



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

---

**Παραμόρφωση υαλωδών πολυμερών: Μικροσκοπική -  
μακροσκοπική σύνδεση**

---

ΠΑΠΑΜΑΤΘΑΙΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ - ΕΥΦΡΑΙΜ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΘΕΟΔΩΡΟΣ Ν. ΘΕΟΔΩΡΟΥ

ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2024

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ – ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

## ABSTRACT

### 1. ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ

### 2. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

### 3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

### 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

#### 4.1. Επιβεβαίωση της ορθής λειτουργίας του μοντέλου προσομοίωσης

##### 4.1.1. Ελαστική σταθερά μονοαξονικής παραμόρφωσης

##### 4.1.2. Μέτρο όγκου (bulk modulus)

#### 4.2. Σαγματικά σημεία και τοπικά ελάχιστα της υπερεπιφάνειας δυναμικής ενέργειας και της ελεύθερης ενέργειας συναρτήσει της μονοαξονικής τροπής.

#### 4.3. Μελέτη παραμόρφωσης τριών διαφορετικών σαγματικών σημείων και των πλευρικών τους ελαχίστων A και B

##### 4.3.1. Μελέτη παραμόρφωσης του ελαχίστου A

##### 4.3.1.1. Ελεύθερη ενέργεια Helmholtz του απαραμόρφωτου κουτιού πολυστυρενίου συναρτήσει της τροπής του

##### 4.3.1.2. Ελεύθερη ενέργεια Helmholtz του κουτιού πολυστυρενίου συναρτήσει της τροπής του με επιμήκυνση 1.1% ως αρχική τιμή αναφοράς

##### 4.3.1.3. Θερμοδυναμικές ιδιότητες του κουτιού πολυστυρενίου συναρτήσει της τροπής του

##### 4.3.2. Παραμόρφωση τριών σαγματικών σημείων του Τοπίου Ελεύθερης Ενέργειας (Free Energy Landscape)

##### 4.3.2.1. Θερμοδυναμικές ιδιότητες του κουτιού aPS σε τρία σαγματικά σημεία του συναρτήσει της τροπής του (παραμόρφωση A)

##### 4.3.2.2. Θερμοδυναμικές ιδιότητες του κουτιού aPS στο σαγματικό σημείο με ελάχιστη κινητική σταθερά συναρτήσει των τριών μορφών παραμόρφωσης (A, E, C)

##### 4.3.2.3. Θερμοδυναμικές ιδιότητες του κουτιού aPS στο σαγματικό σημείο με μέτρια κινητική σταθερά συναρτήσει των τριών μορφών παραμόρφωσης (A, E, C)

##### 4.3.2.4. Θερμοδυναμικές ιδιότητες του κουτιού aPS στο σαγματικό σημείο με μέγιστη κινητική σταθερά συναρτήσει των τριών μορφών παραμόρφωσης (A, E, C)

##### 4.3.3. Παραμόρφωση σαγματικών σημείων του Τοπίου Ελεύθερης Ενέργειας, τα οποία κατολισθαίνουν ενεργειακά

### 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα μη κρυσταλλικά υλικά και ειδικότερα τα υαλώδη πολυμερή έχουν πολλές άγνωστες πτυχές, τις οποίες εδώ και δεκαετίες η επιστημονική κοινότητα προσπαθεί να εξηγήσει τόσο μέσω πειραματικών διαδικασιών όσο και μέσω προσομοιωτικών τεχνικών. Η ατομική τους δομή, χωρίς τάξη μακράς εμβέλειας, συνιστά τα υλικά αυτά μη ευσταθή θερμοδυναμικά, δηλαδή εμφανίζεται το φαινόμενο της φυσικής γήρανσης (physical ageing), το οποίο έχει μακροσκοπικές συνέπειες. Η υπερεπιφάνεια δυναμικής ενέργειας περιλαμβάνει στάσιμα σημεία (τοπικά ελάχιστα και σαγματικά σημεία), μέσω των οποίων το σύστημα περνάει από μια οικογένεια μοριακών απεικονίσεων προς μια άλλη. Σύμφωνα με τη θεωρία του H. Eyring περί δυναμικής ενεργοποιούμενης από την τάση (stress activated dynamics) κατά την παραμόρφωση πολυμερών και την εργασία των Y. G. Chung και D. J. Lacks περί φαινομένου καταστροφής πτυχής (fold catastrophe) σαγματικών σημείων στην υπερεπιφάνεια δυναμικής ενέργειας (Potential Energy Surface), μπορούμε να εικάσουμε ότι, εάν το σύστημα ενός πολυμερούς βρει τον απαραίτητο ελεύθερο χώρο, τότε οι αλυσίδες του θα μετακινηθούν προς αυτόν μέσω παραμόρφωσης. Αντίθετα, αν δεν υπάρχει ο απαραίτητος ελεύθερος χώρος, τότε δεν θα είναι δυνατή η μετακίνηση αυτή. Γι' αυτό το λόγο, είναι πολύ πιθανό να υπάρξει συμβάν καταστροφής πτυχής, έτσι ώστε η ενέργεια που απαιτείται για να μετακινηθούν άτομα της αλυσίδας να μειωθεί κατά την επιβολή εξωτερικής παραμόρφωσης. Η εικασία αυτή ελέγχεται στην παρούσα εργασία, μέσω της μελέτης της συμπεριφοράς σαγματικών σημείων πρώτης τάξης και των πλευρικών τους ελαχίστων κατά την παραμόρφωση του υλικού. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η συντριπτική πλειονότητα των σαγματικών σημείων είναι μηχανικά πολύ ευσταθή, καθώς εμφανίζουν συμπεριφορά παρόμοια προς αυτήν των τοπικών ελαχίστων. Ωστόσο, υπάρχουν και κάποια σαγματικά σημεία τα οποία «καταρρέουν» με την παραμόρφωση, εμφανίζοντας το φαινόμενο της καταστροφής πτυχής. Η μελέτη αποτελεί συνέχεια των μελετών των Δ. Θεοδώρου, Γ. Βογιατζή, Μ. Καραβαγγέλη και λοιπών ερευνητών και πραγματοποιήθηκε μόνο με την χρήση υπολογιστικών εργαλείων.

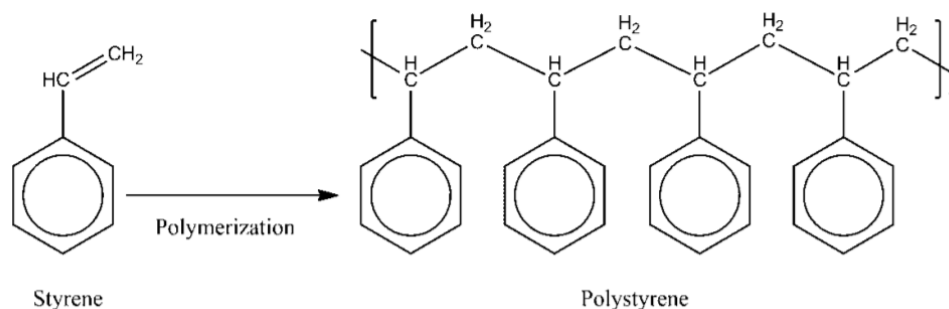
## ABSTRACT

Non-crystalline materials, and particularly glassy polymers, have many unknown aspects that the scientific community has been trying to explain for decades through both experimental procedures and simulation techniques. Their atomic structure lacks long-range order, making these materials thermodynamically unstable, which leads to the phenomenon of physical aging, with macroscopic consequences. The potential energy hypersurface includes stationary points (local minima and saddle points), through which the system transitions from one family of molecular configurations to another. According to H. Eyring's theory of stress-activated dynamics during the deformation of polymers, and the work of Y. G. Chung and D. J. Lacks on the fold catastrophe phenomenon of saddle points on the potential energy surface, it can be hypothesized that if a polymer system finds the necessary free space, its chains will move toward it via deformation. Conversely, if there is no available free space, this movement will not be possible. For this reason, it is very likely that a fold catastrophe event will occur to reduce the energy required for chain atoms to move upon imposition of mechanical deformation. This hypothesis is tested in the present work by studying the behaviour of first-order saddle points and their lateral minima during deformation. The results show that the vast majority of saddle points are mechanically very stable, exhibiting behaviour akin to local minima. However, some saddle points "collapse" under deformation, manifesting the fold catastrophe phenomenon. The study is a continuation of the research conducted by D. Theodorou, G. Vogiatzis, M. Karavangeli, and other researchers, and was carried out exclusively using computational tools.

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ

### 1.1. Πολυστυρένιο (PS) – Άμορφα υλικά

Το πολυστυρένιο είναι ένα πολυμερές, το οποίο αποτελείται από την αλληλουχία μονομερών στυρενίου:



Σχήμα 1 – Πολυμερισμός πολυστυρενίου με χρήση του μονομερούς στυρενίου

Το πολυστυρένιο είναι ένα θερμοπλαστικό υλικό, δηλαδή γίνεται μαλακό όταν θερμανθεί ( $T_g \approx 100^\circ\text{C}$ ) και σκληρό όταν ψυχθεί. Κυριαρχούν τρεις κατηγορίες πολυστυρενίου:

- Στερεό πολυστυρένιο
- Εξηλασμένο πολυστυρένιο (extruded PS)
- Διογκωμένο πολυστυρένιο (expanded PS)

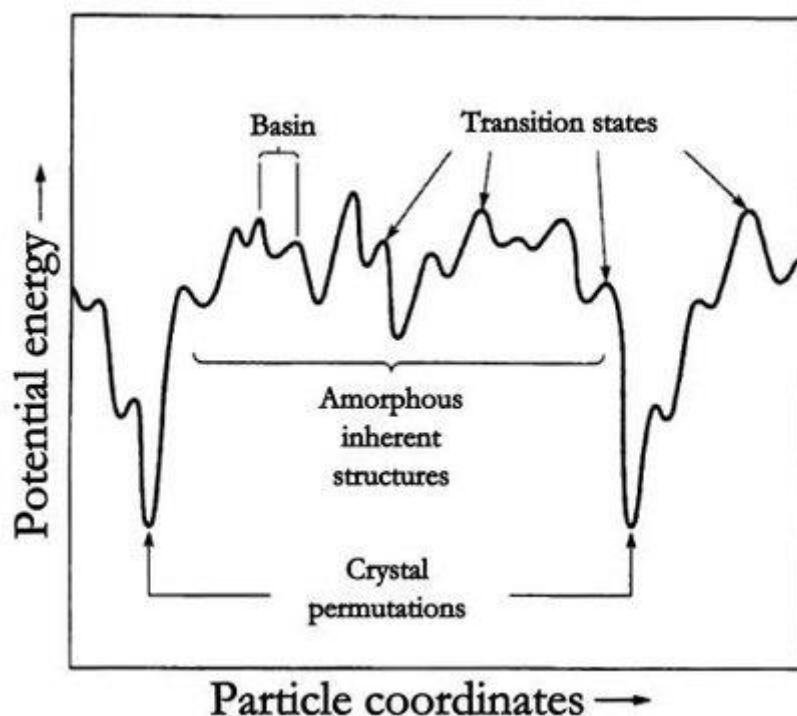
Τόσο το εξηλασμένο όσο και το διογκωμένο πολυστυρένιο χρησιμοποιούνται εκτεταμένα πολλές δεκαετίες, καθώς έχουν πολύ μικρό ειδικό βάρος (πυκνότητα περίπου  $0.01 - 0.1 \text{ g/cm}^3$ ) και κόστος παραγωγής πολύ χαμηλό. Η εφαρμογή τους έγκειται κυρίως σε συσκευασίες και μονωτικά υλικά (διογκωμένο PS). Γενικά, έχουν μεγάλες μηχανικές αντοχές (αντοχή σε κρούση, εφελκυσμό) και είναι ψαθυρά.

Εμείς θα ασχοληθούμε με την μελέτη στερεού αμόρφου, υαλώδους πολυστυρενίου (aPS), δηλαδή πολυστυρενίου χωρίς κρυσταλλικότητα. Η ιδιαιτερότητα των αμόρφων πολυμερών εν συγκρίσει προς τα κρυσταλλικά και ημικρυσταλλικά πολυμερή είναι ότι αυτά εμφανίζουν εντονότερα το φαινόμενο της φυσικής γήρανσης (physical ageing). Η γήρανση είναι ένα φαινόμενο που εμφανίζεται, γενικώς, σε όλα τα στερεά, μη κρυσταλλικά υλικά, αλλά με διαφορετικό ρυθμό στο καθένα. Στην περίπτωση των αμόρφων πολυμερών, αυτή εμφανίζεται πολύ γρήγορα (δευτερόλεπτα – ώρες), ενώ σε άλλα υλικά μπορεί να πάρει χρόνια – αιώνες (πχ. υαλώδης πυριτία  $\text{SiO}_2$ ) για να γίνει αισθητή. Η γήρανση είναι οι σταδιακές αλλαγές που δημιουργούνται σε ατομικό/μοριακό επίπεδο, οι οποίες προκαλούν συνολικά αλλαγές στις ιδιότητες του υλικού. Οι αλλαγές αυτές μπορεί να είναι αλλαγή στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (για πολυμερή),

μετάβαση από την όλκιμη στην ψαθυρή συμπεριφορά, μεταβολή στις μηχανικές αντοχές και πολλές άλλες. Παρακάτω, θα παρουσιαστούν ποιες είναι αυτές οι ατομικές αλλαγές και πώς συνδέονται με τις μακροσκοπικές ιδιότητες του υλικού.

## 1.2. Υπερεπιφάνεια Δυναμικής Ενέργειας (Potential Energy Hypersurface)

Κάθε υλικό αποτελείται από άτομα ή μόρια, τα οποία ασκούν δυνάμεις (ελκτικές και απωστικές) μεταξύ τους. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές αποτελούν βαθμίδες της δυναμικής ενέργειας του υλικού. Αν μπορούσαμε να απεικονίσουμε το σύνολο των ενεργειών αυτών για διαφορετικές θέσεις των ατόμων σε μία επιφάνεια πολλών διαστάσεων, τότε θα λαμβάναμε μία υπερεπιφάνεια δυναμικής ενέργειας. Δηλαδή, η υπερεπιφάνεια δυναμικής ενέργειας είναι μία πολυδιάστατη επιφάνεια που παριστά την δυναμική ενέργεια ενός συστήματος ως συνάρτηση της θέσης των ατόμων/μορίων της. Ένα σκαρίφημα μονοδιάστατης επιφάνειας παρουσιάζεται παρακάτω <sup>[11]</sup>.



Σχήμα 2 – Απεικόνιση επιφάνειας δυναμικής ενέργειας (P.E.L.) σε κρυσταλλικό σύστημα <sup>[11]</sup>

Οι επιφάνειες δυναμικής ενέργειας, όπως και η παραπάνω, περιλαμβάνουν στάσιμα σημεία. Τα στάσιμα σημεία είναι τα σημεία στα οποία η βαθμίδα της δυναμικής ενέργειας  $\mathcal{V}(\mathbf{r})$  ως προς τη θέση μηδενίζεται, δηλαδή ισχύει:

$$\nabla_{\mathbf{r}}\mathcal{V}(\mathbf{r}) = 0$$

Τα τοπικά ελάχιστα είναι περιοχές, όπου το σύστημα έχει χαμηλή ενέργεια, οπότε χρειάζεται να προσδοθεί η απαιτούμενη ενέργεια, ώστε να υπερβεί το ενεργειακό φράγμα και να αλλάξει κατάσταση. Αντίθετα, τα σαγματικά σημεία είναι σημεία ασταθούς μηχανικής ισορροπίας, δηλαδή το σύστημα είναι πολύ εύκολο να «κατρακυλήσει» προς τα πηγάδια (wells) δυναμικού, όπου υπάρχει μεγαλύτερη ευστάθεια. Γι' αυτό τον λόγο, τα πρώτης τάξης στάσιμα σημεία (first order saddle points) καλούνται και σημεία μετάβασης (transition states), καθώς αν το σύστημα φτάσει στο σημείο αυτό, τότε είναι πολύ πιθανό να υπάρξει αλλαγή στην κατάστασή του, λόγω αστάθειας.

Η υπερεπιφάνεια δυναμικής ενέργειας ενός αμόρφου υλικού έχει την ιδιαιτερότητα, ότι τα ύψη των σαγματικών σημείων είναι αρκετά χαμηλά. Αυτό σημαίνει, ότι ο σύστημα χρειάζεται λιγότερη ενέργεια για να υπερβεί το ενεργειακό φράγμα και να αλλάξει κατάσταση. Σε ένα κρυσταλλικό υλικό τα ενεργειακά φράγματα είναι τόσο υψηλά, ώστε το σύστημα είναι πρακτικά ευσταθές. Στα άμορφα υλικά, λόγω της αστάθειας και των συχνών μεταβάσεων, εμφανίζεται το φαινόμενο της γήρανσης. Με άλλα λόγια, οι μεταβάσεις του συστήματος στην υπερεπιφάνεια δυναμικής ενέργειας είναι αυτές που προκαλούν τη γήρανση του υλικού. Συνήθως, όταν το σύστημα αποκτά ενέργεια και «μεταπηδά» από ένα πηγάδι δυναμικού σε ένα άλλο μπορεί να καταλήξει είτε σε πηγάδι χαμηλότερης ή υψηλότερης ενέργειας από την προηγούμενή του κατάσταση. Αν καταλήξει σε χαμηλότερη ενέργεια, τότε το σύστημα γίνεται πιο δύσκαμπτο και ψαθυρό, καθώς τα άτομα και επακόλουθα οι αλυσίδες του θα χρειάζονται μεγαλύτερη ενέργεια, ώστε να υπερπηδήσουν το ενεργειακό φράγμα και εν τέλει να μετακινηθούν. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην μπορεί το σύστημα να παραμορφωθεί πλαστικά. Μεταπτώσεις προς γειτονικά πηγάδια, κατά τις οποίες «ενδίδουν» τα άτομα σε μια εξωτερική παραμόρφωση, συμβαίνουν σπανιότερα. Αντίθετα, τα μικρότερα ενεργειακά φράγματα ευνοούν την πλαστική παραμόρφωση, συνεπώς την όλκιμη συμπεριφορά των υλικών.

Έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες σχετικά με την παραμόρφωση υαλωδών πολυμερών. Παρακάτω θα παρουσιαστούν ενδεικτικά κάποιες από αυτές

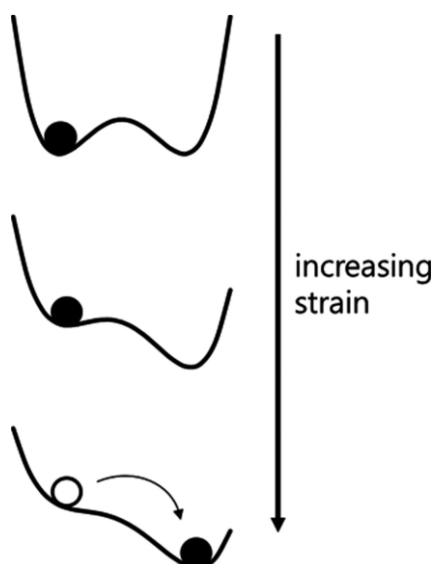
- ✓ Οι Theodorou και Suter <sup>[2]</sup> μελέτησαν τις θερμοδυναμικές ιδιότητες υαλώδους πολυπροπυλενίου ( $\text{CH}_3\text{CHR} - (\text{CH}_2\text{CHR})_{x-1}\text{CH}_3$ ) υπό παραμόρφωση. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η εντροπική συνεισφορά στην ελαστική απόκριση της παραμόρφωσης είναι λιγότερη από 15%, αλλά η δυναμική ενέργεια έχει μεγάλη συνεισφορά. Επίσης, υπολογίστηκαν οι ελαστικές σταθερές του 4<sup>ης</sup> τάξης τανυστή των ελαστικών σταθερών ( $C_{ijkl}$ ) και από εκεί οι σταθερές Lamé  $\lambda$  και  $\mu$ , καθώς και το μέτρο όγκου  $B$  (αντίστροφο του ισόθερμου συντελεστή συμπιεστότητας  $\kappa_T$ ) του υλικού. Όλες οι τιμές που προέκυψαν από την προσομοίωση προσέγγιζαν σε μεγάλο βαθμό τις πειραματικά εξαχθείσες τιμές.
- ✓ Οι Vogiatzis, Hütter van Breemen και Theodorou <sup>[3]</sup> μελέτησαν την ελεύθερη ενέργεια υαλώδους πολυστυρενίου υπό παραμόρφωση τόσο στην ελαστική όσο και στην πλαστική του περιοχή. Μέσω μονοαξονικής παραμόρφωσης στον  $x$  άξονα υπολόγισαν την ελαστική σταθερά  $C_{11}$  του τανυστή  $C_{ijkl}$ , και με υδροστατική παραμόρφωση υπολόγισαν το μέτρο όγκου  $B$ . Επίσης, υπολόγισαν τον λόγο Poisson του υλικού συναρτήσει της μονοαξονικής παραμόρφωσής του. Τα αποτελέσματα συνέπιπταν εξαιρετικά με τις πειραματικές τιμές.

- ✓ Οι Vogiatzis, Hütter και van Breemen <sup>[4]</sup> εξήγαγαν αποτελέσματα σχετικά με τα στάσιμα σημεία της υπερεπιφάνειας δυναμικής ενέργειας υαλώδους πολυστυρενίου. Συγκεκριμένα υπολόγισαν τα ύψη των ενεργειακών φραγμάτων του υλικού, δηλαδή τις ενέργειες των σαγματικών σημείων πρώτης τάξης του. Στη συνέχεια υπολογίστηκαν οι κινητικές σταθερές για την μετάβαση από το ένα πλευρικό ελάχιστο κάθε σαγματικού σημείου στο άλλο.
- ✓ Οι Vogiatzis, Hütter και van Breemen <sup>[5]</sup> μελέτησαν τον αντίκτυπο της θερμοκρασίας και της εξωτερικά επιβαλλόμενης πίεσης στις θερμοδυναμικές ιδιότητες του υαλώδους πολυστυρενίου. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η εξάρτηση των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων των σαγματικών σημείων και των πλευρικών τους ελαχίστων από τη θερμοκρασία και την πίεση. Έτσι, εξήχθη και η συσχέτιση των κινητικών σταθερών με την θερμοκρασία και την πίεση. Η σχέση αυτή βρέθηκε, ότι υπακούει σε εξαιρετικό βαθμό την εξίσωση Arrhenius.



## 2. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Στην παρούσα εργασία μελετάται η σχέση των σαγματικών σημείων της υπερεπιφάνειας δυναμικής ενέργειας του ατακτικού πολυστυρενίου με την παραμόρφωσή του. Προσπαθούμε, δηλαδή, να προβλέψουμε, αν θα επηρεαστούν οι ιδιότητες του υλικού, λόγω της μεταβολής των σαγματικών σημείων του, μέσω της παραμόρφωσής του. Μία επικρατούσα θεωρία σχετικά με την μεταβολή των σαγματικών σημείων είναι αυτή του H. Eyring <sup>[1]</sup>. Σύμφωνα με αυτή, αν ένα πολυμερές παραμορφωθεί, αυτό θα γίνει με τη μετακίνηση των αλυσίδων του προς τις περιοχές με περισσότερο διαθέσιμο ελεύθερο όγκο. Η μετακίνηση των αλυσίδων είναι δυνατή όταν τα ενεργειακά φράγματα είναι αρκετά μικρά. Σε περιπτώσεις μεγάλων φραγμάτων, η μετακίνηση αυτή δεν είναι επιτρεπτή. Για αυτό τον λόγο, σε περιπτώσεις μεγάλων σαγματικών σημείων εμφανίζεται το φαινόμενο της καταστροφής πτυχής (fold catastrophe). Κατά το φαινόμενο αυτό, το σαγματικό σημείο «καταρρέει» λόγω εφαρμοζόμενης τάσης. Το φαινόμενο αυτό απεικονίζεται γραφικά στο ακόλουθο διάγραμμα <sup>[7]</sup>:



Σχήμα 3 – Φαινόμενο καταστροφής πτυχής (fold catastrophe) σε μία διάσταση, όπου εξαφανίζεται ένα μέγιστο κατά την επιβολή παραμόρφωσης <sup>[7]</sup>

Έτσι, το ενεργειακό φράγμα μειώνεται έως εξαλείφεται, με αποτέλεσμα να καθίσταται δυνατή η μετακίνηση των αλυσίδων του πολυμερούς. Επομένως, εμείς εξετάζουμε αν και σε ποιο βαθμό η θεωρία αυτή ισχύει και αν μπορούμε να εξαγάγουμε άλλα αποτελέσματα όσον αφορά την παραμόρφωση των σαγματικών σημείων υπό παραμόρφωση.

### 3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

#### 3.1. Εξισώσεις τάσης – παραμόρφωσης

Η θεμελιώδης εξίσωση της τάσης ( $\sigma$ ) συναρτήσει της τροπής ( $\varepsilon$ ) ενός στερεού υλικού είναι η ακόλουθη:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \quad (1)$$

Οι δείκτες  $i$  και  $k$  δείχνουν σε ποιον άξονα η τάση ή η τροπή, αντίστοιχα, είναι παράλληλη, ενώ οι δείκτες  $j$  και  $l$  δείχνουν σε ποιον άξονα η τάση ή η τροπή, αντίστοιχα, είναι κάθετη. Ο όρος  $C_{ijkl}$  είναι ο τανυστής ελαστικών σταθερών 4<sup>ης</sup> τάξης και έχει την εξής μορφή:

$$C_{ijkl} = \begin{bmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & C_{1123} & C_{1113} & C_{1112} \\ C_{2211} & C_{2222} & C_{2233} & C_{2223} & C_{2213} & C_{2212} \\ C_{3311} & C_{3322} & C_{3333} & C_{3323} & C_{3313} & C_{3312} \\ C_{2311} & C_{2322} & C_{2333} & C_{2323} & C_{2313} & C_{2312} \\ C_{1311} & C_{1322} & C_{1333} & C_{1323} & C_{1313} & C_{1312} \\ C_{1211} & C_{1222} & C_{1233} & C_{1223} & C_{1213} & C_{1212} \end{bmatrix},$$

όπου 1, 2, 3 οι άξονες  $x, y, z$  αντίστοιχα

Για διευκόλυνση στην γραφή, χρησιμοποιείται η σήμανση κατά Voigt, όπου οι δείκτες  $ij$  συγχωνεύονται στον δείκτη  $I$  και οι δείκτες  $kl$  στο δείκτη  $J$ . Έτσι προκύπτει ο ακόλουθος πίνακας.

$$C_{ijkl} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix}$$

Η τάση  $\sigma_{ij}$  και η τροπή  $\varepsilon_{kl}$  είναι οι ακόλουθοι τανυστές:

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix}$$

$$\varepsilon_{kl} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}$$

Η τροπή  $\varepsilon$  μπορεί να εκφραστεί με δύο τρόπους:

A. Μηχανική τροπή (engineering strain)  $\varepsilon_e$ . Η τροπή αυτή ορίζεται ως ο λόγος της μεταβολής του μήκους του παραμορφωμένου μονοδιάστατου σώματος προς το μήκος του στην αρχική του

κατάσταση. Η ολική παραμόρφωση ορίζεται ως προς έναν άξονα και μετρείται με τη διαφορά του τελικού με το αρχικό μήκος. Η  $\varepsilon_e$  έχει θετικό πρόσημο όταν το υλικό εκτείνεται, ενώ αρνητικό όταν συμπιέζεται και υπολογίζεται ως ακολούθως:

$$\varepsilon_e = \int_{L_0}^L \frac{dL}{L_0} = \frac{L-L_0}{L_0} \quad (2)$$

Όπου  $L$  = το τελικό μήκος του υλικού και  $L_0$  = το αρχικό μήκος του

B. Πραγματική τροπή (true strain)  $\varepsilon$ , η οποία παρέχει την πραγματική μέτρηση της ολικής παραμόρφωσης όταν συμβαίνει σε πολλά και μικρά βήματα, καθώς προσμετράται στον υπολογισμό της και η πορεία της παραμόρφωσης. Η πραγματική τροπή υπολογίζεται ως:

$$\varepsilon = \int_{L_0}^L \frac{dL}{L} = \ln\left(\frac{L}{L_0}\right) = \ln(1 + \varepsilon_e) \quad (3)$$

Παρατηρούμε ότι η μηχανική και η πραγματική τροπή είναι σχεδόν ίδιες σε μικρές τιμές παραμορφώσεων. Για την εργασία μας χρησιμοποιείται η πραγματική τροπή.

Για ισότροπα υλικά η εξίσωση (1), μέσω της συμμετρίας Voigt <sup>[2]</sup>, παίρνει την εξής μορφή:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2\varepsilon_{23} \\ 2\varepsilon_{13} \\ 2\varepsilon_{12} \end{bmatrix}$$

Εμείς πραγματοποιούμε μόνο κάθετες παραμορφώσεις, οπότε οι εξισώσεις που μας απασχολούν είναι οι εξής:

$$\sigma_{11} = C_{11}\varepsilon_{11} + C_{12}\varepsilon_{22} + C_{12}\varepsilon_{33} \quad (4)$$

$$\sigma_{22} = C_{12}\varepsilon_{11} + C_{22}\varepsilon_{22} + C_{12}\varepsilon_{33} \quad (5)$$

$$\sigma_{33} = C_{12}\varepsilon_{11} + C_{12}\varepsilon_{22} + C_{33}\varepsilon_{33} \quad (6)$$

Εάν γίνει χρήση του λόγου Poisson  $\nu$  ( $\nu = -\frac{\varepsilon_{transverse}}{\varepsilon_{axial}}$ ), τότε οι παραπάνω εξισώσεις γίνονται:

$$\sigma_{11} = C_{11}\varepsilon_{11} - C_{12}\nu\varepsilon_{11} - C_{12}\nu\varepsilon_{11} \quad (7)$$

$$\sigma_{22} = C_{22}\varepsilon_{22} - C_{12}\nu\varepsilon_{22} - C_{12}\nu\varepsilon_{22} \quad (8)$$

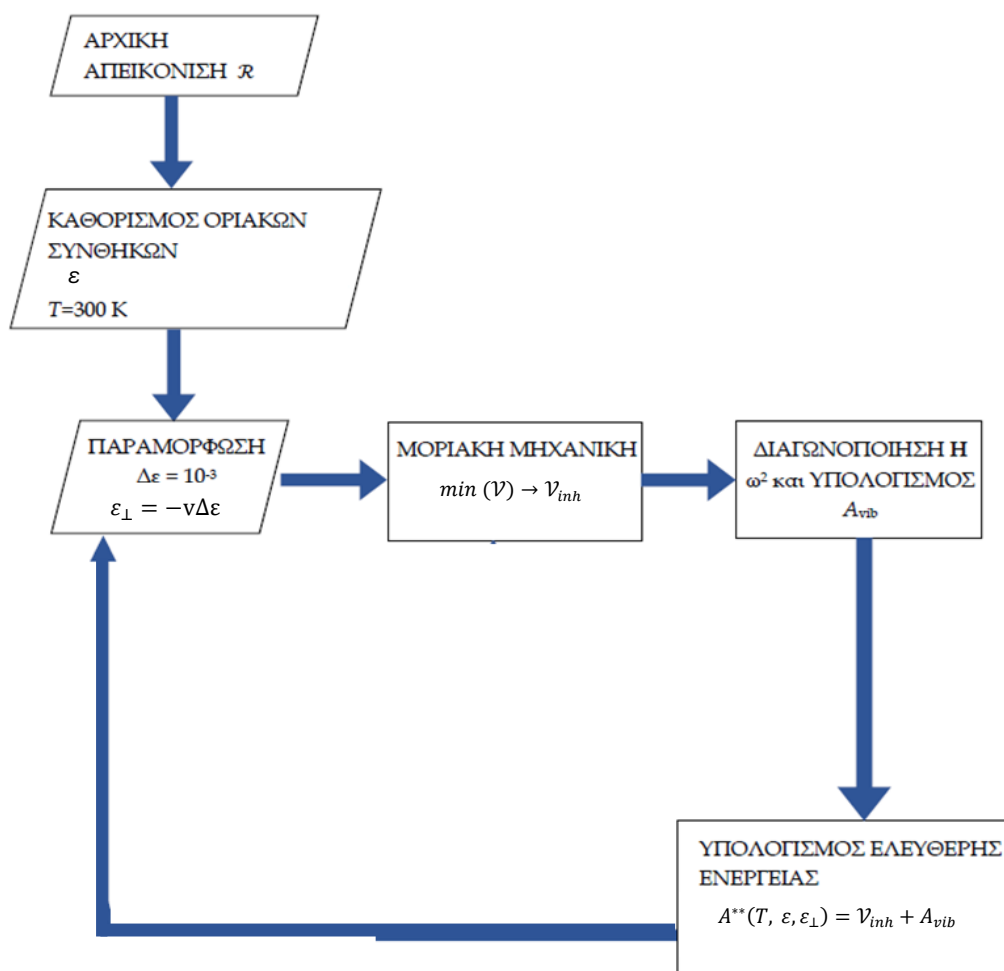
$$\sigma_{33} = C_{33}\varepsilon_{33} - C_{12}\nu\varepsilon_{33} - C_{12}\nu\varepsilon_{33} \quad (9)$$

Στην εργασία μας διακρίνονται δύο περιπτώσεις παραμορφώσεων:

- Χωρίς χρήση λόγου Poisson, όπου χρησιμοποιούνται οι εξισώσεις (4) – (6)
- Με χρήση του λόγου Poisson, όπου χρησιμοποιούνται οι εξισώσεις (7) – (9)

### 3.2. Διάγραμμα ροής – Θερμοδυναμική ανάλυση

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιούμε συμπιέσεις (compression) και εκτάσεις (extension) ενός κυβικού κουτιού ατακτικού πολυστυρενίου aPS. Οι παραμορφώσεις αυτές μπορεί να είναι μονοαξονικές (μόνο προς μία από τις τρεις διευθύνσεις) ή υδροστατικές (προς τις τρεις διευθύνσεις με ίδιο βήμα παραμόρφωσης στην καθεμία). Επίσης, όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 3.1., σε κάποιες περιπτώσεις παραμόρφωσης γίνεται χρήση του λόγου Poisson, ενώ σε άλλες όχι. Ακολουθεί το διάγραμμα ροής της διαδικασίας μονοαξονικής παραμόρφωσης του κουτιού με χρήση του λόγου Poisson <sup>[6]</sup>.



Σχήμα 4 – Διάγραμμα ροής μονοαξονικής παραμόρφωσης του κουτιού πολυμερούς

Η διαδικασία έχει ως στόχο την εξαγωγή της ελάχιστης ελεύθερης ενέργειας ( $A^{**}$ ) σε ορισμένη απεικόνιση της υπερεπιφάνειας δυναμικής ενέργειας. Αυτό σημαίνει, ότι πραγματοποιούμε βήματα παραμόρφωσης ( $\Delta\varepsilon = 10^{-3}$ ) στο κουτί πολυστυρενίου και σε κάθε βήμα παραμόρφωσης υπολογίζεται η ελάχιστη ελεύθερη ενέργεια  $A^{**}$  για το σημείο της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας που επιθυμούμε. Η τελική ελάχιστη ελεύθερη ενέργειά του θα είναι αυτή που έχει προκύψει στο ύστατο βήμα παραμόρφωσης.

Σε όλη την εργασία, η θερμοκρασία του υλικού είναι σταθερή και ίση με  $T = 300$  K. Στις περιπτώσεις, που χρησιμοποιούμε τον λόγο Poisson, τότε η συνολική διαδικασία προχωράει ταχύτερα, αφού οι κάθετες τροπές ορίζονται από τον λόγο Poisson (δηλαδή  $\varepsilon_{\perp} = -\nu\varepsilon$ ). Έτσι, σε κάθε βήμα παραμόρφωσης, η ελεύθερη ενέργεια είναι η πρώτη που θα προκύψει και δεν θα εξετασθεί αν είναι η ελάχιστη. Ο λόγος Poisson που χρησιμοποιείται είναι  $\nu = 0.33$ , ο οποίος βρίσκεται ενδιάμεσα στην πειραματική <sup>[9]</sup> και υπολογιστικά εξαχθείσα τιμή <sup>[3]</sup>. Παρόλο που με την χρήση του λόγου Poisson, ίσως έχουμε κάποιες μικρές αποκλίσεις από την ορθότητα των αποτελεσμάτων, λόγω της μη ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας, εντούτοις είναι ιδιαίτερα χρηστικός, καθώς εξοικονομούμε τεράστιο υπολογιστικό κόστος. Επίσης, δεν μας ενδιαφέρει η απόλυτη ακρίβεια των ενεργειών, αλλά η ερμηνεία της συμπεριφοράς των διαφόρων σημείων (σαγματικών, ελαχίστων κλπ.) μέσω της παραμόρφωσης του υλικού.

Στις περιπτώσεις μονοαξονικής συμπίεσης και έκτασης για τον υπολογισμό των ελαστικών σταθερών (Ενότητα 4.1.1.), η συνολική διαδικασία συμπίπτει με την περίπτωση της χρήσης του λόγου Poisson, με μοναδική διαφορά, ότι οι κάθετες τροπές θα είναι 0 ( $\varepsilon_{\perp} = 0$ ). Στις περιπτώσεις υδροστατικής συμπίεσης και έκτασης (Ενότητα 4.1.2.), η συνολική διαδικασία συμπίπτει, ξανά, με την περίπτωση της χρήσης του λόγου Poisson, με μοναδική διαφορά, ότι οι όλες οι τροπές θα είναι ίσες ( $\varepsilon_{\perp} = \varepsilon$ ).

Η ελεύθερη ενέργεια  $A^{**}$  που θέλουμε να υπολογίσουμε είναι η εξής:

$$A^{**}(T, \varepsilon, \varepsilon_{\perp}) = \mathcal{V}_{inh} + A_{vib} \quad (10) \quad [3]$$

$\mathcal{V}_{inh}$  = Η δυναμική ενέργεια εγγενούς δομής (inherent structure potential energy), η οποία είναι συνάρτηση των θέσεων των ατόμων του πολυμερούς

$A_{vib}$  = Η δονητική συνεισφορά στην ελεύθερη ενέργεια και υπολογίζεται ως εξής:

$$A_{vib}(T, \varepsilon) = \frac{\hbar}{2} \sum_{k=1}^{N_{DOFs}} \omega_k(\varepsilon) + k_B T \sum_{k=1}^{N_{DOFs}} \ln \left( 1 - \frac{\hbar \omega_k(\varepsilon)}{k_B T} \right) \quad (9) \quad [3]$$

όπου  $\omega_k^2$  είναι οι ιδιοτιμές (όλες θετικές καθώς το σύστημα βρίσκεται σε τοπικό ελάχιστο) της Εσσιανής μήτρας  $\mathbf{H}$  <sup>[3]</sup>.

Για τον υπολογισμό της εντροπικής συνεισφοράς ακολουθούμε την εξής εξίσωση:

$$S = - \left. \frac{\partial A}{\partial T} \right|_{\varepsilon} = k_B \sum_{k=1}^{N_{DOFs}} \frac{\frac{\hbar \omega_k(\varepsilon)}{k_B T}}{e^{\hbar \omega_k(\varepsilon)/(k_B T)} - 1} - \ln \left( 1 - e^{-\hbar \omega_k(\varepsilon)/(k_B T)} \right) \Leftrightarrow$$

$$TS = T[k_B \sum_{k=1}^{N_{DOFs}} \frac{\frac{\hbar\omega_k(\varepsilon)}{k_B T}}{e^{\frac{\hbar\omega_k(\varepsilon)}{k_B T}} - 1} - \ln(1 - e^{-\hbar\omega_k(\varepsilon)/(k_B T)})] \quad (11) \quad [3]$$

Για τον υπολογισμό της εσωτερικής ενέργειας χρησιμοποιούμε την ακόλουθη εξίσωση:

$$U = A + TS = \mathcal{V}_{inh} + \sum_{k=1}^{N_{DOFs}} \frac{\hbar}{2} \omega_k(\varepsilon) + \sum_{k=1}^{N_{DOFs}} \frac{\frac{\hbar\omega_k(\varepsilon)}{k_B}}{e^{\frac{\hbar\omega_k(\varepsilon)}{k_B T}} - 1} \quad (12) \quad [3]$$

Μεταξύ των σαγματικών σημείων και των πλευρικών τοπικών ελαχίστων (A και B), μπορούμε να εξαγάγουμε την κινητική σταθερά τόσο από το A ελάχιστο στο B, όσο και από το B ελάχιστο στο A [4]. Οι εξισώσεις είναι οι εξής:

$$k_{A \rightarrow B} = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{A^\ddagger - A_A}{k_B T}} \quad (13) \quad [4]$$

$$k_{B \rightarrow A} = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{A^\ddagger - A_B}{k_B T}} \quad (14) \quad [4]$$

Εδώ,  $k_B = H$  σταθερά του Boltzmann

$h = H$  σταθερά του Planck

$T = H$  θερμοκρασία του συστήματος

$A^\ddagger = H$  ελεύθερη ενέργεια του σαγματικού σημείου

$A_A = H$  ελεύθερη ενέργεια του ελαχίστου A

$A_B = H$  ελεύθερη ενέργεια του ελαχίστου B

Στην εργασία μας, για να συγκρίνουμε την απόσταση που έχουν τα άτομα της αλυσίδας του πολυμερούς σε δύο διαφορετικές διαμορφώσεις χρησιμοποιούμε την ρίζα μέσου τετραγωνικού σφάλματος (Root Mean Square Deviation) των ατομικών θέσεων μεταξύ δύο διαμορφώσεων. Η rmsd είναι ένας δείκτης που υποδεικνύει αν και ποια είναι η μέση απόσταση των ίδιων ατόμων του υλικού σε δύο διαφορετικές διαμορφώσεις. Η εξίσωση της rmsd είναι η ακόλουθη:

$$\text{rmsd} = \sqrt{\frac{2}{N(N-1)} \sum_{i < j}^N (d_{ij}^a - d_{ij}^b)^2}, \quad [10]$$

Όπου:

$N =$  Το σύνολο των ατόμων

$i, j =$  Το ζευγάρι των ατόμων μεταξύ των οποίων μετρείται η απόσταση  $d$

$a, b =$  Οι δύο απεικονίσεις μεταξύ των οποίων υπολογίζεται η rmsd

Στην περίπτωση μας ως  $i$  άτομο θεωρούμε το άτομο στην θέση  $(0, 0, 0)$ , οπότε μπορούμε να θεωρήσουμε  $d_{ij} = d_j$ . Επίσης, επειδή θεωρούμε ότι το κουτί μελέτης μας είναι μία επαναλαμβανόμενη μονάδα στην πραγματική ζωή και στα υλικά, χρησιμοποιούμε τις συνθήκες περιοδικών ορίων (periodic boundaries conditions). Οι συνθήκες αυτές διέπονται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$d_{j,k} = d_{j,k} - L_k \cdot \text{round}\left(\frac{d_{j,k}}{L_k}\right), \quad [10]$$

Όπου:

$d_{j,k}$  = Η συντεταγμένη του ατόμου  $j$  στον  $k$  άξονα

$L_k$  = Το μήκος του κουτιού στον  $k$  άξονα



## 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκαν τα εξής:

1. Επιβεβαίωση της ορθής λειτουργίας του μοντέλου προσομοίωσης συγκρίνοντας τις θεωρητικές τιμές των ελαστικών σταθερών και του συντελεστή συμπίεστικότητας του πολυστυρενίου.
2. Σύγκριση των διαφορών των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων της διαφοράς μεταξύ των σαγματικών σημείων και των τοπικών ελαχίστων της υπερεπιφάνειας δυναμικής και ελεύθερης ενέργειας συναρτήσει της μονοαξονικής τροπής του κουτιού aPS.
3. Μελέτη παραμόρφωσης δύο τοπικών ελαχίστων και του ενδιάμεσου σαγματικού σημείου.

Παρακάτω θα παρουσιαστούν λεπτομερώς οι τρεις κατηγορίες μελέτης:

### Επιβεβαίωση της ορθής λειτουργίας του μοντέλου προσομοίωσης

#### 4.1.1. Ελαστική σταθερά μονοαξονικής παραμόρφωσης

Στην ενότητα αυτή εξάγονται οι ελαστικές σταθερές του τανυστή ελαστικών σταθερών 4<sup>ης</sup> τάξης ( $C_{ijkl}$ ). Συγκεκριμένα, υπολογίζονται οι ελαστικές σταθερές  $C_{11}$  και  $C_{33}$  από τα διαγράμματα ελεύθερης ενέργειας – μονοαξονικής τροπής στον  $x, y, z$  άξονα αντίστοιχα. Η σχέση της ελεύθερης ενέργειας με την μονοαξονική τροπή ως προς τον  $i$  άξονα ορίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\frac{\partial^2 A}{\partial \varepsilon_{ii}^2} = V_0 C_{ii}, \text{ όπου}$$

$A$  = Η ενέργεια Helmholtz

$V_0$  = Ο όγκος του απαραμόρφωτου κουτιού

$\varepsilon_{ii}$  = Η μονοαξονική τροπή κατά μήκος του  $i$  άξονα

$C_{ii}$  = Η ελαστική σταθερά της μονοαξονικής παραμόρφωσης στον  $i$  άξονα

Βάσει της παραπάνω εξίσωσης, αν πραγματοποιηθεί προσαρμογή της γραφικής παράστασης Ελεύθερη ενέργεια – Μονοαξονική τροπή σε μία δευτεροβάθμια εξίσωση της μορφής:

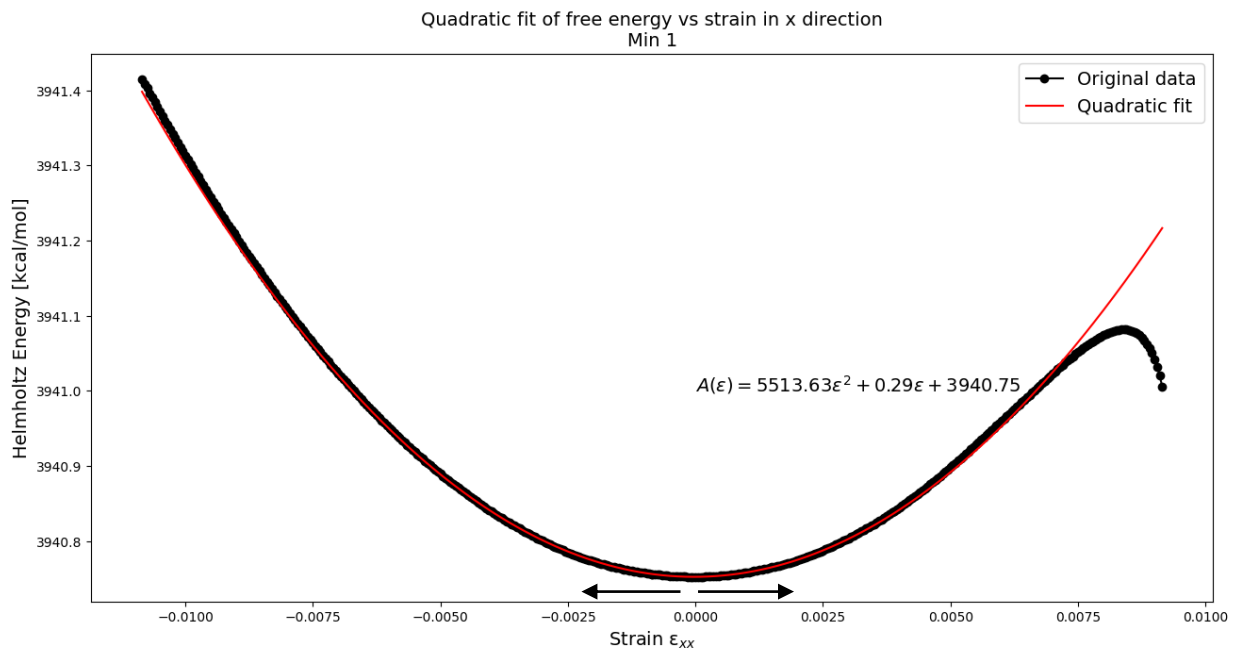
$A = a \cdot \varepsilon_{ii}^2 + b \cdot \varepsilon_{ii} + c$  (15), τότε η ελαστική σταθερά θα προκύπτει όπως κάτωθι:

$$C_{ii} = 2 \cdot \frac{a}{V_0} \text{ (16)}$$

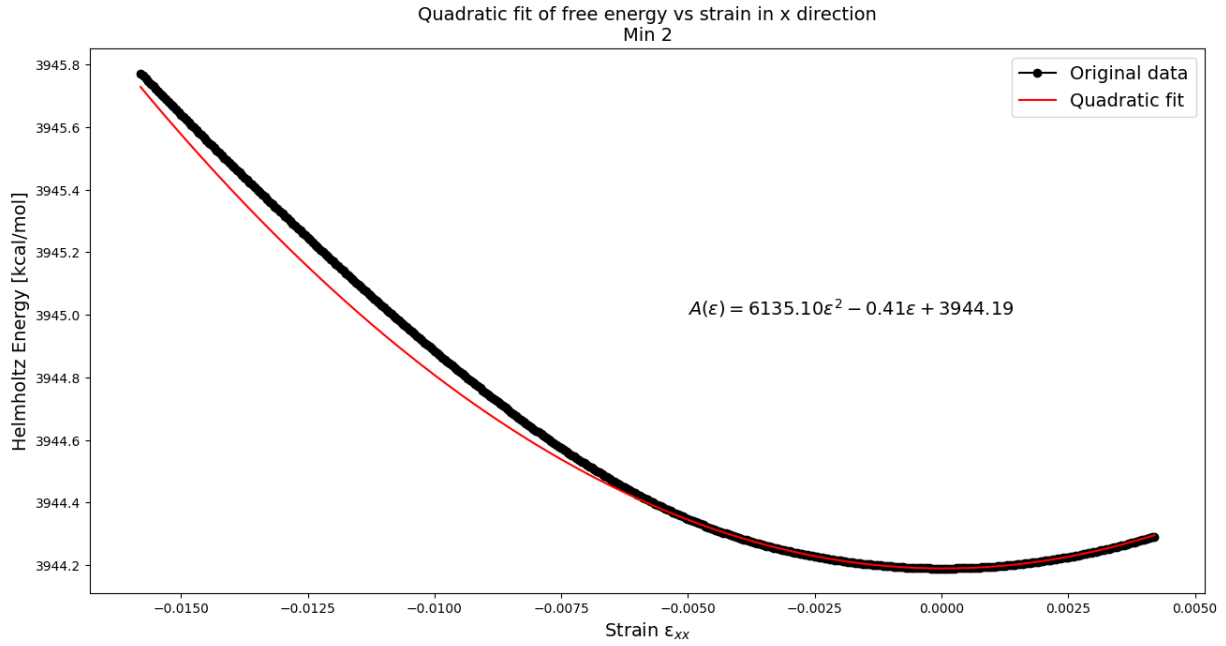
Για την εύρεση των ελαστικών σταθερών  $C_{11}$  και  $C_{33}$  πραγματοποιήθηκαν μονοαξονικές συμπιέσεις και επιμηκύνσεις σε διάφορα τοπικά ελάχιστα της υπερεπιφάνειας ελεύθερης ενέργειας του κουτιού πολυστυρενίου. Για την ορθή προσέγγιση των τιμών των ελαστικών σταθερών η προσαρμογή γίνεται πολύ κοντά στο απαραμόρφωτο κουτί, καθώς όσο αυτό παραμορφώνεται, το υλικό αποκλίνει από την ελαστική περιοχή και συμβαίνουν διάφορα

πλαστικά συμβάντα. Αυτό σημαίνει, ότι πολλά σημεία αποκλίνουν από την δευτεροβάθμια καμπύλη. Η παραμόρφωση που πραγματοποιείται εδώ γίνεται στο απαραμόρφωτο κουτί, δηλαδή ακολουθεί τα βέλη του Σχήματος 5 και για τους δύο άξονες. Στην παρούσα εργασία, η προσαρμογή πραγματοποιείται για τροπή  $-0.001$  έως  $+0.001$  ( $-0.1\%$  έως  $+0.1\%$ ). Από τα διαγράμματα ελεύθερης ενέργειας – τροπής των τοπικών ελαχίστων, λαμβάνουμε με προσαρμογή τον συντελεστή  $a$  και μέσω της εξίσωσης (16) υπολογίζεται η ελαστική σταθερά κάθε άξονα. Η τελική ελαστική σταθερά λαμβάνεται από τον μέσο όρο όλων των ελαχίστων. Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα μελέτης.

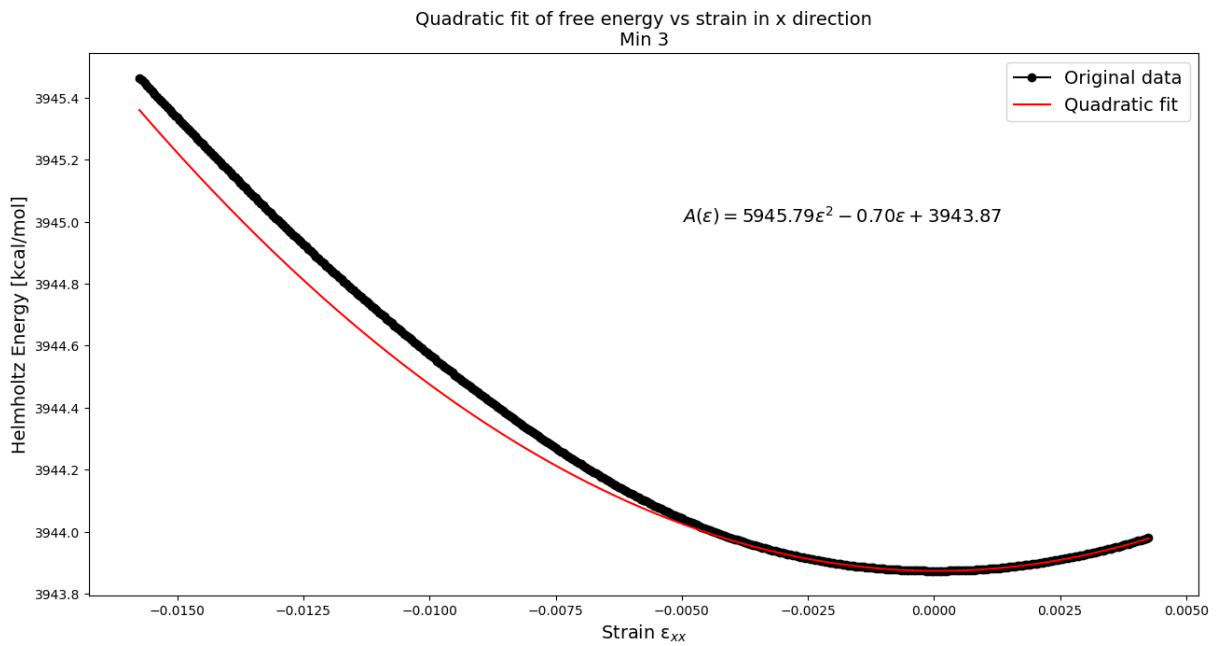
### x – Άξονας



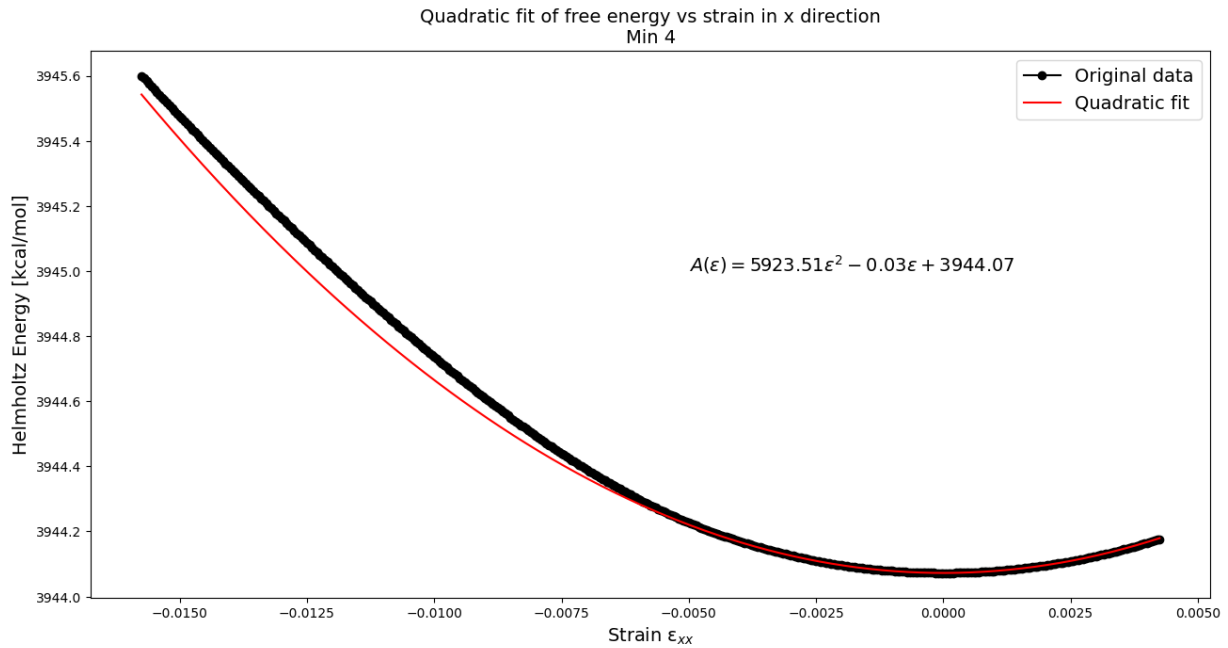
Σχήμα 5 – Διάγραμμα ελεύθερης ενέργειας του ελαχίστου 1 συναρτήσει μονοαξονικής τροπής στον x άξονα και καμπύλη της προσαρμογής της εξίσωσης (15)



Σχήμα 6 – Διάγραμμα ελεύθερης ενέργειας του ελαχίστου 2 συναρτήσει μονοαξονικής τροπής στον x άξονα και καμπύλη της προσαρμογής της εξίσωσης (15)



Σχήμα 7 – Διάγραμμα ελεύθερης ενέργειας του ελαχίστου 3 συναρτήσει μονοαξονικής τροπής στον x άξονα και καμπύλη της προσαρμογής της εξίσωσης (15)



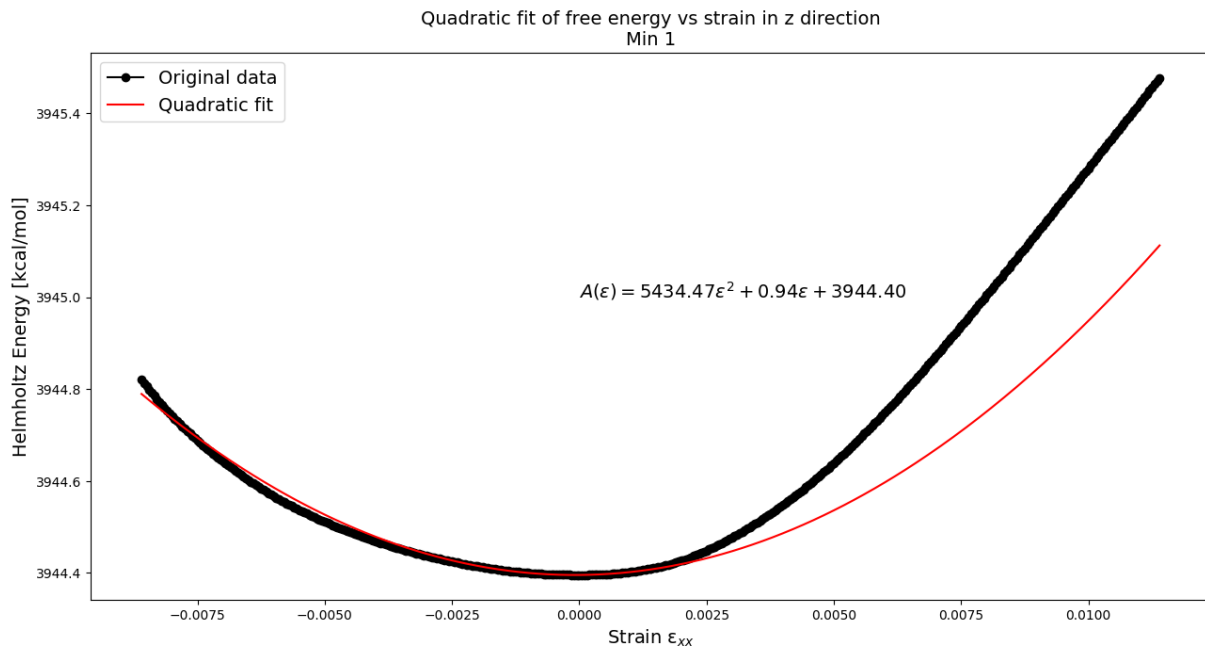
Σχήμα 8 – Διάγραμμα ελεύθερης ενέργειας του ελαχίστου 4 συναρτήσει μονοαξονικής τροπής στον x άξονα και καμπύλη της προσαρμογής της εξίσωσης (15)

Από τα παραπάνω διαγράμματα, λαμβάνουμε τον ακόλουθο πίνακα με την ελαστική σταθερά  $C_{11}$  κάθε τοπικού ελαχίστου, καθώς και τον μέσο όρο τους, ο οποίος θα είναι η τελική ελαστική σταθερά  $C_{11}$ . Η ελαστική σταθερά του υλικού υπολογίζεται ουσιαστικά από τον μέσο όρο όλων των τοπικών ελαχίστων της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας. Επειδή, όμως αυτό απαιτεί πολύ μεγάλο υπολογιστικό κόστος, καθώς πρέπει να εντοπιστούν όλα τα τοπικά ελάχιστα, εμείς υπολογίζουμε την μέση τιμή κάποιων ελαχίστων θεωρώντας ότι και τα υπόλοιπα συμπεριφέρονται παρόμοια με αυτά.

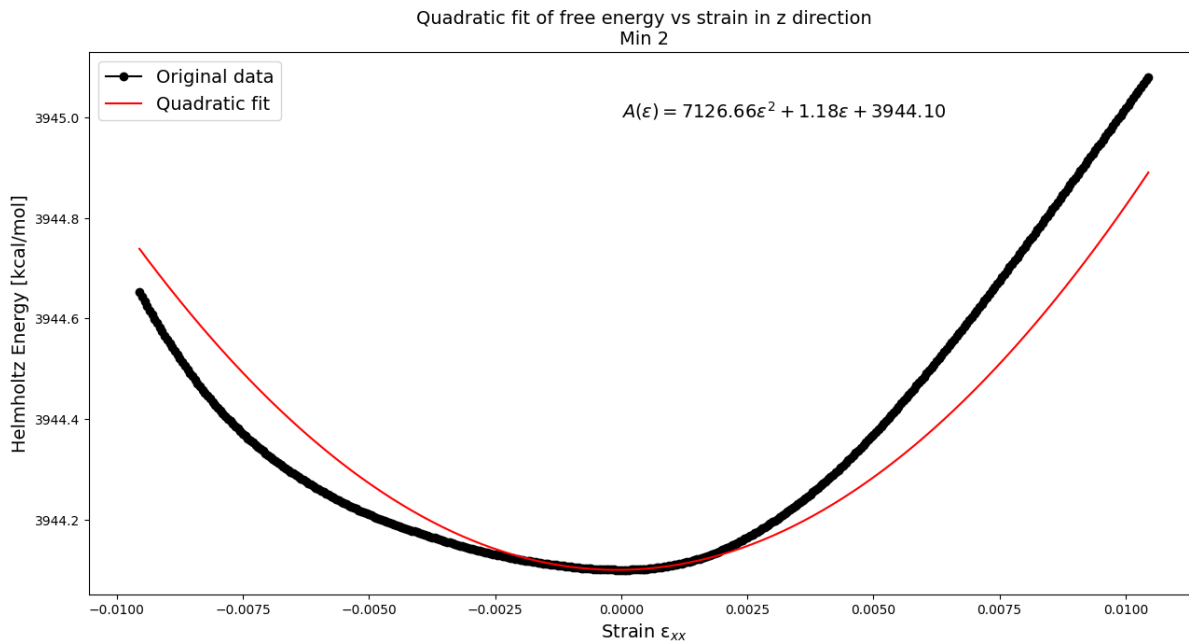
Πίνακας 1 – Σύνοψη των ελαστικών σταθερών  $C_{11}$  που προέκυψαν από τα παραπάνω διαγράμματα

Elastic Constant $C_{11}$ [GPa]	
Min 1	5.730
Min 2	6.376
Min 3	6.179
Min 4	6.156
Mean Value	6.110

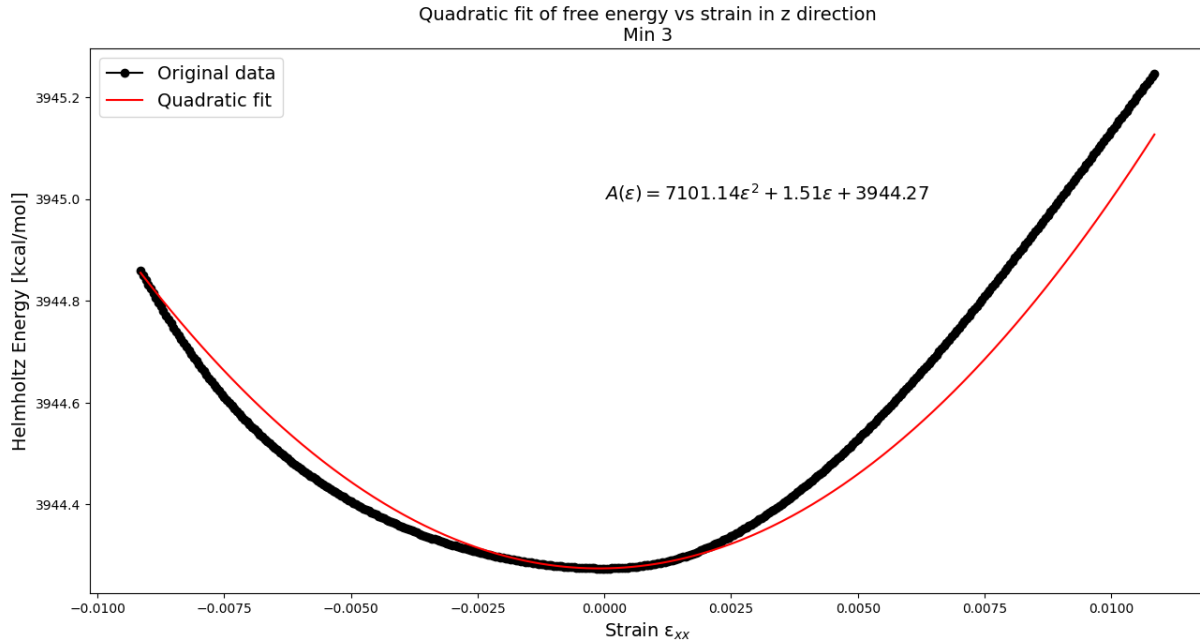
Η ελαστική σταθερά  $C_{11}$  που υπολογίστηκε μέσω προσομοίωσης συμπίπτει εξαιρετικά με την ελαστική σταθερά που υπολογίστηκε πειραματικά και ισούται με 6.05 GPa<sup>[3]</sup>.



Σχήμα 9 – Διάγραμμα ελεύθερης ενέργειας του ελαχίστου 1 συναρτήσει μονοαξονικής τροπής στον z άξονα και καμπύλη της προσαρμογής της εξίσωσης (15)



Σχήμα 10 – Διάγραμμα ελεύθερης ενέργειας του ελαχίστου 2 συναρτήσει μονοαξονικής τροπής στον z άξονα και καμπύλη της προσαρμογής της εξίσωσης (15)



Σχήμα 11 – Διάγραμμα ελεύθερης ενέργειας του ελαχίστου 3 συναρτήσει μονοαξονικής τροπής στον z άξονα και καμπύλη της προσαρμογής της εξίσωσης (15)

Από τα παραπάνω διαγράμματα, λαμβάνουμε τον ακόλουθο πίνακα με την ελαστική σταθερά  $C_{33}$  κάθε τοπικού ελαχίστου, καθώς και τον μέσο όρο τους, ο οποίος θα είναι η τελική ελαστική σταθερά  $C_{33}$ .

Πίνακας 2 – Σύνοψη των ελαστικών σταθερών  $C_{33}$  που προέκυψαν από τα παραπάνω διαγράμματα

Elastic Constant $C_{33}$ [Gpa]	
Min 1	5.648
Min 2	7.406
Min 3	7.380
Mean Value	6.811

Η ελαστική σταθερά  $C_{33}$  που υπολογίστηκε μέσω προσομοίωσης συμπίπτει αρκετά με την ελαστική σταθερά που υπολογίστηκε πειραματικά και ισούται με 6.05 GPa<sup>[3]</sup>.

Όπως φαίνεται από τις παραπάνω ενότητες, οι τιμές των ελαστικών σταθερών ( $C_{11}$ ,  $C_{33}$ ) που υπολογίστηκαν μέσω προσομοίωσης δεν είναι ίδιες, δηλαδή το σύστημα είναι ανισότροπο. Αυτό είναι λογικό για ένα τόσο μικρό σύστημα, όσο το δικό μας, που είναι σε κλίμακα νανομέτρων. Στο πρωτεύον κουτί προσομοίωσης υπάρχει μόνο μία αλυσίδα πολυστυρενίου, η οποία έχει 641 άτομα και είναι έτσι διπλωμένη στον χώρο, που η παραμόρφωσή της λόγω τροπής διαφέρει στους τρεις άξονες. Αυτό σημαίνει, ότι η ελεύθερη ενέργεια των ελαχίστων είναι συνάρτηση του άξονα

της επιβαλλόμενης τροπής. Το φαινόμενο της ανισοτροπίας γίνεται ασθενέστερο σε μεγαλύτερα συστήματα, τα οποία έχουν περισσότερα άτομα και αλυσίδες πολυμερούς. Εκεί και στις τρεις διευθύνσεις υπάρχουν τόσες διαφορετικές διαμορφώσεις, που αν εξαχθεί ο μέσος όρος των ιδιοτήτων τους (πχ. ελεύθερη ενέργεια), αυτός θα είναι σχεδόν ίδιος.

#### 4.1.2. Μέτρο όγκου (bulk modulus)

Στην ενότητα αυτή εξάγεται ο συντελεστής συμπίεστότητας (bulk modulus) από την υδροστατική παραμόρφωση του κουτιού aPS. Συγκεκριμένα, αφού πραγματοποιηθεί συμπίεση και επιμήκυνση του κουτιού και στις τρεις διευθύνσεις ταυτόχρονα (παραμόρφωση όγκου) κατασκευάζεται το διάγραμμα ενέργειας Helmholtz συναρτήσει της χωρικής μεταβολής  $\varphi$ , η οποία εκφράζει την ποσοστιαία μεταβολή του τελικού όγκου ( $V$ ) του κουτιού ως προς τον αρχικό όγκο ( $V_0$ ) του ( $\varphi = 1 + \frac{V}{V_0}$ ). Η σχέση της ελεύθερης ενέργειας με την τροπή ως προς τον  $i$  άξονα ορίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\frac{\partial^2 A}{\partial \varphi^2} = V_0 B, \text{ όπου}$$

$B$  = Το μέτρο όγκου

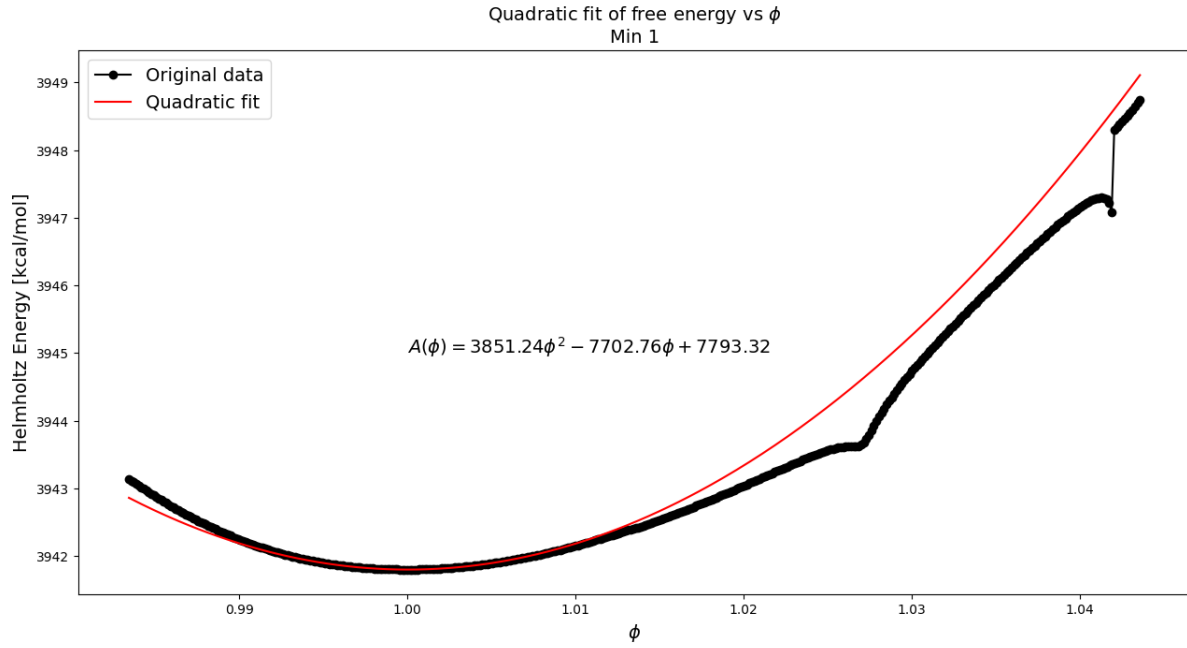
Ομοίως με την ενότητα 3.1.1., βάσει της παραπάνω εξίσωσης, αν πραγματοποιηθεί προσαρμογή της γραφικής παράστασης Ελεύθερη ενέργεια – Χωρική μεταβολή ( $\varphi$ ) σε μία δευτεροβάθμια εξίσωση της μορφής:

$$A = a \cdot \varphi^2 + b \cdot \varphi + c \quad (17),$$

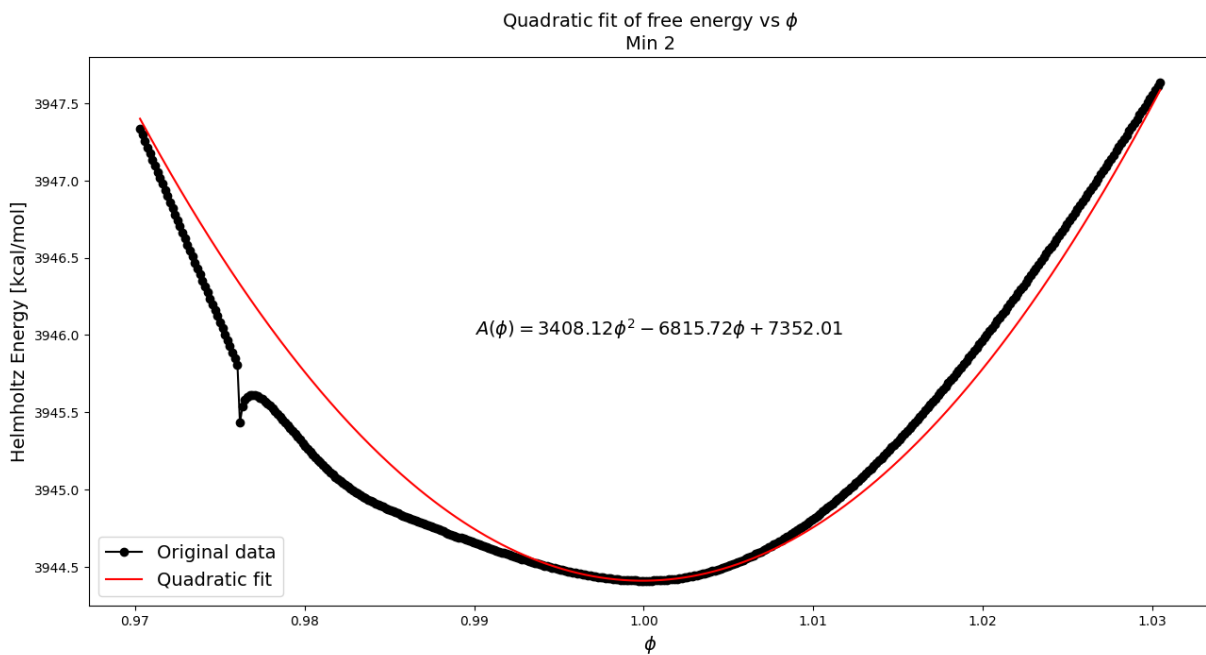
τότε η ελαστική σταθερά θα προκύπτει όπως κάτωθι:

$$B = 2 \cdot \frac{a}{V_0} \quad (18)$$

Για την εύρεση του μέτρου όγκου  $B$  πραγματοποιήθηκαν υδροστατικές συμπίεσεις και εκτάσεις σε διάφορα τοπικά ελάχιστα της υπερεπιφάνειας ελεύθερης ενέργειας του κουτιού πολυστυρενίου. Όμοια με την ενότητα 4.1.1. για την ορθή προσέγγιση των τιμών των ελαστικών σταθερών η προσαρμογή γίνεται πολύ κοντά στο απαραμόρφωτο κουτί. Στην παρούσα εργασία, η προσαρμογή πραγματοποιείται για χωρική μεταβολή 0.995 έως 1.005%. Από τα διαγράμματα ελεύθερης ενέργειας – χωρική μεταβολή των τοπικών ελαχίστων, λαμβάνουμε με προσαρμογή τον συντελεστή  $a$  και μέσω της εξίσωσης (18) υπολογίζεται τα μέτρο όγκου. Η τελική τιμή του μέτρου όγκου λαμβάνεται από τον μέσο όρο όλων των ελαχίστων. Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα μελέτης.

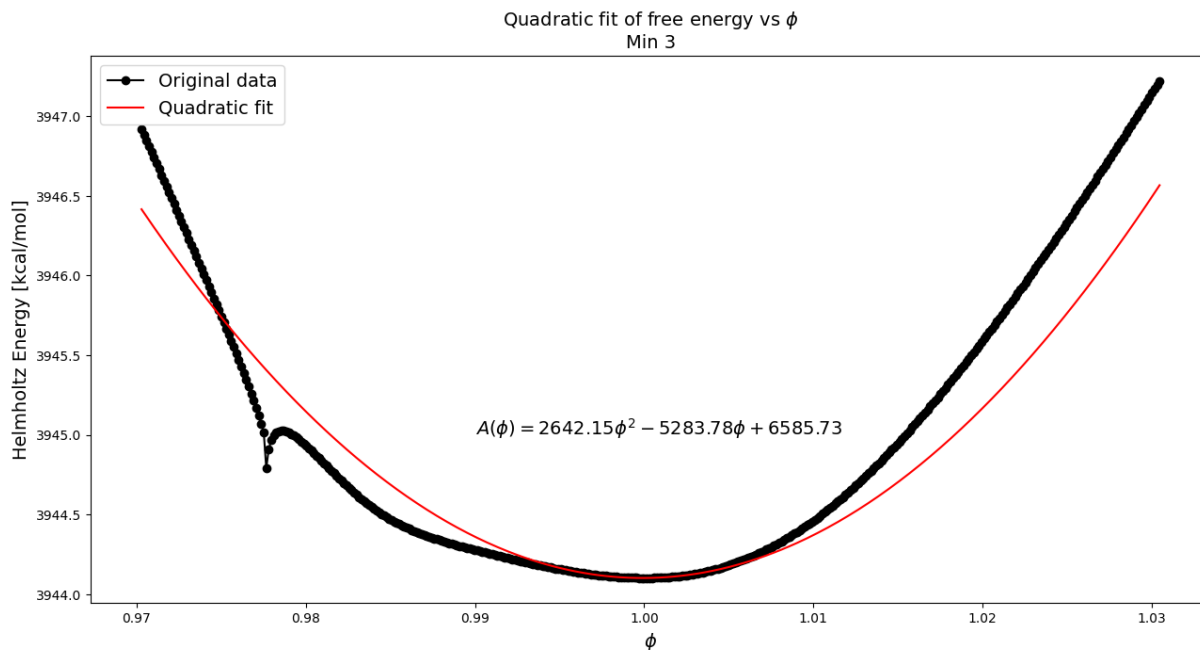


Σχήμα 12 – Διάγραμμα ελεύθερης ενέργειας του ελαχίστου 1 συναρτήσει υδροστατικής τροπής στους τρεις άξονες και καμπύλη της προσαρμογής της εξίσωσης (17)

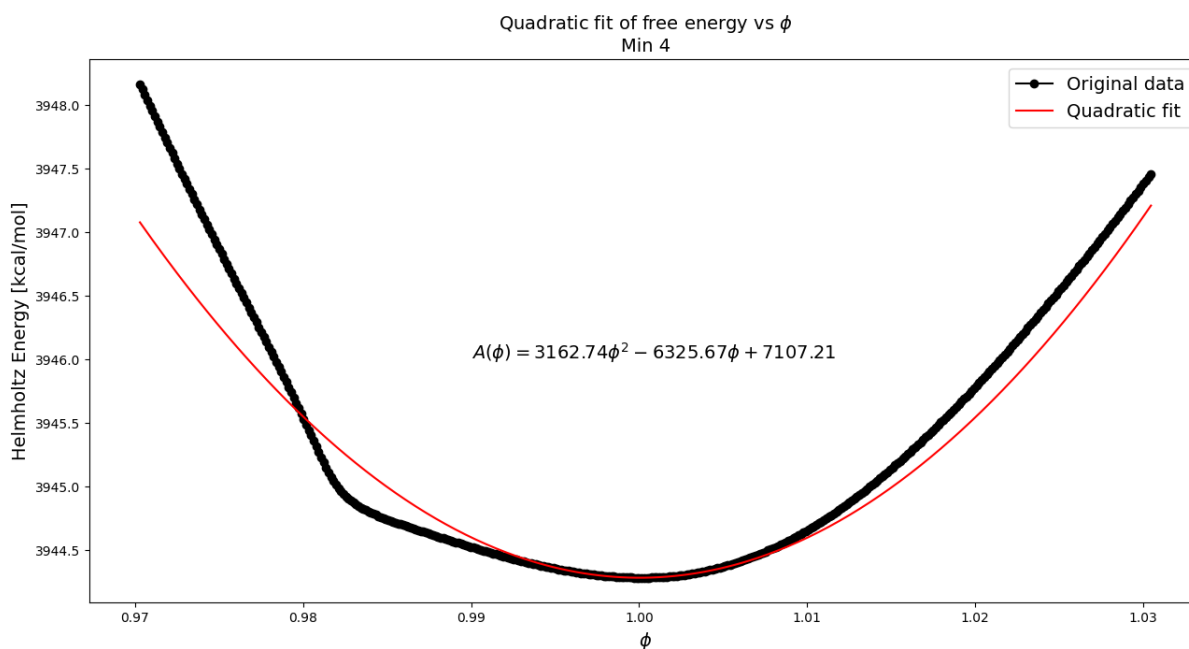


Σχήμα 13 – Διάγραμμα ελεύθερης ενέργειας του ελαχίστου 2 συναρτήσει υδροστατικής τροπής στους τρεις άξονες και καμπύλη της προσαρμογής της εξίσωσης (17)





Σχήμα 14 – Διάγραμμα ελεύθερης ενέργειας του ελαχίστου 3 συναρτήσει υδροστατικής τροπής στους τρεις άξονες και καμπύλη της προσαρμογής της εξίσωσης (17)



Σχήμα 15 – Διάγραμμα ελεύθερης ενέργειας του ελαχίστου 4 συναρτήσει υδροστατικής τροπής στους τρεις άξονες και καμπύλη της προσαρμογής της εξίσωσης (17)

Από τα παραπάνω διαγράμματα, λαμβάνουμε τον ακόλουθο πίνακα με τον συντελεστή συμπίεστοςκάς κάθε τοπικού ελαχίστου, καθώς και τον μέσο όρο τους, ο οποίος θα είναι ο τελικός συντελεστής συμπίεστοςκάς.

*Πίνακας 3 – Σύνοψη των συντελεστών συμπίεστοςκάς B που προέκυψαν από τα παραπάνω διαγράμματα*

Bulk Modulus B [GPa]	
Min 1	4.002
Min 2	3.542
Min 3	2.746
Min 4	3.287
Mean Value	3.394

Το μέτρο όγκου  $B$  που υπολογίστηκε μέσω προσομοίωσης αποκλίνει περίπου 25% από το μέτρο όγκου που υπολογίστηκε πειραματικά και ισούται με 4.40 GPa <sup>[3]</sup>.

#### 4.2. Μελέτη σαγματικών σημείων και τοπικών ελαχίστων της υπερεπιφάνειας δυναμικής ενέργειας και της ελεύθερης ενέργειας συναρτήσει της μονοαξονικής τροπής.

Στην ενότητα αυτή εξετάζεται αν τα ύψη των σαγματικών σημείων (η διαφορά μεταξύ της ενέργειας του σαγματικού σημείου και της ενέργειας των δύο πλευρικών τοπικών ελαχίστων) μεταβάλλεται με την μονοαξονική τροπή στον  $x$  άξονα του κουτιού aPS. Η σύγκριση γίνεται μεταξύ των τροπών 0%, +3% και +4%. Παρακάτω εξετάζονται οι διαφορές της ελεύθερης ενέργειας, εντροπικής συνεισφοράς, εσωτερικής και δυναμικής ενέργειας, καθώς και οι κινητικές σταθερές μεταξύ των σαγματικών σημείων και των πλευρικών τους ελαχίστων. Επιπλέον, παρατίθενται κάποιοι πίνακες με τα εξής στατιστικά στοιχεία:

- Μέση τιμή (mean value) των barrier της εκάστοτε θερμοδυναμικής ιδιότητας  $x$  από το σύνολο  $n$ , η οποία εκφράζεται ως:

$$\bar{x} = \sum_i \frac{x_i}{n}$$

- Τυπική απόκλιση (standard deviation), η οποία έχει τον ακόλουθο τύπο:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_i (x_i - \bar{x})^2}$$

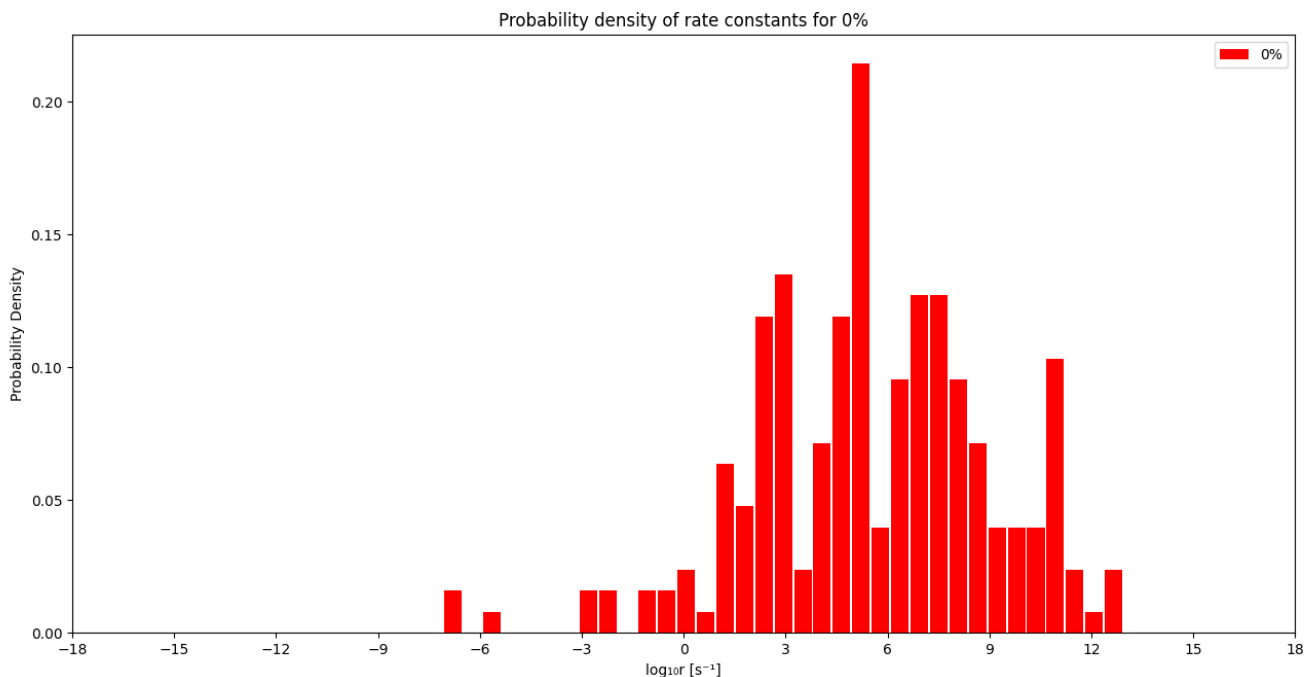
- Ασυμμετρία (skewness), η οποία δηλώνει πόσο συμμετρικά ως προς την μέση τιμή είναι κατανομημένη η  $x$ . Αν η ασυμμετρία είναι θετική, τότε η ουρά της συνάρτησης πυκνότητας πιθανότητας είναι μεγαλύτερη προς τα δεξιά. Αντίθετα, αν είναι αρνητική, τότε η ουρά στα αριστερά είναι μεγαλύτερη. Αν η ασυμμετρία είναι 0, τότε η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας είναι εντελώς συμμετρική. Η ασυμμετρία εκφράζεται από τον εξής τύπο:

$$\text{skewness} = \frac{n}{(n-1)(n-2)} \sum_i \left( \frac{x_i - \bar{x}}{s} \right)^3$$

- Κυρτότητα (kurtosis), η οποία δηλώνει πόσο πλατιά ή αιχμηρή είναι η κατανομή. Θετική κυρτότητα σημαίνει ότι η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας είναι πιο αιχμηρή από την κανονική (Gaussian) κατανομή. Αντίθετα, αρνητική κυρτότητα σημαίνει ότι η κατανομή είναι πιο πεπλατυσμένη. Μηδενική κυρτότητα υποδηλώνει σχεδόν ταύτιση με την κανονική κατανομή. Η κυρτότητα εκφράζεται ως εξής:

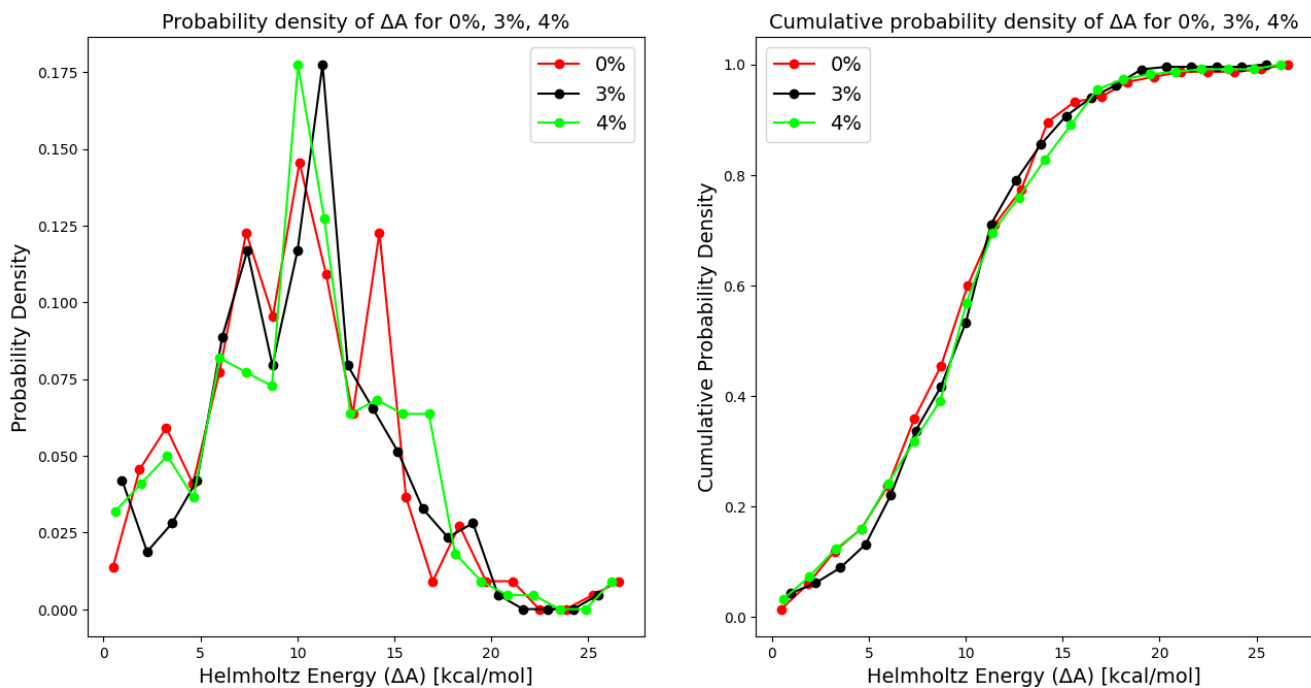
$$\text{kurtosis} = \frac{n(n+1)}{(n-1)(n-2)(n-3)} \sum_i \left( \frac{x_i - \bar{x}}{s} \right)^4 - \frac{3(n-1)^2}{(n-2)(n-3)}$$

Ακολούθως, παρατίθεται ενδεικτικά ένα ιστόγραμμα των κινητικών σταθερών μετάβασης δια μέσου των σαγματικών σημείων που προέκυψαν από την σάρωση στην τροπή 0%.



Σχήμα 16 – Ιστόγραμμα κινητικών σταθερών των σαγματικών σημείων στην τροπή 0%

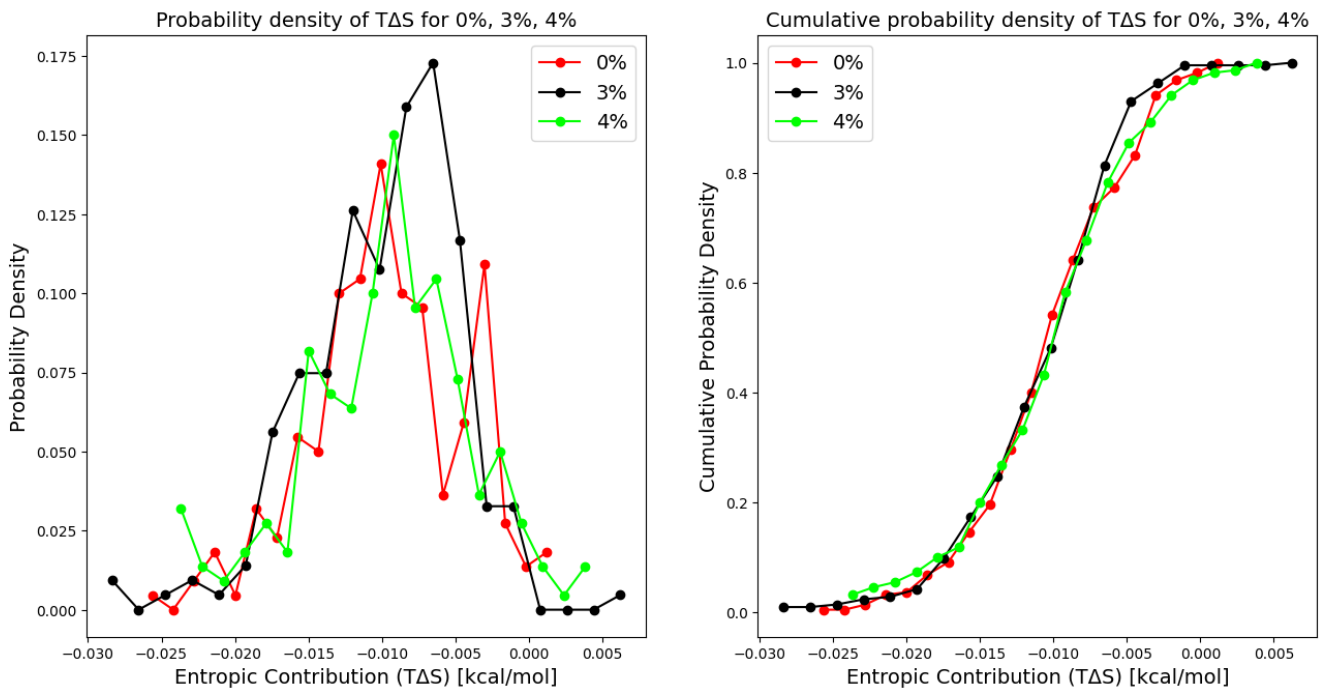
Από το ιστόγραμμα παρατηρούμε, ότι οι κινητικές σταθερές κυμαίνονται από  $10^{-7}$  έως  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ . Αυτό εξηγεί τον λόγο, για τον οποίο δεν είναι δυνατή η χρήση μοριακής δυναμικής για αυτές τις προσομοιώσεις. Η μοριακή δυναμική θα μπορούσε να λειτουργήσει με κινητικές σταθερές της τάξης των ns (πχ.  $10^9 \text{ s}^{-1}$ ), αλλά για μικρότερους χρόνους αυτό θα ήταν αδύνατο, καθώς δεν θα μπορούσε να συγκλίνει σε εύλογο χρονικό διάστημα.



Σχήμα 17 – Διαγράμματα πυκνότητας πιθανότητας και σωρευτικής πυκνότητας πιθανότητας για τις διαφορές της ελεύθερης ενέργειας ( $A$ ) μεταξύ των σαγματικών σημείων και των πλευρικών ελαχίστων τους στις τροπές 0%, +3% και +4%

Πίνακας 4 – Στατιστικά στοιχεία για διαφορές της ελεύθερης ενέργειας ( $A$ ) μεταξύ των σαγματικών σημείων και των πλευρικών ελαχίστων τους στις τροπές 0%, +3% και +4%

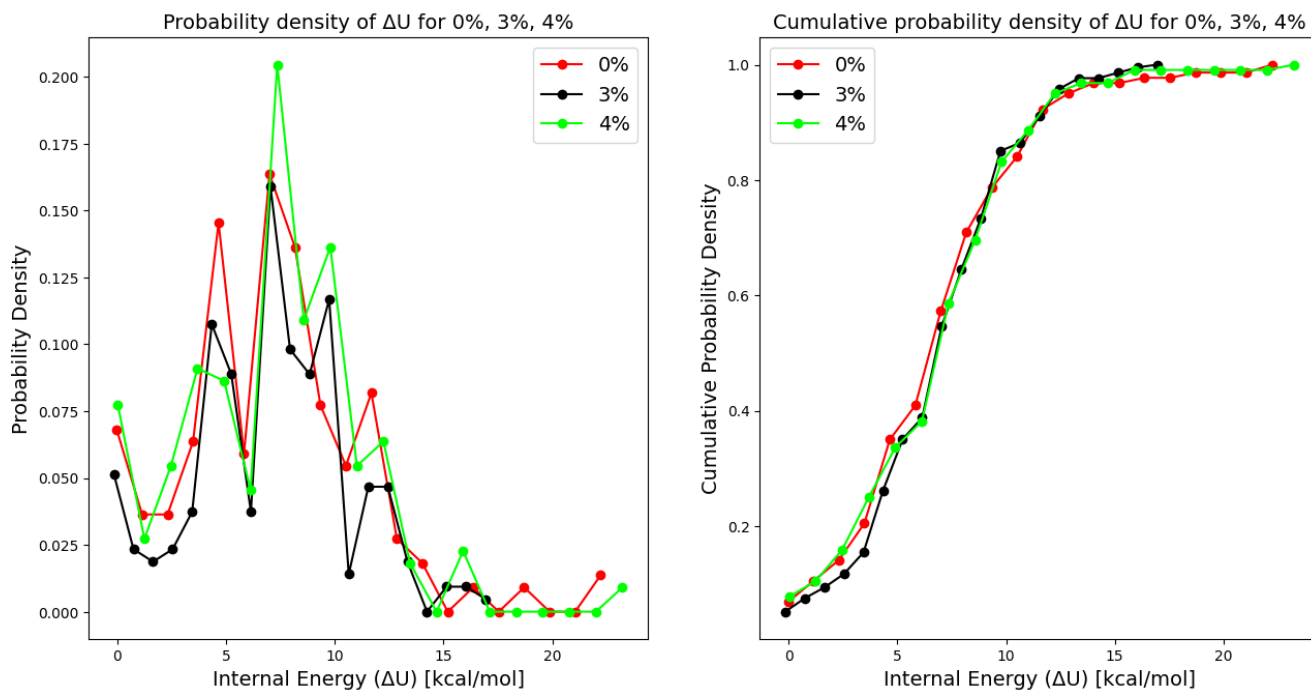
Strain	Ενέργεια Helmholtz [ $\Delta A$ ] (Εξίσωση 10)			
	Mean Value [kcal/mol]	Skewness	Kurtosis	Standard Deviation [kcal/mol]
0%	9.986	0.503	0.821	4.854
3%	10.047	0.190	0.347	4.372
4%	10.075	0.254	0.396	4.820



Σχήμα 18 – Διαγράμματα πυκνότητας πιθανότητας και σωρευτικής πυκνότητας πιθανότητας για τις διαφορές της εντροπικής συνεισφοράς (TS) μεταξύ των σαγματικών σημείων και των πλευρικών ελαχίστων τους στις τροπές 0%, +3% και +4%

Πίνακας 5 – Στατιστικά στοιχεία για διαφορές της εντροπικής συνεισφοράς (TS) μεταξύ των σαγματικών σημείων και των πλευρικών ελαχίστων τους στις τροπές 0%, +3% και +4%

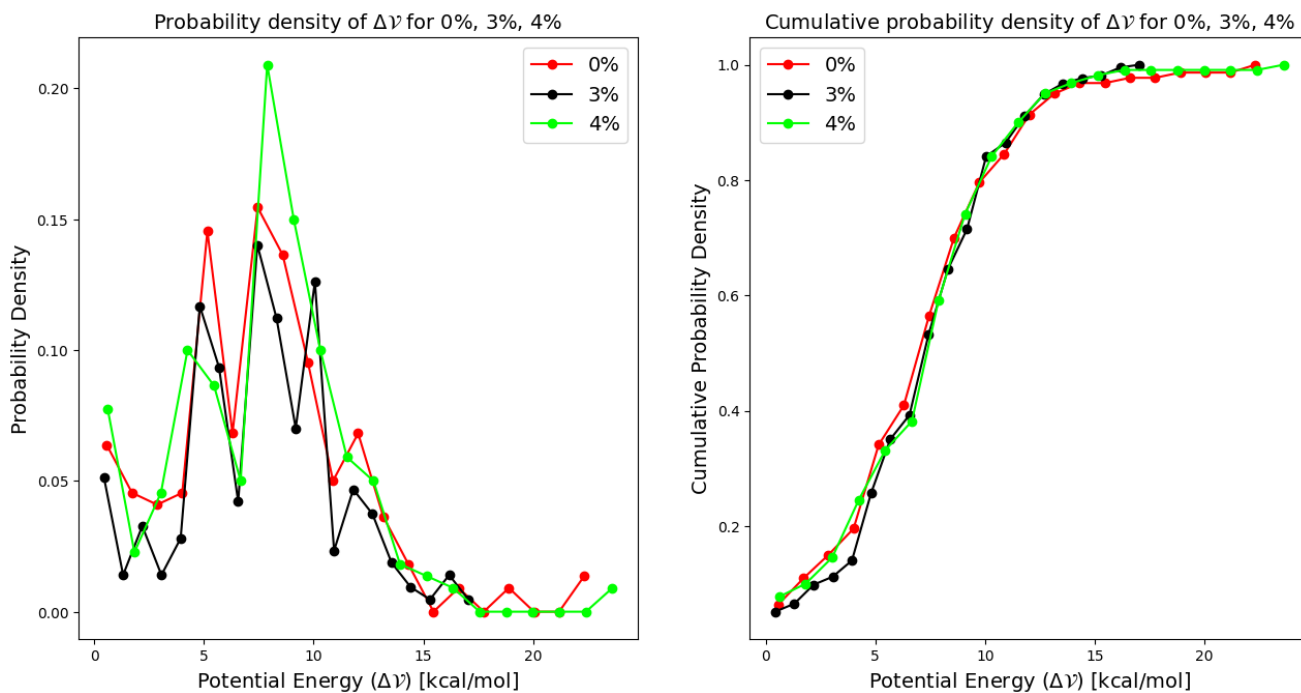
Strain	Εντροπική Συνεισφορά [TΔS] (Εξίσωση 12)			
	Mean Value [kcal/mol]	Skewness	Kurtosis	Standard Deviation [kcal/mol]
0%	-0.00972	-0.22668	-0.03438	0.00517
3%	-0.00989	-0.62022	1.21845	0.00519
4%	-0.00960	-0.35182	0.27181	0.00573



Σχήμα 19 – Διαγράμματα πυκνότητας πιθανότητας και σωρευτικής πυκνότητας πιθανότητας για τις διαφορές της εσωτερικής ενέργειας ( $U$ ) μεταξύ των σαγματικών σημείων και των πλευρικών ελαχίστων τους στις τροπές 0%, +3% και +4%

Πίνακας 6 – Στατιστικά στοιχεία για διαφορές της εσωτερικής ενέργειας ( $U$ ) μεταξύ των σαγματικών σημείων και των πλευρικών ελαχίστων τους στις τροπές 0%, +3% και +4%

Strain	Εσωτερική Ενέργεια [ $\Delta U$ ] (Εξίσωση 13)			
	Mean Value [kcal/mol]	Skewness	Kurtosis	Standard Deviation [kcal/mol]
0%	7.066	0.619	1.363	4.172
3%	7.080	-0.010	-0.043	3.576
4%	7.194	0.402	1.530	4.050

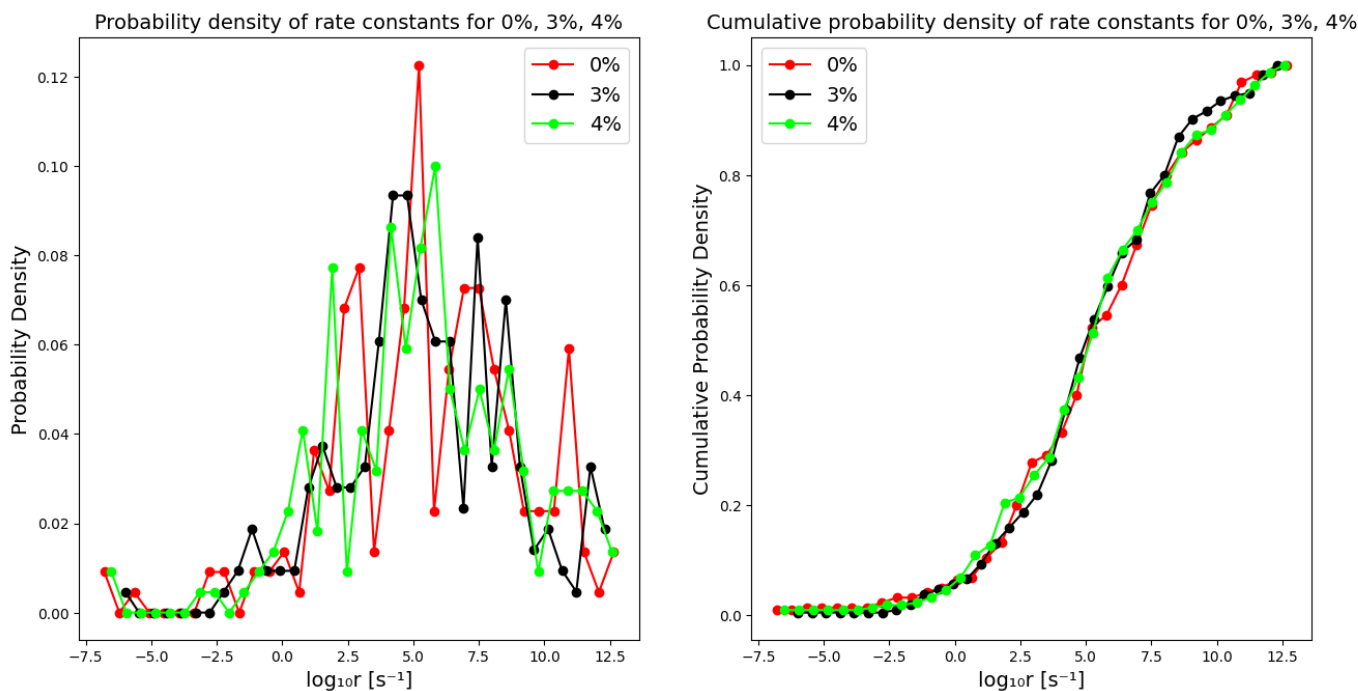


Σχήμα 20 – Διαγράμματα πυκνότητας πιθανότητας και σωρευτικής πυκνότητας πιθανότητας για τις διαφορές της δυναμικής ενέργειας ( $\mathcal{V}$ ) μεταξύ των σαγματικών σημείων και των πλευρικών ελαχίστων τους στις τροπές 0%, +3% και +4%

Πίνακας 7 – Στατιστικά στοιχεία για διαφορές της δυναμικής ενέργειας ( $\mathcal{V}$ ) μεταξύ των σαγματικών σημείων και των πλευρικών ελαχίστων τους στις τροπές 0%, +3% και +4%

Strain	Δυναμική Ενέργεια [ $\Delta\mathcal{V}$ ]			
	Mean Value [kcal/mol]	Skewness	Kurtosis	Standard Deviation [kcal/mol]
0%	7.568	0.636	1.413	4.085
3%	7.564	0.000	-0.014	3.501
4%	7.696	0.417	1.668	3.958





Σχήμα 21 – Διαγράμματα πυκνότητας πιθανότητας και σωρευτικής πυκνότητας πιθανότητας για τις κινητικές σταθερές ( $k_{A \rightarrow B}$  και  $k_{B \rightarrow A}$ ) μεταξύ των σαγματικών σημείων και των πλευρικών ελαχίστων τους στις τροπές 0%, +3% και +4%

Πίνακας 8 – Στατιστικά στοιχεία για διαφορές της της κινητικής σταθεράς ( $k_{A \rightarrow B}$  και  $k_{B \rightarrow A}$ ) μεταξύ των σαγματικών σημείων και των πλευρικών ελαχίστων τους στις τροπές 0%, +3% και +4%

Strain	Κινητικές Σταθερές [ $k_{A \rightarrow B}$ και $k_{B \rightarrow A}$ ] (Εξισώσεις 14 και 15)			
	Mean Value [kcal/mol]	Skewness	Kurtosis	Standard Deviation [kcal/mol]
0%	5.522	-0.503	0.821	3.536
3%	5.476	-0.191	0.348	3.185
4%	5.456	-0.254	0.397	3.512

Από τα παραπάνω διαγράμματα και τους αντίστοιχους πίνακες στατιστικών δεδομένων τους αντιλαμβανόμαστε, ότι οι μέσες τιμές των φραγμάτων μεταξύ των σαγματικών σημείων και του ελαχίστου για κάθε θερμοδυναμική ιδιότητα είναι παραπλήσιες και στις τρεις τροπές. Επίσης, παρατηρούμε, ότι στην τροπή +3% οι καμπύλες πυκνότητας πιθανότητας έχουν μεγαλύτερη συμμετρία (η τιμή skewness είναι πιο κοντά στο 0) και προσεγγίζουν περισσότερο την κανονική (gaussian) κατανομή (η τιμή kurtosis είναι πιο κοντά στο 0) σε σχέση με τις άλλες τροπές. Ωστόσο, αυτό δεν ισχύει μόνο στην εντροπική συνεισφορά. Αυτή η παρατήρηση, όμως, δεν δύναται από μόνη της να εξαγάγει κάποιο σαφές αποτέλεσμα, σχετικά με την συμπεριφορά των ενεργειακών συναρτήσεων της τροπής. Γι' αυτό τον λόγο, στην επόμενη παράγραφο θα μελετηθούν αναλυτικότερα οι συμπεριφορές διαφόρων σαγματικών σημείων που ελήφθησαν από σάρωση για σαγματικά σημεία.

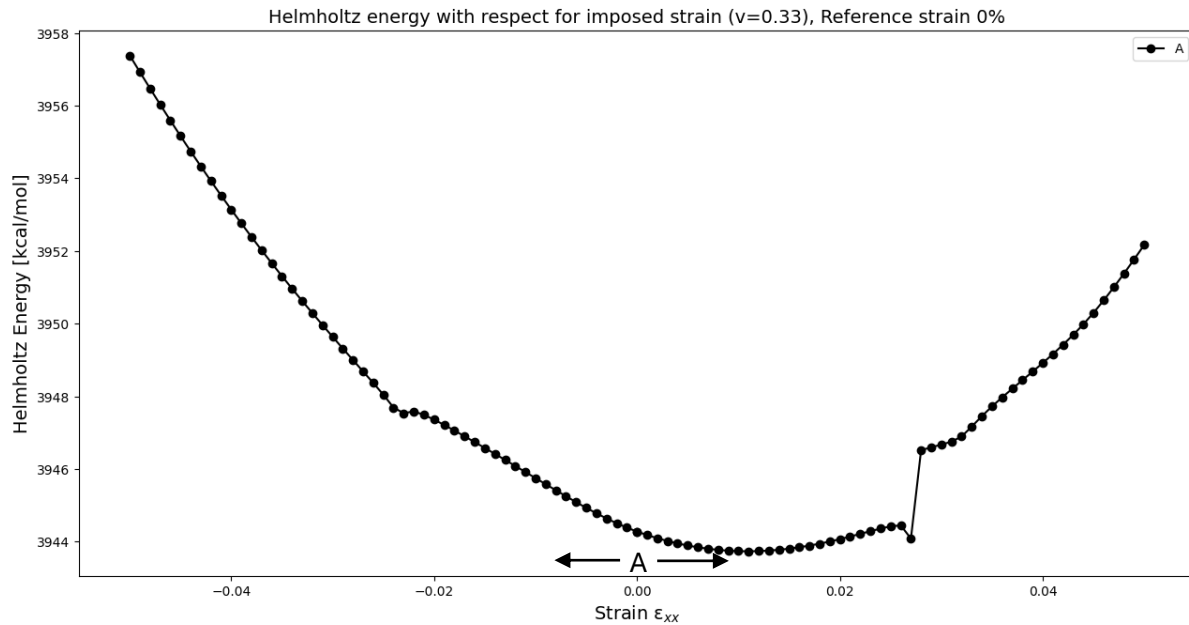
### 4.3. Μελέτη παραμόρφωσης τριών διαφορετικών σαγματικών σημείων και των πλευρικών τους ελαχίστων A και B

#### 4.3.1. Μελέτη παραμόρφωσης του ελαχίστου A

Σε αυτή την ενότητα πραγματοποιείται ανάλυση των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων του aPS συναρτήσει της συμπίεσης και της επιμήκυνσής του. Η ανάλυση γίνεται μέσω παραμόρφωσης ενός ελαχίστου σημείου της υπερεπιφάνειας ελεύθερης ενέργειας του κουτιού aPS. Το κουτί συμπιέζεται έως  $-5\%$  και επιμηκύνεται έως  $5\%$  μονοαξονικά (στον x άξονα) υπό θερμοκρασία  $300\text{ K}$ . Οι άλλες δύο διευθύνσεις του κουτιού παραμορφώνονται σύμφωνα με το λόγο Poisson που έχουμε ορίσει, ο οποίος ισούται με  $\nu = 0.33$ . Ο λόγος Poisson είναι μία παράμετρος που χρησιμοποιείται για χρηστικό λόγο. Θα ήταν πολύ μεγάλο το υπολογιστικό κόστος, αν αφήναμε το κουτί ελεύθερο να φτάσει στην ελάχιστη ελεύθερη ενέργεια αλλάζοντας τις τροπές στους άξονες y και z για κάθε βήμα παραμόρφωσης (κάθε μελέτη συμπίεσης και επιμήκυνσης αποτελείται από περίπου  $100 - 200$  βήματα παραμόρφωσης). Γι' αυτό το λόγο, κάνουμε την παραδοχή ότι στις διευθύνσεις y και z το κουτί παραμορφώνεται κατά  $-\nu \cdot \varepsilon_{xx} = -0.33 \cdot \varepsilon_{xx}$ , όπου  $\varepsilon_{xx} = \eta$  τροπή στον x άξονα.

##### 4.3.1.1. Ελεύθερη ενέργεια Helmholtz του απαραμορφωτού κουτιού πολυστυρενίου συναρτήσει της τροπής του

Παρακάτω, παρουσιάζεται το διάγραμμα της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz συναρτήσει της τροπής του A ελαχίστου της υπερεπιφάνειας ελεύθερης ενέργειας του κουτιού aPS, το οποίο θα είναι το A πλευρικό ελάχιστο σε όλες τις περιπτώσεις των παρακάτω ενοτήτων. Η παραμόρφωση γίνεται όπως δείχνουν τα βέλη.

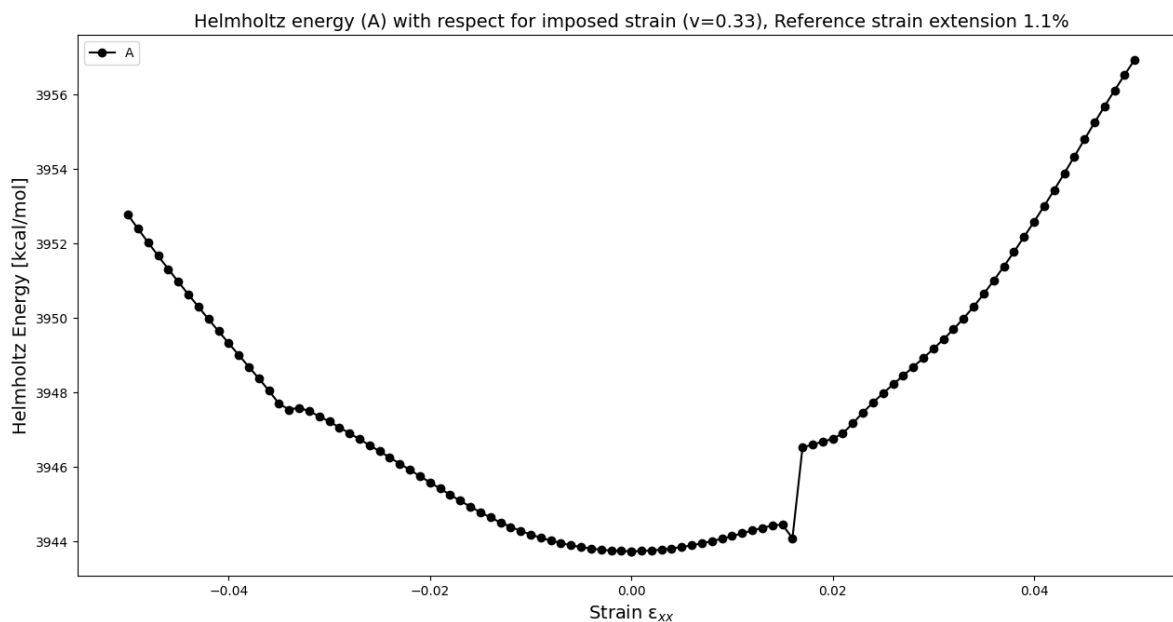


Σχήμα 22 – Διάγραμμα ελεύθερης ενέργειας συναρτήσει μονοαξονικής τροπής ορισμένου τοπικού ελαχίστου της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας του κουτιού aPS

Από το άνωθεν διάγραμμα παρατηρούμε, ότι η καμπύλη ελεύθερης ενέργειας – μονοαξονική τροπή εμφανίζει ελάχιστο διάφορο του μηδενός. Αυτό προκύπτει, πιθανώς, από την παραδοχή του λόγου Poisson. Στην επόμενη ενότητα θα παρουσιαστεί το ίδιο διάγραμμα μετατοπισμένο τόσο, ώστε το ελάχιστό της γραφικής παράστασης να έγκειται στην μηδενική τροπή. Αυτό γίνεται για καθαρά χρηστικούς λόγους.

#### 4.3.1.2. Ελεύθερη ενέργεια Helmholtz του κουτιού πολυστυρενίου συναρτήσει της τροπής του με επιμήκυνση 1.1% ως αρχική τιμή αναφοράς

Από εδώ και στο εξής τιμή αναφοράς μας (μηδενική τιμή τροπής) θα είναι το +1.1%, όπου η ελεύθερη ενέργεια είναι ελάχιστη. Παρακάτω παρατίθεται η ενέργεια Helmholtz του aPS συναρτήσει της τροπής του με την καμπύλη να έχει μετατεθεί, έτσι ώστε για  $\epsilon = 0$ , η ενέργεια Helmholtz να είναι ελάχιστη.



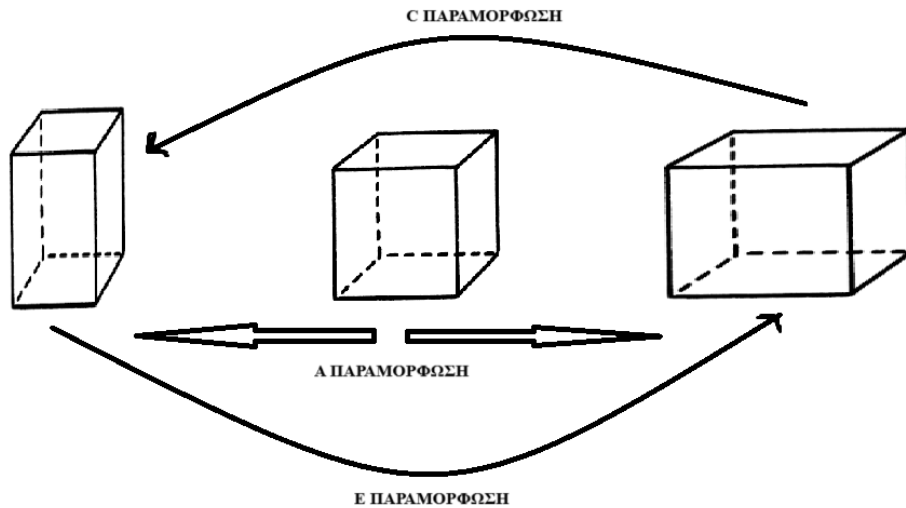
Σχήμα 23 – Ίδιο διάγραμμα με του σχήματος 26 αλλά μετατοπισμένο ώστε το ελάχιστο της καμπύλης να συμπίπτει με την μηδενική τροπή

Μπορούμε να αντιληφθούμε στο άνωθεν διάγραμμα ότι η καμπύλη της ελεύθερης ενέργειας συναρτήσει της μονοαξονικής τροπής του πολυστυρενίου είναι μία παραβολική καμπύλη που προσομοιάζει συνάρτηση δευτέρας τάξης (όπως αναλύθηκε στην ενότητα 1.1.). Ωστόσο, η καμπύλη ξεφεύγει από την παραβολική της μορφή σε κάποια σημεία, όπου πραγματοποιούνται πλαστικά συμβάντα (plastic events). Σε αυτές τις τροπές, περιοχές του κουτιού aPS διατάσσονται αρκετά διαφορετικά στον χώρο, με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατή η επαναφορά τους στην αρχική τους απεικόνιση, όταν η εφαρμοζόμενη τάση ακυρωθεί. Τέτοιο συμβάν διακρίνεται στην τροπή +1.5%, όπου υπάρχει απότομη αύξηση της ελεύθερης ενέργειας. Πρέπει να σημειωθεί, ότι στην ελεύθερη ενέργεια παρατηρείται απότομη αύξηση και όχι μείωση, όπως συμβαίνει στην δυναμική και εσωτερική ενέργεια (ενότητες 4.3.1.3. κλπ.), λόγω του αφύσικου περιορισμού ως προς τον λόγο Poisson. Άλλο, ενδεχομένως πλαστικό συμβάν εμφανίζεται στην τροπή -3.5%, ωστόσο δεν έχει την ίδια παραστατικότητα με το συμβάν στο +1.5%.

#### 4.3.1.3. Θερμοδυναμικές ιδιότητες του κουτιού πολυστυρενίου συναρτήσει της τροπής του

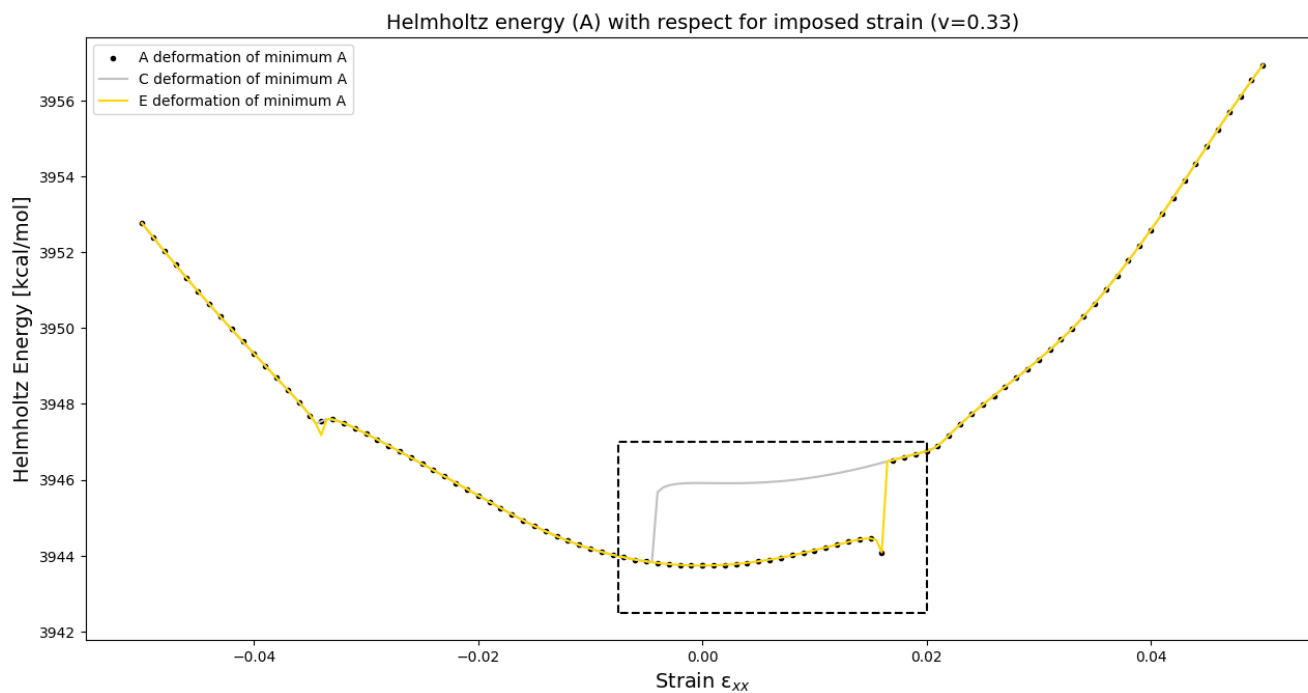
Στην παρούσα ενότητα εξετάζονται οι θερμοδυναμικές συνιστώσες (Ελεύθερη ενέργεια Helmholtz [ $A$ ], εσωτερική ενέργεια [ $U$ ], δυναμική ενέργεια [ $\mathcal{V}$ ], εντροπική συνεισφορά [ $TS$ ]) του κουτιού aPS, όταν αυτό από την κατάσταση αναφοράς συμπιέζεται και επιμηκύνεται, καθώς και όταν από τη μέγιστη συμπίεση (-5%) επιμηκύνεται στη μέγιστη επιμήκυνση (+5%) και το αντίστροφο. Για διευκόλυνση στην ανάγνωση, η παραμόρφωση ξεκινώντας από την μηδενική

τροπή καλείται παραμόρφωση Α (Α deformation), η παραμόρφωση που ξεκινάει από τη μέγιστη συμπίεση (-5%) και καταλήγει στην μέγιστη επιμήκυνση (+5%) καλείται παραμόρφωση Ε (Ε deformation, υπονοώντας ότι είναι επιμήκυνση από το -5% έως το +5%) και η παραμόρφωση που ξεκινάει από την μέγιστη επιμήκυνση και καταλήγει στην μέγιστη συμπίεση καλείται παραμόρφωση C (C deformation, υπονοώντας ότι είναι συμπίεση από το +5% έως το -5%).

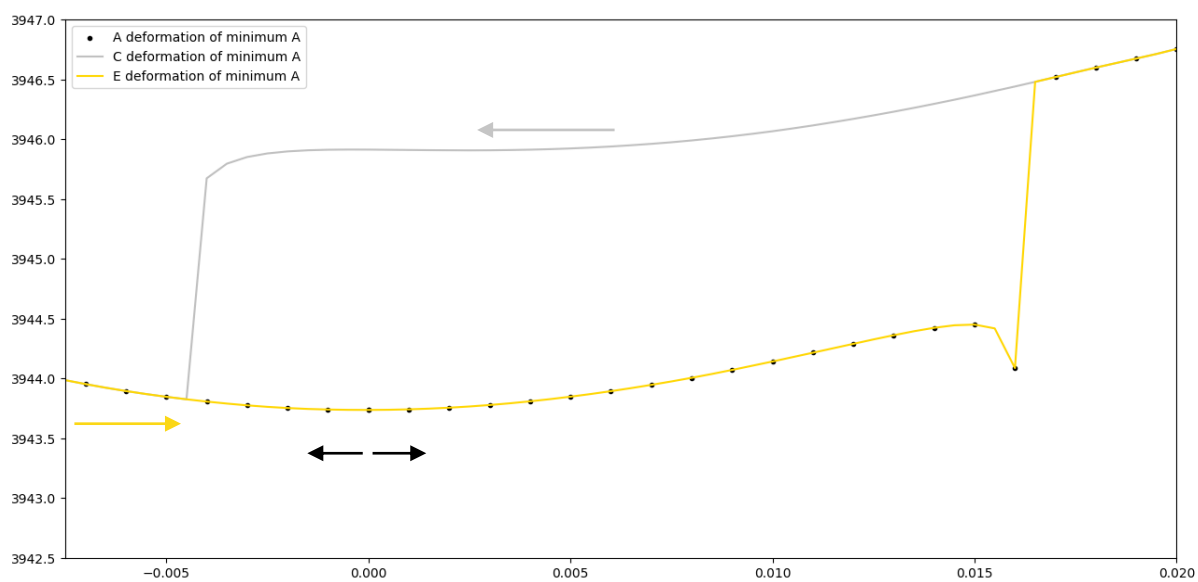


Σχήμα 24 – Σκαρίφημα των τριών τύπων παραμόρφωσης του υπό μελέτη κουτιού

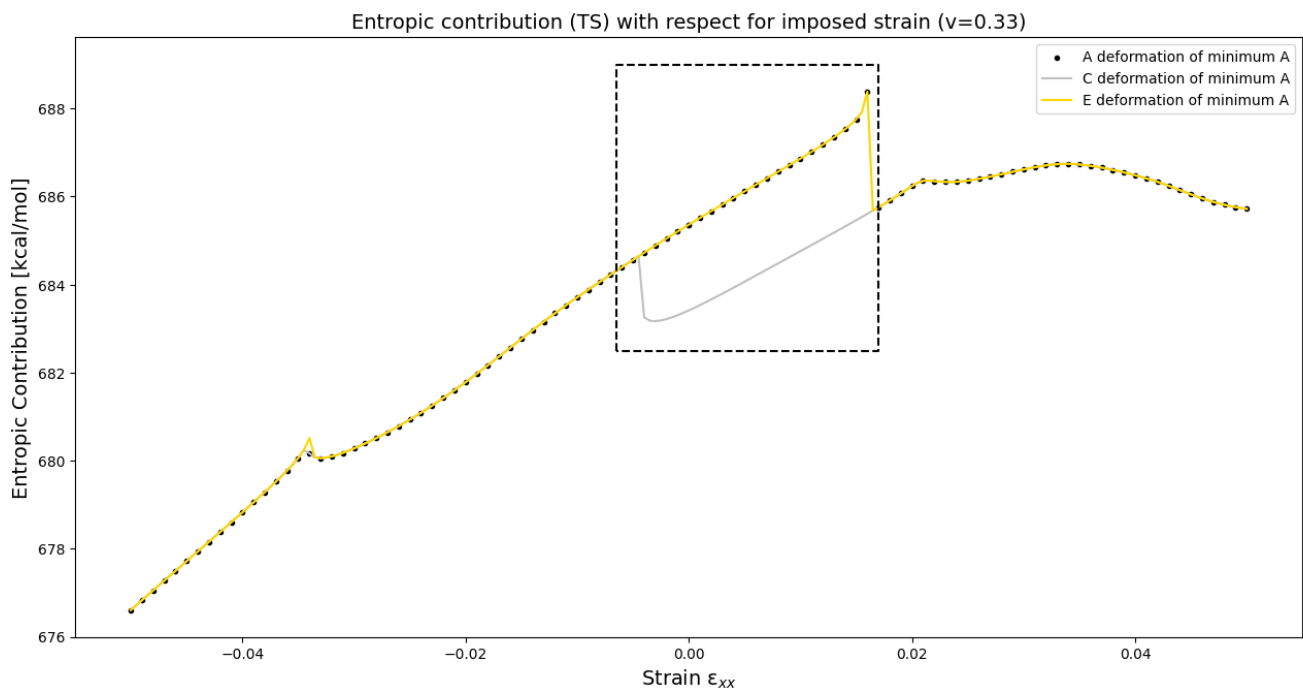
Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων του κουτιού συναρτήσει των τροπών Α, Ε, C, οι οποίες απεικονίζονται μέσω των αντίστοιχων βελών.



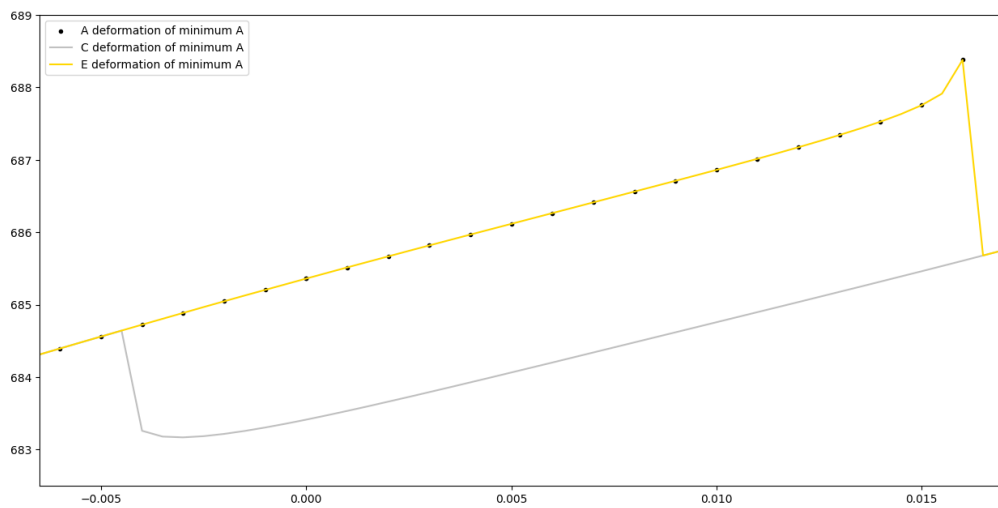
Σχήμα 25 - Διάγραμμα ελεύθερης ενέργειας συναρτήσει της τροπής για τους τρεις τύπους παραμόρφωσης (A, C, E) του υπό μελέτη τοπικού ελαχίστου



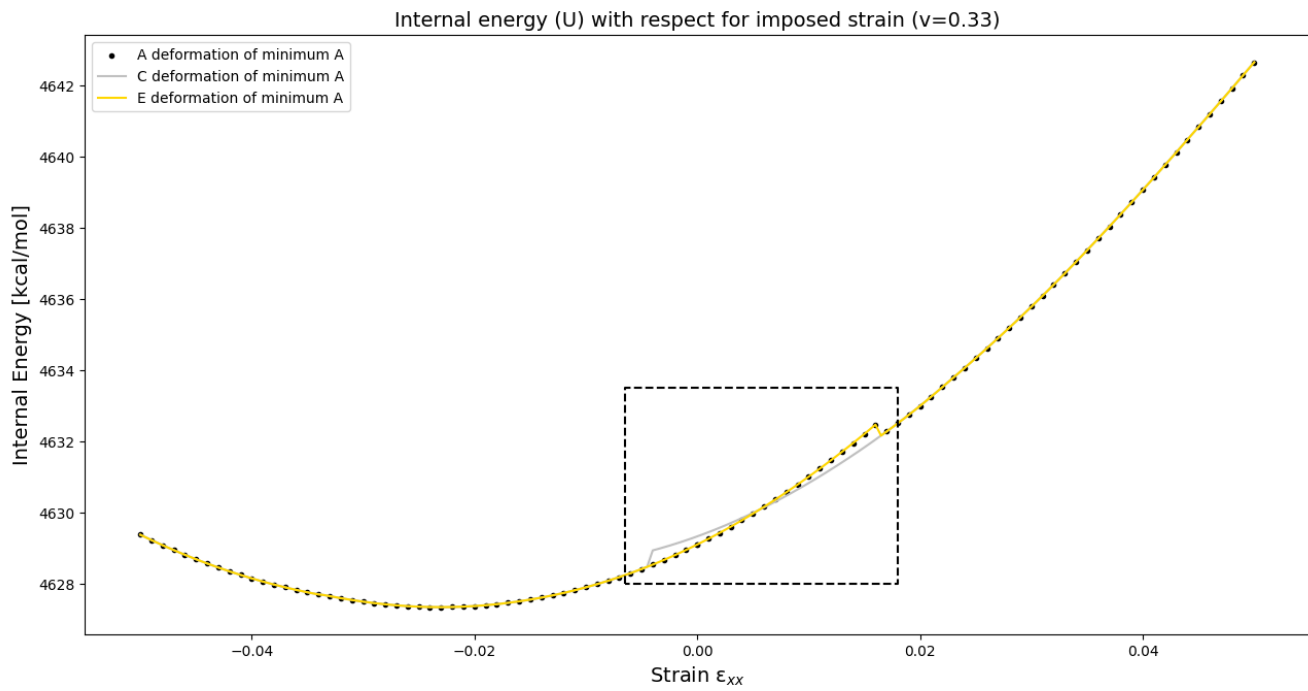
Σχήμα 26 – Ο βρόχος που σχηματίζεται στο διάγραμμα 25 σε μεγέθυνση



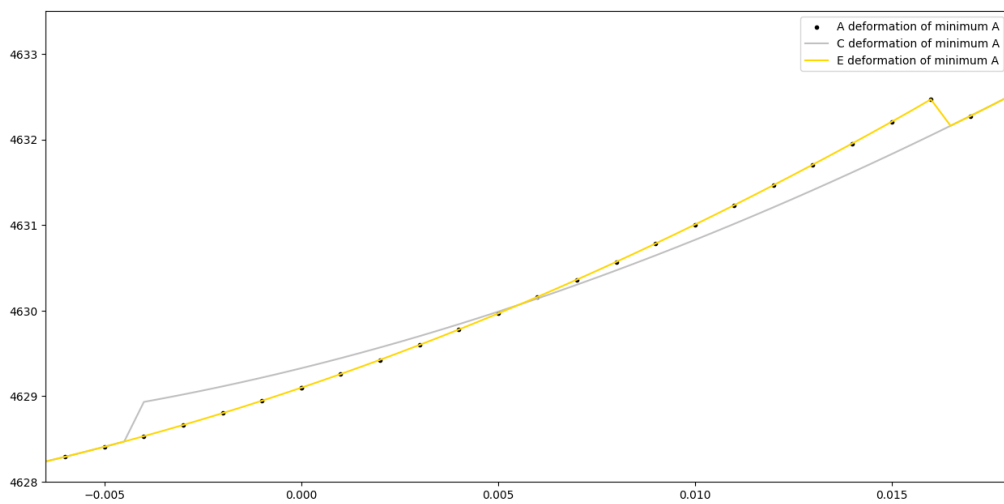
Σχήμα 27 – Διάγραμμα εντροπικής συνεισφοράς συναρτήσει της τροπής για τους τρεις τύπους παραμόρφωσης (A, C, E) του υπό μελέτη τοπικού ελαχίστου



Σχήμα 28 – Ο βρόχος που σχηματίζεται στο διάγραμμα 27 σε μεγέθυνση

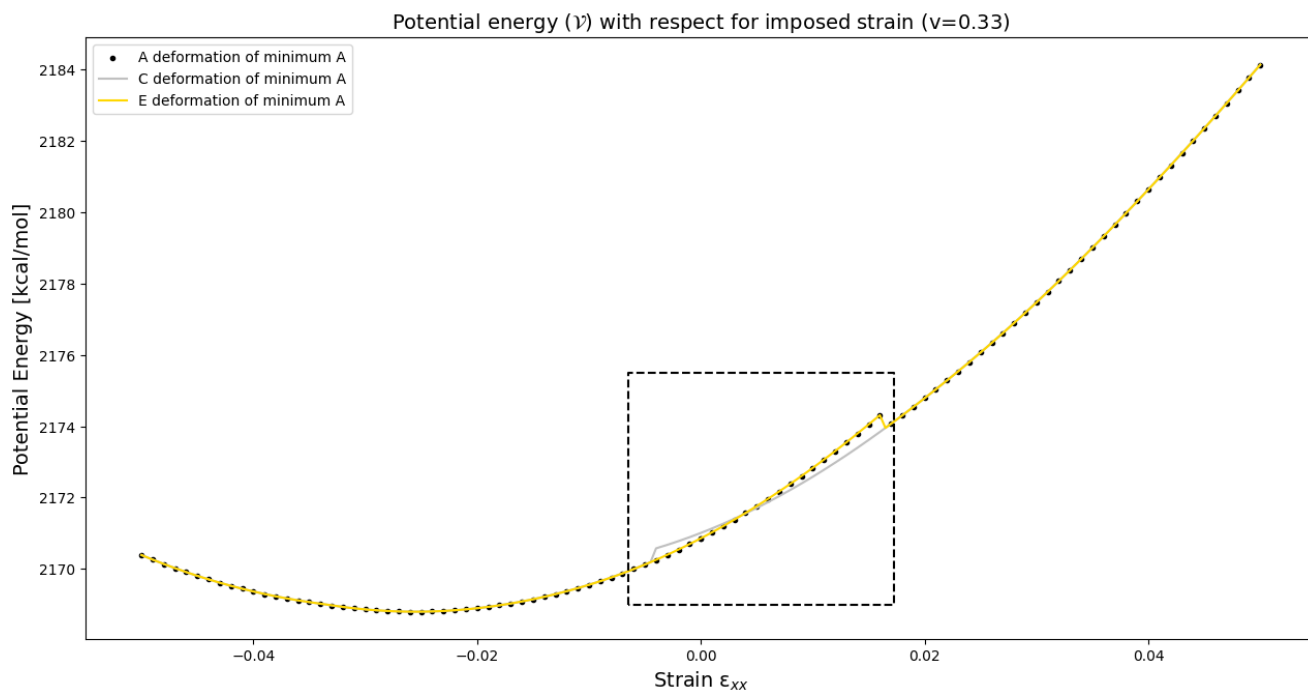


Σχήμα 29 – Διάγραμμα εσωτερικής ενέργειας συναρτήσει της τροπής για τους τρεις τύπους παραμόρφωσης (A, C, E) του υπό μελέτη τοπικού ελαχίστου

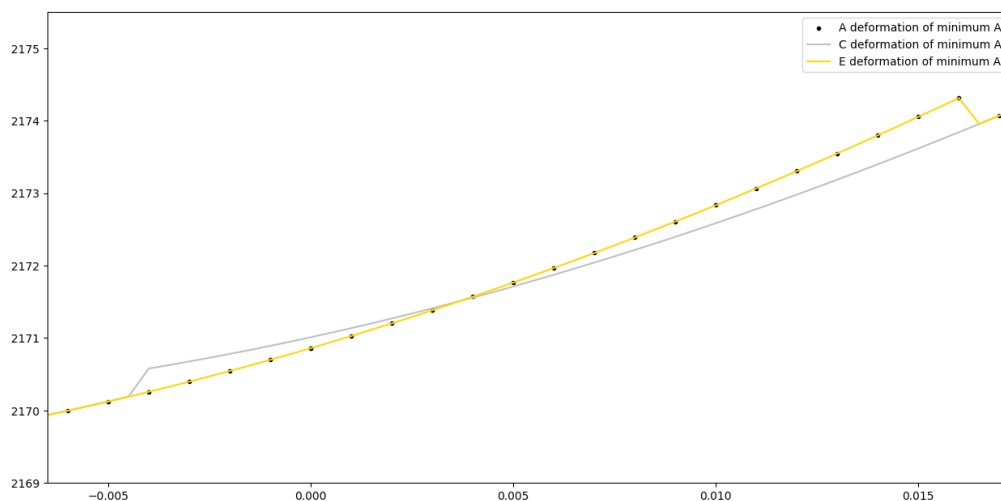


Σχήμα 30 – Ο βρόχος που σχηματίζεται στο διάγραμμα 29 σε μεγέθυνση





Σχήμα 31 – Διάγραμμα δυναμικής ενέργειας συναρτήσει της τροπής για τους τρεις τύπους παραμόρφωσης (A, C, E) του υπό μελέτη τοπικού ελαχίστου



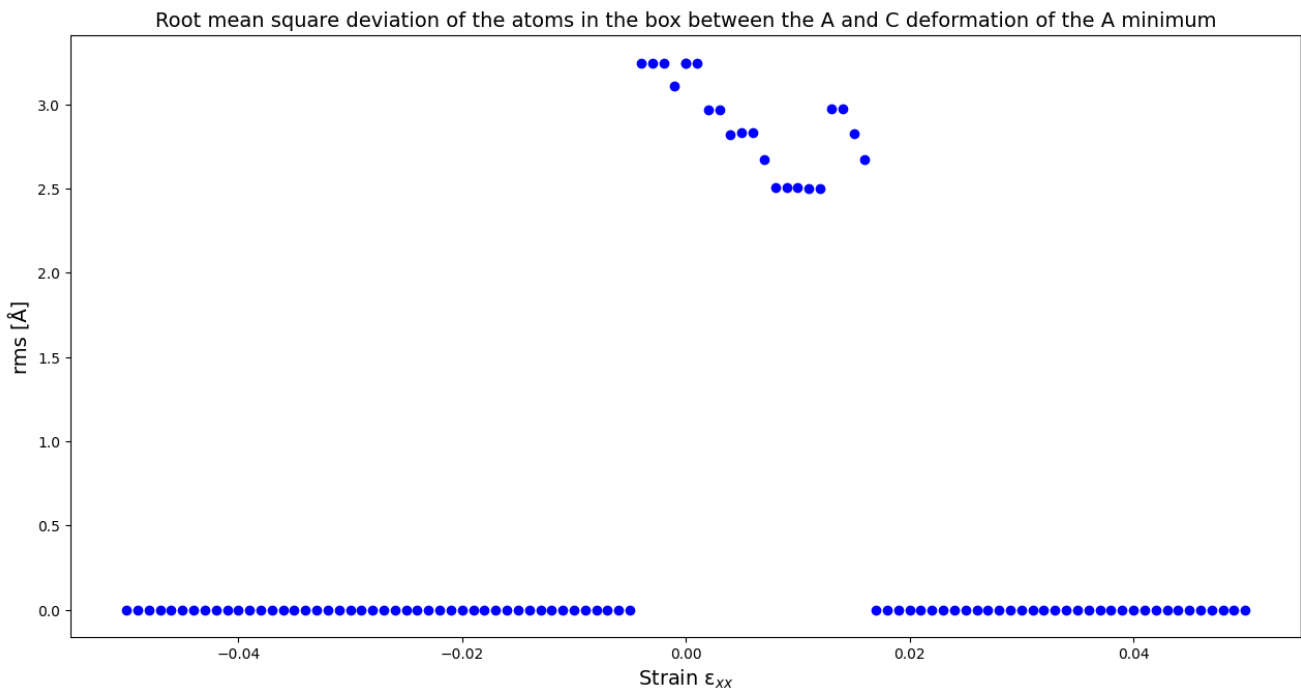
Σχήμα 32 – Ο βρόχος που σχηματίζεται στο διάγραμμα 31 σε μεγέθυνση

Από τα παραπάνω διαγράμματα, παρατηρούμε ότι σε όλες τις θερμοδυναμικές ιδιότητες υπάρχει πλαστικό συμβάν, ωστόσο στην ελεύθερη ενέργεια και στην εντροπική συνεισφορά αυτό είναι πιο έντονο. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί, ότι το διάγραμμα της εντροπικής συνεισφοράς ομοιάζει με αυτό της ελεύθερης ενέργειας, αν αυτό αντιστραφεί κατακόρυφα. Αυτό, επιπρόσθετα με την

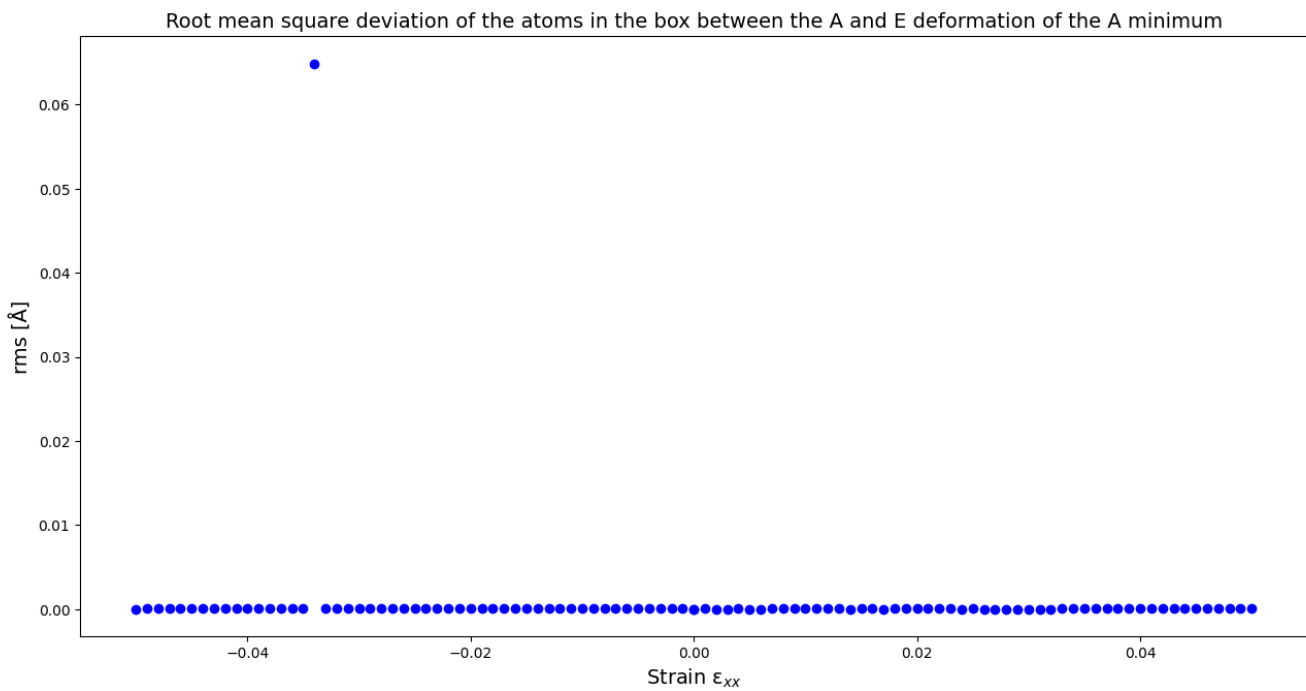
σχεδόν πλήρως παραβολική εξάρτηση της εσωτερικής και δυναμικής ενέργειας με την τροπή, αποδεικνύει ότι η εντροπική συνεισφορά είναι αυτή που μεταβάλλεται πιο έντονα, συμβάλλοντας στις όποιες πλαστικές τροποποιήσεις πραγματοποιούνται στο κουτί του υλικού. Ακόμα, είναι εμφανές το γεγονός ότι, ενώ στην τροπή, όπου πραγματοποιείται το πλαστικό συμβάν (+1.5%) η ελεύθερη ενέργεια της A και της E παραμόρφωσης αυξάνεται, στις υπόλοιπες θερμοδυναμικές ιδιότητες αυτή μειώνεται. Αντίθετη πορεία λαμβάνει η παραμόρφωση C. Επιπλέον, παρατηρούμε ότι οι θερμοδυναμικές ιδιότητες των τριών τύπων παραμορφώσεων (A, C, E) δεν ταυτίζονται σε κάθε τιμή τροπής. Συγκεκριμένα, στην τροπή +1.5% (στην οποία προηγουμένως αναφέραμε ότι παρατηρείται πλαστικό συμβάν) η C παραμόρφωση δεν ακολουθεί τις άλλες δύο παραμορφώσεις, δηλαδή δεν παρατηρείται απότομη μείωση της ελεύθερης ενέργειάς της, ή απότομη αύξηση των άλλων θερμοδυναμικών της ιδιοτήτων. Η απότομη μείωση της ελεύθερης ενέργειας θα γίνει σε διαφορετική τροπή, σχηματίζοντας έτσι έναν βρόχο.

Στην συνέχεια, πραγματοποιείται η ανάλυση σχετικά με την απόσταση που έχουν τα άτομα της αλυσίδας του πολυμερούς των εκάστοτε απεικονίσεων σε κάθε τροπή. Για κάθε τροπή του συστήματος υπολογίζουμε την ρίζα της μέσης τετραγωνικής απόκλισης (Root Mean Square Deviation) των ατομικών θέσεων μεταξύ δύο απεικονίσεων, όπως αναλύθηκε στην ενότητα Μεθοδολογία. Εμείς θα εξαγάγουμε την rmsd μεταξύ τύπων παραμόρφωσης A – C και μεταξύ των A – E για το υπό μελέτη A ελάχιστο.

Για να μπορέσουμε να υπολογίσουμε ορθά την rmsd δύο απεικονίσεων, πρέπει πρώτα να επιβεβαιώσουμε, ότι τα κουτιά παραμόρφωσης των τριών απεικονίσεων (τρεις τύποι παραμόρφωσης) σε κάθε τροπή έχουν ίδιο μέγεθος. Αυτό έχει επιβεβαιωθεί, οπότε μπορούμε, πλέον να προχωρήσουμε στον υπολογισμό της rmsd μεταξύ των δύο ελαχίστων.



Σχήμα 33 – Διάγραμμα ρίζας μέσης τετραγωνικής απόκλισης (*rmsd*) μεταξύ των *A* και *C* τύπων παραμόρφωσης για το *A* πλευρικό ελάχιστο συναρτήσει τα τροπής



Σχήμα 34 – Διάγραμμα ρίζας μέσης τετραγωνικής απόκλισης (*rmsd*) μεταξύ των *A* και *E* τύπων παραμόρφωσης για το *A* πλευρικό ελάχιστο συναρτήσει τα τροπής

Από τα παραπάνω διαγράμματα διαπιστώνουμε, ότι τα άτομα στα κουτιά της A και C παραμόρφωσης ταυτίζονται μεταξύ τους εκτός από τις τροπές όπου υπάρχει ο βρόχος υστέρησης. Εκεί, η rmsd τους είναι μεταξύ των 2 και 4 Å. Επίσης, επιβεβαιώνουμε ότι η E και A παραμόρφωση ταυτίζονται (εκτός από ένα μοναδικό σημείο στην -3.5% τροπή, όπου υπάρχει μία rmsd 0.6 Å), καθώς η rmsd των ατόμων είναι 0 σε κάθε τροπή.

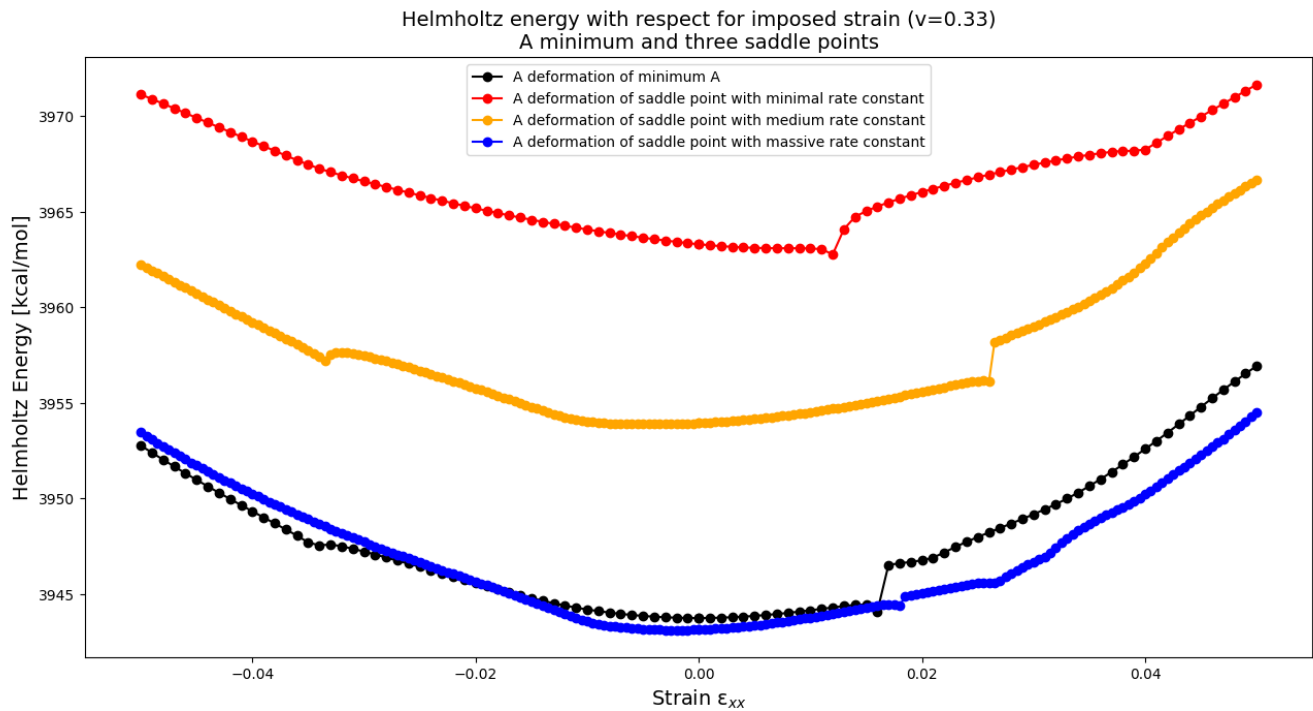
#### 4.3.2. Παραμόρφωση τριών σαγματικών σημείων του Free Energy Landscape

Στην παρούσα ενότητα εξετάζονται οι τρεις τύποι παραμόρφωσης (A, C, E) τριών σαγματικών σημείων της υπερεπιφάνειας ελεύθερης ενέργειας του aPS με διαφορετική κινητική σταθερά, καθώς και τα ελάχιστα από την άλλη μεριά των σαγματικών αυτών σημείων (το ελάχιστο A είναι για όλα τα σαγματικά σημεία κοινό και είναι αυτό που περιεγράφηκε στην ενότητα 4.1., το ελάχιστο B είναι αυτό που θα περιγραφεί ακόλουθα).

##### 4.3.2.1. Θερμοδυναμικές ιδιότητες του κουτιού aPS σε τρία σαγματικά σημεία του συναρτήσεως της τροπής του (παραμόρφωση A)

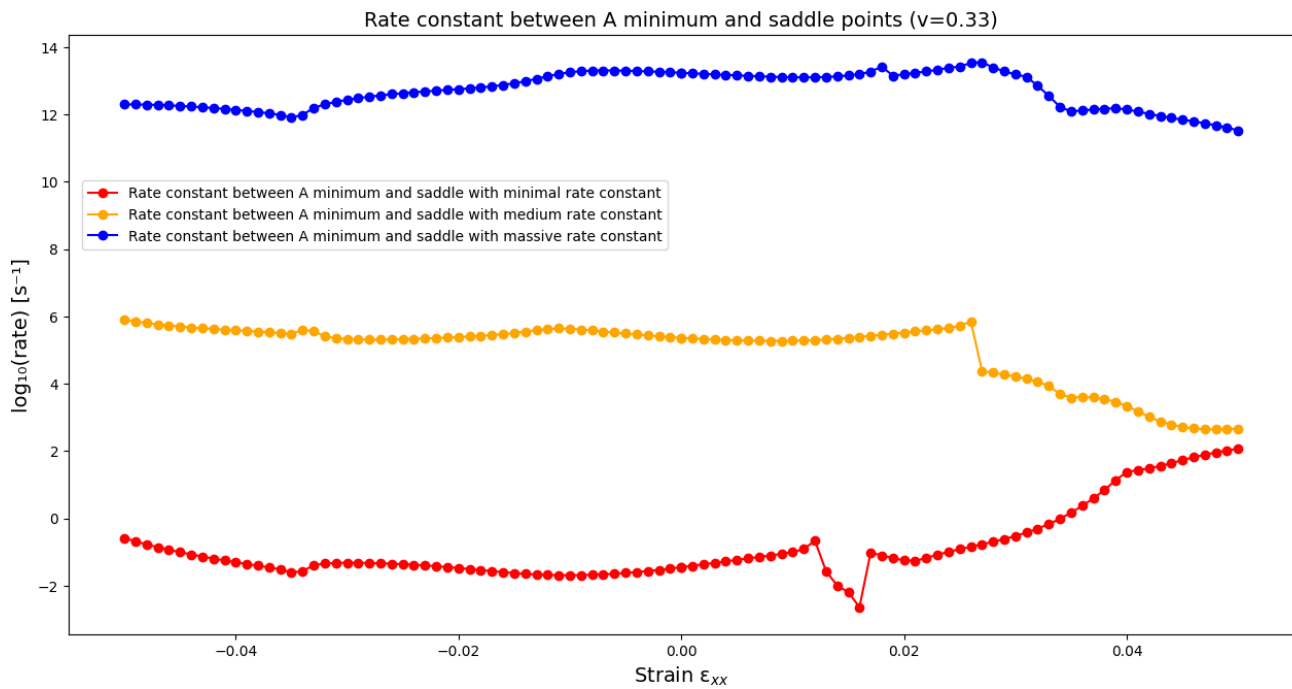
Πραγματοποιώντας σάρωση για σαγματικά σημεία στο κουτί του aPS, εντοπίζουμε διάφορα σημεία, τα οποία έχουν διαφορετική κινητική σταθερά, δηλαδή διαφέρει το φράγμα ελεύθερης ενέργειας (το χάσμα της ενέργειας του σαγματικού σημείου και του αρχικού A ελαχίστου διαφέρει για κάθε σαγματικό σημείο). Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων τριών σαγματικών σημείων (με ελάχιστη, μέτρια και μέγιστη κινητική σταθερά αντίστοιχα) ως συνάρτηση της τροπής του κουτιού (A τύπος παραμόρφωσης). Οι κινητικές σταθερές των τριών σαγματικών σημείων είναι οι ακόλουθες:

- $k_{min} = 5.0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
- $k_{med} = 2.3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$
- $k_{max} = 1.7 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$



Σχήμα 35 – Διάγραμμα ελεύθερης ενέργειας των τριών σαγματικών σημείων σε σχέση με του  $A$  ελαχίστου συναρτήσει της τροπής για τύπου  $A$  παραμόρφωση

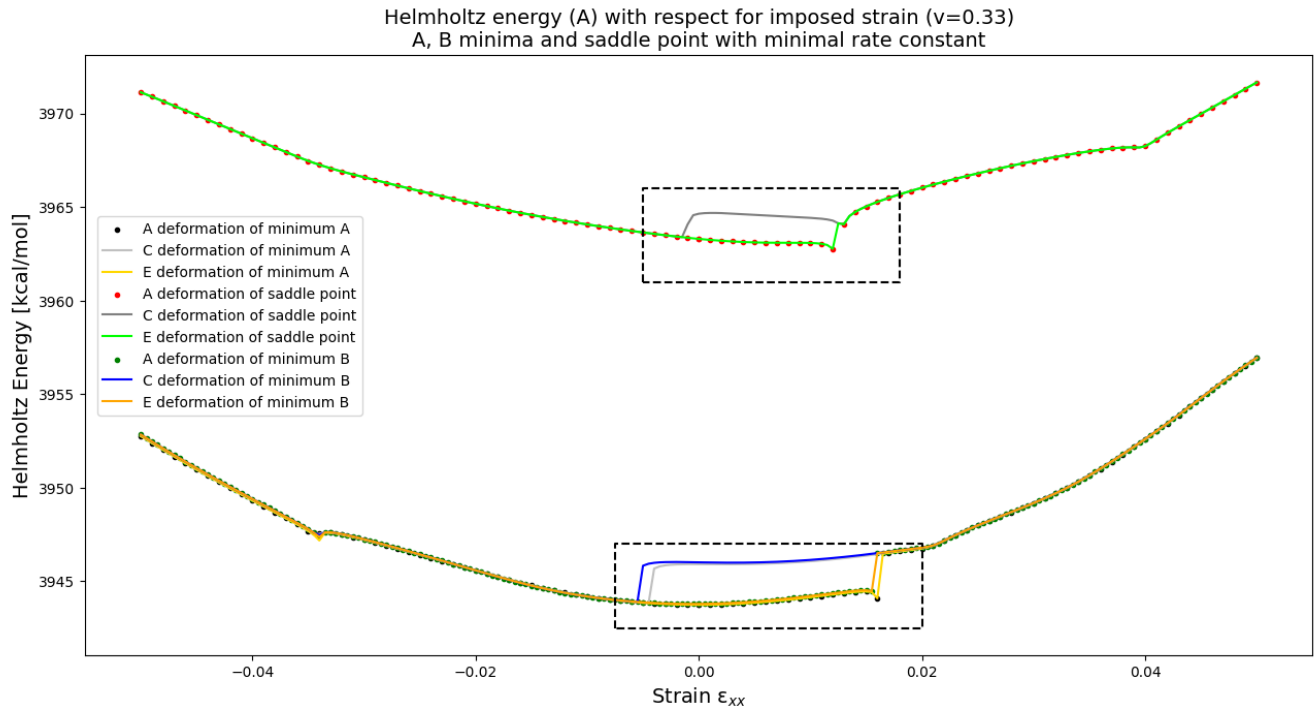
Από τη διαφορά της ελεύθερης ενέργειας Helmholtz της αρχικής διαμόρφωσης (μαύρη καμπύλη) και των άλλων τριών καμπύλων, μπορούμε να υπολογίσουμε την κινητική σταθερά ( $k$ ) μέσω της εξίσωσης (13) συναρτήσει της τροπής. Ακολουθεί η καμπύλη του λογαρίθμου της κινητικής σταθεράς μεταξύ των σαγματικών σημείων και της αρχικής απεικόνισης.



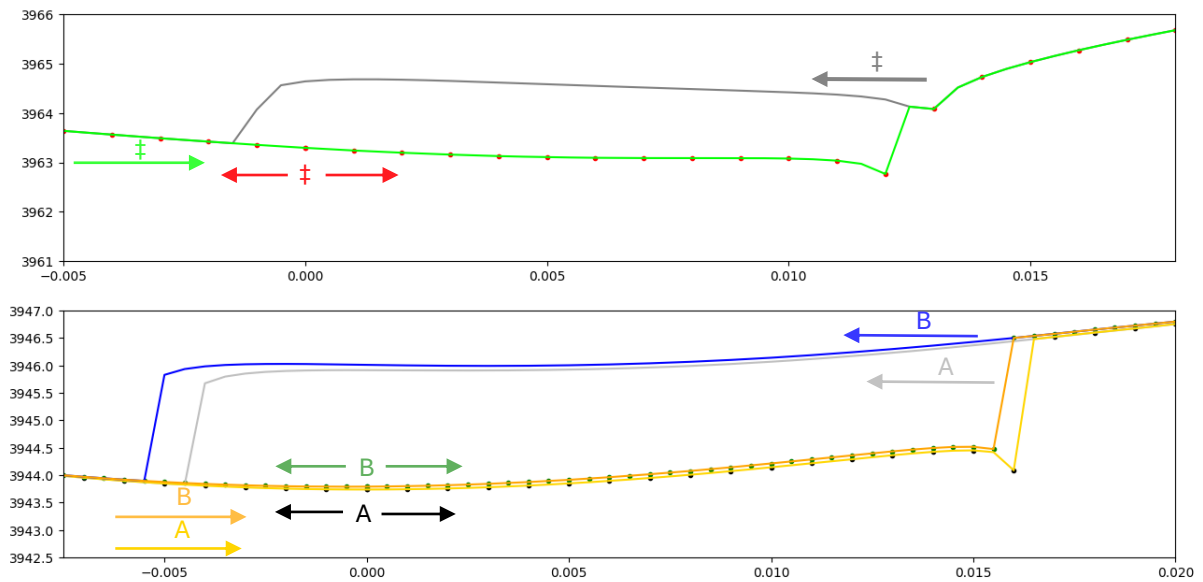
Σχήμα 36 – Διάγραμμα κινητικών σταθερών των τριών σαγματικών σημείων συναρτήσει της τροπής

#### 4.3.2.2. Θερμοδυναμικές ιδιότητες του κουτιού aPS στο σαγματικό σημείο με ελάχιστη κινητική σταθερά συναρτήσει των τριών μορφών παραμόρφωσης (A, E, C)

Στην προκειμένη περίπτωση, πραγματοποιούνται οι τρεις μορφές παραμόρφωσης για το σαγματικό σημείο με την ελάχιστη κινητική σταθερά. Στο διάγραμμα που ακολουθεί υπάρχουν τρεις τριάδες καμπύλων. Μία τριάδα για το A ελάχιστο (περιεγράφηκε στην ενότητα 4.1.), μία τριάδα για το σαγματικό σημείο, και μία τριάδα για το ελάχιστο B (ελάχιστο στην άλλη πλευρά του σαγματικού σημείου). Οι τριάδες αποτελούνται από τις τρεις παραμορφώσεις A, E, C.



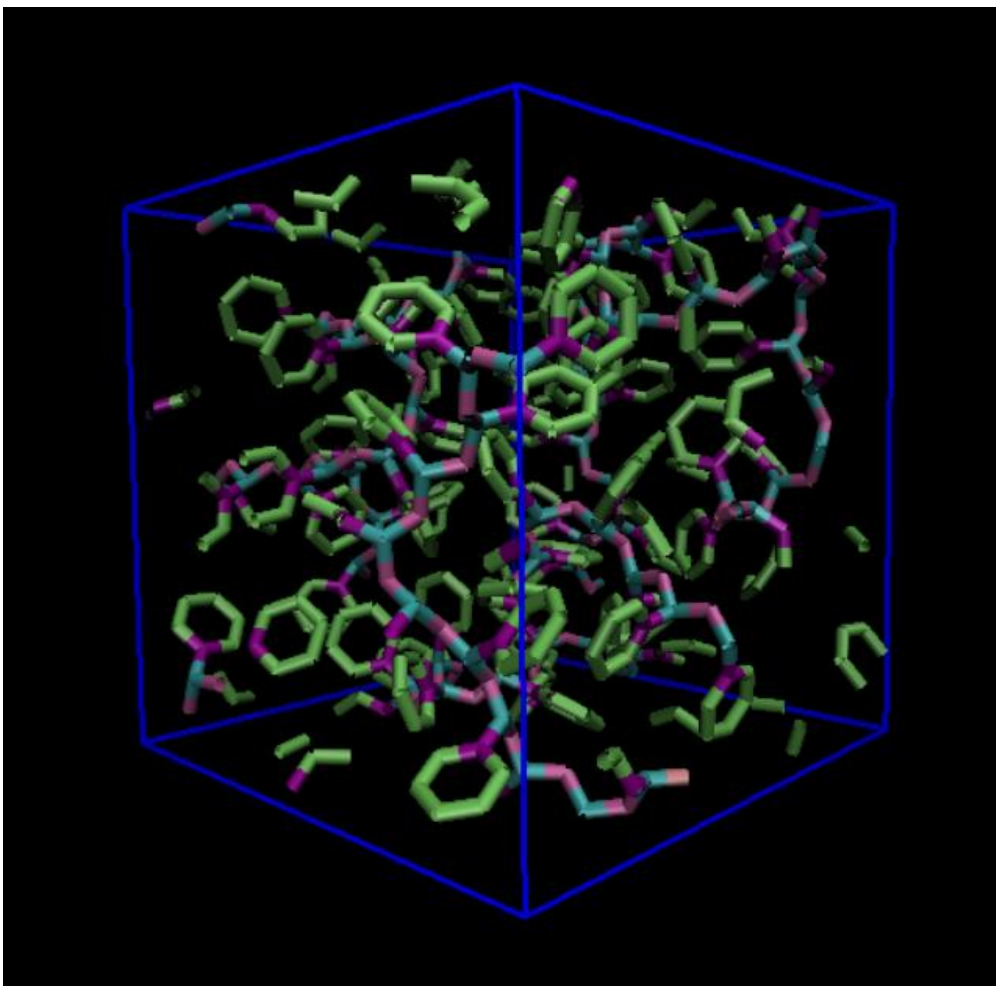
Σχήμα 37 – Διάγραμμα ελεύθερης ενέργειας των τριών τύπων παραμόρφωσης (A, C, E) για το σαγματικό σημείο με ελάχιστη κινητική σταθερά και τα δύο πλευρικά του ελάχιστα συναρτήσει της τροπής



Σχήμα 38 – Οι βρόχοι που σχηματίζονται στο Σχήμα 42 σε μεγέθυνση

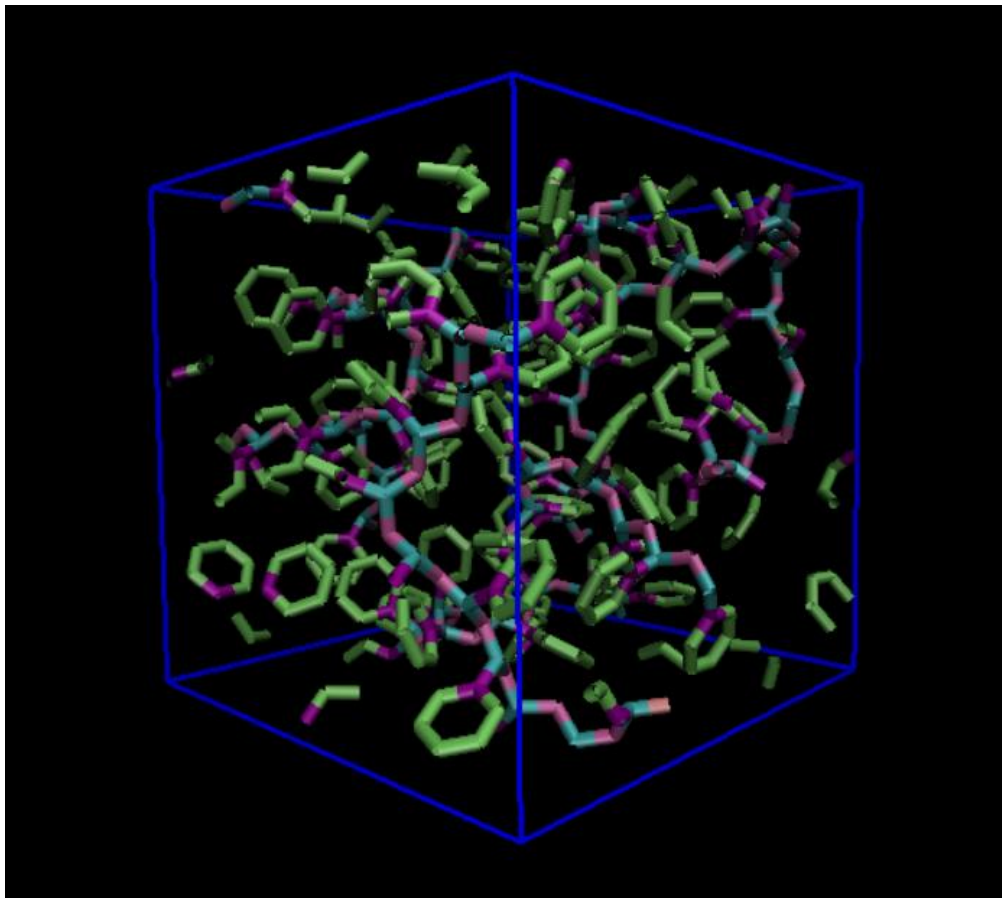
Από τα παραπάνω διαγράμματα διαπιστώνουμε, αρχικά, ότι τα δύο ελάχιστα (A, B) εκατέρωθεν του σαγματικού σημείου σχεδόν ταυτίζονται σε κάθε τροπή. Η μοναδική τους διαφορά έγκειται στο βρόχο που πραγματοποιούν, όπου δεν υπάρχει ακριβής ταύτιση μεταξύ τους. Επίσης, παρατηρούμε ότι βρόχο σχηματίζει και το σαγματικό σημείο (ελαφρώς μικρότερο από αυτούς που σχηματίζουν τα δύο ελάχιστα). Δεν έχουμε εξήγηση, για ποιον λόγο εμφανίζεται βρόχος και στο σαγματικό σημείο, αφού το σαγματικό σημείο είναι το απώτατο ενεργειακά όριο, στο οποίο μπορεί να βρεθεί το σύστημά μας. Η ύπαρξη δύο κλάδων στις παραμορφώσεις του σαγματικού σημείου προϋποθέτει την ύπαρξη δύο σαγματικών σημείων στην ίδια απεικόνιση και θέση της υπερεπιφάνειας ελεύθερης ενέργειας, πράγμα που είναι άγνωστο αν δύναται να υφίσταται. Παρόλα αυτά, μπορούμε να συμπεράνουμε, ότι παρά το πλαστικό συμβάν που πραγματοποιείται και στο σαγματικό σημείο, αυτό είναι μηχανικά ευσταθές, δηλαδή δεν παρατηρείται κάποια κατολίσθησή του, ώστε να πλησιάσει τα δύο ελάχιστα. Εντούτοις, το χάσμα μεταξύ τους παραμένει.

Παρακάτω παρατίθενται οι εικόνες των κουτιών aPS του κάτω και του άνω κλάδου του σχηματιζόμενου βρόχου στο σαγματικό σημείο στην τροπή 0%, όπως αυτές εξήχθησαν με την χρήση του λογισμικού Visual Molecular Dynamics (VMD).



Εικόνα 1 – Απεικόνιση του κουτιού aPS του κάτω κλάδου του σαγματικού σημείου στην τροπή 0%

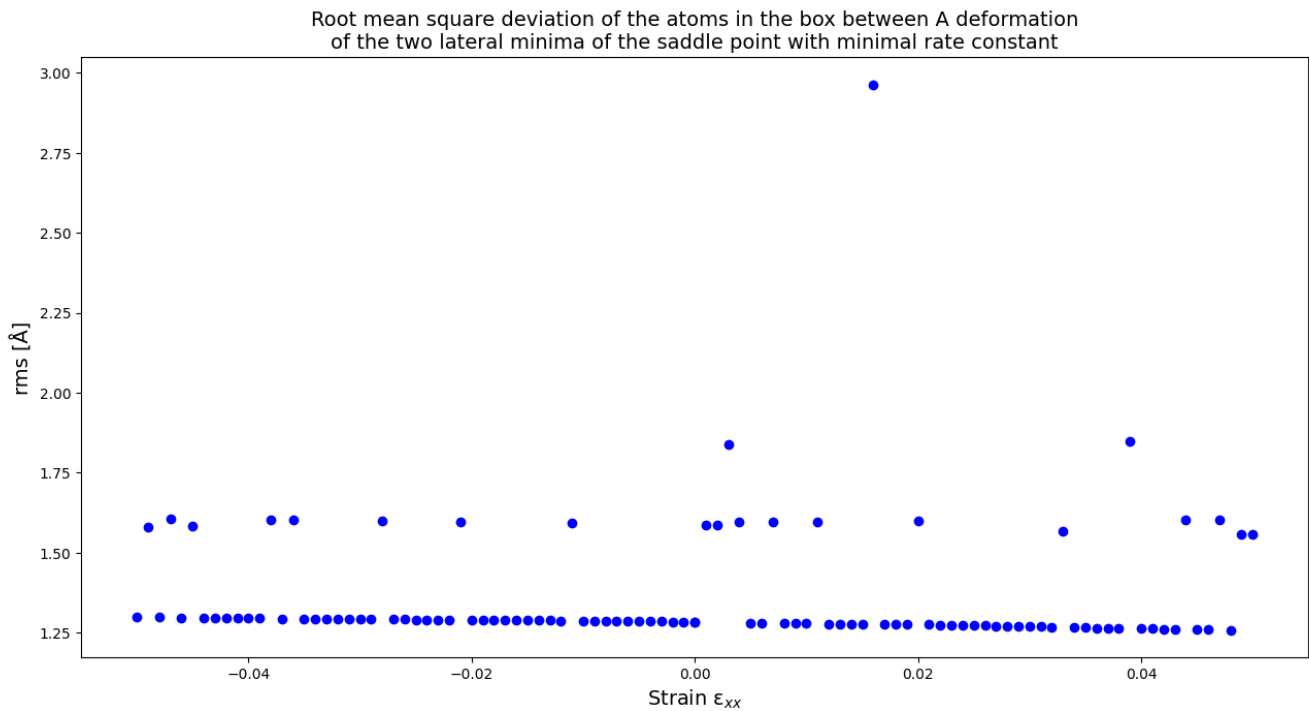




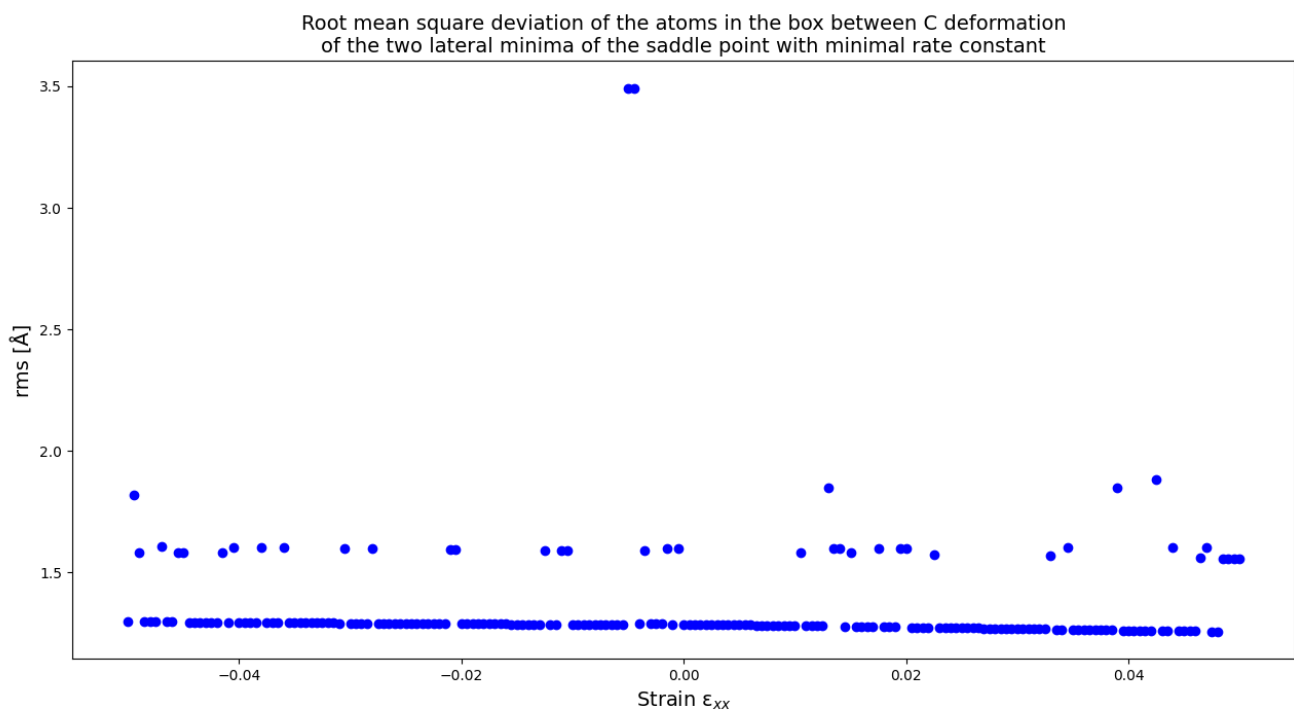
*Εικόνα 2 – Απεικόνιση του κουτιού aPS του άνω κλάδου του σαγματικού σημείου στην τροπή 0%*

Στην συνέχεια, πραγματοποιείται η ανάλυση σχετικά με την απόσταση που έχουν τα άτομα της αλυσίδας του πολυμερούς των εκάστοτε απεικονίσεων σε κάθε τροπή. Για κάθε τροπή του συστήματος υπολογίζουμε την ρίζα μέσου τετραγωνικού σφάλματος (Root Mean Square Deviation) των ατομικών θέσεων μεταξύ δύο διαμορφώσεων, όπως αναλύθηκε στην ενότητα Μεθοδολογία. Εμείς θα εξαγάγουμε την rmsd για τους τρεις τύπους παραμόρφωσης (A, C, E) μεταξύ του A ελαχίστου και του B ελαχίστου.

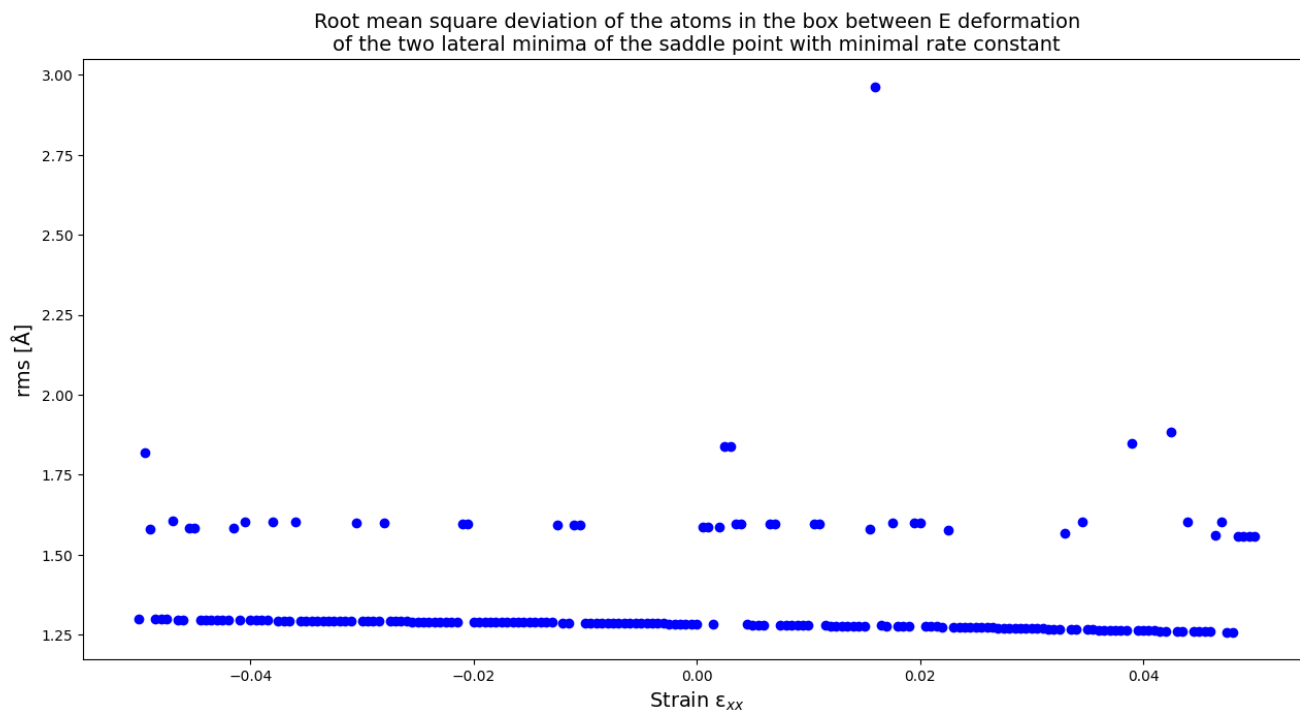
Για να μπορέσουμε να υπολογίσουμε ορθά την rmsd δύο απεικονίσεων, πρέπει πρώτα να επιβεβαιώσουμε, ότι τα κουτιά παραμόρφωσης των δύο απεικονίσεων σε κάθε τροπή έχουν ίδιο μέγεθος. Αυτό έχει επιβεβαιωθεί, οπότε μπορούμε, πλέον να προχωρήσουμε στον υπολογισμό της rmsd μεταξύ των δύο ελαχίστων.



Σχήμα 39 – Διάγραμμα ρίζας μέσης τετραγωνικής απόκλισης (*rmsd*) μεταξύ των πλευρικών ελαχίστων *A* και *B* για την *A* τύπου παραμόρφωσή τους συναρτήσει της τροπής



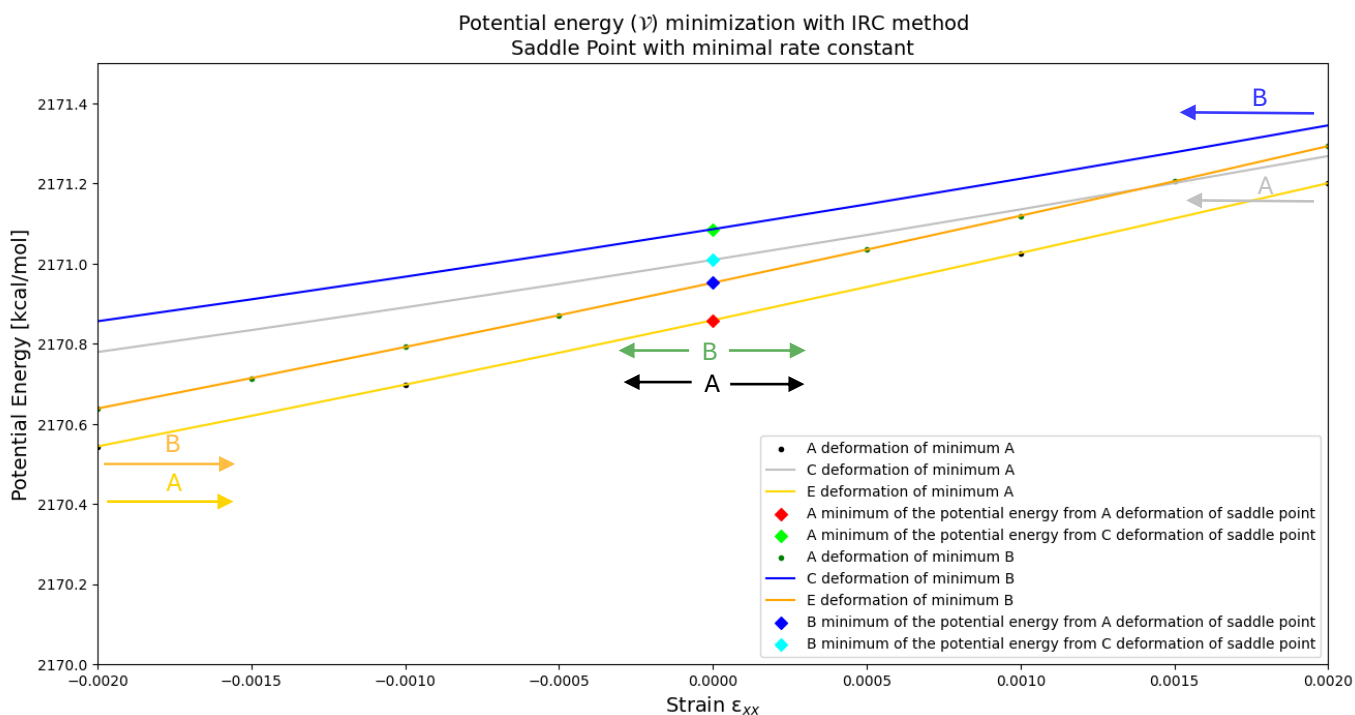
Σχήμα 40 – Διάγραμμα ρίζας μέσης τετραγωνικής απόκλισης (*rmsd*) μεταξύ των πλευρικών ελαχίστων *A* και *B* για την *C* τύπου παραμόρφωσή τους συναρτήσει τα τροπής



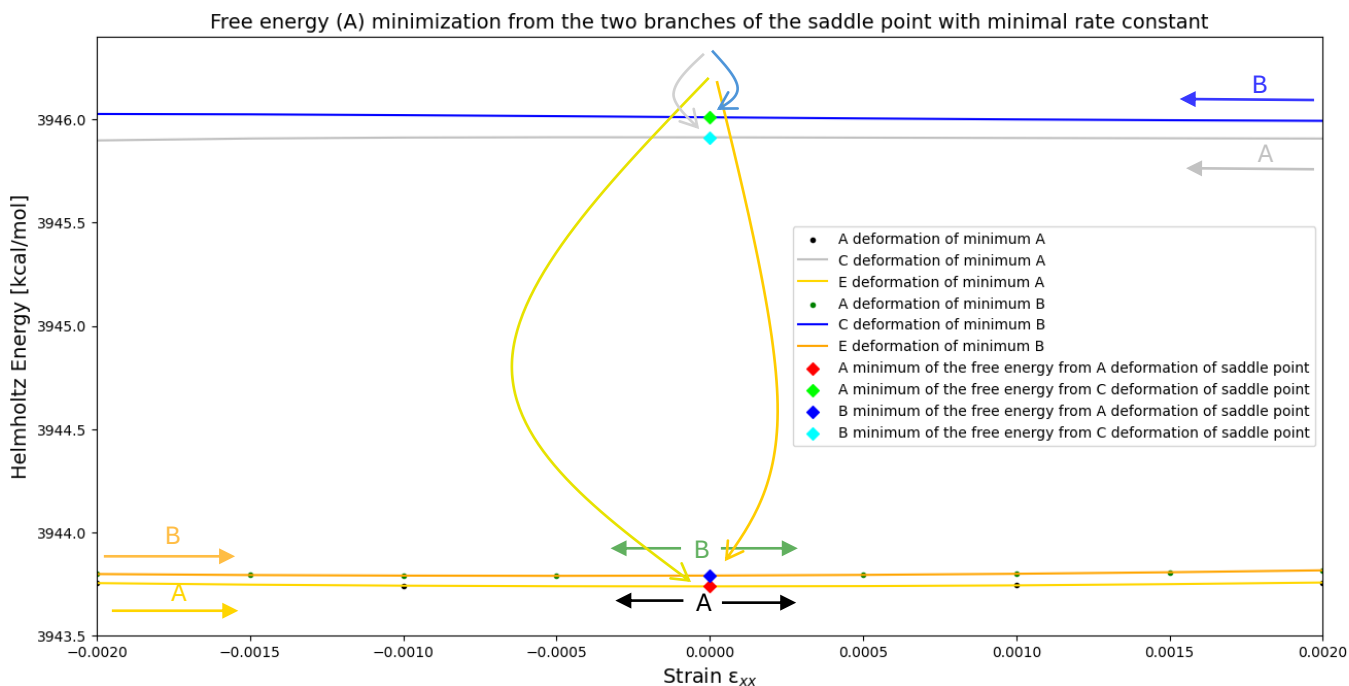
Σχήμα 41 – Διάγραμμα ρίζας μέσου τετραγωνικού σφάλματος (rmsd) μεταξύ των πλευρικών ελαχίστων A και B για την E τύπου παραμόρφωσή τους συναρτήσει τα τροπής

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα, τα δύο ελάχιστα δεν ταυτίζονται μεταξύ τους σε κανένα τύπο παραμόρφωσης. Η rmsd κυμαίνεται από 1.2 έως 3.5 Å. Ωστόσο, παρατηρούμε ότι και τα τρία διαγράμματα είναι πανομοιότυπα, δηλαδή οι διαφορές μεταξύ των ατόμων του κουτιού των δύο ελαχίστων παραμένουν οι ίδιες, ανεξάρτητα του τύπου παραμόρφωσής τους.

Για να εξετάσουμε βαθύτερα τι συμβαίνει με την ύπαρξη του βρόχου στο σαγματικό σημείο, κατασκευάζουμε ένα μονοπάτι ταχίστης καθόδου (steepest descent trajectory) της δυναμικής ενέργειας του σαγματικού σημείου. Αυτό πραγματοποιείται με την μέθοδο IRC (Intrinsic Reaction Coordinate), η οποία αποτελεί έναν «περίπατο» που ξεκινάει από το σαγματικό σημείο και καταλήγει στα δύο πλευρικά ελάχιστα. Από την μέθοδο αυτή λαμβάνονται οι τιμές της δυναμικής ενέργειας των ελαχίστων, καθώς και οι διαμορφώσεις τους. Εκτελώντας, ακολούθως, ελαχιστοποίηση ελεύθερης ενέργειας στις διαμορφώσεις αυτές λαμβάνουμε όλες τις θερμοδυναμικές ιδιότητες των ελαχίστων αυτών. Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε στην τροπή 0% και στους δύο κλάδους του βρόχου στο σαγματικό σημείο, οπότε παίρνουμε ως αποτέλεσμα 4 σημεία (δύο ελάχιστα από κάθε κλάδο του σαγματικού σημείου). Παρακάτω παρουσιάζονται τα εξαχθέντα διαγράμματα δυναμικής και ελεύθερης ενέργειας.



Σχήμα 42 – Διάγραμμα των τεσσάρων ελαχίστων που προκύπτουν από την ελαχιστοποίηση δυναμικής ενέργειας στην τροπή 0 για το σαγματικό σημείο με ελάχιστη κινητική σταθερά συναρτήσει της τροπής



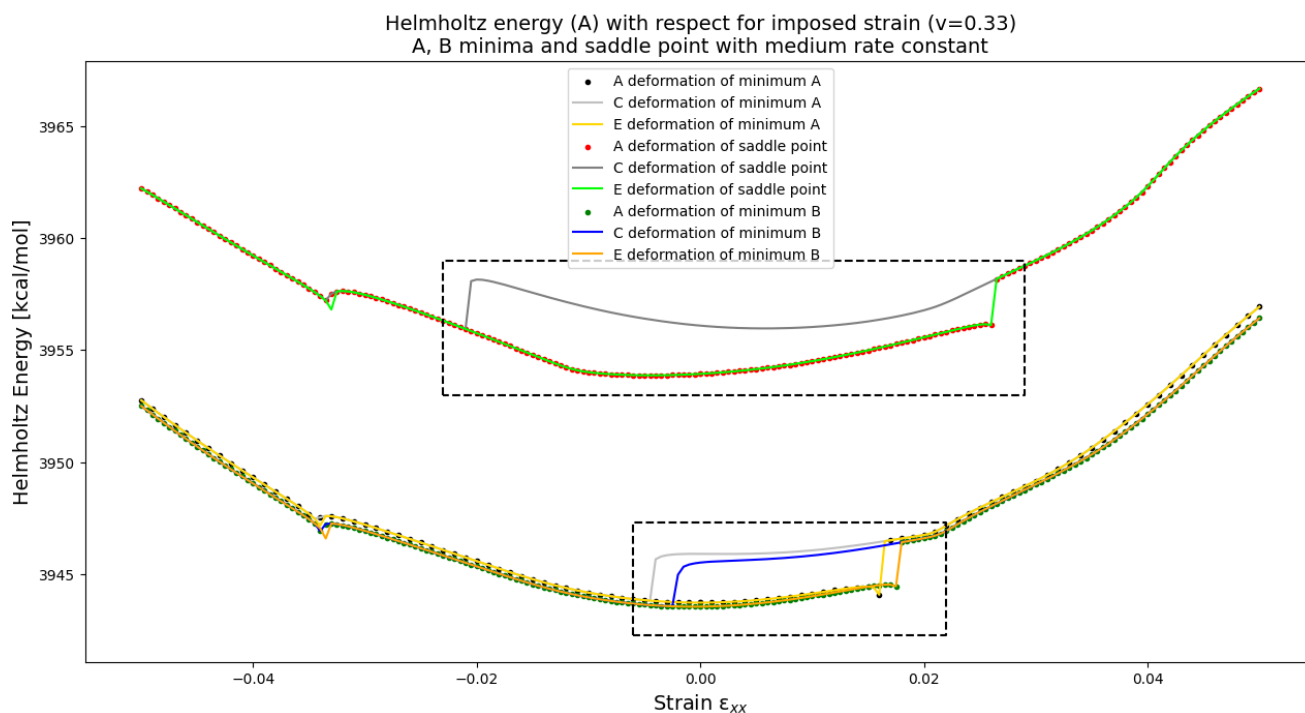
Σχήμα 43 – Διάγραμμα των τεσσάρων ελαχίστων που προκύπτουν από την ελαχιστοποίηση ελεύθερης ενέργειας στην τροπή 0 για το σαγματικό σημείο με ελάχιστη κινητική σταθερά συναρτήσει της τροπής

Από τα άνωθεν διαγράμματα παρατηρούμε, ότι από τον άνω κλάδο του βρόχου στο σαγματικό σημείο καταλήγουμε στον άνω κλάδο του βρόχου των δύο ελαχίστων και αντίστοιχα για τον κάτω κλάδο. Με άλλα λόγια, η περίπτωση αυτή ομοιάζει με ύπαρξη δύο σαγματικών σημείων, τα οποία έχουν δύο πλευρικά ελάχιστα το καθένα. Δηλαδή, ένα σαγματικό σημείο είναι ο άνω κλάδος του βρόχου και τα δύο νέα πλευρικά ελάχιστα του είναι οι C παραμορφώσεις των δύο αρχικών ελαχίστων. Ο δεύτερος κλάδος είναι ο κάτω κλάδος του βρόχου με νέα πλευρικά ελάχιστα τις A παραμορφώσεις των δύο αρχικών ελαχίστων. Η συμπεριφορά αυτή δεν μπορεί να γίνει αντιληπτή, καθώς από ένα μοναδικό σαγματικό σημείο καταλήγουμε να έχουμε δύο σαγματικά σημεία.

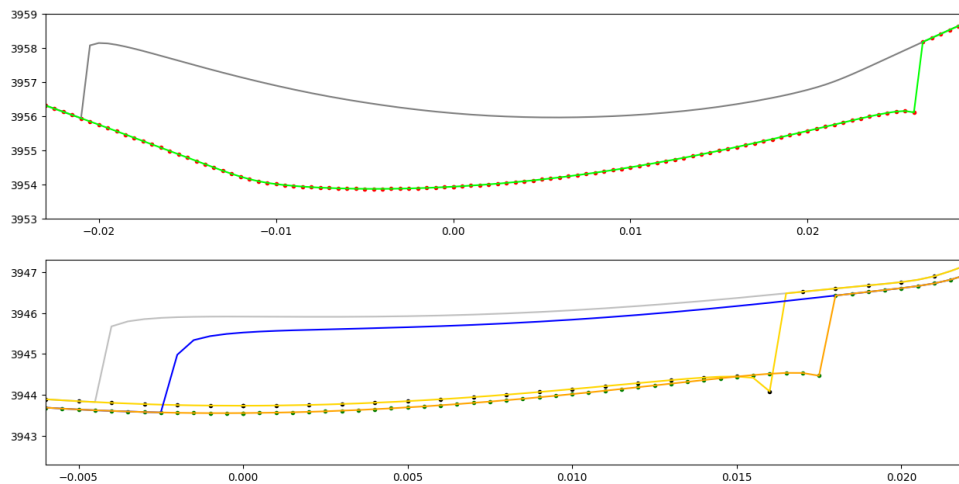
Για να επιβεβαιώσουμε, ότι τα σημεία που ελήφθησαν από την παραπάνω διαδικασία, εξετάζουμε την rmsd των 4 αυτών σημείων (δύο A και δύο B ελάχιστα) εν συγκρίσει με τα αντίστοιχα σημεία, πάνω στα οποία αυτά πέφτουν (όπως στο Σχήμα 43). Και οι 4 τιμές των rmsd είναι μικρότερες από  $10^{-3}$  Å, οπότε μπορούμε να υποθέσουμε με ασφάλεια, ότι τα 4 σημεία είναι ακριβώς τα σημεία των αντίστοιχων καμπύλων.

#### 4.3.2.3. Θερμοδυναμικές ιδιότητες του κουτιού aPS στο σαγματικό σημείο με μέτρια κινητική σταθερά συναρτήσε των τριών μορφών παραμόρφωσης (A, E, C)

Ομοίως με την ενότητα 4.3.2.2., ακολούθως θα παρουσιαστούν οι ιδιότητες για το σαγματικό σημείο με μέτρια κινητική σταθερά.



Σχήμα 44 – Διάγραμμα ελεύθερης ενέργειας των τριών τύπων παραμόρφωσης (A, C, E) για το σαγματικό σημείο με μέτρια κινητική σταθερά και τα δύο πλευρικά του ελάχιστα συναρτήσε της τροπής

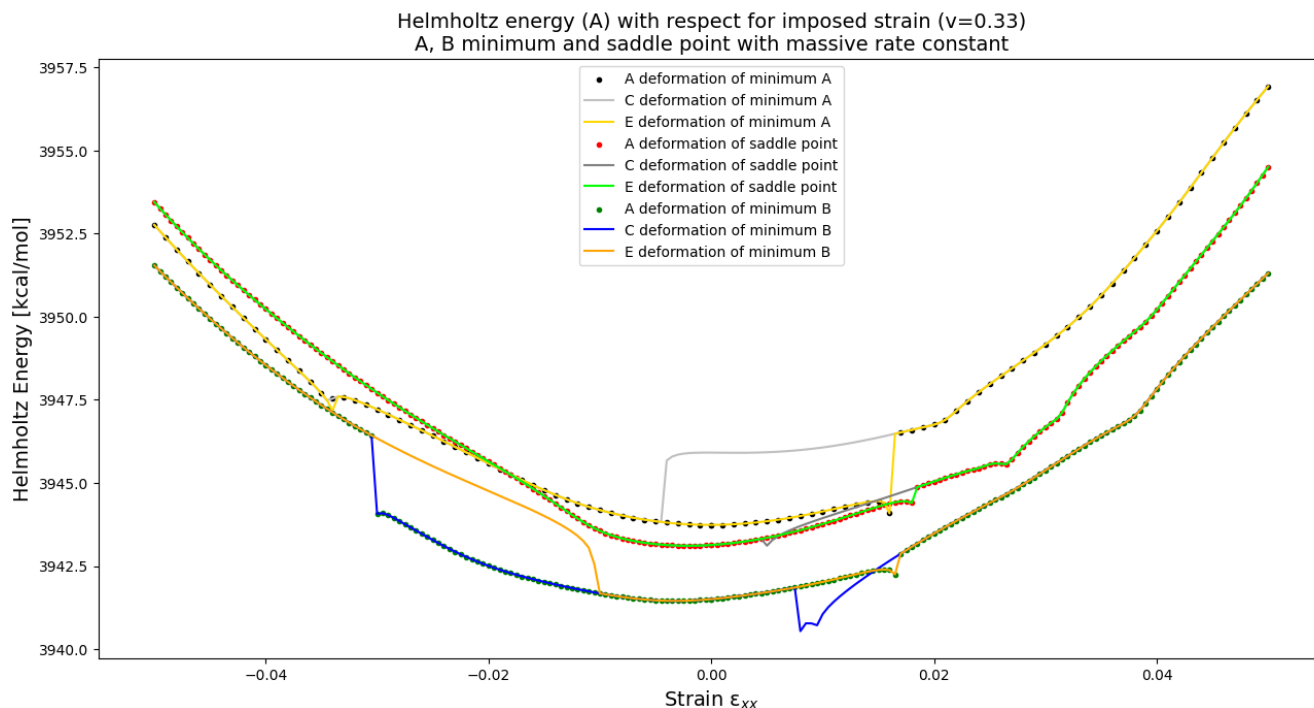


Σχήμα 45 – Οι βρόχοι που σχηματίζονται στο Σχήμα 59 σε μεγέθυνση

Από τα παραπάνω διαγράμματα, μπορούμε να συμπεράνουμε, ότι το σαγματικό σημείο με μέτρια κινητική σταθερά συμπεριφέρεται παρόμοια με το σαγματικό σημείο με ελάχιστη κινητική σταθερά (Ενότητα 4.2.2.2.). Δηλαδή, δημιουργείται ο βρόχος μεταξύ της A και C παραμόρφωσης, ο οποίος, βέβαια, είναι αρκετά μεγάλος στην συγκεκριμένη περίπτωση (εκτείνεται από περίπου -2% έως +2.5% τροπής). Είναι πολύ μεγαλύτερος και από τον βρόχο που σχηματίζουν τα δύο ελάχιστα. Επιπρόσθετα, και στην συγκεκριμένη περίπτωση οι θερμοδυναμικές ιδιότητες των δύο ελαχίστων και η συμπεριφορά τους ως προς την μονοαξονική τροπή είναι παραπλήσιες (σχεδόν ίδιες ενέργειες). Ακόμα, και αυτό το σαγματικό σημείο είναι μηχανικά ευσταθές, καθώς το χάσμα μεταξύ των ελαχίστων και αυτού παραμένει σε κάθε τροπή σχεδόν σταθερό. Και στην περίπτωση αυτή πραγματοποιήθηκε ελαχιστοποίηση δυναμικής και ελεύθερης ενέργειας, καθώς και υπολογισμός των rmsd μεταξύ των διαφορετικών τύπων παραμορφώσεων σαγματικού σημείου, A και B ελαχίστου (όπως στην ενότητα 4.2.2.2.) και λάβαμε ακριβώς τις ίδιες αποκρίσεις.

#### 4.3.2.4. Θερμοδυναμικές ιδιότητες του κουτιού aPS στο σαγματικό σημείο με μέγιστη κινητική σταθερά συναρτήσεως των τριών μορφών παραμόρφωσης (A, E, C)

Ομοίως με την ενότητα 4.3.2.2. και 4.3.2.3., ακολούθως θα παρουσιαστούν οι ιδιότητες για το σαγματικό σημείο με μέγιστη κινητική σταθερά.



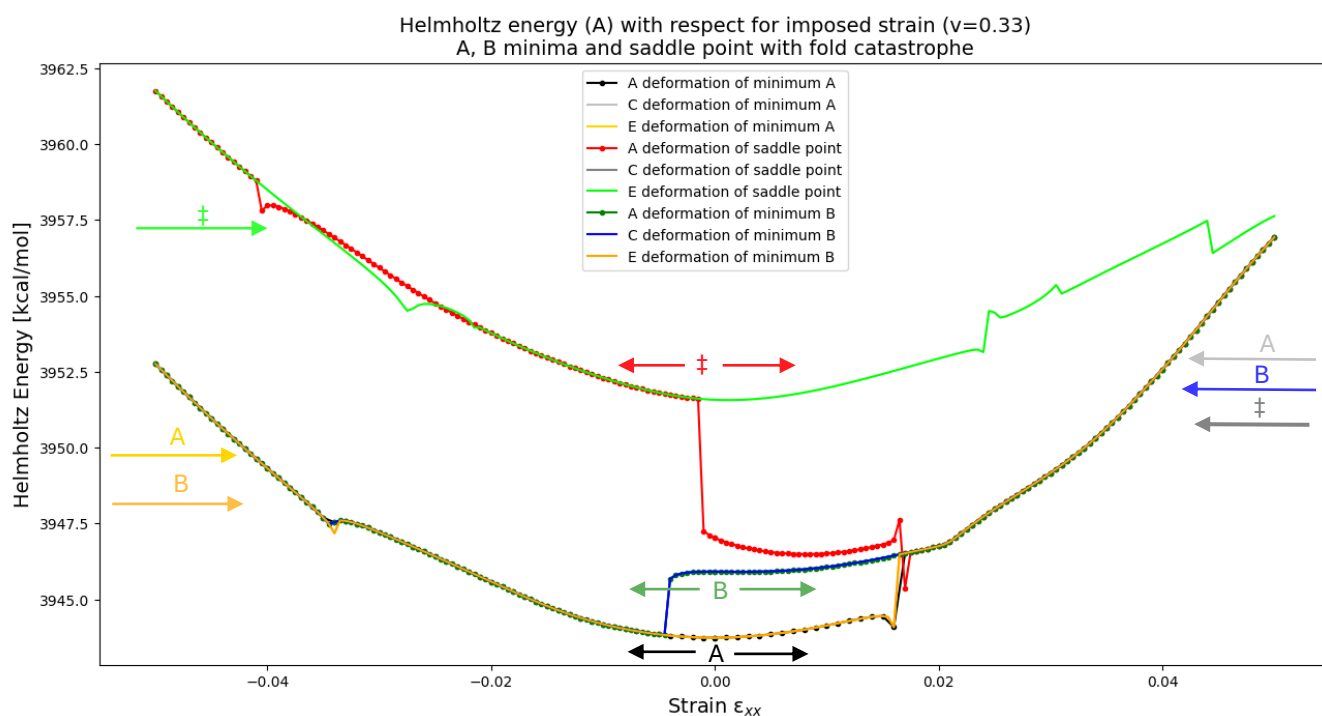
Σχήμα 46 – Διάγραμμα ελεύθερης ενέργειας των τριών τύπων παραμόρφωσης (A, C, E) για το σαγματικό σημείο με μέγιστη κινητική σταθερά και τα δύο πλευρικά του ελάχιστα συναρτήσει της τροπής

Τόσο το σαγματικό σημείο, όσο και το B ελάχιστο, στην περίπτωση αυτή, εμφανίζουν περισσότερες ανωμαλίες συγκριτικά με τις προηγούμενες δύο περιπτώσεις (Ενότητες 4.3.2.2., 4.3.2.3.). Συγκεκριμένα, στο ελάχιστο B μπορούμε να διακρίνουμε δύο περιπτώσεις πλαστικών συμβάντων στις τροπές -1% και +1.5% αντίστοιχα. Ωστόσο, στην δεύτερη τροπή ο βρόχος που δημιουργείται δεν είναι τέλειος, καθώς υπάρχει τομή μεταξύ των παραμορφώσεων C και A. Επίσης, στο σαγματικό σημείο εντοπίζεται ένα πλαστικό συμβάν στην τροπή 2%. Ωστόσο, και εδώ ο βρόχος που δημιουργείται δεν είναι τέλειος. Ακόμα, μπορούμε να παρατηρήσουμε, ότι το σαγματικό σημείο σε πολλές περιοχές της ελεύθερης ενέργειας (καθώς και στις υπόλοιπες ιδιότητες) βρίσκεται κάτω από την καμπύλη του A ελαχίστου (από την τροπή -2% και εφεξής η ελεύθερη ενέργεια του σαγματικού σημείου είναι μικρότερη του A ελαχίστου). Αυτό είναι προβληματικό και δεν γνωρίζουμε για ποιο λόγο συμβαίνει. Ελέγχοντας τις ιδιοτιμές τόσο των ελαχίστων όσο και του σαγματικού σημείου βρίσκουμε ότι πράγματι το σαγματικό σημείο έχει 1 αρνητική ιδιοτιμή σε κάθε τροπή, ενώ τα δύο ελάχιστα δεν έχουν αρνητικές ιδιοτιμές. Επίσης, πρέπει να σημειωθεί, ότι το B ελάχιστο είναι αυτή τη φορά ενεργειακά αρκετά χαμηλότερο από το A ελάχιστο. Παρόλα αυτά, και αυτό το σαγματικό σημείο, παρά την ανεξήγητη συμπεριφορά του, δεν φαίνεται να επηρεάζεται μηχανικά και να κατολισθαίνει ενεργειακά μέσω παραμόρφωσης. Και στην περίπτωση αυτή πραγματοποιήθηκε ελαχιστοποίηση δυναμικής και ελεύθερης ενέργειας, καθώς και υπολογισμός των rmsd μεταξύ των διαφορετικών τύπων παραμορφώσεων σαγματικού σημείου, A και B ελαχίστου (όπως στην ενότητα 4.3.2.2. και 4.3.2.3.) και λάβαμε ακριβώς τις ίδιες αποκρίσεις.

### 4.3.3. Παραμόρφωση σαγματικών σημείων του Free Energy Landscape, τα οποία κατολισθαίνουν ενεργειακά

Στην ενότητα αυτή, μελετώνται σαγματικά σημεία, των οποίων οι θερμοδυναμικές ιδιότητες εμφανίζουν απότομη μείωση μέσω παραμόρφωσης. Παρατηρείται, δηλαδή, το φαινόμενο της καταστροφής πτυχής (fold catastrophe), που παρουσιάστηκε στην ενότητα 4.1.2..

Το φαινόμενο της καταστροφής πτυχής αποτελεί την αλλοίωση ή και κατάρρευση σημείων της υπερεπιφάνειας δυναμικής και ελεύθερης ενέργειας υπό την εφαρμογή κάποιας τάσης (αλλαγή θερμοκρασίας, παραμόρφωση κ.ά.). Στο Σχήμα 47 φαίνεται η κατάρρευση του σαγματικού σημείου με αποτέλεσμα την κατάρρευση του ενεργειακού φράγματος μεταξύ των δύο ελαχίστων. Αυτό συνεπάγεται την απευθείας μετακίνηση της απεικόνισης (απεικόνιση ατόμων στον χώρο) σε κατάσταση μικρότερης ενέργειας (ευνοϊκότερη κατάσταση). Αυτό το φαινόμενο μελετάται στην παρούσα ενότητα και τα ακόλουθα διαγράμματα το απεικονίζουν γραφικά.



Σχήμα 47 – Διάγραμμα ελεύθερης ενέργειας των τριών τύπων παραμόρφωσης (A, C, E) για το σαγματικό σημείο που εμφανίζει φαινόμενο καταστροφής πτυχής και τα δύο πλευρικά του ελάχιστα συναρτήσει της τροπής

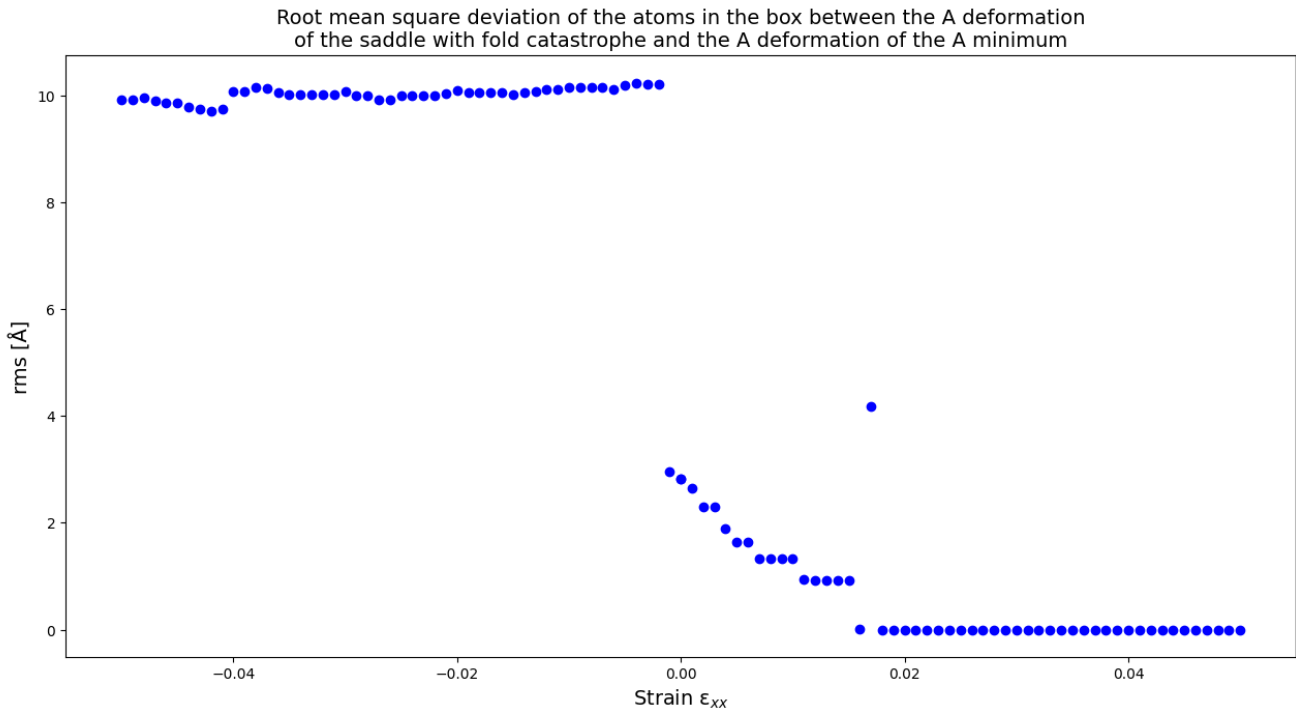
Στα παραπάνω διαγράμματα παρατηρούμε ότι τα δυο ελάχιστα και το σαγματικό σημείο ταυτίζονται από την τροπή 2% και εφεξής. Ενώ στις προηγούμενες ενότητες τα δύο ελάχιστα



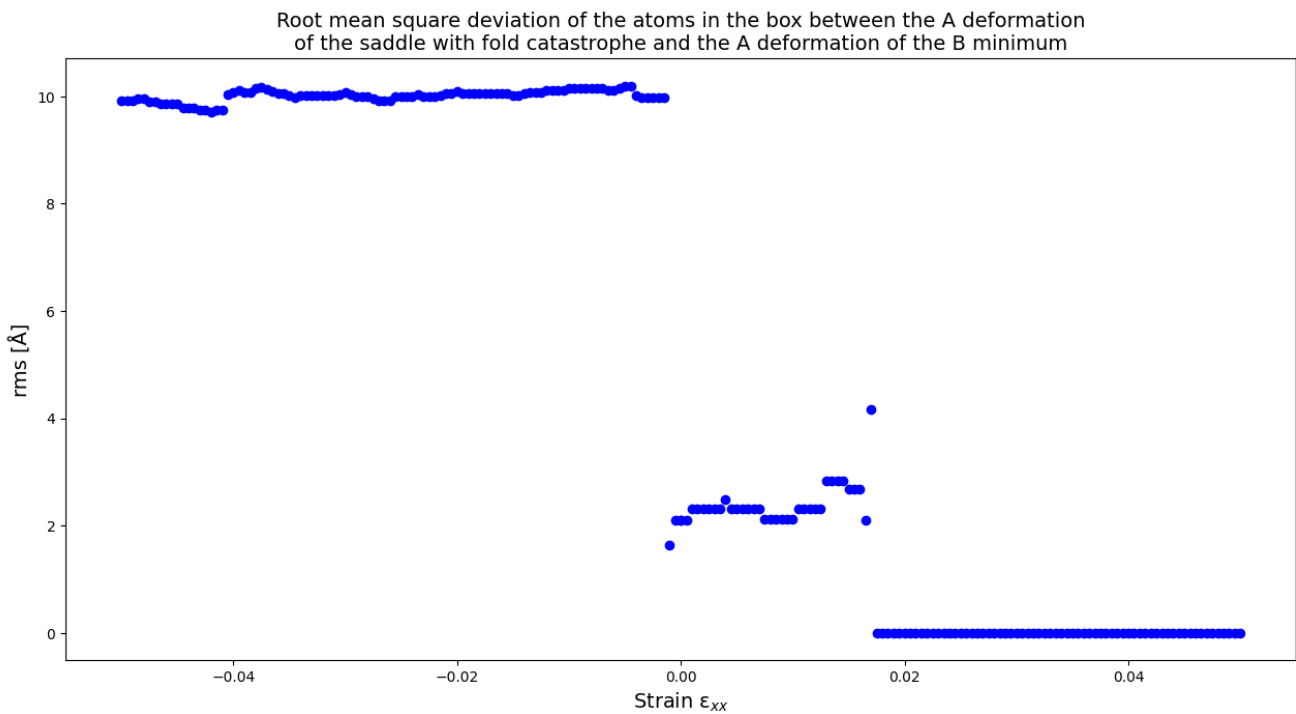
είχαν παρόμοια συμπεριφορά, στην προκειμένη περίπτωση τα δύο ελάχιστα έχουν διαφορετική συμπεριφορά μεταξύ τους. Συγκεκριμένα, η ελεύθερη ενέργεια του B ελαχίστου, εν τοιαύτη περιπτώσει, σχηματίζει τον άνω κλάδο του βρόχου, ενώ η ελεύθερη ενέργεια του A ελαχίστου αποτελεί τον κάτω κλάδο του βρόχου. Στις προηγούμενες περιπτώσεις, οι δύο κλάδοι σχηματίζονταν μόνο από τις C και A παραμορφώσεις των δύο ελαχίστων, οι οποίες ήταν παραπλήσιες. Δηλαδή ο άνω κλάδος ήταν η C παραμόρφωση και ο κάτω κλάδος ήταν η A παραμόρφωση. Εδώ, ο άνω κλάδος αποτελείται από την A παραμόρφωση του B ελαχίστου. Ωστόσο, αυτή η παραμόρφωση, καθώς και οι C παραμορφώσεις των δύο ελαχίστων ταυτίζονται. Στον κάτω κλάδο ταυτίζονται οι E παραμορφώσεις των δύο ελαχίστων και η A παραμόρφωση του A ελαχίστου.

Σχετικά με τη συμπεριφορά του σαγματικού σημείου, είναι αντιληπτό ότι η A παραμόρφωσή του ενώνεται με τις παραμορφώσεις των ελαχίστων λίγο νωρίτερα από την τροπή +1.7%. Από εκεί και πέρα υπάρχει μόνο μία ενέργεια για την τριάδα σαγματικό σημείο και τα δύο ελάχιστα. Αυτό υποδηλώνει την εμφάνιση του φαινομένου της καταστροφής πτυχής και την δημιουργία ενός πλατώ στην υπερεπιφάνεια δυναμικής και ελεύθερης ενέργειας. Η C παραμόρφωση του σαγματικού σημείου ταυτίζεται σε όλη την έκτασή του με την καμπύλη του άνω κλάδου, ο οποίος συζητήθηκε νωρίτερα. Ωστόσο, η παραμόρφωση E του σαγματικού σημείου δεν ταυτίζεται με άλλη καμπύλη παραμόρφωσης, ούτε εμφανίζει την απότομη μείωση της ελεύθερης ενέργειας που εμφανίζει η A παραμόρφωση του σαγματικού σημείου. Αυτό σημαίνει, ότι, εάν το κουτί παραμορφωθεί από το -5% στο +5%, δεν θα εμφανιστεί το καταστροφικό φαινόμενο. Το φαινόμενο αυτό θα εμφανιστεί μόνο αν το κουτί είναι αρχικά στην απαραμόρφωτη κατάσταση του. Τέλος, αν το κουτί παραμορφωθεί από το +5% στο -5%, τότε δεν θα υπάρχει η τριάδα σαγματικό σημείο και τα δύο ελάχιστα, αλλά θα υπάρχει μία ενιαία ενέργεια στη συγκεκριμένη θέση της υπερεπιφάνειας ελεύθερης ενέργειας.

Ακολούθως, παρουσιάζεται η συνολική διαδικασία για την εύρεση της ρίζας μέσου τετραγωνικού σφάλματος (rmsd) μεταξύ της τριάδας Σαγματικό σημείο – A και B ελάχιστα, όπως αυτή παρουσιάστηκε στην ενότητα Μεθοδολογία. Και σε αυτή την περίπτωση έχουν ελεγχθεί οι διαστάσεις των κουτιών παραμόρφωσης σε κάθε τροπή.



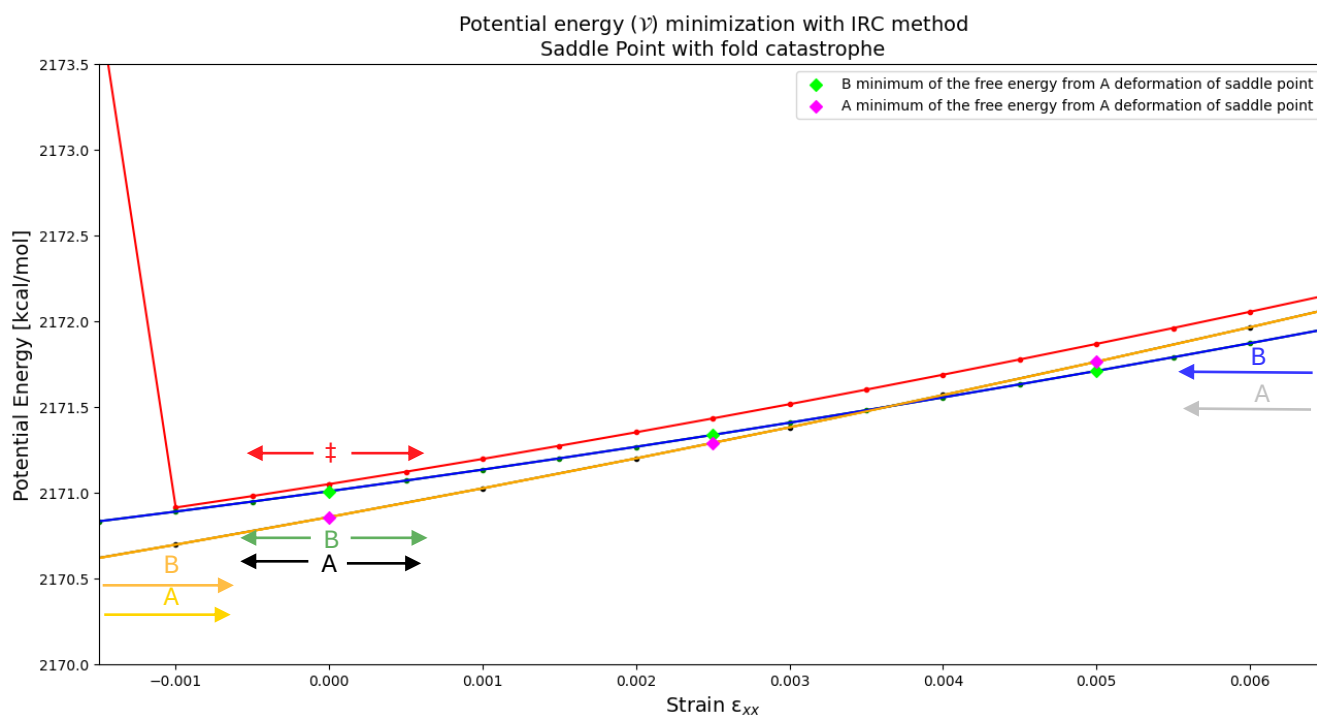
Σχήμα 48 – Διάγραμμα ρίζας μέσης τετραγωνικής απόκλισης (*rmsd*) μεταξύ του σαγματικού σημείου που εμφανίζει φαινόμενο καταστροφής πτυχής και του A ελαχίστου συναρτήσει της τροπής για τύπου A παραμόρφωση



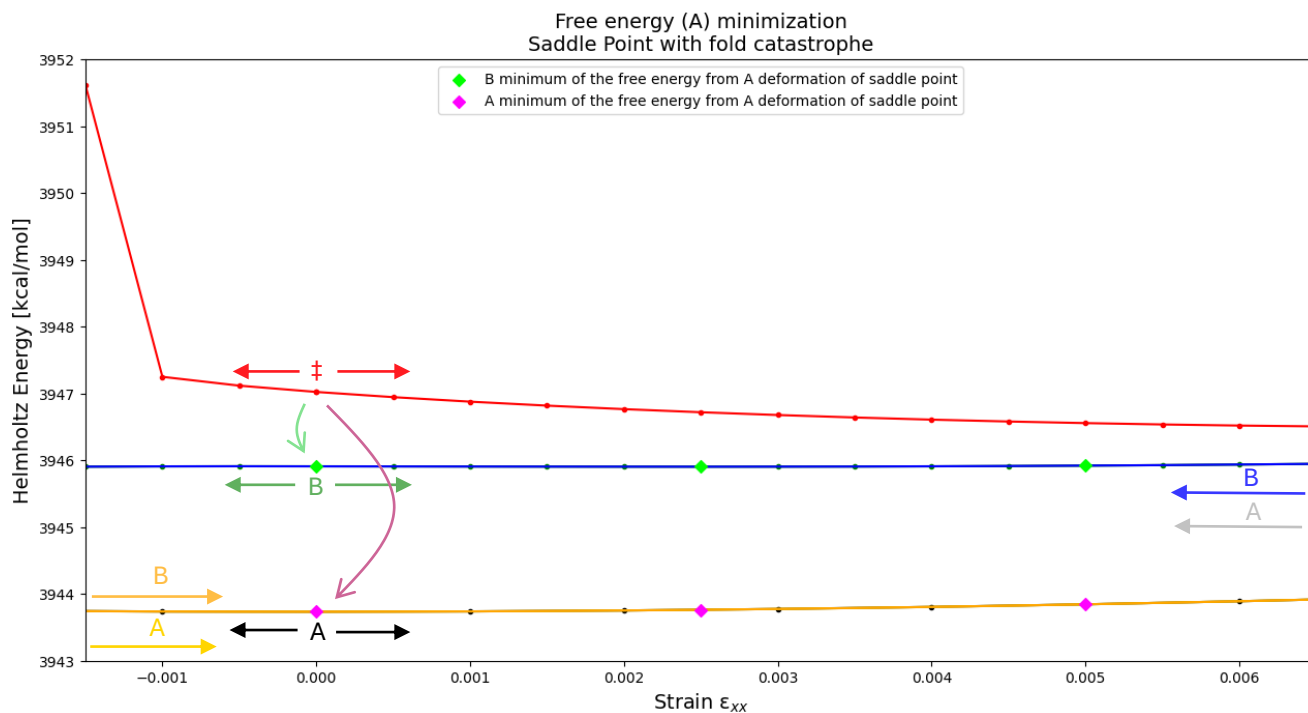
Σχήμα 49 – Διάγραμμα ρίζας μέσου τετραγωνικού σφάλματος (*rmsd*) μεταξύ του σαγματικού σημείου που εμφανίζει φαινόμενο καταστροφής πτυχής και του B ελαχίστου συναρτήσει της τροπής για τύπου A παραμόρφωση

Με τα παραπάνω διαγράμματα επιβεβαιώνουμε, ότι στην τροπή +1.7% η τριάδα σαγματικό σημείο και τα δύο ελάχιστα ταυτίζονται μεταξύ τους, καθώς τα άτομα στα αντίστοιχα κουτιά ταυτίζονται μεταξύ τους απόλυτα, πράγμα που αποδεικνύει η μηδενική rmsd τους.

Για να επιβεβαιώσουμε, ότι τα πλευρικά ελάχιστα του σαγματικού σημείου που μελετάμε είναι τα δύο αυτά ελάχιστα A και B που έχουμε παραμορφώσει και τα παρουσιάζουμε στα άνωθεν διαγράμματα, εκτελούμε την ελαχιστοποίηση της δυναμικής ενέργειας του σαγματικού σημείου (βλ. ενότητα 4.3.2.2.). Παρακάτω, παρουσιάζονται τα διαγράμματα δυναμικής και ελεύθερης ενέργειας, στα οποία τοποθετούνται οι ενέργειες που ελήφθησαν από την IRC μέθοδο. Η μέθοδος εκτελέστηκε στην A παραμόρφωση του σαγματικού σημείου στις τροπές 0%, 0.25% 0.5%, όπου οι ενέργειες της τριάδας A, B ελάχιστα και σαγματικό σημείο είναι διαφορετικές.



Σχήμα 50 – Διάγραμμα των τεσσάρων ελαχίστων που προκύπτουν από την ελαχιστοποίηση δυναμικής ενέργειας στις τροπές 0, +0.25%, +0.5% για το σαγματικό σημείο που εμφανίζει φαινόμενο καταστροφής πτυχής συναρτήσει της τροπής

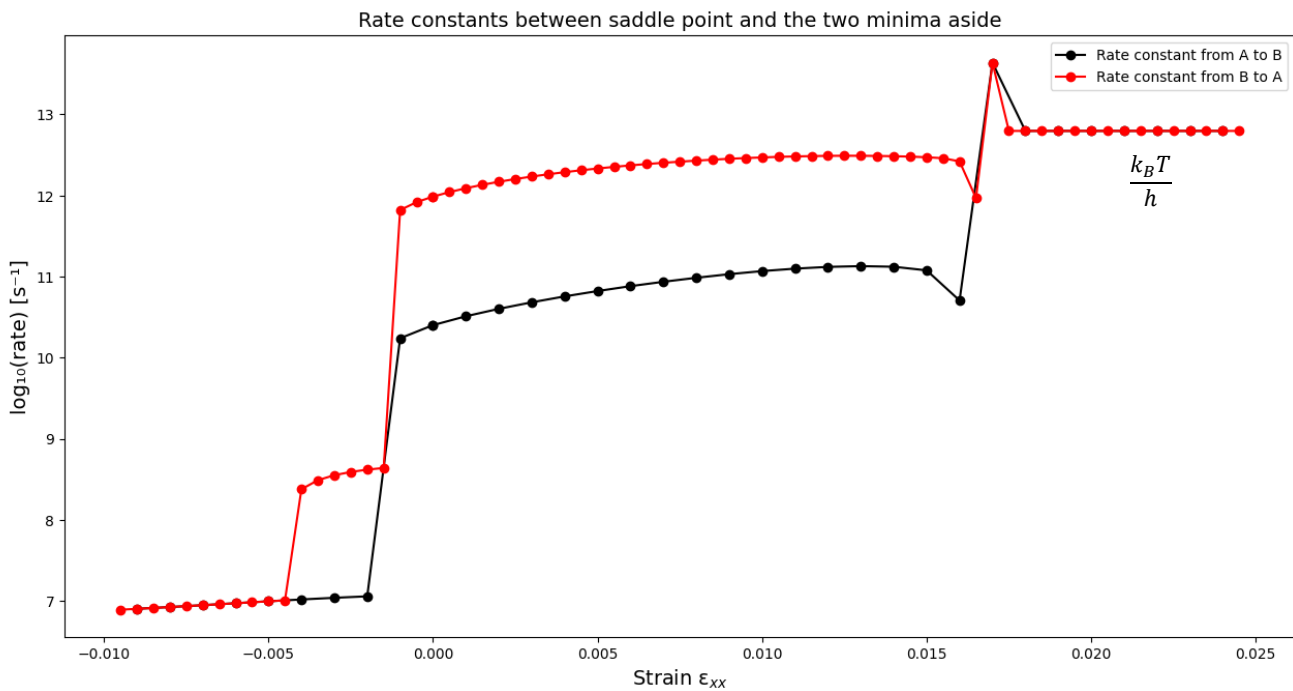


Σχήμα 51 – Διάγραμμα των τεσσάρων ελαχίστων που προκύπτουν από την ελαχιστοποίηση ελεύθερης ενέργειας στις τροπές 0, +0.25%, +0.5% για το σαγματικό σημείο που εμφανίζει φαινόμενο καταστροφής πτυχής συναρτήσει της τροπής

Όπως φαίνεται από τα άνωθεν διαγράμματα, τα ελάχιστα που προέρχονται από την IRC μέθοδο όντως ταυτίζονται με τα ελάχιστα A και B. Με αυτό τον τρόπο, έχουμε επιβεβαιώσει την ύπαρξη του φαινομένου fold catastrophe.

Για να επιβεβαιώσουμε, ότι τα σημεία που ελήφθησαν από την παραπάνω διαδικασία, εξετάζουμε την rmsd των σημείων αυτών (A και B ελάχιστα στις τρεις τροπές) εν συγκρίσει προς τα αντίστοιχα σημεία, πάνω στα οποία αυτά πέφτουν (όπως στο Σχήμα 51). Όλες οι τιμές των rmsd είναι μικρότερες από  $10^{-3}$  Å, οπότε μπορούμε να υποθέσουμε με ασφάλεια, ότι τα 6 σημεία είναι ακριβώς τα σημεία των αντίστοιχων καμπύλων, δηλαδή τα ελάχιστα του σαγματικού σημείου είναι όντως τα ελάχιστα A και B που έχουμε μελετήσει.

Από το Σχήμα 47 και αφού έχουμε επιβεβαιώσει την ύπαρξη του φαινομένου καταστροφής πτυχής, μπορούμε να υπολογίσουμε τις κινητικές σταθερές  $k_{A \rightarrow B}$  και  $k_{B \rightarrow A}$  μέσω των εξισώσεων (14) και (15). Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα των κινητικών σταθερών αυτών στις τροπές όπου υπάρχει ο σχηματιζόμενος βρόχος.



Σχήμα 52 – Κινητικές σταθερές  $k_{A \rightarrow B}$  και  $k_{B \rightarrow A}$  συναρτήσει της τροπής

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα, οι κινητικές σταθερές  $k_{A \rightarrow B}$  και  $k_{B \rightarrow A}$  είναι ίδιες σε τροπές μικρότερες του  $-0.5\%$  και μεγαλύτερες του  $+1.7\%$ . Στην δεύτερη περίπτωση οι κινητικές σταθερές ταυτίζονται καθώς έχει προκύψει το φαινόμενο της καταστροφής πτυχής και, σύμφωνα με τα Σχήματα 48 και 49, τα άτομα της τριάδας A, B ελάχιστο και σαγματικό σημείο βρίσκονται ακριβώς στις ίδιες θέσεις σε τροπές μεγαλύτερες της  $+1.7\%$ . Αυτό σημαίνει, ότι πλέον η τριάδα έχει εξαλειφθεί και έχει δημιουργηθεί ένα πλατώ στην υπερεπιφάνεια δυναμικής ενέργειας. Στην πρώτη περίπτωση, όμως, οι κινητικές σταθερές ταυτίζονται, παρόλο που τα δύο ελάχιστα δεν έχουν τις ίδιες απεικονίσεις, αλλά τυχαίνει να έχουν παραπλήσιες ενέργειες.

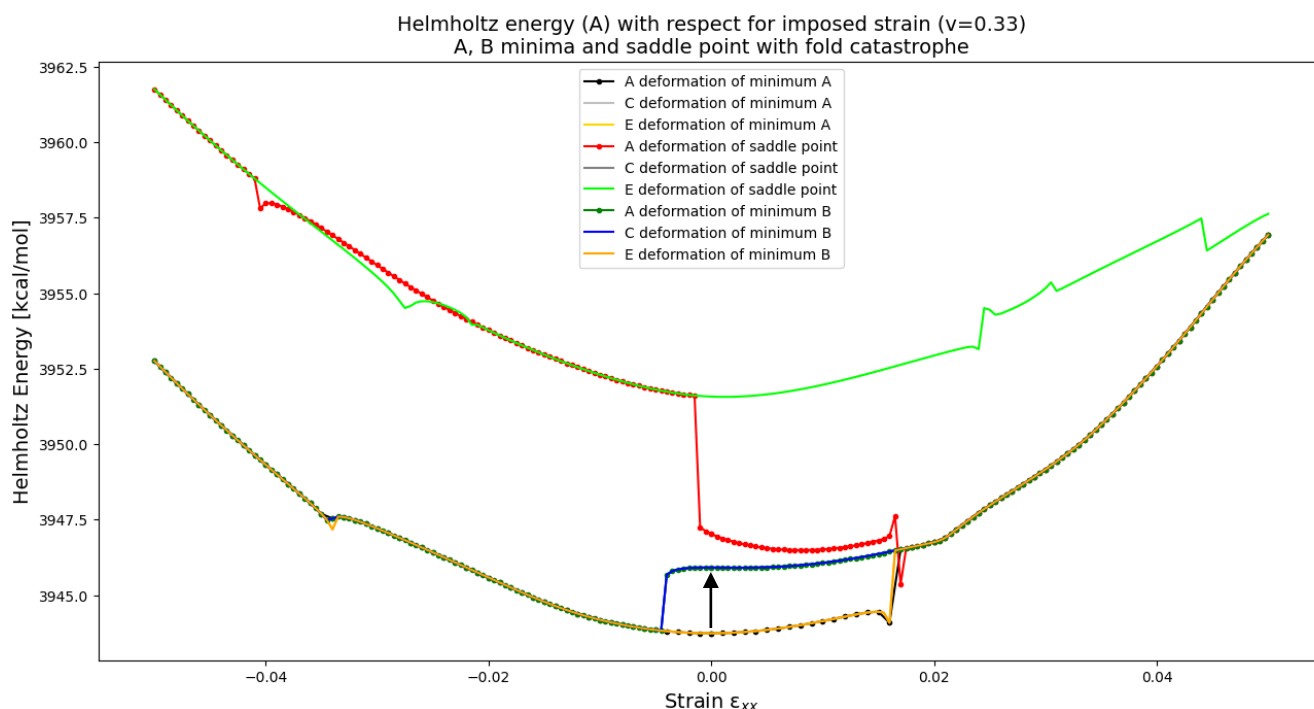
Παρατηρούμε, επιπλέον, ότι στο διάστημα τροπών  $-0.5\%$  έως  $+1.7\%$  οι κινητικές σταθερές έχουν αισθητή διαφορά, καθώς σε αυτό το διάστημα εμφανίζεται ο βρόχος υστέρησης που μελετήσαμε προηγουμένως. Μετά από την τροπή  $+1.7\%$  παρατηρείται μία αύξηση των κινητικών σταθερών, οι οποίες έχουν μεγαλύτερη τιμή από την  $\frac{k_B T}{h}$ , η οποία είναι η μέγιστη τιμή που μπορεί να έχουν. Αυτό σημαίνει, ότι σε εκείνο το σημείο, για ανεξήγητο λόγο, το σαγματικό σημείο έχει μικρότερη ενέργεια από τα δύο ελάχιστα. Ωστόσο, αφού επέλθει το φαινόμενο της καταστροφής πτυχής, οι κινητικές σταθερές αποκτούν την μέγιστη τιμή του, καθώς οι διαφορά των ενεργειών μεταξύ σαγματικού σημείου και των δύο ελαχίστων είναι μηδέν.

Χρησιμοποιώντας την κινητική σταθερά του βρόχου  $k_{A \rightarrow B}$  (είναι σχεδόν σταθερή σε όλη την περιοχή), καθώς και το σημείο όπου πραγματοποιείται το πλαστικό συμβάν ( $+1.7\%$ ), μπορούμε να υπολογίσουμε τον ρυθμό παραμόρφωσης (rate of deformation)  $\dot{\epsilon}_{xx}$  βάσει της εξίσωσης:

$$\dot{\epsilon}_{xx} = k_{A \rightarrow B} \cdot \epsilon_{xx}$$

Ο ρυθμός αυτός αποτελεί ένδειξη για το σημείο, στο οποίο θα πραγματοποιηθεί το πλαστικό συμβάν. Αν δηλαδή, χρησιμοποιηθεί διαφορετικός ρυθμός παραμόρφωσης από αυτόν, ο οποίος χρησιμοποιείται σε όλη την εργασία, τότε το πλαστικό συμβάν δεν θα γίνει στην τροπή +1.7%, αλλά σε διαφορετική.

Για παράδειγμα, αν πραγματοποιήσουμε παραμόρφωση στο απαμορφωμένο aPS με ρυθμό παραμόρφωσης  $\dot{\epsilon}_{xx} = k_{A \rightarrow B} \cdot (+1.7\%)$ , τότε το πλαστικό συμβάν θα εμφανιστεί απευθείας στο υλικό (στο 0%), όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, δηλαδή η ελεύθερη ενέργεια θα ακολουθήσει απευθείας τον άνω κλάδο του βρόχου (δεν θα σχηματιστεί καθόλου ο κάτω κλάδος).



Σχήμα 53 – Διάγραμμα ελεύθερης ενέργειας του σαγματικού σημείου με καταστροφή πτυχής αν εφαρμοσθεί ρυθμός παραμόρφωσης  $\dot{\epsilon}_{xx} = k_{A \rightarrow B} \cdot (+1.7\%)$

Χρησιμοποιώντας τον άνωθεν ρυθμό παραμόρφωσης αντιλαμβανόμαστε, ότι το απαμορφωμένο κουτί θα υποστεί πλαστική παραμόρφωση ακριβώς στην αρχή της παραμόρφωσής του. Αν εφαρμοσθεί ρυθμός παραμόρφωσης με διαφορετική τροπή, τότε το πλαστικό συμβάν θα εμφανισθεί ανάλογα με την τροπή αυτή. Αν η τροπή είναι μεγαλύτερη από +1.7%, τότε το πλαστικό συμβάν θα εμφανισθεί πάλι στην αρχή, ενώ αν είναι μικρότερη από +1.7% θα εμφανισθεί αργότερα.

## 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία υπολογίστηκαν, αρχικά, οι ελαστικές σταθερές  $C_{11}$  και  $C_{33}$  του τανυστή 4<sup>ης</sup> τάξης  $C_{ijkl}$ , καθώς και ο συντελεστής συμπίεστικότητας ενός κυβικού κουτιού υαλώδους πολυστυρενίου. Τα αποτελέσματα ήταν πολύ κοντά στα πειραματικά αποτελέσματα. Με αυτό τον τρόπο αποδείχτηκε ότι το μοντέλο προσομοίωσης, που χρησιμοποιείται για εύρεση των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων του πολυμερούς με την επιβολή θλιπτικής ή εφελκυστικής παραμόρφωσης, έχει μεγάλη ακρίβεια σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα.

Ακολούθως, έγινε προσπάθεια συσχέτισης των ενεργειακών φραγμάτων (διαφορών μεταξύ σαγματικών σημείων με το αρχικό πλευρικό ελάχιστο) και της μονοαξονικής τροπής του κουτιού aPS. Τόσο τα διαγράμματα πυκνότητας πιθανότητας και σωρευτικής πυκνότητας πιθανότητας, όσο και τα στατιστικά στοιχεία που ελήφθησαν δεν ήταν ικανά να μας δώσουν κάποια σαφή συμπεράσματα για την έρευνά μας. Παρόλο που θα αναμέναμε, βάσει της θεωρίας του Eyring περί ελεύθερου χώρου <sup>[7]</sup> και της εργασίας των Chung και Lacks περί φαινομένου καταστροφής πτυχής <sup>[1]</sup>, ότι όσο το πολυμερές παραμορφώνεται, τόσο περισσότερα σαγματικά σημεία θα καταρρέουν, οπότε τα ενεργειακά φράγματα θα μειώνονταν, εντούτοις αυτό δεν φάνηκε στην ανάλυσή μας.

Τελικώς, για να προσεγγίσουμε βαθύτερα την συμπεριφορά των σαγματικών σημείων υπό παραμόρφωση, λάβαμε με σάρωση σαγματικών σημείων κάποια από αυτά, στα οποία επιβάλαμε συμπίεση και έκταση. Η συντριπτική πλειονότητα των σαγματικών αυτών σημείων συμπεριφερόταν ως ένα ευσταθές μηχανικά σύστημα, δηλαδή όπως συμπεριφέρονταν τα αντίστοιχα πλευρικά τους ελάχιστα A και B (ενότητες 4.3.2.2., 4.3.2.3., 4.3.2.4.). Αυτό σημαίνει, ότι οι ενεργειακές διαφορές των σαγματικών σημείων με τα πλευρικά τους ελάχιστα παρέμενε αναλλοίωτη καθ' όλη την διάρκεια της παραμόρφωσής τους. Επιπλέον, σε αυτές τις περιπτώσεις μελέτης, εμφανίστηκε το παράδοξο φαινόμενο της δημιουργίας δύο σαγματικών σημείων και τεσσάρων πλευρικών ελαχίστων (δύο για κάθε σαγματικό σημείο). Η αντίστροφη συμπίεση των σαγματικών σημείων (από +5% σε -5% τροπή) δημιουργούσε βρόχο υστέρησης με την κανονική συμπίεση και έκτασή τους. Εκτελώντας IRC μέθοδο στους δύο κλάδους του βρόχου, ανακαλύψαμε, ότι ο κάθε κλάδος έχει δικά του ελάχιστα, τα οποία συνέπιπταν με τα σημεία των δύο κλάδων των βρόχων που σχημάτιζαν τα δύο ελάχιστα. Αυτό είναι ανεξήγητο φαινόμενο για μας και χρήζει περαιτέρω εμβάθυνσης και ανάλυσης εάν και για ποιο λόγο υφίσταται.

Τέλος, λιγοστά σαγματικά σημεία εμφάνιζαν το φαινόμενο της καταστροφής πτυχής (ενότητα 4.3.3.). Στην περίπτωση αυτή, παρατηρήσαμε ότι το σαγματικό σημείο έπαψε να είναι σαγματικό σημείο στην τροπή +2% και ταυτίστηκε με τα δύο πλευρικά ελάχιστα. Αυτό συνεπάγεται την συνολική καταστροφή της τριάδας A ελάχιστο – σαγματικό σημείο – B ελάχιστο. Το φαινόμενο αυτό είναι το αναμενόμενο στην περίπτωση παραμόρφωσης πολυμερικού υλικού, καθώς μέσω της μείωσης ή και εξαφάνισης του ενεργειακού φράγματος, οι αλυσίδες είναι πιο εύκολο να κινηθούν, ώστε να καλύψουν τον ελεύθερο χώρο που υπάρχει.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [1] H. Eyring, and K. G. Joback, "The Free Volume Model of Polymer Deformation," *Polymer Engineering and Science*, vol. 23, no. 14, pp. 979-992, 1983.
- [2] D. N. Theodorou and U. W. Suter, "Local Structure and the Mechanism of Response to Elastic Deformation in a Glassy Polymer," *Macromolecules*, vol. 19, pp. 379-387, 1986.
- [3] G. G. Vogiatzis, L. C. van Breemen, D. N. Theodorou, and M. Hütter, "Free energy calculations by molecular simulations of deformed polymer glasses," *Computer Physics Communications*, vol. 249, pp. 1-26, 2020.
- [4] G. G. Vogiatzis, L. C. A. van Breemen, and M. Hütter, "Structural Transitions in Glassy Atactic Polystyrene Using Transition-State Theory," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 125, pp. 7273-7289, 2021.
- [5] G. G. Vogiatzis, L. C. A. van Breemen, and M. Hütter, "Response of Elementary Structural Transitions in Glassy Atactic Polystyrene to Temperature and Deformation," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 126, no. 39, pp. 7731-7744, 2022. DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c04199.
- [6] M. Karavangeli, "Microscopic Analysis of Deformations in Amorphous Glassy Polymer Systems," Diploma Thesis, National Technical University of Athens, 2022.
- [7] Y. G. Chung and D. J. Lacks, "Atomic Mobility in Strained Glassy Polymers: The Role of Fold Catastrophes on the Potential Energy Surface," *Journal of Polymer Science*, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio, 44106.
- [8] R. W. Warfield, J. E. Cuevas, and F. R. Barnet, "Single specimen determination of Young's and bulk moduli of polymers," *Rheol. Acta*, vol. 9, pp. 439-446, 1970.
- [9] R. Kono, "J. Phys. Soc. Japan," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 15, pp. 718-725, 1960.
- [10] A. E. Torda and W. F. van Gusteren, "Algorithms for Clustering Molecular Dynamics Configurations," *Computational Chemistry, Physical Chemistry*, ETH Zentrum, Zurich, Switzerland, 1994.
- [11] F. H. Stillinger, "A Topographic View of Supercooled Liquids and Glass Formation," *Science*, vol. 267, pp. 1935-1939, 1995