

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Διπλωματική Εργασία

---

**Υπολογισμός Συντελεστών Διάχυσης  
Μικρών Μορίων Σε Υαλώδη Πολυμερή**

---

Δήμος Ασλάνης

Επιβλέπων:  
Καθηγητής Θεόδωρος Ν. Θεοδώρου

Αθήνα, Ιούνιος 2022

## Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2021-2022 στην Ομάδα Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Με αφορμή την ολοκλήρωσή της, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα άτομα που ήταν καθοριστικά τόσο για τη διπλωματική μου εργασία, όσο και για τα τελευταία πέντε έτη των σπουδών μου.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντά μου, Καθηγητή Θεόδωρο Ν. Θεοδώρου, αφενός επειδή μέσω της παρακολούθησης των διαλέξεών του και την ανάληψη της διπλωματικής εργασίας με ενέπνευσε να ανακαλύψω και να εξερευνήσω ένα επιστημονικό αντικείμενο μέσα στην Σχολή Χημικών Μηχανικών που με έχει συναρπάσει και ενθουσιάζει και αφετέρου για την μεγάλη προθυμία και το ενδιαφέρον του στην καθοδήγηση των βημάτων μου.

Επιπλέον, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον Δρ. Γεώργιο Βογιατζή, ο οποίος με βοήθησε απaráμιλλα στην εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας απαντώντας με μεγάλη προθυμία σε κάθε απορία μου και εμπνέοντάς με να αποκτήσω περισσότερες γνώσεις. Ήταν ειλικρινά μεγάλη μου χαρά και ευχαρίστηση να συνεργαστώ μαζί του το τελευταίο έτος.

Ιδιαίτερη ήταν και η συμβολή της Δρ. Νίκης Βέργαδου, η οποία προσέφερε την σημαντική της εμπειρία καθοδηγώντας με σε πολλά από τα στάδια της διπλωματικής μου εργασίας. Την ευχαριστώ πολύ για τις πολύτιμες συμβουλές της.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου που με έχουν υποστηρίξει με κάθε δυνατό τρόπο τα τελευταία πέντε έτη, και όχι μόνο.

Τέλος, θέλω να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στους φίλους μου εντός και εκτός της Σχολής Χημικών Μηχανικών. Ιδιαίτερα τα άτομα που γνώρισα σε αυτή την σχολή ήταν ο κυρίαρχος λόγος που η τελευταία πενταετία πέρασε όχι απλά εύκολα, αλλά αποτέλεσε την καλύτερη προπτυχιακή εμπειρία που θα μπορούσα να ζήσω.



## Περίληψη

Το φαινόμενο της διάχυσης μικρών μορίων σε υαλώδη άμορφα πολυμερή αποτελεί ένα αντικείμενο με ιδιαίτερο τεχνολογικό ενδιαφέρον. Σε αυτή την εργασία εφαρμόζεται μία ιεραρχική μέθοδος υπολογισμού του συντελεστή αυτοδιάχυσης οξυγόνου σε άμορφο ατακτικό πολυστυρένιο, η οποία βασίζεται σε βασικές αρχές μοριακών αλληλεπιδράσεων. Η μέθοδος αυτή μπορεί να διακριθεί σε τρία βασικά βήματα. Στο πρώτο βήμα πραγματοποιείται μία γεωμετρική ανάλυση σε ακινητοποιημένο υαλώδες πολυμερές, όπου υπολογίζονται συστάδες προσβάσιμου όγκου στις οποίες μπορεί να χωρέσει μία σφαίρα δεδομένης ακτίνας και έτσι να ανακτηθούν αρχικές εκτιμήσεις για τις περιοχές όπου μπορεί να κινηθεί ένα μικρό μόριο που διαχέεται στο πολυμερές. Στο δεύτερο βήμα χρησιμοποιούνται οι αρχικές εκτιμήσεις της γεωμετρικής ανάλυσης και εφαρμόζεται η θεωρία μεταβατικών καταστάσεων για την εύρεση της τροχιάς διαχυτικών αλμάτων και τον υπολογισμό του ρυθμού τους. Στο τρίτο βήμα υπολογίζεται ο συντελεστής αυτοδιάχυσης μέσω εφαρμογής κινητικής προσομοίωσης Monte Carlo μακρών αλληλουχιών μεταβάσεων μεταξύ των καταστάσεων που υπολογίσθηκαν από το προηγούμενο βήμα. Η παραπάνω ανάλυση εφαρμόστηκε στην περίπτωση όπου το διαχεόμενο μόριο κινείται σε ένα πλήρως άκαμπτο πολυμερές, και στην περίπτωση όπου μπορούν να κινούνται τα άτομα του πολυμερούς σε ακτίνα  $9 \text{ \AA}$  γύρω από το κέντρο του διαχεόμενου μορίου. Βρέθηκε πως η ευκαμψία των ατόμων του πολυμερούς είναι σημαντικός παράγοντας για τη διάχυση του μορίου, και η τιμή του συντελεστή διάχυσης που υπολογίσθηκε μέσω αυτής της μεθόδου βρίσκεται σε ικανοποιητική εγγύτητα προς την αντίστοιχη πειραματική τιμή.

## Abstract

The diffusion of small molecules in glassy amorphous polymers is of great technological interest. In this thesis, a hierarchical method is implemented to calculate the self-diffusion coefficient of oxygen in amorphous atactic polystyrene at room temperature from molecular-level geometry and interactions. The method entails three basic steps. In the first step a geometric analysis of static model configurations of the glassy polymer is conducted to identify clusters of accessible volume that are capable of admitting a spherical probe of given radius. This geometric analysis yields initial estimates for the pathways followed by a small penetrant in the course of its transport through the polymer. In a second step, these initial estimates are used as input to an energetic analysis based on transition state theory, to identify the trajectories of elementary jumps executed by the penetrant between sorption states in the polymer matrix and calculate the rate constants of these jumps. In the third step the self-diffusion coefficient of the penetrant is computed through kinetic Monte Carlo simulations of long sequences of jumps between the sorption states calculated in the previous step. The analysis outlined above was applied first assuming that the penetrant molecule moves in a motionless polymer matrix, and then allowing motions of the polymer matrix atoms within a 9 Å radius from the penetrant molecule. It was found that the flexibility of the polymer matrix plays a very important role in determining the penetrant diffusivity. The value of the self-diffusivity computed for oxygen in glassy atactic polystyrene through this method is satisfactorily close to experimentally measured value.

## Πίνακας Περιεχομένων

<b>ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ</b> .....	<b>1</b>
<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</b> .....	<b>3</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>4</b>
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ</b> .....	<b>5</b>
<b>ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ</b> .....	<b>7</b>
<b>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b> .....	<b>11</b>
ΥΑΛΩΔΗ ΠΟΛΥΜΕΡΗ .....	11
ΔΙΑΧΥΣΗ .....	12
ΑΛΥΣΙΔΕΣ MARKOV ΚΑΙ MASTER EQUATION .....	13
ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ POISSON .....	15
ΨΗΦΙΔΟΠΟΙΗΣΗ DELAUNAY.....	16
ΤΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΤΩΝ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙΜΑΚΩΝ ΧΡΟΝΟΥ (THE TIME-SCALE PROBLEM) .....	18
ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΠΑΝΙΩΝ ΣΥΜΒΑΝΤΩΝ .....	18
ΔΥΝΑΜΙΚΟ LENNARD-JONES .....	19
ΠΡΟΗΓΟΥΜΕΝΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ .....	20
<b>2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ</b> .....	<b>23</b>
ΓΕΝΙΚΑ.....	23
ΓΕΩΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	23
ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	33
ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ MONTE CARLO .....	43
<b>3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ</b> .....	<b>49</b>
ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΥΑΛΩΔΩΝ ΔΟΜΩΝ ΠΟΛΥΣΤΥΡΕΝΙΟΥ .....	49
ΓΕΩΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ .....	50
ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	61
ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ MONTE CARLO .....	67
ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΥΤΟΔΙΑΧΥΣΗΣ.....	79
<b>4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b> .....	<b>81</b>
<b>5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b> .....	<b>83</b>



## Πίνακας Σχημάτων

Σχήμα 1. Τακτικότητα πολυστυρενίου .....	12
Σχήμα 2. Δυναμικό Lennard-Jones για τις παραμέτρους του οξυγόνου, όπως αυτές χρησιμοποιούνται στην ενότητα Αποτελέσματα της εργασίας .....	19
Σχήμα 3. Μονοδιάστατο ανάλογο των σαγματικών σημείων στην υπερεπιφάνειας δυναμικής ενέργειας <sup>46</sup> .....	35
Σχήμα 4. Ενοποιημένα άτομα στο πολυστυρένιο. Με κόκκινη γραμματοσειρά φαίνεται η αρίθμηση των ενοποιημένων ατόμων σε κάθε επαναλαμβανόμενη μονάδα και με μαύρη ο τύπος των ενοποιημένων ατόμων .....	39
Σχήμα 5. Μέση κατ' αριθμό πυκνότητα πιθανότητας του προσβάσιμου όγκου συστάδων ελεύθερου όγκου για τα δείγματα πολυστυρενίου σε 300 K και ακτίνα van der Waals Ox (2.05 Å). Με γραμμές σφάλματος φαίνεται η τυπική απόκλιση από το μέσο.....	52
Σχήμα 6. Μέση κατ' αριθμό πυκνότητα πιθανότητας του προσβάσιμου όγκου συστάδων ελεύθερου όγκου για τα δείγματα πολυστυρενίου σε 400 K και ακτίνα van der Waals Ox (2.05 Å). Με γραμμές σφάλματος φαίνεται η τυπική απόκλιση από το μέσο.....	53
Σχήμα 7. Μέση κατ' αριθμό πυκνότητα πιθανότητας του προσβάσιμου όγκου συστάδων ελεύθερου όγκου για τα δείγματα πολυστυρενίου σε 500 K και ακτίνα van der Waals Ox (2.05 Å). Με γραμμές σφάλματος φαίνεται η τυπική απόκλιση από το μέσο.....	53
Σχήμα 8. Μέση κατ' αριθμό πυκνότητα πιθανότητας του προσβάσιμου όγκου συστάδων ελεύθερου όγκου για τα δείγματα πολυστυρενίου σε 300 K και ακτίνα van der Waals Ne (1.53 Å). Με γραμμές σφάλματος φαίνεται η τυπική απόκλιση από το μέσο.....	54
Σχήμα 9. Μέση κατ' αριθμό πυκνότητα πιθανότητας του προσβάσιμου όγκου συστάδων ελεύθερου όγκου για τα δείγματα πολυστυρενίου σε 400 K και ακτίνα van der Waals Ne (1.53 Å). Με γραμμές σφάλματος φαίνεται η τυπική απόκλιση από το μέσο.....	55
Σχήμα 10. Μέση κατ' αριθμό πυκνότητα πιθανότητας του προσβάσιμου όγκου συστάδων ελεύθερου όγκου για τα δείγματα πολυστυρενίου σε 500 K και ακτίνα van der Waals Ne (1.53 Å). Με γραμμές σφάλματος φαίνεται η τυπική απόκλιση από το μέσο.....	55
Σχήμα 11. Μέση κατ' αριθμό πυκνότητα πιθανότητας του προσβάσιμου όγκου συστάδων ελεύθερου όγκου για τα δείγματα πολυστυρενίου σε 300 K και ακτίνα van der Waals Ha (0.50 Å). Με γραμμές σφάλματος φαίνεται η τυπική απόκλιση από το μέσο (κάτω). Το άνω	



διάγραμμα είναι η ίδια κατανομή μόνο για όγκους $2 \text{ \AA}^3$ έως $15 \text{ \AA}^3$ με γραμμικό τον άξονα των τετμημένων. ....	57
Σχήμα 12. Μέση κατ' αριθμό πυκνότητα πιθανότητας του προσβάσιμου όγκου συστάδων ελεύθερου όγκου για τα δείγματα πολυστυρενίου σε $400 \text{ K}$ και ακτίνα van der Waals $H_a$ ( $0.50 \text{ \AA}$ ). Με γραμμές σφάλματος φαίνεται η τυπική απόκλιση από το μέσο (κάτω). Το άνω διάγραμμα είναι η ίδια κατανομή μόνο για όγκους $2 \text{ \AA}^3$ έως $15 \text{ \AA}^3$ με γραμμικό τον άξονα των τετμημένων. ....	57
Σχήμα 13. Μέση κατ' αριθμό πυκνότητα πιθανότητας του προσβάσιμου όγκου συστάδων ελεύθερου όγκου για τα δείγματα πολυστυρενίου σε $500 \text{ K}$ και ακτίνα van der Waals $H_a$ ( $0.50 \text{ \AA}$ ). Με γραμμές σφάλματος φαίνεται η τυπική απόκλιση από το μέσο (κάτω). Το άνω διάγραμμα είναι η ίδια κατανομή μόνο για όγκους $2 \text{ \AA}^3$ έως $15 \text{ \AA}^3$ με γραμμικό τον άξονα των τετμημένων. ....	58
Σχήμα 14. Μέσο κλάσμα προσβάσιμου όγκου συναρτήσει της ακτίνας van der Waals για δείγματα πολυστυρενίου στις τρεις θερμοκρασίες. Με γραμμές σφάλματος φαίνεται η τυπική απόκλιση από τον μέσο. ....	59
Σχήμα 15. Πυκνότητα πιθανότητας της κατανομής των κινητικών σταθερών για τα 9 δείγματα πολυστυρενίου τεσσάρων 80-μερών που βρίσκονταν υπό θερμοκρασία $300 \text{ K}$ για εύκαμπτο μόνο το διαχεόμενο μόριο. ....	63
Σχήμα 16. Πυκνότητα πιθανότητας της κατανομής των αποστάσεων των ελαχίστων των διαχυτικών αλμάτων για τα 9 δείγματα πολυστυρενίου τεσσάρων 80-μερών που βρίσκονταν υπό θερμοκρασία $300 \text{ K}$ για εύκαμπτο μόνο το διαχεόμενο μόριο. ....	63
Σχήμα 17. Ζεύγη τιμών κινητικών σταθερών – απόστασης μεταξύ ελαχίστων για τα 9 δείγματα πολυστυρενίου τεσσάρων 80-μερών που βρίσκονταν υπό θερμοκρασία $300 \text{ K}$ για εύκαμπτο μόνο το διαχεόμενο μόριο. ....	64
Σχήμα 18. Πυκνότητα πιθανότητας της κατανομής των κινητικών σταθερών για τα 9 δείγματα πολυστυρενίου τεσσάρων 80-μερών που βρίσκονταν υπό θερμοκρασία $300 \text{ K}$ για εύκαμπτα τα ενοποιημένα άτομα σε ακτίνα $9 \text{ \AA}$ γύρω από το κέντρο του διαχεόμενου μορίου. ....	65
Σχήμα 19. Πυκνότητα πιθανότητας της κατανομής των αποστάσεων των ελαχίστων των διαχυτικών αλμάτων για τα 9 δείγματα πολυστυρενίου τεσσάρων 80-μερών που βρίσκονταν υπό θερμοκρασία $300 \text{ K}$ για εύκαμπτα τα ενοποιημένα άτομα σε ακτίνα $9 \text{ \AA}$ γύρω από το κέντρο του διαχεόμενου μορίου. Με κόκκινη συνεχή γραμμή φαίνεται η κανονική κατανομή για ίδια μέση τιμή και τυπική απόκλιση. ....	65

Σχήμα 20. Ζεύγη τιμών κινητικών σταθερών – απόστασης μεταξύ ελαχίστων για τα 9 δείγματα πολυστυρενίου τεσσάρων 80-μερών που βρίσκονταν υπό θερμοκρασία 300 K για εύκαμπτα τα ενοποιημένα άτομα σε ακτίνα 9 Å γύρω από το κέντρο του διαχεόμενου μορίου .....	67
Σχήμα 21. Πυκνότητα πιθανότητας του χρόνου παραμονής για το σύστημα που φαίνεται στην Εικόνα 16. Με πορτοκαλί συνεχή γραμμή φαίνεται η εκθετική κατανομή $\tau \sim \text{Exp} 110 s - 1$ . .....	69
Σχήμα 22. Πιθανότητα ένας περιπατητής να βρίσκεται σε μία συγκεκριμένη κορυφή σε ένα βήμα του.....	70
Σχήμα 23. Μέση τετραγωνική μετατόπιση συναρτήσει του χρόνου. Με κόκκινη γραμμή φαίνεται η μέση τετραγωνική μετατόπιση όλων των περιπατητών και με μαύρες γραμμές η τετραγωνική μετατόπιση του κάθε περιπατητή. ....	70
Σχήμα 24. Απαιτούμενος χρόνος παράλληλου κώδικα KMC ανά περιπατητή συναρτήσει του αριθμού βημάτων.....	72
Σχήμα 25. Απαιτούμενος χρόνος σειριακού κώδικα KMC ανά περιπατητή συναρτήσει του αριθμού βημάτων.....	72
Σχήμα 26. Απαιτούμενος χρόνος παράλληλου κώδικα KMC ανά βήμα συναρτήσει του αριθμού περιπατητών.....	73
Σχήμα 27. Απαιτούμενος χρόνος σειριακού κώδικα KMC ανά βήμα συναρτήσει του αριθμού περιπατητών.....	73
Σχήμα 28. Απαιτούμενος χρόνος ανηγμένος ως προς τον αριθμό βημάτων και περιπατητών συναρτήσει του πλήθους καταστάσεων.....	74
Σχήμα 29. Λόγος απαιτούμενου χρόνου παράλληλου προς σειριακού κώδικα συναρτήσει του πλήθους καταστάσεων.....	74
Σχήμα 30. Γράφος καταστάσεων για το δείγμα ατακτικού πολυστυρενίου πέντε 300-μερών	75
Σχήμα 31. Καταστάσεις στον χώρο για το δείγμα ατακτικού πολυστυρενίου πέντε 300-μερών .....	76
Σχήμα 32. Ζεύγη τιμών κινητικών σταθερών – απόστασης μεταξύ ελαχίστων χώρο για το δείγμα ατακτικού πολυστυρενίου πέντε 300-μερών.....	76
Σχήμα 33. Γράφος ομαδοποιημένων καταστάσεων για το δείγμα ατακτικού πολυστυρενίου πέντε 300-μερών. Με κόκκινο απεικονίζονται οι κορυφές οι οποίες παραμένουν κατά την εφαρμογή του KMC, ενώ με μπλε αυτές που εξαιρούνται. Το μέγεθος της κάθε κορυφής είναι	

ανάλογο του αριθμού των επιμέρους καταστάσεων από τις οποίες αποτελείται και το πάχος των ακμών είναι ανάλογο των κινητικών σταθερών. ....	77
Σχήμα 34. Ομαδοποιημένες καταστάσεις στον χώρο για το δείγμα ατακτικού πολυστυρενίου πέντε 300-μερών .....	77
Σχήμα 35. Διάγραμμα μέσης τετραγωνικής μετατόπισης συναρτήσει χρόνου. Στο ίδιο σχήμα φαίνεται και το τετράγωνο της ακμής του κουτιού προσομοίωσης, $L2$ , καθώς και μία καμπύλη η οποία είναι ανάλογη του $t^{1/4}$ . Με γραμμές σφάλματος απεικονίζεται το τυπικό σφάλμα από το μέσο. ....	78

## 1. Εισαγωγή

### Υαλώδη Πολυμερή

Παρακάτω αναφέρονται ορισμένες βασικές έννοιες για τα υαλώδη πολυμερή, οι οποίες είναι χρήσιμες για την κατανόηση του υπόλοιπου κειμένου.

Πολυμερές είναι μια ουσία που δομείται από μόρια, τα οποία σχηματίζονται με πολλαπλή επανάληψη στοιχειωδών δομικών μονάδων και τα οποία είναι τόσο μεγάλα, ώστε οι ιδιότητές τους να μην αλλάζουν με την προσθήκη ή αφαίρεση μίας ή λίγων μονάδων.

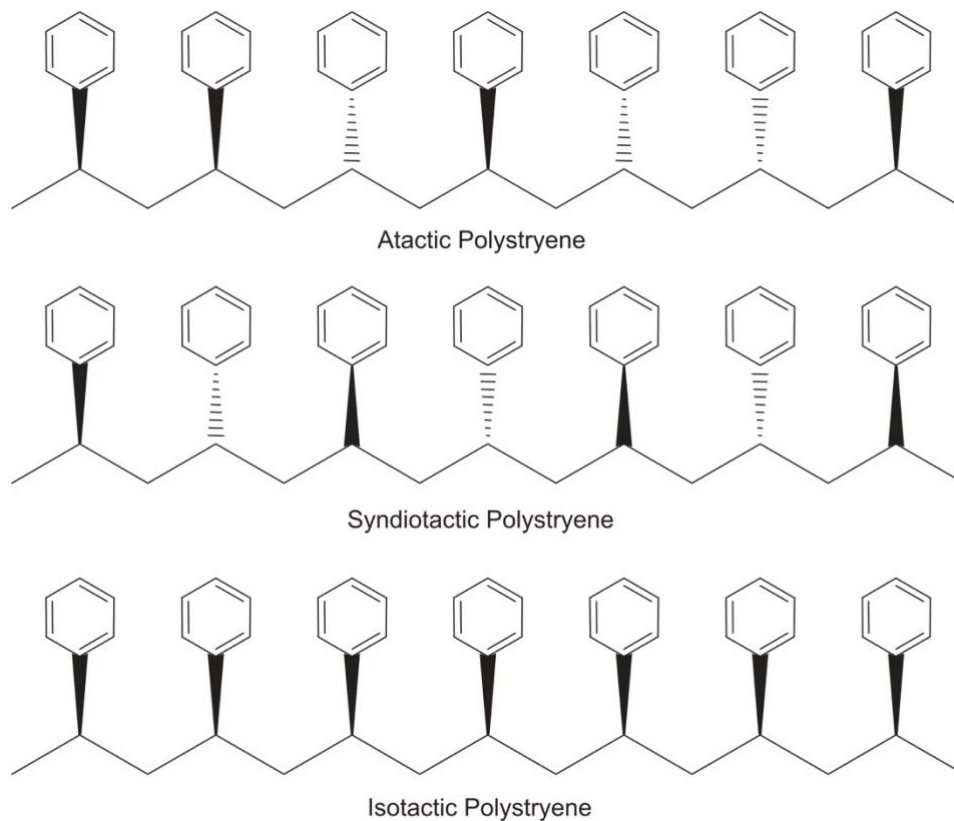
Πολυμερισμός είναι η επαναλαμβανόμενη χημική αντίδραση στην οποία ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους ενώνονται και σχηματίζουν μακρομοριακές ενώσεις.

Υαλος είναι ένα άμορφο στερεό, στη δομή του οποίου δεν υπάρχει τάξη ή συμμετρία μεγάλης εμβέλειας σε μοριακό επίπεδο. Η δομή της υάλου είναι παρόμοια με αυτή των υγρών, αλλά η υαλος δεν ρέει. Οι υαλώδεις καταστάσεις είναι καταστάσεις εκτός θερμοδυναμικής ισορροπίας, στις οποίες η κινητική έχει σημασία. Σχηματίζονται κατά την ψύξη πολυμερικών υγρών, όπου οι χρόνοι χαλάρωσης αυξάνονται τόσο πολύ, ώστε δεν είναι δυνατό να επιτευχθεί ισορροπία. Χαρακτηριστικό των υάλων είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης,  $T_g$ , κάτω από την οποία το πολυμερές υαλοποιείται.<sup>1</sup>

Το πολυστυρένιο είναι ένα πολυμερές το οποίο παράγεται από το μονομερές στυρένιο με πολυμερισμό ελευθέρων ριζών.<sup>2,3</sup> Το στυρένιο είναι ένας υγρός υδρογονάνθρακας, ο οποίος παράγεται από το πετρέλαιο. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του πολυστυρενίου είναι υψηλότερη από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, και έτσι συνήθως βρίσκεται σε στερεή κατάσταση.<sup>4</sup> Το πολυστυρένιο είναι ένα φθινό, σκληρό, ψαθυρό, διαφανές πολυμερές<sup>3,4</sup> το οποίο χρησιμοποιείται σε πολλές εφαρμογές, όπως για παράδειγμα ως θερμομονωτικό υλικό, σε συσκευασίες τροφίμων, παιχνίδια και θήκες συμπαγών δίσκων (CDs)<sup>3</sup>. Το πολυστυρένιο εμφανίζεται σε τρεις μορφές, αναλόγως με την τακτικότητά του (Σχήμα 1):

- Ατακτικό (atactic) πολυστυρένιο: όπου η στερεοχημική διάταξη των φαινυλικών δακτυλίων στις επαναλαμβανόμενες μονάδες είναι τυχαία.
- Συνδιοτακτικό (syndiotactic) πολυστυρένιο: όπου η στερεοχημική διάταξη των φαινυλικών δακτυλίων στις επαναλαμβανόμενες μονάδες είναι εναλλάξ.
- Ισοτακτικό (isotactic) πολυστυρένιο: όπου η στερεοχημική διάταξη των φαινυλικών δακτυλίων στις επαναλαμβανόμενες μονάδες είναι η ίδια σε όλο το μήκος της αλυσίδας.

## 1. Εισαγωγή



Σχήμα 1. Τακτικότητα πολυστυρενίου<sup>2</sup>

## Διάχυση

### Ο νόμος του Fick

Ο νόμος του Fick αποτελεί μία φαινομενολογική εξίσωση, η οποία συνδέει την ροή μάζας  $J$  μίας χημικής ουσίας με την βαθμίδα συγκέντρωσής της,  $\nabla C$ :

$$J = -D \cdot \nabla C \quad (1)$$

Ο συντελεστής  $D$  αποτελεί τον συντελεστή διάχυσης Fick.

Η μελέτη της μεταφοράς μικρών μορίων σε πολυμερικές μήτρες αποτελεί ένα πεδίο με ιδιαίτερο τεχνολογικό ενδιαφέρον, αφού εμφανίζεται σε πολλές εφαρμογές. Μερικές από αυτές τις εφαρμογές είναι η ασφαλής αποθήκευση τροφίμων (ιδιότητες φραγμού), ο καθαρισμός νερού και αέρα, ο διαχωρισμός μειγμάτων αερίων ή διαλυτών με πολυμερικές μεμβράνες και η ελεγχόμενη αποδέσμευση φαρμάκων.<sup>5-7</sup>

### Συντελεστής αυτοδιάχυσης

Ο συντελεστής διάχυσης που χρησιμοποιείται στο νόμο του Fick αποτελεί μία δυναμική σταθερά, η οποία χαρακτηρίζει την μεταφορά μάζας σε σύστημα με βαθμίδα συγκέντρωσης. Ωστόσο, διάχυση μπορεί να υπάρξει και σε καθαρά συστατικά, όπου δεν υπάρχει βαθμίδα

## 1. Εισαγωγή

συγκέντρωσης. Σε αυτή την περίπτωση, χρησιμοποιείται ο συντελεστής αυτοδιάχυσης  $D_s$ . Στην περίπτωση ενός διμερούς συστήματος πολυμερούς – μικρού μορίου, στο οποίο το μικρό μόριο βρίσκεται σε μεγάλη αραιώση ώστε στο περιβάλλον του να υπάρχουν μόνο μόρια πολυμερούς, η μεταφοράς μάζας του μικρού μορίου χαρακτηρίζεται από το συντελεστή αυτοδιάχυσης. Σε αυτή την περίπτωση το μικρό μόριο εκτελεί έναν τυχαίο περίπατο λόγω της θερμικής του κίνησης, αλλά επηρεαζόμενο από τις αλυσίδες πολυμερούς στο περιβάλλον του. Η κίνηση αυτή έχει κυρίως εντροπική προέλευση και ανάλογα με τη θερμοδυναμική της ανάμειξης, συνδέεται διαφορετικά με τον συντελεστή διάχυσης Fick.<sup>8</sup> Ωστόσο, σε ένα πολύ αραιό διάλυμα, ο συντελεστής διάχυσης Fick είναι ίσος με το συντελεστή αυτοδιάχυσης.<sup>7</sup>

Ο συντελεστής διάχυσης σε τρεις διαστάσεις μπορεί να προσδιοριστεί μέσω της εξίσωσης Einstein:

$$D_s = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)]^2 \rangle}{6t} \quad (2)$$

όπου  $\mathbf{r}(t)$  είναι το διάνυσμα θέσης του διαχεόμενου μορίου σε χρόνο  $t$ .<sup>7-9</sup>

Στην περίπτωση διαχυτικής κίνησης, σε μεγάλους χρόνους υπάρχει αναλογική σχέση μεταξύ της μέσης τετραγωνικής μετατόπισης  $\langle [\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)]^2 \rangle$  και του χρόνου  $t$ . Ο συντελεστής αυτοδιάχυσης τότε μπορεί να υπολογιστεί από την κλίση της ευθείας  $\langle [\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)]^2 \rangle$  ως προς  $t$ .

Για μικρές τιμές του χρόνου  $t$  παρατηρείται μία περιοχή ανώμαλης διάχυσης, όπου  $\langle [\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)]^2 \rangle \propto t^n$ , με  $n < 1$ .

### Αλυσίδες Markov και Master Equation<sup>10,11</sup>

Ως στοχαστικές διεργασίες ορίζονται τα συστήματα στα οποία υπάρχει μία τυχαία μεταβλητή (TM), η οποία εξελίσσεται συναρτήσει του χρόνου,  $X(t)$ . Το σύστημα αυτό μπορεί να περιγραφεί πλήρως από την πυκνότητα πιθανότητας:

$$p(x_1, t_1; x_2, t_2; x_3, t_3; \dots) \quad (3)$$

όπου  $x_i, t_i$  είναι ζεύγη τιμών της TM σε δεδομένους χρόνους.

Ομοίως, ορίζεται η υπό συνθήκη πιθανότητα:

$$p(x_1, t_1; x_2, t_2; \dots | y_1, \tau_1; y_2, \tau_2, \dots) \quad (4)$$

## 1. Εισαγωγή

Μέσω της υπό συνθήκης πιθανότητας, είναι δυνατόν να προβλεφθεί στοχαστικά η χρονική εξέλιξη μιας TM δεδομένης της ιστορίας της.

Μία στοχαστική διεργασία ονομάζεται *Αλυσίδα Markov* εφόσον ικανοποιεί την *Μαρκοβιανή Ιδιότητα*, δηλαδή, για κάθε σύνολο  $n$  διαδοχικών ζευγών  $x_i, t_i: t_i < t_{i+1}$  ισχύει:

$$p(x_n, t_n | x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_{n-1}, t_{n-1}) = p(x_n, t_n | x_{n-1}, t_{n-1}) \quad (5)$$

Οι αλυσίδες Markov εμφανίζονται συχνά σε πολλά συστήματα και απλοποιούν ιδιαίτερα την επίλυση των στοχαστικών διεργασιών, αφού έχουν την εξής ιδιότητα:

$$p(x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; x_n, t_n) = p(x_1) \cdot \prod_{i=1}^{n-1} p(x_{i+1}, t_{i+1} | x_i, t_i) \quad (6)$$

εφόσον  $t_{i+1} > t_i \forall i = 1, 2, \dots, n - 1$

Ολοκληρώνοντας την εξίσωση (6) ως προς  $x_2$  για  $n = 3$  προκύπτει η εξίσωση *Chapman-Kolmogorov*:

$$p(x_3, t_3 | x_1, t_1) = \int p(x_3, t_3 | x_2, t_2) \cdot p(x_2, t_2 | x_1, t_1) dx_2 \quad (7)$$

Στην περίπτωση όπου η TM  $X$  είναι διακριτή, μπορεί να αποδειχθεί<sup>12</sup> πως ισοδύναμη έκφραση της εξίσωσης (7) είναι:

$$\frac{dp_i}{dt} = \sum_{j \neq i} [k_{i \rightarrow j} \cdot p_j(t) - k_{j \rightarrow i} \cdot p_i(t)] \quad (8)$$

όπου  $k_{i \rightarrow j}$  είναι η πιθανότητα μετάβασης ανά μονάδα χρόνου από την κατάσταση  $i$  στην κατάσταση  $j$ .

Η εξίσωση (8) ονομάζεται *Master Equation* και αποτελεί ένα ισοζύγιο πιθανότητας, όπου η συσσώρευση πιθανότητας σε μία κατάσταση  $i$  είναι ίση με τη διαφορά ανάμεσα στην εισροή και την εκροή πιθανότητας σε αυτή την κατάσταση.

## 1. Εισαγωγή

Υπό συνθήκες μόνιμης κατάστασης, η εξίσωση (8) λαμβάνει τη μορφή:

$$\sum_{j \neq i} (k_{i \rightarrow j} \cdot p_j^{eq}) = \sum_{j \neq i} (k_{j \rightarrow i}) \cdot p_i^{eq} \quad (9)$$

Για την ικανοποίηση της τελευταίας αρκεί να ισχύει

$$k_{i \rightarrow j} \cdot p_j^{eq} = k_{j \rightarrow i} \cdot p_i^{eq} \quad (10)$$

Η εξίσωση (10) καλείται *συνθήκη μικροσκοπικής αντιστρεψιμότητας (detailed balance)*.

### Διεργασίες Poisson

Ορίζεται η εκθετική κατανομή, με συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας (ΣΠΠ):

$$f(x) = \lambda \cdot e^{-\lambda \cdot x}, \forall x \geq 0 \quad (11)$$

όπου  $\lambda$  είναι μία θετική, σταθερή παράμετρος.

Τότε, μπορεί να γραφτεί πως  $X \sim \text{Exp}(\lambda)$ .

Από την εξίσωση (11) μπορεί εύκολα να υπολογιστεί πως η μέση τιμή της εκθετικής κατανομής είναι  $\lambda^{-1}$  και η διακύμανση  $\lambda^{-2}$ .

Η σημασία της εκθετικής κατανομής βασίζεται στο θεώρημα<sup>13</sup> πως ένας χρόνος ζωής/παραμονής που περιγράφεται από την ΤΜ  $T$  είναι ανεξάρτητος του χρόνου που προήλθε της παρατήρησης μόνο και μόνο αν  $T \sim \text{Exp}(\lambda)$ . Αυτή η ιδιότητα της εκθετικής κατανομής καλείται *Μαρκοβιανή ιδιότητα* και, λόγω αυτής, η εκθετική κατανομή συναντάται συχνά σε αλυσίδες Markov.

Ορίζεται η ΤΜ:

$$S_n \equiv \sum_{i=1}^n X_i : X_i \sim \text{Exp}(\lambda) \quad (12)$$

Αποδεικνύεται<sup>13</sup> πως αν ένας χρόνος παραμονής  $t$  κατανέμεται σύμφωνα με την ΤΜ  $S_n$ , η ΣΠΠ του είναι:



## 1. Εισαγωγή

$$g_n(t) = \lambda \frac{(\lambda t)^{n-1}}{(n-1)!} \cdot e^{-\lambda t} \quad (13)$$

Αντίστοιχα, η αθροιστική συνάρτηση κατανομής της είναι:

$$G_n(t) = \int_0^t g_n(t') dt' = 1 - \left( 1 + \frac{\lambda t}{1!} + \dots + \frac{(\lambda t)^{n-1}}{(n-1)!} \right) \cdot e^{-\lambda t} \quad (14)$$

Μέσω της  $S_n$  μπορεί να οριστεί η ΤΜ  $N(t)$  ως ο αριθμός  $k \geq 1$  για τον οποίο  $S_k \leq t$ . Το ενδεχόμενο  $\{N(t) = n\}$  συμβαίνει αν και μόνο αν  $S_n \leq t$  και  $S_{n+1} > t$ . Η πιθανότητα αυτού του ενδεχομένου είναι:

$$P\{N(t) = n\} = G_n(t) - G_{n+1}(t) = e^{-\lambda t} \frac{(\lambda t)^n}{n!} \quad (15)$$

Τότε, η ΤΜ  $N(t)$  ακολουθεί κατανομή *Poisson* με μέση τιμή ίση με  $\lambda t$ .

Στην περίπτωση όπου μελετάται ένα σύστημα το οποίο χαρακτηρίζεται από  $m$  ΤΜ  $N_j$  που ακολουθούν κατανομή *Poisson*,  $P\{N_j(t) = n\} = e^{-\lambda_j t} \frac{(\lambda_j t)^n}{n!}$ ,  $j = 1, \dots, m$ , τότε το ενδεχόμενο να συμβεί οποιαδήποτε από αυτές τις ΤΜ,  $\sum_{j=1}^m N_j(t) = n$  ακολουθεί επίσης κατανομή *Poisson* με μέση τιμή ίση με  $\lambda_{tot} t$ , όπου  $\lambda_{tot} = \sum_{j=1}^m \lambda_j$ .<sup>14</sup>

## Ψηφιοποίηση Delaunay

Προκειμένου να βρεθεί υπολογιστικά και ποσοτικά ο μη κατειλημμένος όγκος σε μία πολυμερική μήτρα, απαιτείται η διακριτοποίηση/ψηφιοποίηση του χώρου. Δηλαδή, ο χώρος θα πρέπει να χωριστεί σε πεπερασμένες, διακριτές γεωμετρικές δομικές μονάδες.<sup>15,16</sup> Η διακριτοποίηση αυτή μπορεί να γίνει με δομικές μονάδες συγκεκριμένου σχήματος και μεγέθους (όπως είναι τα voxels στον τριδιάστατο χώρο), μη συγκεκριμένου σχήματος και μεγέθους ή ιεραρχικά (το οποίο είναι χρήσιμο για χώρους μεγάλης έκτασης όπου απαιτείται διαφορετική ακρίβεια σε κάθε περιοχή).<sup>16</sup> Οι τριδιάστατες δομικές μονάδες μη συγκεκριμένου σχήματος και μεγέθους είναι πολύεδρα, τα οποία συνήθως χτίζονται γύρω από συγκεκριμένα τριδιάστατα σημεία. Αυτό το χαρακτηριστικό τους είναι σημαντικό, καθώς αποτυπώνει πιο εξειδικευμένα την περιπλοκότητα του συστήματος που μελετάται, και ενδείκνυται για συστήματα όπου δεν υπάρχει τάξη μεγάλης κλίμακας<sup>17</sup> (όπως είναι τα υαλώδη πολυμερή). Μία τέτοια περίπτωση τριδιάστατων δομικών μονάδων είναι τα πολύεδρα Voronoi.<sup>17-19</sup>

## 1. Εισαγωγή

Έστω  $N$  σημεία σε ένα πεπερασμένο κύβο όγκου  $V = L^3$ , τα οποία επαναλαμβάνονται σε όλο τον τριδιάστατο χώρο με περιοδικές συνθήκες σε κάθε μία κατεύθυνση, περιόδου  $L$ . Έστω επίσης  $x_i$ ,  $i = 1, \dots, N$  οι χωρικές συντεταγμένες των σημείων στον αρχικό κύβο, και  $\mathbf{X}_i$ ,  $i = 1, \dots, N$  οι αντίστοιχες συντεταγμένες τους στις περιοδικές εικόνες του κύβου. Τότε, η ψηφίδα ή πολύεδρο Voronoi του σημείου  $i$  στον κύβο  $V$ ,  $\Pi_i$  ορίζεται ως το σύνολο των σημείων που βρίσκονται πιο κοντά στο  $x_i$  σε σχέση με οποιοδήποτε άλλο  $x_{j \neq i}$  ή  $\mathbf{X}_k$ :<sup>20</sup>

$$\Pi_i \equiv \{x \mid d(x, x_i) < d(x, x_j) \forall j \neq i \wedge d(x, x_i) < d(x, \mathbf{X}_k) \forall k\} \quad (16)$$

όπου  $d(x, y)$  είναι η ευκλείδεια απόσταση μεταξύ των σημείων  $x$  και  $y$ .

Ως τετράεδρο Delaunay ορίζεται το τετράεδρο το οποίο έχει τις εξής ιδιότητες:<sup>15</sup>

- Το κέντρο της περιγεγραμμένης σφαίρας του είναι κορυφή ενός πολυέδρου Voronoi.
- Η περιγεγραμμένη σφαίρα του δεν περιλαμβάνει κανένα άλλο σημείο στο εσωτερικό της.

Όπως είναι προφανές, η ψηφιοποίηση σε πολύεδρα Voronoi και σε τετράεδρα Delaunay είναι πλήρως ισοδύναμη, απλώς από διαφορετική οπτική γωνία. Έτσι, είναι εφικτό γνωρίζοντας τη μία να υπολογισθεί η άλλη.

Η ψηφιοποίηση ενός τριδιάστατου χώρου σε πολύεδρα Voronoi ή τετράεδρα Delaunay έχει ορισμένα πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες μεθόδους (όπως είναι τα κυβικά voxels). Κάποια από αυτά τα οποία είναι σχετικά με την παρούσα εργασία είναι τα εξής:<sup>17</sup>

- Οι δομικές μονάδες ακολουθούν και χτίζονται βάσει των σημείων που ήδη υπάρχουν στον χώρο. Κάθε πολύεδρο Voronoi αντιστοιχεί σε ένα δεδομένο σημείο. Αυτό είναι σημαντικό πλεονέκτημα στην περίπτωση που το υπό μελέτη σύστημα χαρακτηρίζεται από τέτοια σημεία. Στην προκειμένη περίπτωση, τα σημεία αυτά είναι τα κέντρα ατόμων άμορφου υαλώδους πολυμερούς, τα οποία χαρακτηρίζονται από απουσία τάξης.
- Εκτός του ότι κάθε πολύεδρο Voronoi αντιστοιχεί σε ένα σημείο, οι έδρες του (και κατ'επέκταση οι ακμές των τετραέδρων Delaunay) ορίζονται βάσει των άμεσων γειτόνων του. Έτσι, η διακριτοποίηση εμπεριέχει χρήσιμες πληροφορίες για το γειτονικό περιβάλλον κάθε σημείου (ατόμου).
- Η εύκολη και αντιστρέψιμη μετάβαση από πολύεδρα Voronoi σε τετράεδρα Delaunay είναι χρήσιμη σε περιπτώσεις που η μία από τις δύο περιγραφές είναι προτιμότερη για κάποιο συγκεκριμένο υπολογισμό.

### Το Πρόβλημα των Διαφορετικών Κλιμάκων Χρόνου (The Time-Scale Problem)

Το κυριότερο εργαλείο προσομοίωσης της δυναμικής εξέλιξης ενός συστήματος ατόμων είναι η Μοριακή Δυναμική (Molecular Dynamics – MD), στην οποία επιλύονται υπολογιστικά οι κλασικές εξισώσεις κίνησης (Newton) των ατόμων. Στις προσομοιώσεις MD εφαρμόζονται δύο βασικές παραδοχές: η κίνηση των πυρήνων των ατόμων μελετάται ξεχωριστά από την κίνηση των ηλεκτρονίων (προσέγγιση Born – Oppenheimer) και αμελούνται τα κβαντικά δυναμικά φαινόμενα. Για την εκτέλεση τέτοιων προσομοιώσεων απαιτείται η εύρεση ενός διατομικού κλασικού δυναμικού και αρχικές και οριακές συνθήκες.<sup>14</sup> Παρά την επιτυχία τους στη λεπτομερή και εύκολη πρόβλεψη συμπεριφοράς πολλών συστημάτων, οι προσομοιώσεις MD παρουσιάζουν ένα βασικό πρόβλημα: για την ακριβή ολοκλήρωση των εξισώσεων κίνησης (με σύνηθες βήμα ολοκλήρωσης το 1 fs) το μεγάλο υπολογιστικό κόστος περιορίζει τον χρόνο προσομοίωσης στην τάξη των μικροδευτερολέπτων ( $\mu\text{s}$ )<sup>14,21</sup>, ή μιλιδευτερολέπτων (ms) σε ορισμένους υπολογιστές με εξειδικευμένο υλισμικό (hardware)<sup>22</sup>. Αν και αυτή η κλίμακα χρόνου είναι επαρκής για πολλά φαινόμενα όπως είναι η διάχυση μικρών μορίων σε πολυμερή που βρίσκονται πάνω από το σημείο υαλώδους μετάπτωσης τους<sup>23</sup>, σε πολλές περιπτώσεις όπως είναι η ρεολογική συμπεριφορά τηγμάτων<sup>21</sup> και η διάχυση μικρών μορίων σε πολυμερή που βρίσκονται κάτω από το σημείο υαλώδους μετάπτωσης τους<sup>7,24</sup> είναι απαραίτητη η προσομοίωση του συστήματος σε μεγαλύτερους χρόνους. Τέτοιου είδους προβλήματα, συχνά εμφανιζόμενα σε συστήματα πολυμερών, λύνονται μέσω της ιεραρχικής μοντελοποίησής τους σε πολλαπλά αλληλοσυνδεόμενα επίπεδα, κάθε ένα από τα οποία αντιμετωπίζει φαινόμενα που εμφανίζονται σε συγκεκριμένο εύρος κλίμακας χρόνου και μεγέθους.<sup>21,25</sup>

### Ανάλυση Σπάνιων Συμβάντων

Η δυναμική πολλών φυσικών συστημάτων εξελίσσεται ως μία διαδοχή διακριτών καταστάσεων. Οι καταστάσεις αυτές αποτελούν τοπικά ελάχιστα ή συμπλέγματα τοπικών ελαχίστων της δυναμικής ενέργειας ως προς τις γενικευμένες συντεταγμένες του χώρου φάσεων του συστήματος. Η μετάβαση του συστήματος από τη μία κατάσταση στην άλλη αποτελεί ένα «σπάνιο συμβάν». Δηλαδή, ο μέσος χρόνος παραμονής του συστήματος σε μία κατάσταση είναι πολύ μεγαλύτερος από τον χρόνο που απαιτείται για την επίτευξη ισορροπίας ανάμεσα στις απεικονίσεις του συστήματος σε αυτή την κατάσταση. Αυτό συμβαίνει καθώς υπάρχουν μεγάλα ενεργειακά φράγματα μεταξύ των καταστάσεων.<sup>26</sup> Σε τέτοιες περιπτώσεις, ο χώρος φάσεων του συστήματος μπορεί να αδροποιηθεί ως ένας γράφος/δίκτυο

## 1. Εισαγωγή

καταστάσεων, και η δυναμική του ως τροχιές σε αυτό το δίκτυο.<sup>9</sup> Παραδείγματα τέτοιων φυσικών συστημάτων είναι οι χημικές αντιδράσεις με υψηλό φράγμα δυναμικού, η θερμική εκρόφηση από στερεές επιφάνειες και η διάχυση μικρών μορίων σε πολυμερή υπό χαμηλές θερμοκρασίες.<sup>26</sup>

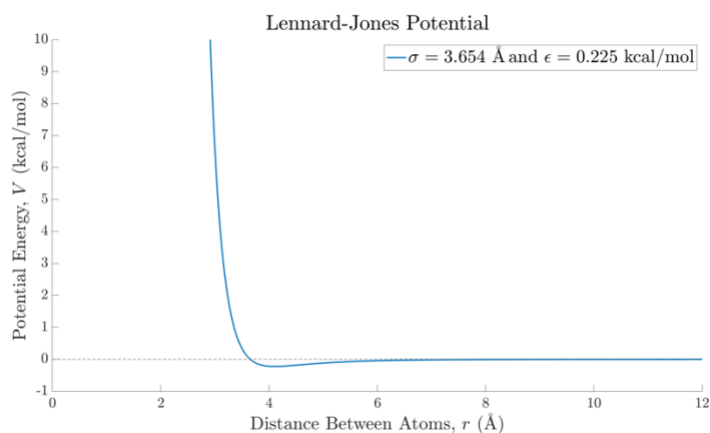
Αυτό το αδροποιημένο μοντέλο βασίζεται στην παραδοχή πως η μετάβαση του συστήματος από την μία κατάσταση στην άλλη είναι ανεξάρτητη των περασμένων καταστάσεων, αφού παραμένει σε αυτήν για χρόνους πολύ μεγαλύτερους από τον απαιτούμενο για την ισορροπία του.<sup>26,27</sup> Η παραδοχή αυτή έχει δύο σημαντικά επακόλουθα. Το πρώτο είναι πως η διαδοχή των καταστάσεων στην τροχιά του συστήματος είναι μία αλυσίδα Markov και το δεύτερο είναι πως η πιθανότητα διαφυγής του συστήματος από μία κατάσταση είναι σταθερή κάθε χρονική στιγμή (διεργασία Poisson). Επομένως, είναι δυνατή η γνώση της τροχιάς του συστήματος μέσω της επίλυσης της Master Equation (8) του συστήματος.

### Δυναμικό Lennard-Jones

Η αλληλεπίδραση μεταξύ δύο όμοιων μορίων μπορεί να προσεγγιστεί ως μία συνισταμένη ελκτικών και απωστικών αλληλεπιδράσεων. Ένα επιτυχές προσεγγιστικό δυναμικό το οποίο λαμβάνει υπόψη αυτές τις δύο συνιστώσες είναι το δυναμικό Lennard-Jones:

$$V = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (17)$$

Οι δύο παράμετροι είναι η ενεργειακή παράμετρος  $\epsilon$ , η οποία είναι η δυναμική ενέργεια στο ελάχιστο, και η απόσταση  $\sigma$ , η οποία είναι η απόσταση μεταξύ των μορίων όπου μηδενίζεται η δυναμική ενέργεια.



Σχήμα 2. Δυναμικό Lennard-Jones για τις παραμέτρους του οξυγόνου, όπως αυτές χρησιμοποιούνται στην ενότητα Αποτελέσματα της εργασίας

Ως ακτίνα van der Waals ορίζεται το ήμισυ της απόστασης μεταξύ δύο όμοιων μορίων όταν αυτά βρίσκονται σε ισορροπία. Δηλαδή, το ήμισυ της απόστασης  $r$  στο ελάχιστο του δυναμικού Lennard-Jones. Αυτή η απόσταση μπορεί να βρεθεί μέσω μηδενισμού της παραγώγου της συνάρτησης  $\mathcal{V}(r)$  όπως αυτή ορίζεται από την εξίσωση (16), και προκύπτει ίση με  $2^{\frac{1}{6}}\sigma$ . Επομένως, η ακτίνα van der Waals ενός μορίου είναι ίση με  $\frac{1}{2}2^{\frac{1}{6}}\sigma = 2^{-\frac{5}{6}}\sigma$ .

### Προηγούμενες Μελέτες

Προκειμένου να ξεπεραστούν οι υπολογιστικές δυσκολίες που αναφέρθηκαν προηγουμένως, έχουν προταθεί διάφορες μέθοδοι υπολογισμού του συντελεστή διάχυσης σε υαλώδη πολυμερή. Η πρώτη συσχέτιση ελεύθερου όγκου πολυμερούς και διάχυσης έγινε από τους Cohen και Turnbull το 1959<sup>28</sup>, ενώ το πρώτο πετυχημένο θεωρητικό μοντέλο ελεύθερου όγκου – διάχυσης αναπτύχθηκε από τους Vrentas και Duda<sup>29</sup>. Τα μοντέλα τύπου Vrentas και Duda βασίζονται στο γεγονός πως η διαχυτική κίνηση πραγματοποιείται μέσω της ανακατανομής του όγκου τον οποίο δεν καταλαμβάνουν οι αλυσίδες του πολυμερούς. Ένα άλλο είδος μοντέλων είναι αυτά που αντιμετωπίζουν τη διάχυση ως μία διαδοχή αλμάτων που χαρακτηρίζονται από ενέργειες ενεργοποίησης.<sup>30-32</sup> Σε αυτά τα μοντέλα υποτίθεται ένας συγκεκριμένος μοριακός μηχανισμός διάχυσης και πραγματοποιείται η αντίστοιχη ενεργειακή ανάλυση. Εκτός αυτών, υπάρχουν και μοντέλα τα οποία βασίζονται στην παραδοχή πως υπάρχουν δύο μηχανισμοί ρόφησης: αυτός του νόμου του Henry και η παραμονή των μορίων σε περιοχές ελεύθερου όγκου στην υαλώδη πολυμερική μήτρα.<sup>33,34</sup>

Οι παραπάνω φαινομενολογικές μέθοδοι δεν βασίζονται στις βασικές αρχές των μοριακών αλληλεπιδράσεων. Έτσι, δεν είναι δυνατός ο α priori υπολογισμός του συντελεστή διαχυτότητας. Ωστόσο, υπάρχουν μοντέλα διάχυσης που βασίζονται σε αυτές τις βασικές αρχές. Μία πρώτη εφαρμογή της θεωρίας μεταβατικών καταστάσεων για το πρόβλημα της διάχυσης σε πολυμερή έγινε από τους Jagodic, Borštnik και Ažman το 1973<sup>35</sup>, η οποία όμως δεν ήταν ακριβής λόγω υπολογιστικών περιορισμών. Επιπλέον, έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες μέσω μοριακής δυναμικής<sup>24</sup>, υπό τον περιορισμό που θέτει το πρόβλημα των διαφορετικών κλιμάκων χρόνου. Οι Gusev και Suter<sup>36</sup> υπολόγισαν το συντελεστή διαχυτότητας μέσω θεωρίας μεταβατικής κατάστασης για τρεις βαθμούς ελευθερίας του διαχεόμενου μορίου σε πολυμερική μήτρα των οποίων τα άτομα εκτελούν ανεξάρτητες αρμονικές δονήσεις γύρω από τις θέσεις ισορροπίας. Οι Greenfield και Theodorou<sup>27,37,38</sup> γενίκευσαν αυτή τη μέθοδο εφαρμόζοντας τη θεωρία μεταβατικής κατάστασης και στο

## 1. Εισαγωγή

διαχέομενο μόριο και σε συγκεκριμένο υποσύνολο των ατόμων του πολυμερούς. Τέλος, το 2010 προτάθηκε μία μέθοδος συνδυασμού μοριακής δυναμικής με κινητικό Monte Carlo.<sup>39</sup>



## 2. Μεθοδολογία

### Γενικά

Η μεθοδολογία που εφαρμόζεται στην παρούσα εργασία χωρίζεται σε τρία βασικά βήματα. Στο πρώτο βήμα της γεωμετρικής ανάλυσης αναλύονται γεωμετρικά δομές υαλώδους πολυμερούς αντιμετωπίζοντας τα άτομά τους ως σκληρές σφαίρες στο χώρο. Έτσι, βρίσκεται ο προσβάσιμος όγκος στον οποίο μπορούν να χωρέσουν σφαίρες δεδομένων ακτίνων. Με αυτή τη γεωμετρική ανάλυση μπορεί να γίνει μία αρχική, αδρή εκτίμηση για τις περιοχές όπου ένα διαχεόμενο μόριο θα βρίσκεται μέσα στο πολυμερές. Στο δεύτερο βήμα της ενεργειακής ανάλυσης εφαρμόζεται η θεωρία μεταβατικής κατάστασης για τη διαχυτική κίνηση του μικρού μορίου στο πολυμερές. Πιο συγκεκριμένα, βρίσκεται το σαγματικό σημείο και τα δύο αντίστοιχα ελάχιστα, καθώς και οι κινητικές σταθερές (ή σταθερές ρυθμού) που χαρακτηρίζουν τις μεταβάσεις από το ένα ελάχιστο στο άλλο. Στο τρίτο βήμα εφαρμόζεται κινητική προσομοίωση Monte Carlo σε έναν γράφο του οποίου οι κορυφές αποτελούν τα ελάχιστα που έχουν βρεθεί κατά την ενεργειακή ανάλυση, και οι ακμές τις συνδέσεις μεταξύ τους.

### Γεωμετρική Ανάλυση

Μέσω μοριακής δυναμικής έχει υπολογισθεί ο συντελεστής διάχυσης μικρών μορίων σε πολυμερή που βρίσκονται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη αυτής της υαλώδους μετάπτωσης.<sup>23,40</sup> Σε αυτές τις προσομοιώσεις έχει δειχθεί πως η διάχυση εξαρτάται από τον ελεύθερο όγκο και την ευελιξία (τμηματική δυναμική) των πολυμερών, και πως προκαλείται από κινήσεις των αλυσίδων των οποίων οι χαρακτηριστικοί χρόνοι είναι παρόμοιας τάξης μεγέθους προς τον χρόνο χαλάρωσης των εσωτερικών περιστροφών. Στην περίπτωση τηγμάτων, οι χρόνοι αυτοί είναι της τάξης των  $10^{-11} - 10^{-10}$  s, και επομένως η διάχυση μπορεί να υπολογιστεί μέσω μοριακής δυναμικής.<sup>40</sup> Ωστόσο, στην περίπτωση θερμοκρασιών που βρίσκονται κοντά προς ή χαμηλότερα από αυτή της υαλώδους μετάπτωσης, οι χρόνοι αυτοί γίνονται πολύ μεγάλοι, και επομένως δεν είναι πρακτικά εφικτό να προσομοιωθεί η διάχυση μέσω μοριακής δυναμικής.<sup>24,38</sup> Σε αντίστοιχη προσομοίωση που έγινε για θερμοκρασία χαμηλότερη από αυτή της υαλώδους μετάπτωσης, βρέθηκε ο μηχανισμός διάχυσης μικρών μορίων σε υαλώδη πολυμερή:<sup>24</sup> αρχικά, το μόριο βρίσκεται σε μία περιοχή χαμηλής ενέργειας, εγκλωβισμένο από τον αποκλειόμενο όγκο που δημιουργούν οι αλυσίδες του πολυμερούς. Σε αυτή την περιοχή, το μόριο μπορεί να κινηθεί χωρίς μεγάλες αλλαγές στην ενέργειά του. Κάποια στιγμή, μέσω της θερμικής κίνησης των μορίων του πολυμερούς, δημιουργείται ένας στενός λαιμός ανάμεσα



σε αυτή την περιοχή και μία γειτονική περιοχή χαμηλότερης ενέργειας. Τις δύο αυτές περιοχές τις χωρίζει ένα φράγμα δυναμικού. Εάν το μικρό μόριο καταφέρει να υπερβεί αυτό το φράγμα, μετατοπίζεται στην γειτονική περιοχή και χάνεται και πάλι ο στενός λαιμός. Ο λαιμός αυτός έχει παρατηρηθεί πως δημιουργείται ακόμα και χωρίς την παρουσία του μικρού μορίου.<sup>38</sup> Έτσι, για το διαχυτικό άλμα από την μία τέτοια περιοχή στην άλλη απαιτείται τόσο η δημιουργία του λαιμού από το πολυμερές, όσο και η κατάλληλη κίνηση του μικρού μορίου.<sup>24</sup> Λόγω της σπανιότητας αυτής της διεργασίας, μπορεί να προσομοιωθεί με την χρήση της θεωρίας μεταβατικών καταστάσεων (Transition State Theory – TST). Επομένως, είναι απαραίτητη η εύρεση σαγματικών σημείων και ελαχίστων της δυναμικής ενέργειας του συστήματος διαχεόμενου μορίου – πολυμερούς. του χώρου απεικονίσεων στον οποίο ορίζεται η υπερεπιφάνεια της δυναμικής ενέργειας, προκειμένου να γίνει εφικτός ο υπολογισμός σαγματικών σημείων απαιτείται η εύρεση αρχικών εκτιμήσεων για αυτά.

### Εύρεση Αρχικών Εκτιμήσεων Ελαχίστων της Δυναμικής Ενέργειας

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, οι καταστάσεις του υπό μελέτη συστήματος αποτελούν συστάδες τοπικών ελαχίστων της δυναμικής ενέργειας («μακροκαταστάσεις») ως προς το χώρο φάσεων, όπου το διαχεόμενο μόριο «παγιδεύεται» για μεγάλους χρόνους. Η υπολογιστική ευκολία με την οποία μπορούν να βρεθούν αυτά τα ελάχιστα και τα σαγματικά τους σημεία εξαρτάται από τις αρχικές τους εκτιμήσεις. Στη μέθοδο που εφαρμόστηκε σε αυτή την εργασία<sup>37,38</sup>, οι αρχικές εκτιμήσεις βρέθηκαν θεωρώντας δυναμικό σκληρών σφαιρών. Επομένως, το πρόβλημα εύρεσης των αρχικών εκτιμήσεων ανάγεται σε γεωμετρικό και το ζητούμενο είναι η εύρεση των σημείων όπου μία σκληρή σφαίρα μπορεί να χωρέσει στην πολυμερική μήτρα.

Καθ' όλη τη γεωμετρική ανάλυση, τόσο τα άτομα του πολυμερούς όσο και το διαχεόμενο μόριο θεωρούνται πως έχουν σφαιρικό σχήμα καθορισμένης και σταθερής ακτίνας (δυναμικό σκληρών σφαιρών). Η ακτίνα αυτή είναι η ακτίνα van der Waals.

Στόχος αυτής της γεωμετρικής ανάλυσης είναι η εύρεση των περιοχών, οι οποίες είναι προσβάσιμες από μία σκληρή σφαίρα μικρότερης διαμέτρου σε σχέση με αυτή του διαχεόμενου μορίου, αφού στην πραγματικότητα το δυναμικό αλληλεπίδρασης πολυμερικής μήτρας – διαχεόμενου μορίου είναι πιο «μαλακό» από αυτό της σκληρής σφαίρας. Επειδή το υαλώδες πολυμερές δεν αναμένεται να αλλάξει σημαντικά διαμόρφωση στις κλίμακες χρόνου που είναι σημαντικές για τη διάχυση, οι περιοχές αυτές αποτελούν μία καλή αρχική εκτίμηση των μακροκαταστάσεων (κοιλιοτήτων ελεύθερου όγκου ανάμεσα στις οποίες θα μεταπηδά το

## 2. Μεθοδολογία

διαχεόμενο μόριο). Τα σημεία συνένωσης μεταξύ αυτών των περιοχών αποτελούν εκτιμήσεις των σαγματικών σημείων της διαχυτικής κίνησης.<sup>38</sup>

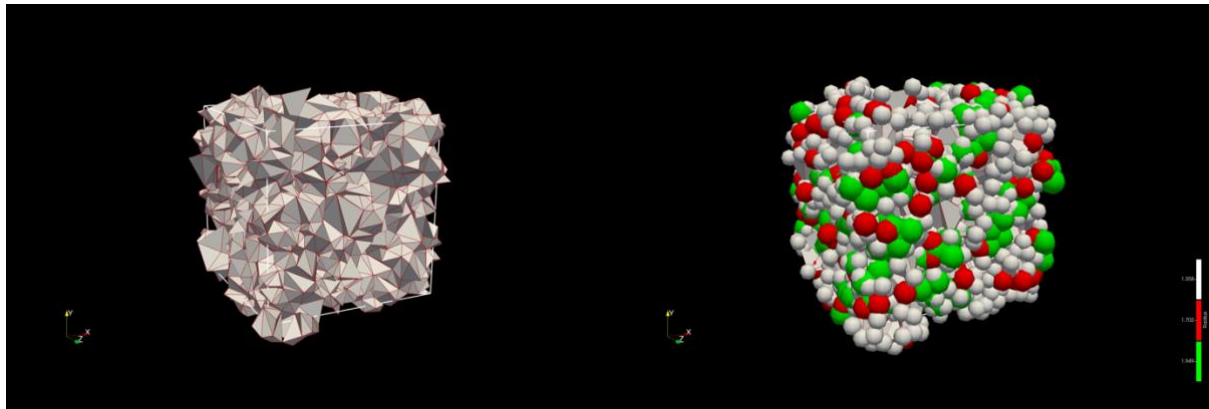
Σε κάθε περίπτωση, οι άξονες μετατοπίζονται έτσι ώστε η αρχή τους να βρίσκεται στη μία κορυφή του κουτιού προσομοίωσης. Έτσι, το κουτί χαρακτηρίζεται από τρεις παραμέτρους που είναι τα μήκη των τριών ακμών του,  $L_x$ ,  $L_y$  και  $L_z$ .

### Διακριτοποίηση του χώρου σε τετράεδρα Delaunay

Για τη διακριτοποίηση του τριδιάστατου χώρου των δειγμάτων ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία.

Το πολυμερές στο κουτί προσομοίωσης θεωρείται ως ένα σύνολο σημείων στον τριδιάστατο χώρο, των οποίων οι συντεταγμένες ταυτίζονται με αυτές των ατόμων του πολυμερούς. Αρχικά βρίσκονται τα πολύεδρα Voronoi αυτών των σημείων υπό περιοδικές οριακές συνθήκες μέσω του λογισμικού voro++<sup>41</sup>. Έπειτα, μετατρέπονται σε τετράεδρα Delaunay χρησιμοποιώντας την ιδιότητα πως τα σημεία των οποίων τα πολύεδρα Voronoi είναι πρώτοι γείτονες ενώνονται μεταξύ τους μέσω ακμής της αντίστοιχης διακριτοποίησης σε τετράεδρα Delaunay.<sup>18</sup> Τα τετράεδρα χαρακτηρίζονται πλήρως από τον χαρακτηριστικό τους αύξοντα αριθμό και από την τετράδα των ατόμων/σημείων που αποτελούν τις κορυφές τους.

Μέσω αυτής της διαδικασίας, ο τριδιάστατος περιοδικός χώρος έχει διακριτοποιηθεί πλήρως σε ένα σύνολο τετραέδρων τα οποία γεμίζουν πλήρως τον χώρο χωρίς να αλληλοεπικαλύπτονται, με κορυφές τις συντεταγμένες των κέντρων μάζας των ατόμων του πολυμερούς. Ενδεικτικά, στις παρακάτω εικόνες φαίνεται η διακριτοποίηση για δείγμα ατακτικού PMMA αποτελούμενο από 9 αλυσίδες με 15 μονομερή η κάθε μία με κυβικό κουτί προσομοίωσης ακμής μήκους 27.524 Å (δείγμα aPMMA\_15m\_9ch). Σε αυτή την περίπτωση, προκύπτουν 13987 τετράεδρα. Η οπτική αναπαράσταση πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό ParaView.<sup>42</sup>



Εικόνα 1. Διακριτοποίηση σε τετράεδρα Delaunay του δείγματος *aPMMA\_15m\_9ch*

Εικόνα 2. Διακριτοποίηση σε τετράεδρα Delaunay του δείγματος *aPMMA\_15m\_9ch* με τα άτομα του πολυμερούς ως σκληρές σφαίρες ακτίνας ίσης με την ακτίνα van der Waals τους

Έπειτα, υπολογίζονται τα παρακάτω γεωμετρικά χαρακτηριστικά, τα οποία είναι απαραίτητα για την συνέχεια της γεωμετρικής ανάλυσης.

### Τοποθεσία σε σχέση με το αρχικό κουτί προσομοίωσης

Όπως φαίνεται και στις παραπάνω εικόνες, ορισμένα άτομα χρειάζεται να μετατοπιστούν εξωτερικά του κουτιού προσομοίωσης προκειμένου να συμπληρωθούν τα τετράεδρα. Έτσι, για κάθε άτομο ορίζεται μία τριάδα ακέραιων αριθμών (ένας για κάθε συντεταγμένη ως προς τους άξονες  $x$ ,  $y$  και  $z$ ) που αντιστοιχεί στο πλήθος μηκών κουτιού που πρέπει να μετατοπιστεί το άτομο, έτσι ώστε να ενώνεται με τα υπόλοιπα άτομα του τετραέδρου που βρίσκονται στο αρχικό κουτί προσομοίωσης. Ο αριθμός αυτός βρίσκεται μέσω της εφαρμογής της σύμβασης ελάχιστης εικόνας (minimum image convention). Δηλαδή, εάν η ακμή δύο ατόμων σε ένα τετράεδρο είναι μεγαλύτερη από το μισό του μήκους του κουτιού της προσομοίωσης, τότε αυτό το άτομο θα πρέπει να μετατοπιστεί κατά αυτό το μήκος για το συγκεκριμένο τετράεδρο. Προκειμένου να βρεθεί αυτή η τριάδα αριθμών για ένα συγκεκριμένο άτομο ενός συγκεκριμένου τετραέδρου, ακολουθείται η εξής διαδικασία:

Λαμβάνεται αυθαίρετα ένα από τα άτομα του τετραέδρου ως το βασικό άτομο του τετραέδρου. Το άτομο αυτό δε θα μετατοπιστεί για το συγκεκριμένο τετράεδρο, και θα μείνει μέσα στο κουτί προσομοίωσης. Έπειτα, υπολογίζεται η απόσταση των υπολοίπων ατόμων που βρίσκονται στις κορυφές αυτού του τετραέδρου από το άτομο αναφοράς το οποίο βρίσκεται μέσα στο κουτί της προσομοίωσης. Εάν η απόσταση αυτή είναι μεγαλύτερη από το μισό του κουτιού προσομοίωσης, τότε το άτομο αυτό θα πρέπει να μετατοπιστεί για το συγκεκριμένο τετράεδρο κατά το μήκος ακμής επί έναν ακέραιο αριθμό. Ο αριθμός αυτός είναι ίσος με το αρνητικό του στρογγυλοποιημένου προς τον κοντινότερο ακέραιο αριθμό λόγο της απόστασης

## 2. Μεθοδολογία

των δύο ατόμων σε αυτή τη διεύθυνση προς το μήκος του κουτιού. Σημειώνεται πως οι παράμετροι αυτές δεν είναι μοναδικές για κάθε σύστημα, αφού εξαρτώνται από το άτομο που θα επιλεγθεί αυθαίρετα ως το βασικό του τετραέδρου σε κάθε περίπτωση. Η παραπάνω διαδικασία εξασφαλίζει ότι κάθε τετραέδρο περιλαμβάνει ως σημεία τις πλησιέστερες εικόνες των ατόμων ως προς άλληλες.

### Όγκος τετραέδρων

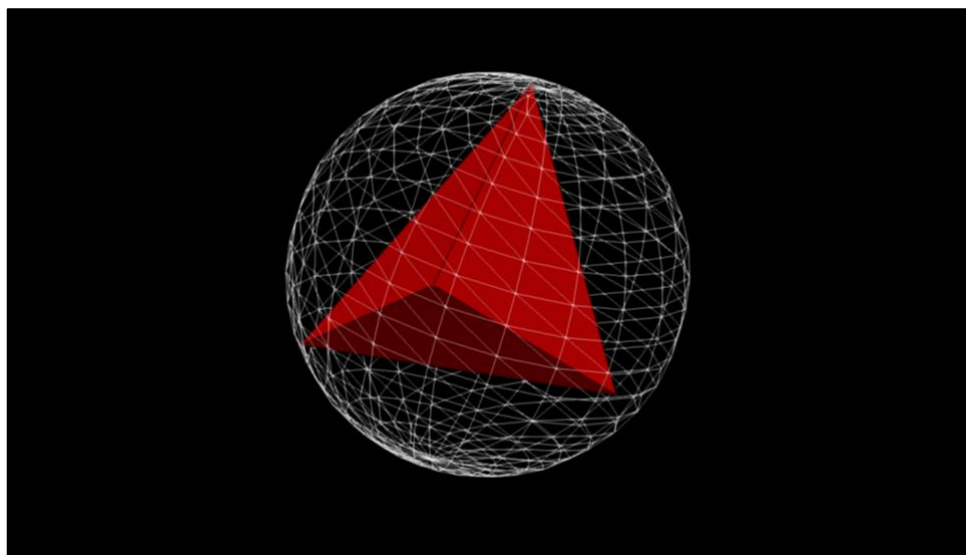
Ο όγκος  $V$  ενός τετραέδρου του οποίου οι κορυφές βρίσκονται στις συντεταγμένες  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ , και  $\mathbf{d}$  υπολογίζεται από την σχέση:

$$V = \frac{|(\mathbf{a} - \mathbf{d}) \cdot [(\mathbf{b} - \mathbf{d}) \times (\mathbf{c} - \mathbf{d})]|}{6} \quad (18)$$

Λόγω των περιοδικών οριακών συνθηκών, το άθροισμα των όγκων των τετραέδρων θα πρέπει να είναι ίσο με τον όγκο του κουτιού προσομοίωσης. Έτσι, μπορεί να ελεγχθεί και η εγκυρότητα της ψηφιοποίησης.

### Περιγεγραμμένη σφαίρα

Περιγεγραμμένη ονομάζεται η σφαίρα της οποίας η επιφάνεια εφάπτεται σε όλες τις κορυφές ενός πολυέδρου. Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται η περιγεγραμμένη σφαίρα ενός τετραέδρου:



Εικόνα 3. Τετραέδρο με την περιγεγραμμένη σφαίρα του

Υπολογίζονται τα κέντρα  $(x, y, z)$  και οι ακτίνες  $R$  των περιγεγραμμένων σφαιρών των τετραέδρων από τις συντεταγμένες των κορυφών τους  $a, b, c, d$  ως εξής:

$$(x, y, z) = \frac{(D_x, D_y, D_z)}{2\alpha} \quad (19)$$

$$R = \frac{(D_x^2 + D_y^2 + D_z^2 - 4\alpha\gamma)^{\frac{1}{2}}}{2|\alpha|} \quad (20)$$

με:

$$\begin{aligned} \bullet \quad \alpha &= + \begin{vmatrix} x_a & y_a & z_a & 1 \\ x_b & y_b & z_b & 1 \\ x_c & y_c & z_c & 1 \\ x_d & y_d & z_d & 1 \end{vmatrix} \\ \bullet \quad \gamma &= + \begin{vmatrix} x_a^2 + y_a^2 + z_a^2 & x_a & y_a & z_a \\ x_b^2 + y_b^2 + z_b^2 & x_b & y_b & z_b \\ x_c^2 + y_c^2 + z_c^2 & x_c & y_c & z_c \\ x_d^2 + y_d^2 + z_d^2 & x_d & y_d & z_d \end{vmatrix} \\ \bullet \quad D_x &= + \begin{vmatrix} x_a^2 + y_a^2 + z_a^2 & y_a & z_b & 1 \\ x_b^2 + y_b^2 + z_b^2 & y_b & z_b & 1 \\ x_c^2 + y_c^2 + z_c^2 & y_c & z_c & 1 \\ x_d^2 + y_d^2 + z_d^2 & y_d & z_d & 1 \end{vmatrix} \\ \bullet \quad D_y &= - \begin{vmatrix} x_a^2 + y_a^2 + z_a^2 & x_a & z_a & 1 \\ x_b^2 + y_b^2 + z_b^2 & x_b & z_b & 1 \\ x_c^2 + y_c^2 + z_c^2 & x_c & z_c & 1 \\ x_d^2 + y_d^2 + z_d^2 & x_d & z_d & 1 \end{vmatrix} \\ \bullet \quad D_z &= + \begin{vmatrix} x_a^2 + y_a^2 + z_a^2 & x_a & y_a & 1 \\ x_b^2 + y_b^2 + z_b^2 & x_b & y_b & 1 \\ x_c^2 + y_c^2 + z_c^2 & x_c & y_c & 1 \\ x_d^2 + y_d^2 + z_d^2 & x_d & y_d & 1 \end{vmatrix} \end{aligned}$$

### Συνδεσιμότητα

Ένα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό της διακριτοποίησης είναι η συνδεσιμότητα των τετραέδρων. Δηλαδή, η εύρεση των τεσσάρων πρώτων γειτόνων του κάθε τετραέδρου. Προκειμένου να γειτονεύουν δύο τετράεδρα, θα πρέπει να μοιράζονται μία έδρα. Επομένως, εφόσον η κάθε τριγωνική έδρα ορίζεται από τρία σημεία, αρκεί να βρεθεί για κάθε τετράεδρο ποια τέσσερα τετράεδρα έχουν τρεις κοινές κορυφές με αυτό. Η αντιστοιχία αυτή μπορεί να δώσει μονοσήμαντα τους τέσσερις πρώτους γείτονες κάθε τετραέδρου.

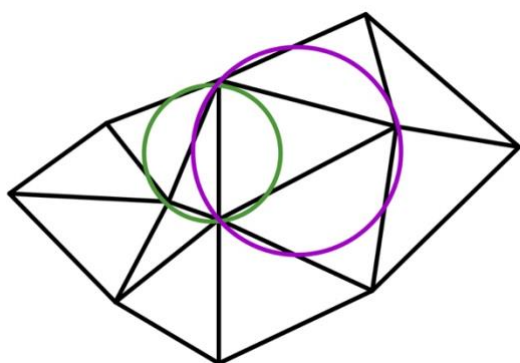
Μία πολύ απλή μέθοδος για την εύρεση της συνδεσιμότητας είναι για κάθε ένα τετράεδρο να ελεγχθούν όλα τα υπόλοιπα τετράεδρα. Εάν κάποιο από αυτά έχει τρεις κοινές κορυφές με το αρχικό, τότε καταγράφεται ο ένας γείτονας του άλλου. Όταν καταγραφούν τέσσερις γείτονες

## 2. Μεθοδολογία

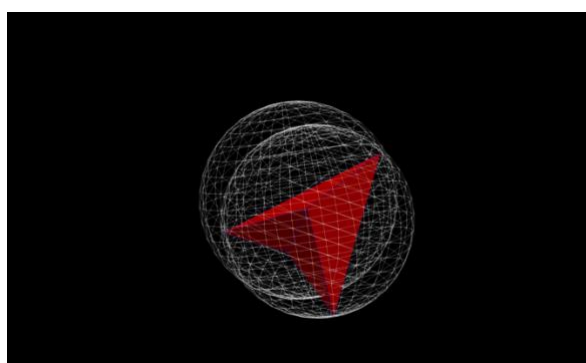
στο αρχικό τετράεδρο, τότε η αναζήτηση σταματά και θεωρείται το επόμενο τετράεδρο ως αρχικό. Η μέθοδος αυτή, αν και απλή και σίγουρη, επιβραδύνει αισθητά τη γεωμετρική ανάλυση. Ενδεικτικά, για το δείγμα aPMMA\_15m\_9ch που έχει 13987 τετράεδρα σε έναν φορητό προσωπικό υπολογιστή με επεξεργαστή 2.7 GHz Intel Core i5, απαιτήθηκαν περίπου 49 λεπτά (2958 δευτερόλεπτα) για την πλήρη εύρεση της συνδεσιμότητας των τετραέδρων.

Έτσι, εφαρμόζεται το εξής τέχνασμα:

Εξαιρώντας τα τετράεδρα τα οποία βρίσκονται στις άκρες του κουτιού προσομοίωσης, οι πρώτοι γείτονες κάθε αρχικού τετραέδρου θα έχουν κέντρο περιγεγραμμένης σφαίρας του οποίου η απόσταση από το κέντρο της περιγεγραμμένης σφαίρας του αρχικού τετραέδρου θα είναι μικρότερη από το άθροισμα των ακτίνων των περιγεγραμμένων σφαιρών τους. Δηλαδή, οι δύο περιγεγραμμένες σφαίρες θα πρέπει να αλληλεπικαλύπτονται εν μέρει. Έτσι, δεν είναι απαραίτητη η αναζήτηση όλων των τετραέδρων, καθώς τα μόνα υποψήφια είναι αυτά τα οποία ικανοποιούν την παραπάνω συνθήκη. Για όσους γείτονες δεν βρίσκονται με αυτόν τον περιορισμό, σημαίνει πως τα τετράεδρα αυτά βρίσκονται στις άκρες του κουτιού προσομοίωσης, και έτσι ορισμένοι γείτονές τους βρίσκονται στην άλλη έδρα του κουτιού. Σε αυτές τις περιπτώσεις, εφαρμόζεται η ίδια συνθήκη μαζί με την σύμβαση ελάχιστης εικόνας. Με την εφαρμογή αυτής της μεθόδου, ο χρόνος που απαιτείται για την εύρεση της συνδεσιμότητας ελαττώνεται αισθητά. Ενδεικτικά, για το ίδιο παράδειγμα με πριν (δείγμα aPMMA\_15m\_9ch), ο χρόνος που απαιτήθηκε για τον ίδιο υπολογιστή υπό παρόμοιες συνθήκες ήταν 45 δευτερόλεπτα και από τις 27974 συνδέσεις εφαρμόστηκε η σύμβαση ελάχιστης εικόνας στις 655. Έτσι, η ελάττωση του απαιτούμενου χρόνου ήταν περίπου 98%.



Εικόνα 4. Διδιάστατο ανάλογο πλεγματοποίησης Delaunay όπου φαίνεται η ισχύς της συνθήκης συνδεσιμότητας



Εικόνα 5. Παράδειγμά δύο γειτονικών τετραέδρων Delaunay όπου φαίνεται η ισχύς της συνθήκης συνδεσιμότητας

### Υπολογισμός ελεύθερου όγκου

Στα υπόλοιπα τρία βήματα της γεωμετρικής ανάλυσης, χρησιμοποιήθηκαν οι κώδικες που αναπτύχθηκαν από τους Greenfield και Theodorou.<sup>38</sup>

Σε αυτό το βήμα υπολογίζεται ο όγκος που μένει ελεύθερος σε κάθε τετράεδρο μετά την είσοδο σκληρής σφαίρας στο εσωτερικό του. Το πρόβλημα ανάγεται στον υπολογισμό όγκου ενός αυθαίρετου συνόλου σφαιρών που τέμνονται από αυθαίρετα επίπεδα, το οποίο λύνεται αναλυτικά.<sup>43</sup> Κατόπιν, ορίζονται δύο όγκοι, ο ελεύθερος όγκος,  $V^{\text{free}}$ , ο οποίος είναι ο όγκος που δεν καταλαμβάνεται από τα άτομα του πολυμερούς και ο προσβάσιμος όγκος για διαχεόμενο μόριο ακτίνας van der Waals  $r_p$ ,  $V^{\text{acc}}(r_p)$ , ο οποίος είναι ο όγκος που είναι προσβάσιμος σε αυτό το διαχεόμενο μόριο. Ο δεύτερος μπορεί να υπολογιστεί με την ίδια μέθοδο, αυξάνοντας την ακτίνα των ατόμων του πολυμερούς κατά  $r_p$ . Επομένως, ισχύει πως  $V^{\text{free}} = V^{\text{acc}}(0)$ .

### Συστάδες προσβάσιμου όγκου

Αν και μέσω της προηγούμενης μεθόδου μπορεί να βρεθεί ο ολικός προσβάσιμος όγκος ενός συστήματος πολυμερούς – διαχεόμενου μορίου, δεν μπορεί να βρεθεί το πώς κατανέμεται αυτός ο όγκος, το οποίο είναι σημαντικό για τη διάχυση του μορίου στο πολυμερές. Έτσι, χρειάζεται να βρεθούν οι συνδέσεις μεταξύ των προσβάσιμων τετραέδρων. Εάν δύο τετράεδρα Delaunay είναι προσβάσιμα για μία ακτίνα  $r_p$  και η κοινή τους έδρα είναι αρκετά ευρύχωρη ώστε να χωράει το μόριο ακτίνας  $r_p$ , τότε θεωρείται πως ο προσβάσιμος όγκος αυτών των τετραέδρων ενώνεται. Το σύνολο των τετραέδρων των οποίων ο προσβάσιμος όγκος συνδέεται άμεσα με κοινούς γείτονες θεωρείται μία συστάδα προσβάσιμου όγκου.<sup>15,38</sup> Οι συστάδες αυτές βρίσκονται μέσω ενός αλγορίθμου πινάκων συνδεσιμότητας.<sup>44</sup>

Μέσα σε αυτές τις συστάδες προσβάσιμου όγκου, η σκληρή σφαίρα του διαχεόμενου μορίου είναι ελεύθερη να κινείται χωρίς να χρειαστεί να διαταράσσεται το πολυμερές. Αντιθέτως, απαιτείται η μετατόπιση των ατόμων του πολυμερούς προκειμένου το διαχεόμενο μόριο να μετακινηθεί μεταξύ διαφορετικών συστάδων προσβάσιμου όγκου. Στην περίπτωση μαλακότερου δυναμικού, αυτό σημαίνει πως η κίνηση στο εσωτερικό της συστάδας απαιτεί σημαντικά χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης συγκριτικά με την κίνηση μεταξύ συστάδων.<sup>15</sup> Ειδικά στην περίπτωση των υαλωδών πολυμερών, τα άτομα τους δεν κινούνται έντονα, και έτσι η διαμόρφωση, και άρα οι συστάδες προσβάσιμου όγκου του παραμένουν σχεδόν σταθερά.<sup>38</sup>

### Εύρεση ενώσεων των συστάδων

Στην περίπτωση του δυναμικού σκληρής σφαίρας σε ακίνητο πολυμερές, το διαχεόμενο μόριο μένει παγιδευμένο στις συστάδες ελαχίστων. Ωστόσο, στην πραγματική περίπτωση όπου το δυναμικό είναι μαλακότερο, το διαχεόμενο μόριο μετακινείται μεταξύ των συστάδων μέσω λεπτών καναλιών που δημιουργούνται στιγμιαία.<sup>24,38</sup> Τα κανάλια αυτά αντιστοιχούν στα σαγματικά σημεία κατά την εφαρμογή της θεωρίας μεταβατικής κατάστασης για τη διαχυτική κίνηση. Μία αρχική αδρή εκτίμηση των συντεταγμένων αυτών των καναλιών μπορεί να γίνει με την εξής μέθοδο:<sup>38</sup>

Αρχικά βρίσκονται οι συστάδες προσβάσιμου όγκου για το μόριο που μελετάται, και ταυτοποιούνται με έναν χαρακτηριστικό ακέραιο αριθμό. Έπειτα, βρίσκονται οι συστάδες προσβάσιμου όγκου για ένα μόριο μικρότερης ακτίνας van der Waals. Τα προσβάσιμα τετράεδρα για αυτό το μόριο μπορούν να διακριθούν σε τρεις κατηγορίες: Αυτά που ήταν προσβάσιμα και για το μεγαλύτερο μόριο, αυτά τα οποία δεν ήταν προσβάσιμα για το μεγαλύτερο μόριο και δεν ενώνονται με τις συστάδες προσβάσιμου όγκου του (και άρα δημιουργούν μία καινούργια, ανεξάρτητη συστάδα), και αυτά τα οποία δεν ήταν προσβάσιμα για το μεγαλύτερο μόριο αλλά ενώνονται με τις συστάδες προσβάσιμου όγκου του. Τα τελευταία μπορούν είτε να μεγαλώσουν μία προϋπάρχουσα συστάδα, είτε να ενώσουν δύο προϋπάρχουσες συστάδες. Στην περίπτωση που ενώνονται δύο προϋπάρχουσες συστάδες, θεωρείται πως υφίσταται ένα γεγονός «ένωσης» των συστάδων. Τότε, το γεωμετρικό κέντρο του ενός τετραέδρου από τα δύο τετράεδρα που αποτελούν την ένωση των συστάδων λαμβάνεται ως αρχική εκτίμηση σαγματικού σημείου, αφού βρίσκεται σε περιοχή όπου το διαχεόμενο μόριο θα πρέπει να «σπρώξει» τις αλυσίδες του πολυμερούς προκειμένου να περάσει από τη μία συστάδα στην άλλη.<sup>37</sup> Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται για διαχεόμενα μόρια με ακόμα μικρότερες ακτίνες van der Waals, και έτσι βρίσκεται ένα σύνολο αρχικών εκτιμήσεων των σαγματικών σημείων.

Προφανώς, όσο μικρότερη είναι η ακτίνα του μορίου που χρησιμοποιείται, τόσο πιο «μαλακό» θεωρείται το δυναμικό αλληλεπίδρασης διαχεόμενου μορίου – πολυμερούς, και τόσο πιο εύκαμπτες θεωρούνται οι αλυσίδες του.

Σημειώνεται πως από μία ακτίνα van der Waals και κάτω, αναμένεται να υπάρχει μία συστάδα προσβάσιμου όγκου, η οποία διαπερνά ολόκληρο το κουτί προσομοίωσης.<sup>38</sup> Δηλαδή, δημιουργείται μία άπειρη συστάδα προσβάσιμου όγκου, η οποία εκτείνεται σε όλες τις περιοδικές εικόνες του κουτιού προσομοίωσης. Το φαινόμενο αυτό καλείται *διαγωγιμότητα* (*percolation*) και η αντίστοιχη ακτίνα αυτή καλείται *όριο διαγωγιμότητας*. Ένας εναλλακτικός



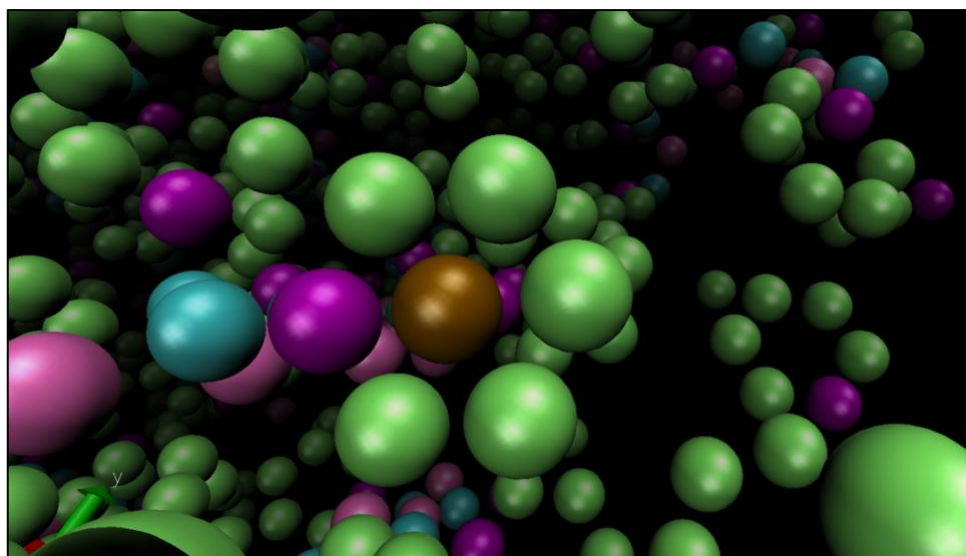
## 2. Μεθοδολογία

ορισμός της διαγωγιμότητας είναι πως υπάρχουν τετράεδρα των οποίων τουλάχιστον δύο περιοδικές εικόνες ανήκουν στην ίδια συστάδα προσβάσιμου όγκου.<sup>15</sup>

Έτσι, από αυτή τη γεωμετρική ανάλυση λαμβάνεται μία λίστα από τις συντεταγμένες των σημείων που θα χρησιμοποιηθούν ως αρχικές εκτιμήσεις για τα σαγματικά σημεία στην εφαρμογή της TST. Σημειώνεται πως κάθε αρχική εκτίμηση έχει προκύψει από ένα ζεύγος ακτίνων van der Waals. Στη μεγαλύτερη ακτίνα αυτού του ζεύγους, η αρχική εκτίμηση βρίσκεται ανάμεσα σε δύο συστάδες ελεύθερου όγκου, ενώ στη μικρότερη βρίσκεται μέσα στην ενιαία συστάδα που έχει δημιουργηθεί από την ένωση των προηγούμενων συστάδων. Έτσι, αν θεωρηθεί πως αυτό το ζεύγος αποτελεί καλή προσέγγιση της διαχυτικής κίνησης, θα πρέπει το σαγματικό σημείο να βρίσκεται στην ένωση των συστάδων του μεγαλύτερου μορίου και τα δύο ελάχιστα να βρίσκονται σε αυτές τις δύο συστάδες αντίστοιχα.

### Εξαίρεση κέντρων δακτυλίων

Ειδικά στην περίπτωση του πολυστυρενίου, οι μικρές ακτίνες van der Waals χωράνε στο κέντρο των αρωματικών δακτυλίων. Ως αποτέλεσμα, κατά την εφαρμογή της παραπάνω μεθόδου προκύπτουν ως αρχικές εκτιμήσεις τα κέντρα αρωματικών δακτυλίων. Ένα τέτοιο παράδειγμα φαίνεται στην παρακάτω εικόνα που παράχθηκε με το λογισμικό VMD<sup>45</sup>.

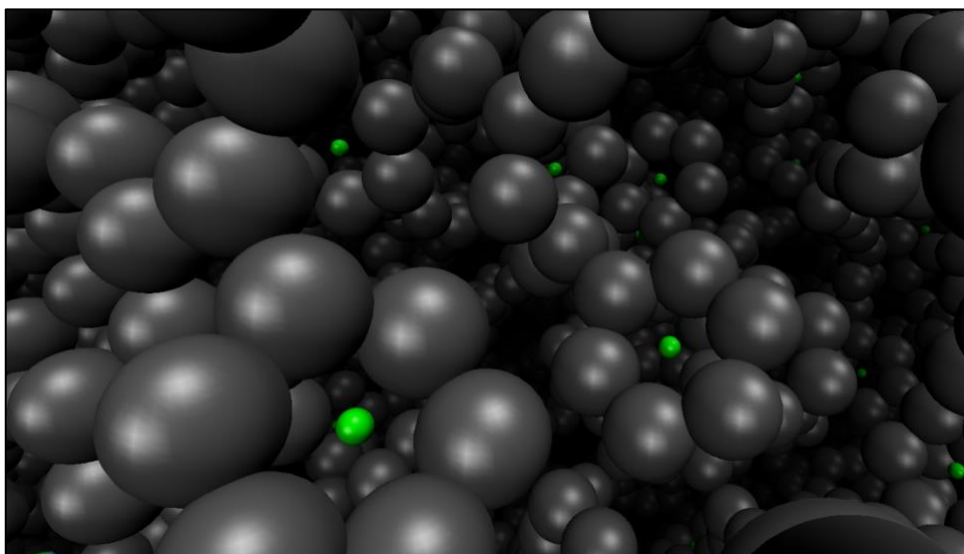


Εικόνα 6. Αρχική εκτίμηση η οποία βρίσκεται στο κέντρο αρωματικών δακτυλίων. Όλες οι σφαίρες αναπαρίστανται με ίση ακτίνα. Η καφέ σφαίρα αποτελεί αναπαράσταση του διαχεόμενου μορίου

Αν και στο κέντρο των αρωματικών δακτυλίων μπορεί να υπάρξει προσβάσιμος όγκος για μικρές σφαίρες, αυτό δεν αποτελεί ρεαλιστική αρχική εκτίμηση αφού ένα πραγματικό μόριο δεν μπορεί να διασχίσει τον δακτύλιο, ούτε να μετατοπίσει έντονα τα μόρια που τον αποτελούν. Έτσι, προκειμένου να αποφευχθούν τέτοιου είδους αρχικές εκτιμήσεις εφαρμόζεται το εξής τέχνασμα: Αναγνωρίζονται τα έξι άτομα του αρωματικού δακτυλίου σε

## 2. Μεθοδολογία

κάθε επαναλαμβανόμενη μονάδα κάθε πολυμερούς. Κατόπιν, υπολογίζεται η απόσταση ανάμεσα σε δύο αντιδιαμετρικά άτομα άνθρακα του δακτυλίου. Τέλος, τοποθετείται μία σκληρή σφαίρα μικρής ακτίνας van der Waals στη μέση αυτής της απόστασης. Έτσι, όλοι οι αρωματικοί δακτύλιοι «γεμίζουν», και έτσι αποκλείεται ο προσβάσιμος όγκος. Η σφαίρα αυτή τοποθετείται μόνο στο βήμα της γεωμετρικής ανάλυσης, καθώς δεν έχει κάποια φυσική σημασία στα υπόλοιπα βήματα της μεθόδου. Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται ένα παράδειγμα δείγματος πολυστυρενίου όπου έχει προστεθεί μικρή σφαίρα στο κέντρο των αρωματικών δακτυλίων του.



*Εικόνα 7. Δείγμα πολυστυρενίου όπου έχει προστεθεί μικρή σφαίρα στο κέντρο των αρωματικών δακτυλίων του. Με γκρι χρώμα φαίνονται οι σφαίρες van der Waals των δομικών μονάδων του πολυστυρενίου, ενώ με πράσινο η σφαίρα που έχει τοποθετηθεί ώστε να αποκλειστεί ο προσβάσιμος όγκος στο εσωτερικό των δακτυλίων.*

Στην παρούσα εργασία σε κάθε δείγμα πολυστυρενίου που μελετάται η γεωμετρική ανάλυση έχει γίνει με την προσθήκη τέτοιας σφαίρας ακτίνας  $0.5 \text{ \AA}$ .

## Ενεργειακή Ανάλυση

### Γενικά

Το φαινόμενο διάχυσης μικρών μορίων σε υαλώδη πολυμερή μπορεί να θεωρηθεί ως μία διαδοχή σπάνιων συμβάντων μεταξύ καταστάσεων που συνιστά μια στοχαστική ανέλιξη Poisson. Έτσι, μπορεί να πραγματοποιηθεί η παραδοχή πως το σύστημα βρίσκεται πρακτικά σε ισορροπία σε κάθε κατάσταση. Επομένως, ο ρυθμός μετάβασης από τη μία κατάσταση στην άλλη μπορεί να βρεθεί μέσω θεωρίας μεταβατικών καταστάσεων. Με αυτόν τον τρόπο, μπορεί να διατηρηθεί η δυναμική του συστήματος, χωρίς την ανάγκη υπολογιστικά απαιτητικών προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής.<sup>26</sup>

## 2. Μεθοδολογία

Έστω πως το σύστημα βρίσκεται στην κατάσταση  $i$  και μελετάται η μετάβασή του στην κατάσταση  $j$ . Έστω επίσης πως οι καταστάσεις  $i$  και  $j$  χωρίζονται από ένα ενεργειακό φράγμα ελεύθερης ενέργειας, το οποίο είναι πολύ μεγαλύτερο από το  $k_B T$ , όπου  $k_B$  είναι η σταθερά του Boltzmann και  $T$  η θερμοκρασία του συστήματος. Ορίζεται η συνάρτηση των σταθμισμένων χωρικών συντεταγμένων  $\mathbf{x}$ ,  $C_i(\mathbf{x})$  η οποία περιγράφει τα όρια της κατάστασης  $i$  και για την οποία ισχύει πως  $C_i(\mathbf{x}) < 0$  για όλα τα σημεία μέσα στην κατάσταση  $i$  και  $C_i(\mathbf{x}) > 0$  για όλα τα σημεία εκτός της κατάστασης  $i$ . Τότε, το μοναδιαίο διάνυσμα  $\mathbf{n}_i = \nabla C_i(\mathbf{x}) / |\nabla C_i(\mathbf{x})|$  είναι κάθετο στην επιφάνεια  $C_i(\mathbf{x})$  με φορά προς το εξωτερικό της κατάστασης  $i$ . Τότε, η σταθερά ρυθμού μετάβασης από την κατάσταση  $i$  στην κατάσταση  $j$  είναι:

$$k_{i \rightarrow j}(t) = \frac{\langle \mathbf{n}_i[\mathbf{x}(0)] \cdot \dot{\mathbf{x}}(0) \delta[C_i(\mathbf{x}(0))] |\nabla C_i[\mathbf{x}(0)]| (1 - H\{C_j[\mathbf{x}(t)]\}) \rangle}{P_i(\infty)} \quad (21)$$

όπου  $H(x)$  είναι η συνάρτηση Heaviside

$\delta(x)$  είναι η συνάρτηση δέλτα

$P_i(\infty)$  είναι η πιθανότητα κατάληψης της κατάστασης  $i$  στην ισορροπία

ο μέσος στον αριθμητή λαμβάνεται για όλες τις δυναμικές τροχιές ισορροπίας του συστήματος

Επειδή ο χρόνος που απαιτείται για να εξέλθει το σύστημα από την κατάσταση  $i$  είναι πολύ μεγαλύτερος από τον χρόνο που απαιτείται για την ισορροπία στην κατάσταση  $i$ , μπορεί η σταθερά της εξίσωσης (21) να θεωρηθεί ανεξάρτητη του χρόνου.<sup>26</sup>

Η σταθερά αυτή μπορεί να θεωρηθεί ένα πηλίκο της σταθεράς ρυθμού που προκύπτει μέσω της θεωρίας μεταβατικής κατάστασης,  $k_{i \rightarrow}^{\text{TST}}$ , επί έναν δυναμικό παράγοντα διόρθωσης,  $f_{d,i \rightarrow j}$ .<sup>26</sup>

$$k_{i \rightarrow j} = k_{i \rightarrow}^{\text{TST}} f_{d,i \rightarrow j} \quad (22)$$

Στη θεωρία μεταβατικής κατάστασης λαμβάνεται επίσης η παραδοχή πως εφόσον το σύστημα φτάσει στη υπερεπιφάνεια που διαχωρίζει την κατάσταση  $i$  από την κατάσταση  $j$  με φορά από την κατάσταση  $i$  προς την κατάσταση  $j$ , τότε αναγκαστικά αυτό θα βρεθεί στην κατάσταση  $j$ . Τότε:

$$k_{i \rightarrow}^{\text{TST}} = \frac{\langle \mathbf{n}_i[\mathbf{x}(0)] \cdot \dot{\mathbf{x}}(0) \delta[C_i(\mathbf{x}(0))] |\nabla C_i[\mathbf{x}(0)]| H\{\mathbf{n}_i[\mathbf{x}(0)] \cdot \dot{\mathbf{x}}(0)\} \rangle}{P_i(\infty)} \quad (23)$$

## 2. Μεθοδολογία

Ο παράγοντας διόρθωσης  $f_{d,i \rightarrow j}$  προσεγγίζει την μονάδα εφόσον επιλεγθεί με ακρίβεια η μεταβατική κατάσταση.<sup>26</sup> Σε τέτοιες περιπτώσεις, αρκεί η σταθερά που βρίσκεται μέσω της θεωρίας μεταβατικής κατάστασης. Η σταθερά ρυθμού  $k_{i \rightarrow j}^{\text{TST}}$  μπορεί να υπολογιστεί ως:

$$k_{i \rightarrow j}^{\text{TST}} = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_i} = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{A^\ddagger - A_i}{k_B T}\right) \quad (24)$$

όπου  $Q^\ddagger$ ,  $Q_i$  οι συναρτήσεις επιμερισμού στη μεταβατική κατάσταση μεταξύ των A και B και στην κατάσταση A αντίστοιχα

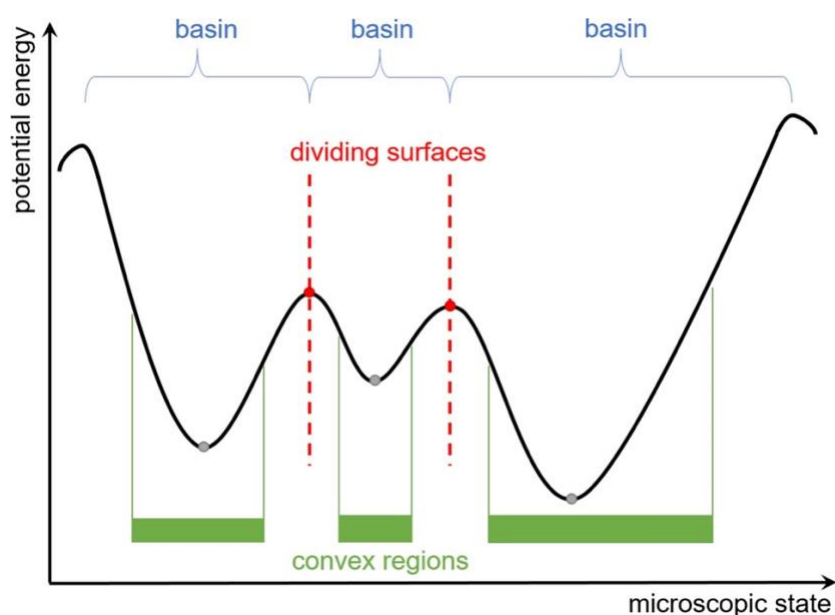
$h$  η σταθερά του Planck

$A = k_B T \ln Q$  η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz

Σημειώνεται πως κατά τον παραπάνω υπολογισμό, η σταθερά  $k_{i \rightarrow j}^{\text{TST}}$  δεν εξαρτάται από την κατάσταση προορισμού, αλλά μόνο από την κατάσταση αφετηρίας και τη μεταβατική κατάσταση. Για αυτό τον λόγο είναι σημαντικός ο ακριβής προσδιορισμός αυτής της μεταβατικής κατάστασης.

### Υπολογισμός Σταθερών Ρυθμού

Προκειμένου να υπολογισθούν οι σταθερές  $k_{i \rightarrow j}^{\text{TST}}$  πρέπει να προσδιοριστούν τα δύο ελάχιστα και το ενδιάμεσο σαγματικό σημείο πρώτης τάξης που τα διαχωρίζει.<sup>37,46</sup> Ένα μονοδιάστατο ανάλογο της υπερεπιφάνειας δυναμικής ενέργειας σε σημεία όπου παρουσιάζεται σαγματικό σημείο φαίνεται παρακάτω, στο Σχήμα 3.



Σχήμα 3. Μονοδιάστατο ανάλογο των σαγματικών σημείων στην υπερεπιφάνειας δυναμικής ενέργειας<sup>46</sup>

## 2. Μεθοδολογία

Από το Σχήμα 3 φαίνεται πως κάθε σαγματικό σημείο, το οποίο αποτελεί μία διαχωριστική επιφάνεια, βρίσκεται ανάμεσα σε δύο ελάχιστα. Τα ελάχιστα αυτά βρίσκονται μέσα σε φρέατα της δυναμικής ενέργειας, τα οποία είναι κυρτά κοντά στο ελάχιστο και κοίλα κοντά στο σαγματικό σημείο.

Στη παρούσα εργασία χρησιμοποιείται η μέθοδος που προτάθηκε από τους Vogiatzis, van Breemen και Hütter<sup>46</sup>. Εάν το διάνυσμα  $\mathbf{r}$  περιέχει όλους τους βαθμούς ελευθερίας του συστήματος, και κατά την αρχική εκτίμηση είναι ίσο με  $\mathbf{r}_0$ , τότε η δυναμική ενέργεια του συστήματος  $\mathcal{V}$  μπορεί να αναπτυχθεί κατά Taylor γύρω από το σημείο  $\mathbf{r}_0$  ως  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 + \mathbf{h}$  ως:

$$\mathcal{V} \approx \mathcal{V}_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_0} + \mathbf{g}^T \mathbf{h} + \frac{1}{2} \mathbf{h}^T \mathbf{H} \mathbf{h} \quad (25)$$

όπου  $\mathbf{g}$  είναι το διάνυσμα της βαθμίδας

$\mathbf{H}$  είναι ο Εσσιανός πίνακας, δηλαδή ο πίνακας των δευτέρων παραγώγων της δυναμικής ενέργειας ως προς όλες τις σταθμισμένες ως προς την μάζα συντεταγμένες

Για τον προσδιορισμό του διανύσματος βήματος  $\mathbf{h}$  εφαρμόζεται μία τροποποιημένη μέθοδος Newton-Raphson που προτάθηκε από τους Cerjan και Miller:

$$\mathbf{h} = - \sum_{i=0}^{3N-3} \frac{\bar{g}_i \mathbf{v}_i}{b_i - \lambda_i} \quad (26)$$

όπου  $\bar{g}_i = \mathbf{v}_i^T \mathbf{g}$  είναι η συνιστώσα του διανύσματος  $\mathbf{g}$  στο τοπικό ιδιοδιάνυσμα του Εσσιανού πίνακα,  $\mathbf{v}_i$ .

$b_i$  η ιδιοτιμή που αντιστοιχεί στο ιδιοδιάνυσμα  $\mathbf{v}_i$ .

Το  $\lambda_i$  αποτελεί μία παράμετρο, η οποία μπορεί να επιλεγεί με διάφορους τρόπους. Στην προκειμένη περίπτωση επιλέγεται βάσει του τρόπου που προτάθηκε από τον Baker<sup>47</sup>. Τότε, η εξίσωση (26) γίνεται:

$$\mathbf{h} = \sum_{i=1}^{3N-3} \mathbf{h}_i \quad (27)$$

με:

$$\mathbf{h}_1 = - \frac{\bar{g}_1 \mathbf{v}_1}{b_1 - \lambda_p} \quad (28)$$

και

## 2. Μεθοδολογία

$$\mathbf{h}_k = -\frac{\bar{g}_k \mathbf{v}_k}{b_k - \lambda_n}, k = 2, \dots, 3N - 3 \quad (29)$$

Το  $\lambda_p$  βρίσκεται αναλυτικά ως:

$$\lambda_p = \frac{1}{2}b_1 + \frac{1}{2}\sqrt{b_1^2 + 4\bar{g}_1} \quad (30)$$

Ενώ το  $\lambda_n$  βρίσκεται αριθμητικά από τη λύση της εξίσωσης:

$$\sum_{i=2}^{3N-3} \frac{\bar{g}_i}{\lambda_n - b_i} = \lambda_n \quad (31)$$

Λεπτομέρειες για την παραπάνω μέθοδο μπορούν να βρεθούν στο άρθρο των Vogiatzis, van Breemen και Hütter<sup>46</sup>.

Μετά την εύρεση του σαγματικού σημείου, απαιτείται η εύρεση των δύο ελαχίστων. Για αυτή εφαρμόστηκε η εξής μεθοδολογία<sup>46</sup>:

Στο σαγματικό σημείο, η κατεύθυνση των ελαχίστων ταυτίζεται με αυτή του ιδιοδιανύσματος που αντιστοιχεί στην αρνητική ιδιοτιμή. Το μονοπάτι που καταλήγει στα ελάχιστα μπορεί να βρεθεί μέσω της μεθόδου της Εγγενούς Συντεταγμένης Αντίδρασης (Intrinsic Reaction Coordinate – IRC), η οποία προτάθηκε από τον Fukui<sup>48,49</sup>. Σύμφωνα με αυτή, το IRC είναι μία τροχιά ελάχιστης ενέργειας όπου πραγματοποιούνται στοιχειώδεις μετατοπίσεις στην υπερεπιφάνεια της ενέργειας θεωρώντας μηδενική κινητική ενέργεια. Το μονοπάτι  $\mathbf{x}(s)$  βρίσκεται συναρτήσει του μήκους τόξου του,  $s$ , και αποτελεί ένα διάνυσμα διάστασης  $3N - 3$ , όπου  $N$  ο αριθμός των ατόμων, το οποίο αποτελεί τις σταθμισμένες ως προς τη μάζα,  $m$  καρτεσιανές συντεταγμένες των ατόμων,  $\mathbf{r}$ . Δηλαδή, για το άτομο  $i$ ,  $\mathbf{x}_i = \sqrt{m_i}\mathbf{r}_i$ . Το  $\mathbf{x}(s)$  αποτελεί τη λύση του συστήματος συνήθων διαφορικών εξισώσεων:

$$\frac{d\mathbf{x}(s)}{ds} = \mathbf{v}^0(s) \quad (32)$$

$$\text{όπου } \mathbf{v}^0 = -\frac{\nabla_{\mathbf{x}}\mathcal{V}}{|\nabla_{\mathbf{x}}\mathcal{V}|}$$

Η επίλυση της εξίσωσης (32) γίνεται με την μέθοδο τοπικής τετραγωνικής προσέγγισης (Local Quadratic Method – LQM) των Page και McIver<sup>50</sup>. Περαιτέρω λεπτομέρειες για την υπολογιστική επίλυση της εξίσωσης (32) μπορεί να βρεθεί στο άρθρο των Vogiatzis, van Breemen και Hütter<sup>46</sup>. Τελικά, εφαρμόζοντας αυτή τη μέθοδο για τις δύο φορές του ιδιοδιανύσματος που αντιστοιχεί στην αρνητική ιδιοτιμή το Εσσιανού πίνακα στο σαγματικό σημείο, λαμβάνονται τα δύο ελάχιστα τα οποία αντιστοιχούν στο δεδομένο σαγματικό σημείο.

## 2. Μεθοδολογία

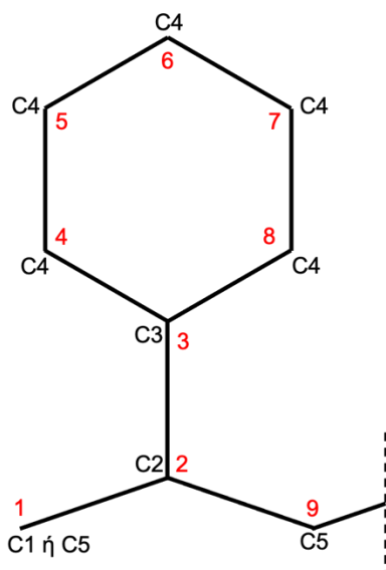
Με γνωστό το σαγματικό σημείο και τα δύο ελάχιστα, μπορεί να υπολογισθεί η σταθερά ρυθμού από την εξίσωση (24). Για τον προσδιορισμό της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz χρησιμοποιείται η οιονεί αρμονική προσέγγιση που περιγράφεται στο άρθρο των Vogiatzis και συνεργάτες<sup>51</sup>.

### Εύκαμπτοι Βαθμοί Ελευθερίας

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η διάχυση μικρών μορίων σε υαλώδη πολυμερή πραγματοποιείται μέσω της τοπικής διάνοιξης καναλιών στο πολυμερές, σε περιοχή κοντά με το διαχεόμενο μόριο.<sup>24,38</sup> Επομένως, μπορεί να θεωρηθεί πως δεν έχουν όλοι οι  $3N - 3$  (όπου  $N$  ο αριθμός των ατόμων του συστήματος πολυμερούς – διαχεόμενου μορίου) βαθμοί ελευθερίας ισότιμη συνεισφορά στη διαχυτική κίνηση. Ειδικά για τα άτομα που βρίσκονται μακριά από την περιοχή του διαχυτικού άλματος, η κίνηση αναμένεται να είναι αμελητέα. Έτσι, κατά την αναζήτηση σαγματικού σημείου και κατά την εύρεση των ελαχίστων, επιλέγεται μία σφαίρα δεδομένης ακτίνας τριγύρω από το διαχεόμενο μόριο, στην οποία οι συντεταγμένες των ενοποιημένων ατόμων είναι εύκαμπτες (δηλαδή μπορούν να κινηθούν), ενώ οι υπόλοιπες μένουν σταθερές. Για υπολογιστικούς λόγους<sup>37</sup>, κατά την αναζήτηση σαγματικού σημείου η σφαίρα αυτή χτίζεται βηματικά ξεκινώντας από τους τρεις βαθμούς ελευθερίας (όπου μόνο το διαχεόμενο μόριο είναι εύκαμπτο, ενώ το πολυμερές είναι ακίνητο) και προσθέτοντας διαδοχικά περισσότερους βαθμούς ελευθερίας έως την δεδομένη ακτίνα. Σε κάθε βήμα υπολογίζεται εκ νέου το σαγματικό σημείο ως προς τους εύκαμπτους βαθμούς ελευθερίας.

### Δυναμικό Πολυστυρενίου

Το πολυστυρένιο αναπαρίσταται σε επίπεδο ενοποιημένων ατόμων (united atom). Επομένως, τα άτομα υδρογόνου ενώνονται με τα άτομα άνθρακα και δημιουργούν ενοποιημένες ομάδες ατόμων, μειώνοντας έτσι τις υπολογιστικές απαιτήσεις των προσομοιώσεων. Πιο συγκεκριμένα, στην παρούσα εργασία χρησιμοποιείται η εξής αναπαράσταση:<sup>4</sup>



Σχήμα 4. Ενοποιημένα άτομα στο πολυστυρένιο. Με κόκκινη γραμματοσειρά φαίνεται η αρίθμηση των ενοποιημένων ατόμων σε κάθε επαναλαμβανόμενη μονάδα και με μαύρη ο τύπος των ενοποιημένων ατόμων

Στο μοντέλο υπάρχουν τα εξής πέντε είδη ενοποιημένων ατόμων (Σχήμα 4):

- C1: η ομάδα CH<sub>3</sub> στα άκρα των πολυμερών
- C2: η αλειφατική ομάδα CH κατά μήκος της αλυσίδας
- C3: η αρωματική ομάδα CH
- C4: το αρωματικό άτομο C
- C5: η αλειφατική ομάδα CH<sub>2</sub> κατά μήκος της αλυσίδας

Η συνάρτηση της δυναμικής ενέργειας αποτελείται από τις εξής συνεισφορές:

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}_{\text{nb}} + \mathcal{V}_l + \mathcal{V}_\theta + \mathcal{V}_\phi + \mathcal{V}_{\phi\alpha} + \mathcal{V}_{\alpha\alpha} + \mathcal{V}_{\text{orb}} + \mathcal{V}_{\text{chir}} \quad (33)$$

Με:

$$\mathcal{V}_{\text{nb}} = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (34)$$

Οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες είναι ενεργές είτε σε ενοποιημένα άτομα διαφορετικών αλυσίδων, είτε σε ενοποιημένα άτομα των ίδιων αλυσίδων τα οποία απέχουν από τρεις και περισσότερους δεσμούς μεταξύ τους. Το  $r$  είναι η απόσταση μεταξύ των κέντρων των ενοποιημένων ατόμων και τα  $\sigma$  και  $\epsilon$  είναι παράμετροι χαρακτηριστικές του ενοποιημένου ατόμου. Στην προκειμένη περίπτωση:

- $\epsilon = 0.12$  kcal/mol και  $\sigma = 3.85$  Å για τα C1 και C5
- $\epsilon = 0.09$  kcal/mol και  $\sigma = 3.69$  Å για το C2
- $\epsilon = 0.12$  kcal/mol και  $\sigma = 3.69$  Å για τα C3 και C4



## 2. Μεθοδολογία

Σε κάθε περίπτωση υπάρχουν δύο κρίσιμες ακτίνες. Στην πρώτη το δυναμικό μαλακώνει μέσω μίας πολυωνυμικής προσέγγισης πέμπτου βαθμού, με την οποία σταδιακά μηδενίζεται στη δεύτερη ακτίνα. Στην παρούσα εργασία αυτές οι ακτίνες επιλέγονται σε κάθε περίπτωση ίσες με 9.50 Å και 12.0 Å αντίστοιχα.

Για ενοποιημένα άτομα διαφορετικού τύπου, ως  $\epsilon$  χρησιμοποιείται ο γεωμετρικός μέσος όρος και ως  $\sigma$  ο αριθμητικός μέσος όρος των επιμέρους ατόμων.

$$\mathcal{V}_l = k_l(l - l_0)^2 \quad (35)$$

Οι δεσμικές αλληλεπιδράσεις έκτασης των δεσμών. Το  $l$  είναι η απόσταση μεταξύ των κέντρων των δεσμικών ενοποιημένων ατόμων και τα  $k_l$  και  $l_0$  είναι παράγοντες χαρακτηριστικές του ζεύγους ενοποιημένων ατόμων. Στην προκειμένη περίπτωση:

- $k_l = 400 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$  και  $l_0 = 1.53$  μεταξύ των C1/C5 και C2
- $k_l = 400 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$  και  $l_0 = 1.51 \text{ \AA}$  μεταξύ των C2 και C3
- $k_l = 500 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$  και  $l_0 = 1.40 \text{ \AA}$  μεταξύ των C3 και C4

$$\mathcal{V}_\theta = k_\theta(\theta - \theta_0)^2 \quad (36)$$

Οι δεσμικές αλληλεπιδράσεις κάμψης των δεσμών. Το  $\theta$  είναι γωνία της τριάδας των κέντρων των δεσμικών ενοποιημένων ατόμων και τα  $k_\theta$  και  $\theta_0$  είναι παράγοντες χαρακτηριστικές του ζεύγους ενοποιημένων ατόμων. Στην προκειμένη περίπτωση:

- $k_\theta = 60 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$  και  $\theta_0 = 109.5^\circ$  για τη γωνία C1/C5-C2-C1/C5 και τη γωνία C1/C5-C2-C3
- $k_\theta = 63 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$  και  $\theta_0 = 109.5^\circ$  για τη γωνία C2-C1-C2
- $k_\theta = 70 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$  και  $\theta_0 = 120^\circ$  για τη γωνία διαδοχικών C2-C3-C4
- $k_\theta = 72 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$  και  $\theta_0 = 120^\circ$  για τη γωνία C4-C4-C4

$$\mathcal{V}_\phi = k_\phi(1 - \cos 3\phi) \quad (37)$$

Η δυναμική ενέργεια που οφείλεται στις διέδρες γωνίες κατά μήκος της αλυσίδας για X-C2-C5-X. Το  $\phi$  είναι η γωνία και το  $k_\phi$  είναι ένας παράγοντας που τίθεται ίσος με 1.4 kcal/mol.

$$\mathcal{V}_{\phi_\alpha} = k_{\phi_\alpha}(1 + \cos 2\phi_\alpha) \quad (38)$$

Η δυναμική ενέργεια που οφείλεται στις διέδρες γωνίες του αρωματικού δακτυλίου για C2/C3-C3-C3-C3. Το  $\phi_\alpha$  είναι η γωνία και το  $k_{\phi_\alpha}$  είναι ένας παράγοντας που τίθεται ίσος με 12.9 kcal/mol.

## 2. Μεθοδολογία

$$V_{aa} = \frac{1}{2} K_{aa} \cos^2(\phi_{aa}) \quad (39)$$

Η δυναμική ενέργεια που οφείλεται στην στρέψη του δακτυλίου γύρω από τον άξονα του μίσχου του αρωματικού δακτυλίου C2-C3. Το  $\phi_{aa}$  είναι η γωνία και το  $K_{aa}$  είναι ένας παράγοντας που τίθεται ίσος με 4 kcal/mol.

$$V_{orb} = k_{orb} (\theta_{orb} - \theta_{orb,0})^2 \quad (40)$$

Η δυναμική ενέργεια που οφείλεται στην κάμψη του επιπέδου του δακτυλίου. Το  $\theta_{orb}$  είναι η γωνία των συνευθειακών C2-C3-C4 (2-3-6) και τα  $k_{orb}$ ,  $\theta_{orb,0}$  είναι παράγοντες που τίθενται ίσοι με  $k_{orb} = 80 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$  και  $\theta_{orb,0} = 180^\circ$ .

$$V_{chir} = \frac{1}{6} k' (\Delta_{129} + \Delta_{123} + \Delta_{329})^6 \quad (41)$$

Η δυναμική ενέργεια που οφείλεται στην απαίτηση διατήρησης της χειρομορφίας. Λόγω έλλειψης υδρογόνου στον άνθρακα C2 η χειρομορφία του μπορεί να αλλάξει μέσω αναστροφής του δακτυλίου. Έτσι, τίθεται αυτό το αυθαίρετο ενεργειακό φράγμα το οποίο εμποδίζει αυτή την κίνηση. Η ενέργεια αυτή απειρίζεται όταν τα άτομα 1,2,9,4 βρεθούν στο ίδιο επίπεδο. Το  $\Delta_{ijk} = \cos \theta_{ijk} - \cos \theta_0$  και τα  $k'$ ,  $\theta_0$  είναι παράγοντες που τίθενται ίσοι με  $k' = 9000 \text{ kcal/mol}$  και  $\theta_0 = 109.5^\circ$ .

### Επεξεργασία Αποτελεσμάτων Θεωρίας Μεταβατικής Κατάστασης

Από την παραπάνω διαδικασία προκύπτουν, μεταξύ άλλων πληροφοριών, οι συντεταγμένες των σαγματικών σημείων και των αντίστοιχων ελαχίστων τους, καθώς και οι σταθερές ρυθμού μετάβασης από το ένα ελάχιστο στο άλλο. Ωστόσο, πολλές από τις αρχικές εκτιμήσεις οδηγούν σε αποτελέσματα τα οποία δεν μπορούν να χαρακτηριστούν ως διαχυτική κίνηση, και επομένως θα πρέπει να απορριφθούν. Έτσι, πραγματοποιείται ο παρακάτω έλεγχος.

Αρχικά, εντοπίζεται το τετράεδρο στο οποίο βρίσκεται το κάθε σαγματικό σημείο και το κάθε ελάχιστο. Προκειμένου να μην ελεγχθούν όλα τα τετράεδρα για κάθε σημείο, χρησιμοποιείται η συνθήκη πως για να βρίσκεται ένα σημείο στο εσωτερικό ενός τετραέδρου, τότε θα πρέπει να βρίσκεται μέσα στην περιγεγραμμένη σφαίρα του. Έτσι, θα πρέπει η απόσταση του σημείου από το κέντρο της περιγεγραμμένης σφαίρας του να είναι μικρότερη από την ακτίνα της. Έτσι, για κάθε σημείο ελέγχονται μόνο τα τετράεδρα που ικανοποιούν αυτή τη συνθήκη. Ισχύει πως για να βρίσκεται ένα σημείο στο εσωτερικό ενός τετραέδρου, θα πρέπει για κάθε έδρα του το εξεταζόμενο σημείο να βρίσκεται προς την ίδια πλευρά όπως η κορυφή του τετραέδρου που δεν ανήκει σε αυτή την έδρα. Έτσι, ελέγχεται σε ποιο τετράεδρο ανήκει το κάθε σημείο.

## 2. Μεθοδολογία

Κατόπιν, ελέγχεται σε ποια συστάδα (cluster) προσβάσιμου όγκου βρίσκεται το τετράεδρο που βρέθηκε. Όπως αναφέρθηκε στη Γεωμετρική Ανάλυση, κάθε αρχική εκτίμηση προκύπτει από ένα ζεύγος διαδοχικών ακτίνων van der Waals. Έτσι, οι συντεταγμένες της αρχικής εκτίμησης ελέγχονται ως προς την μικρότερη ακτίνα van der Waals (από όπου προέκυψε ο λαιμός) και οι συντεταγμένες των ελαχίστων ως προς τη μεγαλύτερη ακτίνα van der Waals (πριν ενωθούν οι δύο συστάδες). Αναμένεται τα δύο ελάχιστα να βρίσκονται σε διαφορετικές συστάδες προσβάσιμου όγκου για αυτή την ακτίνα van der Waals.

Με γνωστά τα παραπάνω, ελέγχονται τα αποτελέσματα της ενεργειακής ανάλυσης για κάθε αρχική εκτίμηση, και απορρίπτονται εάν ισχύει οποιαδήποτε συνθήκη από τις παρακάτω:

- Δύο ή παραπάνω διαφορετικές αρχικές εκτιμήσεις καταλήγουν σε ελάχιστα που βρίσκονται στα ίδια τετράεδρα. Τότε, θεωρείται πως οι αρχικές εκτιμήσεις αυτές καταλήγουν στο ίδιο διαχτυτικό άλμα και έτσι απορρίπτονται όλες εκτός από μία.
- Η απόσταση του σαγματικού σημείου από οποιοδήποτε ελάχιστο είναι μικρότερη μίας κρίσιμης απόστασης. Τότε, θεωρείται πως δεν έχει πραγματοποιηθεί διαχτυτική κίνηση, αφού δεν έχει κινηθεί το διαχεόμενο μόριο αρκετά από το σαγματικό σημείο του.
- Η απόσταση μεταξύ των δύο ελαχίστων είναι μικρότερη μίας κρίσιμης απόστασης. Τότε, θεωρείται πως το διαχεόμενο μόριο δεν κινείται αρκετά ώστε να θεωρηθεί διαχτυτική η κίνηση.
- Τα δύο ελάχιστα δεν βρίσκονται σε κάποια συστάδα ελευθέρου όγκου. Τότε, το διαχεόμενο μόριο θεωρείται πως έχει καταλήξει σε περιοχή μη προσβάσιμου όγκου, όπου δεν μπορεί να ελεγχθεί εάν η κίνηση είναι διαχτυτική. Σημειώνεται πως μπορεί να επιλεχθεί και οι πρώτοι γείτονες να είναι μέλη της συστάδας με την οποία συνορεύουν. Με αυτή την επιλογή, το δυναμικό αλληλεπίδρασης διαχεόμενου μορίου-πολυμερούς θεωρείται πιο μαλακό και το πολυμερές πιο εύκαμπτο.
- Τα δύο ελάχιστα βρίσκονται στην ίδια συστάδα προσβάσιμου όγκου. Τότε, θεωρείται πως το διαχεόμενο μόριο καταλήγει στην ίδια περιοχή ελαχίστων, και έτσι δε θεωρείται σημαντική η κίνησή του.
- Η σταθερά ρυθμού προς οποιαδήποτε από τις δύο κατευθύνσεις είναι μικρότερη από μία κρίσιμη τιμή. Τότε, θεωρείται πως το άλμα αυτό δεν είναι σημαντικό, καθώς γίνεται πολύ σπάνια σε σχέση με τα υπόλοιπα άλματα, και ο χρόνος πραγματοποίησής του δεν είναι σημαντικός για πρακτικές εφαρμογές.

Με την παραπάνω επεξεργασία θεωρούνται έγκυρα μόνο τα άλματα τα οποία έχουν φυσική σημασία στο πρόβλημα της διάχυσης.

## Κινητική Προσομοίωση Monte Carlo

### Μέθοδοι Monte Carlo

Μία ευρεία κατηγορία υπολογιστικών τεχνικών που χρησιμοποιείται, μεταξύ άλλων, σε προσομοιώσεις φυσικών συστημάτων είναι αυτή των στοχαστικών ή Monte Carlo (MC) μεθόδων.<sup>52,53</sup> Σε αυτές τις μεθόδους, η επίλυση των μαθηματικών μοντέλων επιτυγχάνεται με τη χρήση τυχαίων αριθμών. Η σύγχρονη μορφή των μεθόδων MC διαμορφώθηκε κατά τον Β' Παγκόσμιο Πόλεμο στο εργαστήριο Los Alamos στο Νέο Μεξικό των ΗΠΑ από τον Stanislaw Ulam και τον John von Neumann, ενώ η κωδική ονομασία "Monte Carlo" δόθηκε από τον Nicholas C. Metropolis λόγω του τυχαίου χαρακτήρα των μεθόδων.<sup>54</sup>

### Kinetic Monte Carlo

Αν και οι μέθοδοι MC χρησιμοποιούνται στη φυσικοχημεία κυρίως για την εύρεση στατικών, θερμοδυναμικών ιδιοτήτων ισορροπίας (με δημοφιλέστερο αλγόριθμο τον Metropolis Monte Carlo), μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για την προσομοίωση δυναμικών φαινομένων.<sup>55</sup> Οι Δυναμικές μέθοδοι MC (Dynamical/Time-Dependent/Kinetic Monte Carlo – KMC) είναι ιδιαίτερα χρήσιμες για την αδρή προσομοίωση τροχιών μορίων σε μεγάλες κλίμακες χρόνου, όπου είναι υπολογιστικά δύσκολο να εφαρμοστούν χρονοβόρες μέθοδοι μοριακής δυναμικής.<sup>7,56,57</sup> Η πρώτη εφαρμογή της KMC σε ατομικά συστήματα φαίνεται να έγινε από τον Beeler<sup>58</sup> το 1966.<sup>14</sup>

Η KMC αποτελεί μέθοδο υπολογιστικής επίλυσης της εξίσωσης Master (8),<sup>7</sup> μέσω της δημιουργίας στοχαστικών τροχιών του συστήματος από κατάσταση σε κατάσταση.<sup>25</sup> Τότε, οι πιθανότητες  $P_i(t)$  υπολογίζονται μέσω των μέσων όρων χρόνων παραμονής πολλών τροχιών στην κάθε κατάσταση  $i$ . Ένας ευρέως χρησιμοποιούμενος αλγόριθμος KMC για τέτοιες περιπτώσεις (ο οποίος χρησιμοποιείται και στην παρούσα εργασία) προτάθηκε από τους Bortz, Kalos και Lebowitz το 1975<sup>59</sup>, συνηθίζεται να καλείται *αλγόριθμος BKL*<sup>14,25,60</sup> και παρουσιάζεται παρακάτω ως διαδοχή βημάτων:

1. Έστω σύστημα που βρίσκεται στην κατάσταση  $i \in \{1, 2, \dots, N\}$ . Βρίσκονται οι καταστάσεις  $j$  στις οποίες το σύστημα δύναται να μεταβεί από την κατάσταση  $i$  και υπολογίζονται οι κινητικές σταθερές των μεταβάσεων  $k_{i \rightarrow j}$  (με μονάδες αντίστροφου χρόνου). Για όσες καταστάσεις δε συνδέονται με το  $i$  μπορεί να θεωρηθεί πως  $k_{i \rightarrow j} = 0$ .
2. Υπολογίζεται το  $k_{tot} = \sum_j k_{i \rightarrow j}$  και τα μερικά αθροίσματα  $s(q) = \sum_j^q k_{i \rightarrow j}$ .
3. Δημιουργούνται δύο τυχαίοι, ομοιόμορφα κατανεμημένοι αριθμοί  $\rho_1, \rho_2 \in [0, 1]$ .

## 2. Μεθοδολογία

4. Το σύστημα μεταβαίνει στην κατάσταση  $p$ :  $s(q) \geq \rho_1 \cdot k_{tot} \geq s(q - 1)$ .
5. Το χρονικό διάστημα που παρέμεινε το σύστημα στην κατάσταση  $i$  υπολογίζεται, σύμφωνα με την εκθετική κατανομή, ίσο με  $\Delta t = -\frac{\ln(\rho_2)}{k_{tot}}$  και ανανεώνεται ο συνολικός χρόνος  $t \rightarrow t + \Delta t$ .
6. Εφόσον ο χρόνος  $t$  είναι μικρότερος από τον επιθυμητό (ή τα βήματα KMC λιγότερα από τα επιθυμητά), τίθεται η κατάσταση  $p$  ως κατάσταση  $i$  και επαναλαμβάνεται το βήμα 1.

Ως αποτέλεσμα, λαμβάνεται ένα διακριτό σύνολο ζευγών καταστάσεων και χρονικών στιγμών, το οποίο αποτελεί την αδροποιημένη τροχιά του συστήματος στον χώρο φάσης του. Ο αλγόριθμος αυτός εφαρμόζεται για μεγάλο αριθμό περιπατητών ( $\gg N$ ), και υπολογίζονται οι κατάλληλες ανά περίπτωση μέσες τιμές. Από τον μέσο όρο του αριθμού των περιπατητών στην κατάσταση  $i$  τον χρόνο  $t$  υπολογίζεται η πιθανότητα  $P_i(t)$ .

### The Time-Scale Problem

Η υπολογιστική επιτυχία των προσομοιώσεων KMC έναντι των MD έγκειται στο γεγονός πως δεν απαιτούν την άμεση γνώση των λεπτομερών ατομικών κινήσεων του συστήματος. Ωστόσο, συχνά τα σπάνια συμβάντα των KMC χαρακτηρίζονται επίσης από πολύ ευρείες κατανομές χρόνων (ή κινητικών σταθερών). Έτσι, για προσιτούς υπολογιστικούς χρόνους, τα πιο αργά συμβάντα προσομοιώνονται πολύ λιγότερο από τα γρηγορότερα, γεγονός το οποίο μπορεί να αλλοιώσει το αποτέλεσμα.<sup>25</sup> Μία λύση σε αυτό το πρόβλημα είναι η ομαδοποίηση των ταχύτερων συμβάντων. Με αυτόν τον τρόπο, τα άλματα μεταξύ καταστάσεων μπορούν να μετατραπούν σε άλματα μεταξύ μακροκαταστάσεων, και έτσι να μειωθεί σημαντικά ο υπολογιστικός χρόνος. Στην παρούσα εργασία, η διάκριση σε μακροκαταστάσεις έχει πραγματοποιηθεί με δύο τρόπους. Ο πρώτος είναι πως αποκλείονται άλματα που προκύπτουν από την ενεργειακή ανάλυση να βρίσκονται στην ίδια συστάδα προσβάσιμου όγκου, όπως αναλύθηκε στην υποενότητα Ενεργειακή Ανάλυση. Κρίνεται πως τέτοια άλματα αποτελούν κινήσεις μέσα στην ίδια μακροκατάσταση, και επομένως δεν είναι σημαντικά για τη διάχυση. Ο δεύτερος είναι πως ομαδοποιούνται καταστάσεις των οποίων η απόσταση είναι μικρότερη από μία κρίσιμη τιμή.

### Κώδικας/Εφαρμογή

Αν και ο αλγόριθμος KMC μπορεί να εφαρμοστεί σε πολλά φυσικά προβλήματα, τα περισσότερα διαθέσιμα λογισμικά ανοικτού κώδικα αφορούν είτε την ειδική περίπτωση του Lattice Kinetic Monte Carlo<sup>61–63</sup>, στην οποία οι καταστάσεις είναι κατανεμημένες σε ένα

κανονικό πλέγμα, είτε ειδικά φυσικά προβλήματα<sup>63</sup>. Έτσι, στο πλαίσιο αυτής της διπλωματικής εργασίας, αναπτύχθηκε κώδικας σε γλώσσα Python, ο οποίος εφαρμόζει την μέθοδο KMC σε ένα δίκτυο από καταστάσεις, απεικονιζόμενο με την μορφή γράφου. Ο γράφος σε αυτόν τον κώδικα πρέπει να έχει δημιουργηθεί μέσω της βιβλιοθήκης *graph-tool*<sup>64</sup> της Python. Παρακάτω παρουσιάζεται αναλυτικότερα η λειτουργία του κώδικα μέσω μοντέλου input-process-output (IPO).

- **Input (function arguments)**

- **g:** Προσανατολισμένος γράφος της βιβλιοθήκης *graph-tool*. Οι ακμές του πρέπει να έχουν την ιδιότητα της σταθεράς ρυθμού σε λογαριθμική μορφή “rates\_log”, και (προαιρετικά) οι κορυφές του την Boolean ιδιότητα “isexplored”, η οποία είναι True εάν η συγκεκριμένη κορυφή έχει εξερευνηθεί.
- **number\_of\_walkers:** Ο αριθμός περιπατητών της προσομοίωσης.
- **number\_of\_steps:** Ο μέγιστος αριθμός βημάτων KMC του κάθε περιπατητή.
- **initial\_probabilities:** Η αρχική κατανομή των περιπατητών στις κορυφές, η οποία καθορίζει την αρχική κατάσταση της προσομοίωσης.
- **stopboundary:** Το Boolean όρισμα, το οποίο καθορίζει εάν θα σταματά η προσομοίωση των περιπατητών όταν αυτοί φτάσουν σε οριακή/ανεξερεύνητη κατάσταση.

- **Process**

- Εφαρμογή του KMC αλγορίθμου BKL σε κάθε έναν περιπατητή μέχρι να συναντήσει οριακή κατάσταση (προαιρετικά).

- **Output**

- **trajectories:** Οι τροχιές των διακριτών καταστάσεων που επισκέφτηκε ο κάθε περιπατητής σε μορφή λίστας λιστών.
- **timesteps:** Τα χρονικά διαστήματα μεταξύ κάθε βήματος κάθε περιπατητή σε μορφή λίστας λιστών.
- **masked\_trajectories:** Οι τροχιές των διακριτών καταστάσεων που επισκέφτηκε ο κάθε περιπατητής σε μορφή masked διανύσματος NumPy.
- **timesteps\_timesteps:** Τα χρονικά διαστήματα μεταξύ κάθε βήματος κάθε περιπατητή σε μορφή masked διανύσματος NumPy.

### Υπολογισμός Συντελεστή Αυτοδιάχυσης

Ο συντελεστής αυτοδιάχυσης μπορεί να υπολογισθεί μέσω της εξίσωσης Einstein (2). Από την εξίσωση αυτή, φαίνεται πως είναι απαραίτητη η γνώση της μετατόπισης  $\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)$  σε

ορισμένο χρόνο  $t$ . Γνωρίζοντας αυτή την μετατόπιση για μεγάλους χρόνους για μεγάλο αριθμό περιπατητών, μπορεί να υπολογισθεί η μέση τετραγωνική απόσταση  $\langle [\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)]^2 \rangle$  συναρτήσει του χρόνου  $t$ , και από την κλίση αυτής της συνάρτησης να υπολογισθεί ο συντελεστής αυτοδιάχυσης  $D_s$ . Επομένως, ακολουθείται η εξής διαδικασία:

- **Input**

- **g:** Προσανατολισμένος γράφος της βιβλιοθήκης graph-tool που χρησιμοποιήθηκε και για το KMC. Οι ακμές του πρέπει να έχουν την ιδιότητα της χωρικής μετατόπισης μεταξύ των κορυφών του.
- **masked\_trajectories:** Οι τροχιές των διακριτών καταστάσεων που επισκέφτηκε ο κάθε περιπατητής σε μορφή masked διανύσματος NumPy.
- **timesteps\_timesteps:** Τα χρονικά διαστήματα μεταξύ κάθε βήματος κάθε περιπατητή σε μορφή masked διανύσματος NumPy.
- **timepoints:** Το πλήθος των χρονικών στιγμών στο διάγραμμα μέσης τετραγωνικής μετατόπισης – χρόνου. Είναι μία παράμετρος την οποία επιλέγει ο χρήστης.
- **minimum\_walkers:** Το ελάχιστο πλήθος ενεργών περιπατητών για το οποίο μπορεί να θεωρηθεί ακριβής ο υπολογισμός της μέσης τετραγωνικής απόστασης. Είναι μία παράμετρος την οποία επιλέγει ο χρήστης.

- **Process**

- Αρχικά, υπολογίζονται οι μετατοπίσεις  $\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)$  και το τετράγωνό τους  $[\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)]^2$  για κάθε βήμα κάθε περιπατητή. Προκειμένου να διευκολυνθεί αυτή η διαδικασία, δημιουργείται ένας τετραγωνικός πίνακας μεγέθους ίσου με τον αριθμό των καταστάσεων. Σε αυτόν τον πίνακα, κάθε στοιχείο έχει τιμή ίση με την απόσταση του διαχεόμενου μορίου μεταξύ της κατάστασης της στήλης του από την κατάσταση της γραμμής του.
- Έπειτα, δημιουργείται διάνυσμα NumPy με ισαπέχοντα σημεία πλήθους timepoints με πρώτο στοιχείο τον χρόνο 0 και τελευταίο το μέγιστο χρόνο που επιτεύχθηκε από όλους τους περιπατητές.
- Κατόπιν, ελέγχεται για κάθε μία από τις παραπάνω χρονικές στιγμές εάν ο αριθμός των ενεργών περιπατητών (δηλαδή, των περιπατητών των οποίων το τελευταίο βήμα καταλήγει σε χρόνο μεγαλύτερο από αυτή τη χρονική στιγμή) είναι μεγαλύτερος από την παράμετρο minimum\_walkers. Η πρώτη χρονική στιγμή για την οποία δεν ισχύει αυτός ο έλεγχος αποτελεί την τελευταία

χρονική στιγμή για την οποία δύναται να υπολογισθεί η μέση τετραγωνική μετατόπιση. Για οποιαδήποτε χρονική στιγμή μεγαλύτερη από αυτή, θεωρείται πως δεν υπάρχει αρκετά μεγάλο πλήθος ενεργών περιπατητών ώστε να υπολογισθεί έγκυρα η μέση τετραγωνική απόσταση. Τότε, υπολογίζεται εκ νέου η μεταβλητή `timepoints`, αλλά με τελευταίο στοιχείο την τιμή που βρέθηκε σε αυτό το βήμα.

- Τέλος, υπολογίζονται η μέση τετραγωνική απόσταση και η τυπική απόκλιση από τον μέσο ως εξής: Υπολογίζεται η τετραγωνική μετατόπιση κάθε ενεργού περιπατητή σε αυτό το σημείο μέσω γραμμικής παρεμβολής ανάμεσα στις δύο κοντινότερες τιμές που έχουν βρεθεί με το KMC. Τότε, υπολογίζεται ο μέσος όρος αυτών των μετατοπίσεων για κάθε χρονική στιγμή, καθώς και η τυπική απόκλιση του μέσου.

- **Output:**

- **time\_sim:** Ο χρόνος που έχει περάσει από την αρχική τοποθέτηση κάθε περιπατητή για κάθε βήμα σε μορφή λίστας λιστών.
- **times\_MSD:** Οι χρόνοι  $t$  για τους οποίους έχει υπολογισθεί η μέση τετραγωνική μετατόπιση MSD σε μορφή λίστας.
- **SD:** η τετραγωνική απόσταση κάθε περιπατητή στους χρόνους που αντιστοιχούν στην λίστα λιστών `time_sim` σε μορφή λίστας λιστών.
- **MSD:** η μέση τετραγωνική απόσταση όλων των ενεργών περιπατητών στους χρόνους που αντιστοιχούν στη λίστα `times_MSD`.
- **SEM:** τυπική απόκλιση του μέσου MSD στους χρόνους που αντιστοιχούν στη λίστα `times_MSD`.

Αφού έχουν υπολογισθεί τα παραπάνω, ο χρήστης μπορεί να επιλέξει μεταξύ ποιων χρονικών στιγμών θα πραγματοποιηθεί η γραμμική παρεμβολή μέσης τετραγωνικής μετατόπισης και χρόνου. Έτσι, προκύπτει ο συντελεστής αυτοδιάχυσης. Τέλος, υπολογίζονται διάφορα άλλα στατιστικά.





### 3. Αποτελέσματα

#### Δείγματα Υαλώδων Δομών Πολυστυρενίου

Για τη γεωμετρική ανάλυση και τον υπολογισμό του συντελεστή αυτοδιάχυσης με τη μέθοδο της κινητικής προσομοίωσης Monte Carlo χρησιμοποιήθηκαν δείγματα ατακτικού πολυστυρενίου τα οποία αποτελούνταν από 5 αλυσίδες 300-μερών (με μοριακό βάρος περίπου ίσο με 31200 g/mol) υπό περιοδικές οριακές συνθήκες. Για τις κατανομές της ενεργειακής ανάλυσης και για τον αδρό υπολογισμό του συντελεστή αυτοδιάχυσης χρησιμοποιήθηκαν δείγματα ατακτικού πολυστυρενίου τα οποία αποτελούνταν από 4 αλυσίδες 80-μερών (με μοριακό βάρος περίπου ίσο με 8320 g/mol) υπό περιοδικές οριακές συνθήκες. Προκειμένου το πολυμερές να είναι ατακτικό, η πλευρά που βρίσκεται ο φαινολικός δακτύλιος σε κάθε επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς ακολουθεί κατανομή Bernoulli με πιθανότητα 50%. Για τη γεωμετρική ανάλυση χρησιμοποιήθηκαν δείγματα 300 K, 400 K και 500 K, ενώ για την ενεργειακή ανάλυση και τον υπολογισμό του συντελεστή διαχυτότητας χρησιμοποιήθηκαν μόνο τα υαλώδη δείγματα θερμοκρασίας 300 K. Οι δομές αυτές είχαν απεικόνιση ενοποιημένων ατόμων, όπως περιεγράφηκε στην υποενότητα Δυναμικό Πολυστυρενίου στην ενότητα Μεθοδολογία.

Τα δείγματα αυτά δημιουργήθηκαν μέσω μίας ιεραρχικής μεθόδου εξισορρόπησης.<sup>65</sup> Αρχικά, κάθε επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς αντιμετωπίζεται ως μία αδροποιημένη μονάδα.<sup>66</sup> Υπό αυτή την αναπαράσταση, το δυναμικό επιτρέπει την εξισορρόπηση των αλυσίδων για υψηλότερους χρόνους σε σχέση με την λεπτομερή αναπαράσταση των επαναλαμβανόμενων μονάδων, μέσω στοχαστικών μεθόδων αλλαγής συνδεσιμότητας (connectivity altering Monte Carlo).<sup>67</sup> Τότε, οι ατομιστικές λεπτομέρειες της κάθε αδροποιημένης μονάδας δημιουργείται μέσω μιας στοχαστικής μεθόδου αντίστροφης απεικόνισης<sup>68</sup> σε θερμοκρασία 500 K, όπου το πολυστυρένιο είναι τήγμα. Προκειμένου να ληφθούν οι αντίστοιχες δομές σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, πραγματοποιείται βαφή τους μέσω μοριακής δυναμικής με ρυθμό 0.1 K/ns έως τους 300 K.

Έτσι, παράγονται εννιά δείγματα ατακτικού πολυστυρενίου που αποτελούνται από τέσσερις 80-μερείς αλυσίδες υπό θερμοκρασία 300 K, καθώς και εννιά δείγματα ατακτικού πολυστυρενίου που αποτελούνται από πέντε 300-μερείς αλυσίδες σε κάθε θερμοκρασία 300 K, 400 K και 500 K (τρία ανά θερμοκρασία). Σημειώνεται πως η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του πολυμερούς θεωρείται ίση με 373 K<sup>1,46</sup>, και έτσι στους 500 K είναι τήγμα, στους 400 K πλησιάζει στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και στους 300 K είναι

### 3. Αποτελέσματα

υαλώδες. Περισσότερες πληροφορίες για αυτή τη μέθοδο μπορούν να βρεθούν στις δουλειές<sup>46,51,65</sup>.

#### Γεωμετρική Ανάλυση

Η γεωμετρική ανάλυση των δειγμάτων έχει διττή σημασία. Αρχικά, μέσω του τρόπου που αναλύθηκε στην ενότητα «Μεθοδολογία» μπορούν να βρεθούν οι αρχικές εκτιμήσεις για τα σαγματικά σημεία των διαχυτικών κινήσεων στα υαλώδη δείγματα. Επίσης, μπορούν να ανακτηθούν χρήσιμες πληροφορίες για την κατανομή ελεύθερου και προσβάσιμου όγκου για τα στερεά και υγρά δείγματα. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η γεωμετρική ανάλυση πραγματοποιείται για ζεύγη δείγματος πολυμερούς – μορίου δεδομένης ακτίνας van der Waals, και η εύρεση αρχικών εκτιμήσεων απαιτεί ζεύγη ακτίνων van der Waals. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν οι ακτίνες van der Waals που φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 1		
Ακτίνες van der Waals που χρησιμοποιήθηκαν για τη γεωμετρική ανάλυση		
Όνομασία	Αντίστοιχο Στοιχείο/Μόριο	Ακτίνα van der Waals (Å)
Et	Αιθάνιο	2.50 <sup>38</sup>
Xe	Ξένο	2.30 <sup>38</sup>
Me	Μεθάνιο	2.09 <sup>38</sup>
Ox	Διατομικό οξυγόνο	2.05 <sup>69</sup>
Ne	Νέον	1.53 <sup>38</sup>
He	Ήλιο	1.28 <sup>38</sup>
Oo	Υποθετικό	1.10
On	Υποθετικό	1.00
Ni	Υποθετικό	0.90
Tf	Υποθετικό	0.75
Fe	Υποθετικό	0.63
Ha	Υποθετικό	0.50
Qa	Υποθετικό	0.25
St	Υποθετικό	0.00

### 3. Αποτελέσματα

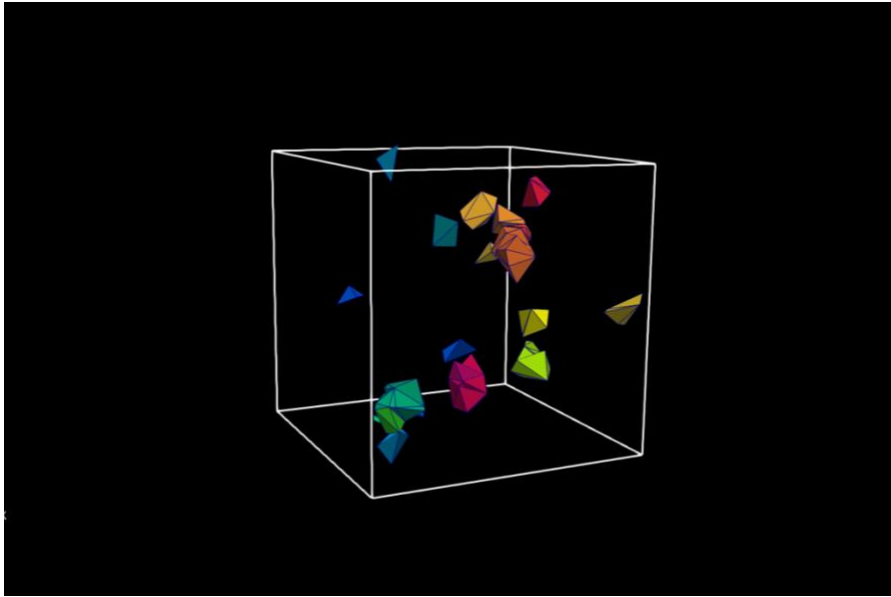
Σημειώνεται πως για τα πραγματικά στοιχεία/μόρια, η ακτίνα van der Waals έχει υπολογισθεί ίση με  $2^{-5/6}\sigma$ , όπου  $\sigma$  είναι η απόσταση μεταξύ δύο όμοιων μορίων όπου το δυναμικό Lennard-Jones μηδενίζεται.

Οι αντίστοιχες ακτίνες van der Waals για τα ενοποιημένα άτομα του πολυστυρενίου βρίσκονται από την ίδια σχέση, χρησιμοποιώντας ως  $\sigma$  τις τιμές που αναγράφονται στην υποενότητα «Δυναμικό Πολυστυρενίου» στην ενότητα «Μεθοδολογία». Επιπλέον, προκειμένου να εξαιρεθεί ως προσβάσιμος όγκος το εσωτερικό των δακτυλίων, προστίθεται ένα μικρό υποθετικό μόριο στο κέντρο κάθε φαινολυκού δακτυλίου (Cring). Αυτές οι ακτίνες van der Waals φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

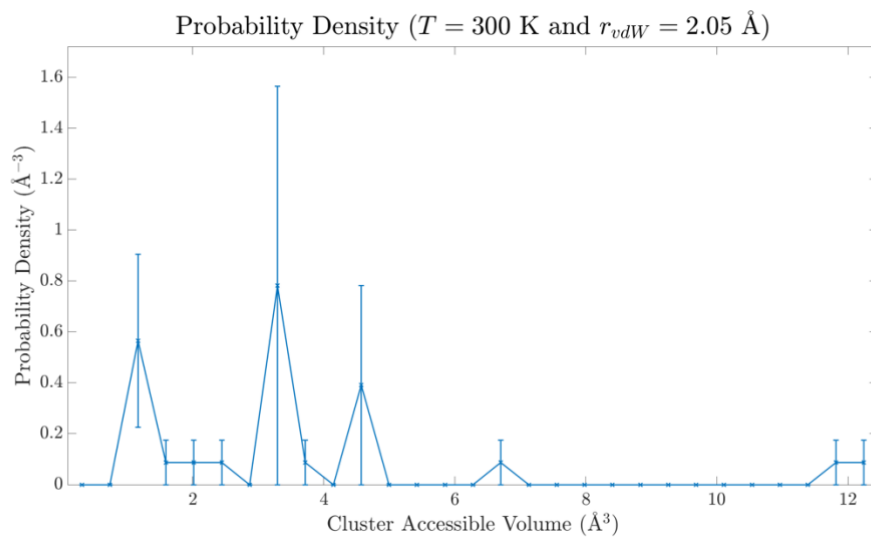
Πίνακας 2	
Ακτίνες van der Waals που χρησιμοποιήθηκαν για τη γεωμετρική ανάλυση	
Ενοποιημένο Άτομο/Μόριο	Ακτίνα van der Waals (Å)
C1	2.16
C2	2.07
C3	2.07
C4	2.07
C5	2.16
Cring	0.50

Τα εννιά δείγματα (τρία ανά θερμοκρασία) υπόκεινται στη γεωμετρική ανάλυση για τις ακτίνες van der Waals που φαίνονται παραπάνω (Πίνακας 1). Έτσι, υπολογίζεται η κατανομή των συστάδων ελεύθερων όγκων σε κάθε περίπτωση. Παρακάτω φαίνονται τα διαγράμματα κατανομής των συστάδων προσβάσιμου όγκου για τις ακτίνες van der Waals O<sub>x</sub>, Ne και H<sub>a</sub> καθώς και το διάγραμμα προσβάσιμου όγκου συναρτήσει της ακτίνας van der Waals. Σημειώνεται πως έχουν εξαιρεθεί συστάδες προσβάσιμου όγκου κάτω των 0.1 Å τόσο στις κατανομές, όσο και στην εύρεση αρχικών εκτιμήσεων. Ωστόσο, δεν έχουν εξαιρεθεί στις απεικονίσεις.

### 3. Αποτελέσματα

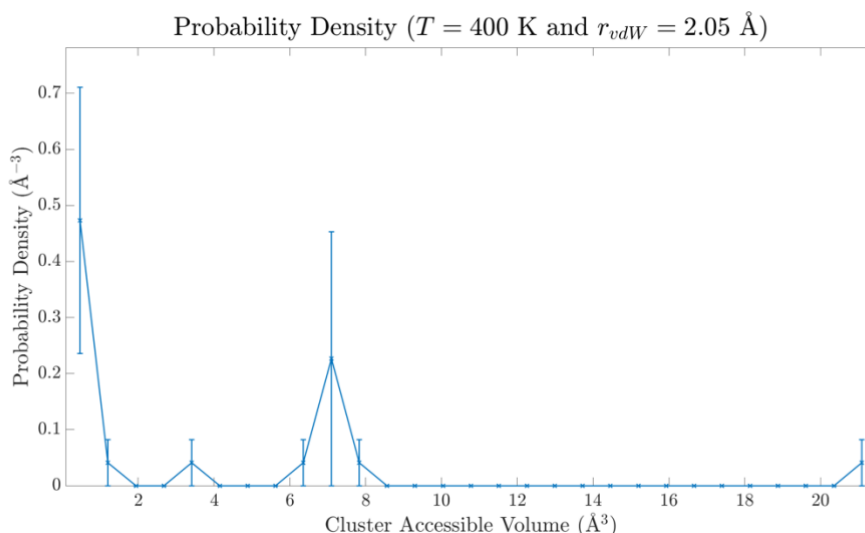


Εικόνα 8. Τετράεδρα συστάδων ελεύθερου όγκου για ακτίνα van der Waals  $Ox$  ( $2.05 \text{ \AA}$ ) για ένα από τα δείγματα πολυστυρενίου υπό  $300 \text{ K}$ . Το κάθε χρώμα αντιστοιχεί σε διαφορετική συστάδα προσβάσιμου όγκου.

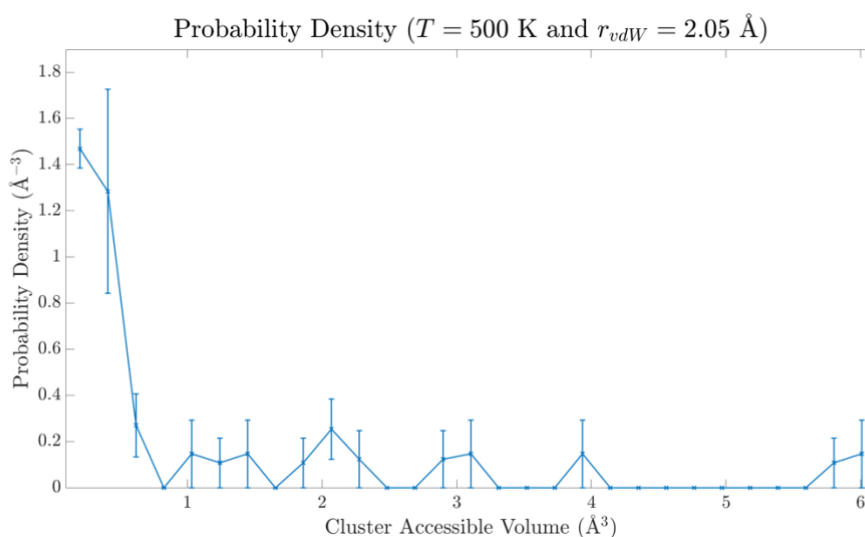


Σχήμα 5. Μέση κατ' αριθμό πυκνότητα πιθανότητας του προσβάσιμου όγκου συστάδων ελεύθερου όγκου για τα δείγματα πολυστυρενίου σε  $300 \text{ K}$  και ακτίνα van der Waals  $Ox$  ( $2.05 \text{ \AA}$ ). Με γραμμές σφάλματος φαίνεται η τυπική απόκλιση από το μέσο.

### 3. Αποτελέσματα



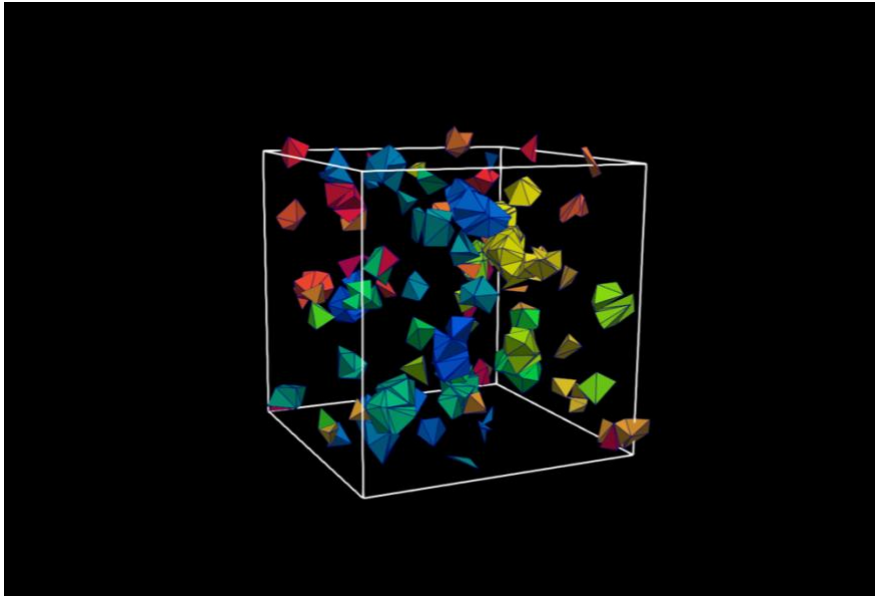
Σχήμα 6. Μέση κατ' αριθμό πυκνότητα πιθανότητας του προσβάσιμου όγκου συστάδων ελεύθερου όγκου για τα δείγματα πολυστυρενίου σε 400 K και ακτίνα van der Waals  $0x$  (2.05  $\text{\AA}$ ). Με γραμμές σφάλματος φαίνεται η τυπική απόκλιση από το μέσο.



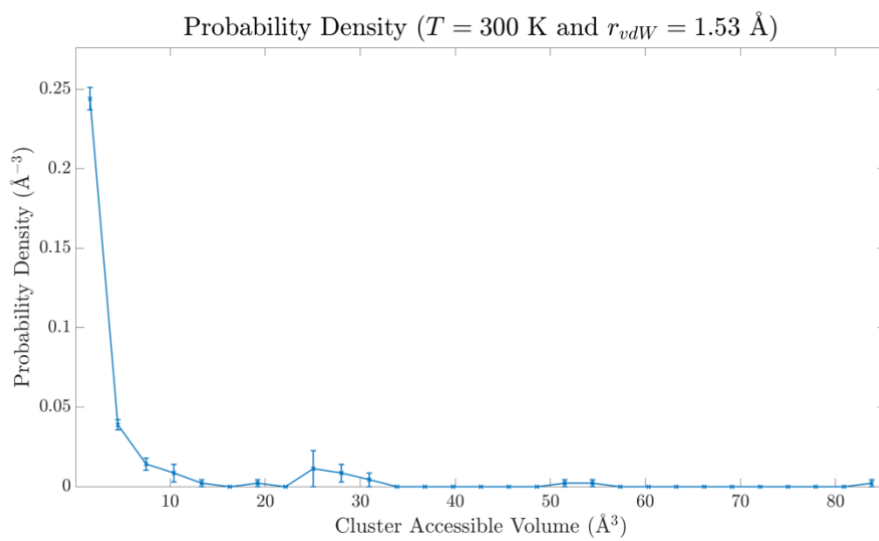
Σχήμα 7. Μέση κατ' αριθμό πυκνότητα πιθανότητας του προσβάσιμου όγκου συστάδων ελεύθερου όγκου για τα δείγματα πολυστυρενίου σε 500 K και ακτίνα van der Waals  $0x$  (2.05  $\text{\AA}$ ). Με γραμμές σφάλματος φαίνεται η τυπική απόκλιση από το μέσο.

Τόσο από την Εικόνα 8 όσο και από τα διαγράμματα που βρίσκονται κάτω από αυτή, φαίνεται πως στην περίπτωση ακτίνας van der Waals  $2.05 \text{ \AA}$  οι συστάδες προσβάσιμου όγκου είναι σχετικά λίγες και μικρές. Από τα αντίστοιχα διαγράμματα πυκνότητας πιθανότητας του προσβάσιμου όγκου φαίνεται πως οι λίγες προσβάσιμες συστάδες δεν έχουν για κάθε δείγμα τον ίδιο όγκο, και για αυτό οι γραμμές σφάλματος είναι μεγάλες. Φαίνεται πως με την αύξηση της θερμοκρασίας, η ύπαρξη πολύ μικρών συστάδων είναι πιο πιθανή. Έτσι, συμπεραίνεται πως σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες έχουν δημιουργηθεί επιπλέον συστάδες προσβάσιμου όγκου, οι οποίες όμως δεν ενώνονται μεταξύ τους και έτσι παραμένουν σχετικά μικρές.

### 3. Αποτελέσματα

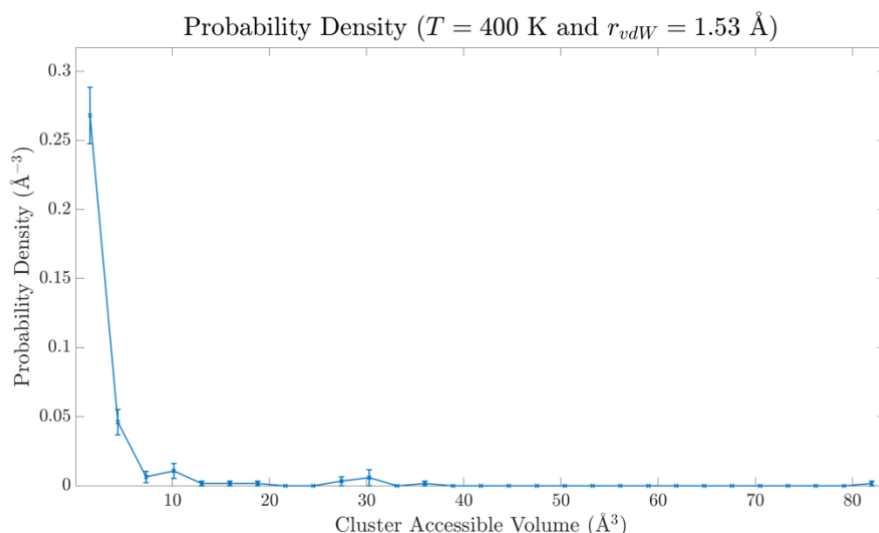


Εικόνα 9. Τετράεδρα συστάδων ελεύθερου όγκου για ακτίνα van der Waals Ne (1.53 Å) για ένα από τα δείγματα πολυστυρενίου υπό 300 K. Το κάθε χρώμα αντιστοιχεί σε διαφορετική συστάδα προσβάσιμου όγκου.

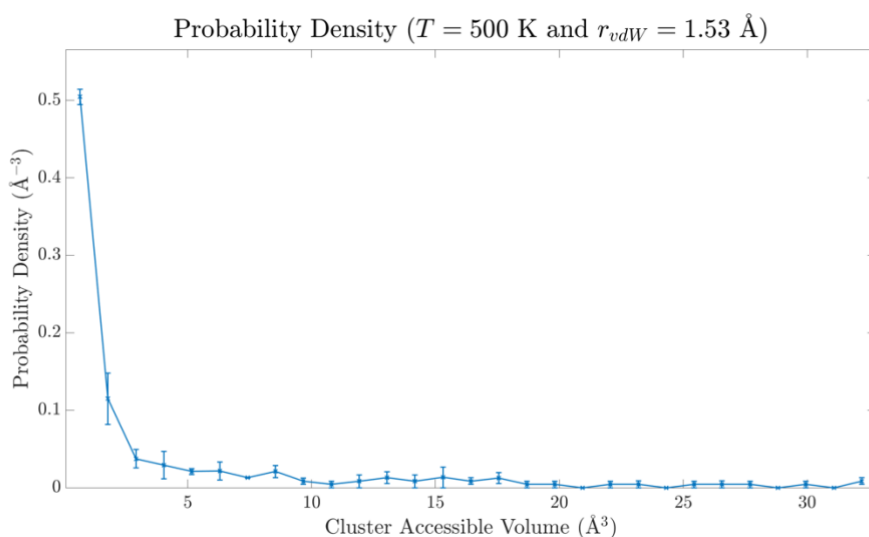


Σχήμα 8. Μέση κατ' αριθμό πυκνότητα πιθανότητας του προσβάσιμου όγκου συστάδων ελεύθερου όγκου για τα δείγματα πολυστυρενίου σε 300 K και ακτίνα van der Waals Ne (1.53 Å). Με γραμμές σφάλματος φαίνεται η τυπική απόκλιση από το μέσο.

### 3. Αποτελέσματα



Σχήμα 9. Μέση κατ' αριθμό πυκνότητα πιθανότητας του προσβάσιμου όγκου συστάδων ελεύθερου όγκου για τα δείγματα πολυστυρενίου σε 400 K και ακτίνα van der Waals Ne (1.53 Å). Με γραμμές σφάλματος φαίνεται η τυπική απόκλιση από το μέσο.



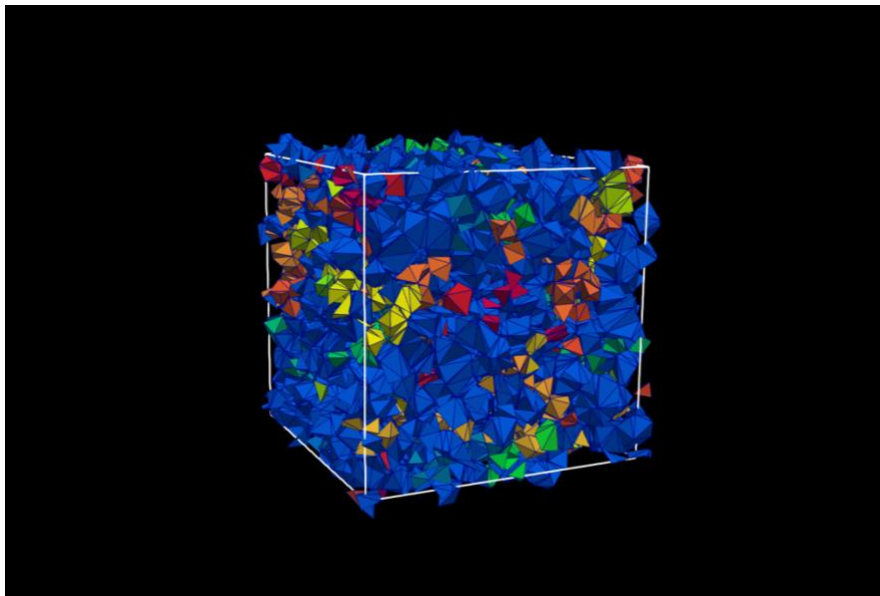
Σχήμα 10. Μέση κατ' αριθμό πυκνότητα πιθανότητας του προσβάσιμου όγκου συστάδων ελεύθερου όγκου για τα δείγματα πολυστυρενίου σε 500 K και ακτίνα van der Waals Ne (1.53 Å). Με γραμμές σφάλματος φαίνεται η τυπική απόκλιση από το μέσο.

Από την Εικόνα 9 φαίνεται πως στην περίπτωση των 1.53 Å ο προσβάσιμος όγκος είναι μεγαλύτερος. Πιο συγκεκριμένα, φαίνεται πως σε σχέση με την ακτίνα 2.05 Å υπάρχουν περισσότερες μικρές συστάδες, καθώς και κάποιες μεγαλύτερες. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο, αφού ένα σφαιρικό μόριο με αυτή την ακτίνα μπορεί να χωρέσει σε περισσότερα τετράεδρα. Από τα αντίστοιχα διαγράμματα φαίνεται πως έχει αυξηθεί τόσο ο μέγιστος όγκος των προσβάσιμων συστάδων, όσο και η πυκνότητα πιθανότητας μικρών προσβάσιμων συστάδων. Έτσι, συμπεραίνεται πως η αύξηση του συνολικού προσβάσιμου όγκου με τη



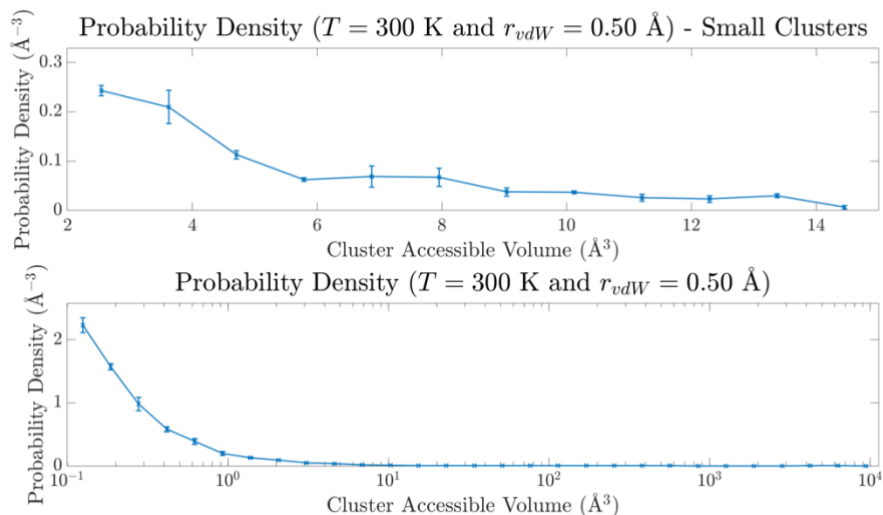
### 3. Αποτελέσματα

μείωση της ακτίνας van der Waals προκαλείται τόσο από την επέκταση υπάρχουσών συστάδων, όσο και από τη δημιουργία νέων, μικρότερων συστάδων. Επιπλέον, παρατηρείται και πάλι πως με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η πυκνότητα πιθανότητας μικρών προσβάσιμων συστάδων, γεγονός που επιβεβαιώνει πως σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες δημιουργούνται νέες, μικρές περιοχές προσβάσιμου όγκου. Παρατηρείται επίσης πως στη θερμοκρασία των 500 K ο μέγιστος όγκος προσβάσιμης συστάδας είναι μικρότερος σε σχέση με τις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Το γεγονός αυτό αποδίδεται σε ένα συγκεκριμένο δείγμα στο οποίο στις χαμηλές θερμοκρασίες δημιουργήθηκε μία μεγάλη συστάδα, και έτσι δεν αποτελεί σημαντική ένδειξη.

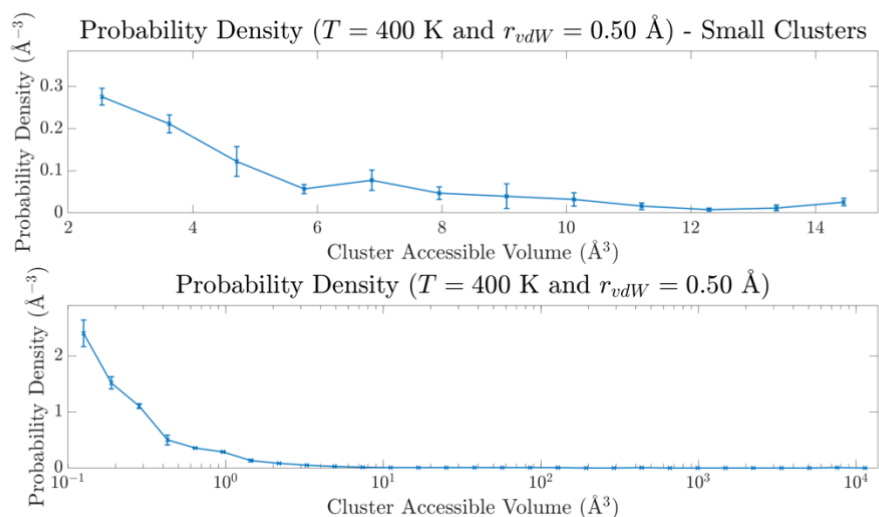


Εικόνα 10. Τετράεδρα συστάδων ελεύθερου όγκου για ακτίνα van der Waals  $H_a$  ( $0.50 \text{ \AA}$ ) για ένα από τα δείγματα πολυστυρενίου υπό 300 K. Το κάθε χρώμα αντιστοιχεί σε διαφορετική συστάδα προσβάσιμου όγκου.

### 3. Αποτελέσματα

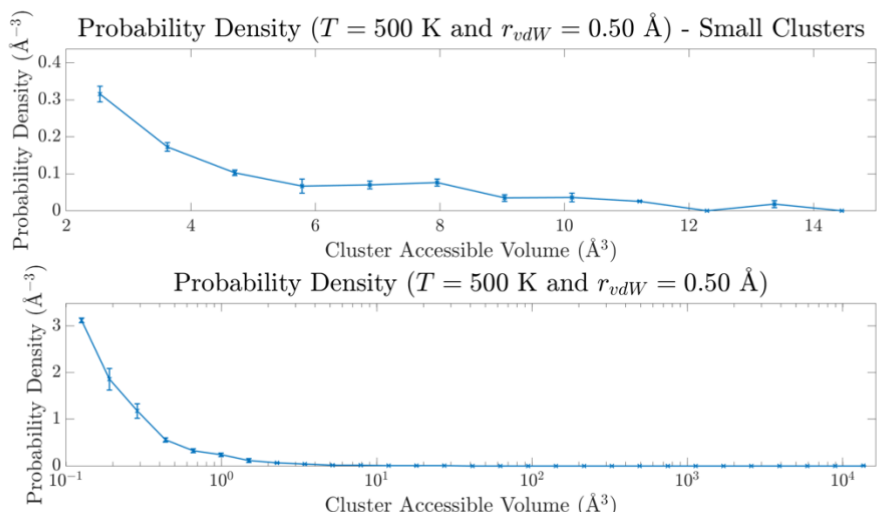


Σχήμα 11. Μέση κατ' αριθμό πυκνότητα πιθανότητας του προσβάσιμου όγκου συστάδων ελεύθερου όγκου για τα δείγματα πολυστυρενίου σε 300 K και ακτίνα van der Waals  $H_a$  (0.50  $\text{\AA}$ ). Με γραμμές σφάλματος φαίνεται η τυπική απόκλιση από το μέσο (κάτω). Το άνω διάγραμμα είναι η ίδια κατανομή μόνο για όγκους 2  $\text{\AA}^3$  έως 15  $\text{\AA}^3$  με γραμμικό τον άξονα των τετμημένων.



Σχήμα 12. Μέση κατ' αριθμό πυκνότητα πιθανότητας του προσβάσιμου όγκου συστάδων ελεύθερου όγκου για τα δείγματα πολυστυρενίου σε 400 K και ακτίνα van der Waals  $H_a$  (0.50  $\text{\AA}$ ). Με γραμμές σφάλματος φαίνεται η τυπική απόκλιση από το μέσο (κάτω). Το άνω διάγραμμα είναι η ίδια κατανομή μόνο για όγκους 2  $\text{\AA}^3$  έως 15  $\text{\AA}^3$  με γραμμικό τον άξονα των τετμημένων.

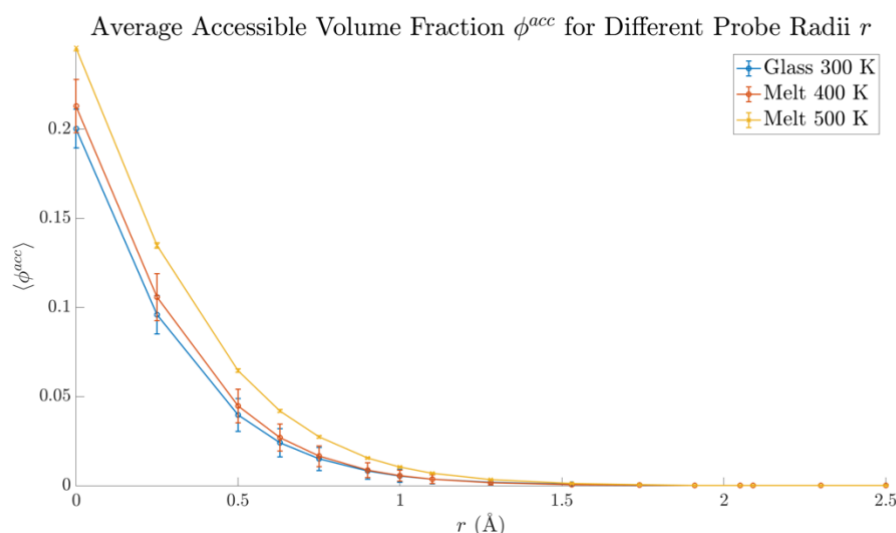
### 3. Αποτελέσματα



Σχήμα 13. Μέση κατ' αριθμό πυκνότητα πιθανότητας του προσβάσιμου όγκου συστάδων ελεύθερου όγκου για τα δείγματα πολυστυρενίου σε 500 K και ακτίνα van der Waals  $r_{vdW}$  (0.50 Å). Με γραμμές σφάλματος φαίνεται η τυπική απόκλιση από το μέσο (κάτω). Το άνω διάγραμμα είναι η ίδια κατανομή μόνο για όγκους  $2 \text{\AA}^3$  έως  $15 \text{\AA}^3$  με γραμμικό τον άξονα των τετμημένων.

Από την Εικόνα 10 φαίνεται πως πλέον υπάρχουν πολλές μικρές συστάδες ελεύθερου όγκου, καθώς και ορισμένες μεγάλες. Επιπλέον, φαίνεται πως ένα μεγάλο ποσοστό των τετραέδρων είναι προσβάσιμο. Σημειώνεται πως σε αυτή την ακτίνα το σύστημα έχει φτάσει στο όριο διαγωγιμότητάς του, και έτσι τουλάχιστον μία συστάδα διαπερνά τις περιοδικές εικόνες του κουτιού προσομοίωσης. Από τα αντίστοιχα διαγράμματα επιβεβαιώνεται πως ο μέγιστος όγκος προσβάσιμης συστάδας είναι πλέον πολύ μεγάλος, της τάξης των  $10^4 \text{\AA}^3$ . Επιπλέον, παρατηρείται και πάλι πως με την αύξηση της θερμοκρασίας δημιουργούνται νέες μικρές συστάδες προσβάσιμου όγκου. Οι μεγάλοι όγκοι δεν είναι ευκρινείς στα διαγράμματα, καθώς το πλήθος των μεγάλων συστάδων είναι μικρό και ο άξονας των τετμημένων είναι λογαριθμικός.

### 3. Αποτελέσματα



Σχήμα 14. Μέσο κλάσμα προσβάσιμου όγκου συναρτήσει της ακτίνας van der Waals για δείγματα πολυστυρενίου στις τρεις θερμοκρασίες. Με γραμμές σφάλματος φαίνεται η τυπική απόκλιση από τον μέσο.

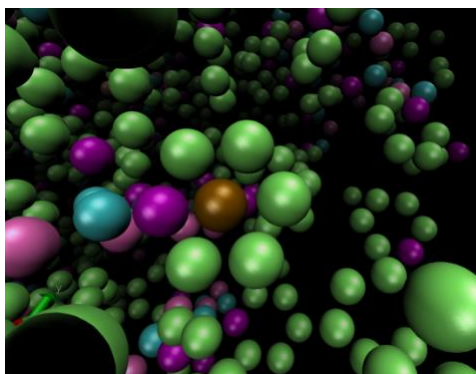
Από το Σχήμα 14 φαίνεται πως με την αύξηση της ακτίνας van der Waals μικραίνει ο προσβάσιμος όγκος. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο αφού όσο μεγαλώνει η ακτίνα van der Waals τόσο λιγότερα τετράεδρα μπορούν να χωρέσουν το διαχεόμενο μόριο. Επίσης, φαίνεται πως με την αύξηση της θερμοκρασίας ο συνολικός προσβάσιμος όγκος μεγαλώνει. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός πως υπό υψηλότερες θερμοκρασίες οι αλυσίδες του πολυμερούς είναι πιο απομακρυσμένες μεταξύ τους και έτσι υπάρχει περισσότερος ελεύθερος όγκος ανάμεσά τους.

Παρατηρείται πως το όριο διαγωγιμότητας για τους 300 K για τα δείγματα πέντε 300-μερών είναι το Ha (0.50 Å) και για τα περισσότερα δείγματα τεσσάρων 80-μερών είναι το Fe (0.63 Å). Επίσης, παρατηρείται μέσω δοκιμών πως οι αρχικές εκτιμήσεις για τη θέση του διαχεόμενου μορίου στο σαγματικό σημείο που καταλήγουν σε διαχυτικές κινήσεις είναι για ακτίνες van der Waals κάτω της Ne (1.53 Å). Έτσι, επιλέγεται ειδικά για τα δείγματα θερμοκρασίας 300 K να βρεθούν οι αρχικές εκτιμήσεις για ακτίνες van der Waals Ne (1.53 Å), He (1.28 Å), Oo (1.10 Å), On (1.00 Å), Ni (0.90 Å), Tf (0.75 Å), Fe (0.63 Å), Ha (0.50 Å).

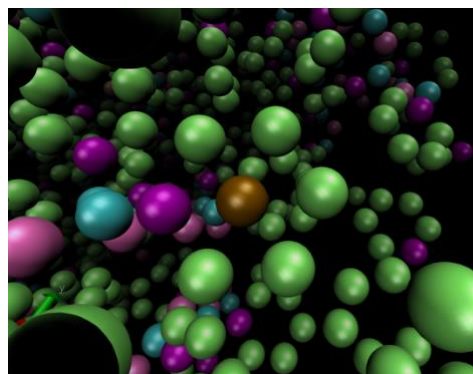
### 3. Αποτελέσματα

#### Αρχικές Εκτιμήσεις όπου το Διαχεόμενο Μόριο Τοποθετείται στο Κέντρο Δακτυλίου

Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα Μεθοδολογία, προκειμένου να εξαιρεθεί το κέντρο των δακτυλίων ως προσβάσιμος όγκος και αρχική εκτίμηση, τοποθετείται κατά τη γεωμετρική ανάλυση μία μικρή σφαίρα στο κέντρο του. Στις παρακάτω εικόνες φαίνεται μία περίπτωση όπου το κέντρο των δακτυλίων δεν έχει εξαιρεθεί, και υφίσταται μία αρχική εκτίμηση εκεί.



Εικόνα 11. Αρχική εκτίμηση για τη θέση του διαχεόμενου μορίου στη μεταβατική κατάσταση ενός στοιχειώδους διαχυτικού άλματος η οποία βρίσκεται στο κέντρο ενός αρωματικού δακτυλίου. Όλες οι σφαίρες αναπαρίστανται με ίση ακτίνα. Η καφέ σφαίρα αποτελεί αναπαράσταση του



Εικόνα 12. Σαγματικό σημείο με εύκαμπτα τα άτομα του αρωματικού δακτυλίου, όπως προσδιορίζεται για την αρχική εκτίμηση της αριστερά εικόνας. Είναι φανερή η διαστολή του αρωματικού δακτυλίου που έχει επέλθει λόγω αλληλεπιδράσεων αποκλειόμενου όγκου.

Όπως φαίνεται στις παραπάνω εικόνες, κατά την αναζήτηση σαγματικού σημείου με εύκαμπτα το διαχεόμενο μόριο και τα άτομα του φαινυλικού δακτυλίου, απομακρύνονται τα άτομα του δακτυλίου. Επιπλέον, παρατηρείται πως η δυναμική ενέργεια του συστήματος στην αρχική εκτίμηση είναι πολύ μεγάλη (ενδεικτικά, για μία τέτοια περίπτωση σε δείγμα τεσσάρων 80-μερών ήταν περίπου ίση με 20000 kcal/mol). Έτσι, επιβεβαιώνεται πως τέτοιες αρχικές εκτιμήσεις δεν έχουν φυσική σημασία.

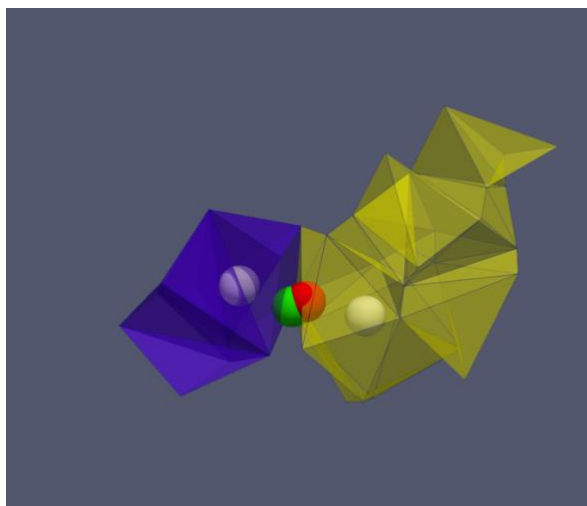
#### Ενεργειακή Ανάλυση

Με δεδομένες τις αρχικές εκτιμήσεις που βρέθηκαν κατά τη γεωμετρική ανάλυση πραγματοποιείται η ενεργειακή ανάλυση όπως αναλύθηκε στην ενότητα Μεθοδολογία. Για το οξυγόνο χρησιμοποιούνται οι παράμετροι Lennard-Jones  $\sigma = 3.654 \text{ \AA}$  και  $\epsilon = 0.225 \text{ kcal/mol}$ .<sup>70</sup>

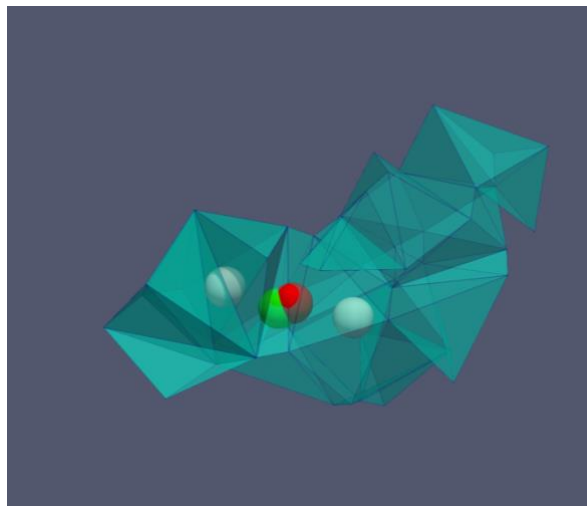
Τόσο η αναζήτηση του σαγματικού σημείου, όσο και η εύρεση των αντίστοιχων ελαχίστων πραγματοποιούνται για δύο περιπτώσεις: με εύκαμπτους μόνο τους τρεις βαθμούς ελευθερίας του διαχεόμενου μορίου και με εύκαμπτα όλα τα άτομα σε ακτίνα  $9 \text{ \AA}$  γύρω από το κέντρο του διαχεόμενου μορίου.

Αφού ολοκληρώθηκε η ενεργειακή ανάλυση, εξαιρούνται ορισμένα αποτελέσματα αρχικών εκτιμήσεων όπως αναπτύχθηκε στη Μεθοδολογία. Τόσο για την απόσταση μεταξύ ελαχίστων όσο και για την απόσταση των ελαχίστων από το σαγματικό σημείο, επιλέγεται μηδενική κρίσιμη απόσταση. Δηλαδή, δεν εξαιρούνται αρχικές εκτιμήσεις για αυτόν τον λόγο. Η κατώτατη κρίσιμη τιμή της σταθεράς ρυθμού επιλέγεται να είναι ίση με  $10^{-60} \text{ s}^{-1}$  (με μέσο χρόνο άλματος περίπου ίσο με  $10^{53}$  έτη). Επιλέγεται να μη θεωρείται πως τα πρώτα γειτονικά τετράεδρα είναι μέλη της συστάδας με την οποία συνορεύουν. Για κάθε έγκυρη αρχική εκτίμηση λαμβάνονται οι συντεταγμένες των δύο ελαχίστων και του σαγματικού σημείου, καθώς και η κινητικές σταθερές των μεταβάσεων μεταξύ των δύο ελαχίστων μέσω του σαγματικού σημείου. Ο μέσος όρος του πλήθους των αρχικών εκτιμήσεων για τα 9 δείγματα πολυστυρενίου τεσσάρων 80-μερών που βρίσκονταν υπό θερμοκρασία  $300 \text{ K}$  ήταν 432 αρχικές εκτιμήσεις, ενώ από αυτές επιβίωσαν μετά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων της ενεργειακής ανάλυσης κατά μέσο όρο 101 για την περίπτωση όπου θεωρείται εύκαμπτο μόνο το διαχεόμενο μόριο και 50 για την περίπτωση όπου θεωρούνται εύκαμπτα όλα τα ενοποιημένα άτομα σε ακτίνα  $9 \text{ \AA}$  γύρω από το κέντρο του διαχεόμενου μορίου. Αναμένεται η περίπτωση όπου θεωρούνται εύκαμπτα τα ενοποιημένα άτομα του πολυμερούς να οδηγεί σε σημαντικά καλύτερα αποτελέσματα, αφού σε ένα πραγματικό σύστημα οι αλυσίδες του πολυμερούς δεν είναι τελείως άκαμπτες. Παρακάτω φαίνεται μία απεικόνιση ενός έγκυρου διαχυτικού άλματος μίας αρχικής εκτίμησης που έχει προκύψει από το ζεύγος των ακτίνων van der Waals  $0.9 \text{ \AA}$  και  $0.75 \text{ \AA}$  στην περίπτωση όπου είναι εύκαμπτα όλα τα ενοποιημένα άτομα σε ακτίνα  $9 \text{ \AA}$  γύρω από το κέντρο του διαχεόμενου μορίου.

### 3. Αποτελέσματα



Εικόνα 13 Απεικόνιση αρχικής εκτίμησης, όπως προκύπτει από τη γεωμετρική ανάλυση (πράσινη σφαίρα), και θέσης του διαχεομένου μορίου στο σαγματικό σημείο, όπως προκύπτει από την ενεργειακή ανάλυση (κόκκινη σφαίρα). Με λευκές σφαίρες δείχνονται οι θέσεις του διαχεομένου μορίου που αντιστοιχούν στα τοπικά ενεργειακά ελάχιστα των καταστάσεων που συνδέονται μέσω του σαγματικού σημείου. Με τα τετράεδρα σκιαγραφούνται οι δύο συστάδες προσβάσιμου όγκου που αντιστοιχούν στις δύο καταστάσεις για ακτίνα van der Waals 0.90 Å.



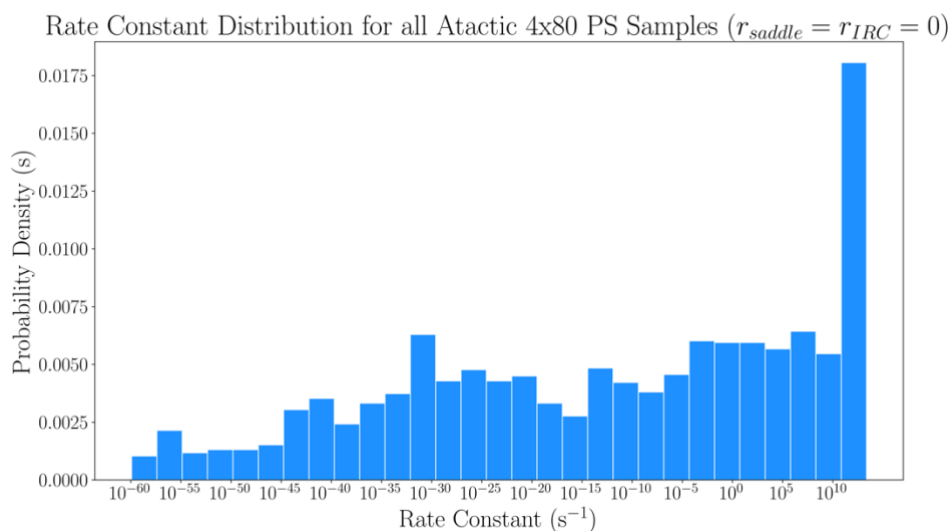
Εικόνα 14. Όπως στην Εικόνα 13, αλλά με τα τετράεδρα προσβάσιμου όγκου για ακτίνα van der Waals 0.75 Å. Για αυτή την ακτίνα οι δύο συστάδες προσβάσιμου όγκου έχουν πλέον συνενωθεί σε μία.

Όπως φαίνεται από τις παραπάνω εικόνες, η αρχική εκτίμηση βρίσκεται ανάμεσα σε δύο συστάδες προσβάσιμου όγκου για ακτίνα van der Waals 0.90 Å, ενώ βρίσκεται μέσα σε μία ενιαία συστάδα προσβάσιμου όγκου για ακτίνα van der Waals 0.75 Å, η οποία έχει προκύψει από την ένωση των προηγούμενων δύο συστάδων. Στο σαγματικό σημείο, η σφαίρα που απεικονίζει τη θέση του διαχεομένου μορίου έχει μετατοπιστεί ελάχιστα από την αρχική εκτίμηση. Τα δύο ελάχιστα βρίσκονται σε διαφορετικές συστάδες ως προς την ακτίνα van der Waals 0.90 Å, αλλά στην ίδια ως προς ακτίνα van der Waals 0.75 Å. Οι παραπάνω παρατηρήσεις είναι σύμφωνες με όσα περιγράφηκαν στη Μεθοδολογία.

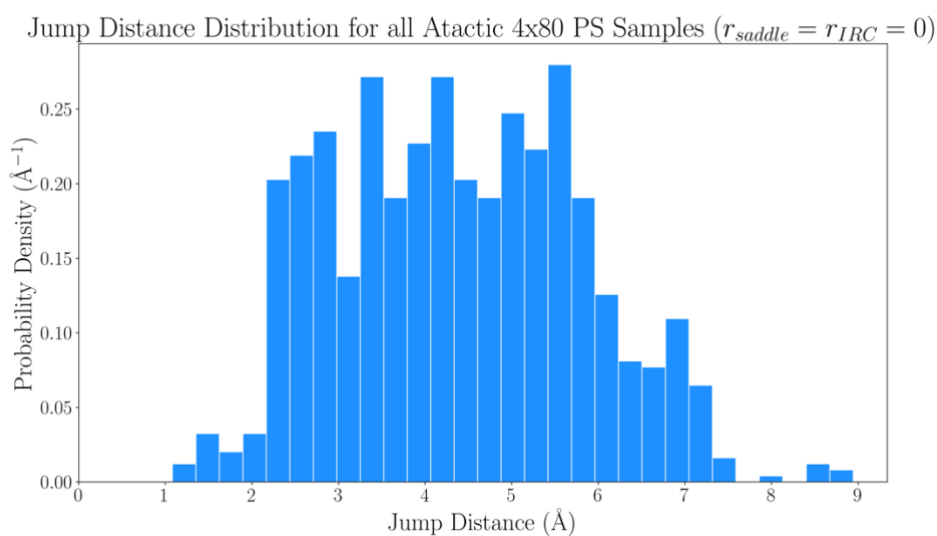
Παρακάτω φαίνονται τα ιστογράμματα των σταθερών ρυθμού και της απόστασης μεταξύ ελαχίστων για το σύνολο των έγκυρων διαχυτικών αλμάτων των 9 δειγμάτων για τις δύο περιπτώσεις.

### 3. Αποτελέσματα

#### Εύκαμπτο μόνο το διαχεόμενο μόριο



Σχήμα 15. Πυκνότητα πιθανότητας της κατανομής των κινητικών σταθερών για τα 9 δείγματα πολυστυρενίου τεσσάρων 80-μερών που βρίσκονταν υπό θερμοκρασία 300 K για εύκαμπτο μόνο το διαχεόμενο μόριο



Σχήμα 16. Πυκνότητα πιθανότητας της κατανομής των αποστάσεων των ελαχίστων των διαχυτικών αλμάτων για τα 9 δείγματα πολυστυρενίου τεσσάρων 80-μερών που βρίσκονταν υπό θερμοκρασία 300 K για εύκαμπτο μόνο το διαχεόμενο μόριο

Για την περίπτωση όπου είναι εύκαμπτο μόνο το διαχεόμενο μόριο, η τάξη μεγέθους των σταθερών ρυθμού των διαχυτικών αλμάτων κυμαίνεται από  $10^{-60} s^{-1}$  έως και  $10^{13} s^{-1}$ . Ειδικά η ελάχιστη τάξη μεγέθους,  $10^{-60} s^{-1}$ , αντιστοιχεί στην κατώτατη κρίσιμη τιμή που έχει οριστεί κατά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων της ενεργειακής ανάλυσης. Ωστόσο, εάν οριστεί πιο χαμηλά αυτό το όριο βρίσκονται ακόμα πιο αργές μεταβάσεις. Το γεγονός πως υπάρχει σημαντικό πλήθος διαχυτικών αλμάτων με πολύ χαμηλές σταθερές ρυθμού αποδίδεται στο ότι το πολυμερές δεν έχει καμία ευκαμψία. Έτσι, προκειμένου το διαχεόμενο μόριο να



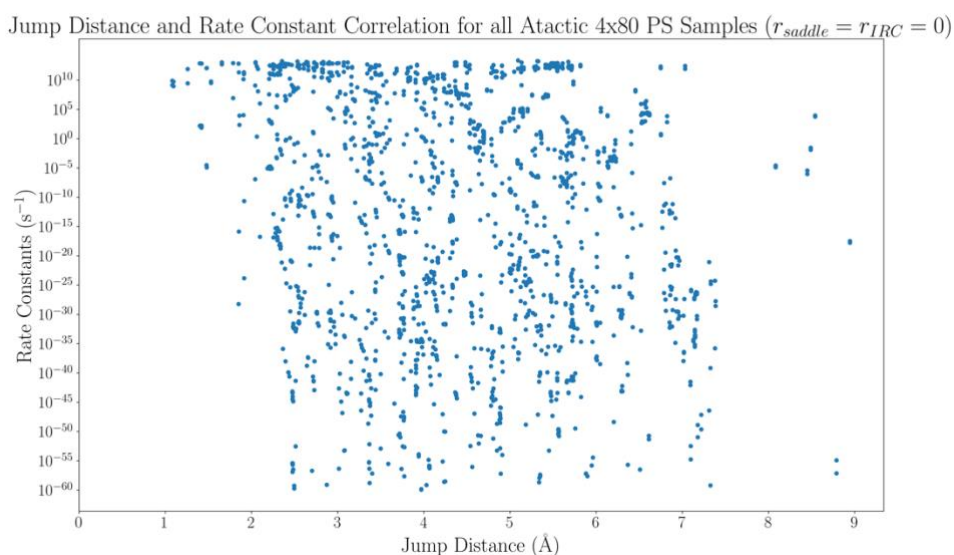
### 3. Αποτελέσματα

μεταβεί από το ένα ελάχιστο στο άλλο, μπορεί να αναγκαστεί να διέλθει από λαιμούς που αποτελούνται από άκαμπτες μαλακές σφαίρες με δυναμικό Lennard-Jones. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε υψηλές ενέργειες ενεργοποίησης, και άρα αργές μεταβάσεις.

Από το Σχήμα 15 φαίνεται πως η πυκνότητα πιθανότητας των σταθερών ρυθμού αυξάνεται με την αύξηση της τιμής των σταθερών ρυθμού. Έτσι, συμπεραίνεται πως τα ταχύτερα άλματα είναι πιο συχνά. Το μεγάλο εύρος της κατανομής των σταθερών ρυθμού επιβεβαιώνει πως η διάχυση μικρών μορίων σε υαλώδη πολυμερή αποτελεί ένα πρόβλημα που χαρακτηρίζεται από διάφορες τάξεις μεγέθους χρόνου, και έτσι απαιτεί ιεραρχική μοντελοποίηση για την επίλυσή του. Σημειώνεται πως σε αυτό το στάδιο, ο μόνος διαχωρισμός που έχει γίνει ως προς το είδος των διαχυτικών αλμάτων είναι η απαίτηση αυτά να συνδέουν διαφορετικές συστάδες προσβάσιμου όγκου στο επίπεδο όπου βρέθηκε η αρχική εκτίμηση. Έτσι, πολλές από αυτές τις κινητικές σταθερές ενδέχεται να αφορούν ταχύτερες μεταβάσεις μεταξύ καταστάσεων που βρίσκονται στην ίδια μακροκατάσταση.

Από το Σχήμα 21 φαίνεται πως η κατανομή των αποστάσεων των διαχυτικών αλμάτων δεν είναι τόσο ευρεία όσο αυτή των σταθερών ρυθμού, αφού η πλειονότητα των αποστάσεων κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 2 Å και 6 Å. Η μέση τιμή της είναι 4.39 Å ενώ η τυπική της απόκλιση είναι 1.42 Å.

Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται τα ζεύγη των τιμών κινητικών σταθερών – απόστασης μεταξύ ελαχίστων για τα διαχυτικά άλματα.

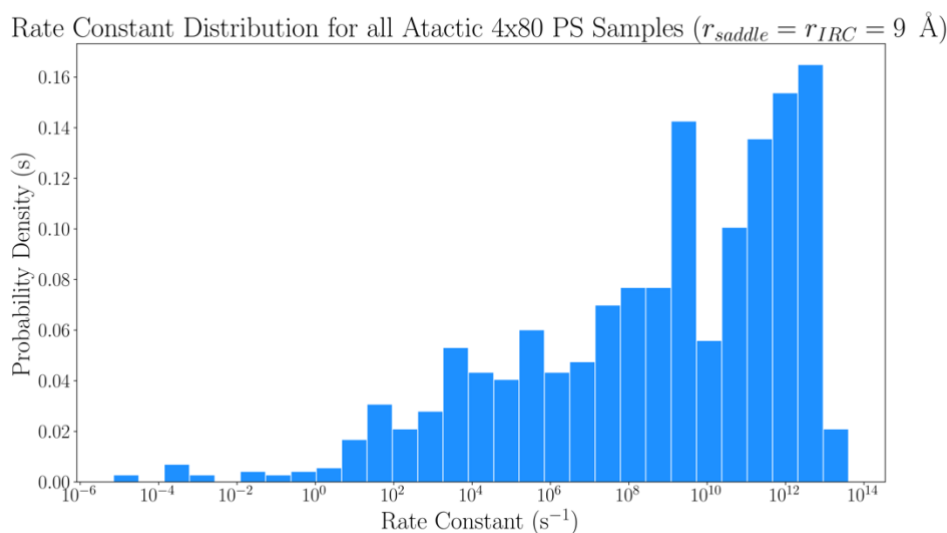


Σχήμα 17. Ζεύγη τιμών κινητικών σταθερών – απόστασης μεταξύ ελαχίστων για τα 9 δείγματα πολυστυρενίου τεσσάρων 80-μερών που βρίσκονταν υπό θερμοκρασία 300 K για εύκαμπτο μόνο το διαχεόμενο μόριο

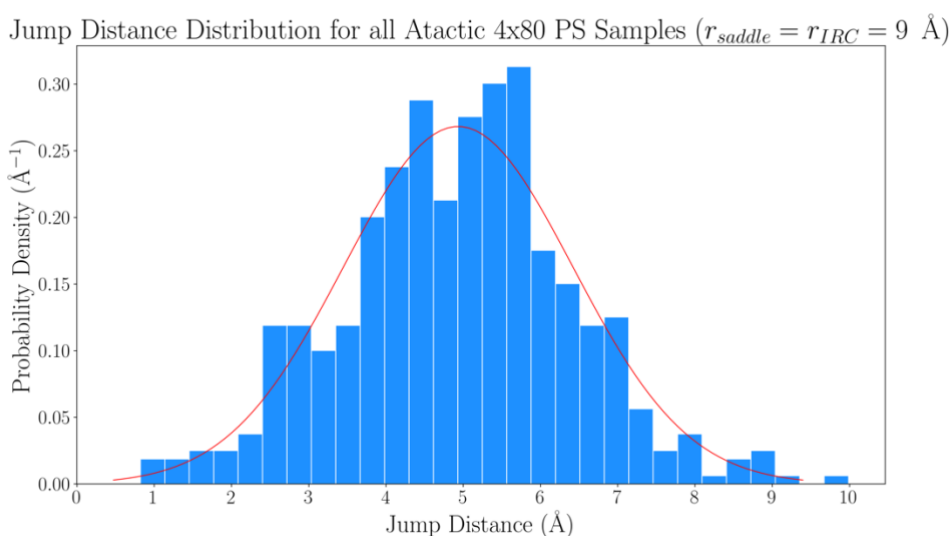
### 3. Αποτελέσματα

Από το Σχήμα 17 φαίνεται πως δεν υπάρχει ισχυρή συσχέτιση ανάμεσα στην απόσταση μεταξύ ελαχίστων και κινητικών σταθερών. Μπορεί να παρατηρηθεί πως η πλειονότητα των αλμάτων που έχουν απόσταση χαμηλότερη των 2 Å έχουν σταθερές ρυθμού υψηλότερες του  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Ωστόσο, για άλματα με μεγαλύτερες αποστάσεις, δε φαίνεται να υπάρχει κάποια ξεκάθαρη συσχέτιση με τη σταθερά ρυθμού.

Εύκαμπτα τα ενοποιημένα άτομα σε ακτίνα 9 Å γύρω από το κέντρο του διαχεόμενου μορίου



Σχήμα 18. Πυκνότητα πιθανότητας της κατανομής των κινητικών σταθερών για τα 9 δείγματα πολυστυρενίου τεσσάρων 80-μερών που βρίσκονταν υπό θερμοκρασία 300 K για εύκαμπτα τα ενοποιημένα άτομα σε ακτίνα 9 Å γύρω από το κέντρο του διαχεόμενου μορίου



Σχήμα 19. Πυκνότητα πιθανότητας της κατανομής των αποστάσεων των ελαχίστων των διαχυτικών αλμάτων για τα 9 δείγματα πολυστυρενίου τεσσάρων 80-μερών που βρίσκονταν υπό θερμοκρασία 300 K για εύκαμπτα τα ενοποιημένα άτομα σε ακτίνα 9 Å γύρω από το κέντρο του διαχεόμενου μορίου. Με κόκκινη συνεχή γραμμή φαίνεται η κανονική κατανομή για ίδια μέση τιμή και τυπική απόκλιση.

### 3. Αποτελέσματα

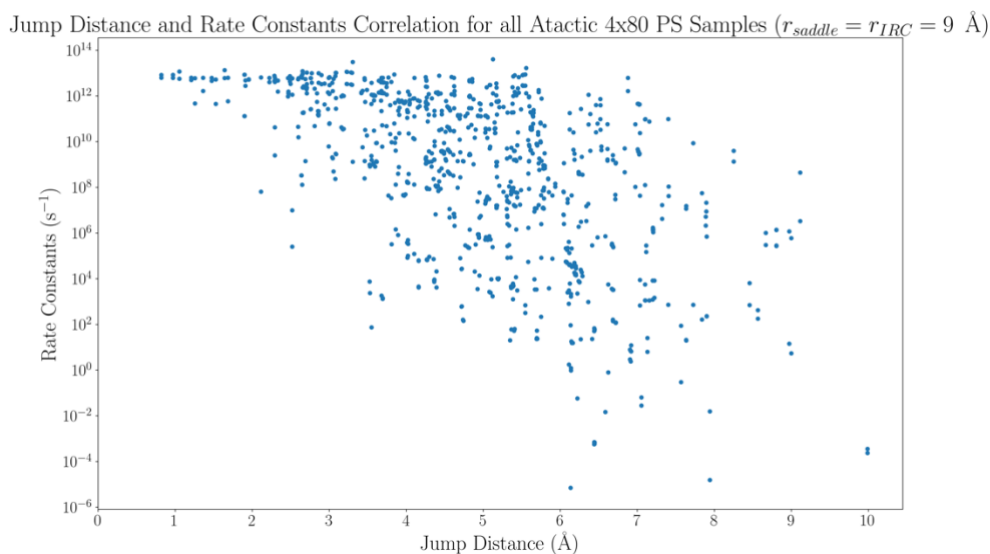
Για την περίπτωση όπου είναι εύκαμπτα τόσο το διαχεόμενο μόριο όσο και όλα τα ενοποιημένα άτομα σε ακτίνα  $9 \text{ \AA}$ , η τάξη μεγέθους των σταθερών ρυθμού των διαχυτικών αλμάτων κυμαίνονται από  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$  έως και  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ . Σε αυτή την περίπτωση, κατά την κίνηση του διαχεόμενου μορίου από το ένα ελάχιστο στο άλλο κινούνται και τα πλησιέστερα ενοποιημένα άτομα πολυμερούς. Έτσι, διευκολύνεται σημαντικά η κίνηση και επομένως δεν υπάρχουν πολύ αργές μεταβάσεις. Το γεγονός πως η μέγιστη τάξη μεγέθους παραμένει  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  μπορεί να αποδοθεί στο ότι πως τέτοιες σταθερές ρυθμού αφορούν μεταβάσεις με ευρύχωρους λαιμούς, όπου δεν απαιτείται σημαντική κίνηση των ενοποιημένων ατόμων του πολυμερούς ώστε να κινηθεί το διαχεόμενο μόριο. Έτσι, δεν μειώνεται σημαντικά η τάξη μεγέθους όταν το πολυμερές είναι άκαμπτο, καθώς δεν περιορίζει την κίνηση του διαχεόμενου μορίου.

Από το Σχήμα 18 φαίνεται πως, όπως και στην περίπτωση όπου είναι εύκαμπτο μόνο το διαχεόμενο μόριο, η πυκνότητα πιθανότητας των σταθερών ρυθμού αυξάνεται με την αύξηση της τιμής των σταθερών ρυθμού, το οποίο συνεπάγεται πως τα ταχύτερα άλματα είναι πιο συχνά. Και πάλι, η κατανομή σταθερών ρυθμού έχει σχετικά μεγάλο εύρος, και επομένως το πρόβλημα χαρακτηρίζεται από διάφορες τάξεις μεγέθους χρόνου. Τέλος, παρατηρείται πως υπάρχει μία απότομη στιγμιαία αύξηση της πυκνότητας πιθανότητας για σταθερές ρυθμού της τάξης μεγέθους  $10^9 \text{ s}^{-1}$ . Για αυτή η αύξηση ενδεχομένως να ευθύνεται κάποια συγκεκριμένη κίνηση του πολυμερούς που πραγματοποιείται σε τέτοια κλίμακα χρόνου, η οποία είναι απαραίτητη για ορισμένες μεταβάσεις του διαχεόμενου μορίου.

Από το Σχήμα 19 φαίνεται η κατανομή των αποστάσεων των διαχυτικών αλμάτων. Είναι σχετικά συμμετρική και εκτείνεται από την τιμή  $0 \text{ \AA}$  έως  $10 \text{ \AA}$ . Φαίνεται πως το σχήμα της είναι παρόμοιο με αυτό της κανονικής κατανομής. Η μέση τιμή της είναι  $4.93 \text{ \AA}$  ενώ η τυπική της απόκλιση είναι  $1.48 \text{ \AA}$ . Γενικά, φαίνεται πως η κατανομή των αποστάσεων των αλμάτων δεν αλλάζει τόσο έντονα με την αύξηση των εύκαμπτων ατόμων σε σχέση με την κατανομή των σταθερών ρυθμού.

Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται τα ζεύγη των τιμών κινητικών σταθερών – απόστασης μεταξύ ελαχίστων για τα διαχυτικά άλματα.

### 3. Αποτελέσματα



Σχήμα 20. Ζεύγη τιμών κινητικών σταθερών – απόστασης μεταξύ ελαχίστων για τα 9 δείγματα πολυστυρενίου τεσσάρων 80-μερών που βρίσκονταν υπό θερμοκρασία 300 K για εύκαμπτα τα ενοποιημένα άτομα σε ακτίνα 9 Å γύρω από το κέντρο του διαχεόμενου μορίου

Από το Σχήμα 20 φαίνεται πως σε αυτή την περίπτωση υπάρχει γενικά μία φθίνουσα σχέση ανάμεσα στην απόσταση μεταξύ ελαχίστων και κινητικών σταθερών. Φαίνεται πως στα μικρά άλματα (κάτω των 3 Å), σχεδόν όλες οι σταθερές ρυθμού είναι υψηλές (άνω του  $10^8 \text{ s}^{-1}$ ), ενώ οι χαμηλές σταθερές ρυθμού (κάτω του  $10^2 \text{ s}^{-1}$ ) αντιστοιχούν σε μεγάλα άλματα (άνω των 6 Å). Αυτές οι παρατηρήσεις είναι αναμενόμενες. Για μικρές αποστάσεις του διαχεόμενου μορίου, το πολυμερές δεν χρειάζεται να κινηθεί πολύ. Αντιθέτως, προκειμένου να κινηθεί το διαχεόμενο μόριο σε μεγάλη απόσταση, σε πολλές περιπτώσεις αναμένεται να απαιτείται έντονη κίνηση των ενοποιημένων ατόμων του πολυμερούς, και επομένως η σταθερά ρυθμού είναι χαμηλή.

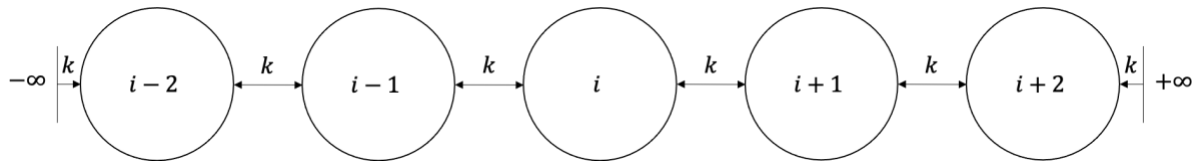
### Κινητική Προσομοίωση Monte Carlo

#### Έλεγχος Εγκυρότητας του Κώδικα

Προκειμένου να ελεγχθεί η εγκυρότητα του κώδικα, δημιουργείται ένα υποθετικό, απλό σύστημα, του οποίου ο συντελεστής αυτοδιάχυσης μπορεί να υπολογισθεί και αναλυτικά:

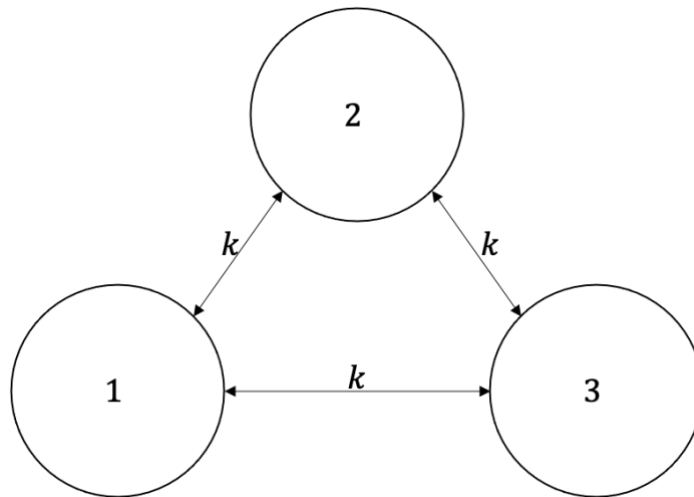
Έστω ένας γράφος ο οποίος αποτελείται από άπειρες κορυφές. Η κάθε μία κορυφή ενώνεται με άλλες δύο. Η πιθανότητα μετάβασης από την μία κορυφή σε κάποια άλλη γειτονική είναι ίδια για κάθε ακμή κάθε κορυφής. Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζεται αυτός ο γράφος:

### 3. Αποτελέσματα



Εικόνα 15. Γράφος που χρησιμοποιήθηκε για τον έλεγχο εγκυρότητας του κώδικα Kinetic Monte Carlo

Στο παραπάνω σύστημα, η κάθε κορυφή είναι ισοδύναμη με κάθε άλλη. Έτσι, στην περίπτωση όπου ως αρχική συνθήκη του KMC τοποθετηθεί μεγάλος αριθμός περιπατητών ομοιόμορφα σε κάθε κορυφή (δηλαδή όπως είναι στην κατάσταση ισορροπίας), φτάνουν μόνο τρεις κορυφές με περιοδικές οριακές συνθήκες προκειμένου να μελετηθεί αυτό το σύστημα. Δημιουργείται ένας γράφος αποτελούμενος από τρεις κορυφές, οι οποίες ενώνονται όλες μεταξύ τους με ισοδύναμες ακμές. Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζεται αυτός ο γράφος:



Εικόνα 16. Γράφος που χρησιμοποιήθηκε για τον έλεγχο εγκυρότητας του κώδικα Kinetic Monte Carlo

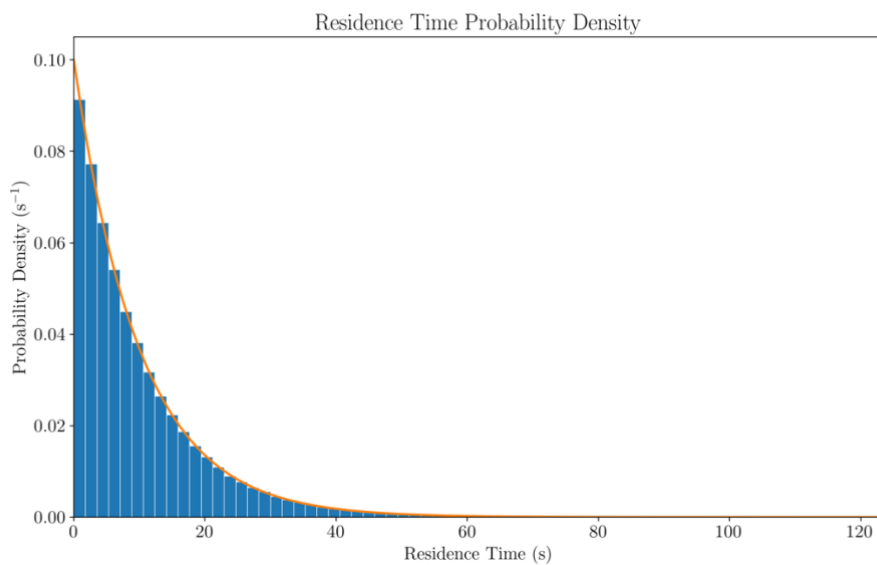
Εάν η σταθερά ρυθμού κάθε κορυφής είναι  $k$ , τότε ο χρόνος παραμονής κάθε περιπατητή σε κάθε ακμή ακολουθεί την εκθετική κατανομή  $\tau \sim \text{Exp}(2k)$ . Έτσι, ο μέσος χρόνος παραμονής σε μία ακμή αναμένεται να είναι ίσος με  $E(\tau) = \frac{1}{2k}$  και η διακύμανση  $V(\tau) = E(\tau)^2 = \left(\frac{1}{2k}\right)^2$ . Επίσης, αν υποθεθεί πως η κάθε κορυφή αναπαριστά ένα σημείο στον μονοδιάστατο χώρο και η απόσταση μεταξύ είναι  $+a$  από την κορυφή  $i - 1$  στην κορυφή  $i$  και  $-a$  από την κορυφή  $i$  στην κορυφή  $i + 1$ , τότε ο συντελεστής αυτοδιάχυσης θα είναι  $D_s = \frac{1}{2} \frac{d\langle r^2 \rangle}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \left( \frac{t}{\bar{\tau}} \cdot a^2 \right) = \frac{a^2}{2\bar{\tau}}$ .

### 3. Αποτελέσματα

Προκειμένου να ελεγχθούν τα παραπάνω, εφαρμόζεται ο κώδικας KMC για το παραπάνω σύστημα με  $k = \frac{1}{20} \text{ s}^{-1}$  και  $a = 1 \text{ \AA}$  με 1000 περιπατητές που αρχικά βρίσκονται ισοπίθانا στις τρεις κορυφές και 500 βήματα. Τότε, προκύπτουν τα εξής:

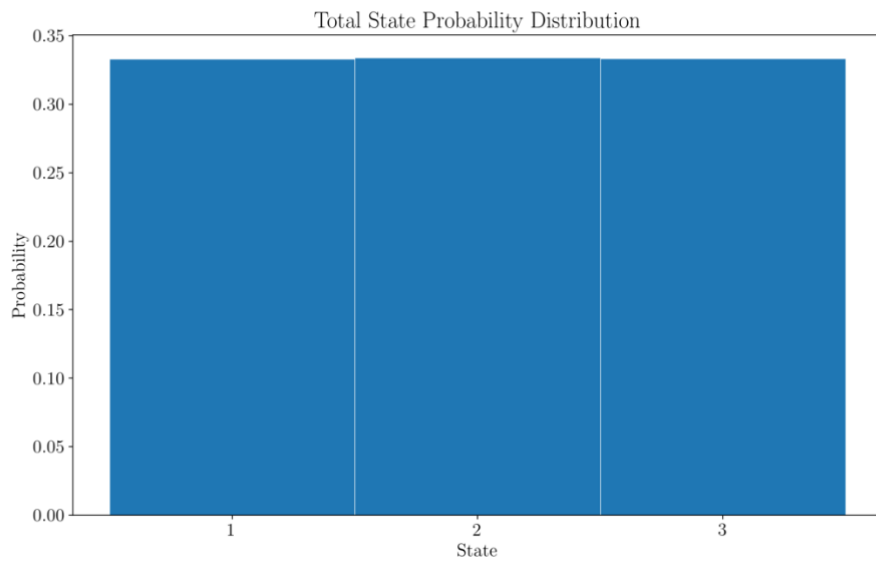
- Ο μέσος χρόνος παραμονής υπολογίζεται ίσος με 10.004 s αντί για 10 s
- Η διακύμανση του χρόνου παραμονής υπολογίζεται ίση με  $100.34 \text{ s}^2$  αντί για  $100 \text{ s}^2$
- Ο συντελεστής αυτοδιάχυσης υπολογίζεται ίσος με  $0.049 \text{ nm}^2/\text{s}$  αντί για  $0.05 \text{ nm}^2/\text{s}$

Παρακάτω φαίνονται τρία διαγράμματα που προκύπτουν από αυτό τον έλεγχο:

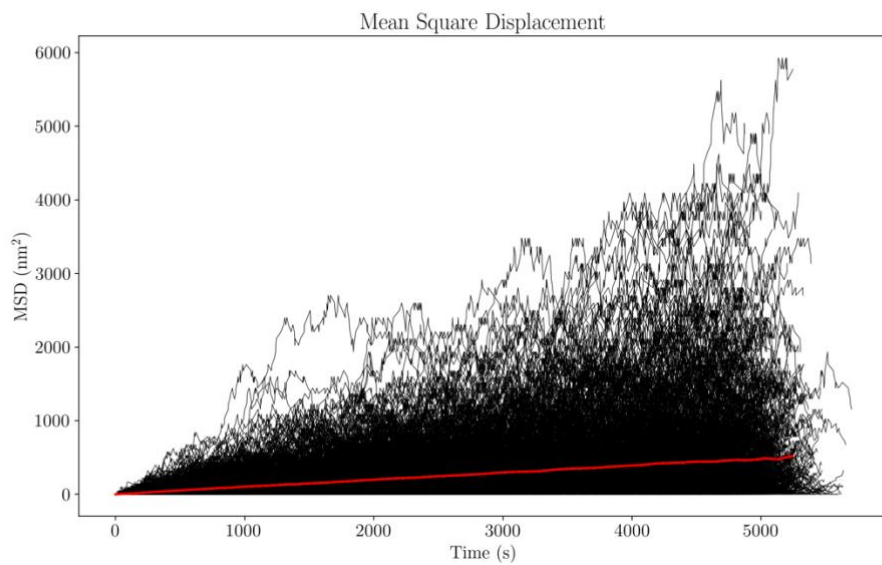


Σχήμα 21. Πυκνότητα πιθανότητας του χρόνου παραμονής για το σύστημα που φαίνεται στην Εικόνα 16. Με πορτοκαλί συνεχή γραμμή φαίνεται η εκθετική κατανομή  $\tau \sim \text{Exp} \left( \frac{1}{10} \text{ s}^{-1} \right)$ .

### 3. Αποτελέσματα



Σχήμα 22. Πιθανότητα ένας περιπατητής να βρίσκεται σε μία συγκεκριμένη κορυφή σε ένα βήμα του.



Σχήμα 23. Μέση τετραγωνική μετατόπιση συναρτήσει του χρόνου. Με κόκκινη γραμμή φαίνεται η μέση τετραγωνική μετατόπιση όλων των περιπατητών και με μαύρες γραμμές η τετραγωνική μετατόπιση του κάθε περιπατητή.

Στο Σχήμα 21 φαίνεται πως οι χρόνοι παραμονής σε κάθε κατάσταση ακολουθούν την αναμενόμενη εκθετική κατανομή.

Στο Σχήμα 22 φαίνεται πως ένας περιπατητής έχει ίση πιθανότητα να βρίσκεται σε κάθε κατάσταση για μία δεδομένη χρονική στιγμή. Αυτό είναι αναμενόμενο, αφού κάθε κατάσταση είναι ίδια με όλες τις υπόλοιπες.

### 3. Αποτελέσματα

Στο Σχήμα 23 φαίνεται πως ενώ οι τετραγωνικές μετατοπίσεις των περιπατητών διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους, η μέση τετραγωνική μετατόπιση είναι γραμμική συναρτήσεως του χρόνου. Επομένως, οι περιπατητές εκτελούν μονοδιάστατο τυχαίο περίπατο, ο οποίος χαρακτηρίζει τη διαχυτική συμπεριφορά. Σε κάθε σημείο στην κόκκινη γραμμή έχει υπολογιστεί και η τυπική απόκλιση από τον μέσο, η οποία δεν φαίνεται στο διάγραμμα επειδή είναι πολύ μικρή. Παρατηρείται ελαφρά απόκλιση από τη γραμμική συμπεριφορά για μεγάλους χρόνους, ενώ η μέση τετραγωνική μετατόπιση δεν αναπαρίσταται καθόλου για τους μεγαλύτερους χρόνους. Για αυτό ευθύνεται το γεγονός πως ο αριθμός των περιπατητών που φθάνουν στους μεγάλους χρόνους είναι σχετικά μικρός, και έτσι ο υπολογισμός του μέσου δεν είναι τόσο ακριβής λόγω μείωσης του πλήθους του δείγματος.

Από τα παραπάνω φαίνεται ξεκάθαρα πως ο αλγόριθμος και ο κώδικας του KMC λειτουργούν επιτυχώς για αυτή την περίπτωση. Έτσι, επιβεβαιώνεται η ισχύς τους.

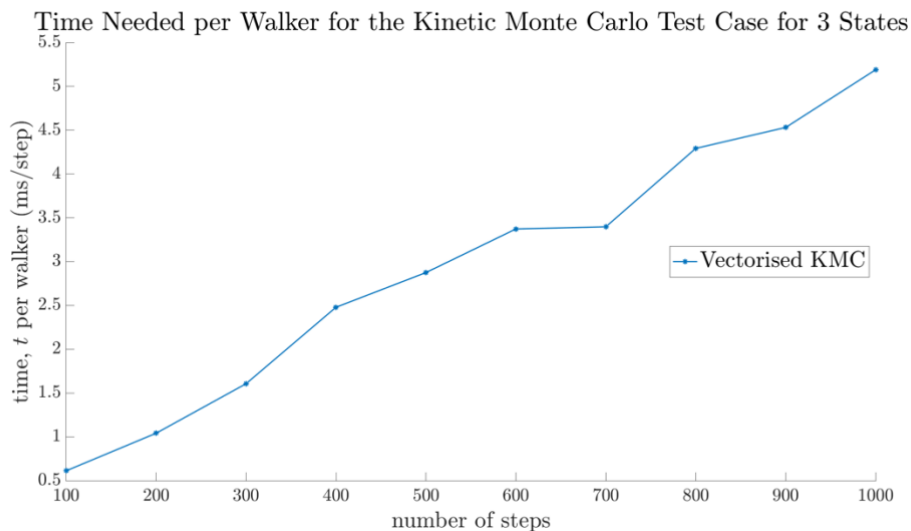
#### Υπολογιστική Επίδοση Χρόνου

Ο κώδικας του KMC δημιουργήθηκε σε δύο εκδοχές. Η πρώτη χρησιμοποιεί λίστες της Python, και έτσι γίνεται διαδοχική προσομοίωση για κάθε περιπατητή, αφού τελειώσει ο αμέσως προηγούμενος (σειριακή εκδοχή). Η δεύτερη χρησιμοποιεί masked arrays της βιβλιοθήκης NumPy και τρέχει παράλληλα το κάθε βήμα για όλους τους περιπατητές (παράλληλη εκδοχή). Δεν γίνεται να χρησιμοποιηθούν απλά arrays της βιβλιοθήκης NumPy, καθώς έτσι δεν μπορούν να σταματούν οι περιπατητές που φθάνουν σε οριακή/ανεξερεύνητη κατάσταση ενώ συνεχίζουν οι υπόλοιποι. Η δεύτερη εκδοχή στις περισσότερες περιπτώσεις είναι σημαντικά αποδοτικότερη από την πρώτη. Για το σύστημα που φαίνεται στην Εικόνα 16 για 1000 περιπατητές και 500 βήματα σε φορητό προσωπικό υπολογιστή με επεξεργαστή 2.7 GHz Intel Core i5, απαιτήθηκαν 1.4 s αντί για 102 s για την εφαρμογή του KMC και 6.3 s αντί για 40.8 s για τον υπολογισμό του συντελεστή διαχυτότητας.

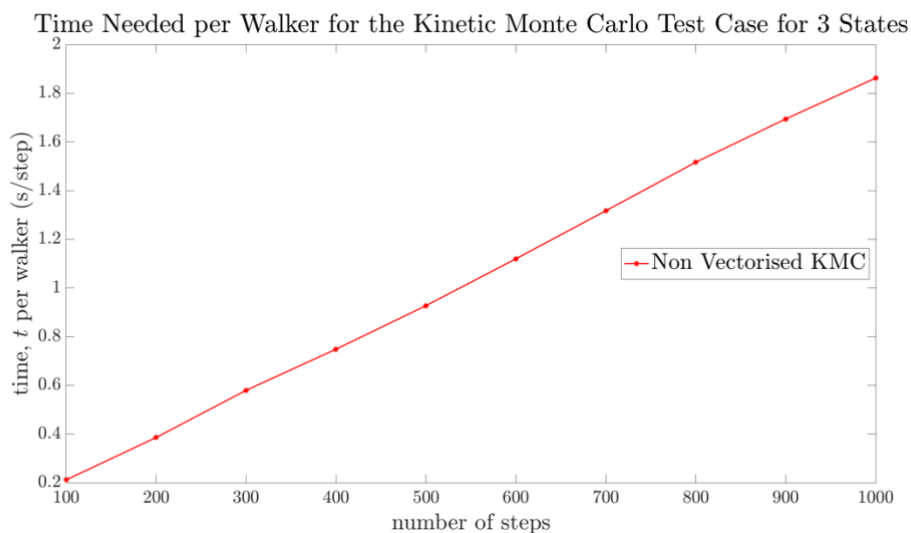
Η επίδοση του κώδικα εξαρτάται από τον αριθμό των περιπατητών, τον αριθμό των βημάτων και το πλήθος των καταστάσεων. Λόγω της μαρκοβιανής φύσης του KMC, και στις δύο μορφές του κώδικα θα πρέπει τα βήματα να εκτελούνται διαδοχικά. Έτσι, αναμένεται πως ο χρόνος που απαιτείται θα είναι πάντα ανάλογος του αριθμού των βημάτων. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τα παρακάτω διαγράμματα:



### 3. Αποτελέσματα



Σχήμα 24. Απαιτούμενος χρόνος παράλληλου κώδικα KMC ανά περιπατητή συναρτήσει του αριθμού βημάτων

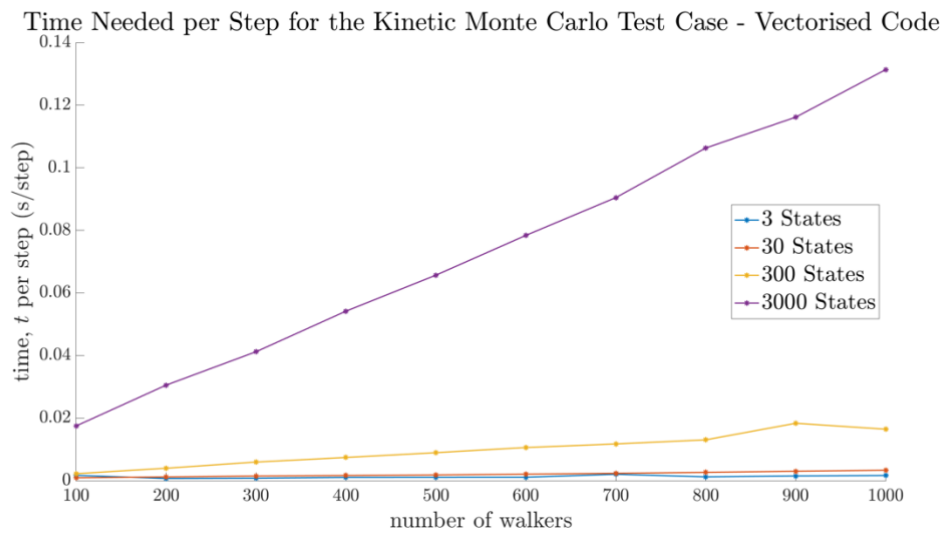


Σχήμα 25. Απαιτούμενος χρόνος σειριακού κώδικα KMC ανά περιπατητή συναρτήσει του αριθμού βημάτων

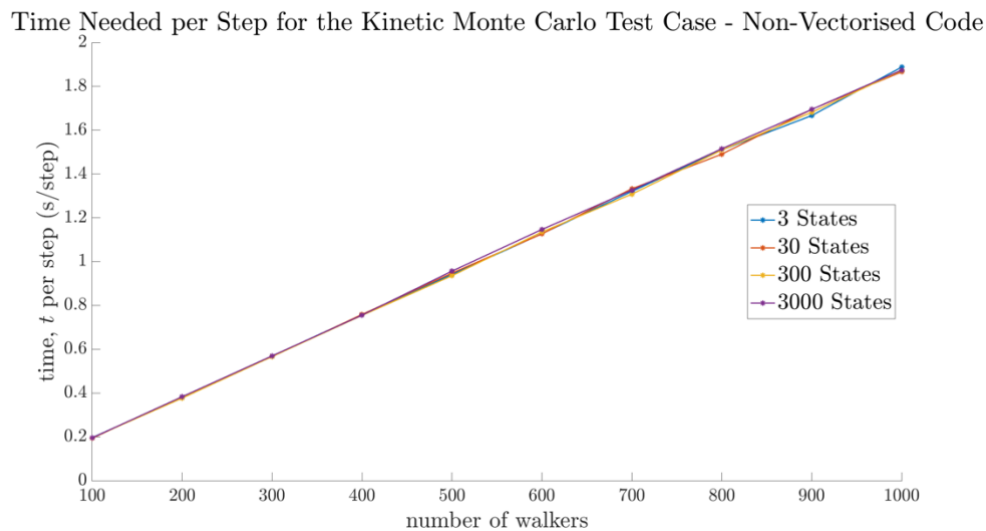
Από τα παραπάνω διαγράμματα επιβεβαιώνεται η υπόθεση πως ο απαιτούμενος χρόνος είναι ανάλογος του αριθμού βημάτων. Παρατηρείται πως στο Σχήμα 24 υπάρχει μία απόκλιση από την γραμμικότητα. Αυτή μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός πως οι χρόνοι σε αυτή την περίπτωση είναι πολύ μικροί, και έτσι επηρεάζονται έντονα από τυχαία γεγονότα που μεταβάλλουν στιγμιαία την ταχύτητα του υπολογιστή. Σε κάθε περίπτωση, φαίνεται πως για όλους τους αριθμούς βημάτων ο παράλληλος κώδικας είναι πολύ πιο αποδοτικός από τον σειριακό, με τον λόγο των απαιτούμενων χρόνων τους να είναι περίπου ίσος με 0.003.

Κατόπιν, εξετάζεται η εξάρτηση από τον αριθμό περιπατητών. Παρακάτω φαίνονται τα διαγράμματα απαιτούμενου χρόνου ανηγμένου ως προς τον αριθμό βημάτων συναρτήσει του αριθμού περιπατητών για διάφορες τιμές του πλήθους των καταστάσεων.

### 3. Αποτελέσματα



Σχήμα 26. Απαιτούμενος χρόνος παράλληλου κώδικα KMC ανά βήμα συναρτήσει του αριθμού περιπατητών

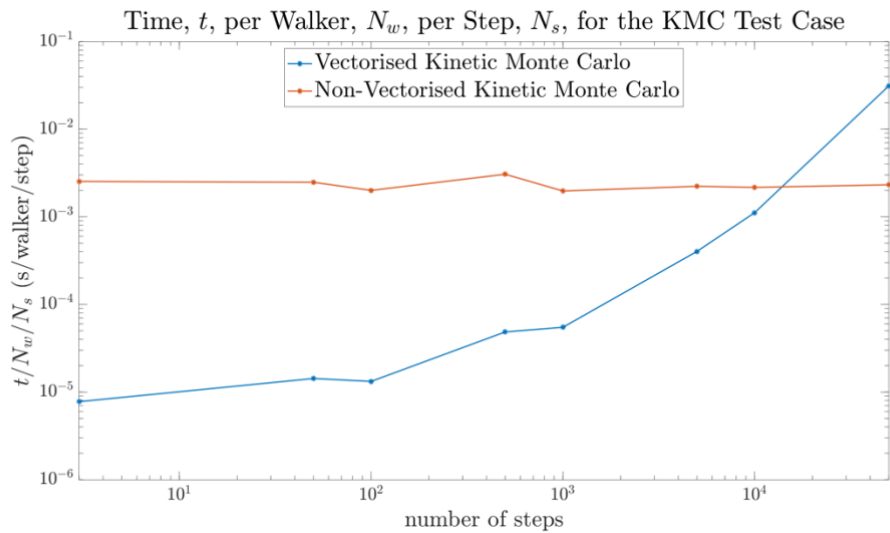


Σχήμα 27. Απαιτούμενος χρόνος σειριακού κώδικα KMC ανά βήμα συναρτήσει του αριθμού περιπατητών

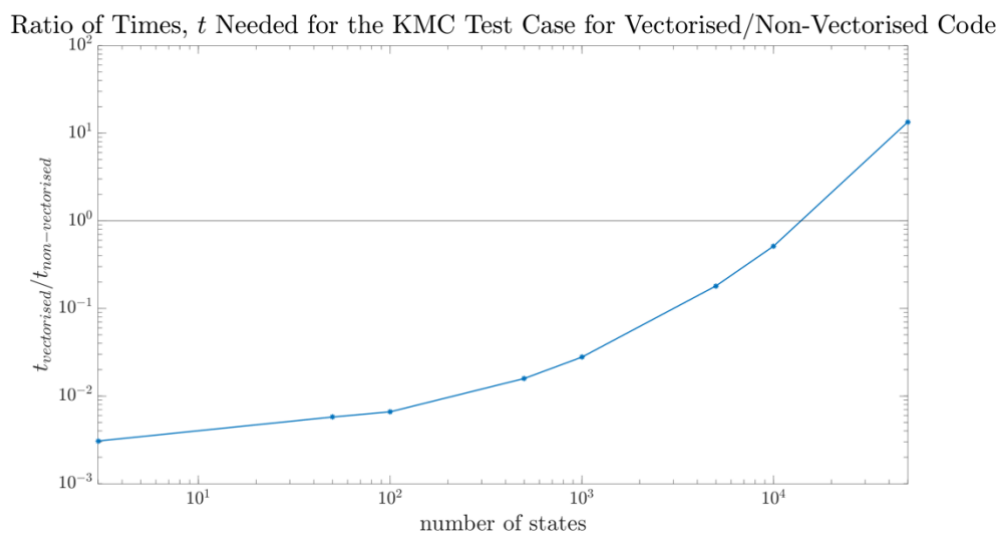
Από τα παραπάνω Σχήματα φαίνεται πως, ειδικά για μικρό πλήθος καταστάσεων, ο παράλληλος κώδικας είναι πολύ ταχύτερος από τον σειριακό. Επίσης, φαίνεται πως ο χρόνος είναι ανάλογος του αριθμού περιπατητών. Έτσι, μπορεί να αναχθεί ως προς αυτόν. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός πως στην περίπτωση του σειριακού κώδικα, φαίνεται πως δεν υπάρχει εξάρτηση από το πλήθος των καταστάσεων, ενώ για τον παράλληλο υπάρχει. Αυτό συνεπάγεται πως με την αύξηση των καταστάσεων, ο σειριακός κώδικας παραμένει το ίδιο αποδοτικός, ενώ ο παράλληλος γίνεται βραδύτερος. Ωστόσο, ακόμα και για 3000 καταστάσεις, ο παράλληλος κώδικας είναι περίπου μία τάξη μεγέθους ταχύτερος από τον σειριακό.

### 3. Αποτελέσματα

Τέλος, εξετάζεται η εξάρτηση από το πλήθος των καταστάσεων. Παρακάτω φαίνονται τα διαγράμματα απαιτούμενου χρόνου ανηγμένου ως προς τον αριθμό βημάτων και περιπατητών συναρτήσει του πλήθους καταστάσεων και του λόγου απαιτούμενου χρόνου για τον παράλληλο προς τον σειριακό κώδικα.



Σχήμα 28. Απαιτούμενος χρόνος ανηγμένος ως προς τον αριθμό βημάτων και περιπατητών συναρτήσει του πλήθους καταστάσεων



Σχήμα 29. Λόγος απαιτούμενου χρόνου παράλληλου προς σειριακού κώδικα συναρτήσει του πλήθους καταστάσεων

Από το Σχήμα 28 επιβεβαιώνεται πως ο σειριακός κώδικας είναι ανεξάρτητος του πλήθους των καταστάσεων, ενώ ο παράλληλος γίνεται βραδύτερος με την αύξηση του πλήθους των καταστάσεων. Για αυτό ευθύνεται το γεγονός πως στον σειριακό κώδικα σε κάθε άλμα μεταξύ αρχικής και τελικής κατάστασης ελέγχονται μόνο οι καταστάσεις που είναι γειτονικές της αρχικής κατάστασης, ενώ στον παράλληλο ελέγχεται το διάνυσμα όλων των καταστάσεων.

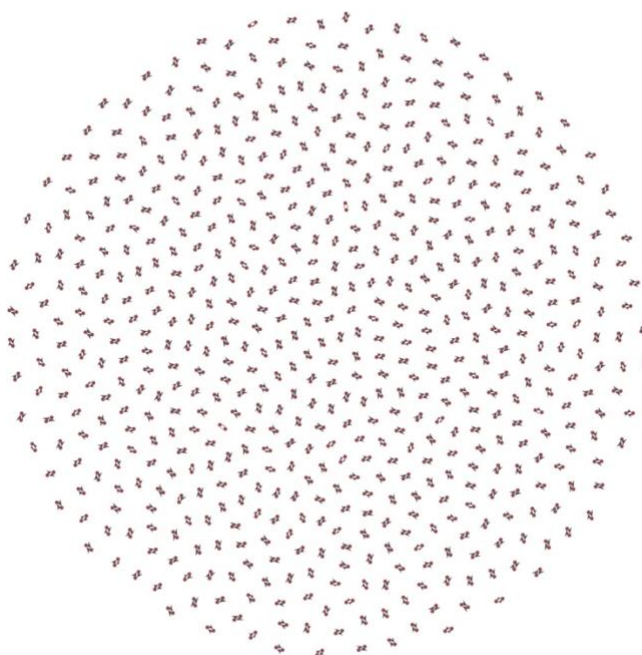
### 3. Αποτελέσματα

Έτσι, ο παράλληλος κώδικας γίνεται σημαντικά βραδύτερος για μεγάλα διανύσματα καταστάσεων. Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 29, από περίπου 15000 καταστάσεις και άνω είναι αποδοτικότερος ο σειριακός κώδικας.

Σημειώνεται πως για την παραπάνω ανάλυση χρησιμοποιήθηκε σημαντικά απλούστερο σύστημα από αυτό της διάχυσης, καθώς έχει μόνο δύο ακμές ανά κορυφή/κατάσταση και δεν έχει οριακές/ανεξερεύνητες κορυφές.

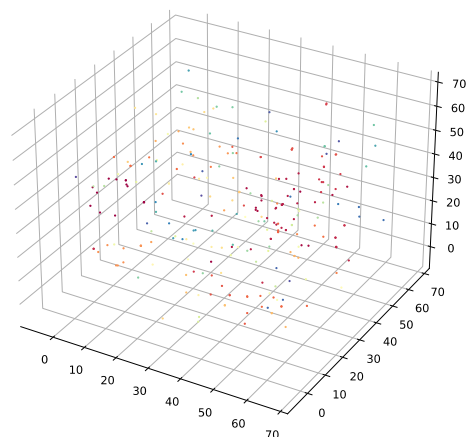
#### Εφαρμογή του Κώδικα KMC

Εφαρμόζεται ο κώδικας KMC σε ένα δείγμα ατακτικού πολυστυρενίου 5 300-μερών που βρίσκεται υπό θερμοκρασία 300 K. Αρχικά, γίνεται η ομαδοποίηση των καταστάσεων. Προκειμένου να γίνει αυτή η ομαδοποίηση, πρέπει να είναι γνωστές όσες περισσότερες καταστάσεις και μεταβάσεις μεταξύ καταστάσεων είναι δυνατόν, και όχι μόνο οι σημαντικές. Έτσι, οι αρχικές εκτιμήσεις για την εύρεση σαγματικών σημείων πραγματοποιείται από ακτίνα 1.53 Å έως και ακτίνα 0.00 Å. Με αυτόν τον τρόπο, λαμβάνονται και μεταβάσεις οι οποίες δεν είναι τόσο σημαντικές, αλλά ενδεχομένως να ενώνουν καταστάσεις μέσα σε μακροκαταστάσεις. Με την εφαρμογή της ενεργειακής ανάλυσης σε αυτές τις αρχικές εκτιμήσεις για εύκαμπτα τα ενοποιημένα μόρια που βρίσκονται μέσα σε ακτίνα 9 Å από το κέντρο το διαχεόμενου μορίου, λαμβάνονται τα ζεύγη καταστάσεων. Παρακάτω φαίνεται ο γράφος αυτών των καταστάσεων, οι καταστάσεις αυτές σε τριδιάστατο χώρο και τα ζεύγη τιμών κινητικών σταθερών – απόστασης μεταξύ ελαχίστων.

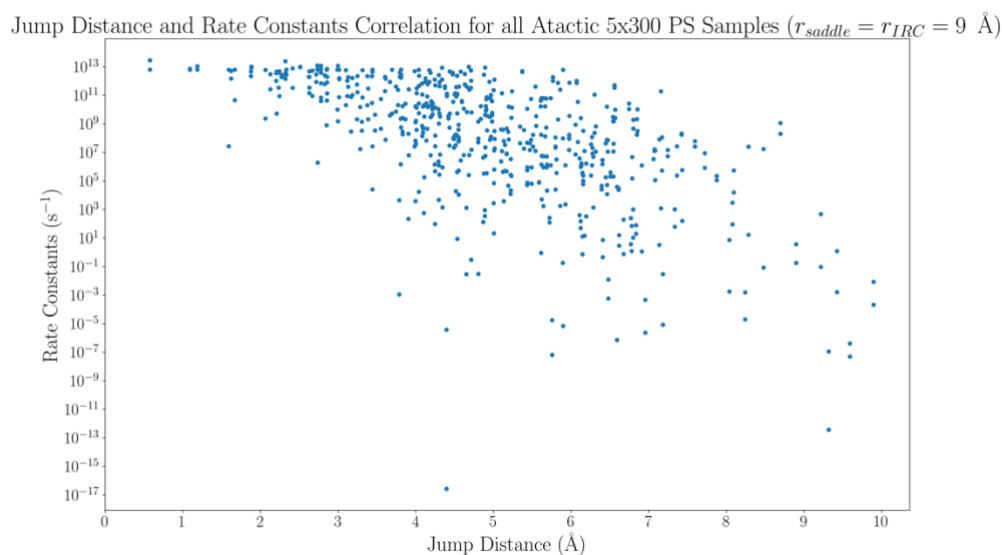


Σχήμα 30. Γράφος καταστάσεων για το δείγμα ατακτικού πολυστυρενίου πέντε 300-μερών

### 3. Αποτελέσματα



Σχήμα 31. Καταστάσεις στον χώρο για το δείγμα ατακτικού πολυστυρενίου πέντε 300-μερών

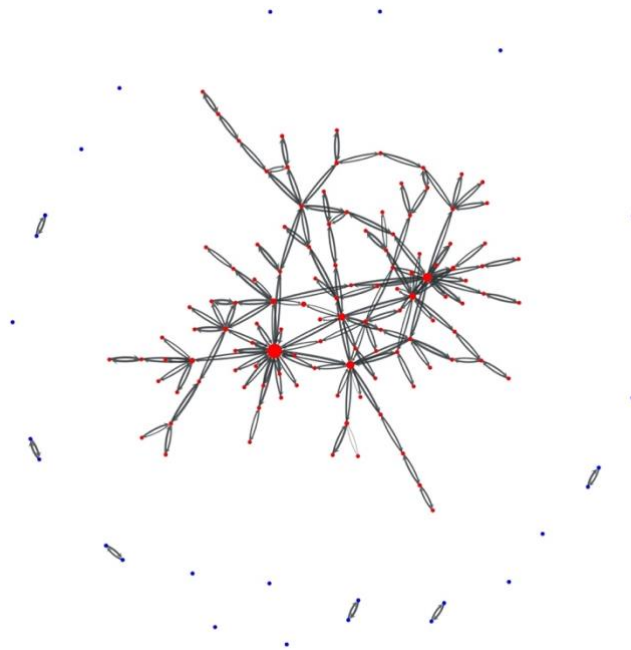


Σχήμα 32. Ζεύγη τιμών κινητικών σταθερών – απόστασης μεταξύ ελαχίστων χώρου για το δείγμα ατακτικού πολυστυρενίου πέντε 300-μερών

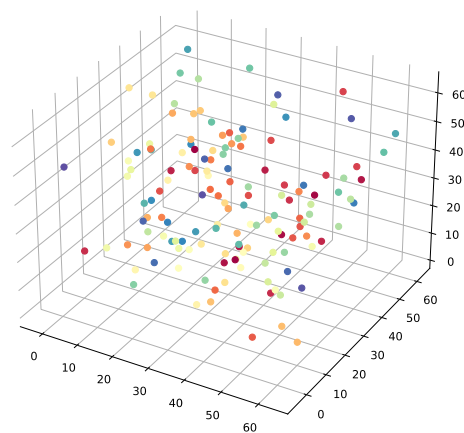
Από το Σχήμα 30 και το Σχήμα 31 φαίνεται πως υπάρχουν πολλές διακριτές κορυφές στον χώρο, οι οποίες ενώνονται ανά δύο με ακμές. Δεν είναι εφικτή η εφαρμογή KMC σε αυτές χωρίς ομαδοποίηση, αφού ο κάθε περιπατητής μπορεί να κινηθεί μόνο σε δύο κορυφές. Από το Σχήμα 32 φαίνεται πως η πλειονότητα των πιο αργών αλμάτων αφορά αποστάσεις μεγαλύτερες από περίπου  $5.5 \text{ \AA}$ . Έτσι, επιλέγεται να ομαδοποιούνται καταστάσεις οι οποίες απέχουν λιγότερο από  $5.5 \text{ \AA}$  μεταξύ τους. Σημειώνεται πως η τιμή αυτή είναι μία αδρή επιλογή, η οποία δύναται να αλλάξει ανά περίπτωση. Η κινητική σταθερά της κάθε ομαδοποιημένης

### 3. Αποτελέσματα

μακροκατάστασης υπολογίζεται ως ο μέσος όρος των κινητικών σταθερών των ακμών που συνδέουν τις επιμέρους κορυφές μεταξύ τους, κάνοντας την παραδοχή πως η κάθε κατάσταση εσωτερικά της μακροκατάστασης είναι ισοπίθανη. Έτσι, προκύπτει ένας γράφος από ομαδοποιημένες καταστάσεις που ενώνονται μεταξύ τους.



Σχήμα 33. Γράφος ομαδοποιημένων καταστάσεων για το δείγμα ατακτικού πολυστυρενίου πέντε 300-μερών. Με κόκκινο απεικονίζονται οι κορυφές οι οποίες παραμένουν κατά την εφαρμογή του KMC, ενώ με μπλε αυτές που εξαιρούνται. Το μέγεθος της κάθε κορυφής είναι ανάλογο του αριθμού των επιμέρους καταστάσεων από τις οποίες αποτελείται και το πάχος των ακμών είναι ανάλογο των κινητικών σταθερών.

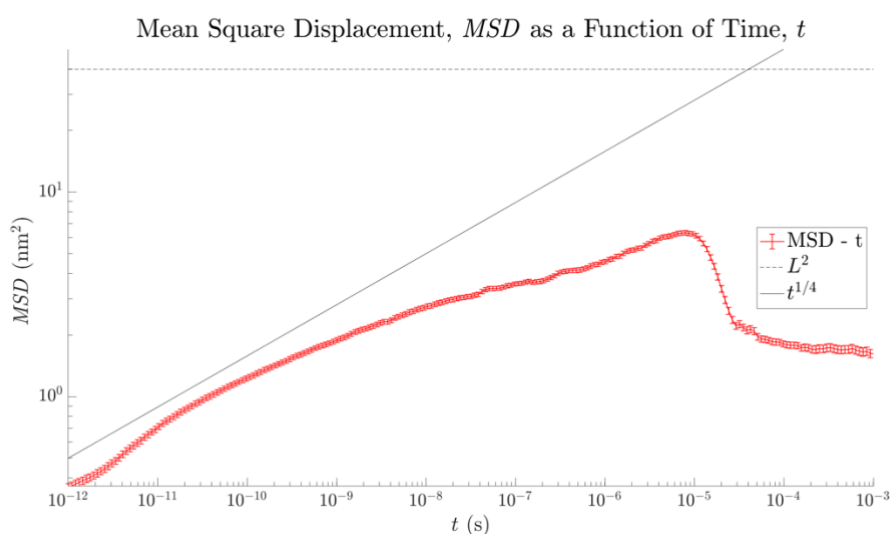


Σχήμα 34. Ομαδοποιημένες καταστάσεις στον χώρο για το δείγμα ατακτικού πολυστυρενίου πέντε 300-μερών

### 3. Αποτελέσματα

Από τα παραπάνω σχήματα φαίνεται πως η ομαδοποίηση έχει πραγματοποιηθεί επιτυχώς. Από το Σχήμα 33 φαίνεται πως όλες οι καταστάσεις έχουν ενσωματωθεί σε έναν ενιαίο γράφο, με εξαίρεση ορισμένες κορυφές χωρίς καμία σύνδεση, ή δυάδες κορυφών. Οι μονές και διπλές κορυφές θεωρείται πως αποτελούν συστάδες προσβάσιμου όγκου οι οποίες δεν ενώνονται με τις υπόλοιπες, και έτσι δεν είναι σημαντικές στο φαινόμενο της διάχυσης. Επομένως, εξαιρούνται κατά την εφαρμογή του KMC.

Εφαρμόζεται ο κώδικας KMC για τον γράφο που φαίνεται στο Σχήμα 33 για 1000 βήματα και 10000 περιπατητές. Παρακάτω φαίνεται το διάγραμμα μέσης τετραγωνικής μετατόπισης συναρτήσει του χρόνου για μικρές τιμές του χρόνου.



Σχήμα 35. Διάγραμμα μέσης τετραγωνικής μετατόπισης συναρτήσει χρόνου. Στο ίδιο σχήμα φαίνεται και το τετράγωνο της ακμής του κουτιού προσομοίωσης,  $L^2$ , καθώς και μία καμπύλη η οποία είναι ανάλογη του  $t^{1/4}$ . Με γραμμές σφάλματος απεικονίζεται το τυπικό σφάλμα από το μέσο.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 35, η σχέση μέσης τετραγωνικής μετατόπισης και χρόνου δεν είναι γραμμική, αλλά είναι ανάλογη του  $t^{1/4}$ . Επομένως, συμπεραίνεται πως έως τα περίπου  $10^{-5}$  s, δεν έχει ξεπεραστεί το όριο της ανώμαλης διάχυσης. Σε μεγαλύτερους χρόνους, φαίνεται πως η μέση τετραγωνική μετατόπιση ελαττώνεται με την αύξηση του χρόνου. Σε αυτή τη μείωση ενδεχομένως να οφείλεται το μικρό μέγεθος του κουτιού προσομοίωσης, αφού μπορεί να έχουν φτάσει οι περιπατητές στα όρια του. Αν και το τετράγωνο της ακμής του κουτιού προσομοίωσης βρίσκεται σε μεγαλύτερες τιμές της μέσης τετραγωνικής μετατόπισης, ενδέχεται οι συστάδες προσβάσιμου όγκου που ενώνονται μεταξύ τους και οδηγούν στη διάχυση να μην εκτείνονται σε ολόκληρο το κουτί. Σε κάθε περίπτωση, το KMC δεν έχει φτάσει στο όριο της διαχυτικής συμπεριφοράς, και επομένως δεν μπορεί να υπολογισθεί συντελεστής διάχυσης με αυτό τον τρόπο. Προκειμένου να μελετηθεί η διαχυτική

### 3. Αποτελέσματα

συμπεριφορά μέσω κινητικής προσομοίωσης Monte Carlo, θα πρέπει να εφαρμοστεί η μεθοδολογία για μεγαλύτερα δείγματα, ή να εφαρμοστεί κάποια άλλη μέθοδος αύξησης των καταστάσεων του γράφου<sup>27</sup>.

#### Υπολογισμός Συντελεστή Αυτοδιάχυσης

Βιβλιογραφικά βρίσκεται πως ο συντελεστής διάχυσης οξυγόνου για θερμοκρασία 298 K σε πολυστυρένιο μοριακού βάρους 280000 g/mol έχει προσδιοριστεί πειραματικά ίσος με  $2.03 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  και για 90000 g/mol ίσος με  $2.07 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Φαίνεται πως άνω των 50000 g/mol δεν υπάρχει μεγάλη εξάρτηση του συντελεστή διάχυσης από το μοριακό βάρος.<sup>71</sup>

Πραγματοποιείται ένας αδρός υπολογισμός του συντελεστή αυτοδιάχυσης για κάθε δείγμα χρησιμοποιώντας την έκφραση για ισότροπα άλατα σε απλό κυβικό πλέγμα<sup>37</sup>:

$$D = \frac{1}{6} k_{\text{avg}} l_{\text{avg}}^2 \quad (42)$$

όπου  $k_{\text{avg}}$  είναι ο γεωμετρικός μέσος όρος των σταθερών ρυθμού

$l_{\text{avg}}$  είναι ο αριθμητικός μέσος όρος των αποστάσεων μεταξύ των ελαχίστων

Έτσι, υπολογίζεται ένας συντελεστής διάχυσης για κάθε δείγμα σε κάθε περίπτωση εύκαμπτων βαθμών ελευθερίας.

Για την περίπτωση όπου είναι εύκαμπτο μόνο το διαχεόμενο μόριο, ο αριθμητικός μέσος όρος των συντελεστών αυτοδιάχυσης είναι ίσος με  $4.40 \times 10^{-28} \text{ cm}^2/\text{s}$  με τυπική απόκλιση  $8.10 \times 10^{-28} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Η τιμή αυτή είναι 21 τάξεις μεγέθους μικρότερη από την πειραματική. Αυτή η μεγάλη απόκλιση μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός πως δεν υπήρχε καμία ευκαμψία από τις αλυσίδες του πολυμερούς ώστε να διευκολυνθεί η κίνηση του διαχεόμενου μορίου.

Για την περίπτωση όπου είναι εύκαμπτα και όλα τα ενοποιημένα άτομα του πολυμερούς σε ακτίνα  $9 \text{ \AA}$  από το κέντρο του διαχεόμενου μορίου, ο αριθμητικός μέσος όρος των συντελεστών αυτοδιάχυσης είναι ίσος με  $2.41 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  με τυπική απόκλιση  $2.19 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Το σχετικό σφάλμα του μέσου όρου από την πειραματική τιμή για μοριακό βάρος 90000 g/mol είναι ίσο με 16 %. Η απόκλιση αυτή είναι λογική, και μπορεί να αποδοθεί σε αρκετούς παράγοντες. Αρχικά, ο συντελεστής διαχυτότητας έχει υπολογισθεί με πολύ αδρό τρόπο. Επιπλέον, το δυναμικό του οξυγόνου που χρησιμοποιήθηκε ήταν της μορφής σφαίρας Lennard-Jones. Αυτό συνεπάγεται πως δεν λήφθηκε υπόψη η διατομική φύση του οξυγόνου, ούτε η ασυμμετρία του. Τέλος, έχουν γίνει και άλλες παραδοχές που μπορούν να



### 3. Αποτελέσματα

βρεθούν στην ενότητα Μεθοδολογία. Αυτή η σημαντική βελτίωση της τιμής του συντελεστή αυτοδιάχυσης με την προσθήκη επιπλέον εύκαμπτων βαθμών ελευθερίας επιβεβαιώνει πως εκτός από την κίνηση του διαχεόμενου μορίου, είναι σημαντική και η κίνηση των ενοποιημένων ατόμων των πολυμερικών αλυσίδων στην περιοχή γύρω από αυτό.

## 4. Συμπεράσματα

Πραγματοποιήθηκε γεωμετρική ανάλυση σε δείγματα πέντε 300-μερών για θερμοκρασίες 300 K, 400 K και 500 K για διάφορες ακτίνες van der Waals. Παρατηρήθηκε πως τόσο με την αύξηση της θερμοκρασίας όσο και με τη μείωση της ακτίνας van der Waals αυξάνεται ο συνολικός προσβάσιμος όγκος του πολυμερούς. Και στις δύο περιπτώσεις, η αύξηση αυτή ευθύνεται τόσο στη δημιουργία νέων συστάδων προσβάσιμου όγκου όσο και στην επέκταση των ήδη υπάρχουσων.

Υπολογίσθηκαν οι συντεταγμένες των ελαχίστων και οι σταθερές ρυθμού για τα διαχυτικά άλματα στα δείγματα πολυστυρενίου που αποτελούνταν από τέσσερις 80-μερείς αλυσίδες υπό θερμοκρασία 300 K για εύκαμπτο μόνο το διαχεόμενο μόριο και εύκαμπτα όλα τα ενοποιημένα άτομα σε ακτίνα  $9 \text{ \AA}$  από το κέντρο του διαχεόμενου μορίου. Στην περίπτωση όπου μόνο το διαχεόμενο μόριο θεωρούνταν εύκαμπτο και το πολυμερές άκαμπτο, παρατηρήθηκε η ύπαρξη πολύ μεγάλου εύρους κινητικών σταθερών που κυμαίνονταν από  $10^{-60} \text{ s}^{-1}$  έως  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ . Οι πολύ χαμηλές κινητικές σταθερές αποδίδονται στην ακαμψία του πολυμερούς, η οποία οδηγεί σε πολύ μεγάλες ενέργειες ενεργοποίησης και επομένως αργές μεταβάσεις. Η κατανομή των αποστάσεων μεταξύ των ελαχίστων είναι πιο στενή, με τα περισσότερα άλματα να έχουν αποστάσεις από  $2 \text{ \AA}$  έως  $6 \text{ \AA}$ . Δεν παρατηρήθηκε κάποια σημαντική σχέση σταθερών ρυθμού – αλμάτων. Όσον αφορά στην περίπτωση όπου εκτός του διαχεόμενου μορίου είναι εύκαμπτα και όλα τα ενοποιημένα άτομα σε ακτίνα  $9 \text{ \AA}$  από το κέντρο του, φάνηκε πως και πάλι η κατανομή των κινητικών σταθερών ήταν ευρεία, αφού κυμαίνονταν από  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$  έως  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ . Η αρκετά υψηλότερη ελάχιστη κινητική σταθερά σε σχέση με την περίπτωση όπου είναι εύκαμπτο μόνο το διαχεόμενο μόριο ευθύνεται στο γεγονός πως τα ενοποιημένα άτομα του πολυμερούς δύναται να κινηθούν, και επομένως διευκολύνουν τη διάχυση του μορίου. Επίσης, οι αποστάσεις ακολουθούν κατανομή που είναι παρόμοια της κανονικής με μέσο όρο  $4.93 \text{ \AA}$  και τυπική απόκλιση  $1.48 \text{ \AA}$ . Γενικά, τα μικρά άλματα φαίνεται πως αντιστοιχούν σε υψηλές κινητικές σταθερές και οι χαμηλές κινητικές σταθερές αντιστοιχούν σε μεγάλα άλματα. Κρίνεται πως τα αποτελέσματα της ανάλυσης στην περίπτωση όπου είναι εύκαμπτα όλα τα ενοποιημένα άτομα σε ακτίνα  $9 \text{ \AA}$  από το κέντρο του διαχεόμενου μορίου είναι σημαντικά πιο αξιόπιστα από αυτά όπου το πολυμερές είναι άκαμπτο.

Ελέγχθηκε ο κώδικας της κινητικής προσομοίωσης Monte Carlo σε μία περίπτωση όπου είναι γνωστή η αναλυτική επίλυση και επιβεβαιώθηκε η ισχύς του. Επιπλέον, μέσω ανάλυσης της

#### 4. Συμπεράσματα

αποδοτικότητάς του, φάνηκε πως η έκδοση όπου είναι παράλληλοι οι υπολογισμοί είναι στις περισσότερες περιπτώσεις σημαντικά ταχύτερη από την έκδοση όπου είναι σειριακοί οι υπολογισμοί. Ωστόσο, στην περίπτωση όπου το σύστημα αποτελείται από πολλές κορυφές/καταστάσεις, ο σειριακός κώδικας αποδείχθηκε πως είναι ταχύτερος, καθώς είναι ανεξάρτητος από τον αριθμό τους. Εφαρμόστηκε ο κώδικας της κινητικής προσομοίωσης Monte Carlo σε ένα δείγμα ατακτικού πολυστυρενίου που αποτελούνταν από πέντε αλυσίδες 300-μερών σε θερμοκρασία 300 K. Παρατηρήθηκε πως στους χρόνους όπου μπορούσε να εφαρμοστεί το KMC, το σύστημα βρισκόταν στην περιοχή ανώμαλης διάχυσης. Επομένως, προκειμένου να αναλυθεί η διάχυση μέσω KMC, είναι απαραίτητη η εφαρμογή της μεθόδου σε μεγαλύτερα δείγματα, ή η αύξηση των κορυφών του γράφου των καταστάσεων.

Πραγματοποιήθηκε ένας αδρός υπολογισμός του συντελεστή αυτοδιάχυσης στην περίπτωση όπου είναι εύκαμπτο μόνο το διαχεόμενο μόριο ( $4.40 \times 10^{-28} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) και στην περίπτωση όπου είναι εύκαμπτα και τα ενοποιημένα άτομα του πολυμερούς σε ακτίνα  $9 \text{ \AA}$  από το κέντρο του διαχεόμενου μορίου ( $2.41 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ). Στην δεύτερη περίπτωση, η τιμή που προέκυψε ήταν σημαντικά πιο ακριβής από την πρώτη περίπτωση, με σφάλμα 16 % σε σχέση με τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα. Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα πως η ευκαμψία των πολυμερικών αλυσίδων είναι σημαντική για το φαινόμενο της διάχυσης μικρών μορίων σε υαλώδη πολυμερή.

## 5. Βιβλιογραφία

- (1) Hiemenz, P. C.; Lodge, T. P. *Polymer Chemistry*, 1st Editio.; CRC Press, 2007. <https://doi.org/10.1201/9781420018271>.
- (2) Sastri, V. R. Commodity Thermoplastics. *Plast. Med. Devices* **2010**, 73–119. <https://doi.org/10.1016/b978-0-8155-2027-6.10006-6>.
- (3) Demirors, M. Styrene Polymers and Copolymers. In *Applied Polymer Science: 21st Century*; Elsevier, 2000; pp 93–106. <https://doi.org/10.1016/B978-008043417-9/50009-X>.
- (4) Lyulin, A. V.; Michels, M. A. J. Molecular Dynamics Simulation of Bulk Atactic Polystyrene in the Vicinity of Tg. *Macromolecules* **2002**, 35 (4), 1463–1472. <https://doi.org/10.1021/ma011318u>.
- (5) Weber, H.; Paul, W. Penetrant Diffusion in Frozen Polymer Matrices: A Finite-Size Scaling Study of Free Volume Percolation. *Phys. Rev. E - Stat. Physics, Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* **1996**, 54 (4), 3999–4007. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.54.3999>.
- (6) Frisch, H. L.; Stern, S. A. Diffusion of Small Molecules in Polymers. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **1983**, 11 (2), 123–187. <https://doi.org/10.1080/01611598308244062>.
- (7) Theodorou, D. N. *Principles of Molecular Simulation of Gas Transport in Polymers*; 2006. <https://doi.org/10.1002/047002903X.ch2>.
- (8) Rudin, A.; Choi, P. Diffusion in Polymers. In *The Elements of Polymer Science & Engineering*; Elsevier, 2013; Vol. 269, pp 275–304. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-382178-2.00006-7>.
- (9) Theodorou, D. N. Tracking the Dynamics of Systems Evolving through Infrequent Transitions in a Network of Discrete States. In *Hierarchical Methods for Dynamics in Complex Molecular Systems IAS Winter School Lecture Notes*; 2012; pp 347–389.
- (10) Gardiner, C. W. *Handbook of Stochastic Methods*, 2nd ed.; Springer, 1985.
- (11) Van Kampen, N. G. Markov Processes. In *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*; Elsevier, 2007; pp 73–95. <https://doi.org/10.1016/B978-044452965-7/50007-6>.
- (12) Van Kampen, N. G. The Master Equation. In *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*; Elsevier, 2007; pp 96–133. [https://doi.org/10.1016/B978-044452965-](https://doi.org/10.1016/B978-044452965-7/50007-6)

- 7/50008-8.
- (13) Feller, W. *An Introduction to Probability Theory and Its Applications*, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc., 1971; Vol. 2.
- (14) Voter, A. F.; Mendeley. Introduction to the Kinetic Monte Carlo Method. *Radiat. Eff.* **2005**, 1–23.
- (15) Arizzi, S.; Mott, P. H.; Suter, U. W. Space Available to Small Diffusants in Polymeric Glasses: Analysis of Unoccupied Space and Its Connectivity. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1992**, 30 (5), 415–426. <https://doi.org/10.1002/polb.1992.090300501>.
- (16) Ledoux, H.; Gold, C. M. Modelling Three-Dimensional Geoscientific Fields with the Voronoi Diagram and Its Dual. *Int. J. Geogr. Inf. Sci.* **2008**, 22 (5), 547–574. <https://doi.org/10.1080/13658810701517120>.
- (17) Ledoux, H. Modelling Three-Dimensional Fields in Geoscience with the Voronoi Diagram and Its Dual, University of Glamorgan, 2006.
- (18) Aurenhammer, F. Voronoi Diagrams - A Survey of a Fundamental Data Structure. *ACM Comput. Surv.* **1991**, 23 (3), 345–405.
- (19) Boots, B.; Chiu, S. N. O. K. Algorithms for Computing Voronoi Diagrams. **2008**, 229–290. <https://doi.org/10.1002/9780470317013.ch4>.
- (20) Tanemura, M.; Ogawa, T.; Ogita, N. A New Algorithm for Three-Dimensional Voronoi Tessellation. *J. Comput. Phys.* **1983**, 51 (2), 191–207. [https://doi.org/10.1016/0021-9991\(83\)90087-6](https://doi.org/10.1016/0021-9991(83)90087-6).
- (21) Theodorou, D. N. Hierarchical Modelling of Polymeric Materials. *Chem. Eng. Sci.* **2007**, 62 (21), 5697–5714. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.04.048>.
- (22) Shaw, D. E.; Dror, R. O.; Salmon, J. K.; Grossman, J. P.; MacKenzie, K. M.; Bank, J. A.; Young, C.; Deneroff, M. M.; Batson, B.; Bowers, K. J.; Chow, E.; Eastwood, M. P.; Ierardi, D. J.; Klepeis, J. L.; Kuskin, J. S.; Larson, R. H.; Lindorff-Larsen, K.; Maragakis, P.; Moraes, M. A.; Piana, S.; Shan, Y.; Towles, B. Millisecond-Scale Molecular Dynamics Simulations on Anton. In *Proceedings of the Conference on High Performance Computing Networking, Storage and Analysis, SC '09*; 2009; pp 1–11. <https://doi.org/10.1145/1654059.1654099>.
- (23) Takeuchi, H.; Roe, R. J.; Mark, J. E. Molecular Dynamics Simulation of Diffusion of Small Molecules in Polymers. II. Effect of Free Volume Distribution. *J. Chem. Phys.* **1990**, 93 (12), 9042–9048. <https://doi.org/10.1063/1.459194>.

- (24) Takeuchi, H. A Jump Motion of Small Molecules in Glassy Polymers: A Molecular Dynamics Simulation. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93* (3), 2062–2067. <https://doi.org/10.1063/1.459083>.
- (25) Andersen, M.; Panosetti, C.; Reuter, K. A Practical Guide to Surface Kinetic Monte Carlo Simulations. *Front. Chem.* **2019**, *7* (APR). <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00202>.
- (26) Voter, A. F.; Doll, J. D. Dynamical Corrections to Transition State Theory for Multistate Systems: Surface Self-Diffusion in the Rare-Event Regime. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82* (1), 80–92. <https://doi.org/10.1063/1.448739>.
- (27) Greenfield, M. L.; Theodorou, D. N. Coarse-Grained Molecular Simulation of Penetrant Diffusion in a Glassy Polymer Using Reverse and Kinetic Monte Carlo. *Macromolecules* **2001**, *34* (24), 8541–8553. <https://doi.org/10.1021/ma002157h>.
- (28) Cohen, M. H.; Turnbull, D. Molecular Transport in Liquids and Glasses. *J. Chem. Phys.* **1959**, *31* (5), 1164–1169. <https://doi.org/10.1063/1.1730566>.
- (29) Vrentas, J. S.; Duda, J. L. Diffusion in Polymer—Solvent Systems. I. Reexamination of the Free-Volume Theory. *J Polym Sci Polym Phys Ed* **1977**, *15* (3), 403–416. <https://doi.org/10.1002/pol.1977.180150302>.
- (30) Brandt, W. W. Model Calculation of the Temperature Dependence of Small Molecule Diffusion in High Polymers. *J. Phys. Chem.* **1959**, *63* (7), 1080–1084. <https://doi.org/10.1021/j150577a012>.
- (31) DiBenedetto, A. T. Molecular Properties of Amorphous High Polymers. II. An Interpretation of Gaseous Diffusion through Polymers. *J. Polym. Sci. Part A Gen. Pap.* **1963**, *1* (11), 3477–3487. <https://doi.org/10.1002/pol.1963.100011117>.
- (32) Pace, R. J.; Datyner, A. Statistical Mechanical Model for Diffusion of Simple Penetrants in Polymers. I. Theory. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1979**, *17* (3), 437–451. <https://doi.org/10.1002/pol.1979.180170309>.
- (33) Barrer, R. M.; Barrie, J. A.; Slater, J. Sorption and Diffusion in Ethyl Cellulose. Part III. Comparison between Ethyl Cellulose and Rubber. *J. Polym. Sci.* **1958**, *27* (115), 177–197. <https://doi.org/10.1002/pol.1958.1202711515>.
- (34) Petropoulos, J. H. On the Dual Mode Gas Transport Model for Glassy Polymers. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1988**, *26* (5), 1009–1020. <https://doi.org/10.1002/polb.1988.090260506>.

- (35) Jagodic, F.; Borštnik, B.; Ažman, A. Model Calculation of the Gas Diffusion through the Polymer Bulk. *Macromol. Chem.* **1973**, *231*, 221–231. <https://doi.org/10.1002/macp.1973.021730115>.
- (36) Gusev, A. A.; Suter, U. W. Dynamics of Small Molecules in Dense Polymers Subject to Thermal Motion. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99* (3), 2228–2234. <https://doi.org/10.1063/1.466198>.
- (37) Greenfield, M. L.; Theodorou, D. N. Molecular Modeling of Methane Diffusion in Glassy Atactic Polypropylene via Multidimensional Transition State Theory. *Macromolecules* **1998**, *31* (20), 7068–7090. <https://doi.org/10.1021/ma980750h>.
- (38) Greenfield, M. L.; Theodorou, D. N. Geometric Analysis of Diffusion Pathways in Glassy and Melt Atactic Polypropylene. *Macromolecules* **1993**, *26* (20), 5461–5472. <https://doi.org/10.1021/ma00072a026>.
- (39) Neyertz, S.; Brown, D. A Trajectory-Extending Kinetic Monte Carlo (TEKMC) Method for Estimating Penetrant Diffusion Coefficients in Molecular Dynamics Simulations of Glassy Polymers. *Macromolecules* **2010**, *43* (21), 9210–9214. <https://doi.org/10.1021/ma1019895>.
- (40) Takeuchi, H.; Okazaki, K. Molecular Dynamics Simulation of Diffusion of Simple Gas Molecules in a Short Chain Polymer. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92* (9), 5643–5652. <https://doi.org/10.1063/1.458496>.
- (41) Rycroft, C. H. VORO++: A Three-Dimensional Voronoi Cell Library in C++. *Chaos* **2009**, *19* (4), 2008–2009. <https://doi.org/10.1063/1.3215722>.
- (42) Ahrens, J.; Geveci, B.; Law, C. ParaView: An End-User Tool for Large Data Visualization. *Vis. Handb.* **2005**.
- (43) Dodd, L. R.; Theodorou, D. N. Analytical Treatment of the Volume and Surface Area of Molecules Formed by an Arbitrary Collection of Unequal Spheres Intersected by Planes. *Mol. Phys.* **1991**, *72* (6), 1313–1345. <https://doi.org/10.1080/00268979100100941>.
- (44) Sevick, E. M.; Monson, P. A.; Ottino, J. M. Monte Carlo Calculations of Cluster Statistics in Continuum Models of Composite Morphology. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88* (2), 1198–1206. <https://doi.org/10.1063/1.454720>.
- (45) Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. VMD: Visual Molecular Dynamics. *J. Mol. Graph.* **1996**, *14* (1), 33–38. [https://doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](https://doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5).

- (46) Vogiatzis, G. G.; van Breemen, L. C. A.; Hütter, M. Structural Transitions in Glassy Atactic Polystyrene Using Transition-State Theory. *J. Phys. Chem. B* **2021**, *125* (26), 7273–7289. <https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.1c02618>.
- (47) Baker, J. An Algorithm for the Location of Transition States. *J. Comput. Chem.* **1986**, *7* (4), 385–395. <https://doi.org/10.1002/jcc.540070402>.
- (48) Fukui, K. The Path of Chemical Reactions - The IRC Approach. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14* (12), 363–368. <https://doi.org/10.1021/ar00072a001>.
- (49) Maeda, S.; Harabuchi, Y.; Ono, Y.; Taketsugu, T.; Morokuma, K. Intrinsic Reaction Coordinate: Calculation, Bifurcation, and Automated Search. *Int. J. Quantum Chem.* **2015**, *115* (5), 258–269. <https://doi.org/10.1002/qua.24757>.
- (50) Page, M.; McIver, J. W. On Evaluating the Reaction Path Hamiltonian. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88* (2), 922–935. <https://doi.org/10.1063/1.454172>.
- (51) Vogiatzis, G. G.; van Breemen, L. C. A.; Theodorou, D. N.; Hütter, M. Free Energy Calculations by Molecular Simulations of Deformed Polymer Glasses. *Comput. Phys. Commun.* **2020**, *249*, 107008. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2019.107008>.
- (52) Johansen, A. M. Monte Carlo Methods. In *International Encyclopedia of Education*; Elsevier, 2010; pp 296–303. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044894-7.01543-8>.
- (53) Rubinstein, R. Y.; Kroese, D. P. *Simulation and the Monte Carlo Method*; Wiley Series in Probability and Statistics; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2016. <https://doi.org/10.1002/9781118631980>.
- (54) Metropolis, N. C. The Beginning of the Monte Carlo Method. *Los Alamos Sci.* **1987**, *15* (Special Issue, Stanislaw Ulam 1909-1984), 125–130. <https://doi.org/10.2172/1054744>.
- (55) Kang, H. C.; Weinberg, W. H. Dynamic Monte Carlo with a Proper Energy Barrier: Surface Diffusion and Two-Dimensional Domain Ordering. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90* (5), 2824–2830. <https://doi.org/10.1063/1.455932>.
- (56) Theodorou, D. N.; Mavrantzas, V. G. Diffusion of Small Molecules in Disordered Media: Study of the Effect of Kinetic and Spatial Heterogeneities. *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56* (8), 2789–2801. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00510-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00510-8).
- (57) Fichtorn, K. A.; Weinberg, W. H. Theoretical Foundations of Dynamical Monte Carlo Simulations. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95* (2), 1090–1096. <https://doi.org/10.1063/1.461138>.
- (58) Beeler, J. R. Displacement Spikes in Cubic Metals. I.  $\alpha$  Iron, Copper, and Tungsten. *Phys. Rev.* **1966**, *150* (2), 470–487. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.150.470>.



- (59) Bortz, A. B.; Kalos, M. H.; Lebowitz, J. L. A New Algorithm for Monte Carlo Simulation of Ising Spin Systems. *J. Comput. Phys.* **1975**, *17* (1), 10–18. [https://doi.org/10.1016/0021-9991\(75\)90060-1](https://doi.org/10.1016/0021-9991(75)90060-1).
- (60) Chatterjee, A.; Vlachos, D. G. An Overview of Spatial Microscopic and Accelerated Kinetic Monte Carlo Methods. *J. Comput. Mater. Des.* **2007**, *14* (2), 253–308. <https://doi.org/10.1007/s10820-006-9042-9>.
- (61) Leetmaa, M.; Skorodumova, N. V. KMCLib: A General Framework for Lattice Kinetic Monte Carlo (KMC) Simulations. *Comput. Phys. Commun.* **2014**, *185* (9), 2340–2349. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2014.04.017>.
- (62) Hoffmann, M. J.; Matera, S.; Reuter, K. Kmos: A Lattice Kinetic Monte Carlo Framework. *Comput. Phys. Commun.* **2014**, *185* (7), 2138–2150. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2014.04.003>.
- (63) Garcia Cardona, C.; Wagner, G.; Tikare, V.; Holm, E.; Plimpton, S.; Thompson, A.; Slepoy, A.; Zhou, X.; Battaile, C.; Chandross, M. *Crossing the Mesoscale No-Man's Land via Parallel Kinetic Monte Carlo*; Albuquerque, NM, and Livermore, CA (United States), 2009. <https://doi.org/10.2172/966942>.
- (64) Peixoto, T. P. The Graph-Tool Python Library. 2014. <https://doi.org/10.6084/m9.figshare.1164194>.
- (65) Vogiatzis, G. G.; Theodorou, D. N. Local Segmental Dynamics and Stresses in Polystyrene-C60 Mixtures. *Macromolecules* **2014**, *47* (1), 387–404. <https://doi.org/10.1021/ma402214r>.
- (66) Milano, G.; Müller-Plathe, F. Mapping Atomistic Simulations to Mesoscopic Models: A Systematic Coarse-Graining Procedure for Vinyl Polymer Chains. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (39), 18609–18619. <https://doi.org/10.1021/jp0523571>.
- (67) Spyriouni, T.; Tzoumanekas, C.; Theodorou, D.; Müller-Plathe, F.; Milano, G. Coarse-Grained and Reverse-Mapped United-Atom Simulations of Long-Chain Atactic Polystyrene Melts: Structure, Thermodynamic Properties, Chain Conformation, and Entanglements. *Macromolecules* **2007**, *40* (10), 3876–3885. <https://doi.org/10.1021/ma0700983>.
- (68) Theodorou, D. N.; Suter, U. W. Detailed Molecular Structure of a Vinyl Polymer Glass. *Macromolecules* **1985**, *18* (7), 1467–1478. <https://doi.org/10.1021/ma00149a018>.
- (69) Cuadros, F.; Cachadiña, I.; Ahumada, W. Determination of Lennard-Jones Interaction

## 5. Βιβλιογραφία

- Parameters Using a New Procedure. *Mol. Eng.* **1996**, *6* (3), 319–325. <https://doi.org/10.1007/bf01886380>.
- (70) Cuadros, F.; Mulero, A.; Cachadiña, I.; Ahumada, W. A New Procedure for Determining Lennard-Jones Interaction Parameters. *Int. Rev. Phys. Chem.* **1995**, *14* (2), 205–213. <https://doi.org/10.1080/01442359509353309>.
- (71) Gao, Y.; Baca, A. M.; Wang, B.; Ogilby, P. R. Activation Barriers for Oxygen Diffusion in Polystyrene and Polycarbonate Glasses: Effects of Low Molecular Weight Additives. *Macromolecules* **1994**, *27* (24), 7041–7048. <https://doi.org/10.1021/ma00102a006>.