



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Χημικών Μηχανικών

Διπλωματική Εργασία

Μικροσκοπική Ανάλυση Παραμορφώσεων σε Σύστημα Άμορφου Υαλώδους Πολυμερούς

Μαγδαληνή Καραβαγγέλη

Επιβλέπων Καθηγητής:
Θεόδωρος Ν. Θεοδώρου

Αθήνα, Φεβρουάριος 2022

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2021-2022 στο εργαστήριο Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, το οποίο διευθύνεται από τον Καθηγητή Θεόδωρο Ν. Θεοδώρου. Το μεγαλύτερο μέρος αυτής πραγματοποιήθηκε εξ αποστάσεων λόγω των συνθηκών που επικρατούσαν κατά τη διάρκεια της πανδημίας του COVID-19.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Θεόδωρο Ν. Θεοδώρου για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου ένα πολύ ενδιαφέρον θέμα. Τον ευχαριστώ επίσης για όλες τις πολύτιμες συμβουλές του κατά τη διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας αλλά και για όλα όσα με δίδαξε σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου. Η παρουσία του στη σχολή των Χημικών Μηχανικών ήταν πάντα έμπνευση για εμένα.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Γεώργιο Βογιατζή για την πολύτιμη βοήθειά του σε όλη τη διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας. Η προθυμία του να μου μεταλαμπαδεύσει τις γνώσεις του, η άμεση ανταπόκρισή του σε ότι πρόβλημα αντιμετώπισα και η στήριξή του έπαιξαν καθοριστικό ρόλο στην ολοκλήρωσή της εργασίας μου. Για αυτούς τους λόγους και παραπάνω τον ευχαριστώ πολύ και ήταν χαρά μου να συνεργαστώ μαζί του.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και τους φίλους μου που μου συμπαραστάθηκαν καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου. Δεν θα μπορούσα να τα καταφέρω χωρίς αυτούς.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ευρεία χρήση υαλωδών άμορφων πολυμερών έχει οδηγήσει στην εκτεταμένη μελέτη τους, σε μοριακό επίπεδο, ώστε να ερμηνευθούν συγκεκριμένα φαινόμενα που δεν είναι προσβάσιμα με πειραματικές μεθόδους. Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται σύστημα υαλώδους ατακτικού πολυστυρενίου σε στερεά κατάσταση (με τη μέθοδο προσομοίωσης Μοριακής Μηχανικής), στο οποίο ασκείται έκταση και συμπίεση κατά τον άξονα x . Σκοπός είναι ο ορισμός και ο υπολογισμός του τανυστή των τροπών σε ατομιστικό επίπεδο, δηλαδή με μόνη τη γνώση την αλλαγή των θέσεων των ατόμων κατά τη διάρκεια μιας εξωτερικά επιβαλλόμενης παραμόρφωσης. Επιπλέον, γίνεται δυνατή η εύρεση και ταυτοποίηση πλαστικών συμβάντων που παρεμβάλλονται στην ελαστική παραμόρφωση που δέχεται το δείγμα, καθώς του ασκείται μοναξονική τάση. Για τον υπολογισμό του τανυστή των τροπών, καθώς και των ατομιστικών μετατοπίσεων στο σύστημα, δημιουργήθηκε κώδικας Python, ενώ για την επαλήθευση του κώδικα χρησιμοποιήθηκε σύστημα μονοκρυσταλλού αργού. Ο κώδικας που δημιουργήθηκε μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ποικίλα συστήματα, καθώς διαθέτει ενσωματωμένους αυτοματισμούς. Η μέθοδος που επιλέχθηκε για τον υπολογισμό των τανυστών των τροπών είναι των Falk και Langer, η οποία υλοποιήθηκε με δύο τρόπους. Ο πρώτος είναι με τον ορισμό ακτίνας σφαιρικής γειτονιάς γύρω από κάθε άτομο αναφοράς και ο δεύτερος είναι συνδυαστικά με τη χρήση ψηφιοποίησης Voronoi, που αποτελεί και την καινοτομία της παρούσας εργασίας. Συμπερασματικά, παρατηρήθηκε ότι η χρήση ψηφιοποίησης Voronoi βελτιστοποιεί τη μέθοδο Falk και Langer, καθώς παράγει αποτελέσματα που συνάδουν με τα πειραματικά.

ABSTRACT

The widespread use of glassy polymers has motivated extensive studies of these materials at the molecular level, in order to provide interpretations for their properties that are not accessible with experimental techniques. In the present diploma thesis, a glassy atactic polystyrene system is studied in the solid state using the Molecular Mechanics method. The system is subjected to tensile and compressive deformations along the x axis. A central aim is to define and calculate the strain tensor at the atomistic level, i.e. based exclusively on the changes in atomic positions upon imposition of an external deformation. In addition, it becomes possible to detect and identify plastic events intervening in the course of elastic deformation undergone by the specimen under the influence of externally imposed stress. For the computation of the strain tensor, as well as of atomic displacement in the system, a Python code was developed and validated using an argon monocrystal. The code that was created can be used in various systems, as it is equipped with a number of built-in automations. The Falk and Langer method was chosen for the computation of strain tensors. This method was implemented in two ways. The first is based on the definition of a spherical neighborhood around each reference atom, while the second operates in combination with Voronoi tessellation of the system. This second method for computing strain constitutes the principal innovation of this thesis. In conclusion, it was observed that using Voronoi tessellation optimizes the Falk and Langer method, producing results that are in line with experimental observations.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	iii
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	iv
ABSTRACT	v
ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	viii
1. ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ	11
1.1. Άμορφα πολυμερή και πολυστυρένιο.....	11
1.2. Παραμόρφωση πολυμερών	13
1.3. Μοριακές προσομοιώσεις.....	15
1.4. Η υπερεπιφάνεια δυναμικής ενέργειας	18
1.5. Προηγούμενες μελέτες.....	20
1.6. Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας.....	24
2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	27
2.1. Βασικές έννοιες παραμόρφωσης	27
2.1.1. Θεωρία πεπερασμένων παραμορφώσεων (Finite strain theory)	27
2.1.2. Τανυστής των μεταβολών των μετατοπίσεων (Deformation gradient tensor)	29
2.1.3 Λόγος παραμόρφωσης (Deformation ratio) λ	30
2.1.4. Τανυστής τροπών μεγάλων παραμορφώσεων	31
2.1.5. Τανυστής τροπών μικρών παραμορφώσεων	32
2.1.6. Μηχανική τροπή ϵ_e και πραγματική τροπή ϵ	33
2.2. Παραγωγή υαλωδών ατομιστικών απεικονίσεων	33
2.3. Προσομοιώσεις παραμόρφωσης	35
2.4. Ατομική κίνηση κατά την παραμόρφωση	38
2.5. Ατομιστικός τανυστής παραμορφώσεων	39
2.5.1. Ψηφιοποίηση Voronoi (Voronoi tessellation).....	39
2.5.2. Μέθοδος Falk και Langer	41
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	43
3.1. Διαδικασία υπολογισμών	43
3.2. Επαλήθευση κώδικα.....	44
3.3. Παρακολούθηση παραμόρφωσης κουτιού	50

3.3.1.	Ελεύθερη ενέργεια.....	50
3.3.2.	Λόγος Poisson.....	52
3.4.	Ατομιστική κίνηση.....	55
3.4.1.	Στατιστική ανάλυση των διαφορετικών τύπων ατόμων του συστήματος	55
3.4.2.	Μέθοδος Falk και Langer.....	64
IV.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	75
V.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	77

ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Πολυμερισμός πολυστυρενίου με χρήση του μονομερούς στυρενίου	12
Σχήμα 2: Εγγενής (intrinsic) συμπεριφορά του πολυανθρακικού (polycarbonate) PC και του πολυστυρενίου (PS) υποκειμένων σε μοναξονική θλίψη [16].....	15
Σχήμα 3: Μέθοδοι μοριακής προσομοίωσης σε διαφορετικές κλίμακες μήκους και χρόνου και ενδεικτικές πειραματικές μέθοδοι [19]	16
Σχήμα 4: Σχηματικό διάγραμμα της πιθανής δυναμικής ενέργειας σε πολυδιάστατο χώρο προσομοίωσης για σύστημα πολλών σωματιδίων [32]	19
Σχήμα 5: Παράδειγμα ομοιογενούς και μη ομοιογενούς παραμόρφωσης σχετικά με το μη παραμορφωμένο σώμα.....	28
Σχήμα 6: Παραμόρφωση ενός συνεχούς σώματος	29
Σχήμα 7: Παραμόρφωση του κουτιού προσομοίωσης.....	30
Σχήμα 8: Μήκος πριν και μετά την παραμόρφωση	31
Σχήμα 9: Δομή πολυστυρενίου και προσεγγιστικά μοριακά βάρη εντοπισμένων ατόμων	34
Σχήμα 10: Διάγραμμα ροής διαδικασίας παραμόρφωσης πολυμερούς	36
Σχήμα 11: Ψηφιοποίηση Voronoi για σύνολο σημείων (κόκκινων κουκίδων) σε ένα επίπεδο [44].....	40
Σχήμα 12: Εικόνα σωματιδίων πριν και μετά την παραμόρφωση. Η διεύθυνση της εφαρμοζόμενης τάσης, φαίνεται από τα βέλη. [45]	42
Σχήμα 13: Απεικόνιση ατακτικού πολυστυρενίου 1x80 στο λογισμικό VMD, με αναπαράσταση δεσμών	43
Σχήμα 14: Διάγραμμα της ελεύθερης ενέργειας κρυστάλλου αργού ως συνάρτηση της τροπής κατά x κατά την έκταση και συμπίεση του συστήματος	46
Σχήμα 15: Απεικόνιση του κρυστάλλου πριν, κατά τη διάρκεια και μετά την κάμψη επιπέδου ολίσθησης	47
Σχήμα 16: Μέσος όρος αυξητικών μη γραμμικών μετατοπίσεων του κρυσταλλικού συστήματος του Αργού	47
Σχήμα 17: Διακόμανση των αυξητικών μη γραμμικών μετατοπίσεων των ατόμων του κρυσταλλικού συστήματος Αργού.....	48
Σχήμα 18: Σύγκριση αυξητικών τροπών δ_{xx} εκτιμώμενων με τη μέθοδο Falk και Langer για διάφορες ακτίνες γειτονιάς r κάθε ατόμου Ar προς τη μακροσκοπική αυξητική τροπή (macro δ_{xx}) που χαρακτηρίζει το σύστημα (διακεκομμένη γραμμή) για διάφορες τιμές της ολικής επιβαλλόμενης τροπής	49
Σχήμα 19: Μέθοδος Falk και Langer για τον υπολογισμό της αυξητικής ατομικής τροπής δ_{xx} με τη χρήση ψηφιοποίησης Voronoi σε σύστημα κρυστάλλου Ar που υποβάλλεται σε έκταση κατά τον άξονα x	49
Σχήμα 20: Διάγραμμα ενέργειας Helmholtz του πολυστυρενίου για έκταση και συμπίεση	51
Σχήμα 21: Λόγος Poisson προσομοίωσης πολυμερούς 1x80 σε συμπίεση	53
Σχήμα 22: Λόγος Poisson προσομοίωσης πολυμερούς 1x80 σε έκταση.....	53

Σχήμα 23: Λόγος πραγματικής παραμόρφωσης σε έκταση και συμπίεση για σύστημα αλυσίδων πολυμερούς 4x80	54
Σχήμα 24: Μέσος όρος των αυξητικών μη γραμμικών μετατοπίσεων των ατόμων διαφορετικών ομάδων του συστήματος παραμόρφωσης	56
Σχήμα 25: Διακύμανση των αυξητικών μη γραμμικών μετατοπίσεων των ατόμων διαφορετικών ομάδων του συστήματος παραμόρφωσης	57
Σχήμα 26: Ιστογράμματα των ατόμων σε στιγμιότυπο που διακόπεται η ελαστική παραμόρφωση του συστήματος από πλαστικό γεγονός.....	59
Σχήμα 27: Ιστογράμματα των ατόμων σε στιγμιότυπο που το σύστημα δέχεται ελαστική παραμόρφωση	60
Σχήμα 28: Συντελεστής λοξότητας των κατανομών μη-γραμμικών μετατοπίσεων διαφορετικών ομάδων του συστήματος παραμόρφωσης	61
Σχήμα 29: Κύρτωση των κατανομών μη-γραμμικών μετατοπίσεων διαφορετικών ομάδων του συστήματος παραμόρφωσης.....	63
Σχήμα 30: Σύγκριση αυξητικών τροπών $\delta\epsilon_{xx}$ εκτιμώμενων με τη μέθοδο Falk και Langer για διάφορες ακτίνες γειτονιάς r κάθε ατόμου προς τη μακροσκοπική αυξητική τροπή (macro $\delta\epsilon_{xx}$) που επιβάλλεται στο σύστημα (διακεκομμένη γραμμή) για διάφορες τιμές της ολικής επιβαλλόμενης τροπής ϵ_{xx} σε σύστημα υαλώδους ατακτικού πολυστυρενίου υποκείμενο σε μοναξονική έκταση κατά τον άξονα x	65
Σχήμα 31: Σύγκριση αυξητικών τροπών $\delta\epsilon_{yy}$ εκτιμώμενων με τη μέθοδο Falk και Langer για διάφορες ακτίνες γειτονιάς r κάθε ατόμου προς τη μακροσκοπική αυξητική τροπή (macro $\delta\epsilon_{yy}$) που χαρακτηρίζει το σύστημα (διακεκομμένη γραμμή) για διάφορες τιμές της ολικής επιβαλλόμενης τροπής	66
Σχήμα 32: Σύγκριση αυξητικών τροπών $\delta\epsilon_{zz}$ εκτιμώμενων με τη μέθοδο Falk και Langer για διάφορες ακτίνες γειτονιάς r κάθε ατόμου προς τη μακροσκοπική αυξητική τροπή (macro $\delta\epsilon_{zz}$) που χαρακτηρίζει το σύστημα (διακεκομμένη γραμμή) για διάφορες τιμές της ολικής επιβαλλόμενης τροπής	66
Σχήμα 33: Σύγκριση αυξητικών τροπών $\delta\epsilon_{xx}$ εκτιμώμενων με τη μέθοδο Falk και Langer για διάφορες ακτίνες γειτονιάς r κάθε ατόμου προς τη μακροσκοπική αυξητική τροπή (macro $\delta\epsilon_{xx}$) που χαρακτηρίζει το σύστημα (διακεκομμένη γραμμή) για διάφορες τιμές της ολικής επιβαλλόμενης τροπής	68
Σχήμα 34: Σύγκριση αυξητικών τροπών $\delta\epsilon_{yy}$ εκτιμώμενων με τη μέθοδο Falk και Langer για διάφορες ακτίνες γειτονιάς r κάθε ατόμου προς τη μακροσκοπική αυξητική τροπή (macro $\delta\epsilon_{yy}$) που χαρακτηρίζει το σύστημα (διακεκομμένη γραμμή) για διάφορες τιμές της ολικής επιβαλλόμενης τροπής	68
Σχήμα 35: Σύγκριση αυξητικών τροπών $\delta\epsilon_{zz}$ εκτιμώμενων με τη μέθοδο Falk και Langer για διάφορες ακτίνες γειτονιάς r κάθε ατόμου προς τη μακροσκοπική αυξητική τροπή (macro $\delta\epsilon_{zz}$) που χαρακτηρίζει το σύστημα (διακεκομμένη γραμμή) για διάφορες τιμές της ολικής επιβαλλόμενης τροπής	69

Σχήμα 36: Μέθοδος Falk και Langer για τον υπολογισμό της αυξητικής ατομικής τροπής de_{xx} με τη χρήση ψηφιοποίησης Voronoi σε σύστημα υαλώδους ατακτικού πολυστυρενίου που υποβάλλεται σε έκταση κατά τον άξονα x	70
Σχήμα 37: Μέθοδος Falk και Langer για τον υπολογισμό της αυξητικής ατομικής τροπής de_{xx} με τη χρήση ψηφιοποίησης Voronoi σε σύστημα υαλώδους ατακτικού πολυστυρενίου που υποβάλλεται σε έκταση κατά τον άξονα x (λεπτομέρεια του Σχήματος 36-ελαστική περιοχή) ...	70
Σχήμα 38: Μέθοδος Falk και Langer για τον υπολογισμό της αυξητικής ατομικής τροπής de_{yy} με τη χρήση ψηφιοποίησης Voronoi σε σύστημα υαλώδους ατακτικού πολυστυρενίου που υποβάλλεται σε έκταση κατά τον άξονα x	71
Σχήμα 39: Μέθοδος Falk και Langer για τον υπολογισμό της αυξητικής ατομικής τροπής de_{zz} με τη χρήση ψηφιοποίησης Voronoi σε σύστημα υαλώδους ατακτικού πολυστυρενίου που υποβάλλεται σε έκταση κατά τον άξονα x	72
Σχήμα 40: Μέθοδος Falk και Langer για τον υπολογισμό της αυξητικής ατομικής τροπής de_{xx} με τη χρήση ψηφιοποίησης Voronoi σε σύστημα υαλώδους ατακτικού πολυστυρενίου που υποβάλλεται σε συμπίεση κατά τον άξονα x	73
Σχήμα 41: Μέθοδος Falk και Langer για τον υπολογισμό της αυξητικής ατομικής τροπής de_{yy} με τη χρήση ψηφιοποίησης Voronoi σε σύστημα υαλώδους ατακτικού πολυστυρενίου που υποβάλλεται σε συμπίεση κατά τον άξονα x	73
Σχήμα 42: Μέθοδος Falk και Langer για τον υπολογισμό της αυξητικής ατομικής τροπής de_{zz} με τη χρήση ψηφιοποίησης Voronoi σε σύστημα υαλώδους ατακτικού πολυστυρενίου που υποβάλλεται σε συμπίεση κατά τον άξονα x	74

1. ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ

1.1. Άμορφα πολυμερή και πολυστυρένιο

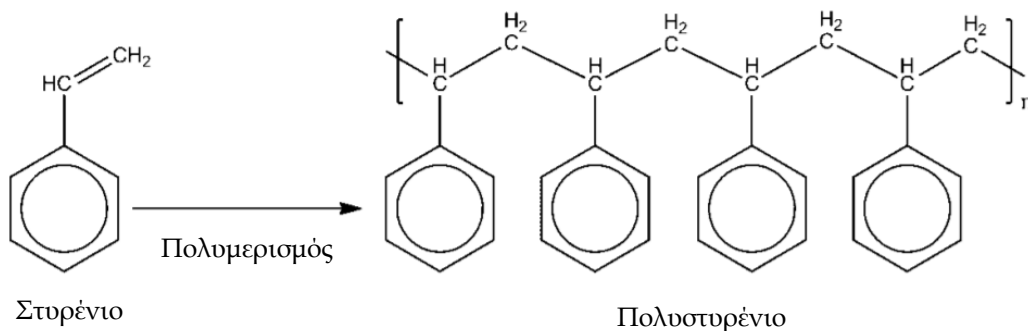
Η εκτεταμένη χρήση των άμορφων υαλωδών πολυμερών σε πληθώρα εφαρμογών οδήγησε την επιστημονική κοινότητα στη μελέτη τους, αρχικά σε μακροσκοπικό και έπειτα σε μοριακό επίπεδο. Η ανάγκη για πρόβλεψη των ιδιοτήτων νέων υλικών, καθώς και για κατανόηση φαινομένων που δεν μπορεί να επιτευχθεί με πειραματικές μεθόδους, είχε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη μοριακών προσομοιώσεων.

Ένα από τα θέματα που έχει απασχολήσει πληθώρα ερευνητών [1] [2] [3], είναι η συμπεριφορά των άμορφων υαλωδών πολυμερών κατά την άσκηση τάσης ή παραμόρφωσης. Η πειραματική μελέτη των υαλωδών πολυμερών που δέχονται τάση είναι αρκετά προβληματική, λόγω των πρακτικών δυσκολιών που προκύπτουν, όπως η λείπτυνση του δείγματος και η ταυτόχρονη παρουσία στατικών περιοχών και ζωνών υλικού που παραμορφώνονται διατμητικά (shear transformation zones), όπου δυσχεραίνουν την εύρεση της πραγματικής παραμόρφωσης του πολυμερούς (υπό δεδομένη τάση). [4] Τα υαλώδη πολυμερή έχουν συνήθως μικρό όριο θραύσης (π.χ. περίπου 4% για το πολυστυρένιο) με αποτέλεσμα να αστοχούν ακόμα και για μικρή επιβαλλόμενη παραμόρφωση. Ταυτόχρονα, φαινόμενα που προκύπτουν με την εφαρμογή τάσης δεν μπορούν να κατανοηθούν με πειράματα μεγάλης κλίμακας, καθώς αυτά είναι αποδοτικά μέχρι ένα μέγεθος δείγματος και είναι δύσκολο να μελετηθεί η κίνηση του κάθε ατόμου κατά την παραμόρφωση. [5]

Η χρήση μοριακών προσομοιώσεων αποκάλυψε ότι, σε μικροσκοπικό επίπεδο, ανιχνεύεται πλαστική παραμόρφωση, ακόμα και στο εύρος που η παραμόρφωση θεωρείται πλήρως ελαστική από μακροσκοπική σκοπιά. Μελετώντας μικροσκοπικά δείγματα σε ατομιστικό επίπεδο αναπαράστασης, μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για τη μακροσκοπική συμπεριφορά τους. Ένα παράδειγμα είναι η εναλλαγή από ελαστική σε πλαστική παραμόρφωση καθώς δέχεται τάση το υλικό, που, ενώ έχει παρατηρηθεί πειραματικά, η χρήση μεθόδων προσομοίωσης βοηθούν στην περαιτέρω, βαθύτερη κατανόησή της. [6] Πιο συγκεκριμένα, τα φαινόμενα πλαστικής παραμόρφωσης δεν έχουν εξηγηθεί πλήρως, ενώ διαφέρουν από αυτά των κρυσταλλικών στερεών, όπου είναι γνωστό ότι οφείλονται στη δημιουργία πυρήνων, την κινητικότητα των ατόμων και την ανάπτυξη ατελειών στο πλέγμα. [7]

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται η συμπεριφορά του πολυστυρενίου καθώς του επιβάλλεται παραμόρφωση. Το ατακτικό πολυστυρένιο είναι ένα από τα συστήματα που έχουν κατά κόρον χρησιμοποιηθεί σε μοριακές προσομοιώσεις, καθώς δεν κρυσταλλώνεται καθόλου κατά την υαλώδη μετάπτωση και υπάρχουν αξιόπιστα μοντέλα τα οποία μπορούν να περιγράψουν και να προβλέψουν με ακρίβεια τη δομή, τη δυναμική και τις μηχανικές του ιδιότητες στην υαλώδη κατάσταση. Η προσέγγιση που χρησιμοποιήθηκε για αυτή τη μελέτη, μπορεί να εφαρμοσθεί και σε άλλα άμορφα και ημικρυσταλλικά πολυμερή.

Το πολυστυρένιο είναι ένας αρωματικός υδρογονάνθρακας, με μονομερές το στυρένιο $C_6H_5CH=CH_2$, ενώ είναι στερεό σε θερμοκρασία δωματίου. Ταυτόχρονα είναι φθινό και ευρέως διαθέσιμο, ενώ χρησιμοποιείται σε πληθώρα εφαρμογών επί σχεδόν έναν αιώνα. Μετά τις πολυολεφίνες και το πολυ-βινυλοχλωρίδιο, το πολυστυρένιο είναι το πιο συχνό θερμοπλαστικό λόγω των καλών ιδιοτήτων του. Πιο συγκεκριμένα, είναι, διαφανές, με γυαλάδα επιφάνειας, ακαμψία, αντοχή και δυνατότητα επεξεργασίας. Μερικές από τις πιο συχνές εφαρμογές του είναι στην βιομηχανία τροφίμων, σε οικιακές συσκευές και σε μέρη αυτοκινήτου. [2] Το σημείο υαλώδους μετάπτωσης του είναι οι $100\text{ }^\circ\text{C}$, ενώ αρχίζει να μαλακώνει στους $75\text{ }^\circ\text{C}$.



Σχήμα 1: Πολυμερισμός πολυστυρενίου με χρήση του μονομερούς στυρενίου

Το πολυστυρένιο γενικής χρήσης μπορεί να θεωρηθεί ως μια γραμμική αλυσίδα ολυαιθυλενίου, η οποία σε κάθε δεύτερο άνθρακα έχει πλευρικά συνδεδεμένες ομάδες φαινυλίου. Το ισοτακτικό πολυστυρένιο, όπου όλες οι ομάδες φαινυλίου βρίσκονται προς την ίδια πλευρά της κύριας αλυσίδας (backbone) όταν αυτή τεθεί στην all-trans διαμόρφωση, είναι ισομερές του συνήθους (ατακτικό) πολυστυρενίου αλλά παρουσιάζει περιορισμένο εμπορικό ενδιαφέρον. Συγκεκριμένα, αν και το ισοτακτικό πολυστυρένιο είναι ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές με σημείο τήξης περίπου $240\text{ }^\circ\text{C}$, ο ρυθμός κρυστάλλωσής του είναι πολύ αργός. [8] Το ατακτικό πολυστυρένιο, όπου οι ομάδες φαινυλίου βρίσκονται σε τυχαία διάταξη ως προς το επίπεδο της κύριας πολυμερικής αλυσίδας, με προφανή την απουσία κρυσταλλικότητας, είναι το πιο εμπορικά σημαντικό ισομερές του πολυστυρενίου καθώς και αυτό που χρησιμοποιήθηκε ως αντικείμενο μελέτης στην παρούσα εργασία.

Το υαλώδες ατακτικό πολυστυρένιο γενικής χρήσης, που μερικές φορές λανθασμένα ονομάζεται κρυσταλλικό πολυστυρένιο, είναι αρκετά εύθραυστο υλικό, έχει σχετικά χαμηλό σημείο τήξης, κακή χημική αντοχή, ασθενή αντίσταση στην κρούση, χαμηλή αντοχή και χαμηλή ευκαμψότητα, γεγονός που περιορίζει σημαντικά τη χρήση του σε προϊόντα υψηλής απόδοσης. Για αυτούς του λόγους μπορεί να ταξινομηθεί μεταξύ πολυμερών ειδικών χρήσεων (specialty polymers) και εμπορικών πολυμερών (commodity polymers). Ένας από τους βασικούς παράγοντες για την τεράστια εμπορική επιτυχία του είναι το χαμηλό κόστος του ανά μονάδα βάρους, η εξαιρετική σχέση κόστους-απόδοσης και η δυνατότητά του να αντικαταστήσει, σε εφαρμογές, πιο δαπανηρά πολυμερή.

Το 1986, δημιουργήθηκε ένα νέο είδος ημικρυσταλλικού πολυστυρενίου, το συνδιοτακτικό πολυστυρένιο (sPS) [9]. Μόλις ανακαλύφθηκε το sPS, προσέλυσε σημαντικό βιομηχανικό και ακαδημαϊκό ενδιαφέρον λόγω της ιδιαίτερης δομής του, καθώς και των ιδιοτήτων του. Οι ιδιαίτερες ελκυστικές φυσικές και μηχανικές ιδιότητές του, το καθιστούν συμβατό για εφαρμογές ειδικών και εμπορικών χρήσεων. Μερικά από τα χαρακτηριστικά του είναι κοινά με το ατακτικό και ισοτακτικό πολυστυρένιο, όπως T_g κοντά στο $100\text{ }^\circ\text{C}$ και χαμηλή πυκνότητα (1.04 g/cm^3). Εμφανίζει καλή χημική αντοχή και χαμηλή διηλεκτρική σταθερά (2.6). Το κύριο πλεονέκτημά του ως υλικό, είναι η υψηλή θερμοκρασία θερμικής παραμόρφωσης, η οποία είναι ανώτερη από εκείνες του νάιλον και του τεραφθαλικού πολυβουτυλενίου (PBT). Το sPS έχει βρει χρησιμότητα σε ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά υλικά, καθώς και σε εφαρμογές που χρειάζονται υλικά ανθεκτικά στην αύξηση της θερμοκρασίας. Παρόλα τα πλεονεκτήματά του, η καθαρή ρητίνη sPS δεν είναι κατάλληλη ως δομικό υλικό λόγω της ευθραυστότητας και της κακής αντοχής της στην κρούση. Αυτά τα μειονεκτήματα μπορούν να ξεπεραστούν με την τροποποίηση του υλικού, προσθέτοντας υαλοβάμβακα, ορυκτά πληρωτικά ή ελαστομερή. Το sPS έχει τροποποιηθεί και με διαφορετικές ίνες, όπως ίνες άνθρακα. [10]

1.2. Παραμόρφωση πολυμερών

Η κύρια έννοια που αναλύεται είναι η παραμόρφωση στερεού στον τριδιάστατο Ευκλείδειο χώρο. Ως στερεό αντιμετωπίζεται μία συλλογή στοιχείων (ατόμων, μορίων, ιόντων) που ονομάζονται σωματίδια του υλικού. Ο Ευκλείδειος χώρος είναι ο θεμελιώδης χώρος της κλασικής γεωμετρίας. Αρχικά αναλυόταν μόνο ο τριδιάστατος χώρος της ευκλείδειας γεωμετρίας, αλλά στα σύγχρονα μαθηματικά υπάρχουν ευκλείδειοι χώροι οποιασδήποτε μη αρνητικής ακέραιας διάστασης. [11] Κάθε σωματίδιο αντιστοιχεί σε ένα σημείο του τριδιάστατου Ευκλείδειου χώρου ενώ η απεικόνιση ενός στερεού είναι το σύνολο των θέσεων που καταλαμβάνουν τα σωματίδιά του (ένα σημείο στο χώρο $3N$ διαστάσεων, όπου N ο αριθμός των σωματιδίων). Καθώς περιγράφεται η παραμόρφωση του στερεού, είναι απαραίτητη η χρήση μιας κατάστασης αναφοράς ως προς την οποία θα μελετηθούν αλλαγές της κατάστασής του. Με τον όρο «κατάσταση» αναφερόμαστε σε μια θερμοδυναμική κατάσταση που μπορεί να ορίζεται από τη μάζα, τη χωρική έκταση στις τρεις διαστάσεις και τη θερμοκρασία του στερεού. Σε μια κατάσταση ισορροπίας αντιστοιχεί ένα στατιστικό σύνολο (ensemble) μικροκαταστάσεων, που διέπεται από συγκεκριμένη κατανομή πιθανότητας, καθοριζόμενη από τις μακροσκοπικές παραμέτρους που καθορίζουν την κατάσταση. Σε μια κβαντική περιγραφή, μια μικροκατάσταση αντιστοιχεί σε μια κβαντική κατάσταση. Σε μια κλασική περιγραφή, μια μικροκατάσταση ορίζεται από την απεικόνιση και τις ορμές όλων των σωματιδίων. Εδώ ως κατάσταση αναφοράς, η οποία θα συμβολίζεται \mathcal{R} , έχει οριστεί η κατάσταση του στερεού πριν δεχθεί παραμόρφωση, ενώ μπορεί να οριστεί οποιαδήποτε βολική κατάσταση του στερεού. [12]

Ο όρος παραμόρφωση αναφέρεται σε οποιαδήποτε διαδικασία που οδηγεί σε αλλαγή στο σχήμα, το μέγεθος ή τη θέση ενός σώματος. Ένα στερεό σώμα που υπόκειται σε εξωτερικές δυνάμεις τείνει να μετακινηθεί ή να παραμορφωθεί. Υπάρχουν τέσσερις τρόποι κατά τους οποίους μπορεί να επηρεαστεί ένα υλικό καθώς δέχεται τάση. Αρχικά είναι η μεταφορά (translation), όπου ένα σώμα αναγκάζεται να αλλάξει θέση. Έπειτα υπάρχει η περιστροφή όπου το σώμα αναγκάζεται να αλλάξει τον προσανατολισμό του. Τέλος είναι η διαστολή (dilatation) και η παραμόρφωση (distortion) όπου ένα σώμα αναγκάζεται να αλλάξει μέγεθος και σχήμα, αντίστοιχα.

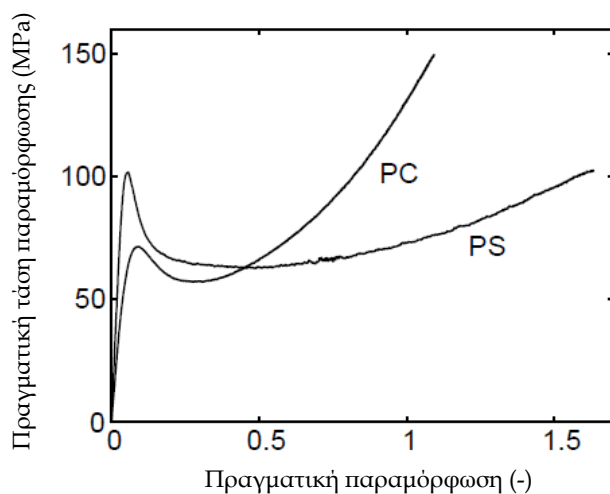
Στην περίπτωση που το σώμα απορροφήσει κάποιες ή όλες τις τάσεις χωρίς να αλλάξει θέση ή προσανατολισμό, δέχεται παραμόρφωση. Η παραμόρφωση περιγράφει την πλήρη αλλαγή της γεωμετρίας του καθώς συγκρίνεται με μία αρχική κατάσταση αναφοράς. Το υλικό αλλάζει σχήμα υπό την επίδραση εξωτερικών τάσεων και μετά από κάποιο χρονικό διάστημα καταλαμβάνει μια νέα περιοχή που αντιστοιχεί στην παραμορφωμένη ή τρέχουσα κατάσταση του στερεού. Υπάρχουν δύο είδη παραμόρφωσης, η ελαστική και η πλαστική παραμόρφωση.

Η ελαστική παραμόρφωση είναι μια αναστρέψιμη διαδικασία, που σημαίνει ότι η παραμόρφωση εξαφανίζεται και το σύστημα επανέρχεται στην αρχική του θέση μετά την αφαίρεση της τάσης. Περιορίζεται στο τέντωμα των δεσμών μεταξύ των ατόμων και δεν προκαλεί μόνιμο αντίκτυπο στο υλικό.[13] Η πλαστική παραμόρφωση είναι μία μη αναστρέψιμη διαδικασία που αφήνει μόνιμη αλλαγή στο υλικό ακόμη και όταν αφαιρεθεί η εφαρμοσμένη τάση, ενώ τα άτομα αναδιατάσσονται. Ωστόσο, όταν ένα υλικό βρίσκεται στην περιοχή πλαστικής παραμόρφωσης, έχει υποστεί πρώτα ελαστική παραμόρφωση. Υπό τάσεις εφελκυσμού, η πλαστική παραμόρφωση συχνά χαρακτηρίζεται από μια περιοχή σκλήρυνσης (hardening region) και μια περιοχή λαιμού- λείπτυνσης (necking region) ενώ στο τέλος θραύεται. Κατά την σκλήρυνση, το υλικό γίνεται ισχυρότερο μέσω των μετατοπίσεων των ατόμων. Στην περιοχή λείπτυνσης (necking region) μειώνεται η επιφάνεια της διατομής του δείγματος μέχρι να επέλθει θραύση.

Μία από τις σημαντικότερες έννοιες που σχετίζονται με την παραμόρφωση, είναι η τάση διαρροής (yield stress) η οποία τα προηγούμενα χρόνια δεν ήταν επαρκώς ορισμένη. Αρχικά, υπήρχε η θεωρία ότι το όριο διαρροής (yield point) ενός στερεού ήταν το σημείο στο οποίο, καθώς αυξάνεται η εφαρμοζόμενη τάση, το παραμορφωμένο στερεό ξεκινάει για πρώτη φορά να εμφανίζει συμπεριφορά ρευστού. Ωστόσο, καθώς οι πειραματικές ικανότητες αυξήθηκαν, κατέστη σαφές ότι, παρόλο που υπάρχει συνήθως ένα μικρό εύρος τάσεων στο οποίο οι μηχανικές ιδιότητες του υλικού αλλάζουν δραματικά (φαινομενική τάση διαρροής), το υλικό παρουσιάζει αργή αλλά συνεχή σταθερή παραμόρφωση όταν καταπονείται για μεγάλο χρονικό διάστημα, δείχνοντας μια αρχική γραμμική ελαστική απόκριση στην εφαρμοζόμενη τάση.[14] Συμπερασματικά, το όριο διαρροής είναι το σημείο σε μια καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης στο οποίο η καμπύλη σταθεροποιείται και υποδεικνύει το όριο της ελαστικής παραμόρφωσης και την αρχή της πλαστικής. [15]

Κάτω από το όριο διαρροής, ένα υλικό θα παραμορφωθεί ελαστικά και θα επανέλθει στο αρχικό του σχήμα όταν αφαιρεθεί η ασκούμενη τάση. Μόλις περάσει τη τάση διαρροής, ένα μέρος

της παραμόρφωσης θα είναι μόνιμο και μη αναστρέψιμο και είναι γνωστό ως πλαστική παραμόρφωση. Επίσης, ο όρος αντοχή θραύσης χρησιμοποιείται συχνά για τον προσδιορισμό του μέγιστου επιτρεπόμενου φορτίου σε ένα μηχανικό εξάρτημα, καθώς αντιπροσωπεύει το ανώτερο όριο των δυνάμεων που μπορούν να εφαρμοστούν χωρίς να προκληθεί μόνιμη παραμόρφωση. [14]



Σχήμα 2: Εγγενής (*intrinsic*) συμπεριφορά του πολυανθρακικού (*polycarbonate*) PC και του πολυστερενίου (PS) υποκείμενων σε μοναξονική θλίψη [16]

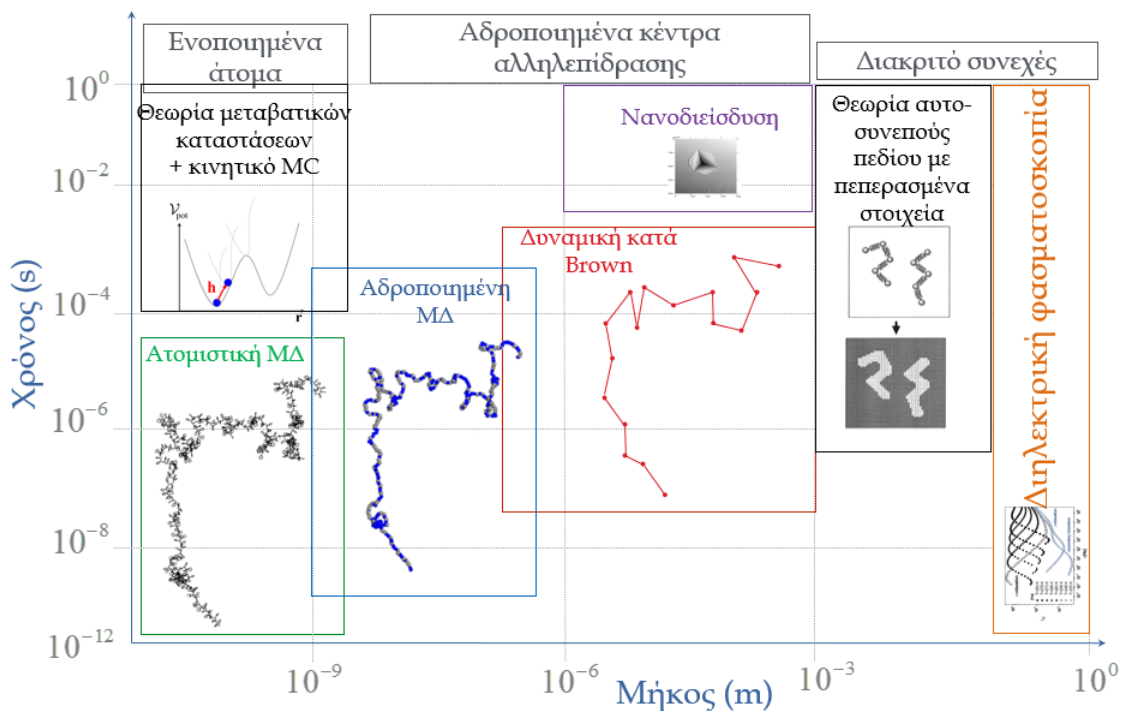
Είναι γνωστό ότι πλαστική παραμόρφωση σε άμορφα πολυμερή ελέγχεται άμεσα από τις μοριακές κινήσεις σε τμηματική κλίμακα (*segmental scale*). Οπότε συμπεραίνεται ότι το μοριακό βάρος και οι διαπλοκές των αλυσίδων δεν επηρεάζουν σημαντικά το σημείο διαρροής ενώ οι δευτερογενείς αλληλεπιδράσεις και η κινητική ελεύθερου όγκου είναι ιδιαίτερης σημασίας. Μόλις ξεπεραστεί η κρίσιμη τάση, η τάση για περαιτέρω ροή θα πρέπει να είναι σταθερή, έως ότου το δίκτυο αλυσίδων αρχίσει να προσανατολίζεται, το οποίο εκδηλώνεται με τη σκλήρυνση του δείγματος κατά την καταπόνηση. Ο συνδυασμός του μαλακώματος (*strain softening*) του δείγματος μετά την τάση διαρροής, καθώς και της επακόλουθης σκλήρυνσης (*strain hardening*) με την αύξηση της παραμόρφωσης, φαίνεται να είναι βασικός για την κατανόηση της μηχανικής συμπεριφοράς του άμορφου πολυμερούς κατά την παραμόρφωση. [16]

1.3. Μοριακές προσομοιώσεις

Με την ευρεία έννοια, η μοριακή μοντελοποίηση και προσομοίωση μπορεί να οριστεί ως η χρήση υπολογιστικών μεθόδων για την περιγραφή της συμπεριφοράς της ύλης σε ατομικό ή μοριακό επίπεδο. [17] Ο λόγος που οι μοριακές προσομοιώσεις είναι τόσο σημαντικές είναι ότι

χρησιμοποιούνται κυρίως σε προβλήματα που δεν λύνονται με αναλυτικό τρόπο. Με τη χρήση υπολογιστή μπορούν να εξαχθούν τα επιθυμητά αποτελέσματα με ικανοποιητική ακρίβεια. [18]

Οι μοριακές προσομοιώσεις βασίζονται συνήθως στην κλασική φυσική και περιγράφουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ ατόμων με εμπειρικές συναρτήσεις δυναμικού (πεδία δυνάμεων). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να είναι εφικτή η πραγματοποίηση υπολογιστικών πειραμάτων σε μεγαλύτερες κλίμακες μήκους και χρόνου χρησιμοποιώντας μοριακές προσομοιώσεις από ό,τι με αυστηρότερες κβαντομηχανικές μεθόδους, αλλά με τον κίνδυνο να μην είναι απόλυτα χημικά ρεαλιστικές. Αδροποιημένες μέθοδοι όπου το υλικό περιγράφεται σε επίπεδο ομάδων ατόμων (coarse-grained methods), επιτρέπουν μελέτη σε ακόμη μεγαλύτερες κλίμακες χρόνου και μήκους, αντικαθιστώντας ορισμένα άτομα με ένα μέσο δυναμικό πεδίο και/ή ομαδοποιώντας σύνολα ατόμων προς «υπεράτομα», τοποθετούμενα σε αντιπροσωπευτικές θέσεις. [18]



Σχήμα 3: Μέθοδοι μοριακής προσομοίωσης σε διαφορετικές κλίμακες μήκους και χρόνου και ενδεικτικές πειραματικές μέθοδοι [19]

Με τη χρήση των προσομοιώσεων έχουμε τη δυνατότητα να εξαγάγουμε ακριβή αποτελέσματα χωρίς να χρειάζεται να βασιζόμαστε σε προσεγγιστικές θεωρίες. Συνήθως γίνεται σύγκριση των ιδιοτήτων που λαμβάνονται από την προσομοίωση, με συγκεκριμένο μοντέλο της μοριακής γεωμετρίας και αλληλεπιδράσεων, με πειραματικά δεδομένα φυσικών πειραμάτων. Στην περίπτωση που οι προβλέψεις της προσομοίωσης και οι πειραματικές μετρήσεις δεν είναι συμβατές, το μοντέλο θεωρείται μη ικανοποιητικό και χρειάζεται βελτίωση. Επίσης, συχνά τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων συγκρίνονται με θεωρητικά αποτελέσματα που έχουν εξαχθεί από αναλυτικές θεωρίες επικαλούμενες το ίδιο μοντέλο όπως οι προσομοιώσεις. Σε αυτή την περίπτωση δοκιμάζεται η ικανότητα της θεωρίας να προβλέπει τα αποτελέσματα των

προσομοιώσεων, τα οποία αντιμετωπίζονται ως πειραματικά δεδομένα. Ασυμφωνία μεταξύ θεωρίας και προσομοιώσεων βασισμένων πάνω στο ίδιο μοριακό μοντέλο δείχνει πως πρέπει να βελτιωθούν οι προσεγγίσεις που επικαλείται η θεωρία. [18]

Μία από τις συχνότερες μεθόδους που χρησιμοποιείται για την μελέτη πολυμερικών γυαλιών είναι η Μοριακή Δυναμική (ΜΔ) [20], [21], [22], η οποία βασίζεται στη λύση των κλασικών εξισώσεων κίνησης ενός συστήματος σε μικροσκοπική αναπαράσταση, μέσω αριθμητικής ολοκλήρωσης. [23] Η προσομοίωση της κίνησης πραγματοποιείται με την αριθμητική επίλυση των κλασικών Νευτώνειων εξισώσεων, ενώ το σύνολο των πιθανών θέσεων των ατόμων μπορεί να δώσει το προφίλ του συνόλου απεικονίσεων για ένα δεδομένο σύστημα ή υποσύστημα. [24] Η ΜΔ μπορεί επίσης να παρέχει πληροφορίες για τις θερμοδυναμικές και δυναμικές ιδιότητες του συστήματος, που υπολογίζονται ως μέσοι όροι κατά μήκος της τροχιάς (χρονικής εξέλιξης) του [23]. Συχνά χρησιμοποιούνται προσομοιώσεις ΜΔ για τη διερεύνηση των διαμορφώσεων πρωτεϊνών και τελειοποίηση δομών λαμβανομένων από περίθλαση ακτινών Χ. [24] Τέλος, με μερικές τροποποιήσεις [23], γίνεται αποτελεσματικός χειρισμός προβλημάτων που περιλαμβάνουν δύσκαμπτους δονητικούς βαθμούς ελευθερίας (stiff vibrations), ανόμοιες μάζες και δυνάμεις μεγάλης εμβέλειας που εμφανίζονται σε υπολογισμούς μοριακής δυναμικής μεγάλης κλίμακας. [25]

Μια ακόμη μέθοδος, η δυναμική πλέγματος (lattice dynamics), βασίζεται στην ανάπτυξη κατά Taylor της δυναμικής ενέργειας του συστήματος γύρω από ένα τοπικό ελάχιστο ή μία εγγενή δομή (inherent structure) των ατόμων. Στη θεωρία της δυναμικής πλέγματος διακρίνονται δύο τύποι αρμονικών προσεγγίσεων: η αυστηρή αρμονική προσέγγιση και η οιονεί αρμονική προσέγγιση. Το αρμονικό μοντέλο ορίζει ότι όλες οι ατομικές ταλαντώσεις σε ένα στερεό είναι καθαρά αρμονικές. Θεωρείται η κατάσταση ελάχιστης δυναμικής ενέργειας υπό δεδομένη χωρική έκταση του συστήματος, δηλαδή η κατάσταση λεπτομερούς μηχανικού ισοζυγίου των ατόμων [26]. Τα στοιχεία της Εσσιανής μήτρας των δευτέρων παραγώγων της δυναμικής ενέργειας ως προς τις συντεταγμένες των ατόμων, H_{ij} , θεωρούνται ανεξάρτητα από την επιβαλλόμενη στο σύστημα παραμόρφωση. [5] Ένα τέτοιο μοντέλο είναι ανεπαρκές για να εξηγήσει τη θερμική διαστολή των ατόμων, καθώς η απόσταση ισορροπίας μεταξύ των ατόμων είναι ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία. [27] Στην οιονεί αρμονική προσέγγιση αναγνωρίζεται ότι τα στοιχεία της Εσσιανής μήτρας εξαρτώνται από την παραμόρφωση, δηλαδή ισχύει $H_{ij} = H_{ij}(\epsilon)$ [5], ενώ ο όρος οιονεί αρμονική χρησιμοποιείται επίσης για να περιγράψει θεωρίες στις οποίες τα στοιχεία της Εσσιανής μήτρας εξαρτώνται και από τη θερμοκρασία, δηλαδή $H_{ij} = H_{ij}(\epsilon, T)$ [28]. Αυτή η διαφορά είναι κρίσιμη, καθώς η ακρίβεια της αρμονικής προσέγγισης εξαρτάται από το μέγεθος των μετατοπίσεων από τη δομή αναφοράς σε μία πεπερασμένη θερμοκρασία.

1.4. Η υπερεπιφάνεια δυναμικής ενέργειας

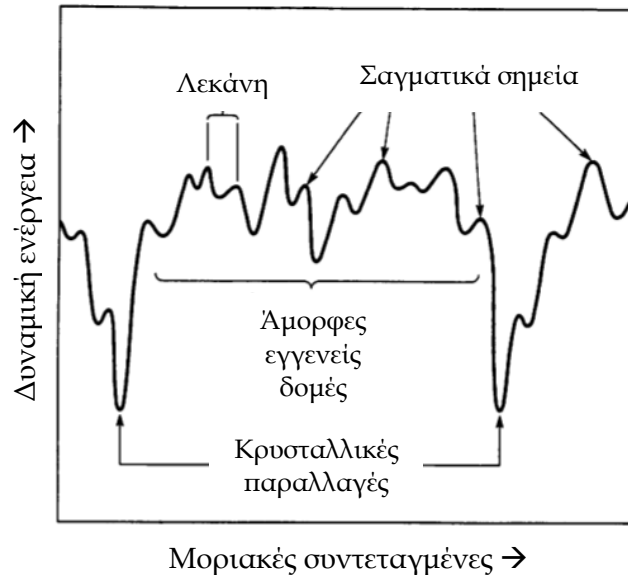
Μοριακές προσομοιώσεις έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς σε πειράματα άσκησης μεγάλης τάσης σε υαλώδη πολυμερή. Τα ελάχιστα της δυναμικής ενέργειας παίζουν σημαντικό ρόλο στην υαλώδη κατάσταση των πολυμερών και η πιθανότητα κατάληψης των ελάχιστων γύρω από τα οποία έχει στερεοποιηθεί ένα μακροσκοπικό γυαλί, όπως το πολυστυρένιο, εξαρτάται από το ιστορικό σχηματισμού του. Για την κατανόηση της κίνησης των ατόμων ενός πολυμερούς κατά την παραμόρφωση είναι σημαντική η μελέτη της υπερεπιφάνειας δυναμικής ενέργειας του υλικού. Καλές εκτιμήσεις των μακροσκοπικών ιδιοτήτων του γυαλιού αποκτώνται ως μέσοι όροι των αντίστοιχων ιδιοτήτων των λεκανών (basins) γύρω από τις διαφορετικές εγγενείς δομές (τοπικά ελάχιστα της υπερεπιφάνειας δυναμικής ενέργειας) κοντά στις οποίες είναι παγιδευμένο. Οπότε, η ικανότητα μίας μεθόδου μοριακής προσομοίωσης να παράγει αντιπροσωπευτικές απεικονίσεις ελάχιστης ενέργειας είναι ύψιστης σημασίας για τη μοντελοποίηση των πολυμερικών γυαλιών. [5]

Είναι σημαντική η μελέτη του ενεργειακού πεδίου ενός υλικού καθώς η υπερεπιφάνεια δυναμικής ενέργειας $U(r^N)$ καθορίζει όλες τις θερμοδυναμικές και κινητικές ιδιότητες του κλασσικού ατομικού συστήματος. Σε ένα καρτεσιανό σύστημα υπάρχουν $3N$ συντεταγμένες, μία για την θέση του κάθε ατόμου. Οι δυνατές τιμές (πεδίο τιμών) της ενέργειας συναρτήσει της απεικόνισης ορίζουν μια υπερεπιφάνεια σε ένα χώρο $3N + 1$ βαθμών ελευθερίας που είναι γνωστή ως η υπερεπιφάνεια δυναμικής ενέργειας (Potential Energy Landscape, PEL).

Σε μοριακά συστήματα με χημικούς δεσμούς είναι αδύνατο να επιβληθεί ομοιόμορφο πεδίο παραμόρφωσης. Το σύστημα που περιέχει δεσμούς δεν επιτρέπει γραμμικές παραμορφώσεις των θέσεων των ατόμων, δηλαδή αλλαγή της θέσης του ατόμου κατά τρόπο τέτοιο που η νέα θέση του ατόμου προκύπτει από ένα γραμμικό μετασχηματισμό των παλαιών συντεταγμένων του. [29] Η μετατόπιση των ατόμων ενός μορίου σχετικά με τις απεικονίσεις του, επιτυγχάνεται με την επιβολή μικρού βήματος παραμόρφωσης στις πλευρές του περιοδικού κουτιού προσομοίωσης, η οποία αλλάζει τη θέση κάθε μητρικής αλυσίδας σε σχέση με τις περιοδικές εικόνες (periodic images) της στο προσομοιωμένο σύστημα. Αυτή η διαταραχή των σχετικών θέσεων των μορίων διαταράσσει το σύστημα από το τοπικό ελάχιστο ενέργειας. Επαναφέροντας ξανά την ενέργεια του συστήματος σε τοπικό ελάχιστο, αλλά υπό τα παραμορφωμένα όρια του κουτιού προσομοίωσης, υπαγορεύει στις πολυμερικές αλυσίδες την αναζήτηση νέου προσανατολισμού και διαμόρφωσης. Η επαναλαμβανόμενη άσκηση τάσης στο κουτί και στη συνέχεια, η ελαχιστοποίηση της ενέργειας, προσομοιώνει μεγάλες παραμορφώσεις, χρησιμοποιώντας μικρά βήματα. [29] Για ένα προκαθορισμένο ασκούμενο τανυστή τάσεων παράγεται μια μικροσκοπική απεικόνιση του συστήματος ελαχιστοποιώντας τη δυναμική του ενέργεια.

Τα γυαλιά είναι υλικά τα οποία έχουν παγιδευτεί εκτός θερμοδυναμικής ισορροπίας. Η προσέγγιση στην ισορροπία με τη χρονική εξέλιξη των υαλωδών συστημάτων είναι γνωστή ως φυσική γήρανση (physical ageing). Αυτό αναφέρεται στο φαινόμενο της επιβράδυνσης των κινήσεων εσωτερικά του μορίου, με την πάροδο του χρόνου. Εκτιμάται επίσης ότι, μετά από παραμόρφωση, η δυναμική (dynamics), σε ένα πολυμερικό γυαλί μπορεί να επιταχυνθεί, μια

διαδικασία που μερικές φορές περιγράφεται ως «αναγέννηση» (mechanical rejuvenation). [30] Η φυσική γήρανση θεωρείται ότι έχει άμεση σχέση με τις μεταβάσεις μεταξύ διαφορετικών τοπικών ελαχίστων της υπερεπιφάνειας ενέργειας. [31]



Σχήμα 4: Σχηματικό διάγραμμα της πιθανής δυναμικής ενέργειας σε πολυδιάστατο χώρο προσομοίωσης για σύστημα πολλών σωματιδίων [32]

Η υπερεπιφάνεια δυναμικής ενέργειας εμφανίζει στάσιμα σημεία (τοπικά ελάχιστα, μέγιστα και σαγματικά σημεία) στα οποία η βαθμίδα της δυναμικής ενέργειας είναι μηδέν.

$$\nabla U(\mathbf{r}^N) = 0 \quad (1.1)$$

Οπότε:

$$\frac{\partial U(\mathbf{r}^N)}{\partial x_i} = 0, \quad \frac{\partial U(\mathbf{r}^N)}{\partial y_i} = 0, \quad \frac{\partial U(\mathbf{r}^N)}{\partial z_i} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, N$$

Αυτές οι εξισώσεις υποδηλώνουν ότι η καθαρή δύναμη που ασκείται σε κάθε σωματίδιο είναι μηδέν

$$\mathbf{F}_i = 0 \quad (1.2)$$

Επομένως, τα σημεία των τοπικών ελαχίστων αντιστοιχούν σε μηχανικά ευσταθείς απεικονίσεις των ατόμων μέσα στο σύστημα. Η οιονεί αρμονική προσέγγιση εφαρμόζεται γύρω από τοπικά ελάχιστα του συστήματος, στην υπερεπιφάνεια δυναμικής ενέργειας.

Υπάρχουν δύο βασικά είδη στάσιμων σημείων που θα μας απασχολήσουν εδώ: τα τοπικά ελάχιστα της υπερειπιφάνειας ενέργειας και τα σαγματικά σημεία πρώτης τάξεως μεταξύ τους. Κάθε ελάχιστο περικλείεται στη δική του «λεκάνη έλξης» (basin of attraction), που πιο απλά ορίζεται ως το σύνολο όλων των απεικονίσεων στην «κοιλιάδα» του, δηλαδή όλων των απεικονίσεων από τις οποίες μια διαδρομή πιο απότομης καθόδου (steepest descent) μέσα στον 3N-διάστατο χώρο απεικονίσεων οδηγεί στο ελάχιστο). Η καμπυλότητα που περιβάλλει το ακρότατο είναι θετική, δηλαδή οποιαδήποτε απομάκρυνση από το σημείο αυξάνει τη δυναμική ενέργεια. Επίσης, ισοδύναμα ελάχιστα μπορούν να επιτευχθούν με μεταθέσεις πανομοιότυπων σωματιδίων. Αυτό υπονοεί ότι, για μια καθαρή ουσία, κάθε ελάχιστο ανήκει σε μια ομάδα $N!$ ενεργειακά ισοδύναμων ελαχίστων που κατανέμονται σε όλο τον πολυδιάστατο χώρο απεικονίσεων [32]. Από την άλλη μεριά, όταν ένα σύστημα βρίσκεται σε ένα σαγματικό σημείο, μπορεί να κινηθεί προς μία ή περισσότερες κατευθύνσεις γύρω από το σημείο και να μειωθεί η δυναμική του ενέργεια, ενώ ως προς όλες τις υπόλοιπες κατευθύνσεις παραμένει ελάχιστη.

Τα ελάχιστα αντιστοιχούν σε μηχανικά ευσταθείς διατάξεις των N σωματιδίων στο χώρο, με μηδενική δύναμη σε κάθε σωματίδιο. Τα χαμηλότερα από ενεργειακής άποψης ελάχιστα είναι εκείνα των οποίων οι γειτονιές θα επιλέγονταν για κατάληψη από το σύστημα, εάν ψυχόταν προς το απόλυτο μηδέν αρκετά αργά, ώστε να διατηρείται μονίμως η θερμοδυναμική ισορροπία. Για μια καθαρή κρυσταλλώσιμη ουσία, αυτό θα αντιστοιχούσε σε έναν τέλειο κρύσταλλο.

Μέσα από μελέτη της υπερειπιφάνειας δυναμικής ενέργειας για δεδομένη χωρική έκταση του συστήματος μπορούν να αναγνωριστούν μηχανικά ευσταθείς μοριακές δομές. Κατά την παραμόρφωση του υλικού, που τροποποιεί τη χωρική του έκταση, οι δομές αυτές τροποποιούνται. Μελετώντας πως τα τοπικά ελάχιστα δυναμικής ενέργειας που αναπαριστούν ένα υαλώδες υλικό αποκρίνονται στην επιβολή παραμόρφωσης, μπορούμε να λάβουμε εκτιμήσεις των μηχανικών ιδιοτήτων συγκρίσιμες με πειραματικά δεδομένα. Τέλος οι μεταβολές ενέργειας αντιπροσωπευτικών τοπικών ελαχίστων παρέχουν μια αρχική εκτίμηση των ιδιοτήτων, χωρίς να προσμετρηθούν οι αντίστοιχες εντροπικές συνεισφορές.

1.5. Προηγούμενες μελέτες

Μια από τις σημαντικότερες δυνατότητες των μοριακών προσομοιώσεων είναι η δυνατότητα πρόβλεψης μηχανικών ιδιοτήτων ακόμη και υλικών που δεν έχουν δημιουργηθεί ακόμα. Αυτό τις καθιστά σημαντικό εργαλείο στο σχεδιασμό νέων υλικών. Λόγω της χρηστικότητας των πολυμερικών γυαλιών σε εφαρμογές υψηλής απόδοσης, όπως ιατρικές εφαρμογές [33], είναι σημαντική η μελέτη τους κατά την εφαρμογή τάσης. Υπάρχουν αρκετές μελέτες με χρήση μοντελοποίησης, που έχουν ως στόχο την επεξήγηση φαινομένων αλλαγής της σκληρότητας άμορφων υαλωδών πολυμερών κατά τη διάρκεια της παραμόρφωσης καθώς και τη διερεύνηση φαινομένων πλαστικής παραμόρφωσης και μελέτη των ιδιοτήτων τους.

Το στατικό μοντέλο που χρησιμοποιείται στις παρακάτω μελέτες δεν παρέχει καμία πρόβλεψη για την χρονικά εξαρτώμενη συμπεριφορά παραμόρφωσης. Πιο αναλυτικά, τα άτομα θεωρείται ότι δονούνται γύρω από ένα τοπικό ενεργειακό ελάχιστο, τόσο στην αρχική όσο και στην παραμορφωμένη κατάσταση (οιονεί αρμονική προσέγγιση – quasi-harmonic approximation), αλλά δεν θεωρούνται εκπεφρασμένα οι δυναμικές τροχιές των ατόμων. Ενεργοποιείται τμηματική κίνηση του συστήματος από την αύξηση της ενέργειας που προκαλείται λόγω παραμόρφωσης του περιοδικού κουτιού. Ο ρυθμός παραμόρφωσης υποτίθεται χαμηλός σε σχέση με το χρόνο που χρειάζεται το σύστημα για να κατανεμηθεί ανάμεσα στις μικροκαταστάσεις που απαρτίζουν μία λεκάνη σύμφωνα με τις επιταγές μιας τοπικής θερμικής ισορροπίας μέσα στη λεκάνη, αλλά υψηλός σε σχέση με το χρόνο που απαιτείται για μετάβαση προς άλλες λεκάνες (βλ. Σχήμα 4) κατά τη διαδικασία της φυσικής γήρανσης (υπόθεση διαχωρισμού κλιμάκων χρόνου – time scale separation).

Οι Theodorou και Suter [34] χρησιμοποίησαν ένα σύστημα πολυμερικών αλυσίδων στα όρια ενός κουτιού προσομοίωσης με όγκο V γεμάτο με άμορφο πολυμερές. Για την απλοποίηση του συστήματος επικαλέστηκαν περιοδικές οριακές συνθήκες, ενώ τα περιεχόμενα του κουτιού προέκυψαν από μία μητρική αλυσίδα πολυπροπυλενίου της μορφής $\text{CH}_3\text{CHR}-(\text{CH}_2\text{CHR})_{x-1}\text{CH}_3$ ($\text{R}=\text{CH}_3$). Για την ανάγκη των υπολογισμών της ανταπόκρισης του συστήματος στην παραμόρφωση, χρησιμοποιήθηκε μικρό βήμα παραμόρφωσης (της τάξης του 0.001) και θεωρήθηκε ότι το σύστημα περιορίζεται στην περιοχή ενός τοπικού ελαχίστου της συνολικής δυναμικής ενέργειας.

Η θερμοδυναμική ανάλυση έδειξε ότι η συνεισφορά της εντροπίας στην ελαστική απόκριση της παραμόρφωσης δεν υπερβαίνουν το 15% στα πολυμερικά γυαλιά, ενώ η συνεισφορά της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος είναι σημαντική. Για αυτόν το λόγο αγνοήθηκε η εντροπία και οι υπολογισμοί εστίασαν στη δυναμική ενέργεια και τις παραγώγους της. Η στατιστικο-μηχανική ανάλυση δικαιολόγησε την χρήση της δυναμικής ενέργειας του στατικού συστήματος στη θέση της ενέργειας Helmholtz. Επίσης υπέδειξε ότι οι δονητικές συνεισφορές των δύσκαμπτων βαθμών ελευθερίας (μηκών δεσμών και δεσμικών γωνιών) δεν είναι σημαντικές, οπότε ο υπολογισμός των ελαστικών σταθερών μπορεί να γίνει από αλλαγές στη δυναμική ενέργεια των μικροσκοπικών στατικών δομών καθώς υποβάλλονται σε παραμόρφωση.

Τέλος υπολογίσθηκαν οι μέσες τιμές και οι τυπικές αποκλίσεις των ελαστικών σταθερών και του μέτρου ισόθερμης συμπιεστότητας με δύο προσεγγίσεις, που βασίστηκαν στη θεώρηση της δυναμικής ενέργειας (energy approach) και στη θεώρηση των δυνάμεων πάνω στα άτομα (force approach). Τα αποτελέσματα από τις δύο καταστρώσεις ήταν συνεπή μεταξύ τους. Παρατηρήθηκαν μικρές αποκλίσεις μεταξύ θεωρητικών εκτιμήσεων και πειραματικών τιμών, με την ενεργειακή προσέγγιση να προβλέπει τις ελαστικές σταθερές με σφάλμα μικρότερο του 15% και την προσέγγιση των δυνάμεων να δίνει ακόμα καλύτερα αποτελέσματα. Έτσι, οι συγγραφείς συμπέραναν ότι και οι δύο προσεγγίσεις ήταν επιτυχείς στην πρόβλεψη των ελαστικών σταθερών του συστήματος.

Οι Mott και συνεργάτες [29] χρησιμοποίησαν μια λεπτομερή ατομική προσέγγιση ώστε να ερευνηθεί η κινητική και οι επιπτώσεις της πλαστικής παραμόρφωσης σε υαλώδη ατακτικά πολυμερή που υποβλήθηκαν σε παραμορφώσεις έως της τάξεως του 20% σε σχέση με την αρχική

κατάσταση. Το κύριο ενδιαφέρον ήταν η μελέτη του τρόπου με τον οποίο η συνολική καταπόνηση ενός συστήματος εκφράζεται από τοπικές μοριακές ανακατατάξεις. Κατά την παραμόρφωση των μικροδομών βρέθηκε ότι η ελαστική παραμόρφωση διακόπτεται από απότομα πλαστικά συμβάντα (plastic events), υποδηλώνοντας μη αναστρέψιμες αναδιατάξεις του συστήματος, οι οποίες ήταν ανεξάρτητες από το μέγεθος του συστήματος. Με διερεύνηση των μοριακών διατμηματικών κινήσεων που συνόδευαν τις μη αναστρέψιμες ανακατατάξεις εντός του συστήματος δεν βρέθηκε εμφανής συσχέτιση με κινητικές παραμέτρους. Επίσης οι τοπικές ατομικές τάσεις δε βρέθηκε να σχετίζονται με τα ακριβή τοπολογικά χαρακτηριστικά της αλυσίδας. Συνολικά τα αποτελέσματα τους βρέθηκαν σε συμφωνία με τα τότε διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα.

Οι Argon και συνεργάτες [1], χρησιμοποιώντας μοριακή προσομοίωση υαλώδους πολυπροπυλενίου σχηματισμένου από μια μητρική αλυσίδα με σταθερά μήκη δεσμών και δεσμικές γωνίες, ασχολήθηκαν με το φαινόμενο που ονομάζεται χαλάρωση (relaxation). Αυτό το φαινόμενο περιγράφει τον τρόπο με τον οποίο τα πολυμερή απελευθερώνουν την τάση που προκύπτει μετά από την συνεχή άσκηση τάσης. Λόγω της ιξωδοελαστικότητάς τους, τα πολυμερή συμπεριφέρονται κατά μη γραμμικό τρόπο, χωρίς να ακολουθούν το νόμο του Hook. [35]

Το κουτί προσομοίωσης της εργασίας των Argon et al. [1] ήταν ένας μοναδιαίος κύβος που περιείχε πανομοιότυπες αλυσίδες χρησιμοποιώντας περιοδικές οριακές συνθήκες και κατάλληλη πυκνότητα στερεάς κατάστασης. Στο μοντέλο θεωρήθηκε ότι τα μήκη δεσμών και οι γωνίες μεταξύ των δεσμών είναι σταθερά, καθώς και ότι οι περιστροφές τους περιγράφονται από δυναμικό στρέψης με βάση το μοντέλο περιστροφικών ισομερικών καταστάσεων (rotational isomeric state model). Η δομή και τα χαρακτηριστικά αυτού του μοντέλου ήταν ειδικά για το πολυπροπυλένιο, θεωρήθηκε, όμως, ότι τα αποτελέσματα είναι γενικά και εφαρμόσιμα και σε άλλα υαλώδη πολυμερή.

Η πλαστική παραμόρφωση μεταξύ των ατόμων είναι συνυφασμένη με την εμφάνιση διατμητικών ζωνών, όπου μικρής εμβέλειας ατομικές μετατοπίσεις οδηγούν σε μετασχηματισμό εντός ενός στοιχειώδους όγκου, ενώ η εξωτερική περιοχή επηρεάζεται μόνο ελαστικά. Στις παρούσες ατομιστικές προσομοιώσεις, όμως, αποδείχθηκε ότι για όλα τα μεγέθη συστήματος που μπορούσαν να μελετηθούν, συμπεριλαμβανομένων μεγάλων διαστάσεων (σχεδόν 3,4 nm), επηρεάστηκε το σύνολο του συστήματος από την παραμόρφωση και δεν εντοπίστηκε μη επηρεασμένη εξωτερική περιοχή.

Οι Seung Soon Jang και Won Ho Jo [21] ασχολήθηκαν με την μελέτη της συμπεριφοράς του πολυ(τερεφθαλικού τριμεθυλενίου) PTT (poly-trimethylene terephthalate) σε άμορφη κατάσταση, χρησιμοποιώντας ατομιστικές προσομοιώσεις με συνδυασμό μεθόδων μοριακής δυναμικής (molecular dynamics) και μοριακής μηχανικής (molecular mechanics), καθώς του ασκείται ομοαξονική έκταση και συμπίεση.

Με τη χρήση αναλύσεων της διαμόρφωσης της αλυσίδας, όπως ο προσανατολισμός των δεσμών, η κατανομή διεδρων γωνιών και των όγκων Voronoi (γεωμετρικών τόπων των σημείων του χώρου που είναι πλησιέστερα προς ένα άτομο από οποιοδήποτε άλλο), η αλυσίδα PTT υπό εφελκυστική τάση υπέστη αλλαγές στη διαμόρφωση διαφορετικές από αυτές υπό συνθήκη συμπίεσης. Για τα ίδια επίπεδα παραμόρφωσης, τα επίπεδα τάσης ήταν υψηλότερα κατά τη θλίψη

από ό,τι κατά τον εφελκυσμό, ενώ αποδείχτηκε ότι δεν υπήρχαν δομικές ατέλειες στο κελί προσομοίωσης, οι οποίες και θα μπορούσαν να συμβάλουν σε αυτή την παρατήρηση. Η τάση διαρροής (yield stress) ήταν 0.4 και 0.6 GPa κατά τον εφελκυσμό και τη θλίψη, αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές είναι υψηλότερες από τις τυπικές πειραματικές για ένα άμορφο πολυμερές στην υαλώδη κατάσταση. Αυτό πιθανόν οφείλεται σε δύο λόγους. Αρχικά το πολυμερές που χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση δε διέθετε ατέλειες σε μικροσκοπικό και μακροσκοπικό επίπεδο, που ευνοούν την εμφάνιση διαρροής σε πραγματικά πολυμερή. Επίσης η μέθοδος της μοριακής μηχανικής πραγματοποιήθηκε σε σταθερή θερμοκρασία 0 K, όπου είναι πιθανό το όριο διαρροής (yield point) να είναι μεγαλύτερο από αυτό που θα παρατηρούνταν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, από όπου προέρχονται τα περισσότερα πειραματικά δεδομένα, καθώς η τάση διαρροής αυξάνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας. Επίσης τα αποτελέσματα της μελέτης δείχνουν ότι η διαμόρφωση της αλυσίδας PTT αλλάζει λιγότερο κατά τον εφελκυσμό παρά κατά τη θλίψη για την ίδια απόλυτη τιμή της παραμόρφωσης.

Γενικά, ο όγκος ενός υαλώδους πολυμερούς του οποίου ο λόγος Poisson είναι μικρότερος από την τιμή 0.5, αυξάνεται με την εφαρμογή μοναξονικής εκτατικής τάσης και μειώνεται υπό μοναξονική θλιπτική τάση. Η αλλαγή στην ενεργειακή κατάσταση του PTT με την τάση δείχνει επίσης ότι η ενέργεια στρέψης των διεδρων γωνιών και η ενέργεια αλληλεπιδράσεων van der Waals παίζουν σημαντικότερο ρόλο στην παραμόρφωση υπό έκταση παρά υπό θλίψη. Μέσω της προσέγγισης που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή τη μελέτη, συμπεραίνεται ότι οι μηχανισμοί παραμόρφωσης κατά την έκταση και κατά τη θλίψη είναι διαφορετικοί μεταξύ τους σε μικροδομικό επίπεδο. Η προσομοιωμένη δομή του PTT, μέσω ατομικής μοντελοποίησης, είχε τα χαρακτηριστικά ενός άμορφου και ισότροπου υλικού, ενώ η πυκνότητα και η ενεργειακή του κατάσταση ήταν πολύ κοντά σε αποτελέσματα που προέκυψαν από το πειραματικά και τη θεωρητικά.

Πιο πρόσφατα οι Riggleman και συνεργάτες [36] ασχολήθηκαν με τη μελέτη της προέλευσης της μοριακής κινητικότητας (molecular mobility) σε πολυμερικά γυαλιά κατά την παραμόρφωση. Υιοθετήθηκε μια συντονισμένη πειραματική και υπολογιστική προσέγγιση για την εξέταση της τμηματικής κίνησης ενός υαλώδους πολυμερούς που υφίσταται σταθερό βήμα παραμόρφωσης. Μέσω ενός συνδυασμού προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής και πειραμάτων οπτικής φωτολευκανσης (optical photobleaching experiments), διερευνήθηκε άμεσα πώς εξελίσσεται η δυναμική ετερογένεια κατά τη διάρκεια της παραμόρφωσης. Από αυτήν την ανάλυση προέκυψαν δύο διαφορετικές υποθέσεις: νωρίς στην παραμόρφωση, η δυναμική του γυαλιού είναι έντονα ετερογενής, όπως αποδεικνύεται από το φάσμα των χρόνων χαλάρωσης που μετρήθηκαν πειραματικά και του ποσοστού συμμετοχής των ατόμων σε μη γραμμικές μετατοπίσεις που μετρήθηκε υπολογιστικά. Μετά την έναρξη της πλαστικής ροής, η δυναμική γίνεται σημαντικά πιο ομοιογενής και το ποσοστό συμμετοχής αυξάνεται σημαντικά.

Συνοπτικά, τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων των Riggleman και συνεργατών, παρείχαν μια άμεση ερμηνεία των πειραμάτων, στα οποία, πριν την εμφάνιση ροής, εντοπιζόνταν μοριακές αναδιατάξεις μέσα από συστάδες μορίων που κινούνταν από κοινού. Όπως προχωρούσε η παραμόρφωση με την έναρξη της ροής, η κινητικότητα αυξήθηκε και η κίνηση έγινε πιο ομοιογενής. Σε μεγάλες παραμορφώσεις, το σύστημα παρουσίασε σημάδια σκλήρυνσης (strain

hardening) και η κίνηση των μορίων μειώθηκε σημαντικά. Ο μεγαλύτερος περιορισμός σε αυτές τις προσομοιώσεις ήταν η δυσκολία χρήσης πανομοιότυπων συνθηκών με τα πειραματικά δεδομένα, καθώς υπήρχε πολύ μεγάλη διαφορά ανάμεσα στην κλίμακα χρόνου (ρυθμό παραμόρφωσης) στην οποία πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα και τις κλίμακες χρόνου που είναι προσβάσιμες από τις μοριακές προσομοιώσεις. Ωστόσο, όταν οι χρόνοι χαλάρωσης μετρήθηκαν με βάση το μη παραμορφωμένο σύστημα (undeformed values), η συμφωνία μεταξύ των αποτελεσμάτων ήταν αξιοσημείωτη.

1.6. Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι ο ορισμός και ο υπολογισμός του τανυστή των τροπών σε ατομιστικό επίπεδο (atomic-level strain tensor), δηλαδή με μόνη γνώση την αλλαγή των θέσεων των ατόμων κατά τη διάρκεια μιας εξωτερικά επιβαλλόμενης παραμόρφωσης. Οι ατομικιστικά υπολογιζόμενες παραμορφώσεις επιτρέπουν την εύρεση και ταυτοποίηση πλαστικών γεγονότων τα οποία συμβαίνουν σε ατομικό επίπεδο, καθώς ασκείται ομοαξονική τάση στο δείγμα άμορφου υαλώδους πολυμερούς σε στερεά κατάσταση. Επίσης, αποτελούν ένα πρώτο βήμα για τον ορισμό τοπικών ελαστικών σταθερών τόσο σε (μακροσκοπικά) ομοιογενή όσο και ανομοιογενή (π.χ. νανοσύνθετα) υλικά.

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, μελετάται σύστημα υαλώδους ατακτικού πολυστυρενίου με τη μέθοδο προσομοίωσης Μοριακής Μηχανικής στο οποίο ασκείται έκταση και συμπίεση (σε βήματα της τάξεως των $\varepsilon \sim 10^{-3}$) κατά τον άξονα x . Το σύστημα που χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση είναι αναπαράσταση πραγματικού συστήματος πολυστυρενίου, σε αντίθεση με την υπάρχουσα βιβλιογραφία, όπου χρησιμοποιούνται κυρίως αδροποιημένα συστήματα. Η μελέτη πραγματοποιείται εντός κουτιού προσομοίωσης με καθορισμένα όρια και περιοδικές οριακές συνθήκες. Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων που χρησιμοποιήθηκαν παράχθηκαν στο εργαστήριο Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της σχολής Χημικών Μηχανικών.

Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων χρησιμοποιήθηκαν, ώστε να γίνει ανάλυση δεδομένων σε περιβάλλον Python, ενώ για την εξακρίβωση της ορθότητας του κώδικα χρησιμοποιήθηκε ως σύστημα αναφοράς ένας τέλειος κρύσταλλος αργού του οποίου η απόκριση στην παραμόρφωση μπορεί πλήρως να προβλεφθεί θεωρητικά. Μέσω του κώδικα που παράχθηκε μελετήθηκαν ο τανυστής των τροπών, ο λόγος Poisson, η επίδραση της τάσης στην πραγματική μετατόπιση των ατόμων των διαφορετικών ομάδων του υλικού και η πραγματική μετατόπιση των ατόμων με τη μέθοδο Falk and Langer. Η μέθοδος Falk and Langer υλοποιήθηκε με δύο τρόπους. Ο πρώτος είναι με τον ορισμό μίας σφαιρικής γειτονιάς γύρω από κάθε άτομο αναφοράς, μέσα στην οποία, όποια άτομα βρίσκονται, θεωρείται ότι ασκούν επίδραση σε αυτό. Ο δεύτερος τρόπος είναι συνδυαστικά με τη χρήση της διαγράμματος Voronoi που αποτελεί και την καινοτομία της παρούσας εργασίας.

Τέλος, είναι αξιοσημείωτο ότι ο κώδικας που υλοποιήθηκε μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ποικίλα συστήματα, χωρίς περιορισμούς. Διαθέτει ενσωματωμένους αυτοματισμούς ώστε να έχει τη δυνατότητα να λειτουργεί για οποιοδήποτε αρχείο αποτελεσμάτων.

2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

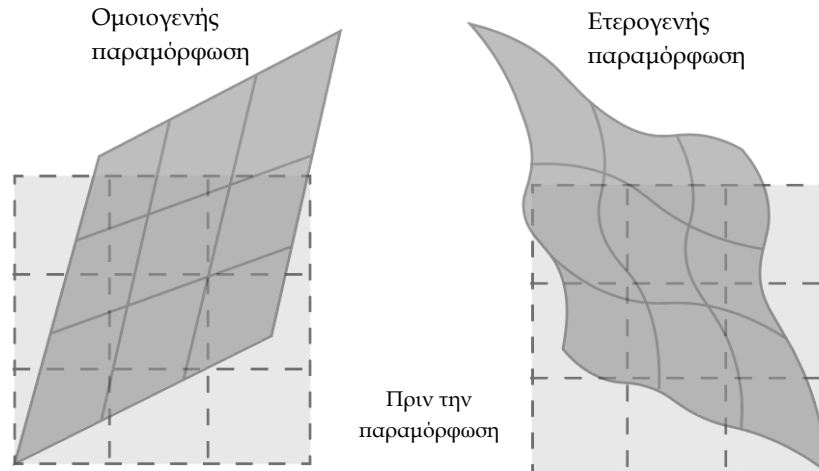
2.1. Βασικές έννοιες παραμόρφωσης

2.1.1. Θεωρία πεπερασμένων παραμορφώσεων (Finite strain theory)

Στη μηχανική του συνεχούς, η θεωρία των πεπερασμένων παραμορφώσεων ασχολείται με παραμορφώσεις στις οποίες η κλίμακα είναι αρκετά μεγάλη ώστε να μην μπορεί να εφαρμοσθεί η θεωρία της απειροελάχιστης παραμόρφωσης (infinitesimal strain theory). Σε αυτή την περίπτωση, οι μη παραμορφωμένες και οι παραμορφωμένες διαμορφώσεις του συνεχούς διαφέρουν σημαντικά, απαιτώντας σαφή διάκριση μεταξύ τους. Οι τάσεις (stresses) και οι τροπές (strains) στο υλικό θεωρούνται αλληλοεξαρτώμενες, ενώ οι μετατοπίσεις σωματιδίων προκαλούν αλλαγή μεγέθους (θετική για διαστολή και αρνητική για συρρίκνωση), παραμόρφωση και αλλαγή σχήματος του στερεού. Η τροπή ή ανηγμένη παραμόρφωση (strain) είναι μια γεωμετρική έννοια που χρησιμοποιείται ώστε να ποσοτικοποιήσει τη σχετική μετατόπιση και την αλλαγή στην απεικόνιση των σωματιδίων στο υλικό. Ταυτόχρονα είναι η ποσοτικοποίηση της παραμόρφωσης από μία αρχική διάταξη σε μία τελική, ενώ οι απεικονίσεις που μελετώνται είναι πιθανό να είναι βήματα μιας εκτενέστερης εξέλιξης παραμόρφωσης. Για αυτόν το λόγο, η ανάλυση παραμόρφωσης περιλαμβάνει τον προσδιορισμό του προσανατολισμού, του μεγέθους και των μοτίβων της παραμόρφωσης. Η πεπερασμένη τάση παραμόρφωσης είναι η μετρήσιμη παράμετρος που αποδίδει τη συνολική αλλαγή στο σχήμα ενός παραμορφωμένου αντικειμένου σε σύγκριση με το αρχικό του σχήμα. Αυτές οι πληροφορίες βοηθούν στην κατανόηση των μετατοπίσεων που προκύπτουν σε δομές που δέχονται τροπή.

Η παραμόρφωση διαχωρίζεται σε ομογενή και ετερογενή. Η θεωρία πεπερασμένων παραμορφώσεων είναι χρήσιμη καθώς μεταχειριζόμαστε ομοιογενείς παραμορφώσεις. Πιο συγκεκριμένα, μία παραμόρφωση είναι ομοιογενής όταν όλα τα στοιχεία ενός υλικού υφίστανται παραμόρφωση που χαρακτηρίζεται από την ίδια ποσότητα, τύπο και κατεύθυνση μετατόπισης. Τα βασικά χαρακτηριστικά της ομοιογενούς παραμόρφωσης είναι:

- Οι ευθείες και οι παράλληλες γραμμές και τα αντίστοιχα επίπεδα παραμένουν ευθεία και παράλληλα.
 - Όλες οι γραμμές που βρίσκονται στην ίδια κατεύθυνση σε ένα σώμα υφίστανται την ίδια έκταση και περιστροφή.
 - Οι κύκλοι γίνονται ελλείψεις, ενώ οι αντίστοιχες σφαίρες γίνονται ελλειψοειδή εκ περιστροφής.
- Η παραμόρφωση είναι ετερογενής όταν διαφέρει η ανταπόκριση των διαφόρων σημείων στο υλικό. Οι ευθείες και τα επίπεδα γίνονται καμπύλες ενώ δεν διατηρείται η παραλληλία. Οι κύκλοι και σφαίρες γίνονται περίπλοκες, κλειστές μορφές.



Σχήμα 5: Παράδειγμα ομοιογενούς και μη ομοιογενούς παραμόρφωσης σχετικά με το μη παραμορφωμένο σώμα

Ένας ακόμη όρος που χρησιμοποιείται είναι η προοδευτική παραμόρφωση (progressive deformation) που αναφέρεται στη σειρά κινήσεων που επηρεάζουν ένα σώμα από το αρχικό του στάδιο πριν την παραμόρφωση έως την παραμορφωμένη του κατάσταση. Η προοδευτική παραμόρφωση μπορεί να είναι συνεχής ή ασυνεχής. Η τρέχουσα κατάσταση της παραμόρφωσης ενός υλικού είναι η συνολική καταπόνηση που αποκτά μέχρι τη στιγμή της μέτρησης, δηλαδή το άθροισμα όλων των διαφορετικών σχημάτων και τροποποιήσεων που έχει υποστεί κατά τη διάρκεια της προοδευτικής παραμόρφωσης. Η ακολουθία των καταστάσεων παραμόρφωσης μέσω των οποίων το αντικείμενο διέρχεται κατά τη διάρκεια της προοδευτικής παραμόρφωσης ορίζει τη διαδρομή παραμόρφωσης (deformation path). Οι διαδρομές παραμόρφωσης ακολουθούν διαδοχικά στάδια κατά τη διάρκεια της παραμόρφωσης και εκφράζονται σε σχέση με ένα εξωτερικό σύστημα συντεταγμένων. Κάθε βήμα που μπορεί να αναγνωριστεί, δηλαδή κάθε μικροσκοπική διαίρεση της διαδρομής παραμόρφωσης είναι μια αύξηση. Το μέγεθος της παραμόρφωσης που συμβαίνει από το ένα στάδιο στο άλλο είναι μια σταδιακή παραμόρφωση.

Κάθε βήμα παραμόρφωσης μπορεί να χωριστεί σε μια σειρά από μικρότερα βήματα. Όταν η διάρκεια του κάθε βήματος τείνει στο μηδέν, η εξαιρετικά μικρή ποσότητα καταπόνησης ονομάζεται απειροελάχιστη (infinitesimal strain), περιγράφεται επίσης ως στιγμιαία. Ο προσανατολισμός των στιγμιαίων αξόνων παραμόρφωσης μπορεί να είναι πολύ διαφορετικός από αυτόν των πεπερασμένων αξόνων παραμόρφωσης. Το ιστορικό παραμόρφωσης είναι το άθροισμα πολλών βημάτων παραμόρφωσης, κάθε ένα από τα οποία έχει απειροελάχιστα (στιγμιαία) χαρακτηριστικά. Τέλος το άθροισμα των σταδιακών παραμορφώσεων, δηλαδή η συνολική παραμόρφωση είναι η πεπερασμένη παραμόρφωση.

Παρόλο που όλες οι καταστάσεις παραμόρφωσης προκύπτουν από προοδευτική τροπή, η πεπερασμένη παραμόρφωση δεν παρέχει καμία πληροφορία σχετικά με τη διαδρομή της παραμόρφωσης που έχει βιώσει το σώμα. Μια ποικιλία διαδρομών παραμόρφωσης μπορεί να οδηγήσει στην ίδια τελική κατάσταση.

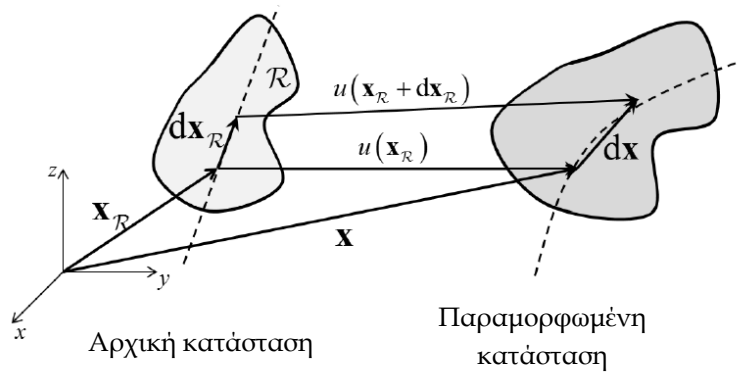
2.1.2. Τανυστής των μεταβολών των μετατοπίσεων (Deformation gradient tensor)

Ο τανυστής των μεταβολών των μετατοπίσεων, \mathbf{F} , είναι ένας τανυστής δεύτερης τάξης ο οποίος χαρτογραφεί τα υλικά σημεία της μακροσκοπικής κατάστασης αναφοράς, \mathcal{R} , σε γραμμικά στοιχεία στην τρέχουσα κατάσταση. Η βασική αρχή είναι η χρήση απλούστερων απειροελάχιστων (infinitesimal) διανυσμάτων απόστασης μεταξύ υλικών σημείων $d\mathbf{x}_{\mathcal{R}}$ στην αρχική κατάσταση του συστήματος, τα οποία μπορεί να αλλάζουν μήκος ή/και κατεύθυνση καθώς παραμορφώνεται το σύστημα και φθάνει στην τελική του κατάσταση. Έτσι, όσο σύνθετη κι αν είναι η παραμόρφωση που επιβάλλεται σε ένα στερεό, τα διανύσματα που μελετώνται καμπυλώνουν ή περιστρέφονται. Χρησιμοποιείται το \mathbf{F} για να υποδηλώσουμε τις μεταβολές των μετατοπίσεων, οι οποίες ορίζονται μέσω μιας αντιστοίχισης των απειροελάχιστων αρχικών διανυσμάτων μεταξύ υλικών σημείων $d\mathbf{x}_{\mathcal{R}}$ στην αρχική κατάσταση με το απειροελάχιστο διάνυσμα $d\mathbf{x}$ μεταξύ των ίδιων υλικών σημείων μετά την παραμόρφωση.

$$d\mathbf{x} = \mathbf{F}d\mathbf{x}_{\mathcal{R}} \quad (2.3)$$

Μπορεί να προκύψει ένας διαφορετικός μαθηματικός τύπος αν οριστεί η μετατόπιση ενός υλικού σημείου \mathbf{u} .

$$\mathbf{u} = \mathbf{x} - \mathbf{x}_{\mathcal{R}} \quad (2.4)$$



Σχήμα 6: Παραμόρφωση ενός συνεχούς σώματος

Οπότε προκύπτει $\mathbf{x} = \mathbf{x}_{\mathcal{R}} + \mathbf{u}(\mathbf{x}_{\mathcal{R}})$ και

$$\mathbf{F} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_{\mathcal{R}}} (\mathbf{x}_{\mathcal{R}} + \mathbf{u}(\mathbf{x}_{\mathcal{R}})) = \frac{\partial \mathbf{x}_{\mathcal{R}}}{\partial \mathbf{x}_{\mathcal{R}}} + \frac{\partial \mathbf{u}(\mathbf{x}_{\mathcal{R}})}{\partial \mathbf{x}_{\mathcal{R}}} = \mathbf{I} + \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{x}_{\mathcal{R}}} \quad (2.5)$$

όπου \mathbf{I} είναι ο μοναδιαίος τανυστής.

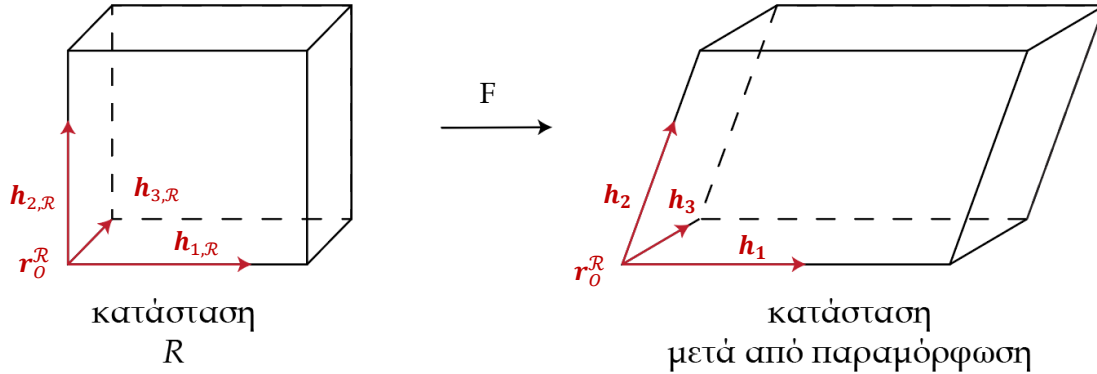
Θεωρούμε ένα υλικό σημείο ως παραλληλεπίπεδο κομμάτι του υλικού, (π.χ. το κουτί της προσομοίωσης), το οποίο περιγράφεται πλήρως από τα διανύσματα $\mathbf{h}_1^{\mathcal{R}}$, $\mathbf{h}_2^{\mathcal{R}}$ και $\mathbf{h}_3^{\mathcal{R}}$ τα οποία κατευθύνονται κατά μήκος των ακμών του (Σχήμα 7). Τα τρία αυτά διανύσματα μπορούν να γραφούν και υπό τη μορφή ενός 3x3 πίνακα.

$$\mathbf{h}_{\mathcal{R}} = [\mathbf{h}_{1,\mathcal{R}} \quad \mathbf{h}_{2,\mathcal{R}} \quad \mathbf{h}_{3,\mathcal{R}}]$$

Μετά από την επιβολή παραμόρφωσης, το υλικό καταλήγει σε μια νέα κατάσταση, όπου το παραλληλεπίπεδο κομμάτι περιγράφεται από τον τανυστή \mathbf{h} ο οποίος ικανοποιεί την εξίσωση:

$$\mathbf{h} \cdot (\mathbf{h}_{\mathcal{R}})^{-1} = \mathbf{F}$$

όπου \mathbf{F} ο τανυστής των μεταβολών των μετατοπίσεων όπως ορίστηκε παραπάνω.



Σχήμα 7: Παραμόρφωση του κουτιού προσομοίωσης

2.1.3 Λόγος παραμόρφωσης (Deformation ratio) λ

Το διάνυσμα $d\mathbf{x}_{\mathcal{R}}$ συνδέει δύο υλικά σημεία στην κατάσταση αναφοράς, δηλαδή την αρχική μη παραμορφωμένη κατάσταση του υλικού, ενώ το διάνυσμα $d\mathbf{x}$ αναφέρεται στην παρούσα απόσταση των ίδιων υλικών σημείων στο στερεό. Ο λόγος παραμόρφωσης είναι ο λόγος του μήκους του διανύσματος στην παρούσα κατάσταση, προς το μήκος του διανύσματος αναφοράς. Το διάνυσμα $d\mathbf{x}_{\mathcal{R}}$ ορίζεται καλύτερα ως $d\mathbf{x}_{\mathcal{R}} = \hat{\mathbf{n}} dx_{\mathcal{R}}$ στην κατεύθυνση του $\hat{\mathbf{n}}$ της αρχικής κατάστασης, όπου $\hat{\mathbf{n}}$ μοναδιαίο διάνυσμα.

Οπότε ο λόγος παραμόρφωσης, λ , ορίζεται ως

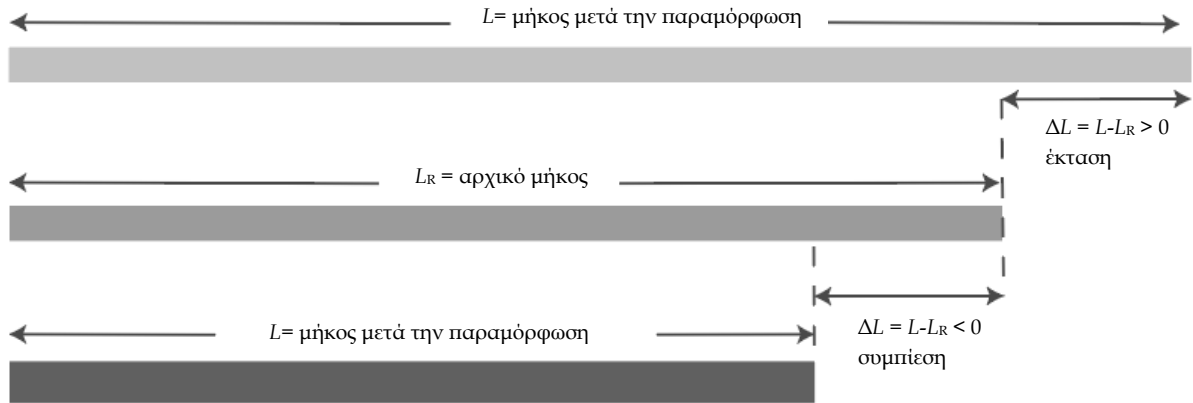
$$\lambda_{(\hat{\mathbf{n}})} = \lim_{dx_{\mathcal{R}} \rightarrow 0} \frac{dx}{dx_{\mathcal{R}}} \quad (2.6)$$

Στην περίπτωση μία υλικής γραμμής (material line), ο λόγος λ ορίζεται ως $\lambda = L/L_{\mathcal{R}}$ όπου το $L_{\mathcal{R}}$ είναι το μήκος στην αρχική κατάσταση του υλικού και το L είναι το μήκος στην παραμορφωμένη κατάσταση. Ο λόγος λ χρησιμοποιείται κυρίως σε υλικά που δέχονται μεγάλες παραμορφώσεις, όπως τα ελαστομερή.

Ο όρος λ είναι πάντα θετικός [37] και ισχύει ότι:

- $\lambda > 1 \rightarrow$ το υλικό επιμηκύνεται στην διεύθυνση του $d\mathbf{x}$

- $\lambda < 1 \rightarrow$ το υλικό συμπιέζεται στην διεύθυνση του dx
- $\lambda = 1 \rightarrow$ το υλικό μένει ίδιο στην διεύθυνση του dx



Σχήμα 8: Μήκος πριν και μετά την παραμόρφωση

Σε σύστημα καρτεσιανών συντεταγμένων όπως αυτό που διαχειριζόμαστε, χωρίς να προσμετρήσουμε αλλαγή γωνίας στρέψης των σωματιδίων, η λ χωρίζεται στους άξονες x, y, z ως $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$ οπότε:

$$\begin{aligned} x &= \lambda_x x_{\mathcal{R}} \\ y &= \lambda_y y_{\mathcal{R}} \\ z &= \lambda_z z_{\mathcal{R}} \end{aligned} \quad (2.7)$$

Η παραμόρφωση, συχνά περιγράφεται μέσω καθορισμένων δεξιών και αριστερών Cauchy-Green τανυστών, δηλαδή $\mathbf{C} = \mathbf{F}^T \mathbf{F}$ και $\mathbf{B} = \mathbf{F} \mathbf{F}^T$, όπου \mathbf{F} ο τανυστής των μεταβολών των μετατοπίσεων. Οι ιδιοτιμές των Cauchy-Green τανυστών είναι λ_i^2 με $i = 1, \dots, 3$. [38] Όταν οι κύριοι άξονες του σώματος συμπίπτουν με τις διεθνήσεις x, y, z και δεν αλλάζουν κατά την επιβολή μιας ομογενούς παραμόρφωσης. Οπότε ο τανυστής των μεταβολών των μετατοπίσεων έχει μόνο διαγώνια στοιχεία και παίρνει τη μορφή:

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} \lambda_x & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_y & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_z \end{bmatrix} \quad (2.8)$$

2.1.4. Τανυστής τροπών μεγάλων παραμορφώσεων

Έχοντας ορίσει τον τανυστή μεταβολών των μετατοπίσεων, η έννοια της τροπής εισάγεται για την εκτίμηση της απόκλισης των μετατοπίσεων από τις αντίστοιχες ενός άκαμπτου (μη παραμορφώσιμου) σώματος. Ένας τανυστής τροπών που καλύπτει αυτό το κριτήριο για μεγάλες

παραμορφώσεις είναι ο τανυστής τροπών κατά Lagrange, ή Green - Lagrange ή Green - Venant, οποίος ορίζεται ως:

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2} [\mathbf{F} \cdot \mathbf{F}^T - \mathbf{I}]$$

ή ως συνάρτηση της βαθμίδας του διανύσματος των μετατοπίσεων \mathbf{u} (τανυστής δεύτερης τάξης):

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2} (\nabla_{\mathbf{x}_R} \mathbf{u} + (\nabla_{\mathbf{x}_R} \mathbf{u})^T + (\nabla_{\mathbf{x}_R} \mathbf{u})^T \nabla_{\mathbf{x}_R} \mathbf{u}) \quad (2.10)$$

Στους παραπάνω ορισμούς, το σύμβολο τ υποδηλώνει τον ανάστροφο ενός τανυστή. Ως συνάρτηση του σχήματος του κουτιού της προσομοίωσης, ο τανυστής των τροπών κατά Green - Lagrange γράφεται ως:

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2} (\delta \mathbf{h} * \mathbf{h}_R^{-1} + (\mathbf{h}_R^{-1})^T * (\delta \mathbf{h})^T + (\mathbf{h}_R^{-1})^T * (\delta \mathbf{h})^T * \delta \mathbf{h} * \mathbf{h}_R^{-1}) \quad (2.11)$$

με $\delta \mathbf{h} = \mathbf{h} - \mathbf{h}_R$.

2.1.5. Τανυστής τροπών μικρών παραμορφώσεων

Για απειροστές παραμορφώσεις ενός συνεχούς σώματος, όπου η βαθμίδα των μετατοπίσεων είναι μικρή σε σχέση με τη μονάδα, δηλαδή $\|\nabla \mathbf{u}\| \ll 1$, οι όροι δεύτερης τάξης που εμφανίζονται στον τανυστή τροπών Green - Lagrange μπορούν να παραλειφθούν (γραμμικοποίηση):

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2} (\nabla_{\mathbf{x}_R} \mathbf{u} + (\nabla_{\mathbf{x}_R} \mathbf{u})^T) \quad (2.12)$$

Η γραμμικοποίηση συνεπάγεται ότι οι περιγραφές κατά Lagrange και κατά Euler είναι περίπου οι ίδιες, δηλαδή οι συντεταγμένες ως προς ένα εξωτερικό σύστημα αναφοράς είναι ίδιες με αυτές ως προς ένα σύστημα αναφοράς πάνω στο σώμα και έτσι έχουμε:

$$\mathbf{E} \approx \boldsymbol{\varepsilon} = \frac{1}{2} (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) \quad (2.13)$$

Όπου με $\boldsymbol{\varepsilon}$ συμβολίζεται ο τανυστής των τροπών κατά Cauchy. Επίσης, επειδή ο τανυστής μεταβολών των μετατοπίσεων μπορεί να γραφεί ως $\mathbf{F} = \nabla \mathbf{u} + \mathbf{I}$ με \mathbf{I} να είναι δεύτερης τάξης μοναδιαίος τανυστής, ισχύει:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{1}{2} (\mathbf{F}^T + \mathbf{F}) - \mathbf{I} \quad (2.14)$$

Στην περίπτωση του σχήματος του κουτιού προσομοίωσης ισχύει ότι:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{1}{2}(\delta\mathbf{h} * \mathbf{h}_{\mathcal{R}}^{-1} + (\mathbf{h}_{\mathcal{R}}^{-1})^{\top} * (\delta\mathbf{h})^{\top}) \quad (2.15)$$

2.1.6. Μηχανική τροπή ε_e και πραγματική τροπή ε

Η τροπή σύμφωνα με τη σύμβαση των μηχανικών (engineering strain) ε_e ορίζεται ως ο λόγος της μεταβολής του μήκους του παραμορφωμένου μονοδιάστατου σώματος προς το μήκος του στην αρχική του κατάσταση. Η ολική παραμόρφωση ορίζεται ως προς έναν άξονα και μετρείται με τη διαφορά του τελικού με το αρχικό μήκος. Η ε_e έχει θετικό πρόσημο όταν το υλικό εκτείνεται, ενώ αρνητικό όταν συμπιέζεται.

$$\varepsilon_e = \int_{L_{\mathcal{R}}}^L \frac{dL}{L_{\mathcal{R}}} = \frac{L - L_{\mathcal{R}}}{L_{\mathcal{R}}} \quad (2.16)$$

Η πραγματική τροπή (real strain) ε , που ονομάζεται και λογαριθμική τροπή (logarithmic strain), παρέχει την πραγματική μέτρηση της ολικής παραμόρφωσης όταν συμβαίνει σε πολλά και μικρά βήματα καθώς προσμετράται στον υπολογισμό της και η πορεία της παραμόρφωσης.

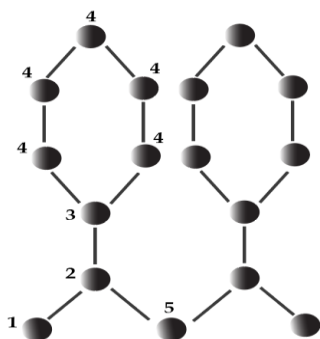
$$\varepsilon = \int_{L_{\mathcal{R}}}^L \frac{dL}{L} = \ln\left(\frac{L}{L_{\mathcal{R}}}\right) = \ln(\lambda) = \ln(1 + \varepsilon_e) \quad (2.17)$$

Η διαφορά μεταξύ πραγματικής τροπής και μηχανικής τροπής είναι ότι η πρώτη είναι λογαριθμική και δεύτερη είναι γραμμική. Είναι εμφανές όμως ότι είναι σχεδόν ίδιες για μικρές τροπές, όπου ο λογάριθμος στο δεξιό μέλος της (2.17) προσεγγίζεται ικανοποιητικά από τον πρώτο όρο στο ανάπτυγμα Taylor του.

2.2. Παραγωγή υαλωδών ατομιστικών απεικονίσεων

Για τις προσομοιώσεις παραμόρφωσης χρησιμοποιούμε ένα ορθογώνιο παραλληλεπίπεδο κουτί προσομοίωσης με περιοδικές οριακές συνθήκες σε όλες τις πλευρές του. Το υπολογιστικό δοκίμιο περιέχει τέσσερις αλυσίδες ατακτικού πολυστυρενίου στην υαλώδη κατάσταση. Κάθε αλυσίδα έχει μοριακό βάρος $8,3 \text{ kg mol}^{-1}$ και αποτελείται από 80 μονομερή στυρενίου (Σχήμα 1). Το πολυστυρένιο αποτελείται από διαφορετικές ομάδες ατόμων που έχουν διαφορετικά μοριακά βάρη. Πιο συγκεκριμένα, υπάρχουν πέντε είδη ατόμων άνθρακα. Το πρώτο είδος αντιστοιχεί στην ακραία ομάδα CH_3 , το δεύτερο αντιστοιχεί στην ομάδα αλειφατικού CH , το τρίτο

αντιστοιχεί στο αρωματικό άτομο άνθρακα, το τέταρτο αντιστοιχεί στην αρωματική ομάδα CH του φαινυλικού δακτυλίου και το πέμπτο αντιστοιχεί στο αλειφατικό CH₂.



- 1) τελικό CH₃ (15 g/mol)
- 2) αλειφατικό CH (13 g/mol)
- 3) αρωματικό C (12 g/mol)
- 4) αρωματικό CH (13 g/mol)
- 5) αλειφατικό CH₂ (14 g/mol)

Σχήμα 9: Δομή πολυστυρενίου και προσεγγιστικά μοριακά βάρη εντοπισμένων ατόμων

Η διαδικασία για την παραγωγή των υαλωδών δομών πολυστυρενίου έχει περιγραφεί εκτεταμένα στη βιβλιογραφία [5]. Συνοπτικά περιλαμβάνει τρία στάδια: την εξισορρόπηση σε κατάσταση τήγματος αδροποιημένων απεικονίσεων των πολυμερικών αλυσίδων με στοχαστικές μεθόδους δειγματοληψίας Monte Carlo (στο επίπεδο αυτό κάθε μονομερές στυρενίου αποτελεί ένα υπερ-άτομο του οποίου ο τύπος υποδηλώνει τη στερεοχημική απεικόνιση από την οποία προέκυψε meso/racemo), την παραγωγή απεικονίσεων σε επίπεδο ενοποιημένων ατόμων με μία μέθοδο αντίστροφης απεικόνισης (reverse mapping) η οποία διατηρεί τις θέσεις των αδροποιημένων κέντρων αλληλεπίδρασης του προηγούμενου βήματος, και τέλος την ψύξη των ατομιστικών απεικονίσεων με Μοριακή Δυναμική. Η ψύξη στην υαλώδη κατάσταση γίνεται με ρυθμό 0,1 K ns⁻¹ (ήτοι 10⁸ K s⁻¹). Ο συνδυασμός των μεθόδων εξισορρόπησης και αντίστροφης απεικόνισης έχει αποδειχθεί ότι εξασφαλίζει ρεαλιστικές απεικονίσεις αλυσίδων πολυστυρενίου, οι οποίες είναι καλά εξισορροπημένες σε όλες τις κλίμακες μήκους: οι διαστάσεις και το σχήμα των αλυσίδων είναι σε καλή συμφωνία με πειράματα σκέδασης νετρονίων υπό μικρές γωνίες (small-angle neutron scattering, SANS) ενώ οι κατανομές διεδρων γωνιών είναι σε συμφωνία με πειράματα διδιάστατου πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (two-dimensional nuclear magnetic resonance, 2D-NMR). Κατά τη διαδικασία της ψύξης από την κατάσταση τήγματος το σύστημα προοδευτικά περιορίζεται σε μία λεκάνη έλξης γύρω από ένα τοπικό ελάχιστο της δυναμικής του ενέργειας, αλλά διατηρεί τις καλές ιδιότητες της απεικόνισής του [39].

Οι τελικές απεικονίσεις που χρησιμοποιούνται για τα πειράματα παραμόρφωσης υιοθετούν ένα μοντέλο ενοποιημένων ατόμων (united-atom model) για το πολυστυρένιο, όπου τα άτομα υδρογόνου θεωρούνται ότι έχουν απορροφηθεί από τα άτομα άνθρακα (η προσέγγιση αυτή είναι ικανοποιητική δεδομένης της μεγάλης διαφοράς της μάζας των δύο τύπων ατόμων). Το πεδίο δυνάμεων που περιγράφει τις αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα ενοποιημένα άτομα άνθρακα βασίζεται στην εργασία των Lyulin και Michels [40].

Η συνάρτηση δυναμικής ενέργειας, V έχει τη μορφή:

$$V = V_{nb} + V_l + V_\theta + V_\varphi + V_{\varphi\alpha} + V_{\alpha\alpha} + V_{opb} + V_{chir} \quad (2.18)$$

όπου οι επιμέρους συνεισφορές είναι:

V_{nb} : οι μη-δεσμικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα ενοποιημένα άτομα. Τα ενοποιημένα άτομα θεωρείται ότι αλληλεπιδρούν μη-δεσμικά αν ανήκουν σε διαφορετικές αλυσίδες, ή ανήκουν στην ίδια αλυσίδα και απέχουν κατά τρεις ή περισσότερους χημικούς δεσμούς.

V_l : η συνολική ενέργεια που προέρχεται από την έκταση των δεσμών. Σε όλες τις περιπτώσεις, το δυναμικό V_l έχει αρμονική μορφή.

V_θ : συνολική ενέργεια που προέρχεται από την κάμψη των γωνιών δεσμών. Σε όλες τις περιπτώσεις το δυναμικό είναι αρμονικό γύρω από μία γωνία ισορροπίας.

V_φ : η συνολική ενέργεια που προέρχεται από τις διεδρες γωνίες οι οποίες σχηματίζονται κατά μήκος της αλυσίδας.

$V_{\varphi\alpha}$: η συνολική ενέργεια που προέρχεται από τις διεδρες γωνίες που σχηματίζουν τετράδες διαδοχικών ατόμων του δακτυλίου.

$V_{\alpha\alpha}$: η συνολική ενέργεια που προέρχεται από τη στροφή του φαινυλικού δακτυλίου περί τον άξονα που ορίζει ο μίσχος του.

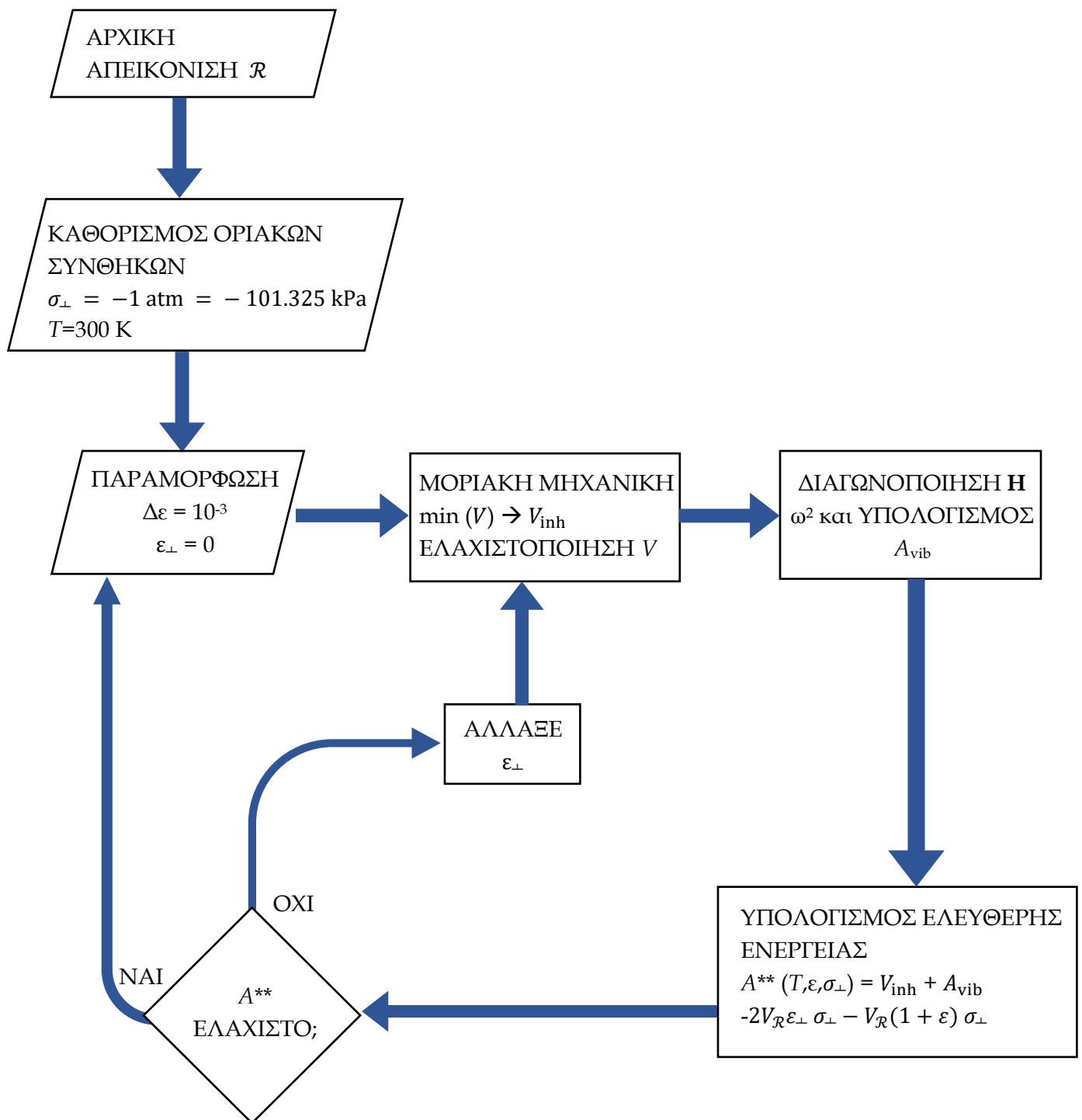
V_{opb} : η συνολική ενέργεια που προέρχεται από την κάμψη του επιπέδου του φαινυλικού δακτυλίου. Το δυναμικό αυτό επιβάλλει να είναι συνευθειακά τα άτομα που συμμετέχουν στις διεδρες γωνίες του φαινυλίου, οπότε εξασφαλίζεται ότι συνολικά ο δακτύλιος παραμένει επίπεδος.

V_{chir} : ένα αυθαίρετο ενεργειακό φράγμα το οποίο διατηρεί τη χειρομορφία κατά μήκος των αλυσίδων.

2.3. Προσομοιώσεις παραμόρφωσης

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζουμε συνοπτικά τη διαδικασία παραμόρφωσης ατομιστικών απεικονίσεων με διαδοχικές ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειάς τους, η οποία έχει αναλυτικά παρουσιασθεί στην εργασία του Vogiatzis και συνεργάτες [5]. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας αναλυθήκαν διαδοχικές απεικονίσεις του συστήματος που προέκυψαν με εφαρμογή της μεθόδου αυτής.

Η διαδικασία της παραμόρφωσης εξελίσσεται σύμφωνα με το διάγραμμα ροής του Σχήματος 9. Έχοντας την αρχική απεικόνιση στην υαλώδη κατάσταση \mathcal{R} , με όγκο $V_{\mathcal{R}}$, παραμορφώνουμε το σύστημα σε διαδοχικές βηματικές παραμορφώσεις (δε $\sim 10^{-3}$) μέχρι αρκετά μεγάλες τροπές ($\varepsilon \approx 0.3$) με πειράματα μονοαξονικής θλίψης και εφελκυσμού, χωρίς διατμητική παραμόρφωση.



Σχήμα 10: Διάγραμμα ροής διαδικασίας παραμόρφωσης πολυμερούς

Η παραμόρφωση επιβάλλεται αυξομειώνοντας το μήκος του κουτιού προσομοίωσης L κατά τη διεύθυνση της παραμόρφωσης σε ένα νέο μήκος l κατά έναν παράγοντα $\lambda = \frac{l}{L}$ έτσι ώστε η προκαθορισμένη τροπή $\delta\varepsilon = \ln \lambda$ να είναι επιθυμητή. Κατά την πρώτη αυτή παραμόρφωση του κουτιού, οι διαστάσεις του στις κάθετες – ως προς τη μονοαξονική φόρτιση – διευθύνσεις

παραμένουν σταθερές, δηλαδή $\varepsilon_{\perp} = 0$. Οι θέσεις των ατόμων στην καινούργια παραμορφωμένη κατάσταση προκύπτουν από γραμμική/αναλογική μετατόπιση ως προς τα όρια του κουτιού. Αναλυτικότερα, οι θέσεις των ατόμων προκύπτουν από τις ανηγμένες συντεταγμένες \mathbf{s}_i , (οι οποίες διατηρούνται κατά το βήμα της παραμόρφωσης) ως

$$\mathbf{r}_{i,\mathcal{R}} = \mathbf{r}_{0,\mathcal{R}} + s_{i,x} \mathbf{h}_1 + s_{i,y} \mathbf{h}_2 + s_{i,z} \mathbf{h}_3, \quad 0 \leq s_i^{\alpha} \leq 1 \text{ με } \alpha = \{x, y, z\}$$

$$\mathbf{r}_i^{\delta\varepsilon} = \mathbf{r}_0^{\mathcal{R}} + s_{i,x} \delta\mathbf{h}_1 + s_{i,y} \delta\mathbf{h}_2 + s_{i,z} \delta\mathbf{h}_3$$

Στις παραπάνω εξισώσεις με $\mathbf{r}_{0,\mathcal{R}}$ συμβολίζεται το διάνυσμα θέσης της αρχής του κουτιού σε ένα εξωτερικό καρτεσιανό σύστημα αναφοράς. Το διάνυσμα θέσης οποιουδήποτε ατόμου i ως προς της αρχή του κουτιού εκφράζεται ως γραμμικός συνδυασμός των διανυσμάτων που περιγράφουν τις ακμές του κουτιού.

Καθώς η κατάσταση που προκύπτει μετά από την παραμόρφωση δεν είναι κατ' ανάγκη ελάχιστο της δυναμικής ενέργειας, επιβάλλουμε στο σύστημα ελαχιστοποίηση της δυναμικής του ενέργειας στη νέα κατάσταση (μοριακή μηχανική). Η ελαχιστοποίηση γίνεται από σταθερές διαστάσεις του κουτιού προσομοίωσης. Τα άτομα μετακινούνται (αλλάζοντας τις ανηγμένες συντεταγμένες τους \mathbf{s}_i) κατά τρόπο τέτοιο ώστε $\text{grad}V = 0$. Στο ελάχιστο της δυναμικής ενέργειας υπολογίζεται η ελεύθερη ενέργεια A^{**} του συστήματος (η οποία είναι ένας μετασχηματισμός Legendre της ενέργειας Helmholtz):

$$A^{**}(T, \varepsilon, \sigma_{\perp}) = V_{inh}(\varepsilon, \varepsilon_{\perp}) + A_{vib}(T, \varepsilon, \varepsilon_{\perp}) - 2V_{\mathcal{R}}\varepsilon_{\perp}\sigma_{\perp} - V_{\mathcal{R}}(1 + \varepsilon)\sigma_{\perp} \quad (2.21)$$

Η ελεύθερη ενέργεια της εξίσωσης (2.21) είναι ο μετασχηματισμός Legendre της ενέργειας Helmholtz όπου τα στοιχεία του τανυστή των τροπών που είναι φυσιολογικές μεταβλητές της ενέργειας Helmholtz έχουν αντικατασταθεί από την τροπή στη διεύθυνση φόρτισης και την πίεση που ασκείται στις κάθετες ως προς τη φόρτιση διευθύνσεις [5].

Ο πρώτος όρος στην εξίσωση (2.21) αντιπροσωπεύει τη δυναμική ενέργεια της απεικόνισης στο τοπικό ελάχιστο. Τη συμβολίζουμε ως τη δυναμική ενέργεια της εγγενούς δομής, ακολουθώντας τους Stillinger και Weber. Ο δεύτερος όρος A_{vib} , είναι η δονητική ενέργεια Helmholtz εξαιτίας των θερμικών δονήσεων γύρω από τη θέση ελάχιστης ενέργειας. Ο όρος αυτός υπολογίζεται με εφαρμογή της οιονεί αρμονικής προσέγγισης (QHA) στην ελεύθερη ενέργεια από τις ιδιοτιμές της Εσσιανής μήτρας των δευτέρων παραγώγων της δυναμικής ενέργειας στο ελάχιστο,

$$A_{vib}(T, \varepsilon) = \frac{\hbar}{2} \sum_{k=1}^{N_{\text{DOFs}}} \omega_k(\varepsilon) + k_{\text{B}}T \sum_{k=1}^{N_{\text{DOFs}}} \ln \left[1 - \frac{\hbar\omega_k(\varepsilon)}{k_{\text{B}}T} \right] \quad (2.22)$$

όπου ω_k^2 είναι οι ιδιοτιμές (όλες θετικές καθώς το σύστημα βρίσκεται σε τοπικό ελάχιστο) της Εσσιανής μήτρας \mathbf{H} . Για την εξίσωση (2.22) έχει υποθεθεί ότι οι δονητικοί βαθμοί ελευθερίας συμπεριφέρονται ως κβαντικοί (διακριτά ενεργειακά επίπεδα) αρμονικοί ταλαντωτές. Αθροζόμενοι οι δύο πρώτοι όροι δίνουν την ενέργεια Helmholtz του συστήματος. Οι τελευταίοι δύο όροι εμφανίζονται λόγω του μετασχηματισμού Legendre με σκοπό να παραγάγουμε ένα

θερμοδυναμικό δυναμικό με ανεξάρτητες μεταβλητές την τροπή, ε , στην διεύθυνση της φόρτισης και την τάση σ_{\perp} στις κάθετες διευθύνσεις.

Αν η ελεύθερη ενέργεια δεν είναι ελάχιστη οι διαστάσεις του κουτιού στις κάθετες ως προς τη διεύθυνση φόρτισης, διευθύνσεις προσαρμόζονται, έτσι ώστε $\sigma_{\perp} = -1 \text{ atm}$. Δηλαδή, υπό σταθερή τροπή ε , αλλάζουμε την τροπή στις κάθετες διευθύνσεις ε_{\perp} μέχρι η ελεύθερη ενέργεια να γίνει η ελάχιστη δυνατή. Κατόπιν ένα καινούργιο βήμα, δε, μπορεί να εφαρμοστεί στη διεύθυνση φόρτισης. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι τη μέγιστη τροπή ε .

2.4. Ατομική κίνηση κατά την παραμόρφωση

Ένας από τους κυρίαρχους τρόπους εντοπισμού της πορείας παραμόρφωσης είναι μέσω των μετατοπίσεων των ατόμων του συστήματος. Οι μετατοπίσεις των ατόμων που εμφανίζονται αντικατοπτρίζουν παραμόρφωση σε μικροσκοπικό και σε μακροσκοπικό επίπεδο. Στα συστήματα άμορφων πολυμερών, όπως το πολυστυρένιο, εντοπίζονται γραμμικές και μη γραμμικές παραμορφώσεις. Οι μη γραμμικές παραμορφώσεις οφείλονται κυρίως στα μήκη και γωνίες δεσμών μεταξύ των ατόμων, που απαιτούν πολύ μεγάλη ενέργεια για να αλλάξουν και έτσι παραμένουν σχεδόν σταθερά.

Η παραμόρφωση ονομάζεται γραμμική όταν μπορεί να περιγραφεί από έναν γραμμικό μετασχηματισμό (affine transformation), ο οποίος μπορεί να περιλαμβάνει περιστροφή, διάτμηση, έκταση, συμπίεση και την πιθανή μετατόπιση του σώματος. Ο όρος «γραμμικές παραμορφώσεις» αποδίδει τον αγγλικό “affine deformations”. [41]

Για τη μέτρηση της απόκλισης από την γραμμική συμπεριφορά των ατόμων στο σύστημα, χρησιμοποιείται το διάνυσμα μη-γραμμικής μετατόπισης $\Delta \mathbf{r}_i$ κάθε ατόμου. Οι κατανομές των μηκών που έχουν σχέση με τη μη γραμμική παραμόρφωση έχουν ληφθεί από το κάθε άτομο ξεχωριστά, καθώς ανήκουν σε διαφορετικούς τύπους ατόμων. [3]

$$\Delta \mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i^{\text{real}} - \mathbf{r}_i^{\text{affine}} \quad (2.23)$$

Όπου $\mathbf{r}_i^{\text{real}}$ είναι η θέση του ατόμου στην παραμορφωμένη κατάσταση (η οποία έχει προκύψει από ελαχιστοποίηση της δυναμικής και ελεύθερης ενέργειας σύμφωνα με τη μέθοδο που παρουσιάστηκε παραπάνω) και $\mathbf{r}_i^{\text{affine}}$ είναι η θέση του ατόμου αν υπήρχαν μόνο γραμμικές παραμορφώσεις στο σύστημα, δηλαδή αν το άτομο ακολουθούσε πιστά τη «μακροσκοπική» παραμόρφωση του κουτιού της προσομοίωσης. Πιο αναλυτικά, συνδέοντας την πραγματική παραμόρφωση με τον τύπο της μετατόπισης,

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i^{\text{affine}(0)}(n) &= (1 + \varepsilon)\mathbf{r}_i(0) \\ \mathbf{r}_i^{\text{affine}(n-1)}(n) &= (1 + \varepsilon)\mathbf{r}_i(n-1) \end{aligned}$$

Όπου το « n » αναφέρεται στα διαφορετικά βήματα κατά την τροχιά παραμόρφωσης και i αναφέρεται στα άτομα που υπάρχουν στο κουτί προσομοίωσης. Το $\mathbf{r}_i(0)$ αναφέρεται στη θέση του i δηλαδή $\mathbf{r}_i(0) = \mathbf{r}_{i,\mathcal{R}}$ στην κατάσταση αναφοράς και το $\mathbf{r}_i(n-1)$ αναφέρεται στη θέση του στο προηγούμενο βήμα.

Οι μη γραμμικές παραμορφώσεις των ατόμων είναι αυτές που δεν ακολουθούν τη συνολική παραμόρφωση και εξαρτώνται από άλλους παράγοντες και για τον υπολογισμό τους συνυπολογίζονται οι οριακές περιοδικές συνθήκες. Οι τιμές της προσομοίωσης αναφέρονται στην πραγματική μετατόπιση (\mathbf{r}^{real}).

Οι υπολογισμοί για το $\mathbf{r}_{n,i}^{\text{non-affine}}$ = ως προς την κατάσταση των ατόμων πριν την παραμόρφωση

$$\mathbf{r}_i^{\text{real}}(n) = \mathbf{r}_i^{\text{affine}}(n-1) + \mathbf{r}_i^{\text{non-affine}}(n) \quad (2.24)$$

$$\mathbf{r}_i^{\text{periodic boundaries}}(n) = \mathbf{r}_i(n) - \mathbf{r}_i(0) - \mathbf{L} * \text{round}\left(\frac{\mathbf{r}_i(n) - \mathbf{r}_i(0)}{\mathbf{L}}\right) \quad (2.25)$$

$$\mathbf{r}_i^{\text{real}}(n) = \mathbf{r}_i(0) + \mathbf{r}_i^{\text{periodic boundaries}}(n) \quad (2.26)$$

Η συνάρτηση round() στρογγυλοποιεί το όρισμά της, $\frac{\mathbf{r}_{n,i} - \mathbf{r}_{0,i}}{\mathbf{L}}$, στον πλησιέστερο ακέραιο αριθμό. Βάση των εξισώσεων (2.24) έως (2.26), προκύπτει η εξίσωση

$$\mathbf{r}_i^{\text{non-affine}}(n) = \mathbf{r}_i^{\text{real}}(n) - \mathbf{r}_i^{\text{affine}}(n-1) \quad (2.27)$$

Η ίδια διαδικασία πραγματοποιείται και ως προς την κατάσταση των ατόμων στο προηγούμενο βήμα με διαφορά στο βήμα 3 που περιγράφεται στην εξίσωση (2.26).

$$\mathbf{r}_i^{\text{real}}(n) = \mathbf{r}_i(n-1) - \mathbf{r}_i^{\text{periodic boundaries}}(n)$$

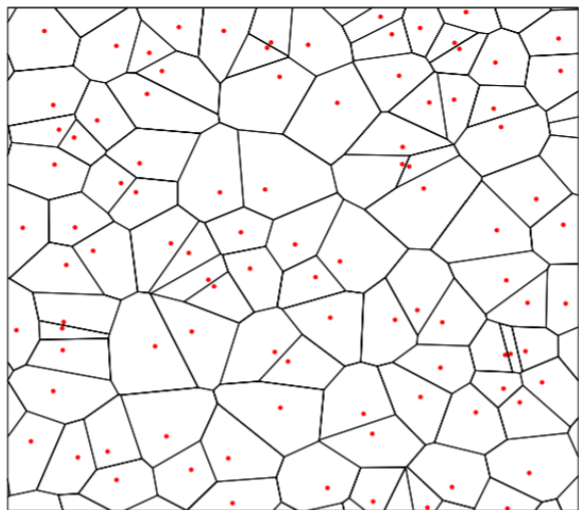
Οι διαφορές που παρατηρούνται αφορούν την επιλογή της κατάστασης αναφοράς που πορεί να είναι είτε η κατάσταση “ \mathcal{R} ” για $\epsilon=0$ είτε για το προηγούμενο βήμα “ $n-1$ ” στην πορεία της παραμόρφωσης.

2.5. Ατομιστικός τανυστής παραμορφώσεων

2.5.1. Ψηφιοποίηση Voronoi (Voronoi tessellation)

Η ανάλυση χωρικών δεδομένων είναι μια ταχέως αναπτυσσόμενη επιστήμη και η ψηφιοποίηση Voronoi παρέχει ένα μέσο για τη φυσική διακριτοποίηση του χώρου σε υποπεριοχές για τη διευκόλυνση του χειρισμού χωρικών δεδομένων, τη μοντελοποίηση χωρικών δομών, την αναγνώριση προτύπων και τη βελτιστοποίηση του εντοπισμού μίας τοποθεσίας. Για αυτούς τους λόγους το ψηφιοποίηση Voronoi και το δυϊκό της πρόβλημα, ο τριγωνισμός Delaunay, παρέχουν πολύτιμα εργαλεία για την ανάλυση των χωρικών δεδομένων. [42]

Η ψηφιοποίηση Voronoi είναι η διαίρεση ενός επιπέδου (ή τριδιάστατου) χώρου σε περιοχές, καθεμία από τις οποίες αποτελεί την εγγύτατη γειτονιά ενός από ένα σύνολο δεδομένων αντικειμένων. Στην απλούστερη περίπτωση, αυτά τα αντικείμενα είναι απλώς σημεία που έχουν ορισθεί στο επίπεδο, (βλ. σημεία σημειωμένα με κόκκινο στο Σχήμα 11) ή στον τριδιάστατο χώρο. Για κάθε δεδομένο σημείο προσδιορίζεται μια αντίστοιχη περιοχή, που ονομάζεται κελί Voronoi και αποτελεί το γεωμετρικό τόπο των σημείων του επιπέδου (ή τριδιάστατου χώρου) που βρίσκονται πλησιέστερα προς το εν λόγω σημείο παρά σε οποιοδήποτε άλλο από τα δεδομένα σημεία. Τα κελιά Voronoi είναι πολύγωνα σε δύο διαστάσεις (βλ. πολύγωνα περικλειόμενα από μαύρες γραμμές στο Σχήμα 11) και πολύεδρα σε τρεις διαστάσεις. Ένα διάγραμμα Voronoi προσδιορίζεται από τις αποστάσεις μεταξύ ζευγών σημείων στο αρχικά δεδομένο σύνολο. Οι ακμές (έδρες στον τριδιάστατο χώρο) των κελίων Voronoi ανήκουν σε μεσοκάθετες γραμμές (μεσοκάθετα επίπεδα) ευθυγράμμων τμημάτων που συνδέουν ζεύγη των αρχικά δεδομένων σημείων. Αυτό συμβαίνει διότι τα σημεία κάθε ακμής (έδρας) κελίου Voronoi ισαπέχουν από δύο από τα αρχικά δεδομένα σημεία. Αντίστοιχα, οι κορυφές (ακμές στον τριδιάστατο χώρο) των κελίων Voronoi απαρτίζονται από σημεία που ισαπέχουν από τρία ή περισσότερα σημεία του αρχικά δεδομένου συνόλου. [43]



Σχήμα 11: Ψηφιοποίηση Voronoi για σύνολο σημείων (κόκκινων κουκκίδων) σε ένα επίπεδο [44]

Πιο συγκεκριμένα, αν X είναι ένα μετρικό σύστημα, με εξίσωση απόστασης d , το K είναι ένα σύνολο σημείων και το $(P_k)_{k \in K}$ είναι μία συλλογή από μη κενά υποσύνολα στον χώρο X . Το κελί Voronoi R_k που σχετίζεται με το P_k , είναι το σύνολο των σημείων στο X όπου η απόσταση από το P_k είναι ίση ή μικρότερη της απόστασης από άλλα σημεία P_j όπου $j \neq k$. Οπότε,

$$d(x, A) = \inf\{d(x, a) \mid a \in A\}$$

$$R_k = \{x \in X \mid d(x, P_k) \leq d(x, P_j) \text{ for all } j \neq k\}$$

Το διάγραμμα Voronoi είναι απλώς ένα σύνολο των κελιών $\{R_k\}$, $k \in K$. Στη συγκεκριμένη περίπτωση όπου ο χώρος είναι ένας πεπερασμένος Ευκλείδειος χώρος, κάθε τοποθεσία είναι ένα σημείο και υπάρχει πεπερασμένος αριθμός σημείων.

2.5.2. Μέθοδος Falk και Langer

Η μέθοδος Falk και Langer [45] διαμορφώθηκε αρχικά λόγω του ενδιαφέροντος για τη φυσική της παραμόρφωσης καθώς ένα σώμα δεχόταν μεγάλες καταπονήσεις και ήταν κοντά στο όριο δημιουργίας ρωγμών. Το στερεό που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη ήταν άμορφο διότι τα πιο σημαντικά πειράματα που σχετίζονται με δυναμικές αστάθειες στη θραύση, έχουν πραγματοποιηθεί σε υάλους πυριτίου και πολυμερή. Τα άμορφα υλικά εμφανίζουν εύθραυστη και όλκιμη συμπεριφορά σε μακροσκοπικό επίπεδο, παρόμοια με αυτή των κρυστάλλων. Για αυτόν τον λόγο, οι εξισώσεις που παράχθηκαν μπορούν να χρησιμοποιηθούν και στο σύστημα πολυστυρενίου καθώς είναι άμορφο υαλώδες πολυμερές. Το σύστημα που χρειάζεται για την εφαρμογή της μεθόδου, πρέπει να απέχει από τη θερμοκρασία τήξης του, ενώ υπόκειται σε πολλά στάδια μικρής κλίμακας παραμόρφωσης.

Η αριθμητική μέθοδος των Falk και Langer μας επιτρέπει να εξετάσουμε τι συμβαίνει σε μοριακό επίπεδο κατά τη διάρκεια των παραμορφώσεων του στερεού. Για να γίνει αυτό, είναι σημαντική η πρόβλεψη των πλαστικών αναδιατάξεων που εμφανίζονται μεταξύ των ατόμων κατά την παραμόρφωση. Πιο συγκεκριμένα, προσδιορίζονται τα σημεία όπου γίνονται μη γραμμικές (non affine) ατομικές μετατοπίσεις και αποκλίνουν από αυτές που θα συνέβαιναν αν υπήρχε ομοιογενές πεδίο τροπής.

Αρχικά ορίζεται ένα σύνολο ατομικών θέσεων, για τις οποίες υπολογίζεται η πλησιέστερη δυνατή προσέγγιση σε έναν τοπικό τανυστή τροπών στη γειτονιά κάθε ατόμου. Η γειτονιά των ατόμων επιλέγεται να είναι μία σφαίρα. Η ακτίνα της σφαίρας είναι μία παράμετρος στη μέθοδο Falk and Langer και μπορεί να επιλεγεί κατά βούληση. Ουσιαστικά ο ορισμός της ακτίνας εισαγάγει μία εκτίμηση της κλίμακας μήκους/χώρου για την οποία θα υπολογισθεί ο τοπικός τανυστής των τροπών.

$$D^2(n-1, n) = \sum_i \sum_a \left(r_i^\alpha(n) - r_0^\alpha(n) - \sum_\beta (\delta_{\alpha\beta} + \varepsilon_{\alpha\beta}) * [r_i^\beta(n-1) - r_0^\beta(n-1)] \right)^2 \quad (2.28)$$

Τα a και β αναφέρονται σε χωρικές συντεταγμένες και ο δείκτης i τρέχει σε όλα τα άτομα που είναι μέσα στα όρια της ακτίνας, ορίζοντας ως 0 το άτομο αναφοράς. Το $r_i^\alpha(t)$ είναι η a ($a=x, y, z$) συνιστώσα του διανύσματος θέσης του σωματιδίου i στο χρόνο t . Έπειτα γίνεται εύρεση του $\varepsilon_{\alpha\beta}$ που ελαχιστοποιεί το D^2 για το επιλεγμένο άτομο αναφοράς. Θέτοντας την παράγωγο του $D^2(t, \Delta t)$ ως προς καθένα από τα $\varepsilon_{\alpha\beta}$ ίση προς το μηδέν για δεδομένο άτομο αναφοράς,

λαμβάνουμε ένα γραμμικό σύστημα εξισώσεων ως προς όλα τα $\varepsilon_{\alpha\beta}$. Για την επίλυση αυτού του συστήματος είναι βολικό να ορίσουμε τους πίνακες \mathbf{X} και \mathbf{Y} , με στοιχεία

$$X_{\alpha\beta} = \sum_i [r_i^\alpha(n) - r_0^\alpha(n)] [r_i^\beta(n-1) - r_0^\beta(n-1)] \quad (2.29)$$

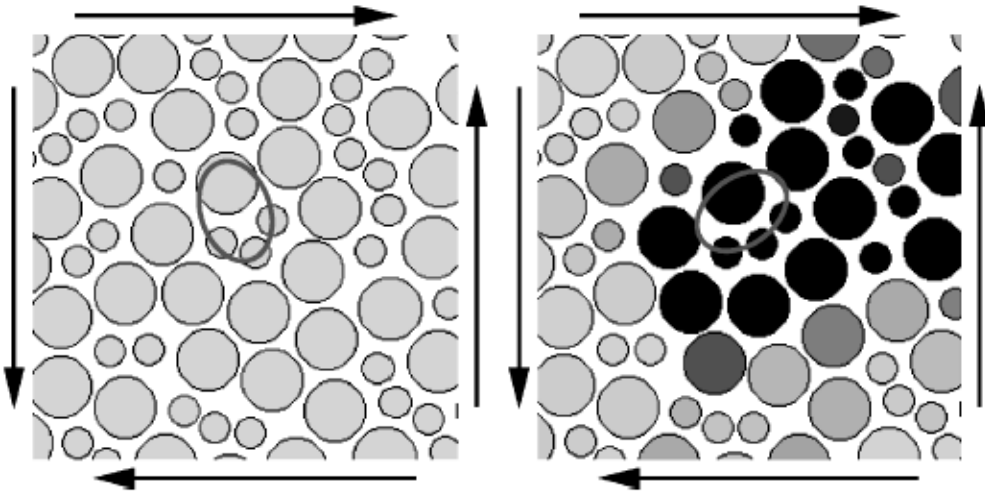
$$Y_{\alpha\beta} = \sum_i [r_i^\alpha(n-1) - r_0^\alpha(n-1)] [r_i^\beta(n) - r_0^\beta(n)] \quad (2.30)$$

Τα στοιχεία του τανυστή ε που ελαχιστοποιούν το $D^2(n-1, n)$ λαμβάνονται από την επίλυση του συστήματος ως

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \sum_\gamma X_{\alpha\gamma} Y_{\gamma\beta}^{-1} - \delta_{\alpha\beta} \quad (2.31)$$

όπου $Y_{\alpha\beta}^{-1}$ συμβολίζει το $\alpha\beta$ -στοιχείο του αντίστροφου πίνακα \mathbf{Y}^{-1} .

Η ελάχιστη τιμή του $D^2(t, \Delta t)$ είναι η τοπική απόκλιση από τη γραμμική παραμόρφωση κατά τη διάρκεια $[t - \Delta t, t]$ και ονομάζεται D_{min}^2 . Το μέγεθος του D_{min}^2 είναι καλό κριτήριο για την διάγνωση τοπικών, μη αναστρέψιμων παραμορφώσεων.

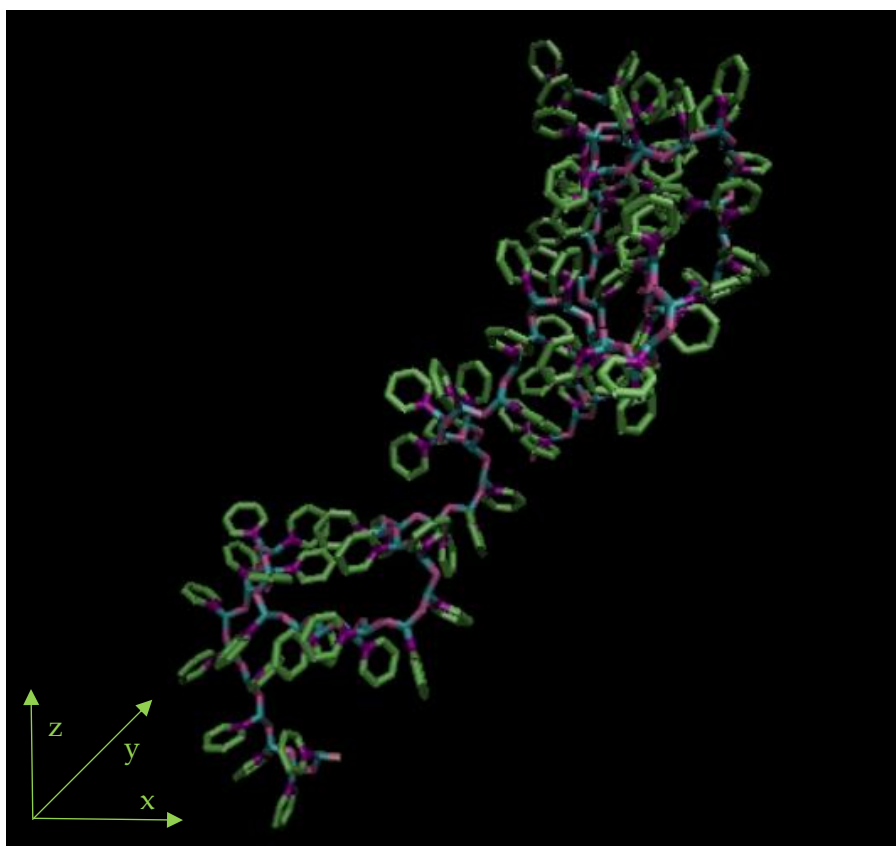


Σχήμα 12: Εικόνα σωματιδίων πριν και μετά την παραμόρφωση. Η διεύθυνση της εφαρμοζόμενης τάσης, φαίνεται από τα βέλη. [45]

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1. Διαδικασία υπολογισμών

Για την πραγματοποίηση των υπολογισμών αναπτύχθηκε κώδικας σε Python 3.9 ο οποίος διαβάζει τις Καρτεσιανές συντεταγμένες των ατόμων του συστήματος από αρχεία κειμένου (με κατάληξη `.lammpstrj` που είναι συμβατά με την εφαρμογή Μοριακής Δυναμικής LAMMPS). Οι αλληλουχίες απεικονίσεων κατά τα πειράματα παραμόρφωσης είναι αποτέλεσμα προσομοιώσεων που παρήχθησαν στο εργαστήριο Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της σχολής Χημικών Μηχανικών με τη μέθοδο ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας κατά την παραμόρφωση ατομιστικών συστημάτων προσομοίωσης. Η μέθοδος παρουσιάστηκε συνοπτικά στην υποενότητα 2.3 και έχει δημοσιευθεί παλαιότερα. [5]



Σχήμα 13: Απεικόνιση ατακτικού πολυστυρενίου 1x80 στο λογισμικό VMD, με αναπαράσταση δεσμών

Με τον κώδικα που δημιουργήθηκε αναλύθηκαν πειράματα παραμόρφωσης υαλώδους ατακτικού πολυστυρενίου, καθώς και μονοκρυστάλλου αργού για λόγους επαλήθευσης του κώδικα. Τα συστήματα περιγράφονται από καρτεσιανές συντεταγμένες ως προς ένα εξωτερικό σύστημα αναφοράς. Το κουτί της προσομοίωσης υποβάλλεται σε μοναξονική έκταση και

συμπύεση κατά τη διεύθυνση του άξονα x . Οι προσομοιώσεις του πολυστυρενίου αφορούν προσομοίωση με βήμα παραμόρφωσης $\epsilon=10^{-3}$, 53 στιγμιότυπα για την έκταση και 45 στιγμιότυπα για τη συμπύεση σε σύστημα 641 ατόμων. Η συνολική μάζα του συστήματος είναι 8347.97 g/mol και οι συνθήκες της παραμόρφωσής του είναι συνθήκες δωματίου, δηλαδή πίεση 1 atm και θερμοκρασία 293 K. Σε όλα τα συστήματα παράγεται και το διάγραμμα ελεύθερης ενέργειας ως συνάρτησης της τροπής ως προς τον άξονα κατά τον οποίο επιβάλλεται η παραμόρφωση. Μέσω του διαγράμματος βρίσκεται κάθε φορά το σημείο που αντιστοιχεί σε ελάχιστο της ελεύθερης ενέργειας, στην περίπτωση που το σύστημα δεν ξεκινάει από κατάσταση ελάχιστης ενέργειας, ενώ χρησιμοποιείται εκτενώς για την εύρεση των σημείων όπου λαμβάνουν χώρα τα γεγονότα πλαστικής παραμόρφωσης.

Για τα συστήματα που μελετώνται παρακολουθείται η παραμόρφωση του κουτιού στους κάθετους ως προς τη φόρτιση άξονες (λόγος Poisson). Η ατομιστική κίνηση κατά τη διάρκεια της φόρτισης αναλύεται μέσω του υπολογισμού (και στατιστικής ανάλυσης) των μη-γραμμικών (non affine) μετατοπίσεων των διαφόρων ατόμων (και ανά χημικό τύπο). Κατόπιν εκτιμάται ο ατομικός τανυστής τροπών με χρήση της μεθόδου Falk and Langer, η οποία δίνει τον τανυστή των τροπών που περιγράφει την παραμόρφωση του άμεσου περιβάλλοντος ενός ατόμου. Η μέθοδος Falk and Langer εφαρμόζεται με χρήση σφαιρικών περιοχών γειτνίασης (τα γειτονικά άτομα ταξινομούνται ανάλογα με την απόστασή τους από το κεντρικό) και με τη χρήση ψηφιοποίησης Voronoi, όπου τα γειτονικά άτομα ενός ατόμου προκύπτουν ρητά από τη ψηφιοποίηση. Μέσω των αποτελεσμάτων θα γίνει εκτίμηση της ελαστικής παραμόρφωσης και θα μελετηθεί ο τρόπος με τον οποίο επηρεάζεται το σύστημα από τα γεγονότα πλαστικής παραμόρφωσης.

Ο τανυστής των τροπών (τόσο του συστήματος με βάση τα όρια του κουτιού προσομοίωσης, όσο και ο ατομικός) ορίζεται ως προς δύο καταστάσεις αναφοράς: η πρώτη είναι η απεικόνιση του συστήματος στο ελάχιστο της ελεύθερης ενέργειας του απαραμόρφωτου συστήματος, ενώ η δεύτερη είναι η κατάσταση του συστήματος στο ακριβώς προηγούμενο βήμα της παραμόρφωσης από αυτό που μελετάται κάθε φορά. Η διάκριση σε επίπεδο συμβολισμού γίνεται χρησιμοποιώντας το σύμβολο R όταν χρησιμοποιείται ως αναφορά το ελάχιστο της ελεύθερης ενέργειας του υλικού και με το σύμβολο Q όταν χρησιμοποιείται το στιγμιότυπο του προηγούμενου βήματος παραμόρφωσης.

3.2. Επαλήθευση κώδικα

Για τον έλεγχο της σωστής λειτουργίας του κώδικα χρησιμοποιήθηκε σύστημα μονοκρυσταλλού αργού Ar με δομή εδροκεντρωμένου κυβικού πλέγματος (Face Centered Cubic-FCC). Μια FCC δομή κυβικής μοναδιαίας κυψελίδας αποτελείται από άτομα διατεταγμένα σε έναν κύβο, όπου κάθε κορυφή του έχει ένα κλάσμα ενός ατόμου, με έξι επιπλέον άτομα τοποθετημένα στο κέντρο κάθε έδρας του κύβου. Κάθε άτομο σε κορυφή μιας κυψελίδας

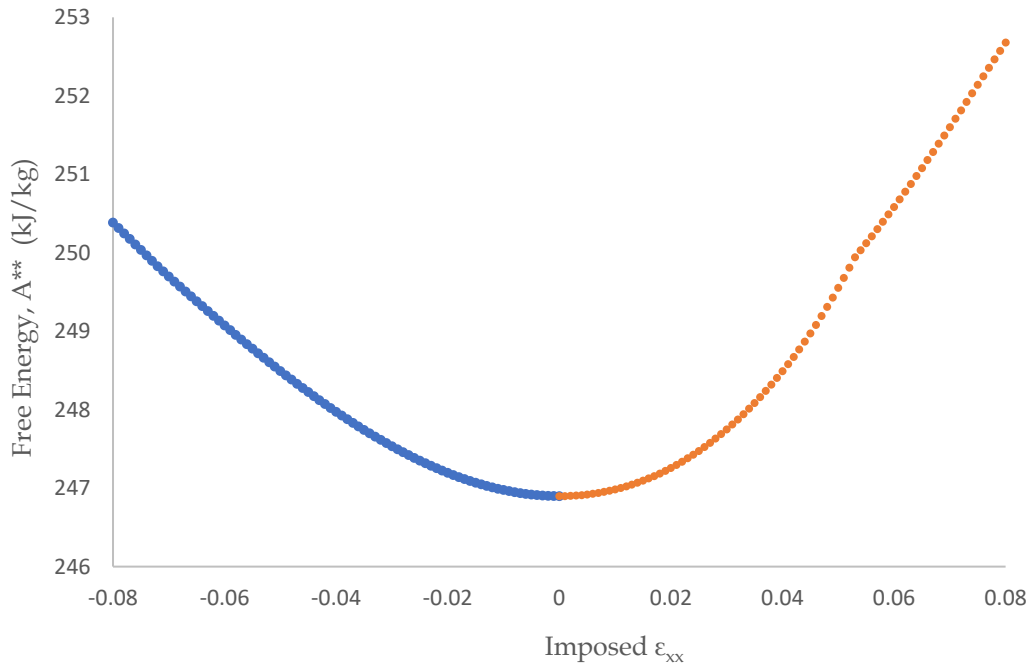
μοιράζεται ανάμεσα σε οκτώ γειτονικές μοναδιαίες κυψελίδες. Ως εκ τούτου, κάθε γωνιακό άτομο αντιπροσωπεύει το ένα όγδοο ενός ατόμου. Κάθε άτομο σε έδρα μιας κυψελίδας μοιράζεται εξ ίσου ανάμεσα σε δύο γειτονικές μοναδιαίες κυψελίδες. Επομένως, κάθε άτομο που βρίσκεται σε έδρα μιας κυψελίδας συνεισφέρει το μισό ενός ατόμου στην κυψελίδα. Οπότε, ο συνολικός αριθμός ατόμων μέσα σε μια μοναδιαία κυψελίδα FCC είναι τέσσερα. Έξι μισά σε κάθε μία από τις έδρες, συν οκτώ άτομα του ενός όγδοου στις κορυφές.

$$(1/2 \text{ άτομα} \times 6 \text{ όψεις}) + (1/8 \text{ άτομα} \times 8 \text{ γωνίες}) = 4 \text{ άτομα}$$

Ένα από τα καθοριστικά χαρακτηριστικά του FCC είναι ότι τα άτομα είναι τοποθετημένα όσο το δυνατόν πιο κοντά μεταξύ τους.

Χρησιμοποιείται κρύσταλλος Αργού καθώς με τη χρήση του ίδιου βήματος παραμόρφωσης όπως στο κυρίως σύστημα, τα άτομα που το απαρτίζουν υφίστανται μόνο γραμμικές παραμορφώσεις (affine deformation). Αυτό συμβαίνει λόγω της τέλει συμμετρίας του κρυστάλλου. Ο κώδικας που χρησιμοποιήθηκε είναι ίδιος με τον κώδικα που χρησιμοποιήθηκε στο δείγμα ατακτικού πολυστυρενίου. Καθώς παραμορφώνεται το κρυσταλλικό σύστημα, και λόγω της απουσίας non affine displacements, παράγονται προβλέψιμα διαγράμματα που επιβεβαιώνουν τη ορθότητα του κώδικα.

Οι συνθήκες παραμόρφωσης του Αργού είναι κατάλληλες, ώστε το σύστημα να βρίσκεται στην κρυσταλλική του μορφή. Η θερμοκρασία είναι 293 K, η πίεση 14200 bar και το ατομικό βάρος του Αργού ισούται με 0.03995 kg/mol. Το σύστημα αποτελείται από 500 άτομα Αργού οπότε η τιμή που χρησιμοποιείται για τη μετατροπή των δεδομένων της ελεύθερης ενέργειας από kcal/mol σε kcal/kg είναι $0.03995 \text{ kg/mol} \cdot 500 = 19.975 \text{ kg/mol}$. Αφού διαιρεθούν τα δεδομένα της ελεύθερης ενέργειας με το μοριακό βάρος του Αργού, χρησιμοποιείται η μετατροπή $1 \text{ kcal} = 4.184 \text{ kJ}$ ώστε να ολοκληρωθεί η μετατροπή των μονάδων σε kJ/kg.



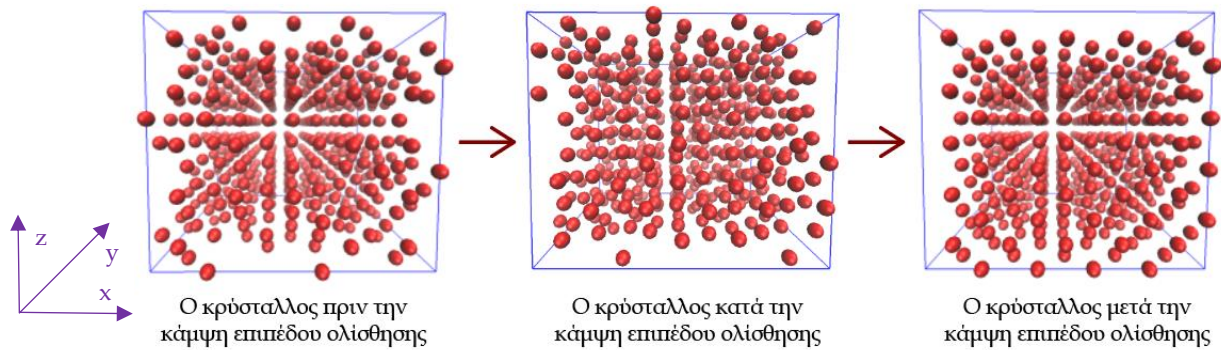
Σχήμα 14: Διάγραμμα της ελεύθερης ενέργειας κρυστάλλου αργού ως συνάρτηση της τροπής κατά x κατά την έκταση και συμπίεση του συστήματος.

Στο Σχήμα 14 παρουσιάζεται η ελεύθερη ενέργεια του παραμορφούμενου κρυστάλλου αργού ως συνάρτηση της επιβαλλόμενης φόρτισης ως προς των άξονα x , για έκταση και συμπίεση έως 8%. Παρατηρείται ότι η ελεύθερη ενέργεια γύρω από το ελάχιστο για μηδενική τροπή προσομοιάζει μία τετραγωνική συνάρτηση της τροπής, συμμετρική ως προς την απεικόνιση μηδενικής παραμόρφωσης. Η μορφή αυτής της καμπύλης παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς η πρώτη παράγωγος της ελεύθερης ενέργειας ως προς την τροπή είναι η τάση κατά την αντίστοιχη διεύθυνση. Οπότε, μία τετραγωνική συνάρτηση ελεύθερης ενέργειας δίνει μία γραμμική συνάρτηση τάσης-παραμόρφωσης, όπως είναι αναμενόμενο. Αντίστοιχα, η κλίση της συνάρτησης που συνδέει την τροπή με την τάση δίνει ένα από τα μέτρα ελαστικότητας του υλικού. Συνοψίζοντας, η τετραγωνική εξάρτηση της ελεύθερης ενέργειας είναι σημαντική ένδειξη της ορθότητας των προσομοιώσεων.

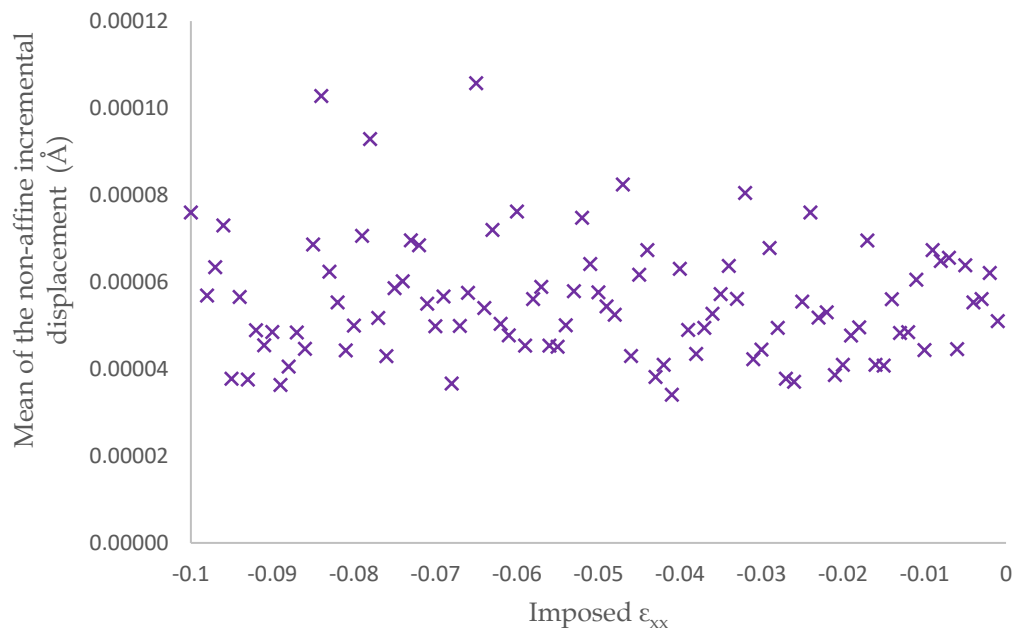
Ένας κρύσταλλος FCC έχει τρεις ανεξάρτητες ελαστικές σταθερές, C_{11} , C_{12} και C_{14} θεωρώντας τον πίνακα ελαστικών σταθερών C (6x6). Καθώς στις προσομοιώσεις που χρησιμοποιούνται επιβάλλεται η παραμόρφωση στη μία διεύθυνση δεν μπορούμε να υπολογίσουμε απευθείας κάποιο από τα μέτρα ελαστικότητας του Αργού, για παράδειγμα αν χρησιμοποιούσαμε τα δεδομένα του C_{11} θα έπρεπε να διατηρούμε σταθερό το μέγεθος του συστήματος ως προς y και z ($\epsilon_{yy}=\epsilon_{zz}$). Παρ' όλα αυτά η δεύτερη παράγωγος της καμπύλης ελεύθερης ενέργειας του Σχήματος 14 έχει τιμή η οποία είναι στην τάξη μεγέθους 1-10 GPa όπως είναι αναμενόμενο.

Παρά την γραμμικότητα του διαγράμματος ελεύθερης ενέργειας-παραμόρφωσης, παρατηρείται μία ασυνέχεια για $\epsilon_{xx}=0.053 \text{ \AA}$. Στο Σχήμα 15 παρατηρείται ότι κατά την έκταση του μονοκρυστάλλου του Αργού, παραμορφώνονται τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα, ενώ εμφανίζεται ένα συμβάν πλαστικής παραμόρφωσης το οποίο περιγράφεται ως κάμψη επιπέδου

ολίσθησης(slip plane bending). Το φαινόμενο της κάμψης του επιπέδου ολίσθησης, είναι σημαντικό καθώς συνδέεται με τη δημιουργία ζωνών παραμόρφωσης, το οποίο αποτελεί ένδειξη ότι οι παρατηρούμενες μετατοπίσεις οφείλονται σε πλαστικά γεγονότα. [46]



Σχήμα 15: Απεικόνιση του κρυστάλλου πριν, κατά τη διάρκεια και μετά την κάμψη επιπέδου ολίσθησης

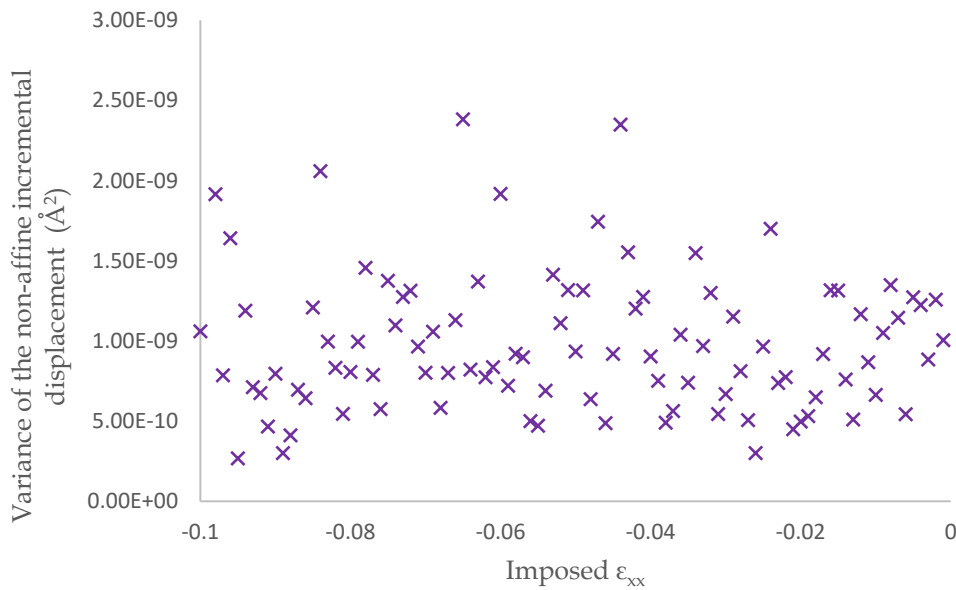


Σχήμα 16: Μέσος όρος αυξητικών μη γραμμικών μετατοπίσεων του κρυσταλλικού συστήματος του Αργού

Στο Σχήμα 16, εμφανίζεται ο μέσος όρος των μη γραμμικών μετατοπίσεων, με σύστημα αναφοράς το στιγμιότυπο του προηγούμενου βήματος παραμόρφωσης (incremental displacement). Παρατηρείται ότι ο μέσος όρος διακυμαίνεται γύρω στην τιμή 0.000055 ενώ οι συνιστώσες των μη γραμμικών μετατοπίσεων (x,y,z) διακυμαίνονται γύρω από το 0, η νόρμα (απόσταση) τους διακυμαίνεται γύρω από έναν μικρό θετικό αριθμό. Οι τιμές που αποκλίνουν από το 0 ευθύνονται σε σφάλματα που προκύπτουν από τη διαδικασία υπολογισμών σε Python.

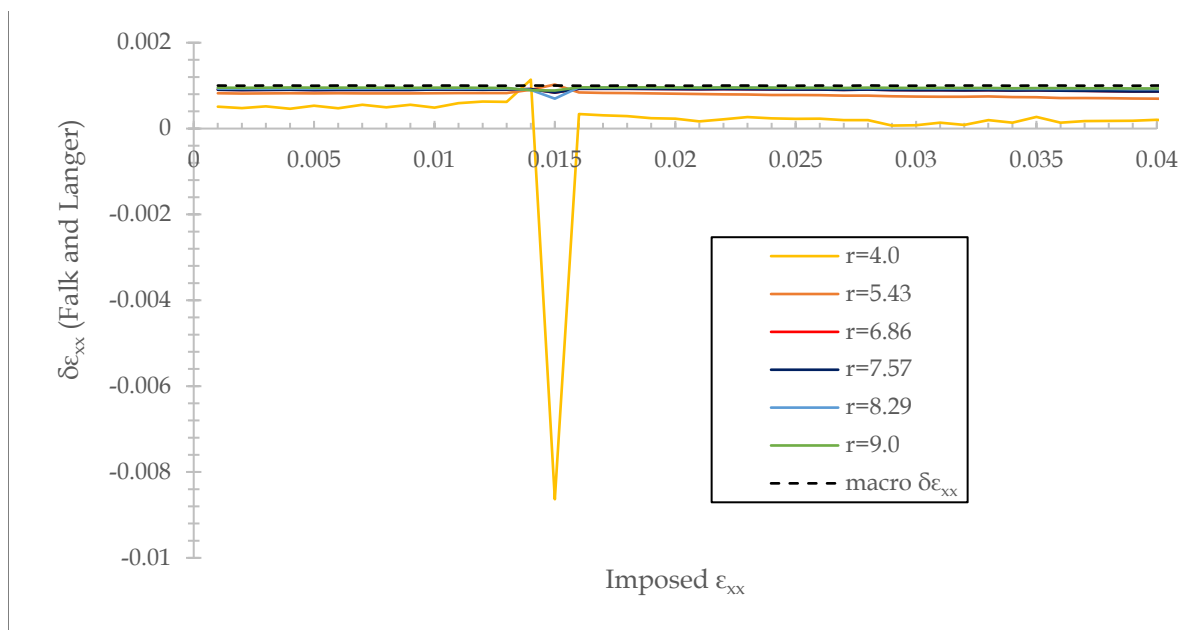
Οι συντεταγμένες που χρησιμοποιούνται για τους υπολογισμούς, παραλαμβάνονται από αρχεία κειμένου, οπότε χάνεται η ακρίβεια που προκύπτει αν χρησιμοποιούσαμε δυαδικά (binary) αρχεία. Η δυσκολία που θα αντιμετωπίζαμε με την δυαδική προσέγγιση είναι η εξάρτηση του συστήματος από την αρχιτεκτονική του υπολογιστή. Η χρήση δυαδικών αρχείων θα περιοριζε την προσαρμοστικότητα του κώδικα.

Καθώς οι τιμές είναι αρκετά μικρές, της τάξεως των 10^{-5} Å, θεωρείται ότι πλησιάζουν το 0 και το σύστημα είναι επιτυχές, παρά το σφάλμα που προκύπτει από την πολλαπλή ανάγνωση των αρχείων.

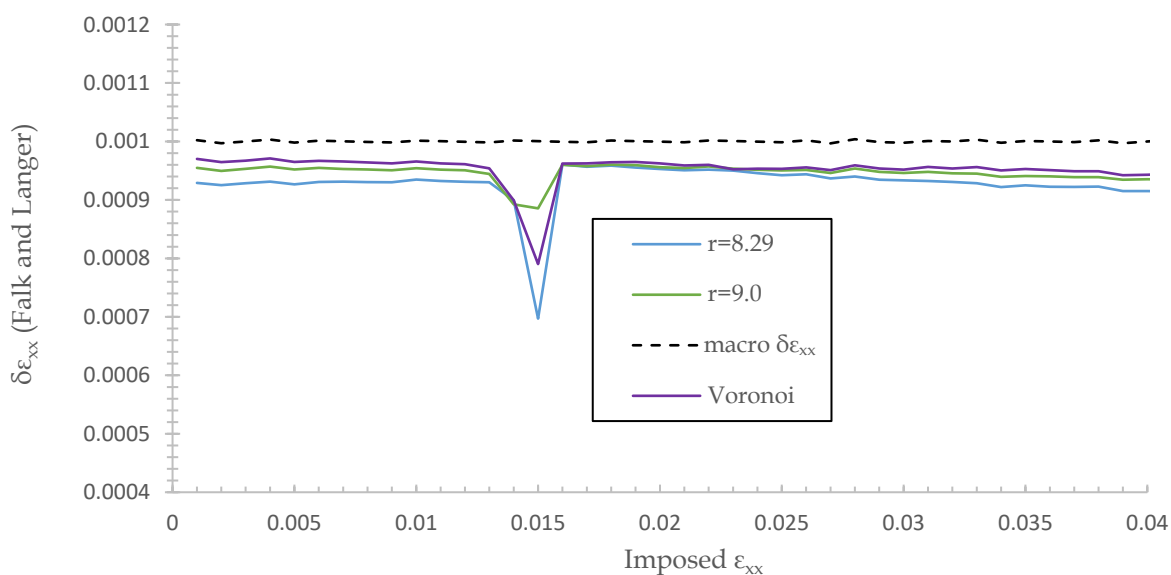


Σχήμα 17: Διακόμευση των αυξητικών μη γραμμικών μετατοπίσεων των ατόμων του κρυσταλλικού συστήματος Αργού

Στο Σχήμα 17 παρουσιάζονται οι τιμές της διακόμευσης της μη-γραμμικής μετατόπισης των ατόμων, ως συνάρτηση της επιβαλλόμενης τροπής στον κρύσταλλο. Παρατηρείται ότι μέσες τιμές των αυξητικών μη γραμμικών μετατοπίσεων συγκλίνουν στο μηδέν ενώ η τοπική απόκλιση μεταξύ των τιμών είναι επίσης μηδενική. Τα διαγράμματα που προκύπτουν επιβεβαιώνουν την απουσία μη γραμμικών μετατοπίσεων των ατόμων κατά την παραμόρφωση του κρυστάλλου.



Σχήμα 18: Σύγκριση ατομικών τροπών $\delta\epsilon_{xx}$ εκτιμώμενων με τη μέθοδο Falk και Langer για διάφορες ακτίνες γειτονιάς r κάθε ατόμου Ar προς τη μακροσκοπική ατομική τροπή (macro $\delta\epsilon_{xx}$) που χαρακτηρίζει το σύστημα (διακεκομμένη γραμμή) για διάφορες τιμές της ολικής επιβαλλόμενης τροπής



Σχήμα 19: Μέθοδος Falk και Langer για τον υπολογισμό της ατομικής τροπής $\delta\epsilon_{xx}$ με τη χρήση ψηφιοποίησης Voronoi σε σύστημα κρυσταλλού Ar που υποβάλλεται σε έκταση κατά τον άξονα x

Τα αποτελέσματα της εφαρμογής της μεθόδου Falk και Langer για τον υπολογισμό της τροπής από το ένα βήμα παραμόρφωσης στο άλλο (incremental strain $\delta\epsilon_{xx}$) παρουσιάζονται στα Σχήματα 18 και 19. Η μέθοδος Falk and Langer εφαρμόζεται για διαφορετικές ακτίνες ορισμού της γειτονιάς κάθε ατόμου που κυμαίνονται από 4 μέχρι 9 Å. Στο Σχήμα 18 παρουσιάζονται και τα αποτελέσματα της μεθόδου όταν η γειτονιά ενός ατόμου ορίζεται από τα κατά Voronoi γειτονικά

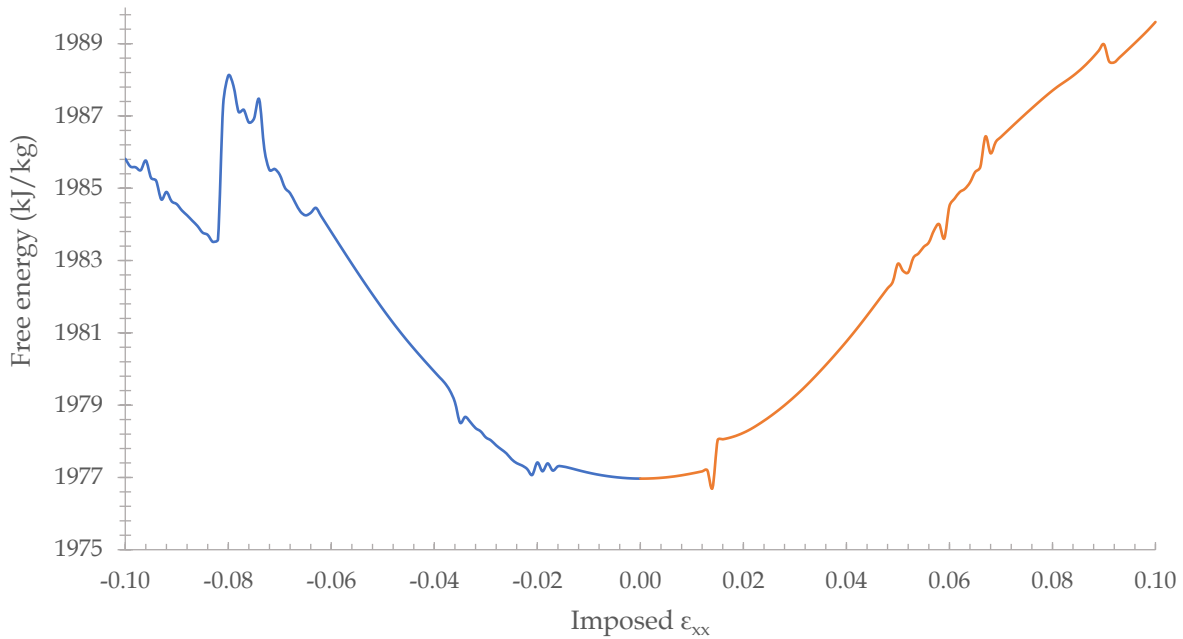
του άτομα. Και στα δύο διαγράμματα, η μαύρη διακεκομμένη γραμμή υποδηλώνει το μακροσκοπικά επιβαλλόμενο βήμα τροπής το οποίο είναι 10^{-3} . Στο Σχήμα 18 φαίνεται να υπάρχουν αποκλίσεις από την πραγματική παραμόρφωση των ατόμων ε_{xx} , οι οποίες μειώνονται με αύξηση της ακτίνας ορισμού της γειτονιάς.

Η απόκλιση που παρατηρείται για $\varepsilon_{xx} = 0.015 \text{ \AA}$ υποδεικνύει ένα μικρό πλαστικό γεγονός. Η συστηματική απόκλιση της μεθόδου Falk και Langer από τη μακροσκοπική παραμόρφωση υποδεικνύει ότι δεν εφαρμόζεται η μέθοδος Falk και Langer για κρυσταλλικά συστήματα καθώς έχει κατασκευαστεί για άμορφα. Λόγω των πολλαπλών συμμετριών που εμφανίζονται στον κρύσταλλο η μέθοδος παράγει λανθασμένα αποτελέσματα καθώς υποθέτει σφαιρική συμμετρία (ισότροπο υλικό).

3.3. Παρακολούθηση παραμόρφωσης κουτιού

3.3.1. Ελεύθερη ενέργεια

Η ατομιστική μελέτη της παραμόρφωσης του συστήματος ατακτικού πολυστυρενίου ξεκινάει με τη μελέτη της ελεύθερης ενέργειας A^{**} ως συνάρτηση της τροπής κατά τη διεύθυνση της επιβαλλόμενης φόρτισης, ήτοι της διεύθυνσης x στις προσομοιώσεις μας. Σύμφωνα με την οιονεί αρμονική προσέγγιση, η ενέργεια Helmholtz και οι κατά Legendre μετασχηματισμοί της απαρτίζεται από τη δυναμική ενέργεια του συστήματος και τη συνεισφορά της δόνησης των ατόμων όπου εξαρτώνται από τη δεύτερη παράγωγο της δυναμικής ενέργειας ως προς τις ανηγμένες (με τη μάζα του κάθε ατόμου) καρτεσιανές συντεταγμένες του συστήματος. Καθώς επιστρατεύονται αναλυτικές εκφράσεις της ολικής δυναμικής ενέργειας ως προς τις Καρτεσιανές συντεταγμένες για την πρώτη και δεύτερη παράγωγο, τα αποτελέσματα που παράγονται είναι εξαιρετικά ακριβή. [5]



Σχήμα 20: Διάγραμμα ενέργειας Helmholtz του πολυαιθυλενίου για έκταση και συμπίεση

Στο Σχήμα 20 παρουσιάζεται η ελεύθερη ενέργεια του συστήματος πολυαιθυλενίου ως συνάρτηση της επιβαλλόμενης τροπής κατά x κατά την έκταση και τη συμπίεση σε πειράματα μονοαξονικής φόρτισης κατά x . Το στερεό πριν την παραμόρφωση βρίσκεται σε κατάσταση ελάχιστης ελεύθερης ενέργειας, το οποίο αποτελεί το ελάχιστο στο σημείο $\epsilon_{xx} = 0$. Παρατηρείται ανοδική πορεία σε θετικές τιμές κατά την έκταση και σε αρνητικές κατά τη συμπίεση του υλικού. Είναι εμφανές ότι δεν δέχεται μόνο ελαστική παραμόρφωση, καθώς οι καμπύλες εμφανίζουν πολλά σημεία ασυνέχειας της κλίσης της ενέργειας, οπότε συμπεραίνεται ότι η ελαστική παραμόρφωση διακόπτεται από γεγονότα πλαστικής παραμόρφωσης. Καθώς παραμορφώνεται, το σύστημα μεταπηδάει σε διαφορετικές καταστάσεις ελάχιστης ενέργειας που εμφανίζονται ως τοπικά ελάχιστα.

Με τη χρήση του διαγράμματος της ελεύθερης ενέργειας υπολογίζεται το μέτρο ελαστικότητας Young για το διάστημα -0.01 έως 0.01 που το σύστημα βρίσκεται στην ελαστική περιοχή. Στην περιοχή της συμπίεσης, το μέτρο Young υπολογίζεται 3.0 GPa ενώ στην περιοχή της έκτασης, το μέτρο Young υπολογίζεται 2.9 GPa . Η πειραματική τιμή του πολυαιθυλενίου ανέρχεται στο 3.25 GPa . Η διαφορά της υπολογιζόμενης τιμής με την πειραματική είναι αναμενόμενη καθώς στο σύστημα που μελετάται έχουν παραλειφθεί τα υδρογόνα καθιστώντας το εύκαμπτο.

Συγκρίνοντας το διάγραμμα με την κίνηση των ατόμων κατά την παραμόρφωση και τον υπολογισμό του ατομικού τανυστή των τροπών από τη μέθοδο Falk and Langer, θα εξαχθούν συμπεράσματα για τις μετατοπίσεις των ατόμων κατά την ελαστική και την πλαστική παραμόρφωση.

3.3.2. Λόγος Poisson

Αρχικά μελετάται ο λόγος Poisson του συνολικού κουτιού παραμόρφωσης ο οποίος εκφράζει την παραμόρφωση του υλικού σε διεύθυνση κάθετη προς την κατεύθυνση της ασκούμενης δύναμης. Η αναλογία Poisson είναι ένα μέτρο της αντοχής ενός υλικού. Η αναλογία Poisson είναι αδιάστατη και κυμαίνεται μεταξύ 0.1 και 0.45. Η χαμηλή αναλογία Poisson, όπως 0.1–0.25, σημαίνει ότι το υλικό θραύεται πιο εύκολα, ενώ η υψηλή αναλογία Poisson, όπως 0.35–0.45, δείχνει μειωμένη ψαθυρότητα. [47]

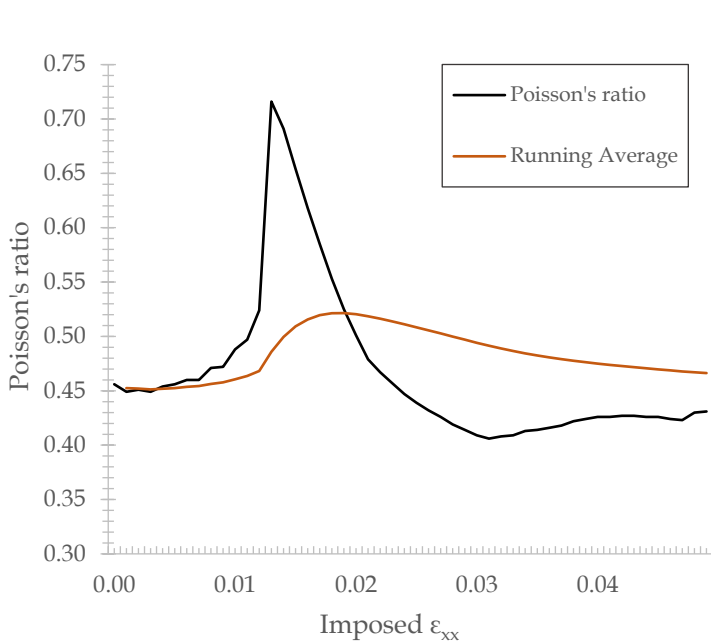
$$\text{Λόγος Poisson: } \nu = -\frac{\varepsilon_{yy}}{\varepsilon_{xx}} \quad (3.1)$$

Όλα τα άμορφα πολυμερή είναι εγγενώς σκληρά, υπό την προϋπόθεση ότι το μοριακό τους βάρος είναι επαρκώς υψηλό ώστε να σχηματίζεται ένα αρκετά ισχυρό πολυμερικό δίκτυο. Ωστόσο, υπό ορισμένες συνθήκες η μακροσκοπική απόκριση αυτών των υλικών στην παραμόρφωση φαίνεται να είναι αρκετά έντονη με κίνδυνο ρωγμών. Το πολυστυρένιο (PS) είναι υλικό που θραύεται με μικρό ποσοστό παραμόρφωσης στις περισσότερες συνθήκες που υποβάλλεται (το όριο θραύσης στην έκταση είναι περίπου 4%). Στο πολυστυρένιο εντοπίζονται ελαττώματα που μοιάζουν με ρωγμές από φαινομενική ελαστική περιοχή. [48] Η μελέτη του λόγου Poisson είναι σημαντική καθώς ενώ πραγματοποιείται το μονοαξονικό πείραμα επέκτασης, και συμπίεσης αντιστοίχως, στη διεύθυνση x , η παραμόρφωση του κουτιού της διεύθυνσης παραμόρφωσης είναι γνωστή ενώ η αντίστοιχη παραμόρφωση των κατευθύνσεων y και z ανταποκρίνεται στις συστολές Poisson. Για σύστημα στην ελαστική περιοχή, ο λόγος Poisson είναι μικρότερος του 0.5 ενώ παρατηρείται η επίδραση της παραμόρφωσης στα διάγραμμα που ακολουθούν.

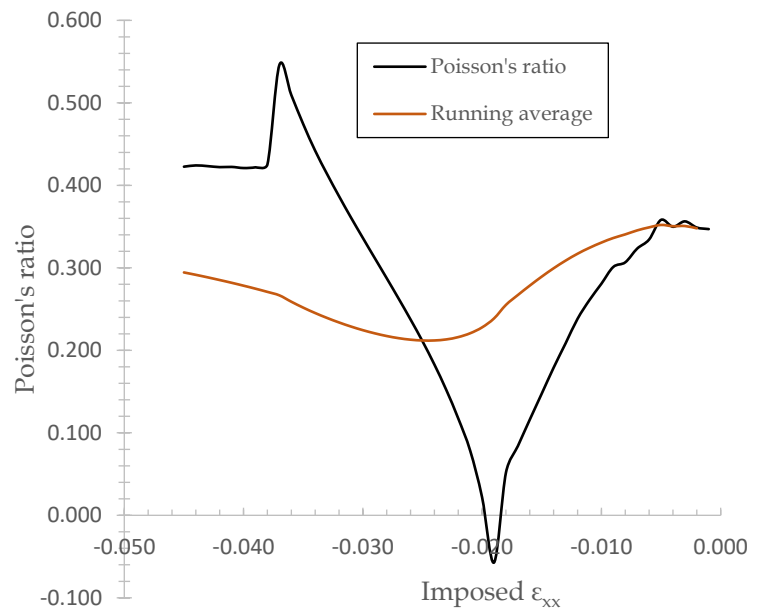
Για να υπολογισθεί ο λόγος Poisson αρχικά υπολογίσθηκε η πραγματική παραμόρφωση του κουτιού κατά τη διεύθυνση x και y , δηλαδή ε_{xx} και ε_{yy} αντίστοιχα. Αυτοί οι υπολογισμοί έγιναν με χρήση συστήματος αναφοράς R την κατάσταση του συστήματος πριν την παραμόρφωση και το προηγούμενο στιγμιότυπο παραμόρφωσης Q . Οπότε σύμφωνα με την εξίσωση (2.17)

$$\varepsilon_{xx} = \ln\left(\frac{L_x}{L_{x,R}}\right), \varepsilon_{yy} = \ln\left(\frac{L_y}{L_{y,R}}\right)$$
$$\varepsilon_{xx} = \ln\left(\frac{L_x}{L_{x,Q}}\right), \varepsilon_{yy} = \ln\left(\frac{L_y}{L_{y,Q}}\right)$$

Αφού υπολογίστηκε η πραγματική παραμόρφωση υπολογίζεται ο λόγος Poisson και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σε διάγραμμα.



Σχήμα 22: Λόγος Poisson προσομοίωσης πολυμερούς 1x80 σε έκταση



Σχήμα 21: Λόγος Poisson προσομοίωσης πολυμερούς 1x80 σε συμπίεση

Για την καλύτερη ανάλυση αποτελεσμάτων, χρησιμοποιείται τρεχούμενος μέσος όρος. Ο τρεχούμενος μέσος όρος μας υποδεικνύει αν το σχήμα του κουτιού συγκλίνει σε μία σταθερή αναλογία Poisson. Ο γενικός τύπος του είναι

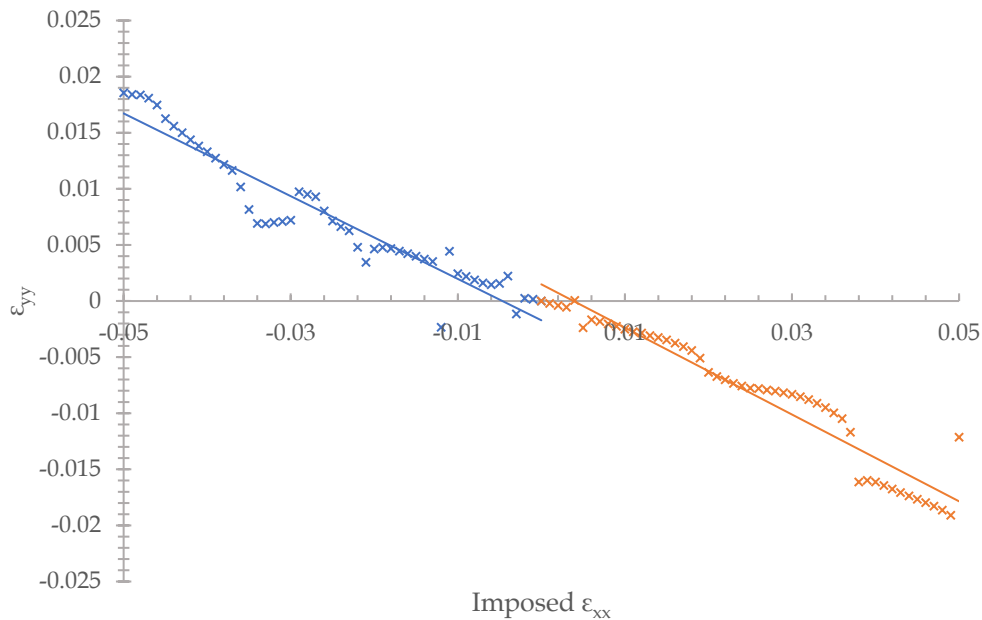
$$\bar{p}(n) = \frac{(n-1)\bar{p}(n-1) + p_n}{n} \quad (3.2)$$

Από το διάγραμμα έκτασης (Σχήμα 22), παρατηρείται ότι οι τιμές κυμαίνονται από 0.41 έως 0.72 όπου είναι εκτός των ορίων που έχει το ίδιο υλικό στην ελαστική περιοχή. Βάση αυτού επιβεβαιώνεται η έντονη εξάρτηση του λόγου Poisson από την εφαρμοσμένη παραμόρφωση. Για σημεία που αποκλίνουν από τα αναμενόμενα, θεωρείται ότι το σύστημα δέχεται πλαστική παραμόρφωση όπου μπορεί να επιβεβαιωθεί και από το διάγραμμα ελεύθερης ενέργειας. Παρόλες τις αποκλίσεις, ο λόγος Poisson με τη χρήση τρεχούμενου μέσου όρου υπολογίζεται $\nu = 0.47$ ενώ παρατηρείται μία ελαφρώς καθοδική κλίση όπου υποδηλώνει ότι αν διαθέταμε μεγαλύτερο όγκο δεδομένων, μετά από αρκετά βήματα παραμόρφωσης, ο συνολικός μέσος όρος συνέκλινε προς το $\nu = 0.35$ που εμφανίζουν τα πειραματικά δεδομένα [49].

Το διάγραμμα της συμπίεσης (Σχήμα 21), παρουσιάζει μεγαλύτερες πτώσεις στο λόγο Poisson με τα όρια του να είναι -0.057 έως 0.546. Οι περισσότερες τιμές είναι εντός των ορίων του λόγου Poisson με εξαίρεση την αρνητική τιμή του. Με χρήση τρεχούμενου μέσου όρου, υπολογίζεται

$\nu = 0.29$ που είναι χαμηλότερη τιμή από το διάγραμμα της έκτασης αλλά είναι πιο κοντά στο 0.35 που περιμέναμε.

Η ανάλυση για τον λόγο Poisson είναι πιο επισφαλής όταν πραγματοποιείται σε υπολογιστικό δοκίμιο μικρών διαστάσεων, καθώς η επιβολή ενός μικρού βήματος παραμόρφωσης οδηγεί σε έντονες διακυμάνσεις των διαστάσεων του κουτιού της προσομοίωσης κατά τη διαδικασία της ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας παράγοντας ακόμα και αρνητικές τιμές ενώ δεν μπορεί να βγει κάποιο συμπέρασμα μελετώντας μικρής κλίμακας συστήματα. Με σκοπό την παροχή πιο ακριβή αποτελεσμάτων μελετήθηκε μεγαλύτερο σύστημα που αποτελείται από 4 ογδονταμερείς αλυσίδες.



Σχήμα 23: Λόγος πραγματικής παραμόρφωσης σε έκταση και συμπίεση για σύστημα αλυσίδων πολυμερούς 4x80

Ο λόγος Poisson στο μακροσκοπικό σύστημα σε συμπίεση (Σχήμα 23) υπολογίζεται με τη χρήση ελάχιστων τετραγώνων, υποθέτοντας γραμμική συνάρτηση της τροπής κατά y , ϵ_{yy} και προς την τροπή κατά x , ϵ_{xx} . Τοποθετώντας αρνητικό πρόσημο στην κλίση που προκύπτει από τις ευθείες, εκφράζεται ο λόγος Poisson. Για τις αρνητικές τιμές της πραγματικής παραμόρφωσης του πολυμερούς ο λόγος Poisson είναι $\nu = 0.369$ και για τις θετικές τιμές προκύπτει $\nu = 0.387$ με $R^2 \approx 0.91$. Παρατηρείται ότι οι υπολογιζόμενες τιμές στο μεγαλύτερο σύστημα πλησιάζουν την πειραματική τιμή $\nu = 0.35$. Για του δύο αυτούς υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκε εύρος δεδομένων έως $\epsilon_{xx} = 0.5$, διότι παρουσιάζονται αυξανόμενες αποκλίσεις καθώς μεγαλώνει η παραμόρφωση. Καθώς αυξάνεται η παραμόρφωση του πολυμερούς σε συμπίεση και έκταση, ο λόγος Poisson τείνει προς την τιμή 0.5 καθώς η παραμόρφωση τείνει να γίνεται υπό σταθερό όγκο. Πιο αναλυτικά, η παραμόρφωση κατά τη διεύθυνση x επηρεάζει με διαφορετικό τρόπο το υλικό στις διευθύνσεις y και z . Όταν πραγματοποιείται έκταση στην κατεύθυνση x , πραγματοποιείται συμπίεση στην κατεύθυνση y και z ώστε το υλικό να διατηρήσει τον όγκο του. Αντίστοιχα και

στην περίπτωση της συμπίεσης. Αυτή η συμπεριφορά παρατηρείται και στο υλικό κατά τη μακροσκοπική πειραματική μελέτη του. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν, επιβεβαιώνουν το συμπέρασμα ότι ο υπολογισμός του λόγου Poisson διαθέτει γίνεται πιο ακριβής καθώς αυξάνεται το σύστημα που μελετάται.

3.4. Ατομιστική κίνηση

3.4.1. Στατιστική ανάλυση των διαφορετικών τύπων ατόμων του συστήματος

Αφού έγινε η μελέτη της παραμόρφωσης που δέχεται το κουτί προσομοίωσης, μελετάται η κίνηση του κάθε ατόμου στο σύστημα καθώς αυτό επιδέχεται φόρτιση. Για αυτόν τον λόγο γίνεται η στατιστική ανάλυση της μη γραμμικής μετατόπισης των ατόμων (non affine displacement).

Αρχικά κατηγοριοποιούμε τα άτομα στις διαφορετικές χημικές ομάδες του συστήματος ώστε να μελετηθούν ξεχωριστά, σύμφωνα με το δυναμικό αλληλεπίδρασης που παρουσιάστηκε στην Ενότητα 2.2. Αυτό γίνεται διότι, λόγω της θέσης τους στο σύστημα και της πυκνότητάς τους, δέχονται διαφορετικές τροπές, οπότε μετατοπίζονται διαφορετικά. Δεν συμπεριλαμβάνεται στο σύστημα τα ακραία CH_3 , καθώς λόγω της θέσης τους και της μικρής ποσότητάς τους (μόνο δύο ανά πολυμερική αλυσίδα), δεν επηρεάζουν σημαντικά τα αποτελέσματα (αντίθετα, οι μετρήσεις υπόκεινται σε μεγάλο θόρυβο λόγω μικρού δείγματος). Έπειτα υπολογίζεται η μη γραμμική παραμόρφωση των ατόμων χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις (2.24), (2.25), (2.26), (2.27) καθώς γνωρίζουμε την ολική μετατόπιση του κάθε ατόμου από το αρχείο της τροχιάς της προσομοίωσης.

Σε επόμενο στάδιο υπολογίζεται η νόρμα των διανυσμάτων των μετατοπίσεων. Όταν αναφερόμαστε σε διάνυσμα $\mathbf{r}^{\text{non-affine}}$ σε Ευκλείδειο χώρο 3 διαστάσεων με συνιστώσες διανύσματος $\Delta \mathbf{r}^{\text{non-affine}} = (\Delta r_x^{\text{non-affine}}, \Delta r_y^{\text{non-affine}}, \Delta r_z^{\text{non-affine}})$ η Ευκλείδεια νόρμα υπολογίζεται ως

$$\|\Delta \mathbf{r}^{\text{non-affine}}\| = \sqrt{(\Delta r_x^{\text{non-affine}})^2 + (\Delta r_y^{\text{non-affine}})^2 + (\Delta r_z^{\text{non-affine}})^2} \quad (3.3)$$

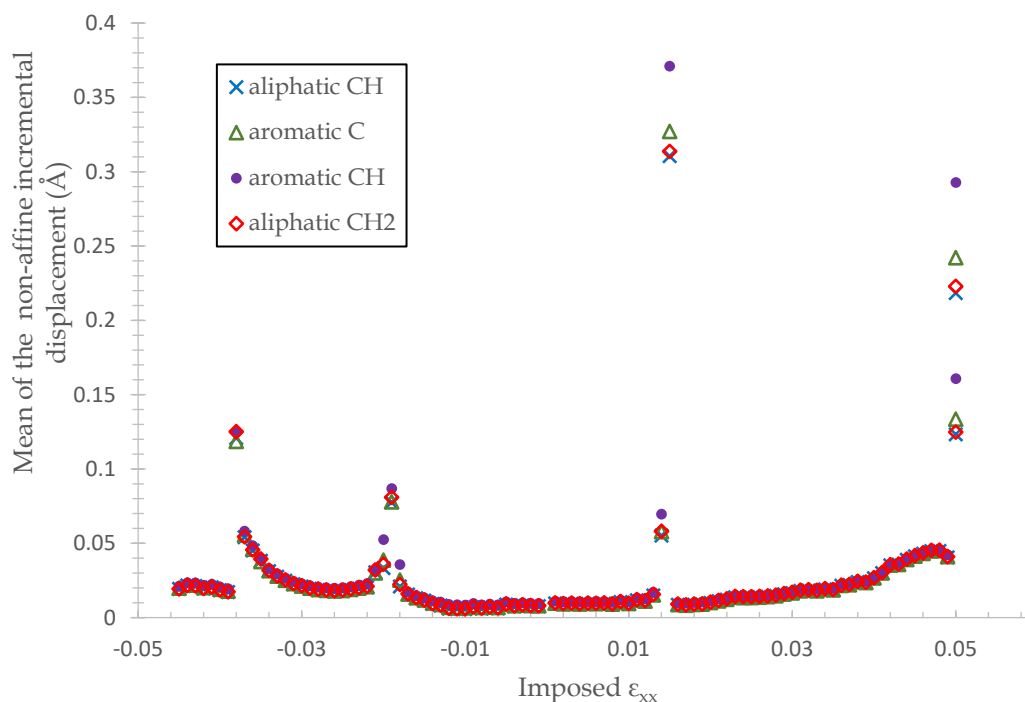
Η νόρμα προφανώς αντιστοιχεί στη μη-γραμμική απόσταση που έχει διαγράψει το άτομο από το ένα στιγμιότυπο στο άλλο, και ο υπολογισμός της είναι απαραίτητος ώστε να ποσοτικοποιηθεί η μη-γραμμική μετατόπιση (τριδιάστατο διάνυσμα) μέσω ενός βαθμωτού μεγέθους. Κατόπιν, η κατανομή των μη-γραμμικών αποστάσεων μελετάται με τη χρήση των ροπών ως και τέταρτης τάξης, δηλαδή του μέσου όρου (mean), της διακύμανσης (variance), του συντελεστή λοξότητας (skewness) και του συντελεστή κύρτωσης (kurtosis).

Ο μέσος όρος ενός συνόλου τιμών μελετάται ώστε να διαπιστωθεί προς ποια ή ποιες τιμές τείνουν οι επί μέρους όροι του συστήματος. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, μελετώνται οι μη γραμμικές μετατοπίσεις των ατόμων. Ο τύπος που χρησιμοποιείται για τις τιμές

$\|\Delta\mathbf{r}^{\text{non-affine}}\|_1, \dots, \|\Delta\mathbf{r}^{\text{non-affine}}\|_N$ με $N = 641$ δηλαδή όσο ο αριθμός των ατόμων του συστήματος, είναι

$$\overline{\|\Delta\mathbf{r}^{\text{non-affine}}\|} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \|\Delta\mathbf{r}^{\text{non-affine}}\|_k \quad (3.4)$$

Για το μέσο όρο της μη-γραμμικής μετατόπισης ανά άτομο του συστήματος και τα υπόλοιπα μεγέθη της στατιστικής ανάλυσης (δηλαδή διακύμανση κλπ.) μελετώνται οι περιπτώσεις της έκτασης (θετικά ε_{xx}) και της συμπίεσης (αρνητικά ε_{xx}) για σύστημα πολυστυρενίου 1x80 αλυσίδων. Αναλύονται οι μη γραμμικές μετατοπίσεις των διαφορετικών ομάδων των ατόμων του πολυστυρενίου, αναφορικά με το προηγούμενο στιγμιότυπο παραμόρφωσης.



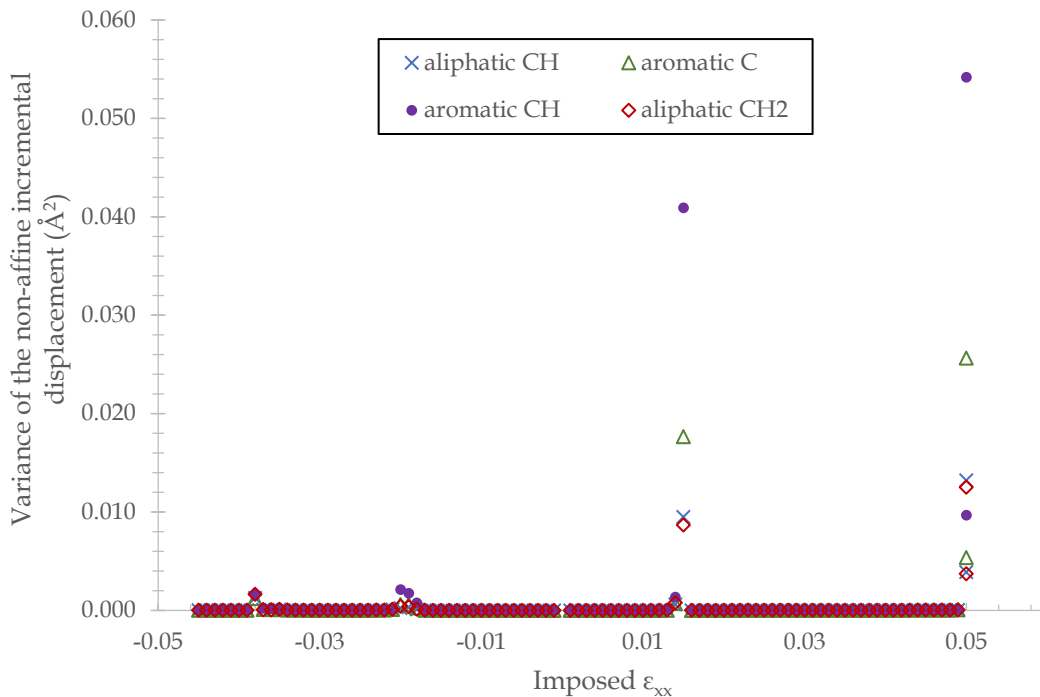
Σχήμα 24: Μέσος όρος των αυξητικών μη γραμμικών μετατοπίσεων των ατόμων διαφορετικών ομάδων του συστήματος παραμόρφωσης

Στο Σχήμα 24 παρουσιάζεται ο μέσος όρος της μη-γραμμικής μετατόπισης ανά άτομο, ως συνάρτηση της επιβαλλόμενης τροπής στο σύστημα. Παρατηρείται ότι οι περισσότερες τιμές του συνόλου της παραμόρφωσης έκτασης, ακολουθούν κοινή ανοδική και σχεδόν γραμμική πορεία. Όλες οι χημικές ομάδες του συστήματος καθώς δέχεται έκταση ξεκινάνε από την τιμή 0.01 και στο τέλος συγκλίνουν προς την τιμή 0.05. Καθώς η παραμόρφωση είναι εκτατική, πιθανόν εξηγείται αυτή η αύξηση στις τιμές, διότι αναμένεται να αυξάνεται ο ελεύθερος όγκος του συστήματος. Στην παραμόρφωση συμπίεσης, παρατηρείται αύξηση του μέσου όρου καθώς συμπιέζεται το σύστημα με αρκετές αυξήσεις στην μη γραμμική μετατόπιση των ατόμων. Σε ολόκληρο το διάγραμμα του

Σχήματος 24, παρατηρούνται αποκλίσεις από το μέσο όρο του συνόλου, αλλά φαίνεται να είναι κοινές για όλες τις χημικές ομάδες ατόμων του πολυμερούς με διαφορές στις τιμές των μη γραμμικών μετατοπίσεων. Συγκρίνοντας με το διάγραμμα ελεύθερης ενέργειας, τα σημεία που αποκλίνουν συμπίπτουν με τα σημεία όπου διακρίνονται ασυνέχειες λόγω των πλαστικών συμβάντων που διακόπτουν την, κατά τα άλλα, ελαστική παραμόρφωση. Συνολικά, τα αρωματικά CH φαίνεται να εμφανίζουν την μεγαλύτερη μη γραμμική μετατόπιση ενώ τα αλειφατικά CH εμφανίζουν την μικρότερη. Η παρούσα διαφορά, εκτιμάται ότι μπορεί να εξηγείται λόγω της στροφής των φαινυλικών δακτυλίων γύρω από την πολυμερική αλυσίδα. Επίσης, είναι εμφανές ότι οι τιμές των μη γραμμικών μετατοπίσεων ξεκινάνε να αυξάνονται νωρίτερα από το πλαστικό γεγονός που προκαλεί έντονη αύξηση στις μη γραμμικές μετατοπίσεις των ατόμων, ενώ μικρή αύξηση εμφανίζεται και μετά το πλαστικό γεγονός σε κάποιες περιπτώσεις. Αυτές οι αλλαγές πιθανόν σηματοδοτούν την έναρξη και το πέρας του πλαστικού γεγονότος.

Στη θεωρία πιθανοτήτων και στη στατιστική, η διακύμανση είναι η δεύτερη ροπή της κατανομής. Η διακύμανση είναι ένα μέτρο διασποράς, δηλαδή εκφράζει την απόσταση ενός συνόλου αριθμών από τη μέση τιμή τους. Ο τύπος που χρησιμοποιείται είναι

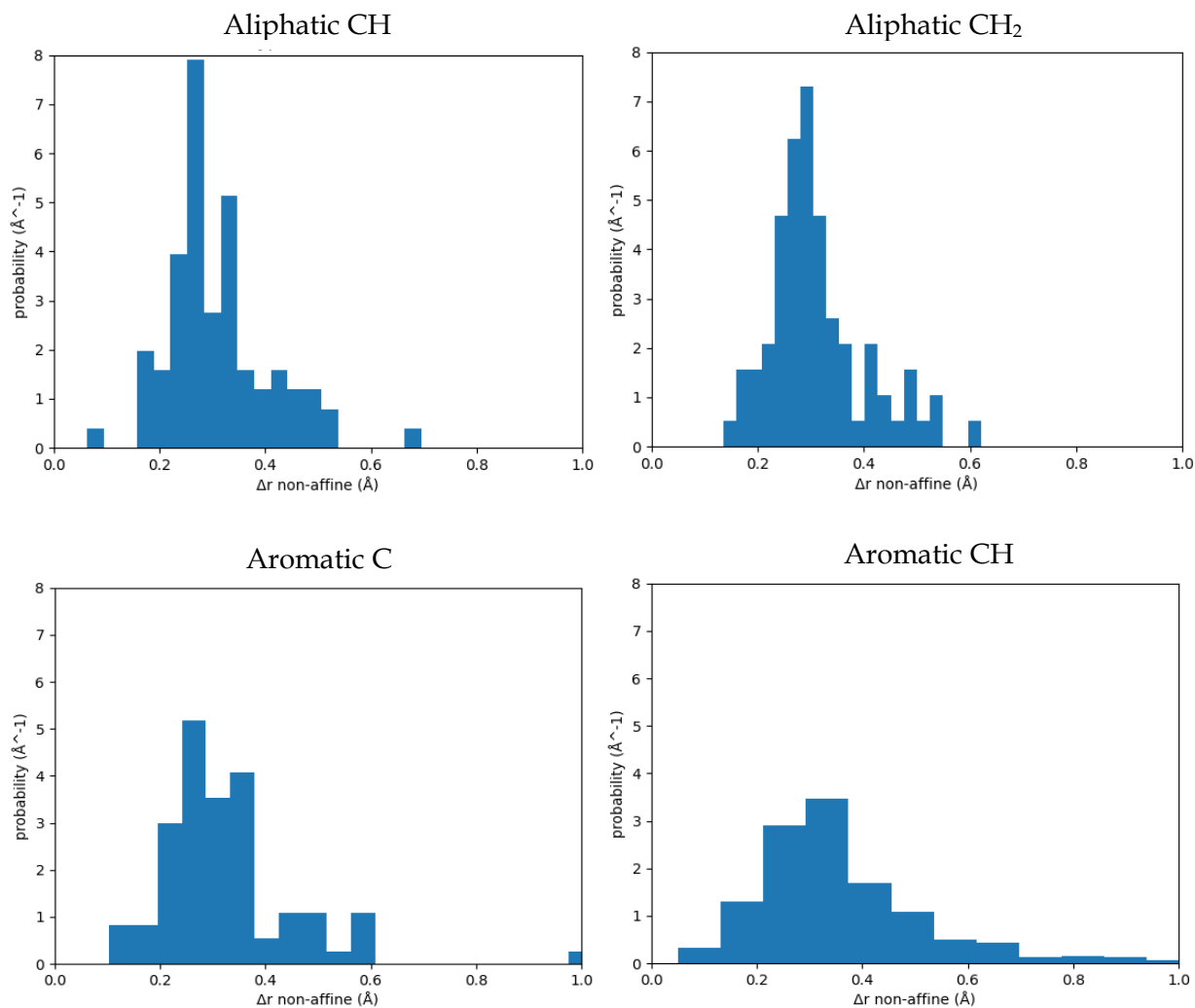
$$\text{Var} \left(\|\Delta \mathbf{r}^{\text{non-affine}}\|_1, \dots, \|\Delta \mathbf{r}^{\text{non-affine}}\|_N \right) = \frac{1}{N-1} \sum_{k=1}^N \left(\|\Delta \mathbf{r}^{\text{non-affine}}\|_k - \overline{\|\Delta \mathbf{r}^{\text{non-affine}}\|} \right)^2 \quad (3.5)$$



Σχήμα 25: Διακύμανση των αυξητικών μη γραμμικών μετατοπίσεων των ατόμων διαφορετικών ομάδων του συστήματος παραμόρφωσης

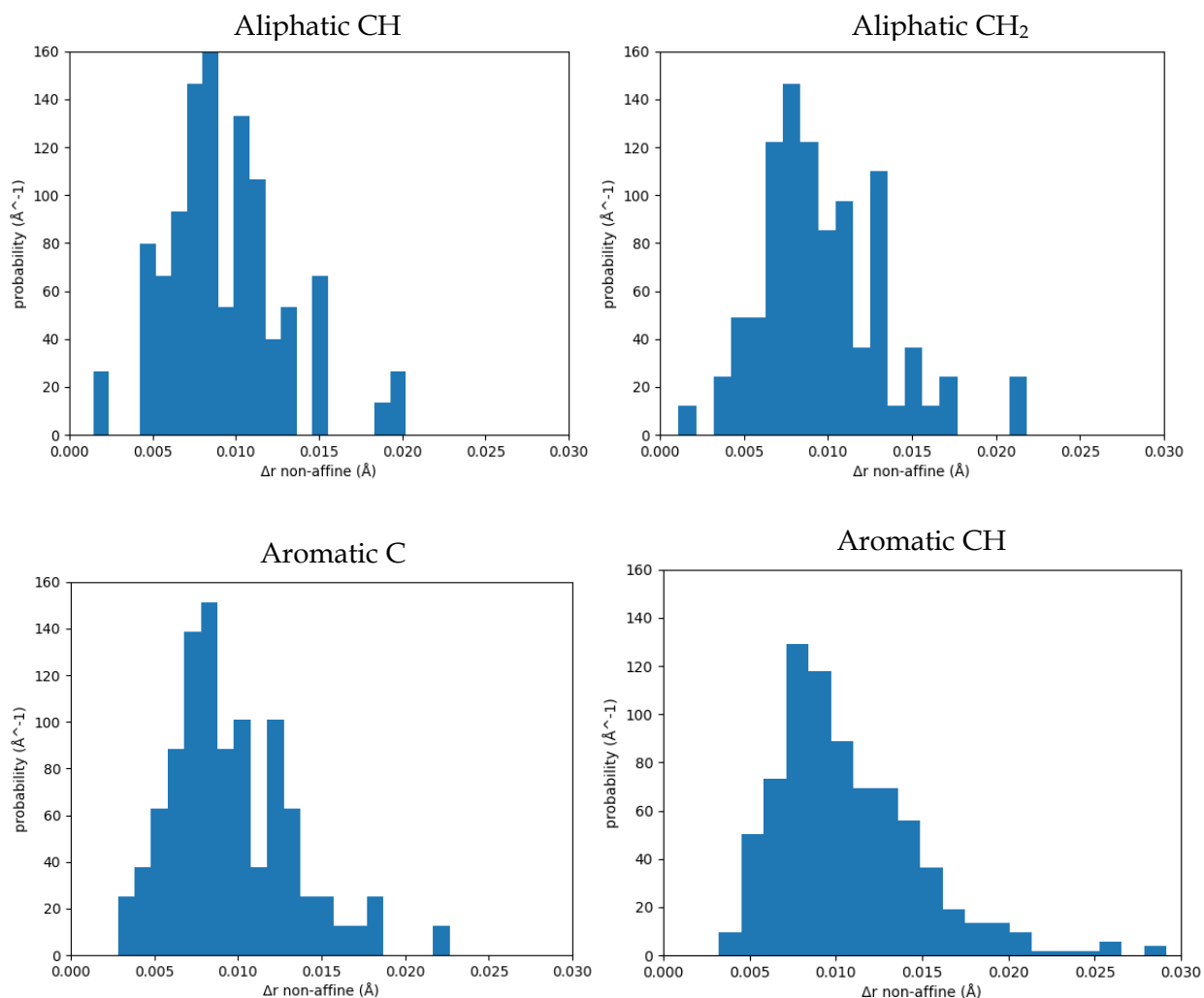
Στο Σχήμα 25 παρουσιάζεται η διακύμανση της κατανομής των μη-γραμμικών αποστάσεων ανά τύπο ατόμου, ως συνάρτηση της τροπής της επιβαλλόμενης παραμόρφωσης. Στο παρόν δείγμα μελετάται η απόκλιση της μετατόπισης των ατόμων από την θέση τους στο προηγούμενο στιγμιότυπο παραμόρφωσης. Οι αποκλίσεις που εμφανίζονται, οι οποίες αντιστοιχούν σε κατανομές με μεγάλη διασπορά, εντοπίζονται στα ίδια σημεία με αυτές που παρατηρούνται στον μέσο όρο, ενώ υποδηλώνουν πλαστικά γεγονότα κατά τη διάρκεια της ελαστικής παραμόρφωσης. Οι μη γραμμικές μετατοπίσεις των ατόμων είναι εμφανώς μεγαλύτερης κλίμακας κατά την παραμόρφωση έκτασης. Παρατηρείται ότι το αλειφατικό CH_2 το οποίο βρίσκεται κατά μήκος του σκελετού της πολυμερικής αλυσίδας έχει τις μικρότερες αποκλίσεις (άρα στενότερη κατανομή) ενώ το αρωματικό CH έχει τις μεγαλύτερες αποκλίσεις (άρα ευρύτερη κατανομή). Αυτό μπορεί να εξηγηθεί, καθώς το αλειφατικό CH_2 βρίσκεται πάνω στο σκελετό (backbone) των πολυμερικών αλυσίδων, ο οποίος ακολουθεί πιστά την επιβαλλόμενη παραμόρφωση. Αντίθετα, το αρωματικό CH βρίσκεται στις πλευρικές φαινυλικές ομάδες και καταλαμβάνει ακραίο σημείο σε σχέση με το σκελετό της αλυσίδας. Δηλαδή έχει μεγαλύτερη ελευθερία κινήσεων και μεγαλύτερη δυνατότητα να εκτελέσει κίνηση η οποία δεν ακολουθεί την εξωτερικά επιβαλλόμενη παραμόρφωση. Η μη γραμμική αυτή μετατόπιση των αρωματικών CH έχει εν πολλοίς το χαρακτήρα μιας περιστροφής γύρω από τον κύριο σκελετό ή μιας περιστροφής γύρω από τους μίσχους των φαινυλίων.

Για την καλύτερη μελέτη των σημείων όπου παρατηρείται απόκλιση στη διακύμανση και στο μέσο όρο της μη γραμμικής μετατόπισης, δημιουργήθηκαν ιστογράμματα για τα σημεία που εμφανίζουν την μεγαλύτερη τιμή μη γραμμικών μετατοπίσεων. Το ιστογράμμα είναι μια κατά προσέγγιση αναπαράσταση της κατανομής των αριθμητικών δεδομένων. Για αυτόν τον λόγο, κάθε ιστόγραμμα, οργανώνει μια ομάδα σημείων δεδομένων σε περιοχές που καθορίζονται από τον χρήστη. Παρόμοιο σε εμφάνιση με ένα γράφημα ράβδων, το ιστόγραμμα, συμπυκνώνει μια σειρά δεδομένων σε μια εύκολα ερμηνεύσιμη απεικόνιση λαμβάνοντας πολλά σημεία και ομαδοποιώντας τα σε λογικές περιοχές ή θέσεις.



Σχήμα 26: Ιστογράμματα των ατόμων σε στιγμιότυπο που διακόπτεται η ελαστική παραμόρφωση του συστήματος από πλαστικό γεγονός

Τα ιστογράμματα που δημιουργούνται, εμφανίζουν, την πυκνότητα πιθανότητας να μετατοπιστούν τα άτομα κατά δεδομένη απόσταση σε σχέση με την ομογενή μετατόπισή τους από την αρχική τους θέση, στον άξονα των τεταγμένων και τις αντίστοιχες τιμές της μη-γραμμικής μετατόπισης στον άξονα των τετμημένων. Το στιγμιότυπο που μελετάται στο Σχήμα 26 είναι το 14^ο στιγμιότυπο της προσομοίωσης δηλαδή για επιβαλλόμενο $\epsilon_{xx} = 0.015 \text{ \AA}^{-1}$. Παρατηρείται από τα ιστογράμματα ότι οι τιμές των μη-γραμμικών μετατοπίσεων των ατόμων είναι αρκετά υψηλές. Για το αλειφατικό CH, οι τιμές της μετατόπισης κυμαίνονται από 0.2 έως 0.5 Å. Για το αρωματικό C κυμαίνονται από 0.2 έως 0.6 Å με λίγα άτομα να μετατοπίζονται έως και 1.0 Å. Για το αρωματικό CH από 0.1 έως 1.0 Å ενώ έχει μεγάλη κορυφή στο διάστημα 0.2 έως 0.4 Å και κάποια άτομα μετατοπίζονται μη γραμμικά έως και 1.6 Å. Τέλος για το αλειφατικό CH₂ οι τιμές των μετατοπίσεων είναι από 0.1 έως 0.6 Å.



Σχήμα 27: Ιστογράμματα των ατόμων σε στιγμιότυπο που το σύστημα δέχεται ελαστική παραμόρφωση

Σε επόμενο στάδιο επιλέχθηκε τυχαία ένα στιγμιότυπο στο οποίο συμβαίνουν μη γραμμικές μετατοπίσεις μικρής κλίμακας, καθώς η παραμόρφωση που υφίσταται το δείγμα είναι ελαστική χωρίς την εμφάνιση πλαστικών γεγονότων (Σχήμα 27). Το στιγμιότυπο που επιλέχθηκε είναι το 2^ο με τιμή $\epsilon_{xx}=0.003 \text{ \AA}$. Τα ιστογράμματα που εμφανίζονται καθώς το σύστημα δέχεται ελαστική παραμόρφωση έχουν πολύ μικρότερες τιμές στον άξονα των τετημένων. Πιο συγκεκριμένα, οι τιμές της non affine μετατόπισης κυμαίνονται από 0.0025 έως 0.025 \AA με την μεγαλύτερη πιθανότητα να εμφανίζεται στις τιμές 0.005 έως 0.0125 \AA . Συγκριτικά με τα ιστογράμματα στο Σχήμα 25, στο Σχήμα 26 η κλίμακα τιμών είναι εμφανώς μικρότερη. Αυτή η παρατήρηση είναι λογική καθώς το σύστημα ακολουθεί πιστά την ελαστική παραμόρφωση και οι μεγαλύτερες τιμές των μη-γραμμικών μετατοπίσεων των ατόμων εντοπίζονται στα πλαστικά γεγονότα παραμόρφωσης που τη διακόπτουν.

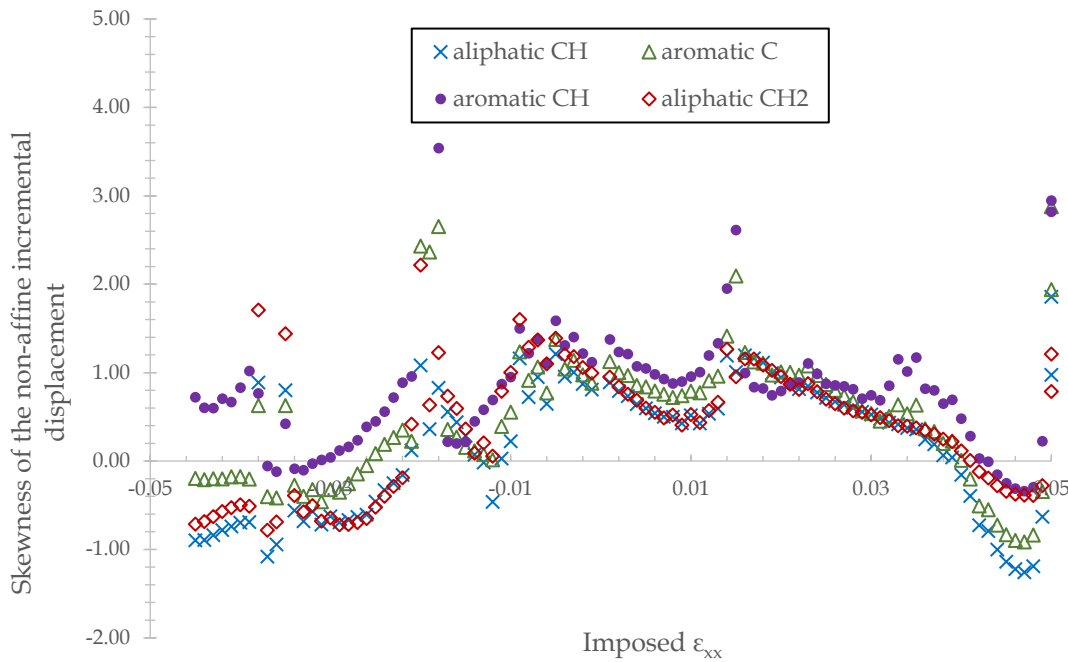
Το επόμενο μέγεθος που μελετάται είναι ο συντελεστής λοξότητας (skewness) του συστήματος. Ο συντελεστής λοξότητας (skewness) διακρίνει την αρνητική από τη θετική ασυμμετρία της κατανομής. Στην αρνητική λοξότητα η αριστερή ουρά (τιμές μικρότερες από το μέσο όρο που

είναι μικρότερος από τη διάμεσο) είναι πιο απλωμένη και η μάζα της κατανομής συγκεντρώνεται στα δεξιά του σχήματος. Στην θετική λοξότητα (skewness) η δεξιά ουρά (τιμές μεγαλύτερες από το μέσο όρο που είναι μεγαλύτερος από τη διάμεσο) είναι πιο μακριά και η μάζα της κατανομής συγκεντρώνεται στα αριστερά του σχήματος. Ο τύπος που χρησιμοποιείται είναι

$$\text{Skew}(\|\Delta\mathbf{r}^{\text{non-affine}}\|_1, \dots, \|\Delta\mathbf{r}^{\text{non-affine}}\|_N) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left(\frac{\|\Delta\mathbf{r}^{\text{non-affine}}\|_k - \overline{\|\Delta\mathbf{r}^{\text{non-affine}}\|}}{\sigma} \right)^3 \quad (3.6)$$

Με $\sigma = \sigma(\|\Delta\mathbf{r}^{\text{non-affine}}\|_1, \dots, \|\Delta\mathbf{r}^{\text{non-affine}}\|_N)$ όπου είναι η μέση απόκλιση της κατανομής:

$$\sigma(\|\Delta\mathbf{r}^{\text{non-affine}}\|_1, \dots, \|\Delta\mathbf{r}^{\text{non-affine}}\|_N) = \sqrt{\text{Var}(\|\Delta\mathbf{r}^{\text{non-affine}}\|_1, \dots, \|\Delta\mathbf{r}^{\text{non-affine}}\|_N)}$$



Σχήμα 28: Συντελεστής λοξότητας των κατανομών μη-γραμμικών μετατοπίσεων διαφορετικών ομάδων του συστήματος παραμόρφωσης

Στο Σχήμα 28 παρατηρείται ότι στο μεγαλύτερο εύρος ο συντελεστής λοξότητας είναι θετικός για παραμόρφωση έκτασης, οπότε η κατανομή είναι συγκεντρωμένη σε μικρότερες τιμές αλλά διαθέτει μεγάλες μακριές ουρές που εκτείνονται στα δεξιά. Αντιθέτως, ο συντελεστής λοξότητας είναι αρνητικός για παραμόρφωση συμπίεσης, οπότε η κατανομή είναι συγκεντρωμένη σε μικρές τιμές αλλά διαθέτει μεγάλες μακριές ουρές που εκτείνονται στα αριστερά. Το διάστημα των τιμών του συστήματος κυμαίνεται από το -1.26 έως το 3.54. Ταυτόχρονα, όπως και στις υπόλοιπες

κατανομές, παρατηρούνται σημεία που αποκλίνουν έντονα από τα υπόλοιπα λόγω των πλαστικών συμβάντων.

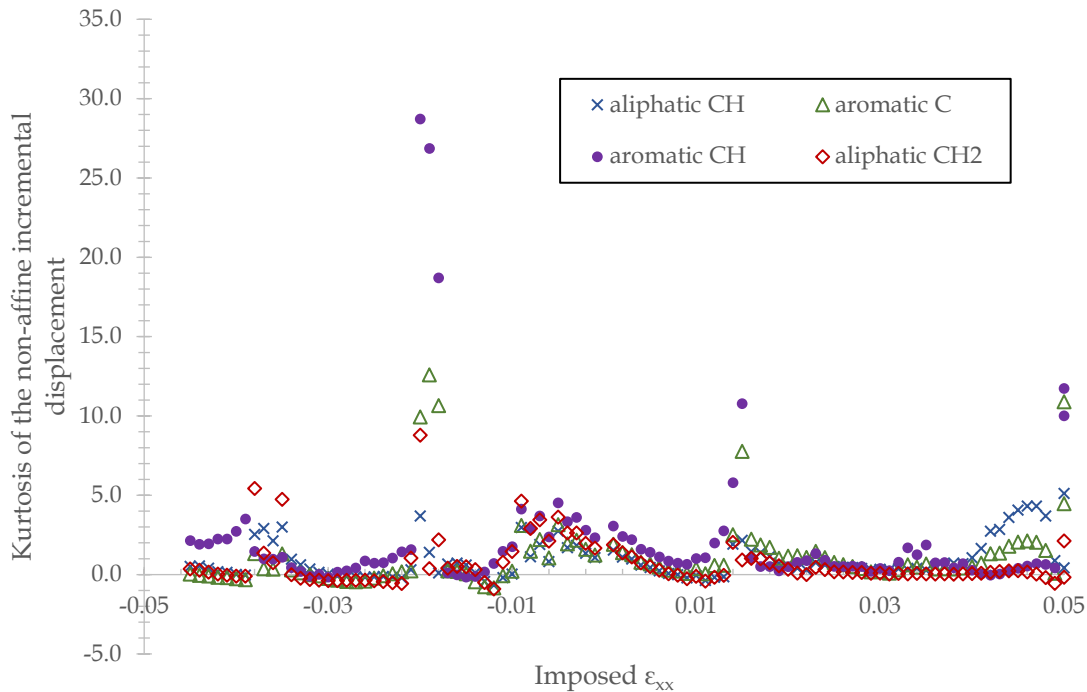
Συγκρίνοντας όλες τις κατανομές μεταξύ τους παρατηρείται ότι τα σημεία που αποκλίνουν σημαντικά είναι τα ίδια. Τοποθετώντας τα στο διάγραμμα ενέργειας, φαίνεται ότι υπάρχουν ασυνέχειες σε όλα τα στιγμιότυπα που αποκλίνουν. Με αυτόν τον τρόπο επιβεβαιώνονται οι παρατηρήσεις για τη σύνδεση των μη-γραμμικών μετατοπίσεων των ατόμων με τα πλαστικά συμβάντα.

Τέλος μελετάται η κύρτωση της κατανομής των μη-γραμμικών αποστάσεων. Μέσα σε κάθε κατανομή, οι τιμές στη δεξιά πλευρά της κατανομής μειώνονται ή αυξάνονται διαφορετικά από τις τιμές στην αριστερή πλευρά. Αυτές οι πλευρές ονομάζονται ουρές και παρέχουν ένα οπτικό μέσο για να προσδιοριστεί ποιο από τα είδη κύρτωσης έχει η κατανομή. Υπάρχουν τρία διαφορετικά είδη κύρτωσης. Στη μεσοκύρτωση (mesokurtic) οι τιμές έχουν μεσαία κατανομή σε πλάτος και καμπύλη με μεσαίο ύψος κορυφής. Στη λεπτοκύρτωση (leptokurtic) παρατηρούνται περισσότερες τιμές στις ουρές κατανομής και κοντά στο μέσο όρο το οποίο προκαλεί απότομη κορυφή. Στην platykurtic, υπάρχουν λιγότερες τιμές στις ουρές της κατανομής και κοντά στον μέσο όρο. Ως αποτέλεσμα η κορυφή είναι επίπεδη και είναι πιθανό να εμφανίσει παραπάνω διασκορπισμένες κατανομές.

Ο τύπος που χρησιμοποιείται για την κύρτωση είναι

$$\text{Kurt} \left(\|\Delta \mathbf{r}^{\text{non-affine}}\|_1, \dots, \|\Delta \mathbf{r}^{\text{non-affine}}\|_N \right) = \left\{ \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left(\frac{\|\Delta \mathbf{r}^{\text{non-affine}}\|_k - \overline{\|\Delta \mathbf{r}^{\text{non-affine}}\|}}{\sigma} \right)^4 \right\} - 3 \quad (3.7)$$

Όπου ο όρος -3 είναι η τιμή μηδέν για κανονική κατανομή.



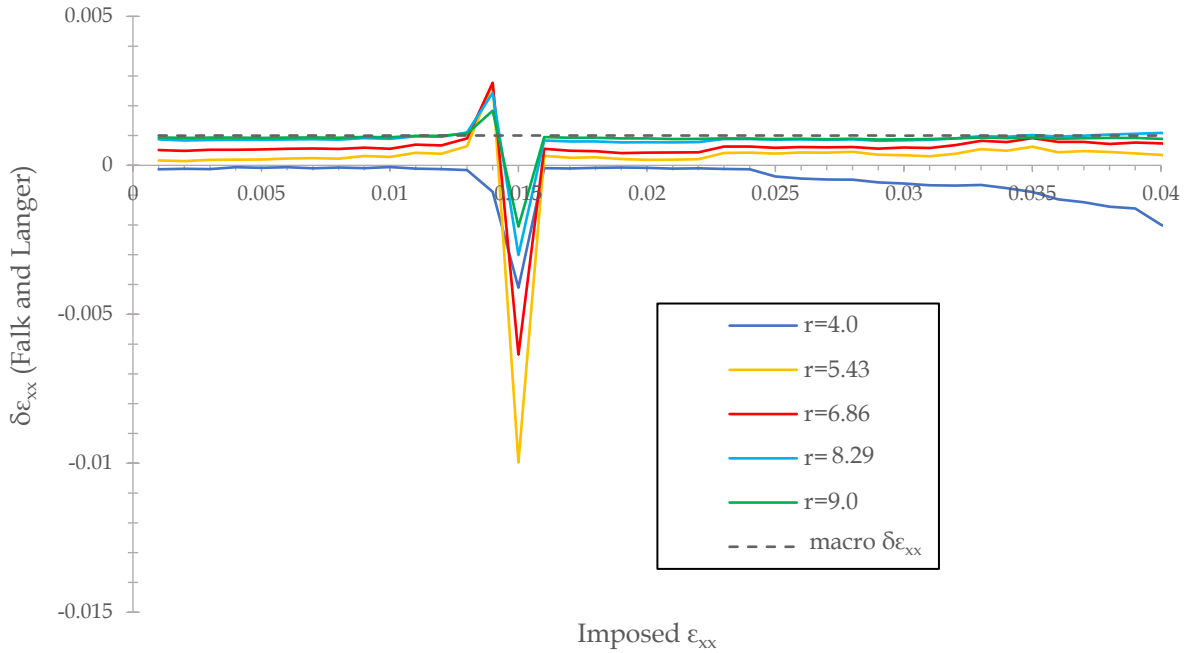
Σχήμα 29: Κύρτωση των κατανομών μη-γραμμικών μετατοπίσεων διαφορετικών ομάδων του συστήματος παραμόρφωσης

Στο Σχήμα 29 παρατηρείται ότι υπάρχουν κυρίως platykurtic και mesokurtic κατανομές με αρκετά σημεία να ξεφεύγουν από τις εμφανιζόμενες καμπύλες. Οι καμπύλες του διαγράμματος, όπως και αυτές της λοξότητας στο Σχήμα 28, εμφανίζουν πηγάδια στις περιοχές όπου η μετατόπιση είναι κυρίως γραμμική (ελαστική). Και στα σχήματα 24 και 25 εμφανίζονται έντονες αποκλίσεις στις περιοχές όπου εμφανίζονται πλαστικά συμβάντα. Μάλιστα αυτές οι αποκλίσεις αρχίζουν να εμφανίζονται αρκετά πριν εκδηλωθεί ένα πλαστικό συμβάν και φθίνουν πιο βαθμιαία μετά την πραγματοποίηση του συμβάντος, προσδίδοντας στα σχήματα 28 και 29 μια πιο συνεχή εμφάνιση από αυτή των σχημάτων 24 και 25. Το κάθε άτομο στο σύστημα ακολουθεί ποιοτικά παραπλήσια πορεία, όπως καταδεικνύει η γειτνίαση των γραμμών που αναφέρονται σε διαφορετικούς τύπους ατόμων. Είναι αξιοσημείωτο ότι, στη γειτονιά ενός πλαστικού συμβάντος, η κυρτότητα της κατανομής των μη γραμμικών μετατοπίσεων μπορεί να είναι υψηλότερη για τα αλειφατικά από ό,τι για τα αρωματικά άτομα, παρότι, όταν εκδηλωθεί το συμβάν, η κυρτότητα είναι μεγαλύτερη για τα αρωματικά. Συγκρίνοντας τα σχήματα 28 και 29 με τα 24 και 25, θα μπορούσαμε να πούμε ότι η λοξότητα και η κύρτωση φαίνονται πιο ικανές να μας «προειδοποιήσουν» για την προσέγγιση ενός πλαστικού συμβάντος από ό,τι η μέση τιμή και η διασπορά των ατομικών μετατοπίσεων.

3.4.2. Μέθοδος Falk και Langer

Μετά τη μελέτη της μη-γραμμικής μετατόπισης των ατόμων με τη χρήση των κατανομών των μη-γραμμικών μετατοπίσεων, χρησιμοποιείται η μέθοδος Falk και Langer ώστε να υπολογισθεί ο ατομικός τανυστής των τροπών του συστήματος. Ο λόγος για τον οποίο επικαλούμαστε αυτήν τη μέθοδο στη μελέτη μας είναι η αμεσότητα και η ακρίβειά της, χαρακτηριστικά που την καθιστούν σημαντικό εργαλείο για την αυτοματοποίηση των υπολογισμών του τανυστή των τροπών. Αρχικά χρησιμοποιούνται οι εξισώσεις της μεθόδου Falk και Langer ώστε να υπολογισθούν οι παράμετροι $X_{\alpha\beta}$ και $Y_{\alpha\beta}$ με τη χρήση των μετατοπίσεων των ατόμων από το ένα βήμα παραμόρφωσης στο αμέσως επόμενο, λαμβάνοντας υπ' όψιν τις περιοδικές οριακές συνθήκες που εφαρμόζονται στα άκρα του κουτιού της προσομοίωσης. Για τον υπολογισμό των πινάκων \mathbf{X} και \mathbf{Y} ορίζεται μία ακτίνα επιρροής γύρω από το κάθε άτομο, δηλαδή ένα είδος «γειτονιάς» η οποία περιλαμβάνει τα άτομα εκείνα των οποίων η κίνηση επηρεάζει το άτομο αναφοράς. Αυτή η ακτίνα ορίζει το σύνολο των ατόμων που επηρεάζουν ενεργά το άτομο στις μετατοπίσεις που δέχεται κατά τη διάρκεια της παραμόρφωσης. Αφού ορισθεί η ακτίνα που σηματοδοτεί τη γειτονιά των ατόμων, υπολογίζεται ο τανυστής των τροπών $\varepsilon_{\alpha\beta}$ σε καρτεσιανές συντεταγμένες.

Η ακτίνα επιρροής αποτελεί μία ρυθμιστική παράμετρο της μεθόδου, εισάγοντας την έννοια μίας κλίμακας μήκους στον ορισμό των ατομικών τροπών. Στη ανάλυση που ακολουθεί, ορίζεται μια γειτονιά ξεκινώντας από μία μικρή τιμή, στο παρόν πείραμα 4 \AA , και πραγματοποιούνται όλοι οι απαραίτητοι υπολογισμοί ώστε να βρεθεί ο τανυστής των τροπών. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι την ακτίνα 9 \AA με βήμα 1.5 \AA . Για αυτόν τον σκοπό δημιουργούνται διαγράμματα για την παραμόρφωση που υπολογίζεται από τη μέθοδο Falk και Langer και τη δεδομένη ακτίνα, μαζί με την παραμόρφωση που προκύπτει από τις επιβαλλόμενες μεταβολές στις διαστάσεις του κουτιού και θεωρείται η πραγματική –μακροσκοπικά επιβαλλόμενη– παραμόρφωση. Γίνεται σύγκριση των διαγραμμάτων που προκύπτουν για την κάθε ακτίνα μεταξύ τους και με τη μακροσκοπικά επιβαλλόμενη παραμόρφωση σε διάφορες διευθύνσεις. Η γραμμή στο διάγραμμα που ταυτίζεται περισσότερο με τη μακροσκοπική πραγματική παραμόρφωση θεωρείται πιο αντιπροσωπευτική και αυτής η ακτίνα επιλέγεται.



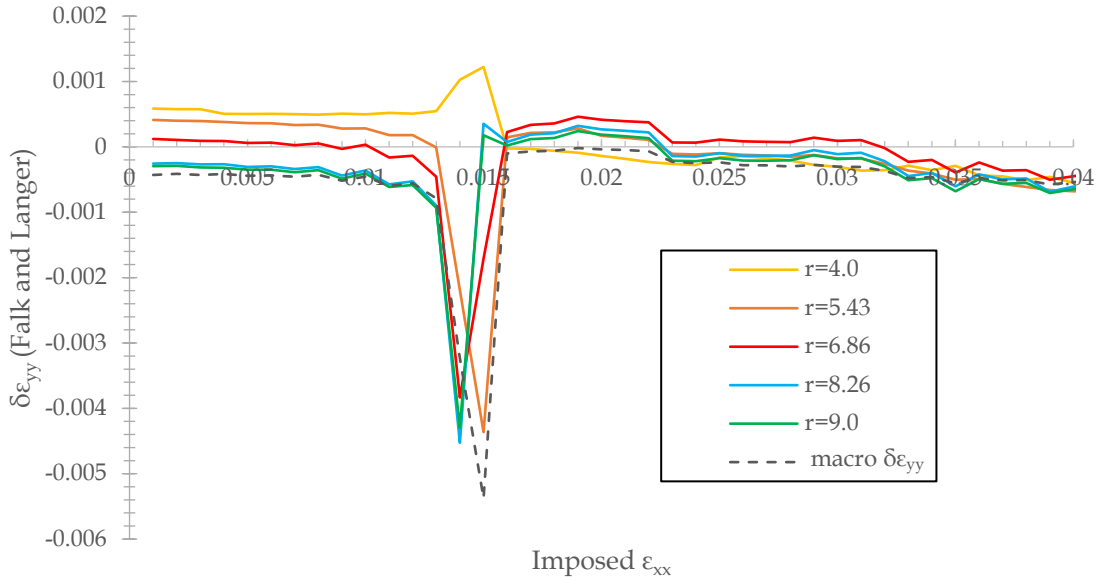
Σχήμα 30: Σύγκριση αυξητικών τροπών $\delta\epsilon_{xx}$ εκτιμώμενων με τη μέθοδο Falk και Langer για διάφορες ακτίνες γειτονιάς r κάθε ατόμου προς τη μακροσκοπική αυξητική τροπή (macro $\delta\epsilon_{xx}$) που επιβάλλεται στο σύστημα (διακεκομμένη γραμμή) για διάφορες τιμές της ολικής επιβαλλόμενης τροπής ϵ_{xx} , σε σύστημα υαλώδους ατακτικού πολυστυρενίου υποκείμενο σε μοναξονική έκταση κατά τον άξονα x

Στο Σχήμα 30 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εφαρμογής της μεθόδου Falk και Langer για διαφορετικές ακτίνες ορισμού γειτονιάς του κάθε ατόμου, οι οποίες λαμβάνουν τιμές από 4 μέχρι 9 Å σε σύστημα που δέχεται έκταση κατά τον άξονα x . Η μαύρη διακεκομμένη γραμμή υποδηλώνει το μακροσκοπικά επιβαλλόμενο βήμα τροπής σε όλα τα διαγράμματα. Οι αποκλίσεις που παρατηρούνται από τη μακροσκοπική παραμόρφωση ϵ_{xx} μειώνονται καθώς αυξάνεται η ακτίνα γειτονιάς. Παρατηρείται ότι οι ακτίνες που πλησιάζουν περισσότερο την πραγματική ϵ_{xx} είναι οι 9 Å και 8.29 Å. Το $\delta\epsilon_{xx}$ κατά Falk και Langer είναι σχεδόν σταθερό, με σημεία που αποκλίνουν εμφανώς από τη μακροσκοπικά επιβαλλόμενη τροπή και προδίδουν πλαστικά συμβάντα παρεμβαλλόμενα στην κατά τα άλλα ελαστική παραμόρφωση.

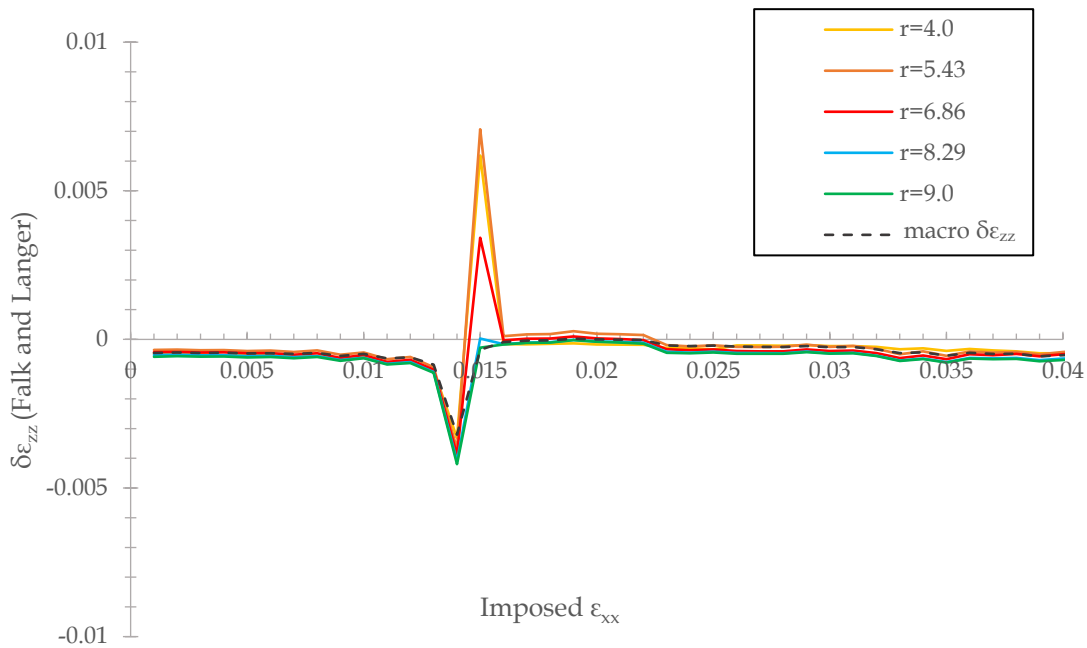
Η μέθοδος Falk και Langer εξάγει συμμετρικό ταυνοστή των τροπών 3×3 στους άξονες x, y, z , οπότε, αν οριστεί ως $\epsilon_{\alpha\beta}^{FL}$ ένας πίνακα 3×3 τότε παράγεται το παρακάτω αποτέλεσμα:

$$\epsilon_{\alpha\beta}^{FL} = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx}^{FL} & \epsilon_{xy}^{FL} & \epsilon_{xz}^{FL} \\ \epsilon_{yx}^{FL} & \epsilon_{yy}^{FL} & \epsilon_{yz}^{FL} \\ \epsilon_{zx}^{FL} & \epsilon_{zy}^{FL} & \epsilon_{zz}^{FL} \end{bmatrix} \quad (3.8)$$

Για την καλύτερη κατανόηση της λειτουργικότητας της μεθόδου, μελετώνται διαγράμματα κατά τον άξονα y και κατά τον άξονα z . Τα διαγράμματα αυτά παρουσιάζονται στα σχήματα 31 και 32, αντίστοιχα.



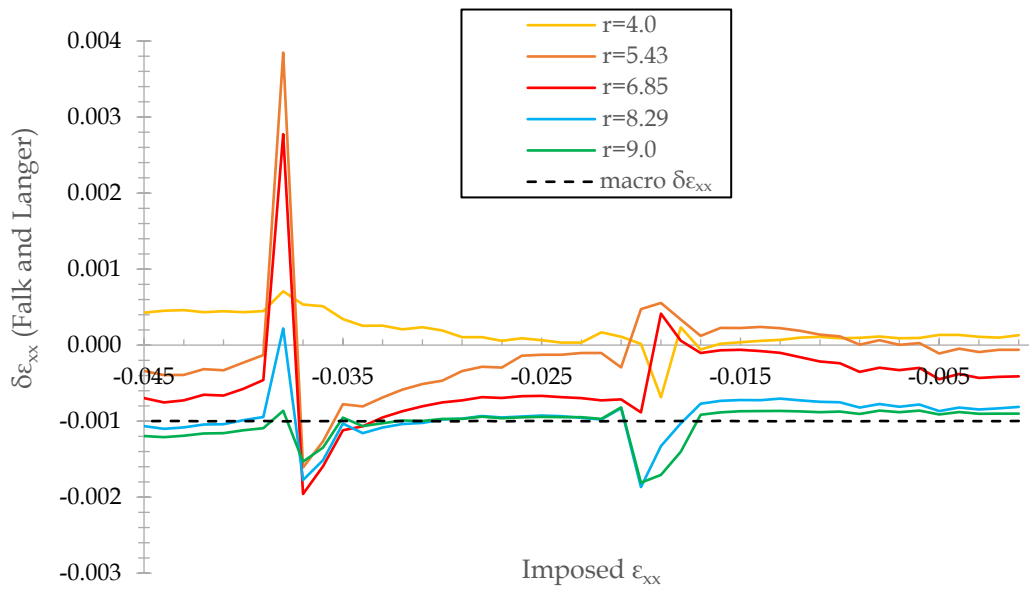
Σχήμα 31: Σύγκριση αυξητικών τροπών $\delta\epsilon_{yy}$ εκτιμώντων με τη μέθοδο Falk και Langer για διάφορες ακτίνες γειτονιάς r κάθε ατόμου προς τη μακροσκοπική αυξητική τροπή (macro $\delta\epsilon_{yy}$) που χαρακτηρίζει το σύστημα (διακεκομμένη γραμμή) για διάφορες τιμές της ολικής επιβαλλόμενης τροπής



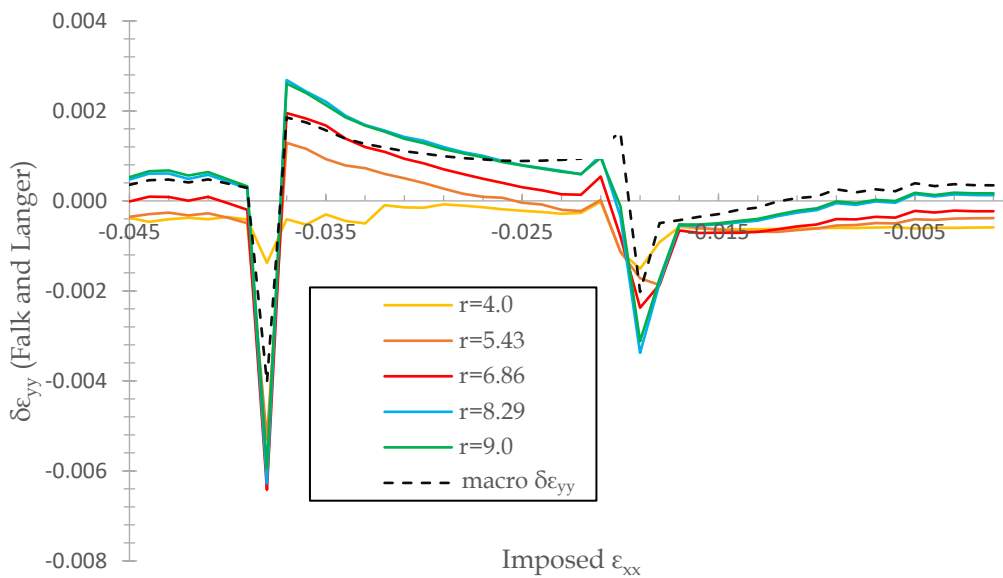
Σχήμα 32: Σύγκριση αυξητικών τροπών $\delta\epsilon_{zz}$ εκτιμώντων με τη μέθοδο Falk και Langer για διάφορες ακτίνες γειτονιάς r κάθε ατόμου προς τη μακροσκοπική αυξητική τροπή (macro $\delta\epsilon_{zz}$) που χαρακτηρίζει το σύστημα (διακεκομμένη γραμμή) για διάφορες τιμές της ολικής επιβαλλόμενης τροπής

Στα Σχήματα 31 και 32 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μεθόδου Falk και Langer για τις αυξητικές ατομικές τροπές κατά τους άξονες y και z που συνοδεύουν την επιβολή εκτατικής παραμόρφωσης κατά τον άξονα x υπό ατμοσφαιρική πίεση. Είναι αξιοσημείωτες οι αρνητικές τιμές $\delta\epsilon_{yy}$ και $\delta\epsilon_{zz}$ που παρατηρούνται, τόσο στις μακροσκοπικές όσο και στις ατομικές τροπές, λόγω της συστολής Poisson. Με τη χρήση και αυτών των διαγραμμάτων επιβεβαιώνεται ότι οι ακτίνες 8.26 και 9 Å για τον ορισμό της γειτονιάς επιρροής των ατόμων δίνουν αποτελέσματα πιο κοντά προς τα μακροσκοπικά. Στην περίπτωση του $\delta\epsilon_{zz}$ δεν παρατηρούνται μεγάλες μεταβολές μεταξύ των διαφορετικών ακτινών, αλλά τα αποτελέσματα των δύο μεγαλύτερων ακτινών πλησιάζουν περισσότερο τη μακροσκοπική στην παραμόρφωση του κουτιού. Ενώ η παραμόρφωση εξακολουθεί να είναι ελαστική, είναι εμφανές και πάλι το πλαστικό συμβάν σε περίπου $\epsilon_{xx}=0.015$. Συγκρίνοντας τα διαγράμματα για την ατομική παραμόρφωση που υπέστη το υλικό στους διαφορετικούς καρτεσιανούς άξονες, αλλά και για τη μακροσκοπική τροπή $\delta\epsilon_{yy}$ και $\delta\epsilon_{zz}$ (Σχήματα 31-32), παρατηρείται ότι οι ασυνέχειες που σχετίζονται με το πλαστικό συμβάν της παραμόρφωσης βρίσκονται στα ίδια σημεία, ενώ η μορφή των διαγραμμάτων διαθέτει πολλές ομοιότητες.

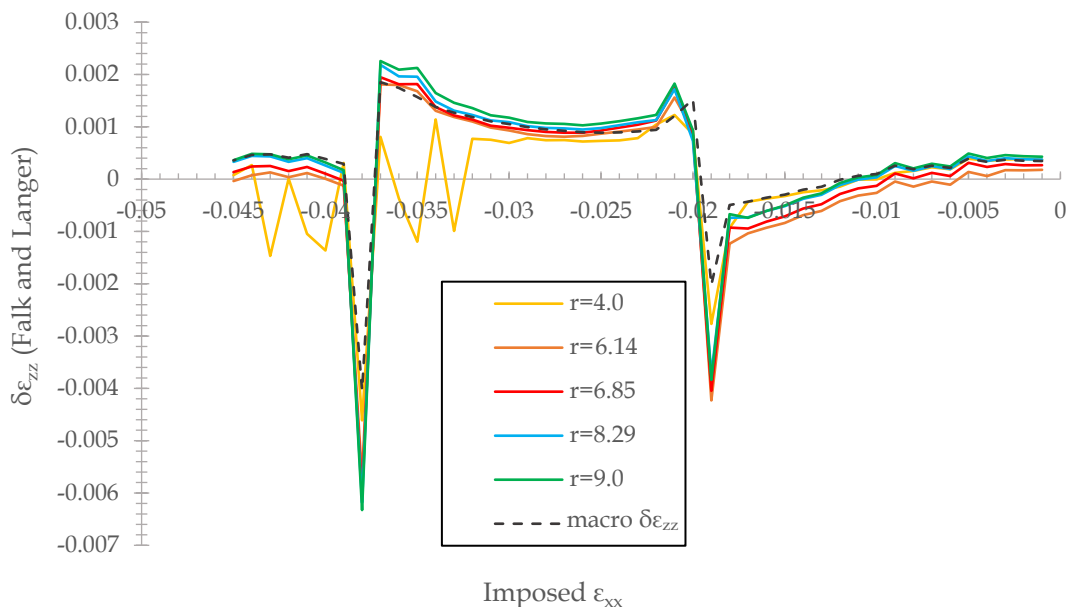
Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για τη συμπίεση του κουτιού παραμόρφωσης, ώστε να εξεταστεί η μέθοδος και σε αυτήν την περίπτωση. Στα Σχήματα 33, 34 και 35 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την εφαρμογή της μεθόδου Falk και Langer καθώς το δείγμα υφίσταται μοναξονική συμπίεση. Η μακροσκοπικά επιβαλλόμενη τροπή είναι αρνητική κατά τη x διεύθυνση, κυμαινόμενη στο διάστημα $-0.045 < \epsilon_{xx} < 0$, ενώ οι προκύπτουσες μακροσκοπικές τροπές κατά την y και z διεύθυνση ϵ_{yy} και ϵ_{zz} είναι κυρίως θετικές και αρχικά αρκετά μικρότερες κατ' απόλυτη τιμή από την ϵ_{xx} (διακεκομμένες γραμμές σε Σχήματα 33-35). Η ατομική αυξητική τροπή ακολουθεί αρκετά πιστά τη μακροσκοπική για μεγάλες τιμές της ακτίνας γειτονιάς r . Εμφανίζονται εντοπισμένες περιοχές απότομης αλλαγής των ατομιστικών $\delta\epsilon_{xx}$, $\delta\epsilon_{yy}$ και $\delta\epsilon_{zz}$ αλλά και των μακροσκοπικών $\delta\epsilon_{yy}$ και $\delta\epsilon_{zz}$, που σηματοδοτούν πλαστικά συμβάντα. Οι ακτίνες γειτονιάς που παρέχουν τα πλησιέστερα αποτελέσματα προς τα μακροσκοπικά με βάση τα Σχήματα 34, και 35 είναι οι 8.29 Å και 9.0 Å, με την ακτίνα 9.0 Å να παρέχει τα καλύτερα αποτελέσματα. Τα σημεία που αποκλίνουν στο διάγραμμα Falk και Langer και στις τρεις διευθύνσεις, αλλά και στο διάγραμμα της μακροσκοπικής αυξητικής παραμόρφωσης στις διευθύνσεις y και z , διεύθυνση x στη συμπίεση, συμπίπτουν με τα σημεία όπου εμφανίζονται ασυνέχειες κλίσης στο γράφημα ελεύθερης ενέργειας (Σχήμα 20), καθιστώντας εμφανή τη συσχέτιση αυτών των ασυνεχειών με τα σημεία πλαστικών συμβάντων στο ατομικό επίπεδο.



Σχήμα 33: Σύγκριση αυξητικών τροπών $\delta\epsilon_{xx}$ εκτιμώμενων με τη μέθοδο Falk και Langer για διάφορες ακτίνες γειτονιάς r κάθε ατόμου προς τη μακροσκοπική αυξητική τροπή ($macro \delta\epsilon_{xx}$) που χαρακτηρίζει το σύστημα (διακεκομμένη γραμμή) για διάφορες τιμές της ολικής επιβαλλόμενης τροπής



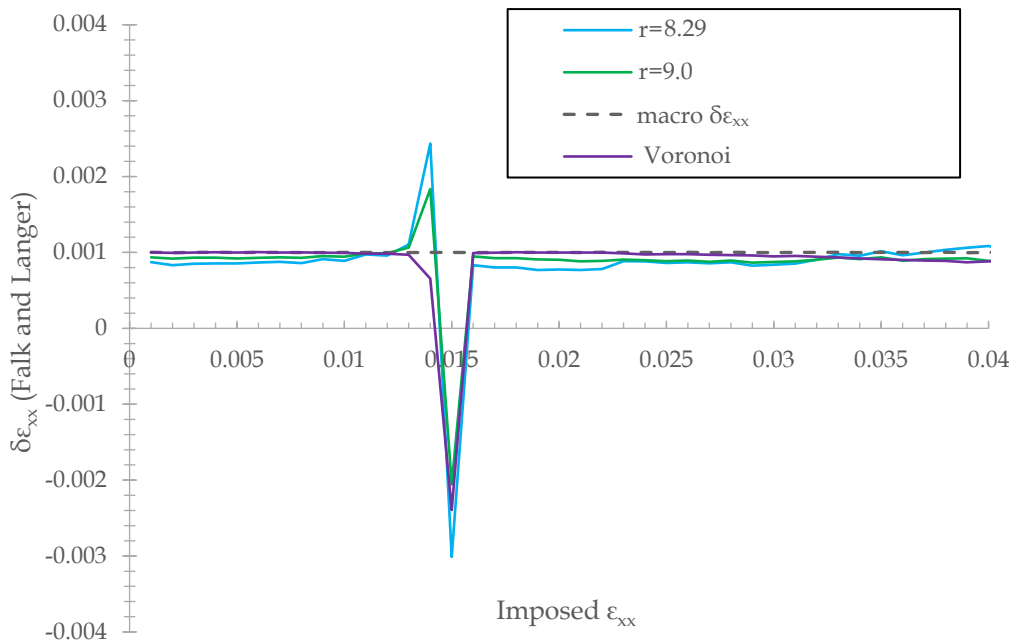
Σχήμα 34: Σύγκριση αυξητικών τροπών $\delta\epsilon_{yy}$ εκτιμώμενων με τη μέθοδο Falk και Langer για διάφορες ακτίνες γειτονιάς r κάθε ατόμου προς τη μακροσκοπική αυξητική τροπή ($macro \delta\epsilon_{yy}$) που χαρακτηρίζει το σύστημα (διακεκομμένη γραμμή) για διάφορες τιμές της ολικής επιβαλλόμενης τροπής



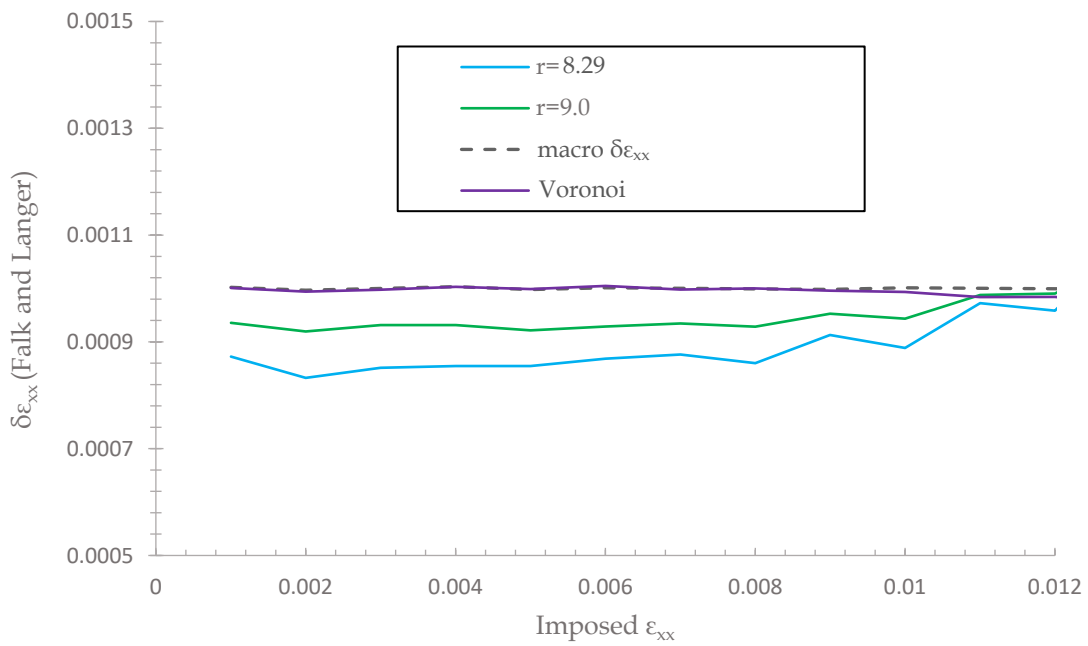
Σχήμα 35: Σύγκριση αυξητικών τροπών $\delta\epsilon_{zz}$ εκτιμώμενων με τη μέθοδο Falk και Langer για διάφορες ακτίνες γειτονιάς r κάθε ατόμου προς τη μακροσκοπική αυξητική τροπή (macro $\delta\epsilon_{zz}$) που χαρακτηρίζει το σύστημα (διακεκομμένη γραμμή) για διάφορες τιμές της ολικής επιβαλλόμενης τροπή

Συγκρίνοντας τα Σχήματα 34 και 35 παρατηρείται ότι τα διαγράμματα είναι παρόμοια, ενώ εμφανίζονται μικρές διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων για επιμέρους ακτίνες γειτονιάς, αμελητέας σημασίας. Η μακροσκοπική παραμόρφωση που αναπτύσσει το σύστημα κατά τους άξονες y και z υπό την επιβαλλόμενη ατμοσφαιρική πίεση είναι ίδια εκ κατασκευής της μεθόδου προσομοίωσης, όπως επιβεβαιώνεται και από τα διαγράμματα.

Το επόμενο βήμα στους υπολογισμούς μας είναι η υλοποίηση της μεθόδου Falk και Langer με χρήση της ψηφιοποίησης Voronoi. Σε αυτήν την περίπτωση δεν απαιτείται ο ορισμός ακτίνας γειτονιάς, καθώς η γειτονιά επιρροής του κάθε ατόμου καθορίζεται από την ψηφιοποίηση. Στα αποτελέσματα κάθε στιγμιότυπου προσομοίωσης περιλαμβάνονται πληροφορίες για τα άτομα που είναι γειτονικά στο κάθε άτομο ενδιαφέροντος, όπως επίσης και σχετικά με τον όγκο και την επιφάνεια του πολυέδρου Voronoi που αντιστοιχεί σε αυτό. Με τα διαγράμματα που προκύπτουν μελετάται η λειτουργικότητα της μεθόδου με τη χρήση Voronoi, συγκριτικά με τη μέθοδο που χρησιμοποιεί τον ορισμό ακτίνας γειτονιάς. Γίνεται σύγκριση με τη μακροσκοπική παραμόρφωση του κουτιού προσομοίωσης ϵ_{xx} σε έκταση και συμπίεση. Για τη σύγκριση με τα αποτελέσματα της ψηφιοποίησης Voronoi επιλέχθηκαν οι ακτίνες γειτονιάς 8.29 Å και 9.0 Å, καθώς είναι αυτά που παρήγαγαν τα καλύτερα αποτελέσματα.

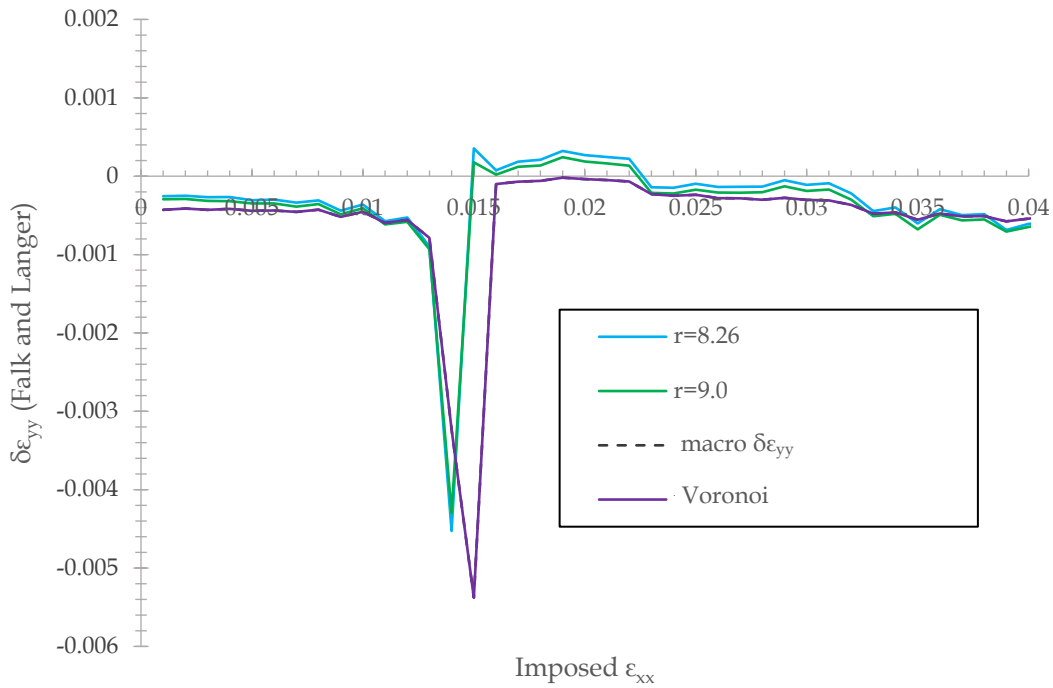


Σχήμα 36: Μέθοδος Falk και Langer για τον υπολογισμό της ανζητικής ατομικής τροπής $\delta\epsilon_{xx}$ με τη χρήση ψηφιοποίησης Voronoi σε σύστημα υαλώδους ατακτικού πολυστερενίου που υποβάλλεται σε έκταση κατά τον άξονα x

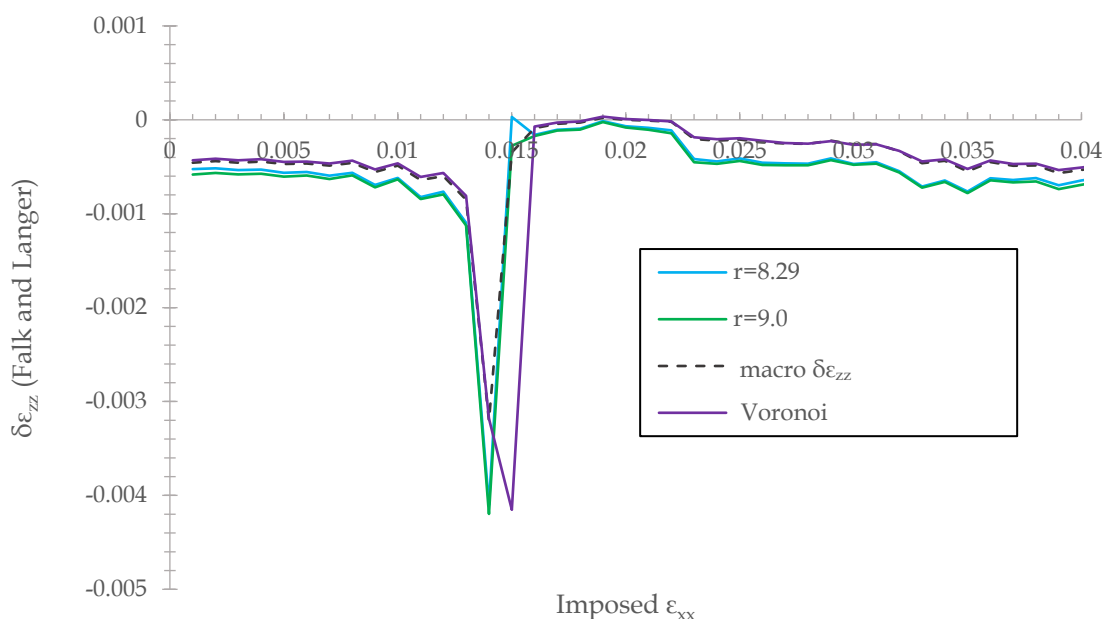


Σχήμα 37: Μέθοδος Falk και Langer για τον υπολογισμό της ανζητικής ατομικής τροπής $\delta\epsilon_{xx}$ με τη χρήση ψηφιοποίησης Voronoi σε σύστημα υαλώδους ατακτικού πολυστερενίου που υποβάλλεται σε έκταση κατά τον άξονα x (λεπτομέρεια του Σχήματος 36-ελαστική περιοχή)

Στο Σχήμα 36 και 37 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μεθόδου Falk και Langer συνδυαστικά με την ψηφιοποίηση Voronoi. Το διάγραμμα που απεικονίζεται με μωβ είναι η μέθοδος με τη χρήση Voronoi, ενώ φαίνεται ότι είναι μία αρκετά αξιόπιστη μέθοδος καθώς δεν διαφέρει σημαντικά από τα διαγράμματα που προκύπτουν χωρίς τη χρήση Voronoi. Ταυτόχρονα, φαίνεται να παρέχει αποτελέσματα που πλησιάζουν την πραγματική μακροσκοπική τροπή περισσότερο από ό,τι η μέθοδος Falk και Langer χωρίς Voronoi.



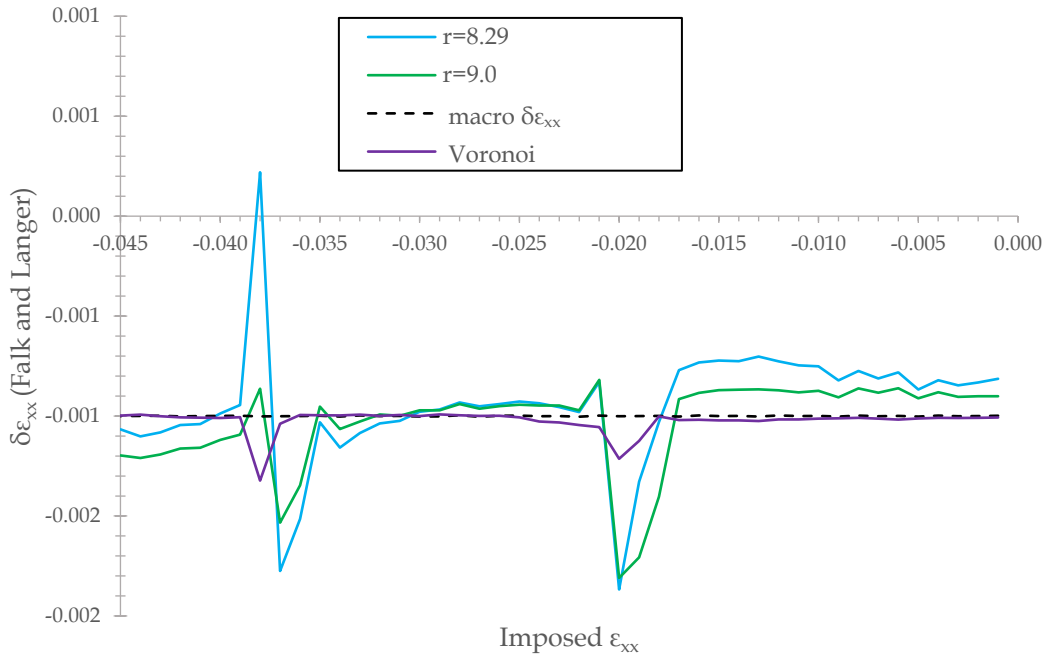
Σχήμα 38: Μέθοδος Falk και Langer για τον υπολογισμό της αυξητικής ατομικής τροπής $\delta\epsilon_{yy}$ με τη χρήση ψηφιοποίησης Voronoi σε σύστημα υαλώδους ατακτικού πολυστυρενίου που υποβάλλεται σε έκταση κατά τον άξονα x



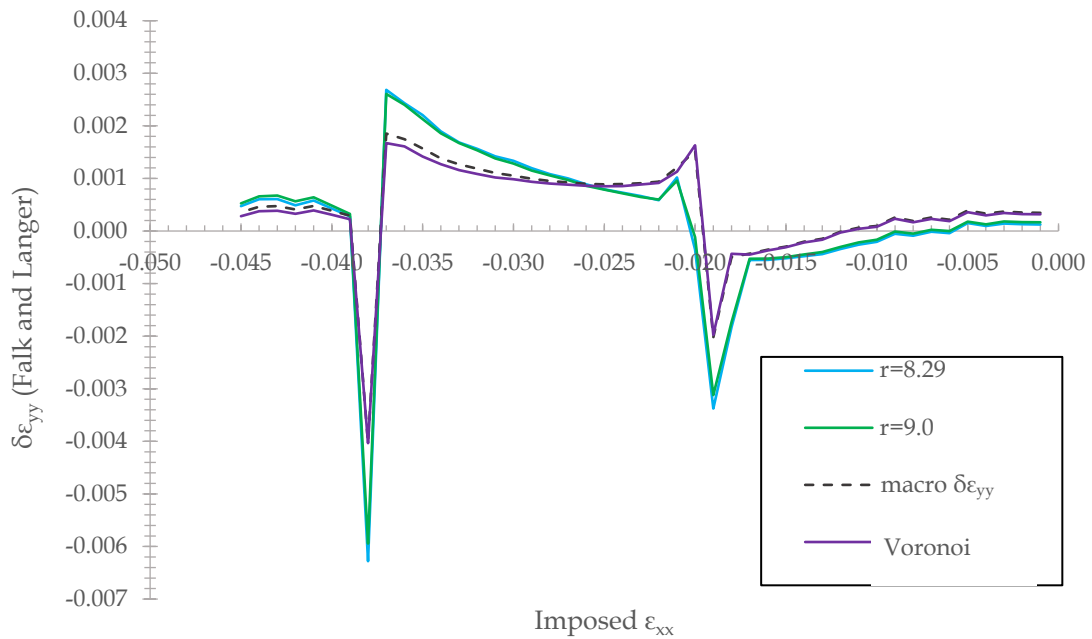
Σχήμα 39: Μέθοδος Falk και Langer για τον υπολογισμό της αυξητικής ατομικής τροπής $\delta\epsilon_{zz}$ με τη χρήση ψηφιοποίησης Voronoi σε σύστημα υαλώδους ατακτικού πολυστυρενίου που υποβάλλεται σε έκταση κατά τον άξονα x

Στα Σχήματα 38 και 39 παρουσιάζεται η αυξητική τροπή σε ατομικό επίπεδο, $\delta\epsilon_{yy}$ και $\delta\epsilon_{zz}$ από εφαρμογή της μεθόδου Falk και Langer συνδυαστικά με την ψηφιοποίηση Voronoi κατά την επιβολή εκτατικής παραμόρφωσης κατά τον άξονα x , ενώ κάθετα προς τους άξονες y και z το σύστημα είναι εκτεθειμένο σε ατμοσφαιρική πίεση. Παρατηρείται ότι τα αποτελέσματα από την ψηφιοποίηση Voronoi ακολουθεί πιστά τη μακροσκοπική παραμόρφωση (διακεκομμένη γραμμή) στο Σχήμα 38, ενώ στο Σχήμα 39 πλησιάζει περισσότερο προς τη μακροσκοπική παραμόρφωση από ό,τι η μέθοδος των γειτονιών με ακτίνες 8.29 Å και 9.0 Å, ειδικά εκεί που δεν παρατηρούνται πλαστικά συμβάντα. Οπότε είναι εμφανής και κατά τους άξονες y και z η αξιοπιστία της μεθόδου ψηφιοποίησης Voronoi.

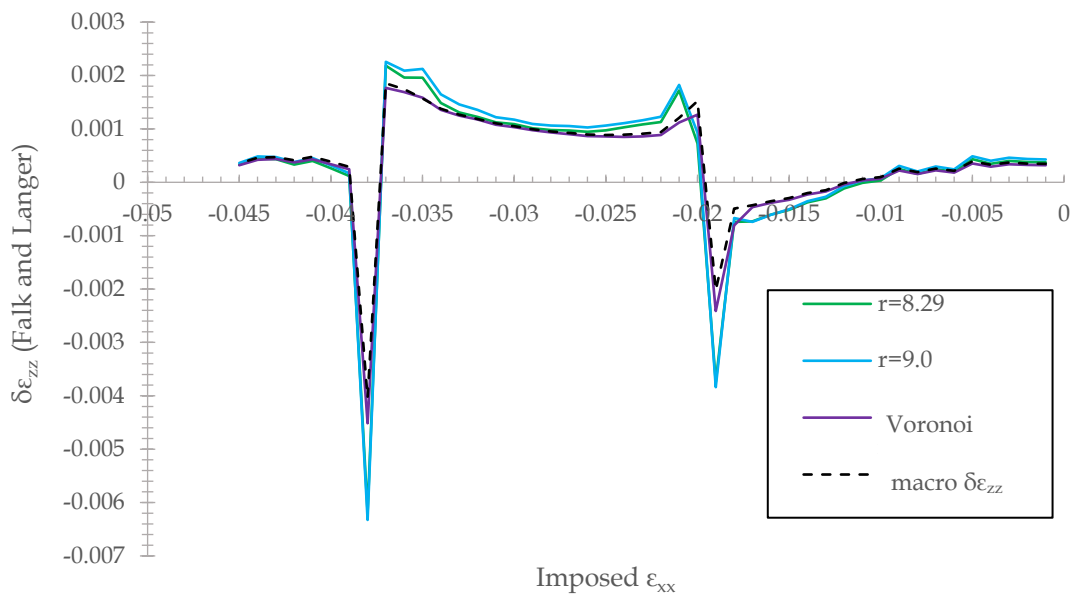
Για την επιβεβαίωση της αποδοτικότητας της μεθόδου με χρήση ψηφιοποίησης Voronoi, πραγματοποιήθηκε η ίδια διαδικασία και στο σύστημα άμορφου πολυστυρενίου καθώς υποβάλλεται σε μοναξονική συμπίεση.



Σχήμα 40: Μέθοδος Falk και Langer για τον υπολογισμό της αυξητικής ατομικής τροπής $\delta\epsilon_{xx}$ με τη χρήση ψηφιοποίησης Voronoi σε σύστημα ναλώδους ατακτικού πολυστρενίου που υποβάλλεται σε συμπίεση κατά τον άξονα x



Σχήμα 41: Μέθοδος Falk και Langer για τον υπολογισμό της αυξητικής ατομικής τροπής $\delta\epsilon_{yy}$ με τη χρήση ψηφιοποίησης Voronoi σε σύστημα ναλώδους ατακτικού πολυστρενίου που υποβάλλεται σε συμπίεση κατά τον άξονα x



Σχήμα 42: Μέθοδος Falk και Langer για τον υπολογισμό της ανξητικής ατομικής τροπής $\delta\epsilon_{zz}$ με τη χρήση ψηφιοποίησης Voronoi σε σύστημα υαλώδους ατακτικού πολυστρενίου που υποβάλλεται σε συμπίεση κατά τον άξονα x

Στα Σχήματα 40, 41 και 42 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μεθόδου Falk και Langer συνδυαστικά με τη διακριτοποίηση Voronoi όσον αφορά τους άξονες x , y , z , ενώ το σύστημα δέχεται συμπίεση. Παρατηρείται ότι η μέθοδος με τη χρήση ψηφιοποίησης Voronoi αποδίδει καλύτερα αποτελέσματα, καθώς τα διαγράμματα σχεδόν ταυτίζονται με το αντίστοιχο διάγραμμα του ϵ από την παραμόρφωση του κουτιού.

IV. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Αρχικά, με τη χρήση στατιστικής μελέτης, παρατηρήθηκε ότι τα άτομα του άμορφου υαλώδους πολυμερούς κινούνται μη γραμμικά ως προς τη μακροσκοπικά επιβαλλόμενη παραμόρφωση, γεγονός που οφείλεται σε διαφορετικούς παράγοντες, όπως οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων, καθώς και πιθανά πλαστικά γεγονότα που εμφανίζονται μέσα στην ελαστική περιοχή. Ενδιαφέρον εμφανίζει η διαφορετική απόκριση στην παραμόρφωση των ποικίλων χημικών ομάδων του πολυστυρενίου. Τα άτομα που ανήκουν σε διαφορετικές χημικές ομάδες, εμφάνισαν διαφορετικές κατανομές των μη γραμμικών μετατοπίσεων. Αναλόγως με το σημείο όπου βρίσκεται το κάθε άτομο κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας, «νιώθει» διαφορετικά την έκταση ή συμπίεση που δέχεται το συνολικό κουτί παραμόρφωσης, όμως στα σημεία όπου η ελαστική παραμόρφωση διακόπτεται από πλαστικά συμβάντα, όλα τα άτομα εμφανίζουν ανωμαλίες στην μετατόπισή τους.

Η μέθοδος Falk και Langer εφαρμόστηκε σε ένα σύστημα που προσομοιώνει το πραγματικό πολυστυρένιο, καθώς χρησιμοποιήθηκε ένα ρεαλιστικό μοντέλο ενοποιημένων ατόμων για την περιγραφή του. Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την μέθοδο, παρατηρήθηκε ακανόνιστη μετατόπιση των ατόμων σε συγκεκριμένα σημεία. Παρατηρώντας τα σημεία αυτά και συγκρίνοντάς τα με το διάγραμμα ελεύθερης ενέργειας του συστήματος, εξάγονται ενδιαφέροντα συμπεράσματα. Οι απότομες μεταπτώσεις στην ενέργεια του υλικού καθώς βρίσκεται στην ελαστική περιοχή, σε συνδυασμό με την μη γραμμική μετατόπιση των ατόμων που παρατηρείται, υποδηλώνουν πλαστικά συμβάντα που διακόπτουν την κατά τα άλλα ελαστική παραμόρφωση. Στα επίπεδα φόρτισης όπου εμφανίζονται πλαστικά συμβάντα, ο τανυστής των τροπών υπολογισμένος από τις ατομικές μετατοπίσεις είναι πολύ διαφορετικός από αυτόν που επιβάλλεται στο κουτί της προσομοίωσης. Ταυτόχρονα παρατηρήθηκε ότι ο τανυστής των τροπών εκτιμάται με όλο και μεγαλύτερη ακρίβεια όσο διευρύνεται η ακτίνα γειτονιάς επιρροής των ατόμων, καθώς περισσότερα άτομα συμμετέχουν στην εκτίμησή του, ενώ στη συγκεκριμένη εργασία οι καταλληλότερες ακτίνες ήταν οι 8.29 Å και 9.0 Å, οι οποίες είναι συγκρίσιμες με την ακτίνα αποκοπής των μη-δεσμικών δυναμικών αλληλεπίδρασης.

Η χρήση της ψηφιοποίησης Voronoi συνδυαστικά με τη μέθοδο Falk και Langer (για τον εντοπισμό των ατόμων που είναι γείτονες του κεντρικό στο οποίο εφαρμόζεται ο υπολογισμός του τανυστή των τροπών κατά Falk και Langer), αποδείχθηκε αξιόπιστη και αποδοτική. Βάση των διαγραμμάτων που προέκυψαν από την εφαρμογή της, παρατηρείται ότι υπερέχει της μεθόδου Falk και Langer χωρίς Voronoi, καθώς παρέχει καλύτερα αποτελέσματα που πλησιάζουν περισσότερο προς τη μακροσκοπική παραμόρφωση του κουτιού παραμόρφωσης. Θεωρείται αποδοτική, διότι επιταχύνει τη διαδικασία της μεθόδου Falk και Langer, καθώς δεν χρειάζεται η χρήση δοκιμής και σφάλματος για τον εντοπισμό της κατάλληλης ακτίνας, καθιστώντας τις διαδικασίες αυτοματοποιημένες. Επίσης ο αριθμός των ατόμων που συμμετέχουν στον υπολογισμό είναι μικρότερος από αυτόν των ατόμων που περιέχονται σε μία σφαίρα ακτίνας συγκρίσιμης με την ακτίνα αποκοπής του μη-δεσμικού δυναμικού αλληλεπίδρασης.

Συνολικά, ο κώδικας που παράχθηκε στην παρούσα εργασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για διαφορετικά συστήματα παραμόρφωσης, αλλάζοντας μόνο ελάχιστες παραμέτρους. Η αυτοματοποίηση του προβλήματος υπολογισμού του τανυστή των τροπών ανά άτομο αποτελεί ένα βήμα προς την αξιοποίηση των αποτελεσμάτων για την εύρεση των τοπικών ελαστικών σταθερών ανά άτομο. Οι εύρεση των ατομικών ελαστικών σταθερών είναι αναγκαία για το χαρακτηρισμό της συμπεριφοράς ατόμων που βρίσκονται σε διεπιφάνειες, σύνθετα και νανοσύνθετα συστήματα, καθώς και συστήματα με ανομοιογένειες. Υπάρχει σημαντική ανάγκη για τη διαμόρφωση μεθοδολογιών που ερευνούν τοπικές ιδιότητες των υλικών. Τα δεδομένα που προκύπτουν από τις τοπικές ιδιότητες, παρέχουν νέες γνώσεις που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ώστε να διαμορφωθεί η μικροδομή, με τρόπο που μπορεί να βελτιστοποιηθεί, καθώς και να υπάρξει καλύτερη κατανόησή της με στόχο τον έλεγχο των μακροσκοπικών ιδιοτήτων των υλικών. [50]

V. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] A. S. Argon, V. V. Bulatov, P. H. Mott και U. W. Suter, «Plastic deformation in glassy polymers by atomistic and mesoscopic simulations,» *Journal of Rheology*, τόμ. 39, αρ. 2, pp. 377-399, 1994.
- [2] B. Akbari και R. Bagheri, «Deformation behavior and mechanical properties of polystyrene/organoclay/SEBS,» *Mechanics of Materials*, τόμ. 103, pp. 11-17, 2016.
- [3] D. N. Theodorou και U. W. Suter, «Local Structure and the Mechanism of Response to Elastic Deformation in a Glassy Polymer,» *Macromolecules*, τόμ. 19, pp. 379-387, 1986.
- [4] J. . I. McKechnie , R. N. Haward και D. Bro, «Effects of Chain Configurational Properties on the Stress-Strain,» *Macromolecules*, τόμ. 26, αρ. 1, p. 198–202, 1993.
- [5] G. . G. Vogiatzis, L. C. van Breemen, D. N. Theodorou και M. Hütter, «Free energy calculations by molecular simulations of deformed polymer glasses,» *Computer Physics Communications*, τόμ. 249, pp. 1-26, 2020.
- [6] F. Léonforte , R. Boissière, A. Tanguy, J. Wittmer και J.-L. Barrat, «Continuum limit of amorphous elastic bodies. III. Three-dimensional systems,» *Physical Review B*, τόμ. 72, αρ. 224206, pp. 1-11, 2005.
- [7] J. Ho , L. Govaert και M. Utz, «Plastic Deformation of Glassy Polymers: Correlation between Shear Activation Volume and Entanglement Density,» *Macromolecules*, τόμ. 36, αρ. 19, p. 7398–7404, 2003.
- [8] V. V. Vodnik , E. S. Džunuzović και J. V. D, «SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYSTYRENE BASED NANOCOMPOSITES,» σε *POLYSTYRENE SYNTHESIS, CHARACTERISTICS AND APPLICATIONS*, Belgrade, Serbia, 2014, pp. 201-241.
- [9] N. Ishihara, T. Seimiya , M. Kuramoto και M. Uoi, «Crystalline Syndiotactic Polystyrene,» *Macromolecules*, τόμ. 19, p. 2464– 2465, 1986.
- [10] L. S. Baugh και D. N. Schulz, «Discovery of Syndiotactic Polystyrene: Its Synthesis and Impact,» *Macromolecules*, τόμ. 53, αρ. 10, p. 3627–3631, 2020.
- [11] E. Solomentsev, "Euclidean space", *Encyclopedia of Mathematics*, EMS Press, 1994.
- [12] J. H. Weiner, *Statistical Mechanics of Elasticity*, 1983.

- [13] H. Farhat, «Chapter 3: Materials and coating technologies,» σε *Operation, Maintenance, and Repair of Land-Based Gas Turbines*, 2021, pp. 63-87.
- [14] H. A. Barnes, «The yield stress—a review of ‘παντα ρει’—everything flows?,» *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, τόμ. 81, p. 133–178, 1999.
- [15] R. C., *Mechanics of Solids*, Albion/Horwood, 1999.
- [16] H. . E. Meijer και L. . E. Govaert, «Mechanical performance of polymer systems: The relation between structure and properties,» *Progress in Polymer Science*, τόμ. 30, p. 915–938, 2005.
- [17] Edward J. Maginn, «From discovery to data: What must happen for molecular simulation to become a mainstream chemical engineering tool,» *AIChE*, τόμ. 44, αρ. 6, pp. 1304-1310, 2009.
- [18] B. Smith και D. Frenkel, *Understanding Molecular Simulation from Algorithms to Applications*, San Diego, San Francisco, New York, Boston, London, Sydney, Tokyo: ACADEMIC PRESS, 2002.
- [19] G. Vogiatzis και D. Theodorou, «Archives of Computational Methods in Engineering,» τόμ. 25, pp. 591-645, 2018.
- [20] D. Brown και J. H. R. Clarke, «Molecular Dynamics Simulation of an Amorphous Polymer under Tension,» *Macromolecules*, τόμ. 24, αρ. 8, pp. 2075-2082, 1991.
- [21] Jo , . S. S. Jang και W. Ho, «Analysis of the mechanical behavior of poly- ϵ -trimethylene terephthalate in an amorphous state under uniaxial extension–compression condition through atomistic modeling,» *J. Chem. Phys.*, τόμ. 110, αρ. 15, pp. 7524-7531, 1999.
- [22] F. M. Capaldia , M. C. Boycea και G. C. Rutledgeb, «Molecular response of a glassy polymer to active deformation,» *Polymer* , τόμ. 45, p. 1391–1399, 2004.
- [23] D. N. Theodorou και N. Vergadou, «Molecular Modeling Investigations of Sorption and Diffusion of Small Molecules in Glassy Polymers,» *Membranes*, τόμ. 9, αρ. 8, pp. 1-35, 2019.
- [24] J. Polanski, «4.14 - Chemoinformatics,» σε *Comprehensive Chemometrics: Chemical and Biochemical Data Analysis*, Elsevier B.V. , 2009, pp. 459-506.
- [25] G. J. Martyna, M. E. Tuckerman, D. J. Tobias και M. L. Klein, , «Explicit reversible integrators for extended systems dynamics,» *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics*, τόμ. 87, αρ. 5, pp. 1117-1157, 2021.
- [26] R. Guido Della Valle και E. Venuti, «Quasiharmonic lattice-dynamics and molecular-dynamics calculations for the Lennard-Jones solids,» *PHYSICAL REVIEW B*, τόμ. 58, αρ. 1, pp. 206-212, 1997.

- [27] D. M. T., Introduction to lattice dynamics, Cambridge university press, 1993.
- [28] R. Cowley, «The lattice dynamics of an anharmonic crystal,» *Advances in Physics*, τόμ. 12, αρ. 48, pp. 421-480, 2006.
- [29] P. H. Mott, A. S. Argon και U. W. Suter, «Atomistic modelling of plastic deformation of glassy polymers,» *Philosophical Magazine A*, τόμ. 67, αρ. 4, pp. 931-978, 1992.
- [30] R. A. Riggleman, H.-N. Lee, M. D. Ediger και J. J. de Pablo, «Heterogeneous dynamics during deformation of a polymer glass,» *Soft Matter*, τόμ. 6, αρ. 2, pp. 287-291, 2010.
- [31] P. G. Wolynes, J. N. Onuchic και D. Thirumala, «Navigating the Folding Routes,» *Science*, τόμ. 267, αρ. 5204, pp. 1619-1620, 1995.
- [32] S. F. H., «A Topographic View of Supercooled Liquids and Glass Formation,» *Frontiers in Material Science*, τόμ. 267, αρ. 5206, p. 1935–1939, 1995.
- [33] H. R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders, C. Jürgens και D. Wolter, «Polylactides - Synthesis. Characterization and Medical Application,» *Macromolecular Symposia*, τόμ. 103, αρ. 1, pp. 85-102, 1996.
- [34] D. N. Theodorou και U. W. Suter, «Atomistic Modeling of Mechanical Properties of Polymeric Glasses,» *Macromolecules* 1986, τόμ. 19, αρ. 1, p. 139–154, 1986.
- [35] Chawla και Meyers, Mechanical Behavior of Materials, 1999.
- [36] R. A. Riggleman, H.-N. Lee, M. D. Ediger και J. d. J. Pablo, «Heterogeneous dynamics during deformation of a polymer glass,» *Soft Matter*, τόμ. 6, αρ. 2, pp. 287-291, 2010.
- [37] S. Bechtel και R. Lowe, Fundamentals of Continuum Mechanics || Kinematics., 2015.
- [38] G. Chagnon, J. Ohayon, J.-L. Martiel και D. Favier, «Biomechanics of Living Organs,» σε *Chapter 1 - Hyperelasticity Modeling for Incompressible Passive Biological Tissues*, Academic Press, 2017, pp. 3-30.
- [39] J. K. Nishi, H. Asai, K. Fujii, Y.-S. Han, T.-H. Kim, T. Sakai και M. Shibayama, «Small-Angle Neutron Scattering Study on Defect-Controlled Polymer Networks,» *Macromolecules*, τόμ. 47, αρ. 5, p. 1801–1809, 2014.
- [40] A. V. Lyulin και M. A. J. Michels, «Molecular Dynamics Simulation of Bulk Atactic Polystyrene in the Vicinity of Tg,» *Macromolecules*, τόμ. 4, αρ. 35, pp. 1463-1472, 2002.
- [41] R. Ogden, Non-Linear Elastic Deformations, Ellis Horwood Ltd., 1984.

- [42] A. Okabe, B. Boots, K. Sugihara και S. N. Chiu, *Spatial Tessellations: Concepts and Applications of Voronoi Diagrams*, 2nd Edition, 2000.
- [43] M. Barthélemy, «Spatial networks,» *Physics Reports*, τόμ. 499, αρ. 1–3, pp. 1-101, 2011 .
- [44] H. H.J., «Statistical properties of planar Voronoi tessellations.,» *Eur. Phys. J. B*, αρ. 64, p. 437–441, 2008.
- [45] M. L. Falk και J. S. Langer, «Dynamics of viscoplastic deformation in amorphous solids,» *PHYSICAL REVIEW E*, τόμ. 57, αρ. 6, p. 7192 – , 1997.
- [46] J.-i. Takamura, «Formation of Deformation Bands and Work Hardening of FCC Crystals,» *Transactions of the Japan Institute of Metals*, τόμ. 28, αρ. 3, pp. 165-181, 1987.
- [47] H. Belyadi, E. Fathi και F. Belyadi, «Chapter Thirteen - Rock mechanical properties and in situ stresses,» σε *Hydraulic Fracturing in Unconventional Reservoirs (Second Edition)*, 2019, pp. 215-231.
- [48] H. van Melick, L. Govaert και H. Meijer, «On the origin of strain hardening in glassy polymers,» *Polymer*, τόμ. 44, αρ. 8, pp. 2493-2502, 2003.
- [49] L. Govaert, H. v. Melick και H. Meijer, «On the origin of strain hardening in glassy polymers,» *Polymer*, τόμ. 44, αρ. 8, pp. 2493-2502, 2003.
- [50] Z. Cui, S. Yang και L. C. Brinson, «Fast evaluation of local elastic constants and its application to nanosized structures,» *PHYSICAL REVIEW B*, αρ. 91, 2015.