λωρίδες ατελειών με μεταβλητή τραχύτητα στα σύνορα τους. Υποθέτοντας ότι η ολίσθηση μειώνεται αντιστρόφως ανάλογα με την αύξηση της τραχύτητας των ατελειών, μπορούμε να θεωρήσουμε μία τέτοιου είδους εξάρτηση:

$$v_{\text{slip}} \sim \frac{1}{\langle h_s^2(\varphi_d) \rangle^{0.5} + f_0} \quad 4.2$$

Στη σχέση αυτή ο όρος f_0 είναι μια σταθερά που αντιστοιχεί στην πραγματική τραχύτητα που παρουσιάζουν οι ατέλειες, στην περίπτωση των 45° όπου και αυτή ελαχιστοποιείται. Η τραχύτητα σε αυτήν την περίπτωση υπολογίζεται αναλυτικά ως μηδέν, οπότε και προκύπτει η ανάγκη εισαγωγής αυτού του όρου. Μία εκτίμηση που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το f_0 είναι το μήκος διείδυσης πυκνά πακτωμένων σφαιρών.

Έστω σύστημα πυκνά πακτωμένων σφαιρών όπως παρουσιάζεται στην εικόνα που ακολουθεί. Θα υπολογιστεί το μήκος διείδυσης των σφαιρών, (DE) :



Εικόνα 4.9. Σχηματική αναπαράσταση του μήκους διείδυσης (DE) στο σύστημα πανομοιότυπων πυκνά πακτωμένων σφαιρών, ακτίνας r .

Έστω r η ακτίνα των σφαιρών. Τότε θα ισχύει:

$$(AB) = 2 r$$

Ακόμα, καθώς το (AC) είναι εφαπτόμενο τμήμα σε κύκλο, από το Πυθαγόρειο θεώρημα προκύπτει:

$$(AC) = \sqrt{3} r$$

Επίσης, ισχύει ότι:

$$(AD) + (DE) = r \quad \text{και} \quad (DE) + (EC) = r$$

Συνεπώς, αθροίζοντας τις δυο αυτές σχέσεις:

$$(AD) + (DE) + (EC) + (DE) = 2 r \quad \Leftrightarrow$$

$$(AC) + (DE) = 2 r \quad \Leftrightarrow$$

$$(DE) = (2 - \sqrt{3}) r$$

Συνεπώς στο σύστημά μας θα ισχύει:

$$f_0 = d_i \left(1 - \frac{\sqrt{3}}{2}\right) \sim 0.13 d_i$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις 4.1 και 4.2 προκύπτει μια γενική συσχέτιση της ταχύτητας ολίσθησης από την γωνία φ_d που μπορεί να περιγραφεί με την εξής συνάρτηση:

$$v_{\text{slip}} \sim C_{\text{slip}}(\varphi) = \left(\frac{\pi}{2} - |\varphi|\right)^n \left(\langle h_s^2(\varphi) \rangle^{0.5} + d_i \left(1 - \frac{\sqrt{3}}{2}\right) \right)^{-m} \quad 4.3$$

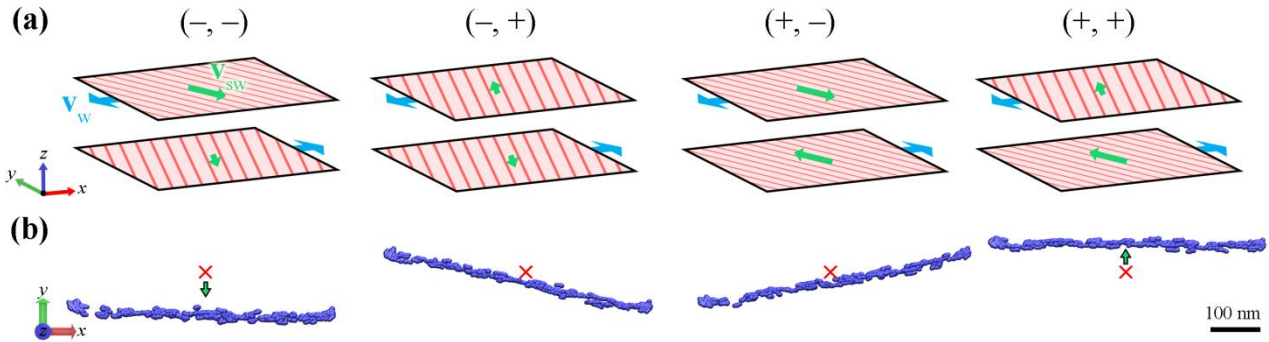
Οι εκθέτες n και m είναι σταθερές που καθορίζουν την επίδραση του καθενός από τα δύο φαινόμενα. Ο όρος φ είναι η χαρακτηριστική γωνία του συστήματος που επιδρά καθοριστικά στο φαινόμενο (π.χ. $\varphi \rightarrow \varphi_d$ στην περίπτωση της της πραγματικής ολίσθησης). Η συσχέτιση αυτή είναι καθαρά εμπειρική, ωστόσο βασίζεται σε έγκυρες υποθέσεις και μας επιτρέπει να εξετάσουμε καθολικά το φαινόμενο. Είναι επίσης αρκετά ευέλικτη και μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την περιγραφή της ενεργής ολίσθησης, θέτοντας $m = 0$, αγνοώντας δηλαδή της επίδραση της συνοριακής τραχύτητας των ατελειών καθώς δεν εξετάζονται οι αλληλεπιδράσεις της κύριας μάζας του πολυμερούς με την επιφάνεια του χρυσού, αλλά με το προσροφημένο σε αυτήν πολυμερικό στρώμα. Στην περίπτωση αυτή, ως χαρακτηριστική γωνία φ μπορεί να θεωρηθεί η επικρατέστερη γωνία προσανατολισμού των προσροφημένων αλυσίδων PE, φ_{crystal} .

Τα γραφήματα (c) και (d) στην **Εικόνα 4.7** παρουσιάζουν τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων για τις ταχύτητες ολίσθησης συναρτήσει των τιμών του C_{slip} που προκύπτουν από την εξίσωση 4.3. Όπως παρατηρεί κανείς, η εξίσωση αυτή φαίνεται να οδηγεί σε ουσιαστική συσχέτιση με τα

χαρακτηριστικά μεγέθη της ολίσθησης, ιδιαίτερα για την περίπτωση της ανηγμένης πραγματικής ταχύτητας ολίσθησης. Συμπερασματικά, ακόμα και από αυτήν την σχετικά απλή θεώρηση για το C_{slip} , μπορεί κανείς να συμπεράνει τη σημασία που έχουν και τα δύο αυτά φαινόμενα (τραχύτητα στα σύνορα των ατελειών και τάση των αλυσίδων να προσανατολίζονται σύμφωνα με την διεύθυνση των λωρίδων ατελειών) στην ολίσθηση των πολυμερικών αλυσίδων.

4.3.3 Συμμετρικές ή αντισυμμετρικές νανοδομημένες επιφάνειες

Στην προηγούμενη ενότητα εξετάστηκαν αποκλειστικά συμμετρικές επιφάνειες. Υπενθυμίζεται ότι για να είναι ένα ζεύγος επιφανειών αντισυμμετρικό, το $\text{sgn}(\varphi_{\text{att}}^{\text{bottom}}, \varphi_{\text{att}}^{\text{top}})$ θα πρέπει να λαμβάνει τις τιμές $(-, -)$ ή $(+, +)$, οπότε οι πλάκες αλλά και η επαγόμενη στο σύστημα ροή από τις επιφάνειες εμφανίζουν C2 περιστροφική συμμετρία ως προς τον x άξονα που διέρχεται από το κέντρο του κουτιού προσομοίωσης. Σε αυτές τις περιπτώσεις, λοιπόν, επιβάλλεται στο σύστημα μια τάση ροής κατά την διεύθυνση y . Στην **Εικόνα 4.10a** παρουσιάζονται σχηματικά οι τέσσερις δυνατές περιπτώσεις συμμετρίας/αντισυμμετρίας, ενώ στην **Εικόνα 4.10b** είναι εμφανής η επίδραση την προαναφερθείσας ροής στο σύστημα των πολυμερικών αλυσίδων.

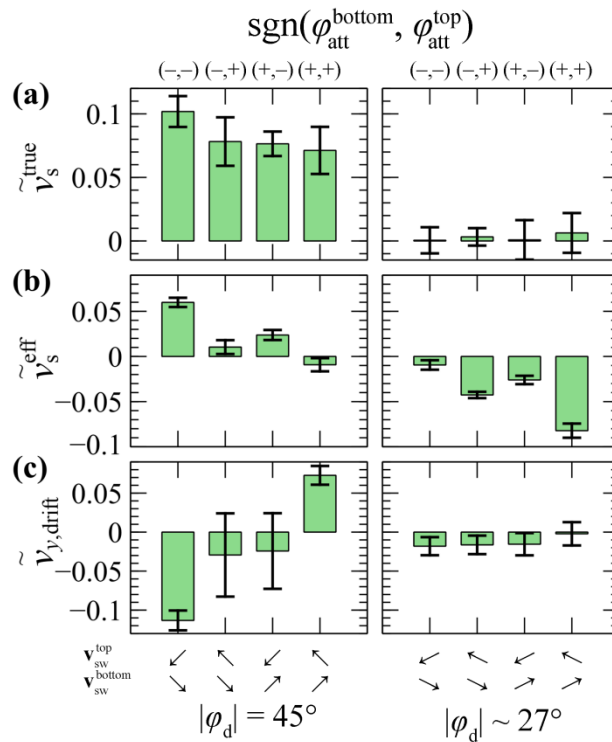


Εικόνα 4.10 (a) Αναπαράσταση ροής Couette για τις τέσσερις δυνατές περιπτώσεις συμμετρικών $(-, +)$, $(+, -)$ και αντισυμμετρικών $(-, -)$, $(+, +)$ επιφανειών. Οι λωρίδες επιφανειών, υπό γωνία φ_d αναπαρίστανται με τις κόκκινες γραμμές. Οι παρενθέσεις πάνω από κάθε εικόνα αντιστοιχούν στα πρόσημα της γωνίας προσβολής της επιφάνειας σε κάθε πλευρά: $\text{sgn}(\varphi_{\text{att}}^{\text{bottom}}, \varphi_{\text{att}}^{\text{top}})$. Τα πρόσημα αυτά συμπίπτουν και με τη φορά των διανυσμάτων της ταχύτητας ροής στον y -άξονα. **(b)** Άνω όψη του πολυμερικού τήγματος, το οποίο έχει υποστεί διάτμηση σε σύστημα πλακών χρυσού με σταθερές επιφανειών $[\Lambda_d, t_d, h_d, |\varphi_d|] = [3.4 \text{ nm}, 4.3 \text{ nm}, 0.204 \text{ nm}, 45^\circ]$ με συμμετρία όπως στο (a) και για $t = 32 \text{ ns}$. Τα κόκκινα σημεία \times στο πεδίο xy αντιστοιχούν στην αρχική θέση του κέντρου μάζας του τήγματος κατά την έναρξη των προσομοιώσεων.

Στην **Εικόνα 4.10c** πραγματοποιείται μάλιστα και η ποσοτικοποίηση του φαινομένου αυτού μέσω του υπολογισμού της ανηγμένης μέσης ταχύτητας ολίσθησης (drift velocity), $\tilde{v}_y^{\text{drift}} = \langle v_y \rangle / (2v_w)$, για δύο περιπτώσεις γωνιών ($|\varphi_d| = 45^\circ$ και $\sim 27^\circ$). Πέραν όμως αυτών των παραδειγμάτων, παρατηρείται μια καθολική συμπεριφορά στις περιπτώσεις των προσομοιώσεων για τις οποίες εξετάστηκαν και οι τέσσερις μορφές (αντι)συμμετρίας: Ζεύγη επιφανειών με $\text{sgn}(\varphi_{\text{att}}^{\text{bottom}}, \varphi_{\text{att}}^{\text{top}}) = (-, -)$ και $(+, +)$ εμφανίζουν πιο αρνητικές και πιο θετικές ταχύτητες ροής στον y άξονα, αντιστοίχως. Ακόμα και σε επιφάνειες των οποίων οι λωρίδες ατελειών παρουσιάζουν έντονη συνοριακή τραχύτητα (π.χ. για $|\varphi_d|$

$\sim 27^\circ$) η παραπάνω τάση συνεχίζει να ισχύει, με τις διαφορές των $\tilde{v}_y^{\text{drift}}$ να είναι ωστόσο λιγότερο έντονες.

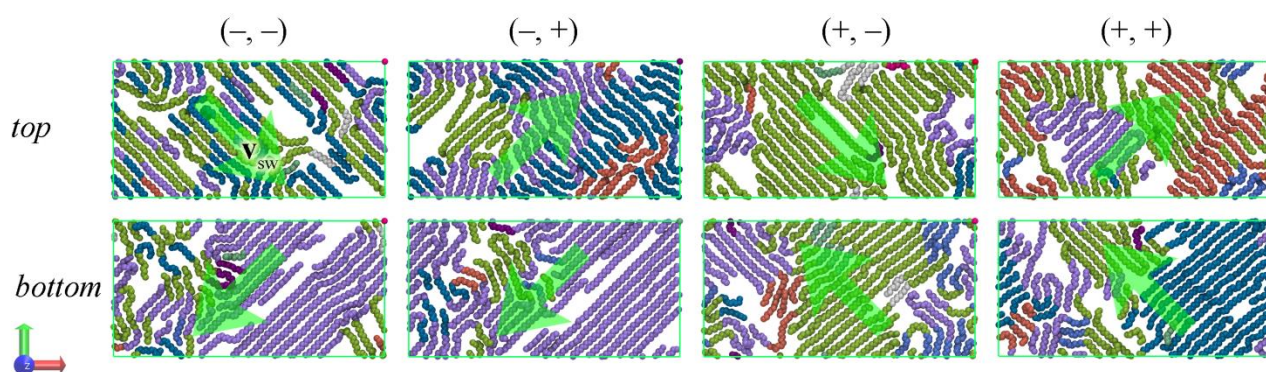
Στις περιπτώσεις συμμετρικών επιφανειών, $(-,+)$ και $(+,-)$, οι πλάκες εμφανίζουν κατοπτρική συμμετρία ως προς το παράλληλο προς αυτές xy επίπεδο που έχει ως κέντρο των αξόνων το κέντρο του κουτιού προσομοίωσης. Επιπροσθέτως, παρουσιάζουν και συμμετρία αναστροφής ως προς το κέντρο του κουτιού προσομοίωσης. Το δεύτερο αυτό είδος συμμετρίας χαρακτηρίζει και τις ταχύτητες των πλακών. Ως συνέπεια αυτών των ιδιοτήτων, η συνολική μορφολογία της ροής σε κατάσταση ισορροπίας στο σύστημα θα εμφανίζει και αυτή συμμετρία αναστροφής. Όπως αναλύθηκε και προηγουμένως, παρότι η συνολική ροή που προκαλείται λόγω της συμμετρίας των επιφανειών είναι μηδενική, το τήγμα υποβάλλεται σε επιπρόσθετες διατμητικές τάσεις στο επίπεδο xy .



Εικόνα 4.11. (a) $\tilde{v}_s^{\text{true}}$, (b) \tilde{v}_s^{eff} και (c) $\tilde{v}_y^{\text{drift}}$ συναρτήσεων των $\text{sgn}(\varphi_{\text{att}}^{\text{bottom}}, \varphi_{\text{att}}^{\text{top}})$ των άνω και κάτω πλακών. Τα διανύσματα κάτω από τα γραφήματα αντιστοιχούν στην διεύθυνση πλάγιας ροής που επιβάλλεται στις αλυσίδες από τις εκάστοτε επιφάνειες. Οι παράμετροι $[\Lambda_d, t_d, h_d, |\varphi_d|]$ λαμβάνουν τις τιμές $[3.4 \text{ nm}, 4.3 \text{ nm}, 0.204 \text{ nm}, 45^\circ]$ για τα αριστερά γραφήματα, και $[3.3 \text{ nm}, 4.4 \text{ nm}, 0.204 \text{ nm}, \sim 27^\circ]$ για τα δεξιά.

Μια γενικότερη παρατήρηση για τα μεγέθη $\tilde{v}_s^{\text{true}}$ και \tilde{v}_s^{eff} στα διαγράμματα **4.11(a)** και **4.11(b)** είναι ότι αρνητικές (θετικές) φ_{att} οδηγούν σε ενισχυμένες (περιορισμένες) ταχύτητες ολίσθησης. Παρότι αυτή η διαπίστωση αρχικά μοιάζει παράλογη, εξηγείται πλήρως αν εξετάσει κανείς την

αρχική κρυσταλλική διαμόρφωση των προσροφημένων πολυμερικών αλυσίδων, όπως αυτή παρουσιάζεται και στην **Εικόνα 4.1**. Όπως αποδεικνύεται και από τα ένθετα ιστογράμματα, οι κρυσταλλικές περιοχές των αλυσίδων παρουσιάζουν σε ένα μεγάλο ποσοστό αρνητικό προσανατολισμό, με $\varphi_{ifc} \sim -45^\circ$. Επιφάνειες με λωρίδες ατελειών που παρουσιάζουν παρόμοιες γωνίες προσανατολισμού με τις κρυσταλλικές περιοχές δρουν ενισχυτικά στην κινητικότητα των αλυσίδων και εντείνουν τα φαινόμενα ολίσθησης. Αντιθέτως, νανοδομημένες επιφάνειες με λωρίδες ατελειών σε αντίθετη διεύθυνση συντελούν στον ανασχηματισμό των κρυσταλλικών αυτών δομών και επομένως δυσχεραίνεται η ροή τους. Ενδεχομένως, σε προσομοιώσεις μεγαλύτερης διάρκειας οι διαφορές αυτές, που οφείλονται στην αρχική απεικόνιση του πολυμερούς, σταδιακά θα εξαλείφονται. Στην παρούσα μελέτη, ωστόσο, κάτι τέτοιο δεν ήταν δυνατόν να εξετασθεί. Η τάση αυτή ανασχηματισμού των κρυσταλλικών περιοχών των προσροφημένων αλυσίδων προς την ευνοϊκή διεύθυνση κάθε επιφάνειας ($= \varphi_{att}$) διαφαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί.

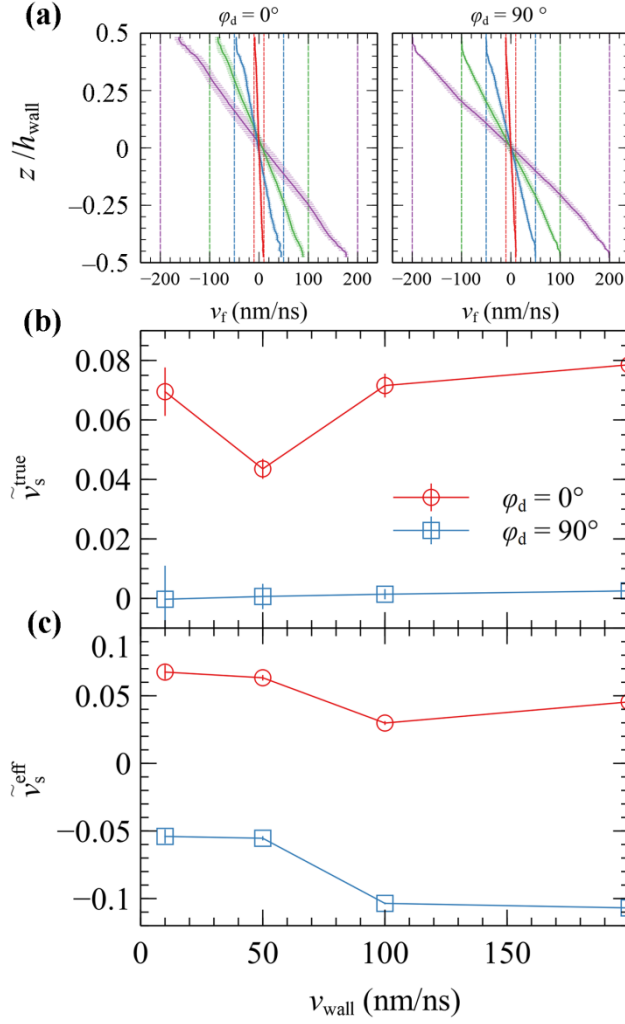


Εικόνα 4.12. Στιγμιότυπα των άνω και κάτω προσροφημένων πολυμερικών στοιβάδων σε χρόνο $t = 32$ ns για τις τέσσερις διαφορετικές περιπτώσεις (αντι)συμμετρίας. Οι παράμετροι $[\Lambda_d, t_d, h_d, |\varphi_d|]$ λαμβάνουν τις τιμές $[3.4 \text{ nm}, 4.3 \text{ nm}, 0.204 \text{ nm}, 45^\circ]$ σε όλες τις περιπτώσεις. Τα πράσινα βέλη υποδηλώνουν την κατεύθυνση ροής που ακολουθεί το πολυμερές λόγω των απεικονιζόμενων επιφανειών.

4.3.4 Επίδραση του Ρυθμού Διάτμησης των Πλακών

Τα φαινόμενα ολίσθησης διαφέρουν σημαντικά από περίπτωση σε περίπτωση όταν μεταβάλλεται ο ρυθμός διάτμησης που επιβάλλεται στο σύστημα. Δεν αποκλείονται ακόμα και μη-μονότονες εξαρτήσεις σε περιπτώσεις όπου το σύστημα μεταβαίνει μεταξύ καταστάσεων αδύναμης και έντονης ροής ή αν αυτό οδηγηθεί σε φαινόμενα διατμητικής ρεολόπτυνσης (shear thinning) ή ιξώδους θέρμανσης.^{[15][38][39]} Αποδεδειγμένα, σε περιπτώσεις έντονης ροής αλυσίδων πολυαιθυλενίου υψηλού μοριακού βάρους, η ταχύτητα ενεργής ολίσθησης αυξάνεται μονότονα συναρτήσει του $\dot{\gamma}_{app}$.^{[15][40]} Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουν και υπολογιστικές μελέτες τέτοιων συστημάτων.^[10] Οι προσομοιώσεις των Jabarzadeh et al. για μικρότερες πολυμερικές αλυσίδες (C₁₆) παρουσιάζουν όμως συμπεριφορές που υποδηλώνουν την εμφάνιση φαινομένων διατμητικής στένωσης για καταστάσεις ασθενούς ροής.^[38]

Στην **Εικόνα 4.13a** αποτυπώνονται τα προφίλ ταχυτήτων για δύο αντιπροσωπευτικές περιπτώσεις επιφανειών με λωρίδες ατελειών με γωνίες προσανατολισμού παράλληλες ($\varphi_d = 0^\circ$) και κάθετες ($\varphi_d = 90^\circ$) στην διεύθυνση ροής και για διάφορες επιβαλλόμενες ταχύτητες πλακών. Οι ταχύτητες πραγματικής και ενεργής ολίσθησης που προκύπτουν από τα προφίλ, παρουσιάζονται για τις περιπτώσεις αυτές στις εικόνες **Εικόνα 4.13b** και **Εικόνα 4.13c**.



Εικόνα 4.13. (a) Προφίλ ταχυτήτων για συστήματα με λωρίδες ατελειών παράλληλες ($\varphi_d = 0^\circ$, $\Lambda_d \sim 3.25$, $t_d = 4.06$ nm, $h_d = 0.204$ nm) και κάθετες ($\varphi_d = 90^\circ$, $\Lambda_d \sim 3.25$, $t_d = 3.1$ nm, $h_d = 0.204$ nm) ως προς τη διεύθυνση της ροής, για τέσσερις ταχύτητες πλακών: $v_{\text{wall}} = 10$ (κόκκινο), 50 (μπλε), 100 (πράσινο) και 200 (μωβ) nm/ns. Οι κάθετες στον άξονα των ταχυτήτων διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στις επιβαλλόμενες ταχύτητες στις πλάκες (v_{wall}) σε κάθε περίπτωση. Στα γραφήματα (b) και (c) καταγράφεται η πραγματική και η ενεργή ταχύτητα ολίσθησης, αντιστοίχως (σε ανηγμένη μορφή).

Από την **Εικόνα 4.13b** προκύπτει ότι η $\tilde{v}_s^{\text{true}}$ μεταβάλλεται ελάχιστα με την αλλαγή της επιβαλλόμενης ταχύτητας διάτμησης. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι στο γράφημα δεν παρουσιάζονται σημεία για τις επιφάνειες με $\varphi_d = 90^\circ$, διότι για όλες τις ταχύτητες που εξετάστηκαν η πραγματική ολίσθηση ήταν πρακτικά μηδενική. Αντίθετα, για $\varphi_d = 0^\circ$ τα συστήματα εμφανίζουν θετική ταχύτητα πραγματικής ολίσθησης. Επιπροσθέτως, και οι δυο εξεταζόμενες επιφάνειες εμφανίζουν ενεργή ολίσθηση, όπως παρατηρεί κανείς στο γράφημα της εικόνας **Εικόνα 4.13c**. Και τα δυο είδη εξεταζόμενων συστημάτων παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά στην εξάρτηση της \tilde{v}_s^{eff} από την v_{wall} . Συγκεκριμένα, η αύξηση της ταχύτητας των τοίχων προκαλεί μια σταδιακή

μείωση της ενεργής ολίσθησης, η οποία πιθανώς οφείλεται σε φαινόμενα διατμητικής στένωσης ή και ιξώδους θέρμανσης που ωθούν το τήγμα PE σε καταστάσεις ισχυρότερης πρόσφυσης στις επιφάνειες του χρυσού.

5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

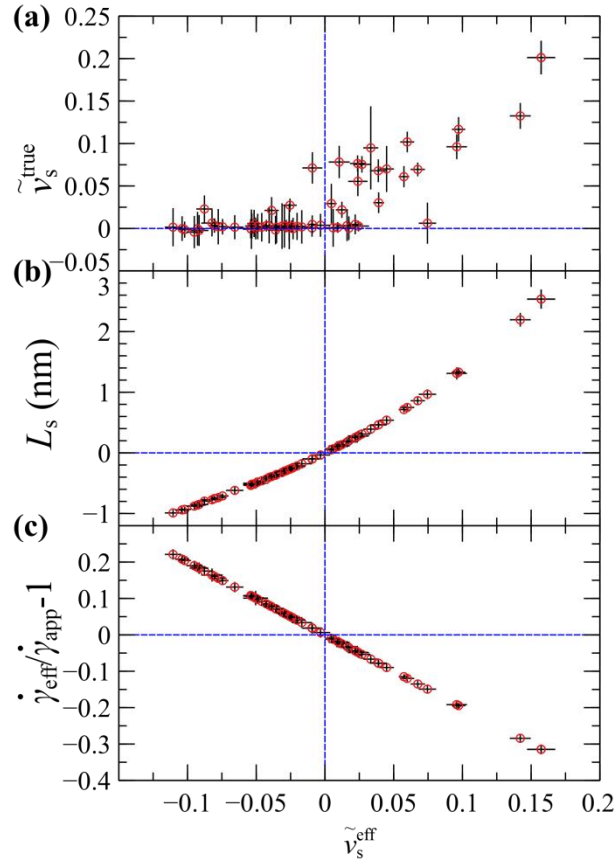
Η μορφολογία των νανοδομημένων επιφανειών χρυσού μπορεί να οδηγήσει είτε σε ενίσχυση είτε σε περιορισμό των φαινομένων ολίσθησης. Οι μέγιστες δυνατές ταχύτητες ολίσθησης παρατηρούνται στις περιπτώσεις επιφανειών άνευ ατελειών. Αυτές οι τέλεια λείες επιφάνειες, όμως, παύουν να συναντώνται σε φυσικά συστήματα, όταν αυτά εξετάζονται σε εύρη μεγαλύτερα των λίγων nm. Ακόμα και αν αγνοηθούν οι τυχαίες επιφανειακές ατέλειες, τα ιδανικά αυτά συστήματα διακόπτονται από τα όρια των κόκκων.

Σύμφωνα με την θεώρηση των ατελειών στις νανοδομημένες επιφάνειες που εξετάζονται στην παρούσα μελέτη, είναι δυνατόν να προσομοιωθούν καταστάσεις των οποίων η συμπεριφορά να είναι αντίστοιχη με επιφάνειες που συμπεριλαμβάνουν όρια κόκκων. Μπορούμε να εξάγουμε, λοιπόν, συμπεράσματα και για την συμπεριφορά των πραγματικών συστημάτων εξετάζοντας ποια είναι τα φυσικά ανάλογα των περιπτώσεων που έχουν αναλυθεί:

- Λωρίδες ατελειών προσανατολισμένες κάθετα στη διεύθυνση ροής οδηγούν σε ελαχιστοποίηση των φαινομένων ολίσθησης.
→ Σύνορα μεταξύ κόκκων, σε κάθετη διεύθυνση ως προς τη ροή.
- Λωρίδες ατελειών με παράλληλο προσανατολισμό ως προς την διεύθυνση ροής ενισχύουν την τάση αναδιοργάνωσης των πολυμερικών αλυσίδων στη διεύθυνση αυτή και μεγιστοποιούν τα φαινόμενα ολίσθησης.
→ Ροή αλυσίδων παράλληλη σε όρια κόκκων.
- Αυξανόμενου του βάθους των ατελειών, για επαρκώς μεγάλες ατέλειες, παρατηρείται περιορισμός των φαινομένων ολίσθησης.
→ Επιπτώσεις της έντασης των ορίων των κόκκων.
- Λωρίδες ατελειών με μεγάλη συνοριακή τραχύτητα, όπως για παράδειγμα αυτές που προκύπτουν από την τομή του επιπέδου του χρυσού σε γωνίες χαμηλής συμμετρίας, περιορίζουν σε σημαντικό βαθμό τα φαινόμενα ολίσθησης.
→ Επίδραση απότομων ή μη ομαλών ορίων μεταξύ κόκκων.

Πέραν αυτής της ανάλυσης, είναι δυνατή η εξαγωγή γενικότερων συμπερασμάτων για την ολίσθηση του πολυμερούς εξετάζοντας καθολικά τις συμπεριφορές των συστημάτων νανοδομημένων επιφανειών που μελετήθηκαν. Στην **Εικόνα 5.1** που ακολουθεί παρουσιάζονται οι

τιμές για τα μεγέθη: ανηγμένη ταχύτητα πραγματικής ολίσθησης ($\tilde{v}_s^{\text{true}}$), μήκος ολίσθησης (L_s) και $\dot{\gamma}_{\text{eff}} / \dot{\gamma}_{\text{app}} - 1$ συναρτήσει της ανηγμένης ταχύτητας ενεργής ολίσθησης (\tilde{v}_s^{eff}). Τα σημεία δεδομένων που απεικονίζονται αντιστοιχούν σε όλες τις προσομοιώσεις που διενεργήθηκαν και καλύπτουν ολόκληρο το εύρος των παραμέτρων που εξετάστηκαν.



Εικόνα 5.1. (a) $\tilde{v}_s^{\text{true}}$, (b) L_s και (c) $\dot{\gamma}_{\text{eff}} / \dot{\gamma}_{\text{app}} - 1$ ως προς \tilde{v}_s^{eff} για όλες τις προσομοιώσεις που διενεργήθηκαν.

Σε περιπτώσεις που οι αδύναμες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των επιφανειών και του πολυμερικού στρώματος οδηγούν σε θετικές ταχύτητες πραγματικής ολίσθησης (συνοριακές συνθήκες ολίσθησης) παρατηρείται και μια συνολική θετική συσχέτιση μεταξύ της πραγματικής και της ενεργής ολίσθησης. Σε αυτές τις περιπτώσεις ($\tilde{v}_s^{\text{true}} > 0$), η αυξημένη κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων επιτρέπει και επιταχύνει τα φαινόμενα αναδιοργάνωσής τους πάνω στην διεπιφάνεια και διευκολύνει, επομένως, τη χαλάρωση της διαπλοκής του προσροφημένου στρώματος με την κύρια μάζα του πολυμερούς. Συνεπώς, θετικές τιμές λαμβάνουν και το μήκος ολίσθησης, L_s , αλλά και η

ταχύτητα ενεργής ολίσθησης, \tilde{v}_s^{eff} (με ελάχιστες εξαιρέσεις), ενώ οι ενεργοί ρυθμοί διάτμησης μειώνονται δραστικά ($\dot{\gamma}_{\text{eff}} / \dot{\gamma}_{\text{app}} < 1$).

Συμπερασματικά, η μορφολογία των νανοδομημένων επιφανειών φαίνεται να καθορίζει σε μεγάλο βαθμό και τον ενεργό ρυθμό διάτμησης, μέγεθος που προβλέπει μεταξύ άλλων την κατάσταση της ροής στο σύστημα (π.χ. στρωτή ή τυρβώδης ^{[41][42]}) και την εμφάνιση φαινομένων ιξώδους θέρμανσης, τα οποία προβλέπονται για αρκετά υψηλούς $\dot{\gamma}_{\text{eff}}$. Όπως προκύπτει από το γράφημα στην **Εικόνα 5.1c**, στο σύστημα όπου καταγράφεται η μεγαλύτερη τιμή ενεργής ολίσθησης, η $\dot{\gamma}_{\text{eff}}$ παρουσιάζει ~30% μείωση, ενώ για την περίπτωση της πιο αρνητικής ενεργής ολίσθησης (ισχυρότερης προσκόλλησης στη διεπιφάνεια με τον χρυσό), η $\dot{\gamma}_{\text{eff}}$ έχει αυξηθεί κατά ~25% σε σχέση με το $\dot{\gamma}_{\text{app}}$.

Η παραπάνω ανάλυση μας δείχνει ότι είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί ρύθμιση του ρυθμού διάτμησης μέσα από την επεξεργασία των επιφανειών στην νανοκλίμακα. Ένας από τους τρόπους με τους οποίους θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί μια τέτοια ρύθμιση είναι με τον ελεγχόμενο σχηματισμό νανοδομημένων ατελειών στην επιφάνεια στην οποία θα ρέει το τήγμα.

Η παρούσα εργασία επικεντρώθηκε σε περιπτώσεις επιφανειών χρυσού με επαναλαμβανόμενες λωρίδες ατελειών και εξετάστηκε διεξοδικά το πως η μορφολογία αυτών επηρεάζει το είδος και την ένταση των φαινομένων της ολίσθησης του τήγματος πολυαιθυλενίου σε συνθήκες ροής Couette. Συγκεκριμένα, υπολογίστηκαν για τις επιφάνειες οι εξαρτήσεις των ταχυτήτων πραγματικής και ενεργής ολίσθησης από τις διάφορες γεωμετρικές παραμέτρους των ατελειών: το πλάτος (Λ_d), το βάθος (h_d) και η χωρική περίοδος (t_d) των λωρίδων ατελειών, την γωνία προσανατολισμού (φ_d) που εμφανίζουν, καθώς και το είδος της συμμετρίας μεταξύ των άνω και κάτω επιφανειών (συμμετρικές ή αντισυμμετρικές). Οι συνθήκες για τις οποίες τα συστήματα οδηγούνται σε καταστάσεις μη-ολίσθησης παρουσιάζουν μεγάλο βιομηχανικό ενδιαφέρον, επομένως τα συμπεράσματα που εξήχθησαν θα παρουσιαστούν με γνώμονα τον στόχο αυτό. Σε όλες τις περιπτώσεις που αναγράφονται στην συνέχεια, μία νανοδομημένη επιφάνεια με λωρίδες ατελειών θα παρουσιάζει μειωμένα φαινόμενα ολίσθησης:

- Για μεγάλες γωνίες προσανατολισμού ατελειών, φ_d (π.χ. κάθετες ως προς την διεύθυνση ροής).
- Για πλάτη λωρίδων ατελειών, Λ_d , παρόμοια με τις διαστάσεις των πολυμερικών αλυσίδων, έτσι ώστε αυτές να παγιδεύονται εντός των κοιλάδων.
- Για ατέλειες μεγάλου βάθους, h_d , με την προϋπόθεση ότι είναι επαρκώς πλατιές ώστε να είναι δυνατή η διείσδυση των αλυσίδων.
- Για επιφάνειες που αποτελούνται σε μεγάλο ποσοστό από ατέλειες. Όσο μεγαλύτερη η χωρική συχνότητα των ατελειών, τόσο πιο υποβαθμισμένα είναι τα φαινόμενα ολίσθησης.
- Για λωρίδες ατελειών που παρουσιάζουν μεγάλη τραχύτητα στα σύνορά τους.

Όλα αυτά τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των επιφανειών δρουν παρεμποδιστικά στην εμφάνιση ολίσθησης στο σύστημα.

Πέραν της ρύθμισης της τραχύτητας και της $\dot{\gamma}_{\text{eff}}$, η συμμετρία μεταξύ των δύο απέναντι επιφανειών των πλακών μπορεί να επιδράσει στο πολυμερικό τήγμα ως εξής:

- Αντισυμμετρικές επιφάνειες με λωρίδες ατελειών σε ενδιάμεσες γωνίες ($0^\circ < \varphi_d < 90^\circ$) εισάγουν μια συνιστώσα ροής στο τήγμα κατά στην διεύθυνση y .
- Σε συμμετρικές επιφάνειες, το τήγμα δέχεται επιπρόσθετες διατμητικές τάσεις σε διεύθυνση κάθετη προς την ροή.

Και τα δύο αυτά φαινόμενα παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τις πιθανές εφαρμογές τους στον κλάδο της μικρορευστοτικής (microfluidics), όπου ένα από τα ζητούμενα είναι ο λεπτομερής έλεγχος των ρεολογικών ιδιοτήτων ενός ρευστού, κατά την διέλευση του πάνω από νανοδομημένες επιφάνειες.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Hughes, K.; Vignjevic, R.; Campbell, J.; De Vuyst, T.; Djordjevic, N.; Papagiannis, L. From Aerospace to Offshore: Bridging the Numerical Simulation Gaps—Simulation Advancements for Fluid Structure Interaction Problems. *Int. J. Impact Eng.* **2013**, *61*, 48–63.
- [2] Wei, Q.; Cai, M.; Zhou, F.; Liu, W. Dramatically Tuning Friction Using Responsive Polyelectrolyte Brushes. *Macromolecules* **2013**, *46* (23), 9368–9379.
- [3] Jabbarzadeh, A. Tribological Properties of Interfacial Molecular Films; Wandelt, K. B. T.-E. of I. C., Ed.; Elsevier: Oxford, 2018; pp 864–874.
- [4] Hron, J.; Málek, J.; Turek, S. A Numerical Investigation of Flows of Shear-Thinning Fluids with Applications to Blood Rheology. *Int. J. Numer. Methods Fluids* **2000**, *32* (7), 863–879.
- [5] Swartjes, J. J.; Sharma, P. K.; Kooten, T. G.; Mei, H. C.; Mahmoudi, M.; Busscher, H. J.; Rochford, E. T. Current Developments in Antimicrobial Surface Coatings for Biomedical Applications. *Curr. Med. Chem.* **2015**, *22* (18), 2116–2129.
- [6] Jiang, S. R.; Liu, Z. Q.; Yinnon, T. A.; Kong, X. M. Effects of Interfaces on Dynamics in Micro-Fluidic Devices: Slip-Boundaries' Impact on Rotation Characteristics of Polar Liquid Film Motors. *Commun. Theor. Phys.* **2017**, *67* (5), 577–589.
- [7] Neto, C.; Evans, D. R.; Bonaccorso, E.; Butt, H.-J.; Craig, V. S. J. Boundary Slip in Newtonian Liquids: A Review of Experimental Studies. *Reports Prog. Phys.* **2005**, *68* (12), 2859–2897.
- [8] Denn, M. M. Extrusion Instabilities and Wall Slip. *Annu. Rev. Fluid Mech.* **2001**, *33* (1), 265–287.
- [9] Hatzikiriakos, S. G.; Deakym J, M. Wall Slip of Molten High Density Polyethylenes. II. Capillary Rheometer Studies. *J. Rheol.* **1992**, *36* (4), 703.
- [10] Hatzikiriakos, S. G.; Dealy, J. M. Wall Slip of Molten High-Density Polyethylene .1. Sliding Plate Rheometer Studies. *J. Rheol.* **1991**, *35* (4), 497–523.
- [11] Rosenbaum, E. E.; Hatzikiriakos, S. G. Wall Slip in the Capillary Flow of Molten Polymers Subject to Viscous Heating. *AIChE J.* **1997**, *43* (3), 598–608.
- [12] Chen, Y.; Kalyon, D. M.; Bayramli, E. Effects of Surface Roughness and the Chemical Structure of Materials of Construction on Wall Slip Behavior of Linear Low Density Polyethylene in Capillary Flow. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *50* (7), 1169–1177.
- [13] Ramamurthy, A. V. Wall Slip in Viscous Fluids and Influence of Materials of Construction. *J. Rheol.* **1986**, *30* (2), 337–357.
- [14] Joshi, Y. M.; Lele, A. K.; Mashelkar, R. A. Slipping Fluids: A Unified Transient Network Model. *J. Nonnewton. Fluid Mech.* **2000**, *89* (3), 303–335.
- [15] Sgouros, A. P.; Theodorou, D. N. Atomistic Simulations of Long-Chain Polyethylene Melts Flowing Past Gold Surfaces : Structure and Wall-Slip. *Mol. Phys.* **2020**, *0* (0), 1–20.

- [16] Demirors, M. *The History of Polyethylene*. **2011**, 115–145.
- [17] Ronca, S.. Polyethylene. *Brydson's Plastics Materials: Eighth Edition*. **2017**, 247–278.
- [18] Beratlis, N.; Squires, K.; Balaras, E. Separation Control and Drag Reduction Using Roughness Elements. *10th Int. Symp. Turbul. Shear Flow Phenomena, TSFP 2017* **2017**, 1.
- [19] Karakas, F.; Vaziri Hassas, B. Effect of Surface Roughness on Interaction of Particles in Flotation. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* **2016**, 52 (1), 18–34.
- [20] Wang, S.; Sung, K.-J.; Lin, X. N.; Burns, M. A. Bead Mediated Separation of Microparticles in Droplets. *PLoS One* **2017**, 12 (3), No. e0173479.
- [21] Alavi, S. *Molecular Simulations*. **2020**.
- [22] Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids* (Vol. 1). *Oxford University Press*. **2017**, 35-39.
- [23] Martin, M. G.; Siepmann, J. I. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of n-Alkanes. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102 (97), 2569–2577.
- [24] Nath, S. K.; Escobedo, F. A.; de Pablo, J. J. On the Simulation of Vapor–Liquid Equilibria for Alkanes. *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 9905–9911.
- [25] Miller, T. F.; Eleftheriou, M.; Pattnaik, P.; Ndirango, A.; Newns, D.; Martyna, G. J. Symplectic Quaternion Scheme for Biophysical Molecular Dynamics. *J. Chem. Phys.* **2002**, 116 (20), 8649–8659.
- [26] Berro, H.; Fillot, N.; Vergne, P.; Tokumasu, T.; Ohara, T.; Kikugawa, G. Energy Dissipation in Non-Isothermal Molecular Dynamics Simulations of Confined Liquids under Shear. *J. Chem. Phys.* **2011**, 135 (13), 134708.
- [27] Ramos, J.; Peristeras, L. D.; Theodorou, D. N. Monte Carlo Simulation of Short Chain Branched Polyolefins in the Molten State. *Macromolecules* **2007**, 40 (26), 9640–9650.
- [28] Vogiatzis, G. G.; Theodorou, D. N. Local Segmental Dynamics and Stresses in Polystyrene-C₆₀ Mixtures. *Macromolecules* **2014**, 47 (1), 387–404.
- [29] Theodorou, D. N.; Suter, U. W. Detailed Molecular Structure of a Vinyl Polymer Glass. *Macromolecules* **1985**, 18 (7), 1467–1478.
- [30] Materials and Processes Simulations (MAPS®); Scienomics: Paris, **2019**
- [31] Mansfield, K. F.; Theodorou, D. N. Atomistic simulation of a glassy polymer/graphite interface. *Macromolecules* **1991**, 24(15), 4295–4309.
- [32] Sgouros A. P.; Vogiatzis G. G.; Kritikos G.; Boziki A.; Nikolakopoulou A.; Liveris D.; Theodorou D. N. Molecular Simulations of Free and Graphite Capped Polyethylene Films: Estimation of the Interfacial Free Energies. *Macromolecules* **2017**, 50, 8827.
- [33] Pandey, Y. N.; Doxastakis, M. Detailed Atomistic Monte Carlo Simulations of a Polymer Melt on a Solid Surface and around a Nanoparticle. *J. Chem. Phys.* **2012**, 136 (9), 094901.

- [34] Plimpton, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *Journal of Computational Physics*. 1995, pp 1–19.
- [35] Gulde, M.; Rissanou, A. N.; Harmandaris, V.; Müller, M.; Schäfer, S.; Ropers, C. Dynamics and Structure of Monolayer Polymer Crystallites on Graphene. *Nano Lett.* **2016**, *16* (11), 6994–7000.
- [36] Galea, T. M.; Attard, P. Molecular Dynamics Study of the Effect of Atomic Roughness on the Slip Length at the Fluid-Solid Boundary during Shear Flow. *Langmuir* **2004**, *20* (8), 3477–3482.
- [37] Priezjev, N. V.; Troian, S. M. Influence of Periodic Wall Roughness on the Slip Behaviour at Liquid/Solid Interfaces: Molecular-Scale Simulations versus Continuum Predictions. *J. Fluid Mech.* **2006**, *554*, 25–46.
- [38] Jabbarzadeh, A.; Atkinson, J. D. D.; Tanner, R. I. Nanorheology of Molecularly Thin Films of N-Hexadecane in Couette Shear Flow by Molecular Dynamics Simulation. *J. Nonnewton. Fluid Mech.* **1998**, *77* (1–2), 53–78.
- [39] Kirk, J.; Kröger, M.; Ilg, P. Surface Disentanglement and Slip in a Polymer Melt: A Molecular Dynamics Study. *Macromolecules* **2018**, *51* (21), 8996–9010.
- [40] Jeong, S.; Cho, S.; Kim, J. M.; Baig, C. Molecular Mechanisms of Interfacial Slip for Polymer Melts under Shear Flow. *J. Rheol.* **2017**, *61* (2), 253–264.
- [41] Larson, R. G. Turbulence without Inertia. *Nature* **2000**, *405* (6782), 27–28.
- [42] Vinogradov, G. V.; Ivanova, L. I. Wall Slippage and Elastic Turbulence of Polymers in the Rubbery State. *Rheol. Acta* **1968**, *7* (3), 243–254.