



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΠΜΣ ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**‘Υπολογιστικά αποτελεσματικές μοριακές
προσομοιώσεις πολυμερικών τμημάτων’**

ΑΝΔΡΕΑΣ ΜΟΡΦΗΣ
ΑΜ: 09909017

Επιβλέπων:
Καθηγητής, Δ. Θεοδώρου

Αθήνα, 2012

Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στην ομάδα Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών (CoMSE) του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Με την ολοκλήρωσή της θα ήθελα να εκφράσω τις ειλικρινείς μου ευχαριστίες:

Στον επιβλέποντα Καθηγητή Δώρο Ν. Θεοδώρου για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και την τιμή που μου έκανε δίνοντάς μου την ευκαιρία να ενταχθώ στη διεθνούς κύρους ομάδα του. Με τις αστείρευτες επιστημονικές γνώσεις του, την απaráμιλλη αφοσίωσή του στην έρευνα και την αγάπη του για τελειότητα υπήρξε ο βασικός δάσκαλος και καθοδηγητής καθόλη τη διάρκεια των μεταπτυχιακών σπουδών μου.

Στον υποψήφιο διδάκτορα Γεώργιο Βογιατζή για τις πολύωρες συζητήσεις, τις εποικοδομητικές συμβουλές και τις εξαιρετικές ιδέες του. Η βοήθειά του υπήρξε καθοριστική σε όλα τα στάδια της άψογης συνεργασίας μας.

Στον Δρ. Ευάγγελο Βογιατζή για την άμεση και καίρια βοήθειά του όποτε απαιτήθηκε, καθώς και στα υπόλοιπα μέλη της ομάδας για τη συμπαράστασή τους.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι κώδικες Monte Carlo (MC) που χρησιμοποιούνται για την εξισορρόπηση πολυμερικών τηγμάτων σε ατομιστικό ή αδροποιημένο επίπεδο απαιτούν σχετικά μεγάλο υπολογιστικό χρόνο, κάνοντας την προσομοίωση πραγματικών συστημάτων με αλυσίδες μεγάλου μοριακού βάρους εξαιρετικά δύσκολη. Στην παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία γίνεται βελτιστοποίηση ενός κώδικα προσομοίωσης γραμμικού μονοδιάσπαρτου πολυαιθυλενίου (PE) σε ατομιστικό επίπεδο. Ο κώδικας είναι γραμμένος σε γλώσσα προγραμματισμού Fortran και σχεδιασμένος να εκτελείται σειριακά σε έναν πυρήνα κεντρικού επεξεργαστή (CPU). Επίσης επιχειρείται η παραλληλοποίηση μέρους του κώδικα σε γλώσσα προγραμματισμού CUDA, με στόχο την εκτέλεσή του στους πολυεπεξεργαστές των σύγχρονων μονάδων επεξεργασίας γραφικών (GPU) της Nvidia.

Ο βελτιστοποιημένος σειριακός κώδικας επιτυγχάνει μέχρι και 2 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη ταχύτητα εκτέλεσης, η οποία καθορίζεται κυρίως από τα ποσοστά των κινήσεων MC που επιχειρούνται, καθώς επίσης και από το πλήθος και μέγεθος των πολυμερικών αλυσίδων του συστήματος, ενώ ταυτόχρονα έχει λιγότερο από υποδιπλάσιες απαιτήσεις κύριας μνήμης (RAM). Η παραλληλοποίηση του κώδικα φαίνεται να είναι αποδοτική μόνον υπό την προϋπόθεση ότι αυτή θα γίνει συνολικά ή τουλάχιστον στο μεγαλύτερο τμήμα του, ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι καθυστερήσεις λόγω μεταφοράς δεδομένων από τη CPU στη GPU και αντίστροφα.

Για τον έλεγχο της ορθής λειτουργίας του βελτιστοποιημένου σειριακού κώδικα δημιουργήθηκαν αρχικές απεικονίσεις συστημάτων διαφορετικού πλήθους πολυμερικών αλυσίδων μήκους μέχρι C_{10000} και πραγματοποιήθηκαν οι αντίστοιχες προσομοιώσεις στο ισόθερμο-ισοβαρές στατιστικό σύνολο (NPT). Η ταχύτητα εξισορρόπησης των συστημάτων μετρείται μέσω των διαγραμμάτων μέσης τετραγωνικής μετατόπισης του κέντρου μάζας των αλυσίδων (MSD) συναρτήσει του υπολογιστικού χρόνου, καθώς επίσης και μέσω της πτώσης με το χρόνο των συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης προσανατολισμού των διανυσμάτων των δεσμών και των διανυσμάτων που συνδέουν τα άκρα των αλυσίδων. Τέλος, η σύγκριση με τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα της πυκνότητας των πολυμερικών τηγμάτων, των διαστάσεων των αλυσίδων, της παραμέτρου διαλυτότητας δ που υπολογίζεται από τη συνεκτική ενέργεια του συστήματος και του παράγοντα δομής $S(k)$, όπως αυτός προκύπτει από το σφαιρικά συμμετρικό μετασχηματισμό Fourier της συνάρτησης κατανομής ζευγών $g(r)$, επιβεβαιώνει την ορθότητα του χρησιμοποιούμενου μοριακού μοντέλου.

ABSTRACT

Monte Carlo (MC) algorithms developed for the simulation of polymeric melts at an atomistic or coarse-grained level are CPU intensive. Even using state-of-the-art computational resources, the simulation of high molecular weight polymeric systems at realistic melt densities still remains a challenge. The original code developed by past members of our group and collaborators is written in the Fortran programming language and targeted for serial execution by a CPU core. Linear, strictly mono-disperse polyethylene (PE) has been used as a test case throughout the development of MC algorithms. The present MS thesis proposes an optimization strategy for the acceleration of the serial code. In addition, efforts were undertaken towards porting this code to modern heterogeneous programming environments that exploit parallel computing through Graphics Processing Units (GPUs).

The optimized serial code achieves almost two orders of magnitude faster execution speed while reducing memory requirements by at least a factor of two. The performance of the code is affected by the selected mixture of moves to be applied, the molecular weight of the polymeric chains and the overall size of the system. Minimizing data transfer operations from CPU to GPU and vice versa is paramount to achieving efficient parallel execution of the code; therefore a large-scale redesign is necessary.

A systematic study is carried out for the validation of the optimized code: PE melts consisting of linear chains up to C_{10000} are simulated in the NPT ensemble, starting from energy-minimized initial configurations. Equilibration as a function of elapsed CPU time is quantified through the decay of bond and chain end-to-end orientational autocorrelation functions, and the mean square displacement of chain centers of mass. The well-equilibrated MC configurations are used to predict the structure (chain dimensions, pair correlation functions, X-ray scattering spectra), thermodynamic and volumetric properties of PE melts.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Εισαγωγή	3
2. Μοριακές προσομοιώσεις Monte Carlo	6
2.1 Εισαγωγή	6
2.2 Metropolis Monte Carlo	8
2.3 Μη Αμερόληπτο Monte Carlo	10
2.4 NPT Monte Carlo	12
3. Ο κώδικας της προσομοίωσης PE	14
3.1 Το πολυαιθυλένιο	14
3.2 Το μοριακό μοντέλο	15
3.3 Περιοδικές οριακές συνθήκες	19
3.4 Απλές κινήσεις Monte Carlo	21
3.4.1 Ερπυσμός (Reptation)	21
3.4.2 Περιστροφή άκρου αλυσίδας (End Rotation)	22
3.4.3 Περιστροφή εσωτερικού ατόμου αλυσίδας (Flip)	23
3.4.4 Διακύμανση όγκου (Volume Fluctuation)	24
3.5 Σύνθετες κινήσεις Monte Carlo	25
3.5.1 Συντονισμένη περιστροφή (Concerted Rotation)	26
3.5.2 Διπλή γεφύρωση (Double Bridging)	28
3.5.3 Διπλή ενδομοριακή αναγεφύρωση (Intramolecular Double Rebridging)	30
3.5.4 Ενδομοριακή γεφύρωση μέσω άκρου (Intramolecular End-Bridging)	32
3.6 Λίστες Monte Carlo	33
3.6.1 Βασικές λίστες	34
3.6.2 Εξειδικευμένες λίστες	36
3.6.3 Επίδραση των λιστών στην ταχύτητα εκτέλεσης του κώδικα ..	37
4. Βελτιστοποίηση του κώδικα προσομοίωσης PE	40
4.1 Ανάλυση του υπολογιστικού χρόνου εκτέλεσης του κώδικα (profiling)	40
4.2 Βελτιστοποίηση του κώδικα για σειριακή εκτέλεση (CPU optimizations)	42
4.2.1 Κατάργηση των εξειδικευμένων λιστών (DB, IDR, IEB)	42
4.2.2 Ενημέρωση της λίστας γειτόνων στις κινήσεις DB, IDR, IEB ..	46
4.2.3 Άλλες βελτιστοποιήσεις του κώδικα	47
4.2.2 Συνολικά αποτελέσματα των βελτιστοποιήσεων	48
4.3 Μελέτη της δυνατότητας παραλληλοποίησης του κώδικα για εκτέλεση σε μονάδες επεξεργασίας των καρτών γραφικών (GPU) ..	50
4.3.1 Υπολογισμός της συνολικής μη δεσμικής ενέργειας χωρίς λίστες	51
4.3.2 Υπολογισμός της μη δεσμικής ενέργειας της νέας απεικόνισης	55

4.3.3 Προτάσεις για την αποδοτικότερη εκτέλεση του κώδικα σε GPU	57
5. Προσομοιώσεις	59
5.1 Μεθοδολογία δημιουργίας αρχικών απεικονίσεων	59
5.2 Εξισορρόπηση των πολυμερικών συστημάτων	61
5.3 Υπολογιστική απόδοση	65
5.3.1 Μέση τετραγωνική μετατόπιση	65
5.3.2 Συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης	67
5.4 Θερμοδυναμικές ιδιότητες και χαρακτηριστικά δομής και διαμόρφωσης	69
5.4.1 Ογκομετρικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες	70
5.4.2 Χαρακτηριστικά διαμόρφωσης των αλυσίδων	72
5.4.3 Χαρακτηριστικά δομής	77
6. Συμπεράσματα	80
Παράρτημα	82
Βιβλιογραφία	86

1. Εισαγωγή

Οι δομικές, θερμοδυναμικές και δυναμικές ιδιότητες των πολυμερών στην υγρή φάση κατέχουν ιδιαίτερη σημασία στην επιστήμη και τεχνολογία των υλικών (κατασκευή πλαστικών, μικροηλεκτρονική, βιομηχανία τροφίμων, κλπ.), καθώς και στη μακρομοριακή βιολογία. Η ανάπτυξη μιας αξιόπιστης μεθοδολογίας για την πρόβλεψη των ιδιοτήτων των πολυμερικών τμημάτων απαιτεί καλή κατανόηση της δομής και της δυναμικής σε ένα ευρύ φάσμα κλιμάκων χρόνου και μήκους, από το μήκος ενός χημικού δεσμού ως το μέγεθος μιας πολυμερικής αλυσίδας. Οι τεχνικές των μοριακών προσομοιώσεων υποβοηθούμενες κι από τη ραγδαία ανάπτυξη των υπολογιστικών συστημάτων τόσο σε επίπεδο υλικού (*hardware*) όσο και λογισμικού (*software*) που έχει συντελεστεί τις τελευταίες δεκαετίες, προσφέρουν μια εναλλακτική δυνατότητα εξαγωγής των δυναμικών και θερμοδυναμικών ιδιοτήτων και των χαρακτηριστικών δομής και διαμόρφωσης από τη χημική σύσταση των αλυσίδων (εικ. 1.1), ενώ συνήθως αποφεύγονται πολλές από τις απαραίτητες παραδοχές και προσεγγίσεις που γίνονται στις θεωρητικές αναλύσεις.



Εικόνα 1.1: Δεδομένα και αποτελέσματα μιας τυπικής μοριακής προσομοίωσης

Υπάρχουν τρεις βασικές κατηγορίες μοριακών προσομοιώσεων: οι μέθοδοι μοριακής μηχανικής (*molecular mechanics, MM*), μοριακής δυναμικής (*molecular dynamics, MD*) και *Monte Carlo (MC)*. Η μέθοδος της μοριακής μηχανικής στην ατομιστική προσομοίωση των πολυμερών χρησιμοποιείται συνήθως για τη δημιουργία μιας μηχανικά εξισορροπημένης αρχικής απεικόνισης του υπό μελέτη πολυμερικού συστήματος, ελαχιστοποιώντας τη συνολική δυναμική του ενέργεια ως προς όλους τους βαθμούς ελευθερίας. Οι μέθοδοι μοριακής δυναμικής βασίζονται στην επίλυση των εξισώσεων κίνησης του συστήματος και χρησιμοποιούνται κυρίως για τον υπολογισμό ιδιοτήτων μεταφοράς και συναρτήσεων χρονικής συσχέτισης. Από τη μέθοδο *Monte Carlo* εξάγονται θερμοδυναμικές ιδιότητες και δομικά χαρακτηριστικά ως στατιστικοί μέσοι όροι ενός (επαρκώς) μεγάλου αριθμού απεικονίσεων οι οποίες δειγματοληπτούν στοχαστικά το χώρο των απεικονίσεων (*configuration space*) του συστήματος με βάση την πυκνότητα πιθανότητας ισορροπίας που επιβάλλουν οι εκάστοτε μακροσκοπικοί περιορισμοί.

Σε αντίθεση με τη μέθοδο MC, η οποία παράγει μια σειρά απεικονίσεων χρονικά ασυσχέτιστων μεταξύ τους, οι μέθοδοι MD παρακολουθούν τη χρονική εξέλιξη ενός συστήματος, παρέχοντας επιπλέον τη δυνατότητα για πρόβλεψη των κινητικών του ιδιοτήτων, εκτός από τις θερμοδυναμικές και τα δομικά χαρακτηριστικά. Ο βασικός λόγος που η μέθοδος MC συνεχίζει να χρησιμοποιείται σήμερα ευρύτατα στις μοριακές προσομοιώσεις είναι η ικανότητά της για ταχύτατη εξισορρόπηση πολλών διαφορετικών συστημάτων: με κατάλληλη επιλογή των επιχειρούμενων κινήσεων, οι οποίες συχνά είναι 'αφύσικες', δηλαδή δε μπορούν να συμβούν στα πραγματικά συστήματα (πχ. κινήσεις αλλαγής συνδετικότητας των αλυσίδων), επιτυγχάνεται πολύ αποδοτικότερη δειγματοληψία του χώρου των απεικονίσεων, με αποτέλεσμα οι επιδιωκόμενοι μέσοι όροι να απαιτούν κατά τάξεις μεγέθους μικρότερο χρόνο για σύγκλιση σε σχέση με τη μέθοδο MD. Αντίθετα, η MD μπορεί να 'εγκλωβιστεί' για μεγάλους υπολογιστικούς χρόνους σε μικρές περιοχές του χώρου των φάσεων στη γειτονιά τοπικών ελαχίστων της δυναμικής ενέργειας του συστήματος. Επίσης, η μέθοδος MC προσφέρεται για προσομοιώσεις συστημάτων μεταβλητού αριθμού μορίων κι επομένως είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τον υπολογισμό ιδιοτήτων σε προβλήματα ισορροπίας φάσεων [1].

Παρά την αποτελεσματικότητα της μεθόδου MC στην εξισορρόπηση των συστημάτων και τις επιδόσεις των σύγχρονων υπολογιστών, τα μεγάλα συστήματα απαιτούν μεγάλους, συχνά απαγορευτικούς υπολογιστικούς χρόνους προκειμένου να φτάσουν σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας¹, κι επομένως η προσομοίωση πραγματικών πολυμερικών συστημάτων συνεχίζει να αποτελεί μια πρόκληση. Έτσι, ελάχιστες προσομοιώσεις συστημάτων με πολυμερικές αλυσίδες μεγάλου μοριακού βάρους έχουν διεξαχθεί σε ατομιστικό επίπεδο μέχρι σήμερα, ενώ κι αυτές συνήθως περιορίζονται σε παράλληλα υπολογιστικά συστήματα μεγάλης υπολογιστικής ισχύος (και κόστους) που δεν είναι εύκολα διαθέσιμα [2]. Εναλλακτικά, θυσιάζοντας την ατομιστική λεπτομέρεια, έχουν δημιουργηθεί αδροποιημένα μοντέλα (*coarse grained models*), δηλαδή μοντέλα που χρησιμοποιούν προσεγγιστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ τμημάτων των πολυμερικών αλυσίδων και μπορούν σε αρκετές περιπτώσεις να δώσουν ικανοποιητικές εκτιμήσεις των ζητούμενων ιδιοτήτων σε σημαντικά μικρότερο χρόνο.

Αντικείμενο της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας είναι η αναζήτηση υπολογιστικά αποτελεσματικών τεχνικών προσομοίωσης και η υλοποίησή τους μέσω της ανάπτυξης του αντίστοιχου κώδικα MC, με στόχο τη δραστική μείωση του απαιτούμενου χρόνου που θα ανοίξει σταδιακά το δρόμο για τη μελέτη των ιδιοτήτων τεχνολογικά σημαντικών πολυμερικών ηγμάτων. Πιο συγκεκριμένα, γίνεται βελτιστοποίηση ενός κώδικα προσομοίωσης γραμμικού πολυαιθυλενίου (PE) σε ατομιστικό επίπεδο, ο οποίος είναι γραμμένος σε γλώσσα προγραμματισμού Fortran και σχεδιασμένος να εκτελείται σε έναν πυρήνα κεντρικού επεξεργαστή (CPU). Αξίζει να σημειωθεί ότι οι προσομοιώσεις μονοδιάσπαρτων συστημάτων που θα μας απασχολήσουν εδώ, αν και ιδιαίτερα σημαντικές

¹ Σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας (Θ.Ι.) θεωρείται ότι βρίσκεται ένα σύστημα όταν όλες οι μετρήσιμες μακροσκοπικές ιδιότητές του αποκτήσουν μια (σταθερή) οριακή τιμή ανεξάρτητη του χρόνου. Στις προσομοιώσεις η Θ.Ι. αντιστοιχεί σε σταθερούς μέσους όρους.

για τη μελέτη της ορθότητας του μοριακού μοντέλου, είναι ακόμη πιο απαιτητικές, καθώς δε χρησιμοποιούν τις ιδιαίτερα αποδοτικές κινήσεις MC που μεταβάλλουν το μήκος των αλυσίδων, όπως για παράδειγμα την αναγεφύρωση άκρου (*end-bridge*) και τις παραλλαγές της (πχ. *directed endbridge*), καθώς επίσης και τον ερπυσμό μεταξύ διαφορετικών αλυσίδων (*xreptate*).

Η προσπάθεια της βελτιστοποίησης επικεντρώνεται κυρίως στις κινήσεις αλλαγής της συνδετικότητας των αλυσίδων και ειδικότερα στην, απαραίτητη για την εξισορρόπηση αλυσίδων μεγάλου μήκους, κίνηση της διπλής γεφύρωσης (*double bridge - DB*) που συχνά απαιτεί το μεγαλύτερο υπολογιστικό χρόνο για τα συνήθη ποσοστά (10 – 30%) που αυτή επιχειρείται, όπως άλλωστε προκύπτει και από την ανάλυση του κώδικα με κατάλληλο λογισμικό (*profiler*). Εκτός από τη μείωση του απαιτούμενου υπολογιστικού χρόνου, ο βελτιστοποιημένος αλγόριθμος στοχεύει και στη μείωση της απαιτούμενης κεντρικής μνήμης (RAM), προκειμένου αυτή να επαρκεί για την ταυτόχρονη εκτέλεση πολλών διαφορετικών προσομοιώσεων στους πολυπύρηνους σύγχρονους κεντρικούς επεξεργαστές που μοιράζονται την κεντρική μνήμη. Επίσης εξετάζεται αν είναι αποδοτική η παραλληλοποίηση του κώδικα σε γλώσσα προγραμματισμού CUDA προκειμένου να εκτελείται εν μέρει ή εξ ολοκλήρου στους πολυεπεξεργαστές των σύγχρονων μονάδων επεξεργασίας γραφικών (GPU) της NVIDIA.

Στις κινήσεις MC που οι αλλαγές είναι τέτοιες ώστε ο βελτιστοποιημένος κώδικας να ακολουθεί το ίδιο ακριβώς μονοπάτι προσομοίωσης με τον αρχικό, είναι δυνατή η απευθείας σύγκριση των αποτελεσμάτων, ενώ σε κάθε περίπτωση η ορθότητα του βελτιστοποιημένου κώδικα διασφαλίζεται με την εκτέλεση μιας σειράς προσομοιώσεων πολύ διαφορετικών μεταξύ τους συστημάτων και τη σύγκριση των εξαγόμενων ιδιοτήτων με αυτές της βιβλιογραφίας. Ταυτόχρονα με τη σωστή λειτουργία του βελτιστοποιημένου κώδικα, οι προσομοιώσεις των συστημάτων με αλυσίδες μεγάλου μήκους προσφέρουν και τη δυνατότητα του ελέγχου του μοριακού μοντέλου στην περιοχή των πολυμερικών τμημάτων με εμπορικό ενδιαφέρον.

2. Μοριακές προσομοιώσεις Monte Carlo

2.1 Εισαγωγή

Ο όρος Monte Carlo χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τους επιστήμονες John von Neumann, Stanislaw Ulam και Nicholas Metropolis, οι οποίοι εργάζονταν για την ανάπτυξη πυρηνικών όπλων στο Los Alamos National Laboratory τη δεκαετία του '40 (*Manhattan Project*) και χαρακτηρίζει μια κατηγορία στοχαστικών αριθμητικών μεθόδων που βασίζονται στην τυχαία δειγματοληψία για την εύρεση λύσης ενός μαθηματικού προβλήματος.

Οι μέθοδοι Monte Carlo απαιτούν μια σειρά αριθμητικών και λογικών πράξεων που είναι ιδανικές για εκτέλεση σε ηλεκτρονικούς υπολογιστές, και έτσι δεν είναι καθόλου τυχαίο το γεγονός ότι η ανάπτυξή τους ακολουθεί την εξέλιξη των υπολογιστικών συστημάτων τις δεκαετίες του '80 και '90 [3]. Χρησιμοποιούνται ευρύτατα στα μαθηματικά για τον υπολογισμό των πολυδιάστατων ορισμένων ολοκληρωμάτων (*Monte Carlo integration*), στις οικονομικές επιστήμες, στην υπολογιστική φυσικοχημεία, και γενικά στην προσομοίωση συστημάτων με μεγάλο αριθμό βαθμών ελευθερίας, όπου μια ακριβής λύση δεν είναι δυνατό να προκύψει με βάση έναν ντετερμινιστικό αλγόριθμο.

Οι μοριακές προσομοιώσεις Monte Carlo αποτελούν υπολογιστικά 'πειράματα' με δεδομένα εισόδου τη μοριακή γεωμετρία, το δυναμικό αλληλεπίδρασης και τους εξωτερικούς μακροσκοπικούς περιορισμούς (πχ. N , P , T) και αποτελέσματα εξόδου τις μακροσκοπικές ιδιότητες και τη μικροσκοπική δομή του συστήματος (εικ. 1.1). Συνήθως, οι ζητούμενες ιδιότητες και η δομή προκύπτουν από τη στατιστική επεξεργασία (*post processing*) ενός μεγάλου πλήθους ασυσχέτιστων μεταξύ τους απεικονίσεων του συστήματος, οι οποίες έχουν προκύψει από μια αρχική απεικόνιση. Πιο αναλυτικά, οι τεχνικές Monte Carlo, χρησιμοποιώντας μια γεννήτρια τυχαίων αριθμών², έχουν ως στόχο τη δημιουργία μιας διαδοχής απεικονίσεων που αποτελεί μια (ψευδο)τροχιά (*trajectory*) στο χώρο των απεικονίσεων του συστήματος, η οποία βέβαια δεν περιέχει δυναμική πληροφορία, αλλά ωστόσο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εξαγωγή στατικών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων.

Με βάση το θεώρημα του Liouville, η πυκνότητα πιθανότητας ρ των μικροκαταστάσεων ενός κλειστού (απομονωμένου) συστήματος N ατόμων, σε επαρκώς μεγάλο χρονικό διάστημα, αποκτά μια οριακή (σταθερή) τιμή ισορροπίας ρ^{ens} που εξαρτάται αποκλειστικά από τους μακροσκοπικούς του περιορισμούς. Σύμφωνα με την **εργοδική υπόθεση**, το σύστημα θα περάσει από όλες τις μικροκαταστάσεις που είναι συμβιβαστές με τους μακροσκοπικούς περιορισμούς, κι επο-

² Στους σύγχρονους υπολογιστές χρησιμοποιείται μια συνάρτηση παραγωγής ψευδοτυχαίων αριθμών, η οποία μπορεί μάλιστα να παρέχεται και από τη γλώσσα προγραμματισμού, χωρίς να δημιουργείται πρόβλημα στη μεθοδολογία, και με το επιπλέον πλεονέκτημα δύο προσομοιώσεις που ξεκινούν από την ίδια αρχική απεικόνιση να ακολουθούν πάντα το ίδιο μονοπάτι.

μένως ο χρονικός μέσος όρος (*time average*) μιας οποιασδήποτε θερμοδυναμικής ιδιότητας A που εξαρτάται από την απεικόνιση $\mathbf{r} \equiv (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ μπορεί να υπολογιστεί από το μέσο όρο του αντίστοιχου στατιστικού συνόλου (*ensemble average*) με βάση την παρακάτω σχέση³:

$$\langle A \rangle_{\text{ens}} = \frac{\int A(\mathbf{r}) \rho^{\text{ens}}(\mathbf{r}) d^{3N} r}{\int \rho^{\text{ens}}(\mathbf{r}) d^{3N} r} \quad (2.1)$$

Η μέθοδος ολοκλήρωσης Monte Carlo μπορεί να εφαρμοστεί στον αριθμητή και τον παρονομαστή της σχέσης (2.1), μετατρέποντας τα ολοκληρώματα σε άθροισματα, και να δώσει έτσι μια προσεγγιστική τιμή του παραπάνω μέσου όρου:

$$\langle A \rangle \simeq \frac{\sum_{m=1}^{N_{\text{trials}}} A_m \rho_m^{\text{ens}}}{\sum_{m=1}^{N_{\text{trials}}} \rho_m^{\text{ens}}}, \quad \rho_m^{\text{ens}} \equiv \rho^{\text{ens}}(\mathbf{r}^{(m)}), \quad A_m \equiv A(\mathbf{r}^{(m)}) \quad (2.2)$$

όπου ο δείκτης m διατρέχει τις N_{trials} τυχαίες απεικονίσεις του συστήματος (σημεία στο χώρο των απεικονίσεων) που έχουν δημιουργηθεί από τη μέθοδο Monte Carlo. Παρά το γεγονός ότι η σχέση (2.2) στο όριο $N_{\text{trials}} \rightarrow \infty$ υπολογίζει σωστά τους ζητούμενους μέσους όρους, στην πράξη δεν προσφέρεται για τέτοιους υπολογισμούς, διότι σε συστήματα με πολλούς βαθμούς ελευθερίας η πυκνότητα πιθανότητας ισορροπίας ρ^{ens} που υπεισέρχεται στις παραπάνω σχέσεις ως στατιστικό βάρος παρουσιάζει οξύτατο μέγιστο, δηλαδή είναι μηδενική παντού εκτός από μια πολύ στενή περιοχή του χώρου των απεικονίσεων, με αποτέλεσμα η μεγάλη πλειοψηφία των απεικονίσεων που παράγονται τυχαία να μη συνεισφέρουν σημαντικά στο παραπάνω άθροισμα.

Έτσι, η απλή δειγματοληψία (*simple sampling*) όπου γίνεται τυχαία επιλογή απεικονίσεων με την ίδια πιθανότητα, συνήθως αποτυγχάνει στον ορθό υπολογισμό των ιδιοτήτων ενός συστήματος στον περιορισμένο χρόνο της προσομοίωσης. Είναι επομένως επιβεβλημένη μια τεχνική στοχαστικής δειγματοληψίας που θα εξασφαλίζει ότι οι απεικονίσεις με τη μεγαλύτερη πιθανότητα στην κατάσταση ισορροπίας του συστήματος θα παράγονται συχνότερα, δηλαδή μια επιλεκτική δειγματοληψία (*importance sampling*). Αν μάλιστα η συχνότητα δειγματοληψίας της κάθε απεικόνισης είναι ανάλογη της πυκνότητας πιθανότητας ισορροπίας

³ Τα ολοκληρώματα στο $6N$ -διάστατο φασικό χώρο του συστήματος απλοποιούνται σε ολοκληρώματα στο $3N$ -διάστατο χώρο των απεικονίσεων, διότι έχουμε υποθέσει ότι η A είναι μια στατική ιδιότητα που δεν εξαρτάται από τις ορμές των ατόμων. Αν και ο συνήθης φορμαλισμός απαιτεί γενικευμένες συντεταγμένες \mathbf{q}_i , εδώ χρησιμοποιούμε για απλότητα καρτεσιανές συντεταγμένες \mathbf{r}_i , όπου $i = 1, 2, \dots, N$.

ας ρ^{ens} της συγκεκριμένης απεικόνισης, τότε η σχέση (2.2) εκφυλίζεται σε έναν απλό αριθμητικό μέσο όρο της ιδιότητας A σε όλες τις απεικονίσεις:

$$\langle A \rangle \approx \frac{1}{N_{\text{trials}}} \sum_{m=1}^{N_{\text{trials}}} A_m \quad (2.3)$$

2.2 Metropolis Monte Carlo

Ιστορικά, ο πρώτος αλγόριθμος επιλεκτικής δειγματοληψίας αναπτύχθηκε από τους N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller και E. Teller το 1953 και είναι γνωστός ως αλγόριθμος Metropolis ή MR^2T^2 [4]. Χρησιμοποιείται ευρύτατα μέχρι σήμερα για τη δειγματοληψία ενός πολυδιάστατου χώρου με βάση μια δεδομένη κατανομή πιθανότητας και κατά συνέπεια για τον υπολογισμό μέσων όρων σύμφωνα με τη συγκεκριμένη κατανομή. Στις μοριακές προσομοιώσεις έχει ως στόχο τη δημιουργία μιας αλυσίδας Markov απεικονίσεων του συστήματος με οριακή κατανομή την κατανομή πιθανότητας ισορροπίας $\{I_m\}$ του αντίστοιχου στατιστικού συνόλου⁴.

Μια αλυσίδα Markov είναι μια στοχαστική διαδικασία παραγωγής μιας διαδοχής δοκιμών που ικανοποιεί δυο βασικές συνθήκες:

- α) το αποτέλεσμα κάθε δοκιμής ανήκει σε ένα πεπερασμένο σύνολο, τον χώρο των καταστάσεων (*state space*).
- β) το αποτέλεσμα κάθε δοκιμής εξαρτάται αποκλειστικά και μόνον από το αποτέλεσμα της προηγούμενης δοκιμής.

Η δυναμική της εξέλιξης μιας αλυσίδας Markov περιέχεται στον πίνακα μετάβασης (*transition matrix*) με στοιχεία τις πιθανότητες μετάβασης P_{mn} από την κατάσταση m στην κατάσταση n . Ο πίνακας \mathbf{P} είναι στοχαστικός πίνακας, αφού το άθροισμα των στοιχείων κάθε στήλης του ισούται με τη μονάδα. Επίσης, αν κάθε κατάσταση είναι προσιτή σε κάθε άλλη κατάσταση σε πεπερασμένο αριθμό δοκιμών (βημάτων) τότε η αλυσίδα Markov καλείται εργοδική ή μη αναγώγιμη και έχει υποχρεωτικά μια οριακή κατανομή πιθανότητας καταστάσεων, η οποία είναι ιδιάνυσμα του στοχαστικού πίνακα \mathbf{P} με ιδιοτιμή μονάδα.

Ο πίνακας μετάβασης της αλυσίδας Markov για τον αλγόριθμο Metropolis ορίζεται από τις παρακάτω σχέσεις:

⁴ Ο χώρος των απεικονίσεων του συστήματος μπορεί να είναι είτε διακριτός (κβαντομηχανική θεώρηση), ή συνεχής (κλασική θεώρηση) οπότε το ρόλο της κατανομής πιθανότητας παίζει η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας ισορροπίας ρ^{ens} του στατιστικού συνόλου.

$$P_{nm} = a(m \rightarrow n)P_{acc}(m \rightarrow n) = C_{nm} \min\left(1, \frac{\Pi_n}{\Pi_m}\right), \quad m \neq n \quad (2.4\alpha)$$

$$P_{nn} = 1 - \sum_{n \neq m} P_{nm} \quad (2.4\beta)$$

όπου \mathbf{C} ο υποκείμενος πίνακας της αλυσίδας Markov, ο οποίος είναι συμμετρικός και στοχαστικός, δηλαδή ικανοποιεί τις σχέσεις:

$$C_{nm} = C_{mn}, \quad \forall n, m \quad (2.5\alpha)$$

$$\sum_n C_{nm} = 1 \quad (2.5\beta)$$

Από τη σχέση (2.4α) προκύπτει ότι η πιθανότητα μετάβασης από την κατάσταση m σε μια (γειτονική) κατάσταση n ισούται με το γινόμενο δύο παραγόντων: ο πρώτος μπορεί να ερμηνευτεί ως την πιθανότητα να επιχειρηθεί η κίνηση (*attempt probability*) $a(m \rightarrow n)$, ενώ ο δεύτερος ως την πιθανότητα αποδοχής της κίνησης (*acceptance probability*) $P_{acc}(m \rightarrow n)$, είναι δηλαδή το κριτήριο επιλογής του αλγόριθμου Metropolis: μια κίνηση γίνεται πάντα αποδεκτή αν η τελική κατάσταση n είναι πιο πιθανή από την αρχική m , ενώ στην αντίστροφη περίπτωση η κίνηση γίνεται αποδεκτή (κάποιες φορές) με πιθανότητα $\Pi_n / \Pi_m < 1$.

Αξίζει να σημειωθεί ότι στο κριτήριο αποδοχής Metropolis υπεισέρχεται ο λόγος των πιθανοτήτων των δύο καταστάσεων και όχι οι ίδιες οι πιθανότητες που απαιτούν γνώση του ολοκληρώματος των απεικονίσεων (*configurational integral*) του αντίστοιχου στατιστικού συνόλου. Άλλωστε, αν αυτό ήταν γνωστό οι θερμοδυναμικές ιδιότητες του συστήματος θα εξαγόταν εύκολα με τη βοήθεια της Στατιστικής Μηχανικής και δε θα χρειαζόταν να καταφύγουμε σε στοχαστικές μεθόδους MC.

Με βάση τη σχέση (2.4β), που είναι μέρος του ορισμού των πιθανοτήτων μετάβασης του αλγόριθμου Metropolis, προκύπτει άμεσα ότι ο πίνακας \mathbf{P} είναι πράγματι στοχαστικός, δηλαδή ισχύει

$$\sum_n P_{nm} = 1 \quad (2.6)$$

Επίσης, από τις σχέσεις (2.4α) και (2.5α) προκύπτει η πολύ σημαντική συνθήκη της μικροσκοπικής αντιστρεψιμότητας⁵ (*microscopic reversibility*) ή λεπτομερούς ισοζυγίου (*detailed balance*)

⁵ Εδώ, η μικροσκοπική αντιστρεψιμότητα διασφαλίζεται με τη συμμετρικότητα του πίνακα \mathbf{C} , όμως είναι δυνατή η σχεδίαση αλγόριθμων MC που να την ικανοποιούν ακόμη και αν ο \mathbf{C} δεν είναι συμμετρικός, με την προϋπόθεση βέβαια ότι οι πιθανότητες αποδοχής θα επαναπροσδιοριστούν, όπως θα δούμε στην §2.3.

$$\Pi_m P_{nm} = \Pi_n P_{mn} \quad (2.7)$$

η οποία δηλώνει ότι η συνολική πιθανότητα για μια κίνηση $m \rightarrow n$ στην αλυσίδα Markov ισούται με την πιθανότητα της αντίστροφης κίνησης $n \rightarrow m$. Τέλος, από τις σχέσεις (2.6) και (2.7) εύκολα προκύπτει ότι το άνωμα Π της κατανομής των πιθανοτήτων είναι ιδιοάνωμα του πίνακα μετάβασης \mathbf{P} με ιδιοτιμή μονάδα:

$$\mathbf{P}\Pi = \Pi \quad (2.8)$$

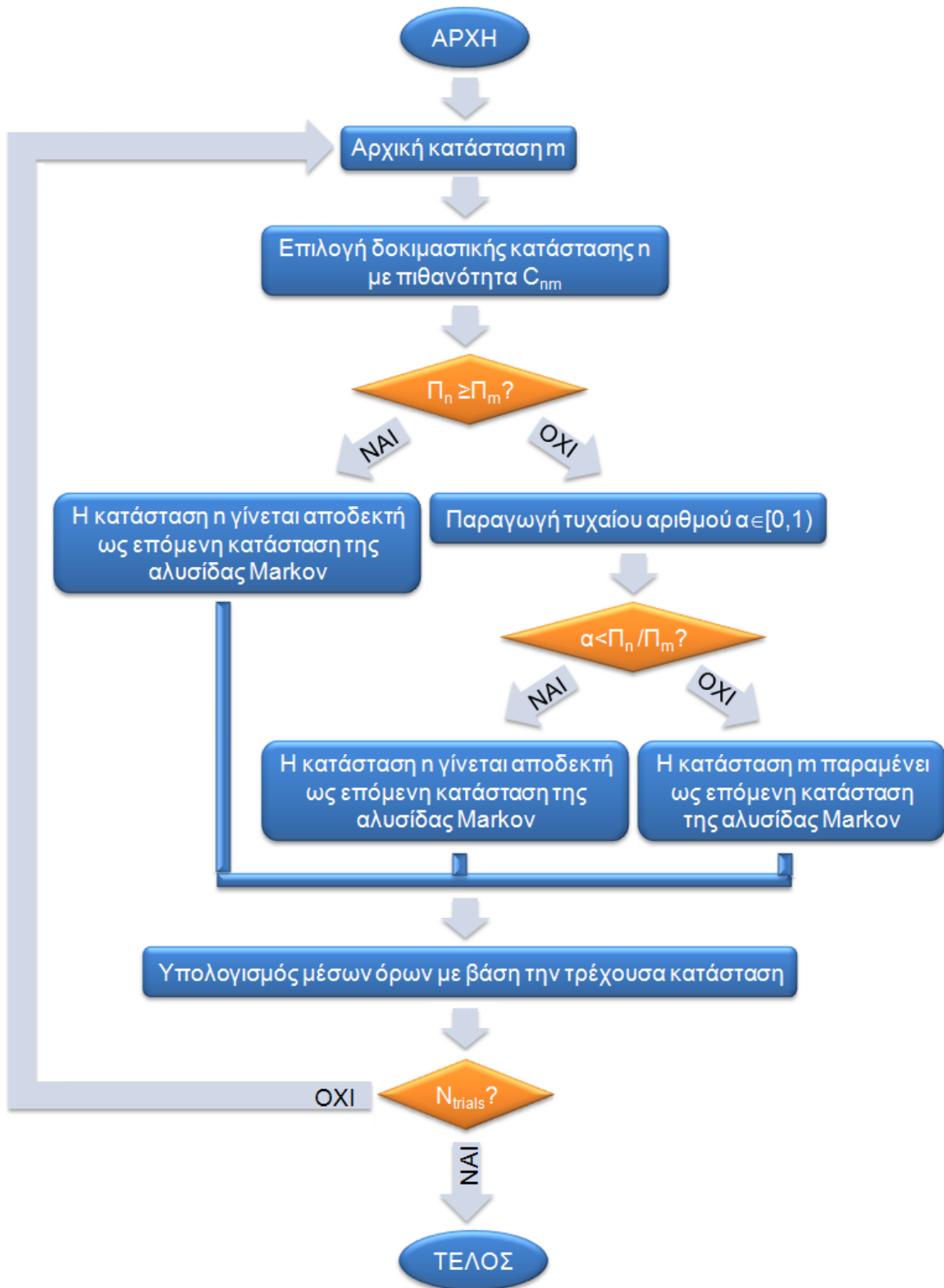
Η παραπάνω σχέση (2.8) εγγυάται ότι η αλυσίδα Markov των καταστάσεων που δημιουργεί ο αλγόριθμος Metropolis MC δειγματοληπτεί ασυμπτωτικά την κατανομή πιθανότητας $\{I_m\}$, οποιαδήποτε κι αν είναι η αρχική κατάσταση. Στην πράξη, ο αριθμός των βημάτων που απαιτούνται για την προσέγγιση της ζητούμενης κατανομής πιθανότητας, εξαρτάται από την επιλογή του πίνακα \mathbf{C} : στόχος είναι η όσο το δυνατόν γρηγορότερη μετακίνηση στο χώρο των καταστάσεων και η εξαφάνιση της μνήμης της αρχικής κατάστασης, καθώς βέβαια και η αποτελεσματική δειγματοληψία των καταστάσεων που έχουν ιδιαίτερα σημαντική πιθανότητα.

Το διάγραμμα ροής του αλγόριθμου Metropolis MC που είναι σχεδιασμένος έτσι ώστε να δειγματοληπτεί μια πολυδιάστατη κατανομή πιθανότητας $\{I_m\}$ και να υπολογίζει μέσους όρους ως προς την κατανομή αυτή, φαίνεται στην παρακάτω εικόνα (εικ. 2.1). Στις μοριακές προσομοιώσεις που θα μας απασχολήσουν εδώ, ο αλγόριθμος τροφοδοτείται με μια αρχική απεικόνιση του συστήματος, δημιουργεί μια αλυσίδα Markov απεικονίσεων σύμφωνα με την *a priori* πυκνότητα πιθανότητας ισορροπίας ρ^{ens} που επιβάλλουν οι μακροσκοπικοί περιορισμοί, και τερματίζει όταν έχει παραχθεί ένας προκαθορισμένος αριθμός N_{trials} απεικονίσεων. Το κριτήριο αποδοχής Metropolis της σχέσης (2.4α) στην περίπτωση δειγματοληψίας ενός συνεχούς χώρου απεικονίσεων γράφεται

$$P_{\text{acc}}(m \rightarrow n) = \min\left(1, \frac{\rho_n^{\text{ens}}}{\rho_m^{\text{ens}}}\right) \quad (2.9)$$

2.3 Μη αμερόληπτο Monte Carlo

Ο αλγόριθμος Metropolis MC ανήκει στις αμερόληπτες τεχνικές MC, καθώς χρησιμοποιεί ένα συμμετρικό πίνακα \mathbf{C} . Έχει όμως διαπιστωθεί ότι η δειγματοληψία του χώρου των απεικονίσεων μπορεί να γίνει αποτελεσματικότερα αν εισαχθεί ένα είδος ‘μεροληψίας’ (*bias*) στην πιθανότητα C_{nm} επιχείρησης μιας κίνησης που θα καθιστούσε πιο πιθανή την αποδοχή της (πχ. αν $C_{nm} = f(U_n)$, όπου U_n η δυναμική ενέργεια της απεικόνισης n) [5]. Στην περίπτωση αυτή, προκειμέ-



Εικόνα 2.1: Διάγραμμα ροής του αλγόριθμου Metropolis MC

νου να εξασφαλιστεί η συνθήκη της μικροσκοπικής αντιστρεψιμότητας (2.7), η πιθανότητα αποδοχής της κίνησης $m \rightarrow n$ γίνεται

$$P_{\text{acc}}(m \rightarrow n) = \min \left(1, \frac{a(n \rightarrow m) \rho_n^{\text{ens}}}{a(m \rightarrow n) \rho_m^{\text{ens}}} \right) \quad (2.10)$$

Αν μάλιστα οι κινήσεις περιλαμβάνουν τυχαίες αλλαγές, όχι στις αρχικές συντεταγμένες ως προς τις οποίες οι πυκνότητες πιθανότητας είναι γνωστές, αλλά σε άλλες γενικευμένες συντεταγμένες που θα συμβολίζουμε με n , τότε το ορθό κριτήριο επιλογής πρέπει να συμπεριλάβει και τις Ιακωβιανές J του μετασχηματισμού από τις γενικευμένες στις αρχικές συντεταγμένες⁶, προκειμένου να ληφθεί υπόψη το γεγονός ότι ίσοι όγκοι στο χώρο των νέων συντεταγμένων δεν αντιστοιχούν υποχρεωτικά σε ίσους όγκους στο χώρο των παλιών:

$$P_{\text{acc}}(m \rightarrow n) = \min \left(1, \frac{a(n' \rightarrow m') \rho_n^{\text{ens}} |J(n' \rightarrow n)|}{a(m' \rightarrow n') \rho_m^{\text{ens}} |J(m' \rightarrow m)|} \right) \quad (2.11)$$

Οι κινήσεις αλλαγής της συνδετικότητας που θα αναλύσουμε παρακάτω δεν είναι αμερόληπτες και χρησιμοποιούν το κριτήριο αποδοχής της προηγούμενης σχέσης (2.11).

2.4 NPT Monte Carlo

Αν και η πρώτη εφαρμογή του αλγόριθμου Metropolis στις προσομοιώσεις μοριακών συστημάτων έγινε στο κανονικό στατιστικό σύνολο (NVT), προσομοιώσεις στο ισόθερμο – ισοβαρές σύνολο (NPT), όπου ο αριθμός των ατόμων N , η πίεση P και η θερμοκρασία T διατηρούνται σταθερά, είναι εξίσου εφικτές [6]. Τέτοιες προσομοιώσεις έχουν το πλεονέκτημα ότι μιμούνται τις πειραματικές συνθήκες σταθερής πίεσης, επιτρέποντας την άμεση σύγκριση των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων ενός συστήματος. Επιπλέον, επειδή όλες οι εντατικές ιδιότητες (πίεση, θερμοκρασία, σύσταση) που καθορίζουν τις θερμοδυναμικές ιδιότητες μιας φάσης είναι σταθερές, μια προσομοίωση NPT είναι πολύ πιο απίθανο να οδηγήσει σε διαχωρισμό φάσεων στο κουτί της προσομοίωσης, σε σχέση με μια προσομοίωση NVT όπου η πίεση είναι ελεύθερη να διακυμαίνεται [7].

Η πυκνότητα πιθανότητας στην ισορροπία για το ισόθερμο – ισοβαρές στατιστικό σύνολο δίνεται από τη σχέση:

⁶ Η απόλυτη τιμή της Ιακωβιανής ενός μετασχηματισμού μεταξύ νέων και παλιών συντεταγμένων δίνει το λόγο των στοιχειωδών τους όγκων στο χώρο των απεικονίσεων.

$$\rho^{NPT}(\mathbf{r}; V) = \frac{e^{-\beta[U(\mathbf{r})+PV]}}{Z_{NPT}}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (2.12)$$

όπου Z_{NPT} το ολοκλήρωμα των απεικονίσεων που υπεισέρχεται στη σχέση (2.12) λόγω κανονικοποίησης της πιθανότητας στη μονάδα:

$$Z_{NPT} = \int_0^\infty dV e^{-\beta PV} \int_V d^{3N} r e^{-\beta U(\mathbf{r})} \quad (2.13)$$

Με βάση τη σχέση (2.12) το κριτήριο αποδοχής Metropolis της σχέσης (2.9) για προσομοιώσεις στο NPT γίνεται:

$$P_{acc}(m \rightarrow n) = \min \left[1, e^{-\beta[\Delta U_{m \rightarrow n} + P\Delta V_{m \rightarrow n}]} \right] = \min \left[1, e^{-\beta\Delta H_{m \rightarrow n}} \right] \quad (2.14)$$

όπου $\Delta V_{m \rightarrow n} = V_n - V_m$ η διαφορά όγκου, $\Delta U_{m \rightarrow n} = U_n - U_m$ η διαφορά στην εσωτερική ενέργεια και $\Delta H_{m \rightarrow n} = \Delta U_{m \rightarrow n} + P\Delta V_{m \rightarrow n}$ η διαφορά στην ενθαλπία μεταξύ της νέας και της παλιάς απεικόνισης του συστήματος. Γενικά, το κριτήριο αποδοχής στις κινήσεις MC που περιλαμβάνουν κάποια μεροληψία στο εγχείρημα της κίνησης καθώς και αλλαγές συντεταγμένων, σύμφωνα με τη σχέση (2.11) γράφεται ως εξής:

$$P_{acc}(m \rightarrow n) = \min \left(1, \frac{a(n' \rightarrow m') e^{-\beta(U_n + PV_n)} |J(n' \rightarrow n)|}{a(m' \rightarrow n') e^{-\beta(U_m + PV_m)} |J(m' \rightarrow m)|} \right) \quad (2.15)$$

Στις κινήσεις MC που δεν αλλάζει ο όγκος του κουτιού της προσομοίωσης, δηλαδή ισχύει $\Delta V_{m \rightarrow n} = 0$, το κριτήριο αποδοχής εξαρτάται αποκλειστικά και μόνον από τις δυναμικές ενέργειες της παλιάς και της νέας απεικόνισης, όπως ακριβώς συμβαίνει στις προσομοιώσεις NVT : η νέα απεικόνιση γίνεται αποδεκτή πάντα αν έχει μικρότερη δυναμική ενέργεια, ενώ διαφορετικά γίνεται αποδεκτή με πιθανότητα τον παράγοντα Boltzmann της διαφοράς των δυναμικών ενεργειών $\Delta U_{m \rightarrow n}$. Έτσι, είναι φανερό η τάση προς την ισορροπία, χωρίς όμως να αποκλείονται εντελώς οι κινήσεις που οδηγούν μακριά από αυτή.

3. Ο κώδικας της προσομοίωσης PE

3.1 Το πολυαιθυλένιο

Η ονομασία πολυαιθυλένιο (PE) χαρακτηρίζει μια οικογένεια πολυμερών, η βασική μονομερική μονάδα των οποίων είναι το αιθυλένιο $-(CH_2-CH_2)-$. Πρόκειται για το απλούστερο χημικά συνθετικό πολυμερές που κατασκευάστηκε αρχικά το 1898, αλλά η μαζική παραγωγή του ξεκίνησε τη δεκαετία του '30. Τα κυριότερα χαρακτηριστικά που καθιστούν ευρεία τη χρήση του PE είναι η ημικρυσταλλική του μορφή στη στερεά φάση, η χημική του αδράνεια και η ικανότητά του για ηλεκτρική μόνωση. Επίσης, μεγάλη σημασία για τη χημική βιομηχανία έχει το γεγονός ότι πρόκειται για θερμοπλαστικό, εύκολο στη μορφοποίηση και με ιδιαίτερα χαμηλό κόστος παραγωγής. Έτσι, το PE απαντάται σχεδόν παντού από πλαστικές σακούλες και δοχεία αποθήκευσης μέχρι την αεροναυπηγική.

Οι φυσικές και μηχανικές ιδιότητες (πυκνότητα, σημείο τήξης, βαθμός κρυσταλλικότητας, ιξώδες, μέτρο ελαστικότητας, κτλ.) εξαρτώνται σημαντικά από τη μοριακή αρχιτεκτονική του PE. Για τα συνηθισμένα βιομηχανικά PE το σημείο τήξεως βρίσκεται κάτω από τους $130^{\circ}C$. Ανάλογα με το αν υπάρχουν ή όχι διακλαδώσεις στο μακρομόριο, το είδος, την πυκνότητα και το μέγεθός τους, διακρίνουμε τους παρακάτω βασικούς τύπους PE [8]:

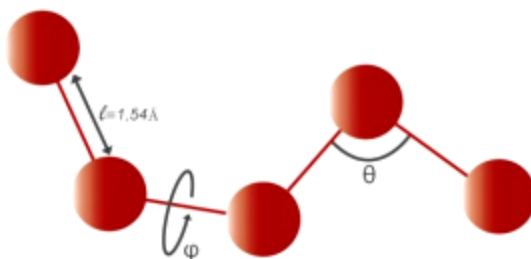
- υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (HDPE): είναι γραμμικό με ελάχιστες διακλαδώσεις πολύ μικρού μεγέθους, κι επομένως η διεύθετη των μορίων είναι σχετικά εύκολη με αποτέλεσμα να έχει (σχετικά) μεγάλη πυκνότητα ($\geq 0.941g/cm^3$) και υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας στη στερεά φάση.
- χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (LDPE): υπάρχουν πολλές διακλαδώσεις μεγάλου μεγέθους (τουλάχιστον 70 μονομερή) που ενδέχεται να περιέχουν άλλες διακλαδώσεις ίδιου ή μικρότερου μεγέθους με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται η διαδικασία της κρυστάλλωσης και το υλικό να έχει χαμηλή πυκνότητα ($0.910-0.940g/cm^3$).
- γραμμικό χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (LLDPE): αποτελείται από γραμμικά μόρια πολυαιθυλενίου με μικρού μήκους διακλαδώσεις (αλκυλικές ομάδες) προσκολλημένες στις κύριες αλυσίδες. Πρόκειται για τυχαία συμπολυμερή αιθυλενίου και μιας α-ολεφίνης (πχ. βουτένιο-1, εξένιο-1) χαμηλής πυκνότητας ($0.915-0.925g/cm^3$).
- πολύ χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (ULDPE): πρόκειται για ειδική κατηγορία LLDPE με περισσότερες αλκυλικές ομάδες που προκαλούν περαιτέρω μείωση του βαθμού κρυσταλλικότητας και της πυκνότητας ($0.880-0.915g/cm^3$).
- πολύ υψηλού μοριακού βάρους πολυαιθυλένιο (UHMWPE): πρόκειται για εξαιρετικά μεγάλου μοριακού βάρους ($3.1-5.67 \times 10^6 g/mol$) πολυαιθυλένιο με υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας και αντοχή στη φθορά που χρησιμοποιείται στην κατασκευή της υποδοχής (socket) σε τεχνητές αρθρώσεις.

- τέλος, έχουν κατασκευαστεί διακλαδωμένα PE με καλά ορισμένη γεωμετρία που παρουσιάζουν μεγάλο θεωρητικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον (πχ. τρίκλινα αστέρια, σχήματος H, κτλ.).

Στην παρούσα εργασία περιοριζόμαστε στη μελέτη τήγματος μονοδιάσπαρτων συστημάτων γραμμικού πολυαιθυλενίου μεγάλου μοριακού βάρους, δηλαδή μοριακών συστημάτων με σταθερό αριθμό ανθράκων n στις πολυμερικές αλυσίδες που θα συμβολίζουμε ως C_n .

3.2 Το μοριακό μοντέλο

Το μοριακό μοντέλο που χρησιμοποιεί ο κώδικας⁷ προσομοίωσης PE υιοθετεί την αναπαράσταση των ενοποιημένων ατόμων (*united atoms, UA*), σύμφωνα με την οποία κάθε μεθυλένιο (CH_2) ή μεθύλιο (CH_3) αποτελεί ένα ανεξάρτητο κέντρο αλληλεπίδρασης που στο εξής θα αναφέρεται ως 'άτομο' (εικ. 3.1). Παρά την προσέγγιση που γίνεται για λόγους απλοποίησης του μοντέλου (λιγότεροι βαθμοί ελευθερίας) και εξοικονόμησης υπολογιστικού χρόνου, το μοντέλο θεωρείται 'ατομιστικό', σε αντίθεση με άλλα 'αδροτοποιημένα' μοντέλα που λαμβάνουν ως κέντρα αλληλεπίδρασης ολόκληρα τμήματα των πολυμερικών αλυσίδων, και δίνει πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα σε προσομοιώσεις PE στην κατάσταση τήγματος [9].



Εικόνα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση του μοριακού μοντέλου

Στο μοντέλο αυτό έχουν συνδυαστεί παράμετροι από το μοντέλο TraPPE (*Transferable Potentials for Phase Equilibria*) των Martin και Siepmann, και από το δυναμικό στρέψης του Toxvaerd. Οι μη δεσμικές (*non bonded*) αλληλεπιδράσεις, δηλαδή οι ενδομοριακές (*intramolecular*) αλληλεπιδράσεις μεταξύ ατόμων μιας αλυσίδας που απέχουν περισσότερο από τρεις δεσμούς και οι διαμοριακές (*intermolecular*) αλληλεπιδράσεις μεταξύ ατόμων διαφορετικών αλυσίδων περιγράφονται από το (ίδιο) δυναμικό Lennard-Jones (L-J):

⁷ Ο κώδικας δημιουργήθηκε αρχικά από τους P. V. Krishna Pant, T. Boone, V. G. Mavrantzas, N. C. Karayiannis και A. E. Giannousaki, ενώ περιλαμβάνει αρκετές ακόμη συμπληρώσεις και τροποποιήσεις.

$$U_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.1)$$

όπου r είναι η απόσταση μεταξύ των δύο κέντρων αλληλεπίδρασης με διάμετρο κρούσης σ και βάθος πηγαδιού ε . Αξίζει να σημειωθεί ότι αν και οι παράμετροι σ , ε του δυναμικού L-J καθορίζουν πλήρως την αλληλεπίδραση μεταξύ των ατόμων και είναι διαφορετικές για κάθε ζευγάρι ατόμων, στο χρησιμοποιούμενο μοντέλο δε γίνεται απολύτως καμία διάκριση μεταξύ αλληλεπίδρασης μεθυλενίου – μεθυλενίου, μεθυλενίου – μεθυλίου και μεθυλίου – μεθυλίου, κι επομένως χρησιμοποιούνται παντού οι ίδιες ακριβώς παράμετροι (πιν. 3.1). Εντούτοις, η ακρίβεια των αποτελεσμάτων δεν επηρεάζεται σημαντικά, αφενός μεν γιατί το επιπλέον άτομο υδρογόνου δε μεταβάλλει κατά πολύ τις τιμές των παραμέτρων, και αφετέρου διότι η μεγάλη πλειοψηφία των αλληλεπιδράσεων (ιδιαίτερα σε συστήματα με αλυσίδες μεγάλου MB) είναι μεταξύ μεθυλενίων.

Γενικά, το μήκος l ενός χημικού δεσμού (*bond length*) ταλαντώνεται γύρω από μια θέση ισορροπίας l_0 κι επομένως το δυναμικό των χημικών δεσμών περιγράφεται από τη σχέση $U_{\text{bond}} = k_b(l-l_0)$, όπου k_b η σταθερά του γραμμικού αρμονικού ταλαντωτή. Εδώ όμως θα θεωρήσουμε το μήκος l σταθερό ($k_b \rightarrow \infty$), κι έτσι αγνοούμε τη συνεισφορά του δυναμικού των δεσμών (που ούτως ή άλλως είναι συγκριτικά πολύ μικρή) στη συνολική δυναμική ενέργεια του συστήματος. Επίσης, η γωνία θ δύο διαδοχικών δεσμών ταλαντώνεται γύρω από μια θέση ισορροπίας θ_0 και υπόκειται στο δυναμικό κάμψης (*bending potential*) των Van der Ploeg και Berendsen:

$$\frac{U_{\text{bend}}(\theta)}{k_B} = \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 \quad (3.2)$$

όπου k_B η σταθερά του Boltzmann και k_θ η σταθερά κάμψης. Τέλος, οι διέδρες γωνίες (*dihedral angles*) φ που σχηματίζονται μεταξύ δυο επιπέδων, καθένα από τα οποία ορίζεται από τρία διαδοχικά άτομα C της πολυμερικής αλυσίδας (εικ. 3), ακολουθούν το δυναμικό στρέψης (*torsional potential*) Toxvaerd:

$$\frac{U_{\text{tor}}(\varphi)}{k_B} = \sum_{i=0}^8 c_i \cos^i \varphi \quad (3.3)$$

Τελικά, η συνολική δυναμική ενέργεια του συστήματος δίνεται από το άθροισμα των επιμέρους συνιστωσών της ενδομοριακής ενέργειας U_{intra} (δεσμικής και μη δεσμικής) και της διαμοριακής ενέργειας U_{inter} (μη δεσμικής):

$$U_{\text{tot}} = U_{\text{inter}} + U_{\text{intra}} = U_{\text{LJ,inter}} + U_{\text{LJ,intra}} + U_{\text{bend}} + U_{\text{tor}} \quad (3.4)$$

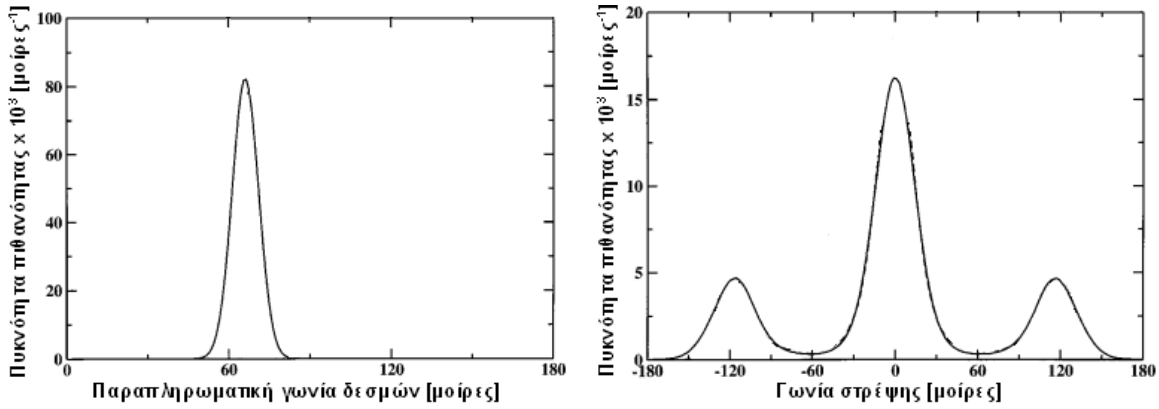
Τα δυναμικά του μοριακού μοντέλου μαζί με τις σταθερές που υπεισέρχονται στις αλληλεπιδράσεις συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα (πιν. 3.1). Τυπικές κατανομές των γωνιών των δεσμών και των γωνιών στρέψης, όπως προκύπτουν από προσομοιώσεις με βάση το παραπάνω μοντέλο [9], δίνονται στην εικόνα (3.2). Παρατηρούμε ότι η κατανομή των γωνιών των δεσμών παρουσιάζει μέγιστο για $\theta=114^\circ$, όπως άλλωστε αναμενόταν, ενώ η κατανομή των διέδρων γωνιών στρέψης εμφανίζει ένα κεντρικό μέγιστο για $\varphi=0^\circ$ που αντιστοιχεί στη διαμόρφωση trans, και δυο μικρότερα μέγιστα για $\varphi=\pm 120^\circ$ που αντιστοιχούν στη διαμόρφωση gauche⁸.

Είδος αλληλεπίδρασης	Δυναμικό Αλληλεπίδρασης	Παράμετροι
Μη Δεσμική	Lennard-Jones $U_{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$ $i, j = CH_2, CH_3$	$\frac{\varepsilon_{ij}}{k_B} = 46K$ $\sigma_{ij} = 3.95\text{\AA}$
Δεσμικές	Μήκος δεσμών (σταθερό)	$l = 1.54\text{\AA}$
	Κάμψη γωνίας δεσμών $\frac{U_{\text{bend}}(\theta)}{k_B} = \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2$	$k_\theta = 62500K\text{rad}^{-2}$ $\theta_0 = 114^\circ$
	Στρέψη διέδρων γωνιών $\frac{U_{\text{tor}}(\varphi)}{k_B} = \sum_{i=0}^8 c_i \cos^i \varphi$	$c_0 = 1001K, c_1 = 2130K$ $c_2 = -303K, c_3 = -3612K$ $c_4 = 2227K, c_5 = 1966K$ $c_6 = -4489K, c_7 = -1736K$ $c_8 = 2817K$

Πίνακας 3.1: Δυναμικά αλληλεπίδρασης του μοριακού μοντέλου

⁸ Τα μέγιστα στις κατανομές πιθανότητας αντιστοιχούν σε ελάχιστα των αντίστοιχων δυναμικών του μοριακού μοντέλου. Ο ενεργειακός φραγμός ανάμεσα στη διαμόρφωση trans και gauche δεν είναι ικανός να εμποδίσει την αποτελεσματική δειγματοληψία του χώρου των απεικονίσεων, σε αντίθεση με τις προσομοιώσεις MD όπου απαιτείται μεγάλος υπολογιστικός χρόνος για αλλαγή από τη μια διαμόρφωση στην άλλη.

3. Ο κώδικας της προσομοίωσης PE



Εικόνα 3.2: Κατανομή πιθανότητας των γωνιών (α) δεσμών (β) στρέψης

Το δυναμικό ζευγών L-J, λόγω εξοικονόμησης υπολογιστικού χρόνου, αποκόπτεται σε απόσταση $r_c \equiv r_2 = 2.2\sigma$, δηλαδή λαμβάνονται υπόψη μόνον οι αλληλεπιδράσεις ατόμων που απέχουν λιγότερο από r_2 . Για την εξάλειψη των ασυνεχειών που σχετίζονται με την αποκοπή του δυναμικού, χρησιμοποιείται ένα πολυώνυμο πέμπτου βαθμού (*quintic spline*) για αποστάσεις μεταξύ $r_1 = 1.45\sigma$ και $r_2 = 2.2\sigma$ [10], οπότε η σχέση (3.1) τροποποιείται ως εξής:

$$U(r) = \begin{cases} U_{LJ}(r), & r < r_1 \\ \varepsilon \left(1 - \xi \right)^3 \left[\frac{U_1}{\varepsilon} + \left(3 \frac{U_1}{\varepsilon} + \Delta \frac{U_1'}{\varepsilon/\sigma} \right) \xi + \left(6 \frac{U_1}{\varepsilon} + 3\Delta \frac{U_1'}{\varepsilon/\sigma} + \frac{\Delta^2 U_1''}{2 \varepsilon/\sigma^2} \right) \xi^2 \right], & r_1 \leq r < r_2 \\ 0, & r \geq r_2 \end{cases} \quad (3.5)$$

όπου $\xi = (r - r_1)/(r_2 - r_1)$, $\Delta = (r_2 - r_1)/\sigma$, και U_1, U_1', U_1'' η τιμή, η πρώτη και η δεύτερη παράγωγος του δυναμικού L-J για $r = r_1$. Η συνεισφορά της 'ουράς' του δυναμικού (*tail correction*) στην εσωτερική ενέργεια του συστήματος υπολογίζεται με ολοκλήρωση:

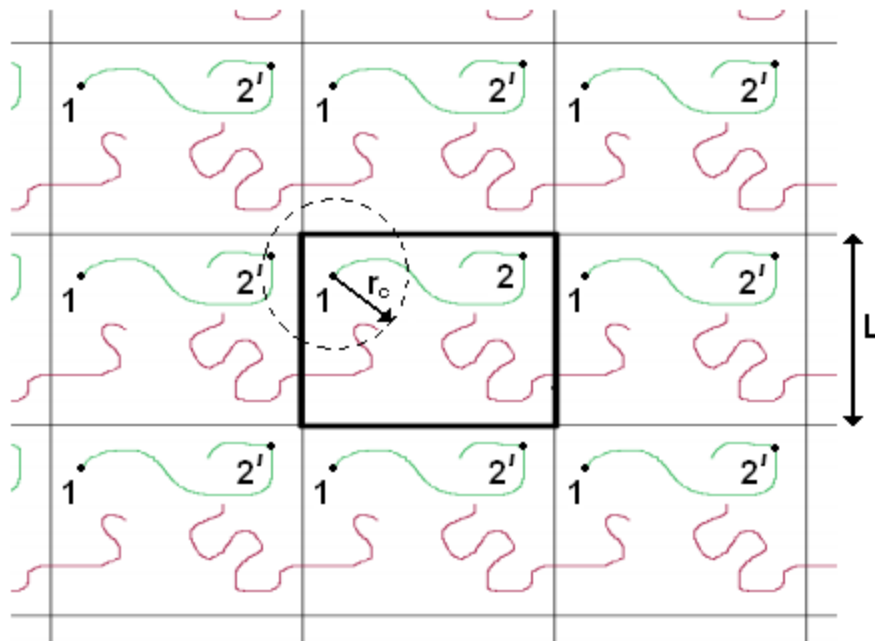
$$U_{LJ}^{\text{tail}} = 2\pi N \rho_N \int_{r_1}^{\infty} [U_{LJ}(r) - U(r)] g(r) r^2 dr \quad (3.6)$$

όπου N ο συνολικός αριθμός των ατόμων του συστήματος, ρ_N η (αριθμητική) πυκνότητα και $g(r)$ η συνάρτηση κατανομής ζευγών που μπορούμε να θεωρήσουμε μονάδα για αποστάσεις $r > r_1$ σε πρώτη προσέγγιση. Επειδή ο υπολογισμός της μη δεσμικής ενέργειας του συστήματος απαιτεί ένα σημαντικό μέρος του υπολογιστικού χρόνου, στον κώδικα χρησιμοποιείται ένα προσεγγιστικό δυναμικό αλληλεπίδρασης ζευγών για αποστάσεις $r < r_2$, το οποίο υπολογίζεται στην αρχή της προσομοίωσης και αποθηκεύεται σε πίνακα (*tabulated potential*). Τέλος, σημειώνουμε ότι ακόμη και το ίδιο το 'ενεργό' δυναμικό ζευγών L-J της σχέσης (3.1) α-

ποτελεί προσέγγιση του πραγματικού δυναμικού, αφού αγνοούνται αθροίσματα δυναμικών αλληλεπίδρασης τριών (και περισσότερων) ατόμων⁹ που υπολογιστικά θα απαιτούσε έναν τριπλό (τουλάχιστον) βρόχο (*loop*) επανάληψης.

3.3 Περιοδικές οριακές συνθήκες

Στις περιπτώσεις που ενδιαφέρει η συμπεριφορά ενός υλικού πολύ μικρού μεγέθους (πχ. νανοκρύσταλλος), η προσομοίωση είναι δυνατή χωρίς επιπλέον παραδοχές. Συνήθως όμως ενδιαφέρουν οι ιδιότητες μιας μακροσκοπικής (*bulk*) ποσότητας υλικού, η οποία περιέχει έναν υπερβολικά μεγάλο αριθμό ατόμων, και είναι βέβαια πρακτικά αδύνατο να προσομοιωθεί. Αν η προσομοίωση περιοριστεί σε ένα μικρό τμήμα του υλικού, δηλαδή σε ένα συγκεκριμένο αριθμό ατόμων μέσα σε κουτί περιορισμένων διαστάσεων, τότε θα κυριαρχήσουν επιφανειακά φαινόμενα (*surface effects*), αφού σε ένα σημαντικό ποσοστό των ατόμων που βρίσκονται κοντά στις επιφάνειες επιδρούν διαφορετικές δυνάμεις από αυτές που επιδρούν στα άτομα στο εσωτερικό του κουτιού, με αποτέλεσμα να υπάρχει κίνδυνος αλλοίωσης των προβλεπόμενων ιδιοτήτων.



Εικόνα 3.3: Περιοδικές οριακές συνθήκες σε 2-Δ

⁹ Το δυναμικό L-J της μορφής 12-6 προκύπτει από τις χρονικές διακυμάνσεις των ηλεκτρονικών νεφών των ατόμων. Επομένως, η παρουσία άλλων ατόμων προκαλεί παραμόρφωση στα ηλεκτρονικά νέφη των αλληλεπιδρώντων ατόμων, και άρα μεταβολή του δυναμικού αλληλεπίδρασης.

Προκειμένου να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα των επιφανειακών φαινομένων εισήχθησαν οι περιοδικές οριακές συνθήκες από τους Born και von Karman το 1912: το κουτί της προσομοίωσης (κεντρικό κουτί) θεωρείται ότι περιβάλλεται από άπειρες εικόνες του εαυτού του, οι οποίες εκτείνονται προς όλες τις διευθύνσεις, δηλαδή μοιάζει με μοναδιαία κυψελίδα, η περιοδική επανάληψη της οποίας δημιουργεί ένα άπειρο υλικό μέσο χωρίς επιφάνειες. Έτσι, όταν έναν άτομο κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης εξέλθει από το κεντρικό κουτί, μια εικόνα του σε ένα διπλανό κουτί θα εισέλθει από την απέναντι έδρα στο κεντρικό κουτί. Μια αναπαράσταση των περιοδικών οριακών συνθηκών σε 2-Δ φαίνεται στην παραπάνω εικόνα (3.3).

Από την εικόνα (3.3) είναι φανερό ότι πολλές φορές ένα μακρομόριο (πχ. κόκκινη πολυμερική αλυσίδα) 'διπλώνεται' με βάση τις περιοδικές οριακές συνθήκες, ώστε να χωρέσει στο (κεντρικό) κουτί της προσομοίωσης. Οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις ενός ατόμου (πχ. του ατόμου 1 της πράσινης αλυσίδας) περιορίζονται στα άτομα ή στις εικόνες των ατόμων αυτών που βρίσκονται στο εσωτερικό σφαίρας με ακτίνα r_c και κέντρο το άτομο αυτό. Ως απόσταση μεταξύ των ατόμων 1 και 2 λαμβάνεται η απόσταση μεταξύ του ατόμου 1 και της αριστερής εικόνας του ατόμου 2 που βρίσκεται πλησιέστερα στο άτομο 1 (*minimum image of 2 with respect to 1*). Αν ικανοποιείται η σύμβαση της εικόνας ελάχιστης απόστασης (*minimum image convention*), δηλαδή αν

$$\frac{L}{2} \geq r_c \quad (3.7)$$

τότε υπάρχει το πολύ μία εικόνα του ατόμου 2 που μπορεί να αλληλεπιδράσει με το άτομο 1. Αν και αναγκαία, η σχέση (3.7) συνήθως δεν είναι ικανή να εξασφαλίσει ότι η περιοδικότητα που εισάγουν τεχνητά οι περιοδικές οριακές συνθήκες δεν αλλάζει σημαντικά τα αποτελέσματα της προσομοίωσης. Απαιτείται επιπλέον, το μήκος L να είναι αρκετά πιο μεγάλο από τη μεγαλύτερη κλίμακα μήκους που διέπει τις ιδιότητες που μας ενδιαφέρει να μελετήσουμε. Έτσι, για τα πολυμερικά τήγματα το L πρέπει να είναι σημαντικά μεγαλύτερο από τη γυροσκοπική ακτίνα $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ που θα ορίσουμε σε επόμενη παράγραφο (§5.4.2).

Σε κάθε περίπτωση, είναι σημαντικό να εξασφαλίζεται η ανεξαρτησία των προβλεπόμενων ιδιοτήτων από το μέγεθος του συστήματος, το οποίο μπορεί να γίνει εκτελώντας μια προσομοίωση ενός μεγαλύτερου (πανομοιότυπου) συστήματος με περισσότερες αλυσίδες ίδιου μήκους. Τέλος, σημειώνεται ότι η χρήση των περιοδικών οριακών συνθηκών δεν επιτρέπει διακυμάνσεις μεγαλύτερου μήκους κύματος από το μήκος της ακμής του κουτιού L .

3.4 Απλές κινήσεις Monte Carlo

Προκειμένου ένας κώδικας προσομοίωσης να είναι αποτελεσματικός στην εξισορρόπηση των μοριακών συστημάτων, πρέπει να περιλαμβάνει στοιχειώδεις κινήσεις MC που να αλλάζουν όλους τους βαθμούς ελευθερίας. Με εξαίρεση την κίνηση που μεταβάλλει τον όγκο του κουτιού της προσομοίωσης, κάθε στοιχειώδης κίνηση μετακινεί το πολύ 6 άτομα, κι αυτά μάλιστα σε γειτονικές τους θέσεις, για δύο κυρίως λόγους: καταρχήν, σε αντίθετη περίπτωση, η πιθανότητα επικάλυψης δύο ατόμων θα ήταν πολύ μεγάλη και άρα το ποσοστό αποδοχής της κίνησης εξαιρετικά μικρό. Έπειτα, ο υπολογισμός της διαφοράς στη δυναμική ενέργεια που υπεισέρχεται στο κριτήριο αποδοχής (σχ. 2.15) απαιτεί πολύ λιγότερο υπολογιστικό χρόνο, αφού αρκεί να υπολογιστούν μόνο οι συνεισφορές των ατόμων που μετακινήθηκαν στην αρχική και δοκιμαστική απεικόνιση.

Στην παράγραφο αυτή δίνεται μια συνοπτική περιγραφή των απλών κινήσεων MC που χρησιμοποιεί ο κώδικας για την προσομοίωση μονοδιάσπαρτων πολυμερικών τμημάτων στο στατιστικό σύνολο NPT . Σημειώνεται εξ αρχής ότι, αν και οι απλές αυτές κινήσεις έχουν χρησιμοποιηθεί με μεγάλη επιτυχία στην προσομοίωση ολιγομερών, η εξισορρόπηση ενός συστήματος με πολυμερικές αλυσίδες μεγάλου μοριακού βάρους απαιτεί επιπλέον τη χρήση κι άλλων πιο σύνθετων κινήσεων που θα αναλύσουμε στην επόμενη παράγραφο.

3.4.1 Ερπυσμός (Reptation)

Ο ερπυσμός (REPT) ως εργαλείο προσομοίωσης πολυμερών στο συνεχή χώρο χρησιμοποιήθηκε αρχικά για την προσομοίωση υγρού C_{30} [11], και μοιάζει να μιμείται την κίνηση του φιδιού. Μία δοκιμαστική απεικόνιση n δημιουργείται από την απεικόνιση m ως εξής: ένα άκρο μιας τυχαία επιλεγμένης αλυσίδας του συστήματος αποκόπτεται από την αρχική του θέση και στη συνέχεια προστίθεται στο άλλο άκρο της αλυσίδας κρατώντας το μήκος του δεσμού σταθερό και επιλέγοντας τη δίεδρη γωνία φ που σχηματίζεται από την προσθήκη του νέου τμήματος με μία ομοιόμορφη κατανομή στο διάστημα $[-\pi, \pi)$, και τη γωνία θ σύμφωνα με την κατανομή Boltzmann της δυναμικής ενέργειας κάμψης της γωνίας δεσμών U_{bend} που ευνοεί τις διαμορφώσεις χαμηλής ενέργειας:

$$P(\theta) \propto e^{-\beta U_{\text{bend}}} \quad (3.8)$$

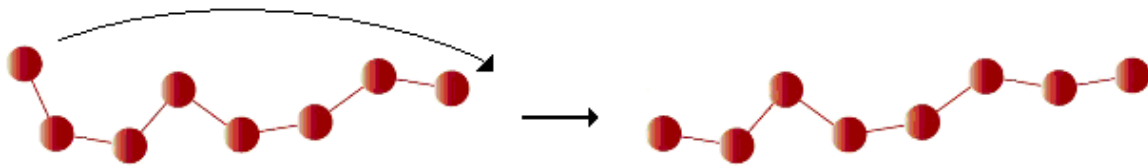
Κατόπιν ελέγχεται¹⁰ αν η νέα θέση του ατόμου που μετακινήθηκε προκαλεί

¹⁰ Ο έλεγχος για επικάλυψη ατόμων γίνεται προκειμένου να εξοικονομηθεί υπολογιστικός χρόνος με την αποφυγή του ιδιαίτερα δαπανηρού υπολογισμού της μη δεσμικής ενέργειας (ειδικά της νέας απεικόνισης). Ούτως ή άλλως δοκιμαστικές απεικονίσεις που περιλαμβάνουν έστω και μία επικάλυψη ατόμων έχουν μεγάλη δυναμική ενέργεια, και συνεπώς οι πιθανότητες να γίνουν αποδεκτές είναι εξαιρετικά μικρές. Ο έλεγχος αυτός αποτελεί και μια επιπλέον ασφαλιστική δικλείδα του κώδικα, ώστε να μη γίνονται δεκτές απίθανες απεικονίσεις.

κάποια επικάλυψη (*overlap screening*), δηλαδή αν υπάρχει άτομο της ίδιας ή άλλης αλυσίδας σε απόσταση μικρότερη από σ . Στην περίπτωση επικάλυψης η κίνηση απορρίπτεται, ενώ διαφορετικά υπολογίζονται οι ενέργειες της νέας (δοκιμαστικής) και της παλιάς απεικόνισης. Επειδή η επιλογή της γωνίας θ έγινε μεροληπτικά, το κριτήριο αποδοχής Metropolis της σχέσης (2.15) τροποποιείται με βάση τη σχέση (3.8) ως εξής:

$$P_{\text{acc}}(m \rightarrow n) = \min(1, e^{-\beta \Delta U'_{m \rightarrow n}}), \quad U' \equiv U_{\text{LJ}} + U_{\text{tor}} \quad (3.9)$$

Στην παρακάτω εικόνα (εικ. 3.4) φαίνεται ο 'ερπυσμός' μιας πολυμερικής αλυσίδας προς τα δεξιά, ο οποίος προκαλείται από την αποκοπή του πρώτου της ατόμου και την πρόσθεσή του στο τέλος της αλυσίδας. Αξίζει να σημειωθεί ότι η αποτελεσματικότητα του ερπυσμού στη δειγματοληψία του χώρου των απεικονίσεων φθίνει γρήγορα με το μήκος των αλυσίδων. Παρόλα αυτά, η κίνηση χρησιμοποιείται και στις προσομοιώσεις συστημάτων με μεγάλες αλυσίδες, επειδή συνδυάζεται καλά με άλλες κινήσεις (πχ. κίνηση διπλής γεφύρωσης) μειώνοντας τις πιθανότητες της παλινδρόμησης, δηλαδή το σύστημα να γυρίσει πίσω σε προηγούμενη απεικόνισή του (αναιρώντας ουσιαστικά δύο κινήσεις που έγιναν αποδεκτές) και αυξάνοντας έτσι τη συνολική απόδοση του αλγόριθμου.



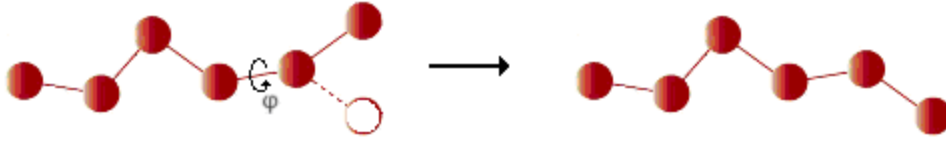
Εικόνα 3.4: Ερπυσμός πολυμερικής αλυσίδας

Επειδή η κίνηση του ερπυσμού επιχειρείται μόνο στα άκρα των αλυσίδων, το ιδανικό ποσοστό της σε έναν αλγόριθμο MC πρέπει να σχετίζεται με τον αριθμό των αλυσίδων στο σύστημα (και όχι το μέγεθός τους), εξαρτάται όμως σε μεγάλο βαθμό και από τις άλλες επιχειρούμενες κινήσεις. Τέλος, να σημειωθεί ότι ενώ ένα μικρό ποσοστό ερπυσμού μπορεί να μειώσει την παλινδρόμηση άλλων κινήσεων, ένα μεγάλο ποσοστό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της παλινδρόμησης του ίδιου του ερπυσμού που δε μεταβάλλει σημαντικά την απεικόνιση του συστήματος, μη συμβάλλοντας έτσι στην πορεία προς την ισορροπία.

3.4.2 Περιστροφή άκρου αλυσίδας (End Rotation)

Η περιστροφή άκρου αλυσίδας (ROT) βασίζεται στην τυχαία επιλογή ενός άκρου μιας πολυμερικής αλυσίδας και την περιστροφή του γύρω από τον προηγούμενο δεσμό κατά μία δίεδρη γωνία φ που επιλέγεται τυχαία με ίση πιθανότητα στο διάστημα $[-\pi, \pi)$, μεταβάλλοντας ταυτόχρονα και τη γωνία θ σύμφωνα με τη σχέση (3.8) που ευνοεί τις διαμορφώσεις χαμηλής ενέργειας [3]. Κατόπιν ακολου-

θεί και πάλι έλεγχος για πιθανή επικάλυψη ατόμων, υπολογισμός των ενεργειών της παλιάς και νέας απεικόνισης, και τέλος εφαρμόζεται το κριτήριο αποδοχής της σχέσης (3.9). Μια σχηματική αναπαράσταση της κίνησης της περιστροφής άκρου αλυσίδας δίνεται στην παρακάτω εικόνα (εικ. 3.5):



Εικόνα 3.5: Περιστροφή άκρου πολυμερικής αλυσίδας

Όπως και στην περίπτωση του ερπυσμού, για το ιδανικό ποσοστό της περιστροφής άκρου σε έναν αλγόριθμο MC πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ο αριθμός των πολυμερικών αλυσίδων του συστήματος. Οι δύο αυτές κινήσεις συνεργάζονται για την εξισορρόπηση των άκρων των αλυσίδων, ενώ η επόμενη κίνηση έχει ως στόχο την εξισορρόπηση των εσωτερικών ατόμων που αποτελούν και τον κύριο όγκο του συστήματος, ειδικά όταν πρόκειται για αλυσίδες μεγάλου μήκους.

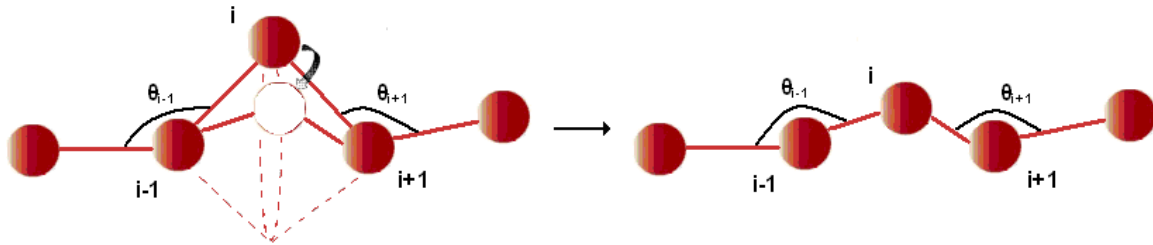
3.4.3 Περιστροφή εσωτερικού ατόμου αλυσίδας (Flip)

Η περιστροφή ενός εσωτερικού ατόμου αλυσίδας (FLIP) βασίζεται στην τυχαία επιλογή ενός εσωτερικού ατόμου i μιας αλυσίδας ($2 < i < N_{at}-1$, όπου N_{at} ο αριθμός ατόμων κάθε αλυσίδας) και την περιστροφή του γύρω από τον άξονα που σχηματίζεται από τα γειτονικά του άτομα $i-1$ και $i+1$ κατά μια μικρή γωνία τυχαία επιλεγμένη με ίση πιθανότητα στο διάστημα $[-\Delta\phi_{max}, \Delta\phi_{max}]$, όπου $\Delta\phi_{max} = 10^\circ$ [12]. Η κίνηση μεταβάλλει δύο γωνίες δεσμών και μέχρι τέσσερις διέδρες γωνίες. Μετά τη δημιουργία της (δοκιμαστικής) νέας απεικόνισης, γίνεται έλεγχος επικάλυψης, και στην περίπτωση που το αποτέλεσμα είναι αρνητικό ακολουθεί και πάλι υπολογισμός των ενεργειών της παλιάς m και της νέας n απεικόνισης. Τέλος, εφαρμόζεται το κριτήριο αποδοχής (2.15) που σε αυτή την περίπτωση τροποποιείται ως εξής:

$$P_{acc}(m \rightarrow n) = \min \left(1, \frac{\sin \theta_{i-1}^{(n)} \sin \theta_{i+1}^{(n)}}{\sin \theta_{i-1}^{(m)} \sin \theta_{i+1}^{(m)}} e^{-\Delta U_{m \rightarrow n}} \right) \quad (3.10)$$

όπου τα ημίτονα των γωνιών των δεσμών των γειτονικών ατόμων υπεισέρχονται λόγω των Ιακωβιανών μετασχηματισμού των συντεταγμένων. Σημειώνεται, επίσης, ότι εδώ δεν υπάρχει μεροληψία στο εγχείρημα της κίνησης κι επομένως η πιθανότητα να επιχειρηθεί η αντίστροφη κίνηση $n \rightarrow m$ ισούται με την πιθανότητα να επιχειρηθεί η κίνηση $m \rightarrow n$. Επειδή η κίνηση αυτή αφορά τα εσωτερικά άτομα των αλυσίδων, το ιδανικό ποσοστό της σχετίζεται με το μήκος των αλυσίδων. Μια σχηματική αναπαράσταση της περιστροφής εσωτερικού ατόμου αλυσίδας φαίνε-

ται στην παρακάτω εικόνα (εικ. 3.6):



Εικόνα 3.6: Περιστροφή εσωτερικού ατόμου αλυσίδας

3.4.4 Διακύμανση όγκου (Volume Fluctuation)

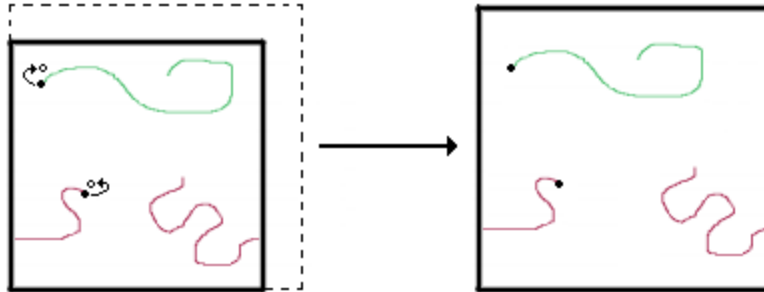
Η διακύμανση όγκου του συστήματος (VF) πραγματοποιείται με την ταυτόχρονη διαστολή ή συστολή όλων των ακμών του κουτιού προσομοίωσης κατά την ίδια ποσότητα τυχαία επιλεγμένη με ίση πιθανότητα στο διάστημα $[-\Delta V_{\max}, \Delta V_{\max}]$, όπου $\Delta V_{\max} = 0.05 \text{ \AA}^3$. Κατόπιν, οι αρχές όλων των αλυσίδων μετατοπίζονται ακολουθώντας την ισότροπη διακύμανση του κουτιού της προσομοίωσης, ενώ όλα τα μήκη και οι γωνίες δεσμών όπως και οι δίδρες γωνίες διατηρούνται αμετάβλητες (*affine chain displacement*). Μετά γίνεται υπολογισμός της μη δεσμικής ενέργειας του συστήματος στη νέα απεικόνιση και εφαρμόζεται το κριτήριο αποδοχής της σχέσης (2.15), που τροποποιείται ως εξής:

$$P_{\text{acc}}(m \rightarrow n) = \min \left[1, \left(\frac{V_n}{V_m} \right)^{N_{\text{ch}}} e^{-\beta \Delta H_{m \rightarrow n}} \right] \quad (3.11)$$

όπου N_{ch} ο αριθμός των πολυμερικών αλυσίδων του συστήματος. Ο λόγος των όγκων της νέας και της παλιάς απεικόνισης υπεισέρχεται στην παραπάνω σχέση (3.11) εξαιτίας των Ιακωβιανών του μετασχηματισμού συντεταγμένων των αρχών των αλυσίδων από τις ανηγμένες (*scaled*) συντεταγμένες $s = \mathbf{r} / L$ στις καρτεσιανές. Αξίζει να σημειωθεί ότι η διακύμανση όγκου είναι η μόνη κίνηση MC του κώδικα που μεταβάλλει την πυκνότητα ρ του συστήματος, κι επομένως, σύμφωνα με τη σχέση (3.6), αλλάζει η διόρθωση λόγω αποκοπής του δυναμικού $U_{\text{LJ}}^{\text{tail}}$, η οποία πρέπει να υπολογιστεί πάλι για τη νέα απεικόνιση και να συμπεριληφθεί στη μη δεσμική ενέργεια του συστήματος.

Μια σχηματική αναπαράσταση της διακύμανσης (διαστολής) όγκου του κουτιού προσομοίωσης σε 2-Δ δίνεται στην παρακάτω εικόνα (εικ. 3.7) όπου είναι φανερή η ισότροπη μετατόπιση της αρχής των αλυσίδων, αλλά και η διατήρηση της διαμόρφωσής τους. Η κίνηση αυτή απαιτεί τον υπολογισμό της συνολικής μη δεσμικής ενέργειας του μοριακού συστήματος κι επομένως είναι ιδιαίτερα δαπανηρή σε υπολογιστικό χρόνο, σε σχέση με τις άλλες απλές κινήσεις. Το ιδανικό

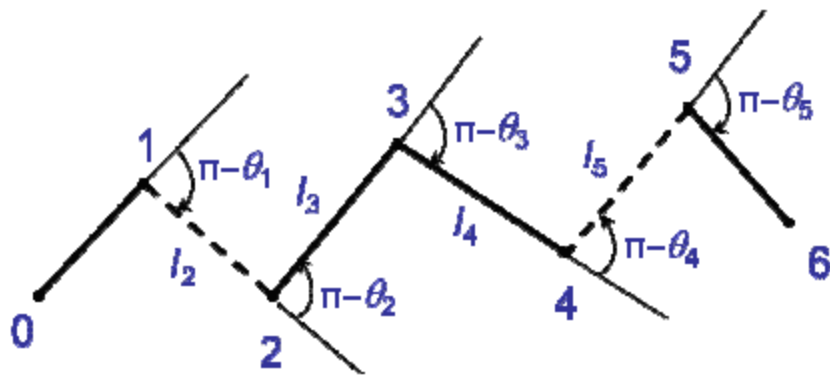
ποσοστό της σε έναν αλγόριθμο MC πρέπει να είναι αντιστρόφως ανάλογο του συνολικού αριθμού ατόμων του συστήματος, προκειμένου να παρεμβάλλεται ικανός αριθμός άλλων κινήσεων που να εξισορροπούν το σύστημα σε κάποιο συγκεκριμένο όγκο πριν επιχειρηθεί μια διακύμανση του όγκου.



Εικόνα 3.7: Διακύμανση όγκου του κουτιού προσομοίωσης

3.5 Σύνθετες κινήσεις Monte Carlo

Ως σύνθετες χαρακτηρίζουμε τις κινήσεις που μετακινούν ένα σχετικά μεγάλο αριθμό ατόμων (3 – 6) μέσω μιας γεωμετρικής κατασκευής η οποία απαιτεί την αριθμητική επίλυση μιας αλγεβρικής εξίσωσης, καθώς και τον κατάλληλο υπολογισμό Ιακωβιανών λόγω μετασχηματισμού συντεταγμένων που επιβάλλει η μέθοδος αριθμητικής ανάλυσης. Όλες αυτές οι κινήσεις περιλαμβάνουν την κατασκευή (τουλάχιστον) μιας γέφυρας τριμερούς που συνδέει δύο διμερή που ανήκουν στην ίδια ή σε διαφορετικές πολυμερικές αλυσίδες.



Εικόνα 3.8: Το γεωμετρικό πρόβλημα της (τριμερούς) γεφύρωσης

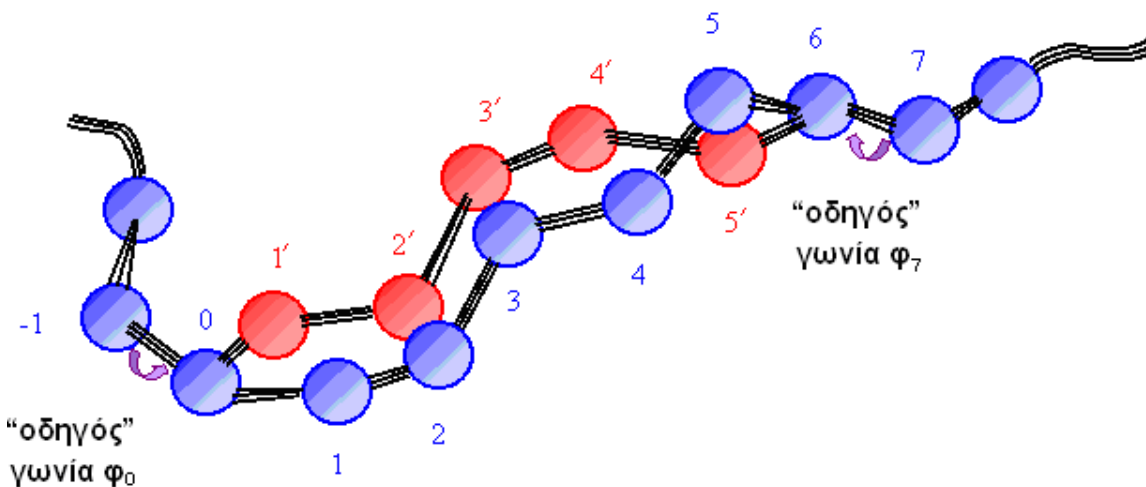
Οι σύνθετες κινήσεις επομένως επιλύουν το γεωμετρικό πρόβλημα της (τριμερούς) γεφύρωσης (*bridging construction*) που συνοπτικά διατυπώνεται ως εξής: “Δεδομένων δύο διμερών στο χώρο, να κατασκευαστεί τριμερές που να τα

συνενώνει κατά τέτοιο τρόπο ώστε το επταμερές που προκύπτει να έχει προκαθορισμένα μήκη και γωνίες δεσμών”. Το πρόβλημα ανάγεται στο ακόλουθο γεωμετρικό πρόβλημα: “Δεδομένων τριών κύκλων στον 3-Δ χώρο, να προσδιοριστούν τρία σημεία, ένα στον κάθε κύκλο, ώστε η απόσταση μεταξύ τους να έχει προκαθορισμένες τιμές”.

Στην παραπάνω εικόνα (εικ. 3.8), έχει χρησιμοποιηθεί το σύστημα τοπικών συντεταγμένων του Flory [13], σύμφωνα με το οποίο ο δεσμός i ενώνει τα άτομα $i-1$ και i , ενώ το μήκος του συμβολίζεται με l_i , η αντίστοιχη διεδρική γωνία με φ_i και η παραπληρωματική της γωνίας δεσμών με κορυφή το άτομο i με $\pi-\theta_i$. Το γεωμετρικό πρόβλημα της γεφύρωσης με δεδομένα τα μήκη και τις γωνίες δεσμών του μοριακού μοντέλου (μη εκφυλισμένη περίπτωση) επιδέχεται το πολύ 16 λύσεις (άρτιος αριθμός λύσεων) και αρχικά επιλύθηκε από τους Pant και Theodorou [14], ενώ αργότερα από τους Mavrantzas et al. [15]. Μετέπειτα δόθηκε και αναλυτική λύση στο πρόβλημα από τους Wu και Deem, οι οποίοι διέκριναν την ομοιότητα με το πρόβλημα της αντίστροφης κινηματικής (ΑΚ) στη ρομποτική [16], όμως ο κώδικας της προσομοίωσης βασίζεται στην αριθμητική λύση των Mavrantzas et al.

3.5.1 Συντονισμένη περιστροφή (Concerted Rotation)

Η πρώτη εφαρμογή της τριμερούς γεφύρωσης έγινε στην ενδομοριακή κίνηση της συντονισμένης περιστροφής (CONROT) που χρησιμοποιήθηκε στην ατομιστική προσομοίωση πολυμερικών τμημάτων και γυαλιών με στόχο την πραγματοποίηση σημαντικών τοπικών ανακατατάξεων στο εσωτερικό των αλυσίδων [17]. Η κίνηση αυτή (*unidirectional CONROT*) γενικεύτηκε αργότερα (*double-driven CONROT*) και μερικές φορές αναφέρεται και ως κίνηση ενδομοριακής αναγεφύρωσης (*intramolecular rebridging move*) [14]. Ο κώδικας προσομοίωσης χρησιμοποιεί τη δεύτερη αυτή (συμμετρική) έκδοση της κίνησης.



Εικόνα 3.9: Συντονισμένη περιστροφή

Η συντονισμένη περιστροφή βασίζεται στην αποκοπή ενός τυχαίου τριμερούς {2,3,4} που απέχει τουλάχιστον τέσσερις δεσμούς από τα άκρα μιας αλυσίδας, τη μετατόπιση των γειτονικών του ατόμων 1 και 5 μέσω της αντίστοιχης περιστροφής των 'οδηγών' διέδρων γωνιών φ_0 και φ_7 κατά μία τυχαία γωνία επιλεγμένη ισοπίθανα στο διάστημα $[-\Delta\varphi_{\max}, \Delta\varphi_{\max}]$ όπου $\Delta\varphi_{\max}=10^\circ$, και τέλος την ανακατασκευή του τριμερούς {2',3',4'} που ενώνει τα διμερή {0,1'} και {6,5'}. Η κίνηση προκαλεί τοπικές αλλαγές στη διαμόρφωση των αλυσίδων, μετατοπίζοντας 5 γειτονικά άτομα και αλλάζοντας 8 διαδοχικές διέδρες γωνίες (εικ. 3.9).

Τα μήκη των δεσμών που υπεισέρχονται στο πρόβλημα της γεφύρωσης διατηρούνται σταθερά (πιν. 3.1), ενώ οι παραπληρωματικές των γωνιών των δεσμών επιλέγονται τυχαία με βάση την κατανομή της σχέσης (3.8). Κατόπιν απορρίπτονται οι γεωμετρικές λύσεις για τις οποίες ισχύει $\beta\Delta U_{\text{tor}} > 3.5$, καθώς και εκείνες που δημιουργούν επικάλυψη με άλλα άτομα του συστήματος. Οι λύσεις που απομένουν (αν υπάρχει καμία) 'ζυγίζονται' με τον παράγοντα Boltzmann της δυναμικής ενέργειας στρέψης των διέδρων γωνιών τους και επιλέγεται τυχαία η λύση i με πιθανότητα

$$W_i = \frac{e^{-\beta U_{\text{tor}}^{(i)}}}{\sum_i e^{-\beta U_{\text{tor}}^{(i)}}} \quad (3.12)$$

Κατόπιν επιχειρείται η αντίστροφη κίνηση ($n \rightarrow m$), επιλύεται και πάλι το πρόβλημα της τριμερούς γεφύρωσης και ελέγχεται αν κάποια λύση – τριμερές ταυτίζεται με το αρχικό τριμερές της απεικόνισης m που αποκόπηκε, ενώ βέβαια απορρίπτονται οι λύσεις μεγάλης δυναμικής ενέργειας στρέψης και μη δεσμικής ενέργειας L-J, με βάση τα ίδια κριτήρια που εφαρμόστηκαν και στην ευθεία κίνηση ($m \rightarrow n$). Τέλος, υπολογίζονται όπως πάντα οι ενέργειες της παλιάς και της νέας απεικόνισης και εφαρμόζεται το κριτήριο αποδοχής της σχέσης (2.15) που τροποποιείται ως εξής:

$$P_{\text{acc}}(m \rightarrow n) = \min \left(1, \frac{W_m |J(n' \rightarrow n)|}{W_n |J(m' \rightarrow m)|} e^{-\beta\Delta U'_{m \rightarrow n}} \right) \quad (3.13)$$

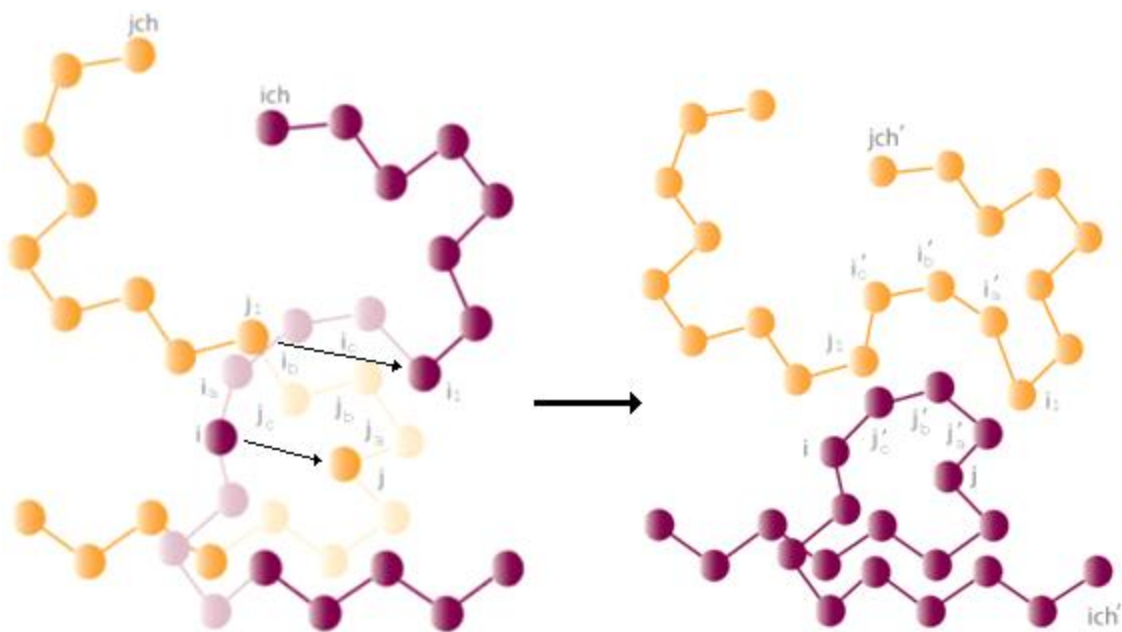
όπου J οι Ιακωβιανές του μετασχηματισμού από το σύνολο των γενικευμένων (ανεξάρτητων) συντεταγμένων ($l_2, l_3, l_4, l_5, \pi-\theta_1, \pi-\theta_2, \pi-\theta_3, \pi-\theta_4, \pi-\theta_5$) στο σύνολο των καρτεσιανών συντεταγμένων ($\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4$) του τριμερούς στη νέα και στην παλιά απεικόνιση. Η μικροσκοπική αντιστρεψιμότητα της κίνησης εξασφαλίζεται από τη συμμετρία στο 'φιλτράρισμα' και το 'ζύγισμα' των λύσεων τόσο κατά την ευθεία όσο και στην αντίστροφη κίνηση.

Η κίνηση της συντονισμένης περιστροφής είναι πιο αποτελεσματική από την περιστροφή εσωτερικού ατόμου, αλλά απαιτεί σημαντικά μεγαλύτερο υπολογιστικό χρόνο και έχει μικρότερο ποσοστό αποδοχής. Το ιδανικό ποσοστό της σε

έναν αλγόριθμο MC σχετίζεται με το ποσοστό των εσωτερικών ατόμων των αλυσίδων του συστήματος. Παρά τη χρησιμότητα στις προσομοιώσεις μεγάλων συστημάτων, η κίνηση αυτή έχει τοπικό χαρακτήρα και δε μπορεί να εξισορροπήσει χαρακτηριστικά μεγάλου μήκους. Ακολουθεί μια σύντομη περιγραφή των κινήσεων αλλαγής της συνδετικότητας (*chain connectivity altering moves*) που μεταβάλλουν σημαντικά τη διαμόρφωση των αλυσίδων και αποτελούν ουσιαστικά το κλειδί για την εξισορρόπηση συστημάτων με πολυμερικές αλυσίδες μεγάλου μήκους (ειδικά η κίνηση της διπλής γεφύρωσης).

3.5.2 Διπλή γεφύρωση (Double Bridging)

Ο πρώτος αλγόριθμος αλλαγής της συνδετικότητας των αλυσίδων που εφαρμόστηκε σε ατομιστικά μοντέλα πολυμερικών συστημάτων ήταν η κίνηση της γεφύρωσης μέσω άκρου (*End Bridging – EB*), ενώ αργότερα αναπτύχθηκε και μία κατευθυνόμενη έκδοσή της (*Directed End Bridging – DEB*). Παρά την αποτελεσματικότητα της τελευταίας στην εξισορρόπηση συστημάτων με αλυσίδες μεγάλου μήκους [2], η κίνηση απαιτεί πολυδιάσπαρτα συστήματα. Η διπλή γεφύρωση (DB) αναπτύχθηκε [18] και εφαρμόστηκε στην προσομοίωση αυστηρά μονοδιάσπαρτων συστημάτων [9] προκειμένου να ξεπεραστεί αυτό κυρίως το μειονέκτημα των προηγούμενων κινήσεων.



Εικόνα 3.10: Διπλή γεφύρωση

Στην κίνηση της διπλής γεφύρωσης αποκόπτονται δύο τριμερή που βρίσκονται σε διαφορετικές αλυσίδες και τα εσωτερικά άκρα που προκύπτουν ενώ-νονται μέσω τριμερούς γεφύρωσης με αποτέλεσμα τη δημιουργία νέων αλυσίδων με ριζικά διαφορετικές διαμορφώσεις (εικ. 3.10). Πιο αναλυτικά, αρχικά επιλέγεται τυχαία ένα άτομο i που απέχει τουλάχιστον δύο δεσμούς από τα άκρα της αλυσίδας ich και επιτίθεται σε ένα (γειτονικό) εσωτερικό άτομο j της αλυσίδας jch που έχει επιλεχθεί τυχαία από μία DB λίστα $N_{DB}(i)$ υποψήφιων ατόμων για γεφύρωση με πιθανότητα

$$P_i = \frac{1}{N_{DB}(i)} \quad (3.14)$$

Κατόπιν αποκόπτεται ένα γειτονικό τριμερές (j_a, j_b, j_c) του j και δημιουργείται μια νέα γέφυρα (j_a', j_b', j_c') ανάμεσα στα άτομα i και j (πρωτεύουσα γεφύρωση). Στη συνέχεια, το εσωτερικό άτομο j_2 που βρίσκεται δίπλα στο τριμερές της αλυσίδας jch που αποκόπηκε επιτίθεται στο εσωτερικό άτομο i_2 που βρίσκεται στην αλυσίδα ich τέσσερις δεσμούς μακριά από το άτομο i . Τέλος, αποκόπτεται το τριμερές (i_a, i_b, i_c) ανάμεσα στα άτομα i και i_2 από την αλυσίδα ich , και τα άτομα i_2 και j_2 ενώνονται (δευτερεύουσα γεφύρωση) μέσω μιας νέας γέφυρας (i_a', i_b', i_c') . Η νέα αλυσίδα που περιλαμβάνει τα άτομα i και j καλείται ich' , ενώ αυτή που περιλαμβάνει τα άτομα i_2 και j_2 καλείται jch' .

Ανάλογα με τις θέσεις των δύο τριμερών δίπλα στο άτομο-θύτη (*predator*) i και στο άτομο-θύμα j , τα οποία φαίνονται αντίστοιχα με ανοιχτό μωβ και ανοιχτό κίτρινο χρώμα στην εικ. 3.10, υπάρχουν τέσσερις δυνατοί συνδυασμοί που μπορεί να πραγματοποιηθεί η κίνηση της διπλής γεφύρωσης: α) το δεξιό τμήμα της αλυσίδας ich να συνδεθεί με το δεξιό τμήμα της αλυσίδας jch ($R - R$), β) το δεξιό τμήμα της ich να συνδεθεί με το αριστερό τμήμα της jch ($R - L$), γ) το αριστερό τμήμα της ich να συνδεθεί με το δεξιό τμήμα της jch ($L - R$) και δ) το αριστερό τμήμα της ich να συνδεθεί με το αριστερό τμήμα της jch ($L - L$). Ως αριστερό θεωρείται το τμήμα της αλυσίδας που περιέχει την αρχή της, η οποία σημειώνεται στην εικ. 3.10 με το όνομα της αλυσίδας. Αξίζει όμως να σημειωθεί ότι μόνον ένας από αυτούς τους συνδυασμούς διατηρεί σταθερό τον αριθμό των ατόμων των αλυσίδων για δεδομένο ζευγάρι ατόμων (i, j) , και άρα είναι επιτρεπτός στις προσομοιώσεις αυστηρά μονοδιάσπαρτων συστημάτων (ο συνδυασμός $R - R$ στο παράδειγμα της εικ. 3.10).

Με δεδομένα τα ζευγάρια ατόμων (i, j) και (i_2, j_2) επιλέγονται τυχαία 5 παραπληρωματικές γωνίες δεσμών με βάση τη σχέση (3.8) για κάθε ζευγάρι, επιλύεται το πρόβλημα της τριμερούς γεφύρωσης και καθορίζονται όλες οι δυνατές λύσεις για την πρωτεύουσα και δευτερεύουσα γεφύρωση. Στην περίπτωση που δε βρεθεί καμία λύση σε κάποια από τις δύο γεφυρώσεις, η κίνηση απορρίπτεται. Κατόπιν απορρίπτονται οι ενεργειακά μη ευνοϊκές λύσεις για τις οποίες ισχύει $\beta\Delta U_{\text{tot}} > 7.0$, καθώς και εκείνες που δημιουργούν επικάλυψη είτε με άλλα άτομα του συστήματος, είτε μεταξύ των ατόμων των δύο τριμερών. Οι λύσεις που απομένουν (αν υπάρχει καμία) σταθμίζονται με τον παράγοντα Boltzmann της συνο-

λικής δυναμικής ενέργειας (στρέψης U_{tor} και μη δεσμικής U_{LJ}) και επιλέγεται τυχαία η λύση s με πιθανότητα

$$W_s = \frac{e^{-\beta U_{\text{tor}}^{(s)} + U_{\text{LJ}}^{(s)}}}{\sum_s e^{-\beta U_{\text{tor}}^{(s)} + U_{\text{LJ}}^{(s)}}} \quad (3.15)$$

Έπειτα επιχειρείται η αντίστροφη κίνηση της επίθεσης του ατόμου j_2 στο άτομο j με την επίλυση του προβλήματος των τριμερών γεφυρώσεων, ελέγχεται αν υπάρχει λύση (συνδυασμός τριμερών) που να αντιστοιχεί στα τριμερή της αρχικής απεικόνισης, και ακολουθείται η ίδια ακριβώς διαδικασία του φιλτραρίσματος των ενεργειακά μη ευνοϊκών λύσεων, του υπολογισμού της πιθανότητας P_{j_2} επίθεσης στο άτομο j (σχ. 3.14) και της πιθανότητας επιλογής της λύσης s' που οδηγεί πίσω στην αρχική απεικόνιση (σχ. 3.15). Τέλος, υπολογίζονται οι ενέργειες της νέας και της παλιάς απεικόνισης και εφαρμόζεται το κριτήριο αποδοχής της σχέσης (2.15) που τροποποιείται ως εξής:

$$P_{\text{acc}}(m \rightarrow n) = \min \left(1, \frac{P_{j_2} W_{s'} |J(n' \rightarrow n)|}{P_i W_s |J(m' \rightarrow m)|} e^{-\beta \Delta U'_{m \rightarrow n}} \right) \quad (3.16)$$

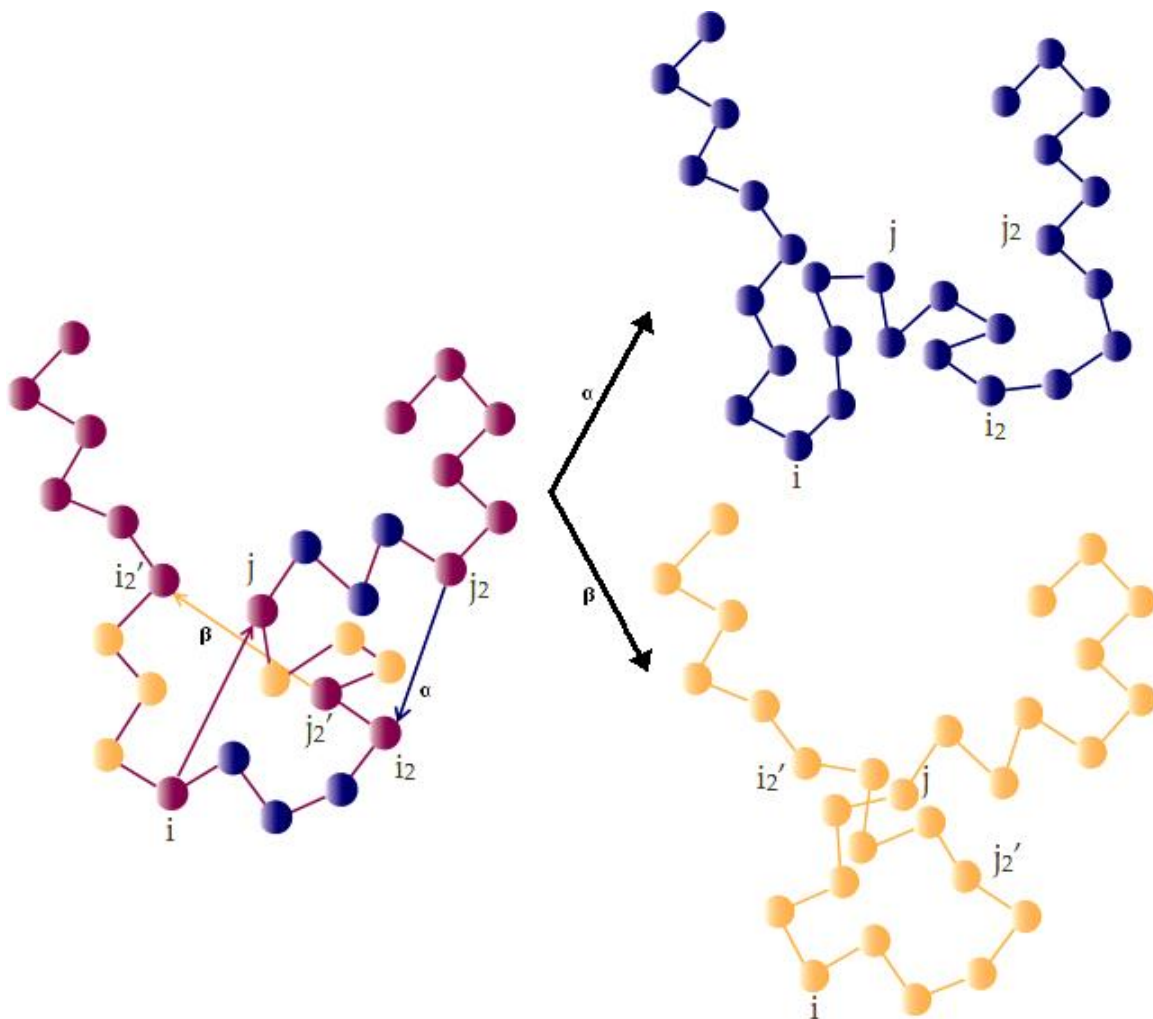
όπου $P_i W_s = \alpha(m \rightarrow n)$ και $P_{j_2} W_{s'} = \alpha(n \rightarrow m)$ οι πιθανότητες επιχείρησης της ευθείας και αντίστροφης κίνησης αντίστοιχα, και J το γινόμενο των Ιακωβιανών του μετασχηματισμού των συντεταγμένων για τις δύο γέφυρες στη νέα n και στην παλιά m απεικόνιση.

Επειδή η κίνηση αυτή απαιτεί τη δημιουργία δύο τριμερών, έχει πολύ μικρότερο ποσοστό αποδοχής σε σχέση με την κίνηση της συντονισμένης περιστροφής, ενώ ταυτόχρονα απαιτεί και πολύ μεγάλο υπολογιστικό χρόνο. Επίσης, αν κάποια κίνηση $m \rightarrow n$ γίνει αποδεκτή, τότε υπάρχει μεγάλη πιθανότητα για την αντίστροφη κίνηση $n \rightarrow m$, με αποτέλεσμα να μειώνεται ο ρυθμός με τον οποίο το προσομοιούμενο σύστημα πλησιάζει την ισορροπία. Για την επιλογή του ποσοστού της διπλής γεφύρωσης σε ένα αλγόριθμο MC πρέπει να λαμβάνεται υπόψη, εκτός από τα παραπάνω, και ο αριθμός των αλυσίδων του συστήματος.

3.5.3 Διπλή ενδομοριακή αναγεφύρωση (Intramolecular Double Rebridging)

Η διπλή ενδομοριακή αναγεφύρωση (IDR) είναι εντελώς ανάλογη με την κίνηση της διπλής γεφύρωσης, με βασική διαφορά ότι εφαρμόζεται σε μία μόνο αλυσίδα [18], [9]. Έτσι, στην κίνηση αυτή το άτομο θύτης και το άτομο θύμα βρίσκονται στην ίδια αλυσίδα, με αποτέλεσμα να αποκόπτονται δύο τριμερή από αυτή και τα εσωτερικά άκρα των ακραίων τμημάτων που προκύπτουν να γεφυρώ-

νονται με τα αντίστροφα άκρα του μεσαίου τμήματος από ότι ήταν αρχικά συνδεδεμένα. Η νέα αλυσίδα που δημιουργείται διατηρεί τα παλιά της άκρα, όμως αλλάζει ριζικά η διαμόρφωσή της (εικ. 3.11).



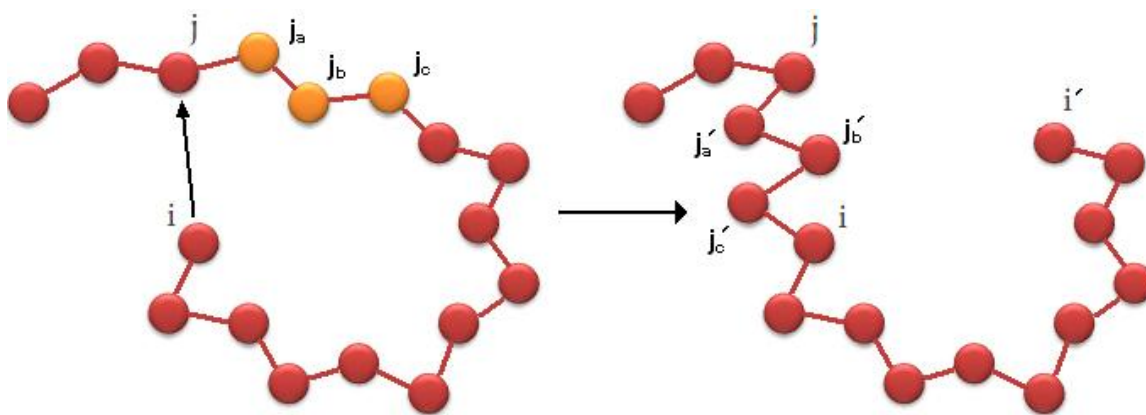
Εικόνα 3.11: Διπλή ενδομοριακή αναγεφύρωση

Πιο αναλυτικά, αρχικά επιλέγεται τυχαία ένα άτομο i που απέχει τουλάχιστον δύο δεσμούς από τα άκρα μιας αλυσίδας και επιτίθεται σε έναν ενδομοριακό του γείτονα j που επιλέγεται τυχαία από μία λίστα $IDR\ N_{IDR}(i)$ γεφυρώσιμων ατόμων με πιθανότητα αντίστοιχη της σχέσης (3.14). Κατόπιν επιλέγεται ένας από τους δύο (το πολύ) δυνατούς συνδυασμούς που καθορίζει τα άτομα i_2 και j_2 της δευτερεύουσας γεφύρωσης και επιλύονται τα αντίστοιχα γεωμετρικά προβλήματα των δύο γεφυρώσεων. Οι ενεργειακά μη ευνοϊκές λύσεις που προκύπτουν απορρίπτονται και τελικά επιλέγεται μία λύση σύμφωνα με το βάρος της σχέσης (3.15). Στη συνέχεια, προκειμένου να υπολογιστούν όλοι οι παράγοντες του κριτηρίου αποδοχής (σχ. 3.16) που εξασφαλίζουν τη μικροαντιστρεψιμότητα, επιχειρείται και η αντίστροφη κίνηση.

Οι δύο δυνατοί συνδυασμοί και τα αντίστοιχα τριμερή που αποκόπτονται σε καθέναν από αυτούς φαίνονται με διαφορετικό χρώμα στην εικόνα (3.11). Η πρωτεύουσα γεφύρωση είναι κοινή στις δύο περιπτώσεις, ενώ η δευτερεύουσα γεφύρωση αλλάζει, με αποτέλεσμα την πιθανή δημιουργία δύο διαφορετικών διαμορφώσεων της αλυσίδας. Η κίνηση αυτή αποτελεί ουσιαστικά την ενδομοριακή έκδοση της διπλής γεφύρωσης κι επομένως έχει παρόμοια ποσοστά αποδοχής με αυτήν, αλλά απαιτεί λιγότερο υπολογιστικό χρόνο, γεγονός που συνδέεται κυρίως με τις διαφορετικές (εξειδικευμένες) λίστες που χρησιμοποιεί η καθεμιά τους. Συνήθως, στους αλγόριθμους MC που περιλαμβάνουν και την κίνηση της διπλής γεφύρωσης, η διπλή ενδομοριακή αναγεφύρωση συμμετέχει σε κάπως μικρότερα ποσοστά.

3.5.4 Ενδομοριακή γεφύρωση μέσω άκρου (Intramolecular End-Bridging)

Η ενδομοριακή γεφύρωση μέσω άκρου (IEB) αναπτύχθηκε παράλληλα τόσο για προσομοιώσεις συστημάτων PE τερματικά εμφυτευμένων σε στερεό υπόστρωμα όσο και για προσομοιώσεις διακλαδωμένων πολυμερικών συστημάτων για τη δραστική μετατόπιση των σημείων τριπλής σύνδεσης. Αποτελεί ουσιαστικά την ενδομοριακή έκδοση της γεφύρωσης μέσω άκρου (EB) [14], η οποία δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί στις προσομοιώσεις μονοδιάσπαρτων συστημάτων. Η κίνηση βασίζεται στην αποκοπή ενός τριμερούς μιας αλυσίδας και στην επανασύνδεση μέσω τριμερούς γεφύρωσης του ενός άκρου της με ένα εσωτερικό άκρο, ώστε να προκύπτει μια νέα αλυσίδα με δραστικές αλλαγές στην εσωτερική της δομή που επιβάλλονται από την αλλαγή της συνδετικότητας των ατόμων (εικ. 3.12).



Εικόνα 3.12: Ενδομοριακή γεφύρωση μέσω άκρου

Πιο αναλυτικά, ένα άκρο i επιτίθεται σε ένα εσωτερικό άτομο j της ίδιας αλυσίδας που επιλέγεται τυχαία από μία λίστα IEB $N_{IEB}(i)$ γεφυρώσιμων ατόμων με πιθανότητα αντίστοιχη της σχέσης (3.14). Το διπλανό τριμερές (j_a, j_b, j_c) αποκόπτεται και στη συνέχεια τα άτομα i και j ενώνονται μέσω του τριμερούς ($j_a, j_b,$

j_c) με την επίλυση του προβλήματος της γεφύρωσης υπό καθορισμένη γεωμετρία σύνδεσης. Αξίζει να σημειωθεί ότι στην κίνηση αυτή, δεδομένου του ζεύγους θύτης (άκρο) – θύμα (εσωτερικό άτομο) υπάρχει μόνον ένας δυνατός συνδυασμός που επιτρέπει την αλλαγή της εσωτερικής διαμόρφωσης χωρίς να επιφέρει καταστροφή της συνδετικότητας της αλυσίδας με τη διάλυσή της σε δύο τμήματα.

Στη συνέχεια απορρίπτονται οι ενεργειακά μη ευνοϊκές λύσεις της τριμερούς γεφύρωσης με βάση τα κριτήρια που ισχύουν στην κίνηση της συντονισμένης περιστροφής, και τελικά επιλέγεται μία λύση s σύμφωνα με τη σχέση (3.12). Κατόπιν, επιχειρείται η αντίστροφη κίνηση, υπολογίζεται η πιθανότητα P_i επιλογής του ατόμου j όταν επιτίθεται το νέο άκρο i' της αλυσίδας που προκύπτει από την ευθεία κίνηση και το στατιστικό βάρος $W_{s'}$ της λύσης s' που ταυτίζεται με το αρχικό τριμερές, και τέλος εφαρμόζεται το κριτήριο αποδοχής της σχέσης (2.15) που εδώ τροποποιείται ως εξής:

$$P_{\text{acc}}(m \rightarrow n) = \min \left(1, \frac{P_i W_{s'} |J(n' \rightarrow n)|}{P_j W_s |J(m' \rightarrow m)|} e^{-\beta \Delta U'_{m \rightarrow n}} \right) \quad (3.17)$$

όπου $P_i W_s = \alpha(m \rightarrow n)$ και $P_j W_{s'} = \alpha(n \rightarrow m)$ οι πιθανότητες επιχείρησης της ευθείας και αντίστροφης κίνησης, αντίστοιχα, και J οι Ιακωβιανές του μετασχηματισμού των συντεταγμένων στη νέα n και στην παλιά m απεικόνιση.

Η ενδομοριακή γεφύρωση μέσω άκρου μεταβάλλει το ένα άκρο της αλυσίδας, ενώ αφήνει αναλλοίωτο το άλλο (εικ. 3.12). Οι πιθανότητες αποδοχής της είναι σημαντικά μεγαλύτερες από τις δύο άλλες κινήσεις αλλαγής της συνδετικότητας (DB και IDR), αφού στην περίπτωση αυτή δημιουργείται μόνο μία γέφυρα, αλλά πολύ μικρότερες από την κίνηση της συντονισμένης περιστροφής όπου δεν υπάρχει αλλαγή της συνδετικότητας της αλυσίδας. Έτσι, το ποσοστό συμμετοχής της σε έναν αλγόριθμο MC συνήθως επιλέγεται μικρότερο από αυτό των άλλων δύο κινήσεων αλλαγής της συνδετικότητας.

3.6 Λίστες Monte Carlo

Προκειμένου να είναι αποδοτικός, ο κώδικας προσομοίωσης χρησιμοποιεί διάφορες λίστες τις οποίες δημιουργεί στην αρχή της εκτέλεσής του (*initialization*) και ανανεώνει στη συνέχεια, όποτε αυτό χρειάζεται. Οι λίστες αυτές παρέχουν πληροφορίες για τους γείτονες κάθε ατόμου της τρέχουσας απεικόνισης, οι οποίες χρησιμοποιούνται από την εκάστοτε κίνηση MC προκειμένου να εξοικονομηθεί υπολογιστικός χρόνος, ενώ προγραμματιστικά υλοποιούνται από κατάλληλες δο-

μές δεδομένων (πίνακες¹¹). Υπάρχουν εξειδικευμένες λίστες που χρησιμοποιούνται από συγκεκριμένες μόνο κινήσεις και άλλες πιο γενικές που χρειάζονται σε όλες (σχεδόν) τις κινήσεις.

3.6.1 Βασικές λίστες

Η λίστα ελέγχου επικαλύψεων (*overlap screening list*) δημιουργείται αρχικά με το διαμερισμό του κουτιού της προσομοίωσης σε ένα μεγάλο αριθμό κυβικών κελιών (*cells*) ακμής $a > \sigma$ (εικ. 3.13α). Η λίστα αυτή χρησιμοποιείται σε όλες τις κινήσεις, εκτός της διακύμανσης όγκου, αμέσως μετά τη δημιουργία της δοκιμαστικής (νέας) απεικόνισης και πριν τον (ιδιαίτερα απαιτητικό σε χρόνο) υπολογισμό των ενεργειών της νέας και παλιάς απεικόνισης, προκειμένου να ελεγχθεί αν υπάρχει επικάλυψη κάποιου από τα άτομα που μετακινήθηκαν με τα υπόλοιπα άτομα του συστήματος (*overlap screening*). Ο έλεγχος γίνεται μόνο για τα άτομα που ανήκουν στο ίδιο κελί με το κάθε άτομο που μετακινήθηκε, καθώς και στα 26 γειτονικά¹² του κελιά, και σε περίπτωση που διαπιστωθεί επικάλυψη, η επιχειρούμενη κίνηση απορρίπτεται άμεσα. Στο τέλος κάθε αποδεκτής κίνησης ανανεώνεται η λίστα διαγράφοντας τα άτομα που κινήθηκαν από τα κελιά τους και τοποθετώντας τα σε νέα κελιά, ενώ στην περίπτωση μιας αποδεκτής διακύμανσης όγκου η λίστα δημιουργείται από την αρχή.

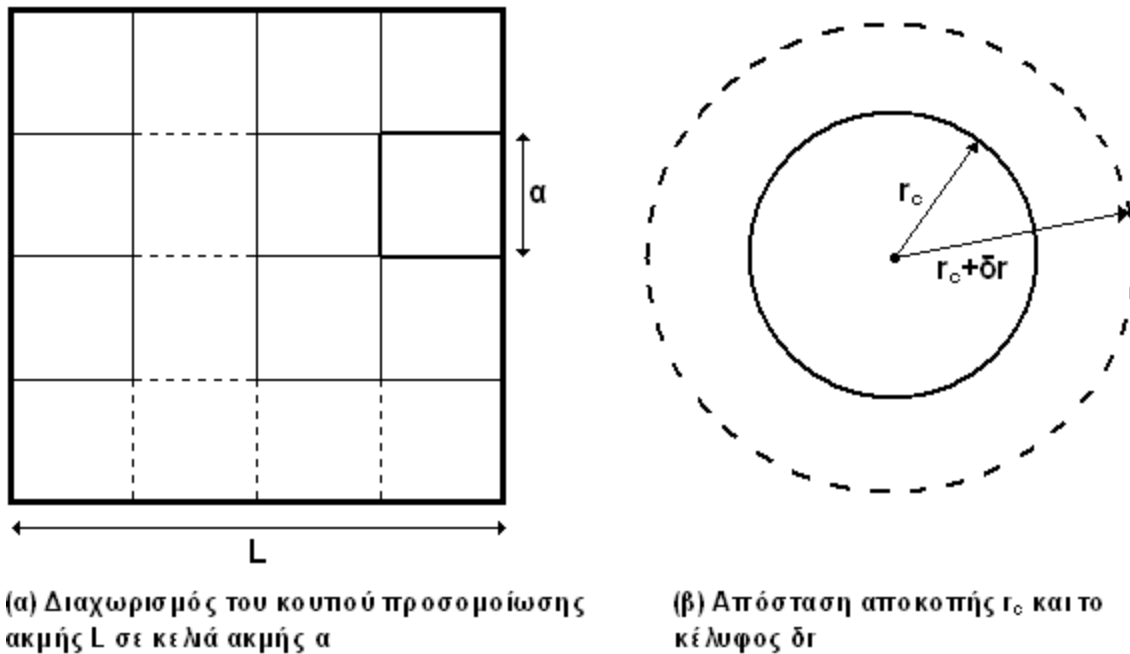
Η λίστα συνδεδεμένων κελιών (*linked-cell list*) δημιουργείται αρχικά με παρόμοιο τρόπο από το διαχωρισμό του κουτιού προσομοίωσης σε ένα συγκεκριμένο αριθμό (μεγαλύτερων) κελιών ακμής $a > r_c + \delta r$, όπου δr το πάχος ενός κελύφους (*shell*) (εικ. 3.13α). Η λίστα αυτή χρησιμοποιείται σε όλες τις κινήσεις, εκτός της διακύμανσης όγκου, για τον υπολογισμό της μη δεσμικής ενέργειας της νέας απεικόνισης, λαμβάνοντας υπόψη τις αλληλεπιδράσεις κάθε ατόμου που μετακινήθηκε με τα άτομα του συστήματος που βρίσκονται στο ίδιο ή στα γειτονικά 26 κελιά. Στο τέλος κάθε αποδεκτής κίνησης ανανεώνεται η λίστα τοποθετώντας τα άτομα που κινήθηκαν στα σωστά κελιά, ενώ στην περίπτωση μιας αποδεκτής διακύμανσης όγκου ελέγχεται αν υπήρχαν υπερβολικές μετακινήσεις ατόμων και τότε η λίστα δημιουργείται από την αρχή.

Οι λίστες γειτόνων (*Verlet neighbor lists*), οι οποίες δημιουργούνται αρχικά με τη βοήθεια της λίστας συνδεδεμένων κελιών, και περιέχουν τους ενδομοριακούς και διαμοριακούς γείτονες κάθε ατόμου, δηλαδή όλα τα άτομα της ίδιας και

¹¹ Οι πίνακες (*arrays*) προσφέρουν την ταχύτερη δυνατή αναζήτηση, ένθεση και διαγραφή στοιχείων με βασικό μειονέκτημα το σταθερό μέγεθός τους. Έτσι, μια υλοποίηση λίστας με πίνακα πρέπει να λάβει υπόψη το μέγιστο αριθμό στοιχείων και να δεσμεύσει αντίστοιχο χώρο στην κύρια μνήμη του συστήματος, ανεξάρτητα από τον τρέχοντα αριθμό των στοιχείων. Στις περιπτώσεις που απαιτείται οικονομία στη μνήμη μπορούν να χρησιμοποιηθούν συνδεδεμένες λίστες (*linked lists*), οι οποίες όμως μειονεκτούν σημαντικά σε ταχύτητα αναζήτησης ενός στοιχείου σε αυτές.

¹² Τα γειτονικά κελιά προκύπτουν με βάση τη σύμβαση της εικόνας ελάχιστης απόστασης και είναι 8 σε 2-Δ (εικ. 3.13α) και 26 σε 3-Δ.

των άλλων αλυσίδων, αντίστοιχα, τα οποία απέχουν απόσταση $r \leq r_c + \delta r$ (εικ. 3.13β). Οι λίστες αυτές χρησιμοποιούνται σε όλες τις κινήσεις για τον υπολογισμό της μη δεσμικής ενέργειας της παλιάς απεικόνισης, λαμβάνοντας υπόψη τις αλληλεπιδράσεις των ατόμων πριν τη μετακίνησή τους με όλους τους γείτονές τους, καθώς επίσης και για τον υπολογισμό της συνολικής μη δεσμικής ενέργειας της νέας απεικόνισης του συστήματος σε μία διακύμανση όγκου. Οι λίστες γειτόνων δημιουργούνται από την αρχή στο τέλος κάθε αποδεκτής κίνησης αλλαγής της συνδετικότητας (DB, IDR, IEB) και της διακύμανσης όγκου (VF) στην περίπτωση υπερβολικών μετακινήσεων ατόμων, ενώ ανανεώνονται στην περίπτωση που γίνουν αποδεκτές οι υπόλοιπες κινήσεις (REP, ROT, FLIP, CONROT).



(α) Διαχωρισμός του κουπού προσομοίωσης ακμής L σε κελιά ακμής a

(β) Απόσταση αποκοπής r_c και το κέλυφος δr

Εικόνα 3.13: Κατασκευή βασικών λιστών (2-Δ)

Ο αριθμός των κελιών στις δύο πρώτες λίστες καθορίζεται από σχετική παράμετρο του κώδικα και πρέπει να είναι ο μέγιστος επιτρεπτός, ή ισοδύναμα η ακμή των κελιών να είναι η ελάχιστη δυνατή, διότι έτσι περιορίζονται οι αλληλεπιδράσεις των ατόμων που λαμβάνονται υπόψη και εξοικονομείται υπολογιστικός χρόνος. Επίσης, σημασία έχει η επιλογή του κελύφους: ένα μικρό κέλυφος θα έχει ως αποτέλεσμα να περιλαμβάνονται λιγότεροι γείτονες στις αντίστοιχες λίστες, ενώ ένα μεγαλύτερο κέλυφος 'προστατεύει' τις λίστες από τις υπερβολικές μετακινήσεις ατόμων στην περίπτωση που μία διακύμανση όγκου γίνει αποδεκτή, μειώνοντας έτσι τις πιθανότητες να χρειαστεί να δημιουργηθούν οι λίστες από την αρχή. Εδώ χρησιμοποιήθηκε η (σχετικά μικρή) τιμή $\delta r = 0.85 \text{ \AA}$.

3.6.2 Εξειδικευμένες λίστες

Η λίστα διαμοριακών γεφυρώσιμων γειτόνων (*DB bridgeable neighbor list*) δημιουργείται αρχικά με τη βοήθεια της λίστας των διαμοριακών γειτόνων και περιέχει όλους τους διαμοριακούς γείτονες j κάθε εσωτερικού ατόμου i (που απέχει τουλάχιστον δύο δεσμούς από τα άκρα της αλυσίδας) με τους οποίους μπορεί να επιχειρηθεί κάποιος από τους τέσσερις συνδυασμούς της διπλής γεφύρωσης. Προκειμένου κάποιος διαμοριακός γείτονας j να συμπεριληφθεί στη DB λίστα των γεφυρώσιμων ατόμων πρέπει να ικανοποιούνται τα ακόλουθα κριτήρια:

- α) ο υποψήφιος γείτονας j πρέπει να απέχει από το άτομο αναφοράς i μικρότερη απόσταση από την απόσταση $4l\sin(\theta_{\max}/2)$ των άκρων πενταμερών σε διαμόρφωση *trans*, όπου l το μήκος δεσμού και θ_{\max} η μέγιστη τιμή της κατανομής της γωνίας δεσμού C-C-C.
- β) τα άτομα i_2 και j_2 της δευτερεύουσας γεφύρωσης πρέπει να απέχουν επίσης μικρότερη απόσταση από την (ίδια) *all-trans* απόσταση γεφύρωσης.
- γ) οι αλυσίδες που προκύπτουν μετά τη διπλή γεφύρωση πρέπει να έχουν μήκη που να περιέχονται στο εύρος που καθορίζεται από το δείκτη πολυδιασποράς I του συστήματος. Στην περίπτωση μονοδιάσπαρτου συστήματος, η συνθήκη αυτή εξασφαλίζει ότι οι δύο νέες αλυσίδες έχουν το ίδιο μήκος με τις αρχικές.

Το κριτήριο (α) εξασφαλίζει τη δυνατότητα της πρωτεύουσας γεφύρωσης, ενώ τα κριτήρια (β) και (γ) καθορίζουν ποιος (αν υπάρχει) από τους τέσσερις συνδυασμούς είναι επιτρεπτός για τη δευτερεύουσα γεφύρωση. Η λίστα αυτή χρησιμοποιείται αποκλειστικά και μόνο στη διπλή γεφύρωση για την τυχαία επιλογή ενός γεφυρώσιμου γείτονα και, αν χρειάζεται, δημιουργείται (εξ ολοκλήρου) στην αρχή της κίνησης.

Η λίστα ενδομοριακών γεφυρώσιμων γειτόνων (*IDR bridgeable neighbor list*) δημιουργείται με τη βοήθεια της λίστας των ενδομοριακών γειτόνων και περιέχει όλους τους ενδομοριακούς γείτονες κάθε εσωτερικού ατόμου (που απέχει τουλάχιστον δύο δεσμούς από τα άκρα της αλυσίδας) με τους οποίους μπορεί να επιχειρηθεί κάποιος από τους δύο συνδυασμούς της διπλής ενδομοριακής αναγεφύρωσης. Προκειμένου κάποιος ενδομοριακός γείτονας να συμπεριληφθεί στη λίστα IDR των γεφυρώσιμων ατόμων πρέπει να ικανοποιούνται τα παραπάνω κριτήρια (α) και (β) που εξασφαλίζουν τη δυνατότητα της πρωτεύουσας και δευτερεύουσας γεφύρωσης, αντίστοιχα. Το κριτήριο (γ) δε χρειάζεται, αφού η κίνηση εφαρμόζεται σε μία αλυσίδα, ενώ η λίστα είναι δυνατό να περιλαμβάνει και τους δύο δυνατούς συνδυασμούς γεφύρωσης για κάποιο ενδομοριακό γείτονα. Η λίστα αυτή χρησιμοποιείται αποκλειστικά και μόνο στη διπλή ενδομοριακή αναγεφύρωση για την τυχαία επιλογή ενός γεφυρώσιμου γείτονα και του κατάλληλου συνδυασμού γεφύρωσης, και δημιουργείται πάντα (εξ ολοκλήρου) στην αρχή της κίνησης.

Η λίστα ενδομοριακών γεφυρώσιμων γειτόνων μέσω άκρου (*IEB bridge-*

able neighbor list) δημιουργείται με τη βοήθεια της λίστας των ενδομοριακών γειτόνων και περιέχει όλους τους ενδομοριακούς γείτονες κάθε άκρου αλυσίδας με τους οποίους μπορεί να επιχειρηθεί η ενδομοριακή γεφύρωση μέσω άκρου. Προκειμένου κάποιος ενδομοριακός γείτονας να συμπεριληφθεί στη λίστα ΙΕΒ των γεφυρώσιμων ατόμων πρέπει να ικανοποιείται το παραπάνω κριτήριο (α) που εξασφαλίζει τη δυνατότητα γεφύρωσης. Η λίστα αυτή χρησιμοποιείται αποκλειστικά και μόνο στην ενδομοριακή γεφύρωση μέσω άκρου για την τυχαία επιλογή ενός γεφυρώσιμου γείτονα και δημιουργείται πάντα (εξ ολοκλήρου) στην αρχή της κίνησης.

3.6.3 Επίδραση των λιστών στην ταχύτητα εκτέλεσης του κώδικα

Ο βασικός λόγος που χρησιμοποιούνται τόσες διαφορετικές λίστες στον κώδικα προσομοίωσης MC είναι προκειμένου να εξοικονομηθεί πολύτιμος υπολογιστικός χρόνος. Με την προϋπόθεση ότι χρησιμοποιούνται οι βέλτιστες παράμετροι που ελέγχουν τη δημιουργία των βασικών λιστών, το αποτέλεσμα είναι ότι ο απαιτούμενος χρόνος για τους υπολογισμούς που χρησιμοποιούν αυτές τις λίστες διατηρείται ουσιαστικά σταθερός και ανεξάρτητος από το μέγεθος του συστήματος, με εξαίρεση τον υπολογισμό της συνολικής μη δεσμικής ενέργειας που απαιτεί χρόνο ανάλογο του μεγέθους του συστήματος. Στην περίπτωση που οι υπολογισμοί γίνονταν απευθείας χωρίς τη χρήση λιστών θα απαιτούνταν χρόνος ανάλογος του μεγέθους του συστήματος, ενώ για τον υπολογισμό της συνολικής μη δεσμικής ενέργειας ο απαιτούμενος χρόνος θα ήταν ανάλογος του τετραγώνου του μεγέθους του συστήματος.

Υπολογιστική διαδικασία	Αλγοριθμική πολυπλοκότητα χωρίς λίστες	Χρησιμοποιούμενη βασική λίστα	Αλγοριθμική πολυπλοκότητα με λίστες
Έλεγχος επικάλυψης	$O(N)$	Overlap screening list	$O(1)$
Υπολογισμός L-J νέας απεικόνισης	$O(N)$	Linked-cell list	$O(1)$
Υπολογισμός L-J παλιάς απεικόνισης	$O(N)$	Verlet neighbor list	$O(1)$
Υπολογισμός συνολικής L-J	$O(N^2)$	Verlet neighbor list	$O(N)$

Πίνακας 3.2α: Αλγοριθμική πολυπλοκότητα υπολογιστικών διαδικασιών

3. Ο κώδικας της προσομοίωσης PE

Η αλγοριθμική πολυπλοκότητα των υπολογισμών που εκτελούνται από τις κινήσεις MC με και χωρίς τη χρήση λιστών φαίνεται στον παραπάνω πίνακα (πιν. 3.2α) όπου είναι φανερό ότι η χρήση λιστών υποβιβάζει την πολυπλοκότητα κατά τον παράγοντα N του συνολικού αριθμού ατόμων του συστήματος. Αυτό συμβαίνει διότι ο αριθμός των ατόμων που περιέχονται στις λίστες είναι ανεξάρτητος του μεγέθους του συστήματος, ενώ εξαρτάται αποκλειστικά και μόνον από την πυκνότητά του. Σημειώνεται ότι στον υπολογισμό της ενέργειας L-J της νέας και παλιάς απεικόνισης που γίνεται σε όλες τις κινήσεις, εκτός της διακύμανσης όγκου, λαμβάνονται υπόψη μόνον οι αλληλεπιδράσεις των ατόμων που μετακινούνται.

Λίστα	Χρησιμοποιούμενη βασική λίστα	Αλγοριθμική πολυπλοκότητα δημιουργίας	Αλγοριθμική πολυπλοκότητα ανανέωσης
Overlap screening list	–	$O(N)$	$O(1)$
Linked-cell list	–	$O(N)$	$O(1)$
Verlet neighbor list	Linked-cell list	$O(N)$	$O(1)$
DB bridgeable list	Verlet intermolecular neighbor list	$O(N)$	$O(1)$
IDR bridgeable list	Verlet intramolecular neighbor list	$O(N)$	$O(1)$
IEB bridgeable list	Verlet intramolecular neighbor list	$O(N_{ch})$	$O(1)$

Πίνακας 3.2β: Αλγοριθμική πολυπλοκότητα δημιουργίας και ανανέωσης λιστών

Βέβαια, η χρήση των λιστών εισάγει αναπόφευκτα ένα επιπλέον υπολογιστικό κόστος για τη δημιουργία και την ανανέωσή τους (πιν. 3.2β). Παρατηρούμε ότι οι περισσότερες λίστες απαιτούν χρόνο (αλλά και χώρο στη μνήμη) ανάλογο του μεγέθους του συστήματος για τη δημιουργία τους (η λίστα IEB γεφυρώσιμων γειτόνων εξαρτάται από τον αριθμό των αλυσίδων N_{ch}), ενώ η ανανέωσή τους χρειάζεται πάντα ένα σταθερό χρόνο που δεν εξαρτάται από το μέγεθος του συστήματος. Από τους πίνακες (3.2α,β) εξάγεται ένα πολύ βασικό συμπέρασμα για τη χρήση των λιστών στις προσομοιώσεις MC που αποτελεί και το κλειδί για τις

δύο βασικότερες βελτιστοποιήσεις του κώδικα που έγιναν: με εξαίρεση τον υπολογισμό της συνολικής μη δεσμικής ενέργειας που αναγκαστικά πρέπει να γίνει σε μία διακύμανση όγκου, το απαιτητικότερο σε υπολογιστικό χρόνο (και μνήμη) τμήμα του κώδικα είναι η δημιουργία των διάφορων λιστών.

4. Βελτιστοποίηση του κώδικα προσομοίωσης PE

4.1 Ανάλυση του υπολογιστικού χρόνου εκτέλεσης του κώδικα (profiling)

Αν και η αλγοριθμική πολυπλοκότητα των διάφορων τμημάτων του κώδικα υποδεικνύει αυτά που έχουν ιδιαίτερες απαιτήσεις σε υπολογιστικό χρόνο, η ανάλυση με κατάλληλο λογισμικό (*code profiler*) προσφέρει λεπτομέρειες για την εκτέλεση του κώδικα κι επομένως αποτελεί μια ανεκτίμητη βοήθεια στον προγραμμαστή που επιχειρεί βελτιστοποίηση του κώδικα.

Συστήματα ($N_{ch} \times N_{at}$)	20×500	15×1000	10×2000	5×5000	3×10000
Δημιουργία λίστας IDR	58.9%	71.3%	66.5%	75.9%	88.3%
Δημιουργία λίστας DB	26.2%	15.4%	17.8%	10.3%	3.3%
Δημιουργία λίστας IEB	0.2%	0.1%	0.1%	<0.1%	<0.1%
Δημιουργία λίστας γειτόνων	1.6%	2.8%	4.1%	3.6%	0.8%
Υπολογισμός συνολικής L-J	2.2%	1.9%	1.9%	1.7%	0.5%
Υπολογισμός L-J νέας απεικόνισης	1.7%	0.8%	1.1%	0.8%	0.7%
Υπολογισμός L-J παλιάς απεικόνισης	0.4%	0.3%	0.4%	0.3%	0.2%
Έλεγχος επικάλυψης	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.1%
Επίλυση προβλήματος γεφύρωσης	4.7%	3.6%	3.7%	2.7%	1.9%
Υπόλοιπες διαδικασίες	3.9%	3.6%	4.2%	4.5%	4.2%

Πίνακας 4.1: Κατανομή του χρόνου στις υπολογιστικές διαδικασίες

Επειδή το ποσοστό του συνολικού χρόνου που απαιτεί κάθε τμήμα του κώδικα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα ποσοστά με τα οποία επιχειρούνται οι

διάφορες κινήσεις MC, καθώς και από το σύστημα της προσομοίωσης, εκτελούμε αρκετές σύντομες προσομοιώσεις και συγκρίνουμε τα αποτελέσματα (πιν. 4.1). Οι παραπάνω μετρήσεις προέκυψαν με τη βοήθεια του Vtune™ Amplifier XE της Intel® (*Hotspot Analysis*) και δίνουν το μέσο χρόνο, ως ποσοστό του συνολικού χρόνου προσομοίωσης, τον οποίο απαιτούν οι διάφορες υπολογιστικές διαδικασίες για 10^5 κινήσεις MC. Τα μοριακά συστήματα που χρησιμοποιήθηκαν είναι πολύ διαφορετικά μεταξύ τους, τόσο ως προς τον αριθμό όσο και ως προς το μέγεθος των αλυσίδων, και εξίσου διαφορετικά είναι και τα ποσοστά των επιχειρούμενων κινήσεων MC που επιλέχθηκαν, πάντα με γνώμονα την ταχύτερη δυνατή εξισορρόπηση των συστημάτων (§5.2). Επίσης, σημειώνεται ότι οι μετρήσεις αφορούν συστήματα εκτός ισορροπίας, αφού χρησιμοποιήθηκαν οι αρχικές απεικονίσεις των συστημάτων που δημιουργήθηκαν με τη μεθοδολογία που περιγράφεται σε επόμενη παράγραφο (§5.1).

Αν και η κατανομή του υπολογιστικού χρόνου διαφέρει αρκετά σε κάθε περίπτωση, ωστόσο κάποια γενικά συμπεράσματα μπορούν εύκολα να εξαχθούν. Καταρχήν, όπως άλλωστε ήταν αναμενόμενο και από την ανάλυση της αλγοριθμικής πολυπλοκότητας, το μεγαλύτερο τμήμα του συνολικού υπολογιστικού χρόνου (>84%) καταναλώνεται στη δημιουργία των εξειδικευμένων λιστών των γεφύρωσιμων γειτόνων για τις κινήσεις DB και IDR: το ποσοστό για τη δημιουργία της λίστας IDR αυξάνει στα συστήματα με λίγες μακριές αλυσίδες, ενώ το ποσοστό για τη δημιουργία της λίστας DB αυξάνει στα συστήματα πολλών μικρών αλυσίδων, όπου βέβαια ιδιαίτερη σημασία έχουν και τα ποσοστά με τα οποία επιχειρούνται οι αντίστοιχες κινήσεις. Παρά το γεγονός ότι για τη δημιουργία της λίστας DB εξετάζονται τέσσερις δυνατοί συνδυασμοί και επιπλέον ελέγχεται αν ικανοποιείται η μονοδιασπορά του συστήματος, ο μέσος χρόνος που απαιτείται είναι σε όλες τις περιπτώσεις μικρότερος από αυτόν της δημιουργίας της λίστας IDR: αυτό συμβαίνει γιατί η λίστα DB δημιουργείται μόνο αν γίνει αποδεκτή μια κίνηση που μεταβάλλει τη θέση ενός εσωτερικού ατόμου αλυσίδας, σε αντίθεση με τη λίστα IDR που δημιουργείται πάντα στην αρχή της κίνησης.

Τα ποσοστά χρόνου των υπόλοιπων υπολογιστικών διαδικασιών του κώδικα προσομοίωσης είναι σημαντικά μικρότερα, με κυριότερα εκείνα της επίλυσης του προβλήματος γεφύρωσης, της δημιουργίας της λίστας γειτόνων και του υπολογισμού της συνολικής μη δεσμικής ενέργειας του συστήματος. Ο υπολογισμός της συνεισφοράς στη μη δεσμική ενέργεια των ατόμων που μετακινήθηκαν, πριν και μετά τη μετακίνηση, καθώς και ο έλεγχος επικάλυψης, μπορούν να γίνουν πολύ αποδοτικά με την προϋπόθεση ότι θα χρησιμοποιηθούν οι κατάλληλες παράμετροι για τη δημιουργία των αντίστοιχων χρησιμοποιούμενων λιστών. Επίσης, η δημιουργία λιστών IEB που αφορά μόνο τα άκρα των αλυσίδων απαιτεί ελάχιστο χρόνο. Τέλος, ο υπόλοιπος υπολογιστικός χρόνος (~4%) μοιράζεται σε ένα πλήθος άλλων διαδικασιών που εκτελούνται μια φορά στην αρχή της προσομοίωσης, ή κάθε έναν προκαθορισμένο αριθμό κινήσεων, ή ακόμη και στην αρχή (δημιουργία δοκιμαστικής απεικόνισης) ή στο τέλος (υπολογισμός μέσων όρων) κάθε κίνησης.

4.2 Βελτιστοποίηση του κώδικα για σειριακή εκτέλεση (CPU optimizations)

Σύμφωνα με την ανάλυση της προηγούμενης παραγράφου (§4.1) των υπολογιστικών χρόνων εκτέλεσης των διάφορων διαδικασιών του κώδικα προκύπτει ότι η προσπάθεια βελτιστοποίησης πρέπει να επικεντρωθεί πρωτίστως στις εξειδικευμένες λίστες IDR και DB, και δευτερευόντως στη λίστα γειτόνων και στα υπόλοιπα τμήματα του κώδικα. Στην περίπτωση των εξειδικευμένων λιστών, οι οποίες χρησιμοποιούνται αποκλειστικά και μόνον από τις αντίστοιχες κινήσεις, αναζητήθηκε εναλλακτική λύση που να αποφεύγει τη δημιουργία τους, ενώ για τη λίστα γειτόνων που χρειάζεται σε όλες τις κινήσεις, δημιουργήθηκε κώδικας που να την ενημερώνει μετά από μια αποδεκτή κίνηση αλλαγής συνδετικότητας, έτσι ώστε να περιορίζεται η ανάγκη δημιουργίας της στην περίπτωση μιας αποδεκτής διακύμανσης όγκου.

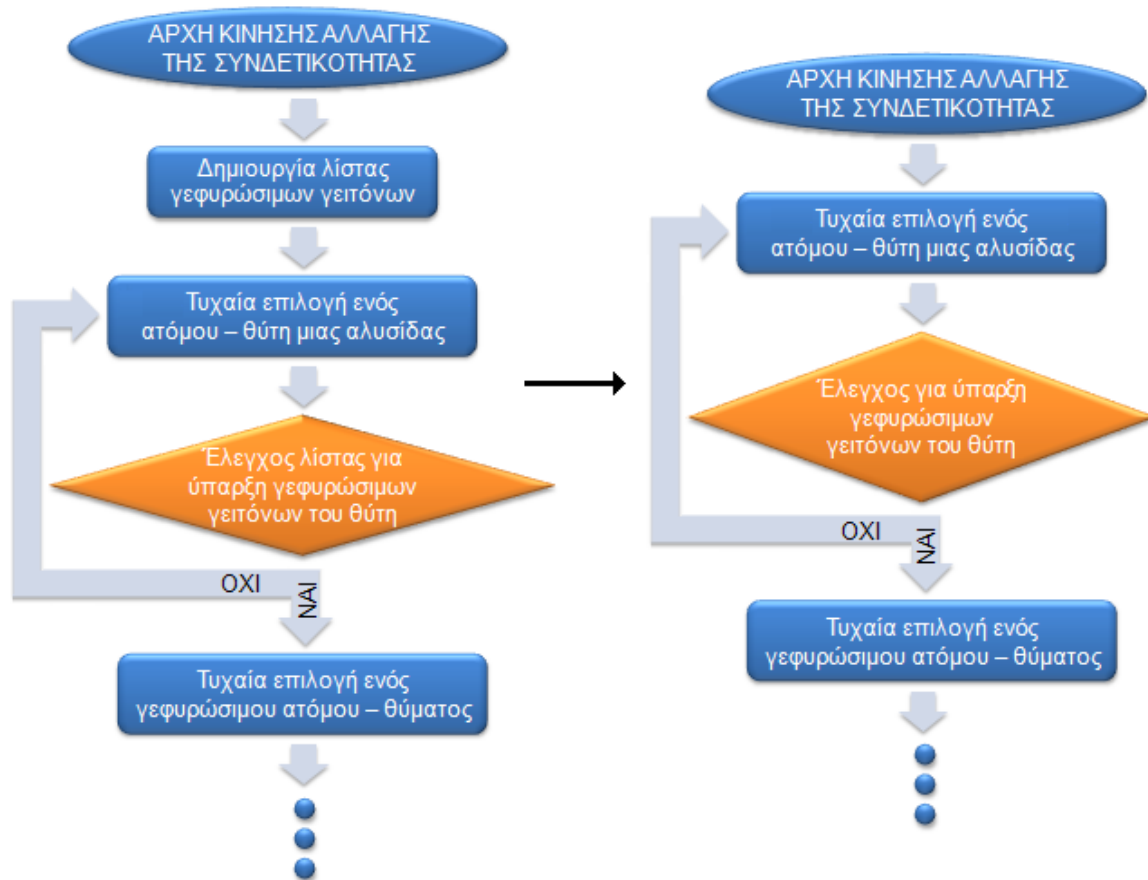
4.2.1 Κατάργηση των εξειδικευμένων λιστών (DB, IDR, IEB)

Θεωρούμε αρχικά τη λίστα των γεφυρώσιμων γειτόνων που χρησιμοποιεί η κίνηση IDR¹³ και η οποία δημιουργείται στην αρχή κάθε κίνησης. Ένας προφανής τρόπος εξοικονόμησης πολύτιμου υπολογιστικού χρόνου θα ήταν αυτή να δημιουργείται μόνον όταν είναι απαραίτητο, δηλαδή στην περίπτωση που, μετά τη δημιουργία της, μεσολαβήσει μια αποδεκτή κίνηση η οποία μετακινήσει κάποιο εσωτερικό άτομο αλυσίδας. Έτσι, ακριβώς όπως και στην περίπτωση της λίστας DB, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί μια λογική μεταβλητή ως σημαία (*flag*), η οποία να γίνεται ψευδής αμέσως μετά τη δημιουργία της λίστας, και αληθής στο τέλος κάθε αποδεκτής κίνησης που μετακινεί εσωτερικά άτομα αλυσίδων. Η ίδια τεχνική βέβαια μπορεί να εφαρμοστεί και στη λίστα IEB, αλλά κάτι τέτοιο θα είχε μικρό αντίκτυπο στο συνολικό χρόνο εκτέλεσης του κώδικα προσομοίωσης, αφού η δημιουργία αυτής της λίστας αντιπροσωπεύει ένα πολύ μικρό κλάσμα του υπολογιστικού χρόνου (πιν. 4.1).

Μια άλλη δυνατότητα βελτιστοποίησης που θα μπορούσε να εφαρμοστεί σε όλες τις εξειδικευμένες λίστες, είναι η ενημέρωση μόνο των στοιχείων που μεταβλήθηκαν αντί της δημιουργίας τους κάθε φορά από την αρχή. Πιο συγκεκριμένα, οι εξειδικευμένες λίστες θα μπορούσαν να δημιουργούνται μόνο στην αρχή της εκτέλεσης του κώδικα, καθώς και μετά από μία αποδεκτή διακύμανση όγκου που μεταβάλλει το σύνολο των ατόμων του συστήματος, ενώ να ανανεώνονται με κατάλληλο κώδικα μετά από κάθε άλλη αποδεκτή κίνηση που μετακινεί εσωτε-

¹³ Η λίστα IDR προγραμματιστικά υλοποιείται από έναν πίνακα διαστάσεων $N_{intra} \times N \times 2$, ενώ οι λίστες DB και IEB υλοποιούνται από πίνακες διαστάσεων $N_{inter} \times N \times 4$ και $N_{intra} \times N_{ch} \times 2$ αντίστοιχα, όπου N_{intra} , N_{inter} ο μέγιστος αριθμός ενδομοριακών και διαμοριακών γειτόνων αντίστοιχα, οι οποίοι εξαρτώνται από την πυκνότητα του συστήματος και ορίζονται σε κατάλληλες παραμέτρους του κώδικα. Προκειμένου να εξοικονομηθεί μνήμη RAM χρησιμοποιούνται οι ελάχιστες δυνατές τιμές ($N_{intra}=N_{inter}=200$).

ρικά άτομα αλυσίδων. Κάτι ανάλογο συμβαίνει ήδη για τις βασικές λίστες, οι οποίες συνήθως (αλλά όχι πάντα) ενημερώνονται, αντί να δημιουργούνται από την αρχή, στο τέλος των περισσότερων κινήσεων που έχουν γίνει αποδεκτές. Η εξοικονόμηση υπολογιστικού χρόνου για μία ανανέωση λίστας αποκτά ιδιαίτερη σημασία στα μεγάλα συστήματα, αφού αυτή είναι σταθερή, σε αντίθεση με τη δημιουργία της αντίστοιχης λίστας που εξαρτάται πάντα από το μέγεθος του εκάστοτε συστήματος (πιν. 3.2β).



Εικόνα 4.1: Κατάργηση των εξειδικευμένων λιστών (DB, IDR, IEB)

Μια τρίτη (εναλλακτική) δυνατότητα εξοικονόμησης υπολογιστικού χρόνου, είναι η κατάργηση των εξειδικευμένων λιστών με κατάλληλη τροποποίηση του κώδικα, η οποία εξοικονομεί ταυτόχρονα και μνήμη RAM, και είναι η λύση που τελικά υιοθετήθηκε. Η βασική ιδέα που οδήγησε στη βελτιστοποίηση αυτή, η οποία εφαρμόστηκε και στις τρεις εξειδικευμένες λίστες, είναι η εξής: ο κώδικας καταναλώνει υπολογιστικό χρόνο και μνήμη προκειμένου να δημιουργήσει λίστες οι οποίες περιλαμβάνουν τους γεφυρώσιμους γείτονες όλων ανεξαιρέτως των ατόμων (θύτες) από τα οποία μπορεί να ξεκινήσει η εκάστοτε κίνηση αλλαγής της συνδετικότητας, αλλά τελικά χρησιμοποιεί τις πληροφορίες μόνο ενός ατόμου – θύτη για τη δημιουργία της δοκιμαστικής απεικόνισης στην αρχή της αντίστοιχης κίνησης. Έτσι, ο έλεγχος των γεφυρώσιμων γειτόνων μπορεί να γίνει μετά την τυ-

χαία επιλογή ατόμου – θύτη και μόνο γι' αυτό το συγκεκριμένο άτομο (εικ. 4.1).

Αξίζει να σημειωθεί ότι μόνον ένα μικρό κλάσμα των ατόμων – θυτών έχει γεφυρώσιμους γείτονες κι επομένως η τυχαία επιλογή και ο έλεγχος επαναλαμβάνονται αρκετές φορές¹⁴ μέχρι να βρεθεί κατάλληλο άτομο – θύτης που να μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην εκάστοτε κίνηση αλλαγής της συνδετικότητας. Στον παλιό κώδικα οι επαναλήψεις αυτές δεν είχαν σημαντικό υπολογιστικό κόστος, αφού ο ιδιαίτερα δαπανηρός έλεγχος για γεφυρώσιμους γείτονες είχε ήδη γίνει με τη δημιουργία της αντίστοιχης λίστας, όμως στο βελτιστοποιημένο κώδικα κοστίζουν αρκετά, με αποτέλεσμα να καθορίζουν τελικά σε μεγάλο βαθμό το κέρδος σε υπολογιστικό χρόνο. Έτσι, αν p το κλάσμα των ατόμων – θυτών που έχουν γεφυρώσιμους γείτονες, τότε απαιτούνται κατά μέσο όρο $1/p$ επαναλήψεις κι επομένως το κέρδος G από την κατάργηση της αντίστοιχης λίστας θα είναι

$$G = \frac{p'N'}{1/p} = p'N'p = \left\{ \begin{array}{ll} p'_{DB} p_{DB} (N - 4N_{ch}), & \text{για την DB} \\ p_{IDR} (N - 12N_{ch}), & \text{για την IDR} \\ p_{IEB} (2N_{ch}), & \text{για την IEB} \end{array} \right\} \quad (4.1)$$

όπου N' είναι ο αριθμός των εσωτερικών ατόμων – θυτών για τις κινήσεις DB και IDR, και ο αριθμός των άκρων για την κίνηση IEB, ενώ p' είναι η πιθανότητα δημιουργίας της λίστας στην αρχή της αντίστοιχης κίνησης του παλιού κώδικα.

Σύστημα	p'_{DB}	p_{DB}	p_{IDR}	p_{IEB}	G_{DB}	G_{IDR}	G_{IEB}
20×500	0.057	0.017	0.144	0.368	9.61	1410	14.7
15×1000	0.063	0.010	0.172	0.499	9.41	2550	15.0
10×2000	0.054	0.005	0.197	0.605	5.39	3920	12.1
5×5000	0.060	0.002	0.241	0.633	3.00	6010	6.33
3×10000	0.058	0.001	0.320	0.961	1.74	9590	5.77

Πίνακας 4.2α: Επιτάχυνση από την κατάργηση των λιστών DB, IDR, IEB

¹⁴ Στην κίνηση DB υπήρχε ένα μέγιστο όριο 2000 δοκιμών, το οποίο χρησιμοποιείται στο βελτιστοποιημένο κώδικα σε όλες τις κινήσεις αλλαγής της συνδετικότητας προκειμένου να εξασφαλιστεί ότι ο κώδικας δε θα μπει σε ατέρμονα βρόχο επανάληψης (*infinite loop*) στην περίπτωση που κανένα άτομο δεν έχει γεφυρώσιμους γείτονες. Αν δε βρεθεί άτομο – θύτης με γεφυρώσιμους γείτονες μετά από 2000 δοκιμές, η κίνηση θεωρείται αποτυχημένη και ο αλγόριθμος MC συνεχίζει επιχειρώντας την επόμενη κίνηση.

Στον παραπάνω πίνακα (πιν. 4.2α) δίνονται ενδεικτικές πμές του κλάσματος p , όπως αυτές προκύπτουν από μια σειρά σύντομων προσομοιώσεων (10^6 κινήσεις) με βάση τις αρχικές απεικονίσεις των συστημάτων που δημιουργήθηκαν, και σύμφωνα με τη σχέση (4.1) γίνεται μια εκτίμηση της επιτάχυνσης των αντίστοιχων τμημάτων του κώδικα από την κατάργηση των εξειδικευμένων λιστών. Παρατηρούμε ότι το κλάσμα p των γεφυρώσιμων ατόμων – θυτών μειώνεται στην κίνηση DB και αυξάνει στις κινήσεις IDR και IEB καθώς πηγαίνουμε σε συστήματα με λιγότερες και μακρύτερες αλυσίδες. Μάλιστα το p_{DB} είναι με καλή προσέγγιση αντιστρόφως ανάλογο του μήκους των αλυσίδων, επειδή η πιθανότητα ένας γεφυρώσιμος γείτονας να βρίσκεται στην κατάλληλη θέση ώστε να ικανοποιείται η τρίτη συνθήκη που εξασφαλίζει τη μονοδιασπαρτότητα του συστήματος είναι αντιστρόφως ανάλογη του μήκους των αλυσίδων. Αντίθετα, η πιθανότητα δημιουργίας της λίστας DB p'_{DB} στον παλιό κώδικα είναι περίπου σταθερή, ενώ βέβαια ισχύει πάντα $p'_{IDR} = p'_{IEB} = 1$.

Στην περίπτωση της κίνησης DB, επειδή στα μονοδιάσπαρτα συστήματα που μας ενδιαφέρουν εδώ υπάρχει το πολύ ένας επιτρεπτός συνδυασμός γεφύρωσης για κάθε ζευγάρι ατόμων θύτη – θύματος, ο κώδικας τροποποιείται ανάλογα επιτυγχάνοντας περαιτέρω επιτάχυνση από αυτή που υπολογίζεται θεωρητικά στον πιν. 4.2α: η τρίτη συνθήκη της μονοδιασπαρτότητας που έχει μικρό υπολογιστικό κόστος ελέγχεται πρώτη, απορρίπτοντας γρήγορα το μεγαλύτερο πλήθος των υποψήφιων γειτόνων, και μετά ελέγχονται αν ικανοποιούνται και οι δύο πρώτες που εξασφαλίζουν ότι οι αποστάσεις των ατόμων της πρωτεύουσας και δευτερεύουσας γεφύρωσης επιτρέπουν τις αντίστοιχες γεφυρώσεις.

Η επιτάχυνση G_{IDR} που αγγίζει τις τέσσερις τάξεις μεγέθους στο μεγαλύτερο σύστημα προσομοίωσης (3×10000) είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς αναμένεται να έχει μεγάλο αντίκτυπο στη συνολική επιτάχυνση του κώδικα, αφού η δημιουργία της λίστας IDR αντιπροσωπεύει το μεγαλύτερο μέρος του συνολικού υπολογιστικού χρόνου (πιν. 4.1). Επίσης, με την κατάργηση των εξειδικευμένων λιστών απελευθερώνεται σημαντικός χώρος μνήμης RAM¹⁵ (πιν. 4.2β) με αποτέλεσμα να είναι ευκολότερη η ταυτόχρονη εκτέλεση πολλών προσομοιώσεων στους σύγχρονους επεξεργαστές που διαθέτουν περισσότερους από έναν πυρήνες.

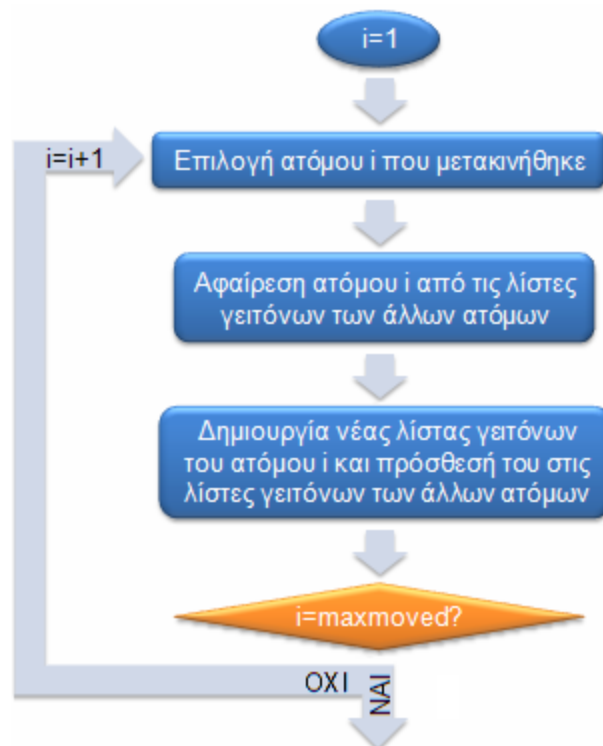
ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΗ ΜΝΗΜΗ	DB	IDR	IEB
Με Λίστες	$O(N)$	$O(N)$	$O(N_{ch})$
Χωρίς Λίστες	$O(1)$	$O(1)$	$O(1)$

Πίνακας 4.2β: Αποδέσμευση μνήμης από την κατάργηση των λιστών

¹⁵ Η αποδέσμευση της μνήμης μπορεί να βοηθήσει έμμεσα και στην επιτάχυνση της εκτέλεσης του κώδικα, καθώς αυξάνονται οι πιθανότητες για τα δεδομένα να βρίσκονται στη γρήγορη λανθάνουσα (*cache*) μνήμη του συστήματος.

4.2.2 Ενημέρωση της λίστας γειτόνων στις κινήσεις DB, IDR, IEB

Η λίστα των ενδομοριακών και διαμοριακών γειτόνων δημιουργείται στην αρχή της εκτέλεσης του κώδικα, καθώς και μετά από κάθε αποδεκτή διακύμανση όγκου ή κίνηση αλλαγής της συνδετικότητας, ενώ ενημερώνεται στο τέλος των υπόλοιπων κινήσεων που γίνονται αποδεκτές. Στην περίπτωση μιας αποδεκτής διακύμανσης όγκου, η οποία μετακινεί όλα τα άτομα του συστήματος, η δημιουργία της λίστας δε μπορεί να αποφευχθεί, ενώ στις κινήσεις αλλαγής της συνδετικότητας είναι δυνατό να αντικατασταθεί από μια απλή ενημέρωση των ατόμων που μετακινήθηκαν, εξοικονομώντας έτσι υπολογιστικό χρόνο (πιν. 3.2β).



Εικόνα 4.2: Ενημέρωση της λίστας γειτόνων

Ο αλγόριθμος για την ενημέρωση της λίστας γειτόνων φαίνεται σχηματικά στην παραπάνω εικόνα (εικ. 4.2), και εφαρμόζεται ανάλογα για τους ενδομοριακούς και τους διαμοριακούς γείτονες. Η παράμετρος *maxmoved* παίρνει την τιμή 6 για τις κινήσεις DB, IDR και 3 για την κίνηση IEB. Η δημιουργία της νέας λίστας γειτόνων κάθε ατόμου που μετακινήθηκε συμπεριλαμβάνεται στη διαδικασία υπολογισμού της μη δεσμικής ενέργειας της νέας απεικόνισης, προκειμένου να αποφευχθούν να γίνουν δυο φορές οι υπολογισμοί των αποστάσεων των ατόμων με τη σύμβαση της ελάχιστης εικόνας, οι οποίοι είναι ιδιαίτερα απαιτητικοί σε υπολογιστικό χρόνο. Έτσι, αν η κίνηση γίνει αποδεκτή, η νέα λίστα γειτόνων του κάθε ατόμου που μετακινήθηκε αντιγράφεται από μια προσωρινή θέση στη μόνιμή της θέση, ενώ διαφορετικά απλά αγνοείται.

Η βελτιστοποίηση αυτή εφαρμόζεται, όπως και η προηγούμενη, και στις τρεις κινήσεις αλλαγής της συνδετικότητας, όμως μεγαλύτερο αντίκτυπο στη συνολική επιτάχυνση του κώδικα έχει στην περίπτωση της IEB, διότι η κίνηση αυτή έχει τουλάχιστον κατά δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερα ποσοστά αποδοχής. Αξίζει να σημειωθεί ότι, σε αντίθεση με την προηγούμενη βελτιστοποίηση του κώδικα, η υιοθέτηση της ενημέρωσης των λιστών αντί της δημιουργίας τους έχει ως αποτέλεσμα η προσομοίωση να ακολουθεί τώρα διαφορετικό μονοπάτι στο χώρο των απεικονίσεων. Αυτό συμβαίνει γιατί οι γείτονες ενός ατόμου έχουν διαφορετική σειρά όταν ενημερώνεται η λίστα, σε σχέση με τη σειρά που έχουν όταν αυτή δημιουργείται από την αρχή, κι επομένως μια ακόλουθη τυχαία επιλογή ατόμου από τη λίστα γειτόνων θα οδηγήσει σε διαφορετικό αποτέλεσμα. Τονίζεται πάντως πως αυτό δεν επηρεάζει με κανένα τρόπο την αξιοπιστία της προσομοίωσης, καθώς σε κάθε περίπτωση οι μέσοι όροι που λαμβάνονται από έναν ικανό αριθμό απεικονίσεων πρέπει να είναι ίδιοι.

4.2.3 Άλλες βελτιστοποιήσεις του κώδικα

Μια άλλη βελτιστοποίηση του κώδικα έγινε στην υπορουτίνα (*nbenergy*) που υπολογίζει τη μη δεσμική ενέργεια του συστήματος (ενδομοριακή, διαμοριακή και διόρθωση ουράς) με τη βοήθεια της λίστας γειτόνων. Η υπορουτίνα αυτή χρησιμοποιείται κυρίως για τον υπολογισμό της ενέργειας της νέας απεικόνισης σε μία κίνηση διακύμανσης όγκου, αλλά και στο τέλος των αποδεκτών κινήσεων αλλαγής της συνδετικότητας¹⁶, καθώς επίσης στην αρχή της εκτέλεσης του κώδικα και σε τακτικά διαστήματα μετά από έναν προκαθορισμένο αριθμό κινήσεων για επαλήθευση. Στη βελτιστοποιημένη έκδοση του κώδικα ο υπολογισμός της συνεισφοράς στη μη δεσμική ενέργεια γίνεται μια φορά για κάθε ζευγάρι γειτόνων, αντί για δύο φορές που γινόταν στον παλιό κώδικα (με ακόλουθη διαίρεση δια 2), με αποτέλεσμα να εξοικονομείται περίπου ο μισός υπολογιστικός χρόνος.

Επίσης, ο έλεγχος της υπερβολικής μετακίνησης ατόμων σε σχέση με το κέλυφος, ο οποίος γινόταν στο τέλος κάθε αποδεκτής κίνησης, στο βελτιστοποιημένο κώδικα συμβαίνει μόνο μετά από μία διακύμανση όγκου που έγινε αποδεκτή. Προκειμένου να επιταχυνθεί η επίλυση του προβλήματος της γεφύρωσης μέσω τριμερούς, η παράμετρος του κώδικα *psimeshmx* που καθορίζει το μέγιστο αριθμό σημείων στο Ψ-χώρο μειώθηκε από την τιμή 51 στην τιμή 21, ενώ έγινε έλεγχος ότι δε χάνονται λύσεις (μετά από 10^6 κινήσεις MC που επιχειρήθηκαν στο ίδιο σύστημα, η προσομοίωση κατέληξε στην ίδια ακριβώς απεικόνιση ανεξάρτητα από την τιμή της παραμέτρου). Ακόμη, για την αποδέσμευση μνήμης, η παράμετρος *maxpercell* που καθορίζει το μέγιστο αριθμό ατόμων σε κάθε κελί της λί-

¹⁶ Κάτι τέτοιο δεν είναι απαραίτητο να γίνει, καθώς θα αρκούσε να προστεθεί στην παλιά μη δεσμική ενέργεια η διαφορά της συνεισφοράς των ατόμων που μετακινήθηκαν, μετά και πριν τη μετακίνηση, όπως άλλωστε γίνεται και στις άλλες κινήσεις. Η βελτιστοποίηση αυτή αναμένεται να έχει μεγαλύτερο αντίκτυπο στη συνολική επιτάχυνση του κώδικα στην περίπτωση της κίνησης IEB που έχει το μεγαλύτερο ποσοστό αποδοχής σε σχέση με τις άλλες κινήσεις αλλαγής της συνδετικότητας.

4. Βελτιστοποίηση του κώδικα προσομοίωσης PE

στας συνδεδεμένων κελιών, μειώθηκε από την τιμή $2N/27$ στην τιμή $3N/maxcell3$, όπου $maxcell3$ ο αριθμός των κελιών. Τέλος, έγιναν δύο μικρές τροποποιήσεις στον κώδικα που επέτρεψαν τη χρήση των παραμέτρων μεταγλώττισης $-O3$ και $-xHost$ στον Intel® Fortran Compiler, οι οποίες παράγουν βελτιστοποιημένο δυαδικό κώδικα.

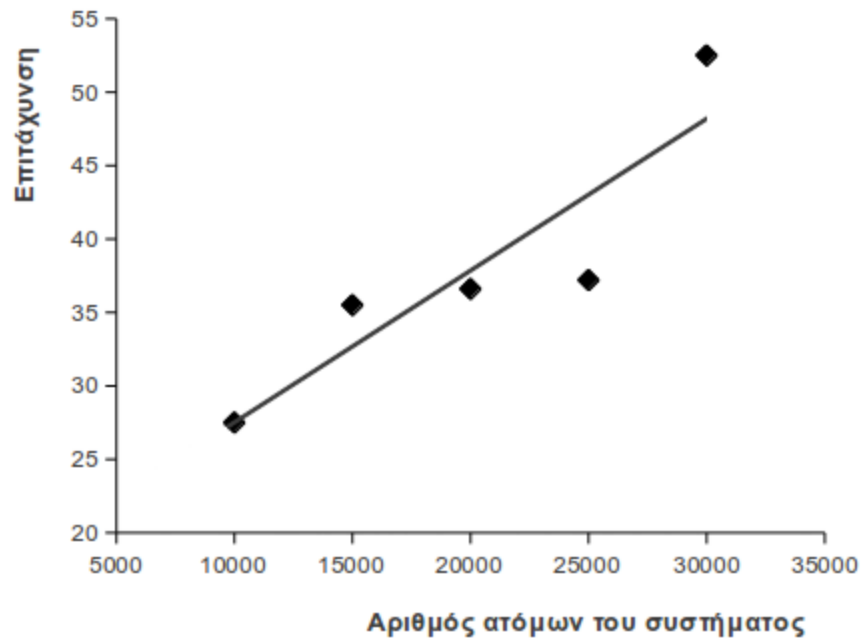
Σημειώνεται επίσης, ότι απομακρύνθηκαν περιττά τμήματα του κώδικα που κατανάλωναν άσκοπα υπολογιστικό χρόνο (πχ. *field energy*), ενώ ακόμη έγιναν και δύο βασικές διορθώσεις. Η πρώτη αφορά τη διόρθωση ο υράς στη μη δεσμική ενέργεια, η οποία λόγω υπερχείλισης (*overflow*) ενός προσημασμένου ακεραίου δε γινόταν σωστά σε συστήματα με περισσότερα από $\sqrt{2}^{31} \cong 46340$ άτομα. Η δεύτερη αφορά τον υπολογισμό της μη δεσμικής ενέργειας της νέας απεικόνισης σε μία κίνηση FLIP στην ειδική περίπτωση που το εσωτερικό άτομο που περιστρέφεται απέχει ακριβώς δύο δεσμούς από κάποιο άκρο της αλυσίδας.

4.2.4 Συνολικά αποτελέσματα των βελτιστοποιήσεων

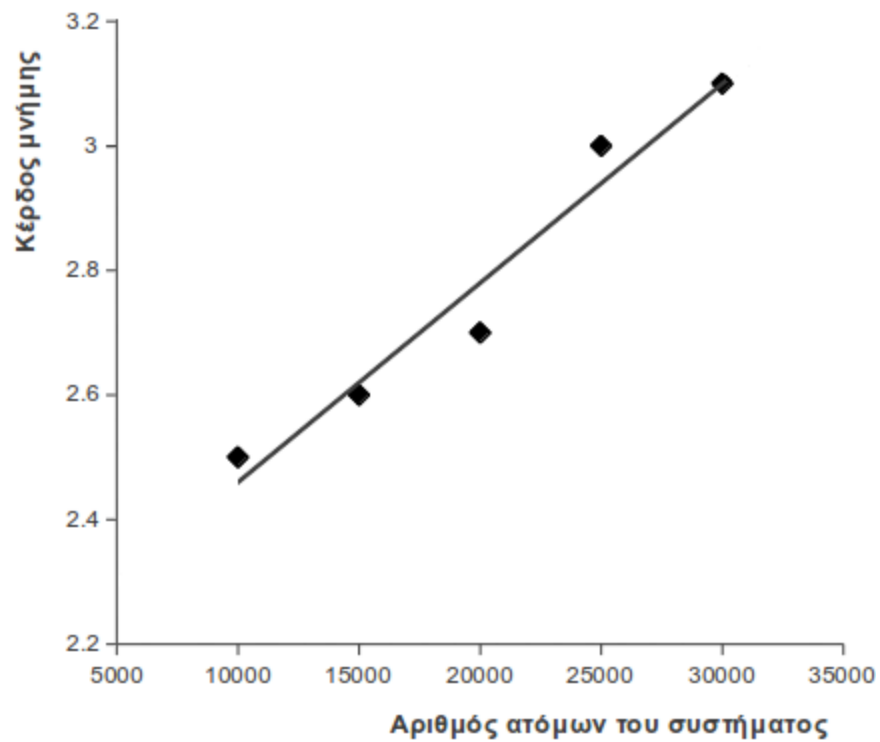
Το συνολικό αποτέλεσμα των βελτιστοποιήσεων που περιγράφηκαν αναλυτικά στις προηγούμενες παραγράφους, καθώς και μερικών άλλων μικρότερης σημασίας, συνοψίζεται στον παρακάτω πίνακα (πιν. 4.3), όπου $M_{old, new}$ ο μέσος αριθμός των κινήσεων MC ανά δευτερόλεπτο, και $R_{old, new}$ η απαιτούμενη μνήμη RAM για τον παλιό και το βελτιστοποιημένο κώδικα αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα προέκυψαν μετά από σύντομες προσομοιώσεις (10^5 κινήσεις) πολύ διαφορετικών μεταξύ τους συστημάτων (§5.1) που εκτελέστηκαν σε φορητό υπολογιστή με CPU Intel® Pentium® B940 (2GHz, 2 cores, 2MB cache). Το κέρδος στην ταχύτητα εκτέλεσης του κώδικα είναι σημαντικό και αυξάνει με το μέγεθος του συστήματος (εικ. 4.3α), όπως άλλωστε και η αποδέσμευση μνήμης (εικ. 4.3β).

N	M_{old} [sec ⁻¹]	M_{new} [sec ⁻¹]	Επιτάχυνση	R_{old} [MB]	R_{new} [MB]	Κέρδος
10000	302	8292	27.5	48	19	2.5
15000	202	7163	35.5	74	28	2.6
20000	191	6988	36.6	98	37	2.7
25000	139	5171	37.2	134	45	3.0
30000	95	4985	52.5	171	55	3.1

Πίνακας 4.3: Αποτελέσματα των βελτιστοποιήσεων



Εικόνα 4.3α: Επιτάχυνση του κώδικα



Εικόνα 4.3β: Αποδέσμευση μνήμης RAM

Η απόκλιση από τη γραμμικότητα που παρατηρείται στην εικ. 4.3α οφείλεται κυρίως σε δύο λόγους: καταρχήν τα ποσοστά των επιχειρούμενων κινήσεων MC (πιν. 5.2α) διαφέρουν σημαντικά, ανάλογα με το μέγεθος των μοριακών συστημάτων. Έπειτα, τα συστήματα αποτελούνται από διαφορετικό αριθμό και μήκος πολυμερικών αλυσίδων, γεγονός που επηρεάζει την αποδοτικότητα των βελτιστοποιήσεων στον κώδικα (πιν. 4.2α). Η σχετικά μικρότερη απόκλιση από τη γραμμικότητα της αποδέσμευσης μνήμης (εικ. 4.3β) οφείλεται κυρίως στην αλλαγή της παραμέτρου *maxpercell* που καθορίζεται πλέον από την ακέραια παράμετρο *maxcell3*.

4.3 Μελέτη της δυνατότητας παραλληλοποίησης του κώδικα για εκτέλεση σε μονάδες επεξεργασίας των καρτών γραφικών (GPU)

Εξαιτίας της τεράστιας υπολογιστικής ισχύος που διαθέτουν, αλλά και της ραγδαίας ανάπτυξής τους τα τελευταία χρόνια, οι μονάδες επεξεργασίας των σύγχρονων καρτών γραφικών (GPU) αποτελούν μια ελκυστική εναλλακτική λύση για την επίλυση επιστημονικών υπολογιστικών προβλημάτων. Προκειμένου, όμως, να χρησιμοποιηθούν για το σκοπό αυτό, πρέπει πρώτα να δημιουργηθεί ένας παράλληλος αλγόριθμος, κατάλληλος για την επίλυση του αντίστοιχου προβλήματος, και να υλοποιηθεί σε μια γλώσσα προγραμματισμού κατάλληλη για εκτέλεση σε GPU. Η πιο διαδεδομένη τέτοια γλώσσα προγραμματισμού είναι η CUDA της NVIDIA, και είναι αυτή που θα χρησιμοποιήσουμε εδώ για την ανάπτυξη του παράλληλου κώδικα.

Στο παρελθόν έχουν γίνει προσπάθειες παραλληλοποίησης κώδικα προσομοίωσης MD σε CUDA με αποτέλεσμα την επιτάχυνσή του μέχρι και 20 φορές σε σχέση με τον αντίστοιχο σειριακό κώδικα [20], ενώ υπάρχει και λογισμικό ανοιχτού κώδικα (LAMMPS) που υποστηρίζει κάρτες γραφικών NVIDIA προκειμένου να εξοικονομήσει υπολογιστικό χρόνο. Αντίθετα, προσομοιώσεις MC μοριακών συστημάτων σε κάρτες γραφικών, ή έστω δημοσιευμένες προσπάθειες ανάπτυξής τους, δεν είναι γνωστές μέχρι σήμερα. Ένας σημαντικός λόγος είναι ότι μια αποδοτική παραλληλοποίηση του κώδικα MC είναι πιο δύσκολη¹⁷, λόγω της εν γένει σειριακής του φύσης αλλά και της πολυπλοκότητάς του.

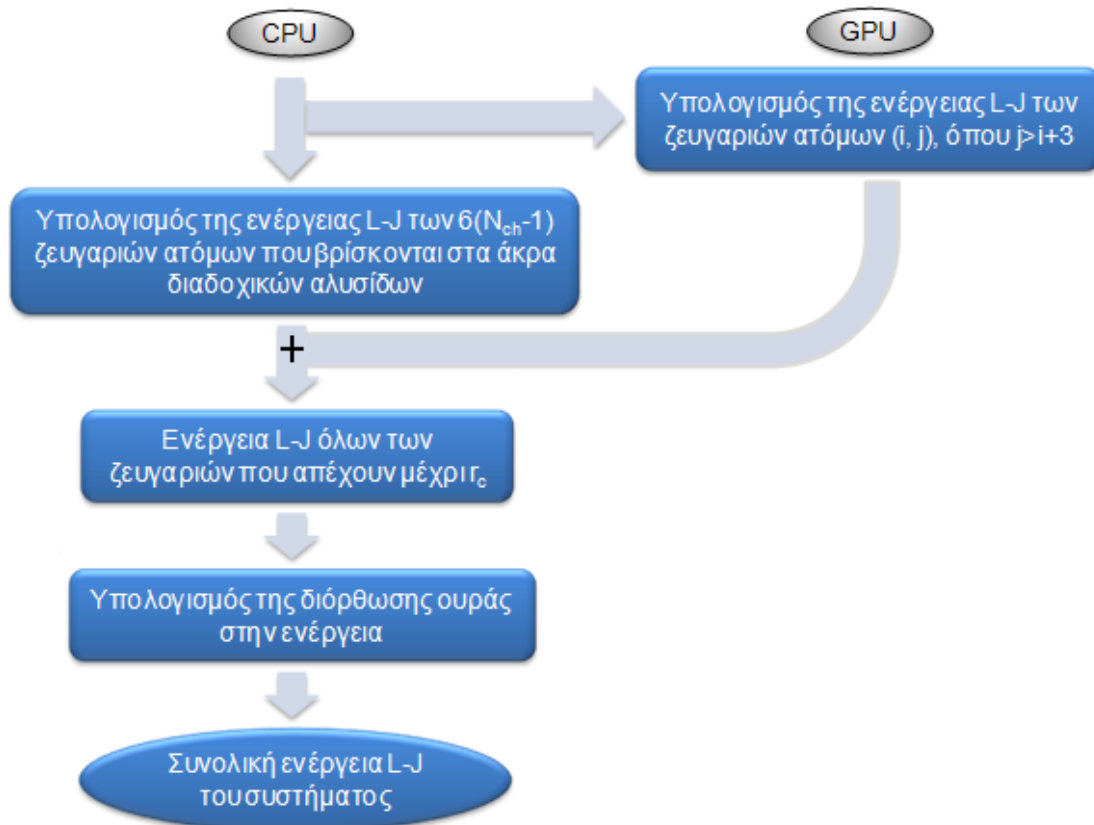
Στις μοριακές προσομοιώσεις είναι βέβαια δυνατή η παράλληλη εκτέλεση κινήσεων MC σε χωριστές, μη αλληλεπιδρώσες μεταξύ τους περιοχές του συστήματος [2]. Μια εναλλακτική λύση αποτελεί η παραλληλοποίηση συγκεκριμένων υ-

¹⁷ Υπάρχουν κώδικες MC που παραλληλοποιούνται πιο εύκολα, όπως για παράδειγμα ο υπολογισμός του προφίλ των προσμίξεων σε μια ιοντική εμφύτευση με την παραδοχή ότι ο στόχος δε μεταβάλλεται (λογισμικό SRIM). Άλλο παράδειγμα αποτελεί η μελέτη των επιδράσεων της ακτινοβολίας σε ιστό, όπου είναι δυνατό να υπολογιστούν παράλληλα οι τροχιές των φωτονίων στην προσέγγιση που ο ιστός παραμένει αναλλοίωτος (μικρές δόσεις ακτινοβολίας).

πολογιστικών διαδικασιών ενός αλγόριθμου MC, οι οποίες είναι ιδιαίτερα απαιτητικές σε υπολογιστική ισχύ, ενώ ταυτόχρονα δεν έχουν ιδιαίτερες απαιτήσεις σε μεταφορές δεδομένων από/προς τη μνήμη.

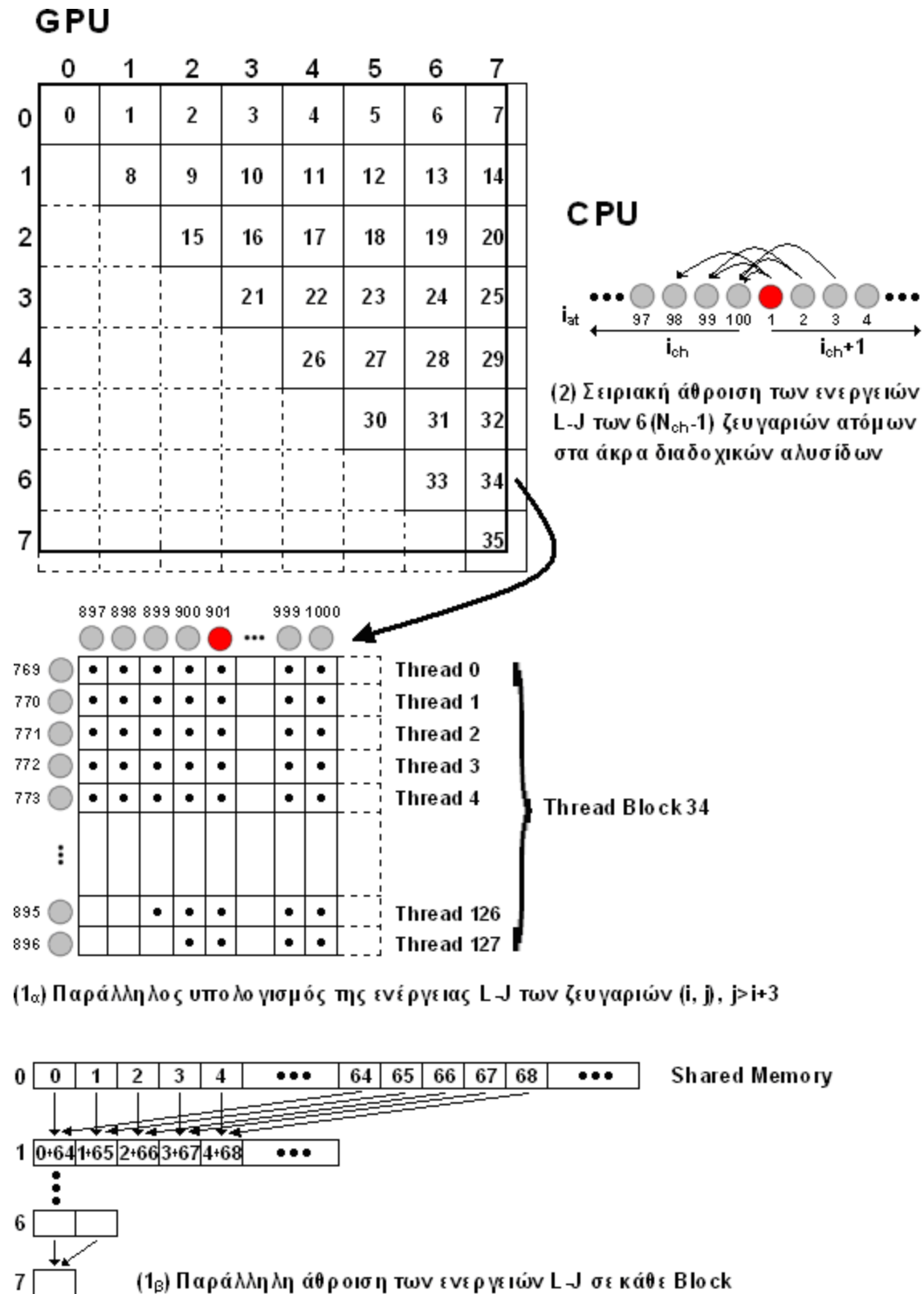
4.3.1 Υπολογισμός της συνολικής μη δεσμικής ενέργειας χωρίς λίστες

Η συνολική μη δεσμική ενέργεια (L-J) του συστήματος υπολογίζεται στην αρχή της προσομοίωσης χωρίς τη βοήθεια της λίστας γειτόνων από μία κατάλληλη υπορουτίνα (*nbtotal*) και κατόπιν, κάθε έναν προκαθορισμένο αριθμό κινήσεων MC. Ο υπολογισμός αυτός δεν είναι απαραίτητος σε μια μοριακή προσομοίωση MC, αφού μπορεί να γίνει πολύ αποδοτικότερα με τη χρήση της λίστας γειτόνων (πιν. 3.2α), όμως συμπεριλαμβάνεται για επαλήθευση, προκειμένου να εξασφαλιστεί ότι δεν υπάρχει κάποιο σφάλμα στις λίστες που θα μπορούσε να οδηγήσει σε λάθος υπολογισμό της συνολικής ενέργειας του συστήματος. Για τη συχνότητα που χρησιμοποιήσαμε στις προσομοιώσεις (0.5×10^{-7} κινήσεις $^{-1}$) ο υπολογισμός αυτός αντιπροσωπεύει ένα πολύ μικρό μέρος (<1%) του συνολικού υπολογιστικού χρόνου, κι επομένως δε μπορεί να θεωρηθεί κατάλληλος στόχος για βελτιστοποιήσεις. Εντούτοις, προσφέρεται ιδιαίτερα για παραλληλοποίηση εξαιτίας των μεγάλων υπολογιστικών απαιτήσεων του $O(N^2)$ σε σχέση και με τις μεταφορές δεδομένων (συντεταγμένων των ατόμων) από τη μνήμη $O(N)$.



Εικόνα 4.4α: Υπολογισμός της συνολικής ενέργειας L-J του συστήματος

4. Βελτιστοποίηση του κώδικα προσομοίωσης PE



Εικόνα 4.4β: Διαδικασίες στη GPU (1_{α,β}) και στη CPU (2) για τον υπολογισμό της συνολικής μη δεσμικής ενέργειας (L-J) ενός συστήματος 10x100

Ο σειριακός κώδικας για τον υπολογισμό της μη δεσμικής ενέργειας χωρίς λίστες ουσιαστικά αποτελείται από ένα διπλό βρόχο επανάληψης πάνω στα άτομα του συστήματος που υπολογίζει τη συνεισφορά του κάθε ζευγαριού ατόμων μια φορά, εξαιρώντας ζευγάρια ατόμων της ίδιας αλυσίδας που απέχουν λιγότερο από τέσσερις δεσμούς. Επειδή η συνεισφορά στην ενέργεια του κάθε ζευγαριού μπορεί να υπολογιστεί ανεξάρτητα, η παραλληλοποίηση είναι ιδιαίτερα αποδοτική: η μεγάλη πλειοψηφία των αλληλεπιδράσεων υπολογίζονται παράλληλα στη GPU, ενώ όσες παραλείφθηκαν υπολογίζονται στη CPU (εικ. 4.4α,β).

Ο υπολογισμός ξεκινά με την κλήση του αντίστοιχου πυρήνα (*kernel*) της CUDA, ο οποίος εκτελείται στη GPU και υπολογίζει παράλληλα τις ενέργειες αλληλεπιδράσης L-J όλων των ζευγαριών ατόμων (i, j) με $i, j = 1, 2, \dots, N$ και $j > i+3$, τα οποία απέχουν λιγότερο από την απόσταση αποκοπής του δυναμικού r_c . Ταυτόχρονα η CPU συνεχίζει την εκτέλεση του σειριακού κώδικα, υπολογίζοντας τις συνεισφορές στην ενέργεια L-J από τα $6(N_{ch}-1)$ ζευγάρια ατόμων στα άκρα διαδοχικών αλυσίδων που δε συμπεριλήφθηκαν στον παράλληλο υπολογισμό της GPU, εφόσον βέβαια απέχουν λιγότερο από r_c : για κάθε αλυσίδα $i_{ch}=2,3,\dots,N_{ch}$ υπολογίζονται οι ενέργειες αλληλεπιδράσης L-J του πρώτου ατόμου της με τα τρία τελευταία της προηγούμενης αλυσίδας, του δεύτερου ατόμου της με τα δύο τελευταία της προηγούμενης και του τρίτου ατόμου της με το τελευταίο της προηγούμενης (εικ. 4.4β₂). Τέλος, οι συνεισφορές αθροίζονται στη CPU και σε αυτές προστίθεται και η διόρθωση ουράς στην ενέργεια L-J οπότε προκύπτει η συνολική μη δεσμική ενέργεια του συστήματος (εικ. 4.4α).

Σημειώνεται ότι η χρησιμοποίηση της απόστασης αποκοπής και της αντίστοιχης διόρθωσης στον παραπάνω υπολογισμό δεν είναι αναγκαία, αλλά γίνεται προκειμένου να προκύψει η ίδια συνολική μη δεσμική ενέργεια που υπολογίζεται με βάση τις λίστες γειτόνων, κι έτσι να είναι δυνατή η επαλήθευσή της. Επίσης, οι ενέργειες των ζευγαριών ατόμων που υπολογίζονται ξεχωριστά στη CPU θα μπορούσαν ασφαλώς να είχαν συμπεριληφθεί στον παράλληλο υπολογισμό της GPU, όμως κάτι τέτοιο θα αύξανε την πολυπλοκότητα του κώδικα και κατά συνέπεια τον απαιτούμενο υπολογιστικό χρόνο. Εξάλλου, με τον τρόπο αυτό αξιοποιείται και η δυνατότητα επικάλυψης της εκτέλεσης κώδικα στη GPU και στη CPU (*execution overlap*) που επιταχύνει τις υπολογιστικές διαδικασίες.

Στην παραπάνω εικόνα (εικ. 4.4β) δίνονται λεπτομέρειες εφαρμογής του αλγόριθμου σε ένα σύστημα 10 αλυσίδων μήκους 100 ατόμων η καθεμία. Οι αλληλεπιδράσεις των ατόμων χωρίζονται σε $8 \times 8 = 64$ *blocks*, καθένα από τα οποία περιλαμβάνει $128 \times 128 = 16384$ αλληλεπιδράσεις. Προκειμένου να εξοικονομηθεί υπολογιστικός χρόνος χρησιμοποιούνται τα *blocks* που βρίσκονται στη διαγώνιο του πίνακα αλληλεπιδράσεων και πάνω από αυτή. Έτσι, στο συγκεκριμένο παράδειγμα ο πυρήνας της CUDA εκτελείται παράλληλα σε ένα *grid* αποτελούμενο από 36 *thread blocks* με 128 *threads* το καθένα. Τα *threads* ενός *thread block* υπολογίζουν τις αλληλεπιδράσεις των ατόμων που αντιπροσωπεύει κάθε στήλη του αντίστοιχου *block* αλληλεπιδράσεων, σαρώνοντάς το από αριστερά προς τα δεξιά (εικ. 4.4β_{1α}). Επομένως σε κάθε *block* αλληλεπιδράσεων χρειάζονται μόλις $2 \times 128 \times 3 = 768$ μεταφορές συντεταγμένων από τη μνήμη για τον υπολογισμό των

16384 αλληλεπιδράσεων που αυτό αντιπροσωπεύει.

Κάθε *thread* ενός *thread block* αθροίζει τις 128 συνεισφορές στην ενέργεια L-J που υπολόγισε, και τοποθετεί το αποτέλεσμα σε μία διαδοχική θέση κοινής μνήμης (*shared memory*). Κατόπιν τα 128 μερικά αθροίσματα προστίθενται παράλληλα [21] σε $\log_2 128 = 7$ βήματα (εικ. 4.4β_{1β}) κι έτσι προκύπτει η συνεισφορά στην ενέργεια L-J από τις αλληλεπιδράσεις των ατόμων του συγκεκριμένου *block* η οποία μεταφέρεται στη γενική μνήμη (*global memory*) της GPU. Τέλος, οι επιμέρους συνεισφορές των *blocks* αλληλεπιδράσης μεταφέρονται στην κύρια μνήμη (*RAM*) της CPU όπου γίνεται η τελική άθροιση¹⁸.

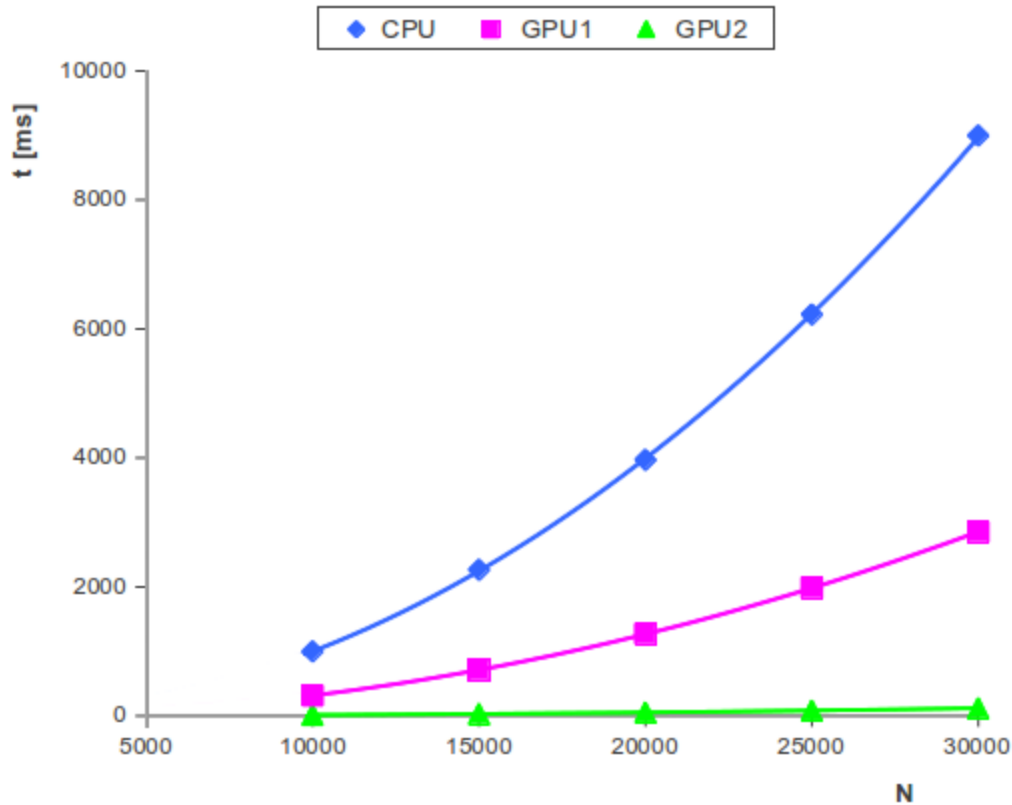
Σύγκριση του χρόνου που απαιτείται για τον υπολογισμό (χωρίς λίστες) της συνολικής μη δεσμικής ενέργειας διάφορων συστημάτων (§5.1) σε CPU και GPU αντίστοιχα, αποδεικνύει ότι η παράλληλη εκτέλεση σε GPU είναι συμφέρουσα, ιδιαίτερα αν είναι διαθέσιμη μια κάρτα γραφικών μεγάλης υπολογιστικής ισχύος (πιν. 4.4). Ο σειριακός κώδικας χρονομετρήθηκε σε CPU Intel® Xeon® E5620 (2.4GHz, 4 cores, 12MB), ενώ ο παράλληλος σε μία low-end GPU₁: GeForce GT 520M (48 cores @1.48GHz, 71GFLOPs/s peak double precision performance, 1GB DDR3 device memory, 12.8GB/s transfer rate) και μία high-end GPU₂: Tesla C2070 (448 cores @1.15GHz, 515GFLOPs/s peak double precision performance, 6GB GDDR5 device memory, 144GB/s transfer rate), όπου η μεταγλώττιση του κώδικα σε όλες τις περιπτώσεις έγινε με τις βέλτιστες παραμέτρους.

N	t_{CPU} [msec] (με λίστες)	t_{CPU} [msec] (χωρίς λίστες)	t_{GPU1} [msec]	t_{GPU2} [msec]	Επιτάχυνση GPU ₁ /GPU ₂
10000	18.5	998	316	13.5	3.16 / 73.9
15000	28.0	2263	712	30.0	3.18 / 75.4
20000	37.4	3968	1268	53.3	3.13 / 74.4
25000	49.2	6223	1984	83.0	3.14 / 75.0
30000	55.4	8997	2852	119.3	3.15 / 75.4

Πίνακας 4.4: Σύγκριση του χρόνου υπολογισμού της συνολικής μη δεσμικής ενέργειας σε CPU και GPU

¹⁸ Η παράλληλη άθροιση γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε τα *threads* που χρησιμοποιούνται να είναι πολλαπλάσια του 32 (*warpsize*), όπου αυτό είναι εφικτό, προκειμένου να αποφεύγονται οι σχετικές καθυστερήσεις στην εκτέλεση του κώδικα (*code divergence*). Τέτοιες όμως καθυστερήσεις συμβαίνουν αναγκαστικά στα 5 τελευταία βήματα όπου συμμετέχουν 16, 8, 4, 2, και 1 *thread(s)*.

Από τη σύγκριση των υπολογιστικών χρόνων (πιν. 4.4) προκύπτει ότι ο υπολογισμός της μη δεσμικής ενέργειας ακόμα και στη GPU₁ είναι (κατά μέσο όρο) 3.15 φορές γρηγορότερος, ενώ στη GPU₂ είναι 74.8 φορές ταχύτερος. Επίσης, οι μετρήσεις επιβεβαιώνουν τη θεωρητική πρόβλεψη με βάση την ανάλυση της πολυπλοκότητας του αλγορίθμου (πιν. 3.2α), σύμφωνα με την οποία ο υπολογιστικός χρόνος στην περίπτωση της χρήσης λιστών είναι ανάλογος του μεγέθους του συστήματος N , ενώ χωρίς λίστες είναι ανάλογος του N^2 , είτε ο υπολογισμός γίνει στη CPU είτε στη GPU (εικ. 4.4γ).



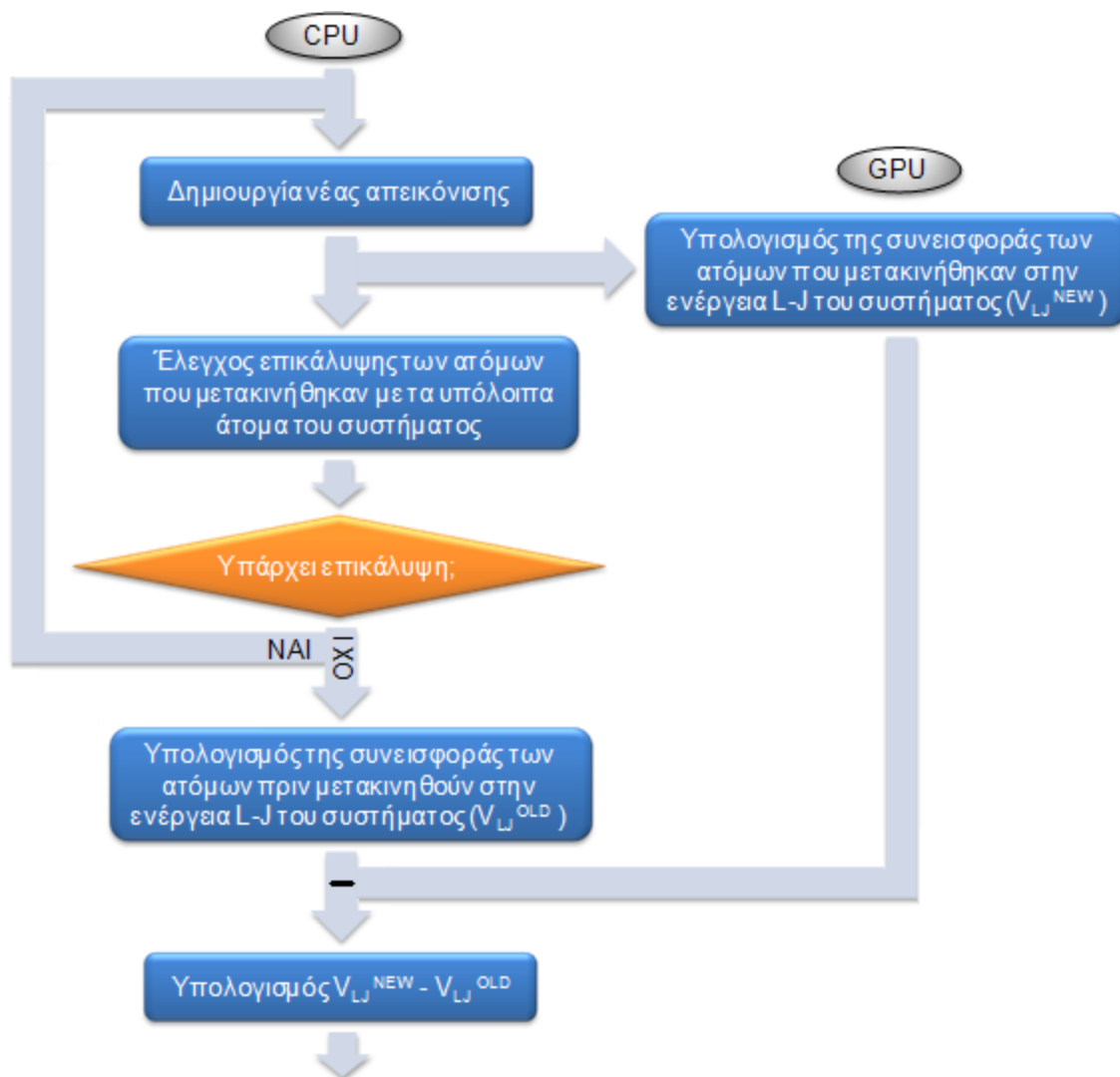
Εικόνα 4.4γ: Χρόνος που απαιτείται για τον υπολογισμό της μη δεσμικής ενέργειας συναρτήσει του μεγέθους του συστήματος σε CPU και GPU

4.3.2 Υπολογισμός της μη δεσμικής ενέργειας της νέας απεικόνισης

Η μεταφορά των λιστών από τη CPU στη GPU (και αντίστροφα αν χρειαστεί) είναι ιδιαίτερα χρονοβόρα, λόγω του μεγέθους τους αλλά και του πολύ αργού ρυθμού μεταφοράς μέσω του διαύλου PCI-E που υποστηρίζουν οι σύγχρονες κάρτες γραφικών. Έτσι, επιχειρήθηκε ο υπολογισμός στη GPU της συνεισφοράς των ατόμων που μετακινήθηκαν στην ενέργεια L-J της νέας απεικόνισης, χωρίς τη χρήση λιστών. Ο υπολογισμός αφορά όλες τις κινήσεις MC, εκτός από την κίνηση της διακύμανσης όγκου όπου προφανώς δε συμφέρει για μεγάλα συστήματα (πιν. 4.4).

4. Βελτιστοποίηση του κώδικα προσομοίωσης PE

Το διάγραμμα ροής των υπολογιστικών διαδικασιών φαίνεται στην παρακάτω εικόνα (εικ. 4.5). Ο παράλληλος υπολογισμός της ενέργειας L-J της νέας απεικόνισης στη GPU επικαλύπτεται με τον έλεγχο για επικάλυψη των ατόμων που μετακινήθηκαν και τον υπολογισμό της ενέργειας L-J της παλιάς απεικόνισης που γίνονται στη CPU. Στην περίπτωση που βρεθεί επικάλυψη η κίνηση απορρίπτεται αμέσως, χωρίς να χρειάζεται να ολοκληρωθεί ο υπολογισμός στη GPU. Η επιτάχυνση στην κίνηση CONROT που προέκυψε από την τροποποίηση αυτή του κώδικα είναι 21 – 28% ανάλογα με το σύστημα προσομοίωσης και την κάρτα γραφικών που χρησιμοποιήθηκε. Στις κινήσεις REP, ROT, FLIP μετρήθηκε επιβράδυνση του κώδικα, ενώ εφαρμογή στις κινήσεις αλλαγής της συνδετικότητας δεν έχει ιδιαίτερη σημασία, αφού συνήθως οι κινήσεις αυτές απορρίπτονται πριν να φτάσουν στον υπολογισμό των ενεργειών L-J της νέας και της παλιάς απεικόνισης.



Εικόνα 4.5: Υπολογισμός στη GPU της συνεισφοράς των ατόμων που μετακινήθηκαν στην ενέργεια L-J της νέας απεικόνισης

Αξίζει να τονιστεί ότι το αρνητικό αποτέλεσμα στις κινήσεις REP, ROT και FLIP οφείλεται στις καθυστερήσεις για τη μεταφορά δεδομένων από τη CPU στη GPU και αντίστροφα, αλλά και το χρόνο (*overhead*) που χρειάζεται μέχρι την έναρξη των αντίστοιχων μεταφορών, καθώς και την εκτέλεση του πυρήνα. Στην κίνηση CONROT, επειδή μετακινούνται συνολικά πέντε άτομα, οι παραπάνω καθυστερήσεις έχουν μικρότερη επίδραση κι έτσι επιτυγχάνεται τελικά κάποια μικρή επιτάχυνση. Ούτως η άλλως, αν και η διαδικασία υπολογισμού της μη δεσμικής ενέργειας παραλληλοποιείται εύκολα με αποτέλεσμα την αποδοτική εφαρμογή σε GPU, το αντίστοιχο ποσοστό του υπολογιστικού χρόνου είναι σχετικά μικρό κι επομένως δεν αναμένονταν σημαντικά οφέλη από τη βελτιστοποίηση αυτή του κώδικα.

4.3.3 Προτάσεις για την αποδοτικότερη εκτέλεση του κώδικα σε GPU

Οι υπολογιστικές διαδικασίες του αλγόριθμου MC που απαιτούν το μεγαλύτερο χρόνο, αν συμπεριληφθούν και οι βελτιστοποιήσεις του σειριακού κώδικα, είναι η επιλογή γεφυρώσιμου ατόμου στη DB, η επίλυση του προβλήματος γεφύρωσης των σύνθετων κινήσεων, ο υπολογισμός της συνολικής μη δεσμικής ενέργειας της νέας απεικόνισης στη VF, καθώς και ο υπολογισμός της συνεισφοράς στη μη δεσμική ενέργεια των ατόμων που μετακινήθηκαν σε όλες τις άλλες κινήσεις. Επειδή ο χρόνος που απαιτείται για τη μεταφορά δεδομένων από τη CPU στη GPU και αντίστροφα, μαζί με τις χρονικές καθυστερήσεις που εισάγονται αναπόφευκτα για την εκτέλεση κώδικα στη GPU, είναι συγκρίσιμος με το χρόνο που απαιτεί η εκάστοτε υπολογιστική διαδικασία στη CPU, δεν είναι δυνατό να επιτευχθεί (σημαντική) επιτάχυνση από την εκτέλεση μεμονωμένων υπολογιστικών διαδικασιών στη GPU.

Έτσι, η μόνη λύση είναι να μειωθούν οι μεταφορές δεδομένων από τη CPU στη GPU και αντίστροφα, και να συνενωθούν οι πυρήνες της CUDA που εκτελούν διαφορετικές υπολογιστικές διαδικασίες στη GPU, ώστε να μειωθούν και οι αντίστοιχες κλήσεις των πυρήνων. Αυτό συνεπάγεται υποχρεωτικά τη μεταφορά του μεγαλύτερου μέρους (>90%) του κώδικα σε CUDA και την παραλληλοποίηση όλων εκείνων των υπολογιστικών διαδικασιών στις οποίες αυτή είναι δυνατή να γίνει. Πιο συγκεκριμένα, προτείνεται η εκτέλεση όλων των κινήσεων MC να γίνεται αποκλειστικά και μόνο στη GPU, με συνέπεια τα δεδομένα (πχ. λίστες) να βρίσκονται στη μνήμη της κάρτας γραφικών, ενώ στη CPU μπορούν να παραμείνουν οι διαδικασίες που πραγματοποιούνται στην αρχή της εκτέλεσης του κώδικα (διάβασμα αρχικής απεικόνισης και παραμέτρων προσομοίωσης από το αρχείο εισόδου, έλεγχος εγκυρότητας αρχικής απεικόνισης, κλπ.), καθώς και οι διαδικασίες που εκτελούνται κάθε έναν προκαθορισμένο αριθμό κινήσεων (αποθήκευση σε κατάλληλο αρχείο της τρέχουσας απεικόνισης και των μέσων όρων σημαντικών μεγεθών, περιοδικοί έλεγχοι, κλπ.).

Αξίζει να τονιστεί ότι αρκετές διαδικασίες σε μία κίνηση MC είτε δεν παραλληλοποιούνται, αφού είναι εγγενώς σειριακές, είτε η παραλληλοποίησή τους δεν

αναμένεται ιδιαίτερα αποδοτική¹⁹. Σε αυτές συμπεριλαμβάνεται η δημιουργία της νέας (δοκιμαστικής) απεικόνισης στην αρχή κάθε κίνησης, η εφαρμογή του αντίστοιχου κριτήριου αποδοχής και η ενημέρωση των κατάλληλων δομών δεδομένων στην περίπτωση που η κίνηση γίνει αποδεκτή, καθώς και η, ιδιαίτερα σημαντική για το συνολικό υπολογιστικό χρόνο, επίλυση του προβλήματος της γεφύρωσης μέσω τριμερούς. Οι διαδικασίες αυτές, αν και καταλαμβάνουν μικρό σχετικά ποσοστό του συνολικού υπολογιστικού χρόνου στο σειριακό κώδικα, αναμένεται να παίξουν σημαντικό ρόλο σε μια μεταφορά του κώδικα σε CUDA, θέτοντας ουσιαστικά το άνω όριο στην αναμενόμενη συνολική επιτάχυνση. Μια θεωρητική εκτίμηση της επιτάχυνσης που μπορεί να επιτευχθεί είναι εξαιρετικά δύσκολη, αφού εξαρτάται από ένα πλήθος διαφορετικών παραγόντων όπως η υπολογιστική ισχύς της κάρτας γραφικών, το μοριακό σύστημα προσομοίωσης και τα ποσοστά επιχείρησης των κινήσεων MC, κλπ.

Για την ταχύτερη εκτέλεση του κώδικα σε GPU, προτείνεται η χρήση μόνο μιας λίστας συνδεδεμένων κελιών με ακμή μικρότερη ή ίση από την ακμή των κελιών που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο επικάλυψης, η οποία με κατάλληλη τροποποίηση του κώδικα μπορεί να αντικαταστήσει τις βασικές λίστες. Αν μάλιστα ή ακμή των κελιών επιλεγεί επαρκώς μικρή, ώστε κάθε κελί να περιλαμβάνει το πολύ ένα άτομο, ο παράλληλος κώδικας της δημιουργίας και ενημέρωσης της λίστας μπορεί να απλοποιηθεί περαιτέρω. Επίσης, ο έλεγχος για επικάλυψη που γινόταν στο σειριακό κώδικα με κύριο στόχο τη γρήγορη απόρριψη της κίνησης πριν να γίνει ο υπολογιστικά απαιτητικός υπολογισμός των μη δεσμικών ενεργειών της παλιάς και της νέας απεικόνισης, στον παράλληλο κώδικα θα μπορούσε πιθανόν να παραλειφθεί. Τέλος, η επίλυση του προβλήματος της τριμερούς γεφύρωσης εκτιμάται ότι θα ήταν προτιμότερο να γίνει με τη μεθοδολογία των Wu και Deem, που το ανάγουν σε ένα πρόβλημα ιδιοτιμών ισοδύναμο με την εύρεση λύσης μιας πολυωνυμικής εξίσωσης $16^{ου}$ βαθμού.

¹⁹ Η αποδοτικότητα μιας παράλληλης υπολογιστικής διαδικασίας μειώνεται στις περιπτώσεις που δεν είναι δυνατή η χρήση όλων των διαθέσιμων *threads* της GPU για τον αντίστοιχο υπολογισμό, καθώς επίσης και σε εκείνες τις περιπτώσεις που απαιτούνται πολύ συχνές μεταφορές δεδομένων από τη μνήμη της συσκευής ή διακλαδώσεις του κώδικα.

5. Προσομοιώσεις

5.1 Μεθοδολογία δημιουργίας αρχικών απεικονίσεων

Η δημιουργία αρχικών απεικονίσεων των μονοδιάσπαρτων πολυμερικών πηγμάτων γίνεται βασικά σε δύο διαδοχικά στάδια: πρώτα δημιουργούνται οι γραμμικές αλυσίδες στο κουτί της προσομοίωσης, κι έπειτα γίνεται ελαχιστοποίηση της συνολικής ενέργειας του συστήματος με στόχο η αρχική απεικόνιση να βρίσκεται όσο το δυνατόν πιο κοντά στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, ώστε να περιοριστεί ο απαιτούμενος αριθμός κινήσεων MC για την εξαγωγή των ζητούμενων ιδιοτήτων.

Αρχικά, με τη βοήθεια του λογισμικού *Amorphous Builder* και παραμέτρους εισόδου τον αριθμό και το μήκος των αλυσίδων, την πυκνότητα του συστήματος $\rho=0.766\text{g/cm}^3$ και τη θερμοκρασία της προσομοίωσης $T=450\text{K}$, δημιουργείται μια απεικόνιση του συστήματος. Ο αλγόριθμος βασίζεται στη μεροληπτική δημιουργία των αλυσίδων με βάση την αύξηση της συνολικής ενέργειας κατά τη σταδιακή εισαγωγή ζευγαριών ατόμων στο σύστημα. Στόχος είναι η ελαχιστοποίηση των αλληλοεπικαλύψεων των ατόμων (ελαχιστοποίηση της μη δεσμικής ενέργειας) με ταυτόχρονη δημιουργία κατανομών πιθανότητας των γωνιών δεσμών και στρέψης που προβλέπονται από τα δυναμικά U_{bend} και U_{tor} αντίστοιχα για τη θερμοκρασία της προσομοίωσης (εικ. 3.2).

Οι πολυμερικές αλυσίδες δημιουργούνται παράλληλα στο κουτί της προσομοίωσης αντιμετωπίζοντας την ίδια ακριβώς δυσκολία εισαγωγής τους: αρχικά εισάγεται τυχαία το πρώτο τριμερές της κάθε αλυσίδας με στατιστικό βάρος των παράγοντα Boltzmann της μη δεσμικής ενέργειας, αποφεύγοντας έτσι πιθανές επικαλύψεις. Κατόπιν επιλέγεται τυχαία με βάση την κατανομή πιθανότητάς τους ένα σύνολο γωνιών δεσμών και διέδρων γωνιών για τα δύο επόμενα άτομα κάθε αλυσίδας. Για κάθε ζεύγος ατόμων υπολογίζεται η θέση τους και στη συνέχεια η συνολική αύξηση της ενέργειας που προκύπτει από την αλληλεπίδρασή τους με τα άλλα άτομα του συστήματος, ενώ τελικά επιλέγεται τυχαία ένα ζευγάρι με στατιστικό βάρος των παράγοντα Boltzmann της αύξησης στη συνολική ενέργεια του συστήματος. Στην περίπτωση που δεν είναι δυνατή η ένθεση κανενός ζευγαριού λόγω επικαλύψεων, οι θέσεις των δύο νέων ατόμων προκύπτουν από μια τεχνική ελαχιστοποίησης της συνολικής ενέργειας του συστήματος. Για την επιτάχυνση του κώδικα χρησιμοποιούνται συνδεδεμένες λίστες κελιών.

Παρά το γεγονός ότι ο αλγόριθμος επιχειρεί να αποφύγει επικαλύψεις των ατόμων, η απεικόνιση που δημιουργείται συνήθως έχει πολύ μεγάλη ενέργεια και χρειάζεται ελαχιστοποίηση. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται το λογισμικό ανοιχτού κώδικα *LAMMPS* που υλοποιεί μια παραλλαγή του αλγόριθμου *Newton* κατά την οποία δε χρειάζεται ο υπολογισμός της Εσσιανής μήτρας της ενέργειας, που έχει πολύ μεγάλες απαιτήσεις μνήμης. Η ελαχιστοποίηση γίνεται ως προς τη συνολική ενέργεια του συστήματος σε δύο βήματα: στο πρώτο επιχειρείται η εξά-

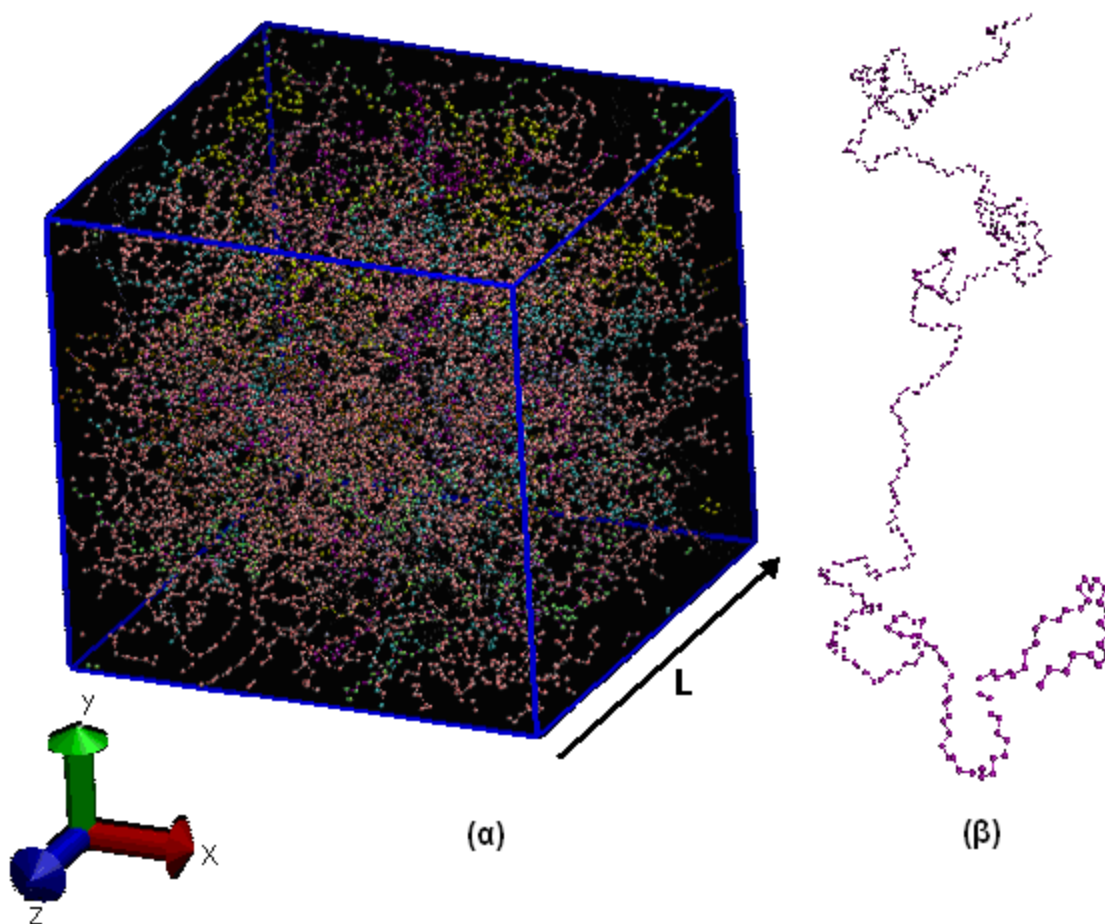
5. Προσομοιώσεις

λειψη πιθανών επικαλύψεων των ατόμων, ενώ το δεύτερο έχει ως στόχο την προσέγγιση της πραγματικής δομής. Το μήκος των δεσμών θεωρείται ότι ταλαντώνεται γύρω από τη θέση ισορροπίας του, με συνέπεια στην ελαχιστοποίηση να υπεισέρχεται και το αντίστοιχο αρμονικό δυναμικό των δεσμών. Επίσης, επειδή το *LAMMPS* δεν υποστηρίζει το δυναμικό στρέψης Toxvaerd (σχ. 3.3), αλλά και για την επαλήθευση της μοριακής γεωμετρίας της απεικόνισης, ακολουθεί ένα τρίτο (προαιρετικό) βήμα ελαχιστοποίησης: γίνεται μια σύντομη προσομοίωση NVT MC σε θερμοκρασία $T=0\text{K}$, χρησιμοποιώντας μόνο τις απλές κινήσεις MC (REP 20%, ROT 5%, FLIP 75%).

Σύστημα	20×500	15×1000	10×2000	5×5000	3×10000
$V_{\text{box}} [\text{\AA}^3]$	304030	456046	608061	760076	912092
$U_{\text{LJ}}^{\text{build}} \times N_{\text{A}}$ $U_{\text{LJ}}^{\text{min}} \times N_{\text{A}}$ $U_{\text{LJ}}^{\text{NVT}} \times N_{\text{A}}$ [kcal/mol]	2.70×10^{10} -3456.39 -4655.24	5.91×10^{10} -6413.79 -7746.49	6.65×10^{13} -9543.07 -10921.43	6.05×10^{11} -13150.24 -14342.06	8.76×10^{11} -16237.79 -18115.56
$U_{\text{bend}}^{\text{build}} \times N_{\text{A}}$ $U_{\text{bend}}^{\text{min}} \times N_{\text{A}}$ $U_{\text{bend}}^{\text{NVT}} \times N_{\text{A}}$ [kcal/mol]	4043.03 3429.85 3271.22	5663.43 3428.53 3641.26	8913.96 4011.01 4423.67	10766.45 4846.41 5248.44	10946.98 5731.08 6366.63
$U_{\text{tor}}^{\text{build}} \times N_{\text{A}}$ $U_{\text{tor}}^{\text{min}} \times N_{\text{A}}$ $U_{\text{tor}}^{\text{NVT}} \times N_{\text{A}}$ [kcal/mol]	10277.52 9017.33 7560.49	15202.39 13161.07 11113.26	20638.22 17167.71 14837.30	25585.20 21095.38 18304.38	30326.39 25086.41 21474.91
$U_{\text{tot}}^{\text{build}} \times N_{\text{A}}$ $U_{\text{tot}}^{\text{min}} \times N_{\text{A}}$ $U_{\text{tot}}^{\text{NVT}} \times N_{\text{A}}$ [kcal/mol]	2.70×10^{10} 8990.79 6176.47	5.91×10^{10} 10175.81 7008.03	6.65×10^{13} 11635.65 8339.54	6.05×10^{11} 12791.55 9210.76	8.76×10^{11} 14579.70 9725.98

Πίνακας 5.1: Δημιουργία αρχικών απεικονίσεων των συστημάτων

Ο όγκος του κουτιού προσομοίωσης και οι ενέργειες των αρχικών απεικονίσεων που προκύπτουν με τη μεθοδολογία αυτή φαίνονται στον παραπάνω πίνακα (πιν. 5.1), όπου είναι φανερή η επίδραση της ελαχιστοποίησης στη μείωση των επικαλύψεων των ατόμων. Μια γραφική αναπαράσταση του κουτιού της προσομοίωσης δίνεται με τη βοήθεια του λογισμικού VMD στην παρακάτω εικόνα (εικ. 5.1α), όπου η κάθε αλυσίδα απεικονίζεται με διαφορετικό χρώμα 'τυλιγμένη'



Εικόνα 5.1: (α) Το κουτί της προσομοίωσης για σύστημα 20 αλυσίδων C_{500}
 (β) Η διαμόρφωση μιας αλυσίδας C_{500} χωρίς περιοδικές οριακές συνθήκες

με βάση τις περιοδικές οριακές συνθήκες μέσα στο κουτί. Επίσης, απεικονίζεται μια διαμόρφωση αλυσίδας 'ξετυλιγμένη' στο 3-Δ χώρο (εικ. 5.1β). Αξίζει να σημειωθεί ότι προκειμένου να μειώσουμε το μέγεθος των δύο συστημάτων με τις μεγαλύτερες αλυσίδες (C_{5000} , C_{10000}) κι επομένως και τον υπολογιστικό χρόνο προσομοίωσης, δημιουργήσαμε πολύ μικρά κουτιά, ή ισοδύναμα συστήματα με λίγες αλυσίδες, γεγονός που ενδέχεται να έχει αρνητικές επιπτώσεις σε κάποιες από τις προβλεπόμενες ιδιότητες.

5.2 Εξισορρόπηση των πολυμερικών συστημάτων

Οι προσομοιώσεις MC των πέντε πολυμερικών συστημάτων με διαφορετικά μήκη αλυσίδων γίνονται στο ισόθερμο – ισοβαρές στατιστικό σύνολο NPT , σε θερμοκρασία $T=450K$ και πίεση $P=1atm$. Τα ποσοστά των επιχειρούμενων κινήσεων MC (πιν. 5.2α) σε κάθε περίπτωση επιλέγονται με τη βοήθεια μιας σειράς

5. Προσομοιώσεις

σύντομων προσομοιώσεων και το συνυπολογισμό διάφορων μεγεθών όπως η μέση τετραγωνική μετατόπιση του κέντρου μάζας των αλυσίδων, οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης προσανατολισμού των διανυσμάτων που συνδέουν τα άκρα των αλυσίδων και των διανυσμάτων των δεσμών, η μεταβολή της ενέργειας του συστήματος και τα ποσοστά αποδοχής των κινήσεων. Σε γενικές γραμμές εφαρμόζονται όσα αναφέρθηκαν σχετικά με την επίδραση του πλήθους και μεγέθους των αλυσίδων στα επιχειρούμενα ποσοστά των διάφορων κινήσεων MC προκειμένου να είναι αποδοτικότερος ο αλγόριθμος (§3.4, 3.5).

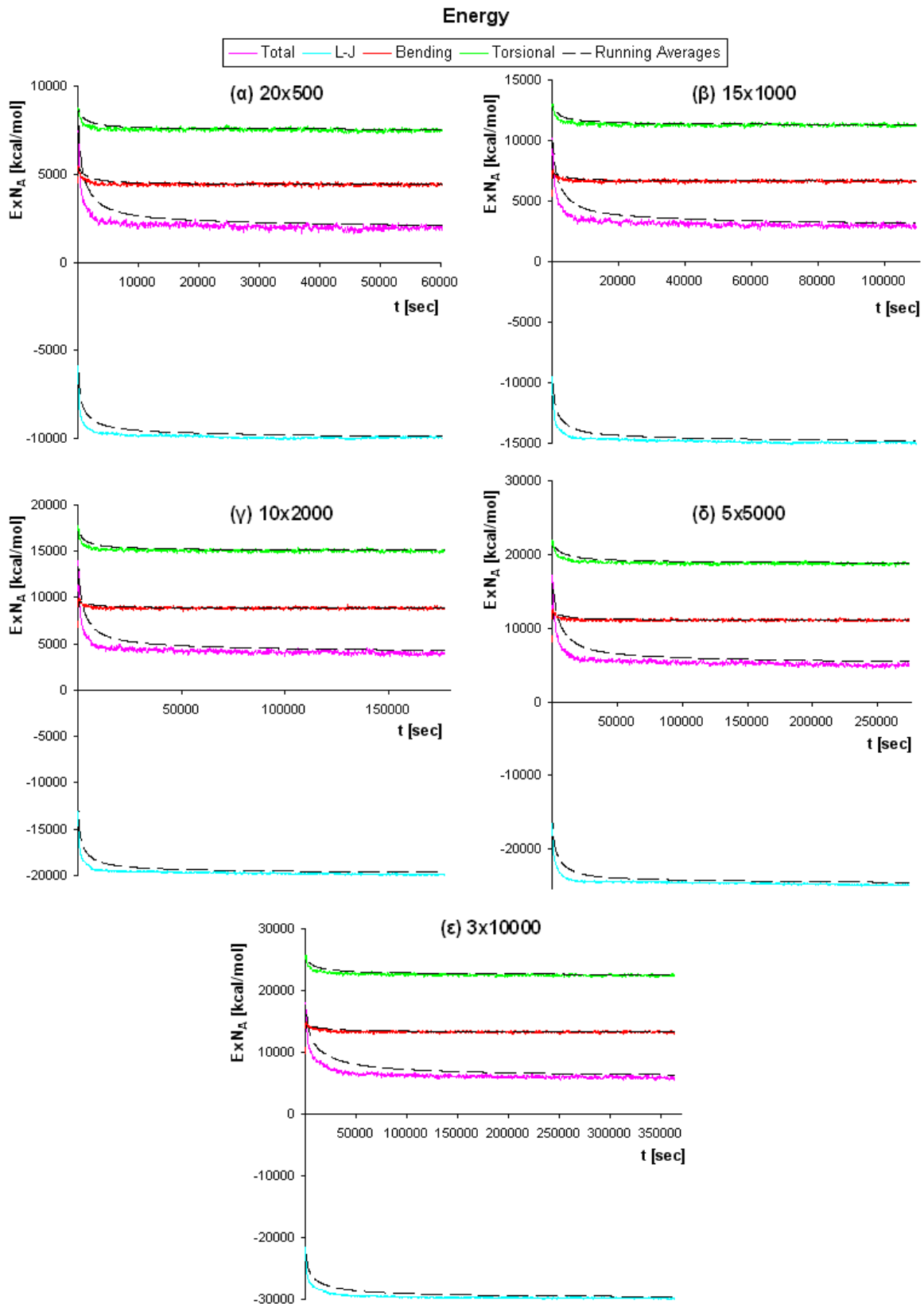
Σύστημα	20×500	15×1000	10×2000	5×5000	3×10000
REP [%]	10	8	7	6	3
ROT [%]	5	4	3	3	1
FLIP [%]	5	5	5	6	8
VF [%]	0.05	0.04	0.03	0.02	0.01
CONROT [%]	29.95	37.96	44.97	49.98	57.99
DB [%]	20	15	15	15	10
IDR [%]	15	15	10	10	10
IEB [%]	15	15	15	10	10

Πίνακας 5.2α: Ποσοστά των επιχειρούμενων κινήσεων MC

Προκειμένου να εξοικονομηθεί υπολογιστικός χρόνος εκτελείται μια σειρά διαδοχικών προσομοιώσεων²⁰ για κάθε μοριακό σύστημα (5×10^4 N κινήσεις MC) μέχρι την εξισορρόπηση του. Ως κριτήριο ισορροπίας θεωρείται η σύγκλιση των μέσων τιμών των επιμέρους συνιστωσών της ενέργειας, καθώς και του όγκου του εκάστοτε συστήματος σε σταθερή πιμή με απόκλιση <1%. Συνήθως πρώτα εξισορροπεί η ενέργεια κάμψης των γωνιών, έπειτα η ενέργεια στρέψης των δίεδρων γωνιών και τελευταία η μη δεσμική ενέργεια (εικ. 5.2), όπου παρατηρείται

²⁰ Οι προσομοιώσεις εκτελούνται σε επεξεργαστή Intel® Xeon® E5620 @2.4GHz, ενώ αξιοποιούνται όλες οι βελτιστοποιήσεις του σειριακού κώδικα που μεταγλωττίζεται με τον Intel® Fortran Compiler με τις παραμέτρους `-O3 -xHost -static -ip -ipo`. Ο υπολογιστικός χρόνος (cpu time) κάθε προσομοίωσης επηρεάζεται σημαντικά από το συνολικό αριθμό και το είδος των διεργασιών που εκτελούνται στους υπόλοιπους πυρήνες του επεξεργαστή, καθώς ανταγωνίζονται για τη χρήση κοινόχρηστων πόρων του συστήματος όπως πχ. της λανθάνουσας μνήμης, κλπ.

5.2 Εξισορρόπηση των πολυμερικών συστημάτων



Εικόνα 5.2: Ενέργεια συστήματος συναρτήσει του υπολογιστικού χρόνου

5. Προσομοιώσεις

και ανταλλαγή μέρους της ενδομοριακής συνιστώσας της με τη διαμοριακή. Γενικά, η ενέργεια των συστημάτων εξισορροπεί σχετικά γρήγορα, ενώ ο όγκος χρειάζεται περισσότερο χρόνο. Αν και τα συστήματα αποτελούνται από αλυσίδες διαφορετικού μήκους, η συνολική ενέργεια (και οι επιμέρους συνιστώσες της), καθώς και ο όγκος στην ισορροπία είναι με πολύ καλή προσέγγιση ανάλογα του μεγέθους του συστήματος, αφού πρόκειται για εκτατικές ποσότητες (εικ. 5.2).

Τα ποσοστά αποδοχής των κινήσεων MC στην ισορροπία φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (πιν. 5.2β). Παρατηρείται σημαντική μείωση στην αποδοχή της VF καθώς αυξάνεται το μέγεθος του συστήματος, γεγονός που θα μπορούσε να αντισταθμιστεί εν μέρει με κατάλληλη μείωση του ΔV_{\max} . Επίσης, με την αύξηση του μήκους των αλυσίδων μειώνεται το ποσοστό αποδοχής της διαμοριακής κίνησης αλλαγής της συνδετικότητας (DB), ενώ αυξάνονται τα ποσοστά αποδοχής των ενδομοριακών κινήσεων (IDR, IEB). Τα ποσοστά αποδοχής των υπόλοιπων κινήσεων δεν εμφανίζουν αξιοσημείωτες μεταβολές.

Σύστημα	20×500	15×1000	10×2000	5×5000	3×10000
REP [%]	8	8	8	8	8
ROT [%]	18	18	18	18	18
FLIP [%]	78	78	78	78	78
VF [%]	20	14	10	6	4
CONROT [%]	8	8	8	8	8
DB [%]	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0004
IDR [%]	0.0004	0.0005	0.0005	0.0006	0.0006
IEB [%]	0.13	0.13	0.14	0.16	0.17

Πίνακας 5.2β: Ποσοστά αποδοχής των κινήσεων MC

Αξίζει να τονιστεί ότι, αν και μεγάλα ποσοστά αποδοχής των κινήσεων MC είναι γενικά επιθυμητά, αυτά δεν είναι αρκετά από μόνα τους προκειμένου να εκτιμηθεί η ταχύτητα εξισορρόπησης ενός μοριακού συστήματος, καθώς συμπεριλαμβάνουν και πιθανές παλινδρομήσεις σε προηγούμενες απεικονίσεις που δε συμβάλλουν στην πορεία προς την ισορροπία. Έτσι, για την ικανότητα εξισορρόπησης των μοριακών συστημάτων ενός αλγόριθμου MC συνήθως χρησιμοποιούνται κατάλληλα ορισμένες συναρτήσεις του χρόνου (§5.3).

5.3 Υπολογιστική απόδοση

Μέτρο της ταχύτητας μιας προσομοίωσης αποτελεί η μέση τετραγωνική μετατόπιση των κέντρων μάζας των πολυμερικών αλυσίδων, και οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης προσανατολισμού των μοναδιαίων διανυσμάτων στη διεύθυνση των δεσμών και των διανυσμάτων που συνδέουν τα άκρα των αλυσίδων.

5.3.1 Μέση τετραγωνική μετατόπιση

Η μέση τετραγωνική μετατόπιση των κέντρων μάζας των πολυμερικών αλυσίδων (*Mean Square Displacement, MSD*) χαρακτηρίζει το ρυθμό απομάκρυνσης από μια αρχική απεικόνιση. Έτσι, ένα σύστημα εκτός ισορροπίας με μεγάλο MSD αναμένεται να συγκλίνει γρήγορα στην ισορροπία, ενώ όταν εξισορροπήσει αναμένεται να κινείται γρήγορα σαρώνοντας αποτελεσματικά την περιοχή του χώρου των απεικονίσεων που αντιστοιχεί στην ισορροπία.

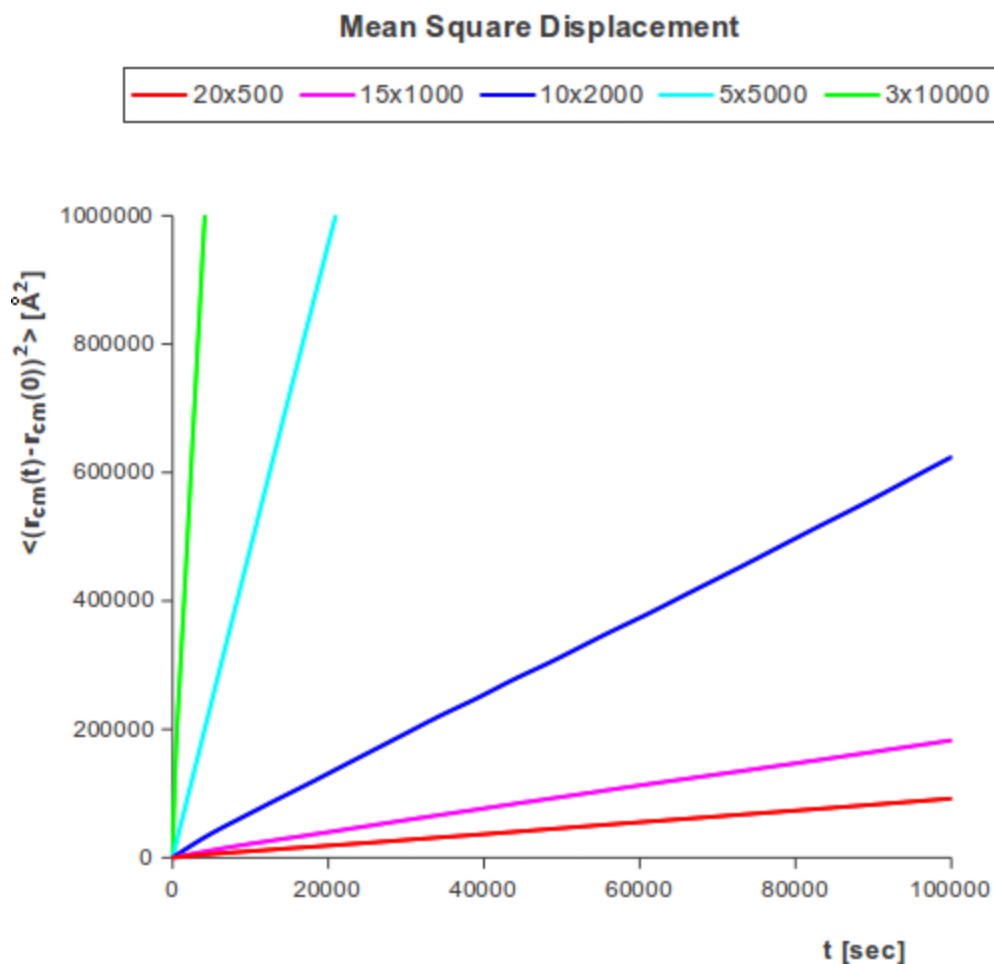
Σε αντίθεση με τη μοριακή δυναμική, όπου το MSD (κι επομένως ο συντελεστής διάχυσης) μειώνεται με το μήκος των αλυσίδων, στις προσομοιώσεις MC παρατηρείται σημαντική αύξηση (εικ. 5.3): το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στις κινήσεις μεταβλητής συνδετικότητας (και ειδικά τη DB) των οποίων η αποδοτικότητα αυξάνει με το μήκος των αλυσίδων, καθιστώντας τις κινήσεις αυτές απαραίτητες για την εξισορρόπηση συστημάτων με αλυσίδες μεγάλου μήκους, ενώ βέβαια στις απλές κινήσεις MC συμβαίνει ακριβώς το αντίθετο. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι στο χρόνο²¹ που διαρκεί μια τυπική προσομοίωση, οι αλυσίδες 'διαχέονται' σε μία απόσταση που είναι αρκετές φορές μεγαλύτερη από τις διαστάσεις τους και σημαντικά μεγαλύτερη από αυτή που είχε μετρηθεί σε προηγούμενες προσομοιώσεις μονοδιάσπαρων πολυμερικών τηγμάτων PE [9].

Ο υπολογισμός του MSD γίνεται μετά την ολοκλήρωση κάθε προσομοίωσης με τη βοήθεια ενός δυαδικού αρχείου που δημιουργείται κατά τη διάρκειά της και περιέχει τις θέσεις των κέντρων μάζας των αλυσίδων ανά τακτά προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα²². Ο μέσος όρος $\langle (\mathbf{r}_{cm}(t) - \mathbf{r}_{cm}(0))^2 \rangle$ λαμβάνεται πάνω σε όλες τις αλυσίδες του συστήματος και σε όλα τα στιγμιότυπα που απέχουν μεταξύ τους χρονικό διάστημα t . Για τη δημιουργία του αρχείου αποθήκευσης των στιγμιότυπων απαιτείται η προσθήκη κατάλληλου κώδικα που υπολογίζει τις συντεταγμένες των κέντρων μάζας των αλυσίδων, αφού αυτές πρώτα 'ξετυλιχθούν'

²¹ Για μια ακριβέστερη σύγκριση της μέσης τετραγωνικής μετατόπισης των κέντρων μάζας πολυμερικών αλυσίδων διάφορων μηκών θα έπρεπε να γίνει αναγωγή του υπολογιστικού χρόνου σε συστήματα ίδιου μεγέθους και βέβαια να χρησιμοποιηθούν τα ίδια ποσοστά επιχειρούμενων κινήσεων MC σε όλες τις προσομοιώσεις. Πάντως, η συνολική εικόνα της εξάρτησης του MSD από το μήκος των αλυσίδων δεν αλλάζει σημαντικά από αυτή της εικ. 5.3.

²² Στην πράξη, επειδή ο υπολογιστικός χρόνος εξαρτάται και από παράγοντες που δεν έχουν σχέση με την προσομοίωση, είναι ασφαλέστερο τα στιγμιότυπα να καταγράφονται ανά προκαθορισμένο αριθμό κινήσεων MC που τελικά ανάγεται στον αντίστοιχο μέσο χρόνο που μεσολαβεί.

με βάση τις περιοδικές οριακές συνθήκες (εικ. 5.1β).



Εικόνα 5.3: Μέση τετραγωνική μετατόπιση του κέντρου μάζας των πολυμερικών αλυσίδων συναρτήσει του υπολογιστικού χρόνου

Επίσης, χρειάζεται να προστεθεί κατάλληλος κώδικας στο τέλος κάθε αποδεκτής κίνησης MC που μεταβάλλει τη θέση του πρώτου ατόμου μιας αλυσίδας, ο οποίος να ενημερώνει έναν πίνακα που αποθηκεύει κατά πόσα κουτιά, σε κάθε διάσταση, απέχουν τα κουτιά όπου βρίσκονται τα αρχικά άτομα των αλυσίδων από το (κεντρικό) κουτί της προσομοίωσης (εικ. 3.3). Έτσι, το κουτί της προσομοίωσης έχει συντεταγμένες $(0, 0, 0)$, ενώ τα υπόλοιπα κουτιά (i_x, i_y, i_z) , όπου i_x, i_y, i_z ακέραιοι αριθμοί. Ειδικά σε μία αποδεκτή DB ακολουθείται η εξής διαδικασία: πριν την ανανέωση των συντεταγμένων ξετυλίγονται οι δύο αλυσίδες που συμμετέχουν στην κίνηση από την αρχή τους μέχρι τα σταθερά άτομα i, j_2 και αποθηκεύονται προσωρινά οι συντεταγμένες των τελευταίων, κατόπιν ανανεώνονται οι συντεταγμένες των ατόμων που μετακινήθηκαν, και τέλος οι αλυσίδες ξετυλίγονται από τα σταθερά άτομα i, j_2 προς τα πίσω μέχρι την αρχή τους, οπότε υπολογίζονται οι νέες συντεταγμένες των κουτιών στα οποία ανήκουν τα αρχικά άτομα των δύο αλυσίδων. Με ανάλογο τρόπο υπολογίζεται το κουτί όπου ανήκει το αρ-

χικό άτομο της αλυσίδας μετά από μια αποδεκτή κίνηση IEB στην περίπτωση που το σταθερό άτομο είναι το τελευταίο άτομο της αλυσίδας.

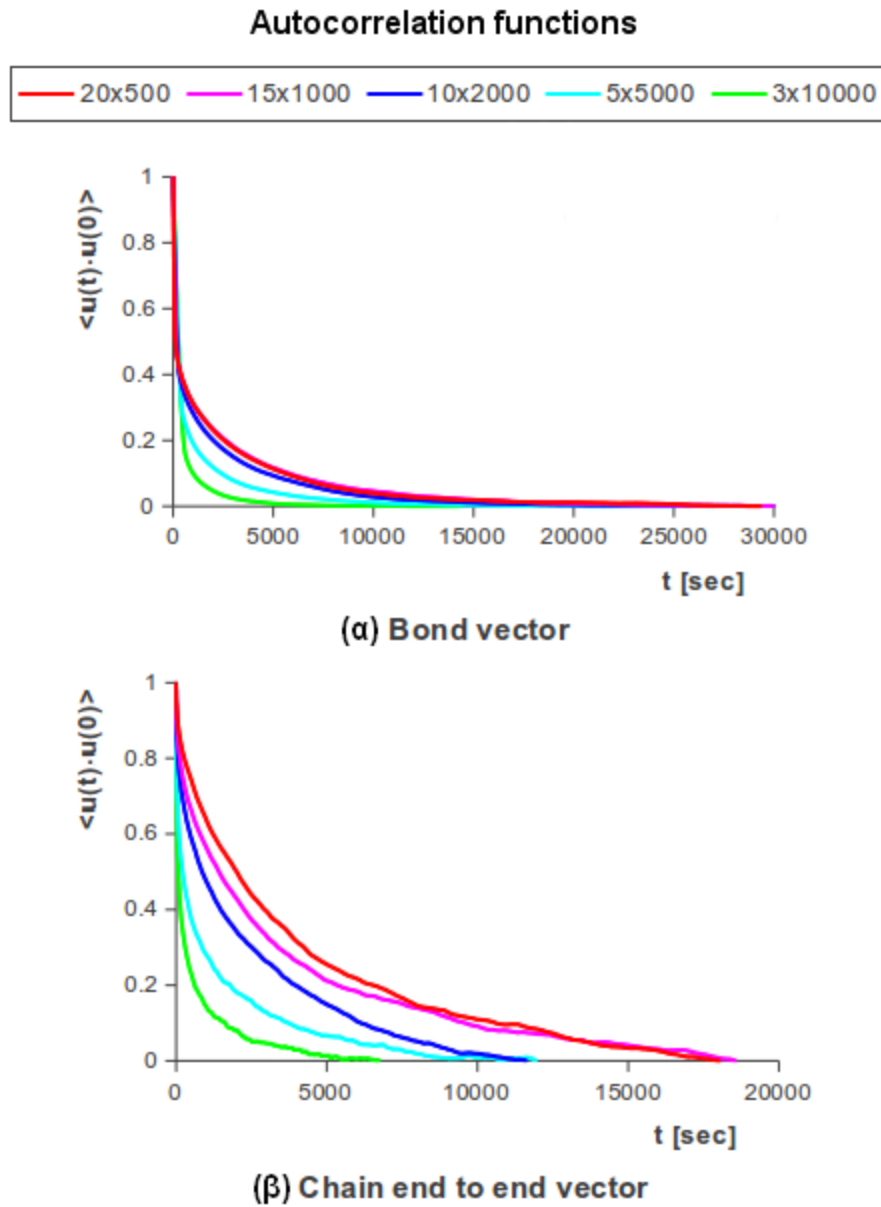
5.3.2 Συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης

Η πτώση των συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης (*autocorrelation functions*, ACFs) με τον υπολογιστικό χρόνο αποτελεί μέτρο της ταχύτητας με την οποία αποσυσχετίζονται τα αντίστοιχα μεγέθη, δηλαδή πόσο γρήγορα το σύστημα ‘ξεχνάει’ την αρχική του απεικόνιση. Η χρονική εξέλιξη της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης προσανατολισμού των μοναδιαίων διανυσμάτων \mathbf{u} στην κατεύθυνση των δεσμών (εικ. 5.4α) δίνει μια εκτίμηση της ταχύτητας εξισορρόπησης τοπικών χαρακτηριστικών του συστήματος, ενώ η πτώση της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης προσανατολισμού των μοναδιαίων διανυσμάτων \mathbf{u} στην κατεύθυνση των διανυσμάτων από άκρο σε άκρο των αλυσίδων (εικ. 5.4β) αναφέρεται στην εξισορρόπηση χαρακτηριστικών διαμόρφωσης μεγάλου μήκους.

Παρατηρούμε σημαντικά γρηγορότερη αποσυσχέτιση στα μεγαλύτερα συστήματα με τις μακρύτερες αλυσίδες (εικ. 5.4) και αρκετά γρηγορότερη από αυτή που είχε προκύψει από προσομοιώσεις παρόμοιων συστημάτων [9]. Στην περίπτωση των διανυσμάτων από άκρο σε άκρο των αλυσίδων, αυτό οφείλεται και πάλι στην αύξηση της αποδοτικότητας των κινήσεων DB και IEB στα συστήματα με αλυσίδες μεγάλου μήκους, ενώ για τα διανύσματα των δεσμών, όπου η αποσυσχέτιση είναι ακόμη ταχύτερη, κύριο ρόλο, εκτός βέβαια από τις CONROT και FLIP, παίζει η REP²³. Μία αρνητική αυτοσυσχέτιση θα σήμαινε ουσιαστικά τάση για αντίθετο προσανατολισμό των διανυσμάτων κι επομένως δεν έχει νόημα (θόρυβος), οπότε οι καμπύλες αποκόπτονται στο σημείο μηδενισμού τους.

Ο υπολογισμός των συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης γίνεται μετά την ολοκλήρωση κάθε προσομοίωσης από τα στιγμιότυπα των συντεταγμένων των αντίστοιχων διανυσμάτων που καταγράφονται ανά προκαθορισμένο αριθμό κινήσεων MC, αφού πρώτα ‘ξετυλιχθούν’ οι αλυσίδες με βάση τις περιοδικές οριακές συνθήκες. Ο μέσος όρος $\langle \mathbf{u}(t) \cdot \mathbf{u}(0) \rangle$ λαμβάνεται πάνω σε όλα τα στιγμιότυπα που απέχουν μεταξύ τους μέσο χρονικό διάστημα t που απαιτείται για τον προκαθορισμένο αριθμό κινήσεων της δειγματοληψίας, και σε όλους τους δεσμούς του συστήματος στην πρώτη περίπτωση (εικ. 5.4α), ενώ σε όλες τις αλυσίδες του συστήματος στη δεύτερη (εικ. 5.4β).

²³ Μία κίνηση ερπυσμού αρκεί για να μεταβάλλει όλους τους δεσμούς μιας αλυσίδας, εφόσον για την αρίθμησή τους χρησιμοποιείται το τοπικό σύστημα συντεταγμένων του Flory, κι επομένως στα συστήματα με λίγες αλυσίδες μεγάλου μήκους έχει μεγαλύτερο αντίκτυπο. Είναι βέβαια δυνατό ο κάθε δεσμός να θεωρηθεί ως μια ανεξάρτητη οντότητα που παραμένει ίδια όποια άτομα κι αν συνδέει. Σε αυτή την περίπτωση η εξισορρόπηση των τοπικών χαρακτηριστικών γίνεται ολοένα και πιο αργή καθώς αυξάνει το μέγεθος του συστήματος και μάλιστα μπορεί να απαιτεί σημαντικά μεγαλύτερο χρόνο σε σχέση με την εξισορρόπηση χαρακτηριστικών διαμόρφωσης μεγάλου μήκους στην περίπτωση πολύ μεγάλων συστημάτων [2].



Εικόνα 5.4: Χρονική εξέλιξη των συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης προσανατολισμού των διανυσμάτων (α) των δεσμών και (β) από άκρο σε άκρο των αλυσίδων

Τα ολοκληρώματα των συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης

$$\int_0^{\infty} \langle \mathbf{u}(0) \cdot \mathbf{u}(t) \rangle dt \quad (5.1)$$

δίνουν τους χαρακτηριστικούς χρόνους αποσυσχέτισης (*decorrelation times*) $\tau_{\text{dec,bond}}$ και $\tau_{\text{dec,end}}$ των χαρακτηριστικών διαμόρφωσης μικρού και μεγάλου

5.4 Θερμοδυναμικές ιδιότητες και χαρακτηριστικά δομής και διαμόρφωσης

μήκους αντίστοιχα. Μάλιστα ο μεγαλύτερος από αυτούς $\tau_{dec} = \max\{\tau_{dec,bond}, \tau_{dec,end}\}$ ($=\tau_{dec,end}$), αν υπολογιστεί σε αριθμό κινήσεων MC, μπορεί να χρησιμοποιηθεί στις επόμενες προσομοιώσεις ως το κατάλληλο διάστημα για τη λήψη ασυσχέτιστων μεταξύ τους στιγμιότυπων που θα χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό των μέσων όρων που εκφράζουν τις ιδιότητες του συστήματος σε ισορροπία (πιν. 5.3).

Σύστημα	20×500	15×1000	10×2000	5×5000	3×10000
$\tau_{dec, bond}$ [10^6 κινήσεις]	15	13	9	4	2
$\tau_{dec, end}$ [10^6 κινήσεις]	30	22	12	5	2
τ_{dec} [10^6 κινήσεις]	30	22	12	5	2

Πίνακας 5.3: Χαρακτηριστικοί χρόνοι αποσυσχέτισης

5.4 Θερμοδυναμικές ιδιότητες και χαρακτηριστικά δομής και διαμόρφωσης

Για την εξαγωγή των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων του συστήματος σε κατάσταση ισορροπίας, καθώς και των χαρακτηριστικών δομής και διαμόρφωσης των πολυμερικών αλυσίδων, ακολουθεί ένας δεύτερος κύκλος προσομοιώσεων. Ο συνολικός αριθμός των κινήσεων που χρησιμοποιούνται για την εξισορρόπηση των συστημάτων και την εξαγωγή των ιδιοτήτων δίνεται στον παρακάτω πίνακα (πιν. 5.4). Η συνολική διάρκεια των προσομοιώσεων ξεπερνάει τον ένα μήνα.

Σύστημα	20×500	15×1000	10×2000	5×5000	3×10000
Εξισορρόπηση [10^9 κινήσεις]	2	2.25	3	3.75	4.5
Εξαγωγή ιδιοτήτων [10^9 κινήσεις]	10	10	10	10	10
Σύνολο [10^9 κινήσεις]	12	12.25	13	13.75	14.5

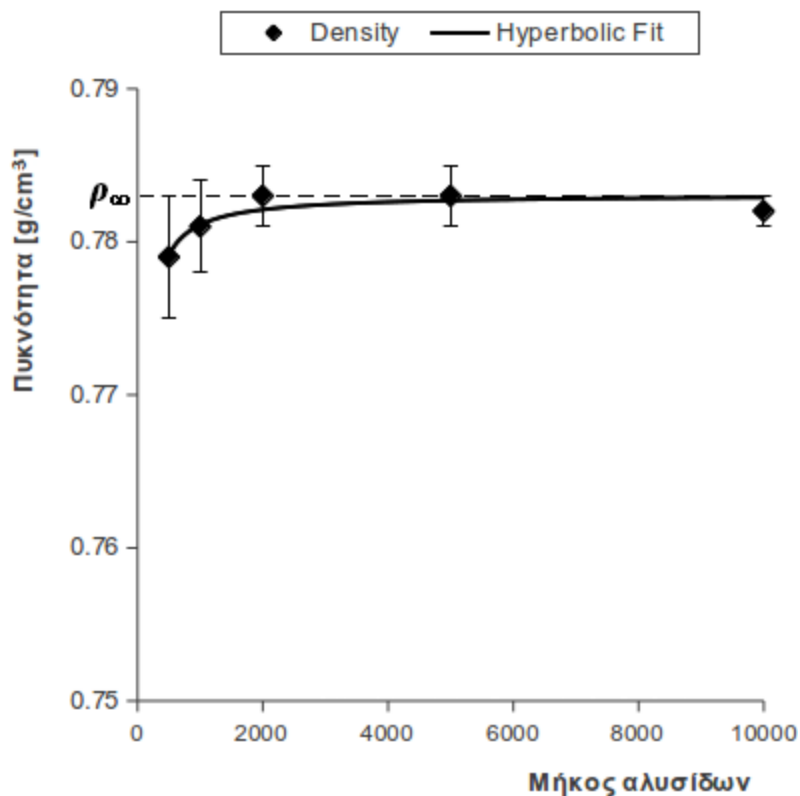
Πίνακας 5.4: Συνολικός αριθμός κινήσεων MC

5.4.1 Ογκομετρικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες

Η πυκνότητα των πολυμερικών συστημάτων υπολογίζεται από το μέσο όγκο τους. Η εξάρτηση από το μήκος των αλυσίδων ακολουθεί με καλή προσέγγιση μια υπερβολική συνάρτηση με παράμετρο τη θερμοκρασία T :

$$\rho(N, T) = \frac{\rho_{\infty}(T)}{1 + \frac{a_0(T)}{N}} \quad (5.2)$$

Στα συστήματα που μελετάμε, όμως, εδώ, η πυκνότητα βρίσκεται πολύ κοντά στην οριακή πυκνότητα για αλυσίδες άπειρου MB $\rho_{\infty} = (0.783 \pm 0.002) \text{g/cm}^3$, η οποία προκύπτει από την προσαρμογή της υπερβολικής καμπύλης της σχέσης (5.2) στα δεδομένα των προσομοιώσεων (εικ. 5.5). Αν και το μοριακό μοντέλο που χρησιμοποιείται έχει την τάση να υπερεκτιμά λίγο την πυκνότητα, η απόκλιση από την πειραματική τιμή $\rho_{\infty}(448\text{K}) = 0.766 \text{g/cm}^3$ είναι μόλις 2% [22].



Εικόνα 5.5: Πυκνότητα συναρτήσει του μήκους των αλυσίδων

Ο συντελεστής της ισόθερμης συμπιεστότητας κ_T υπολογίζεται από τις διακυμάνσεις του όγκου με βάση τη σχέση:

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dP} \right)_T = \beta \frac{\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2}{\langle V \rangle}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (5.3)$$

Για το μικρότερο σύστημα προκύπτει $\kappa_T = 1.1 \times 10^{-9} \text{Pa}^{-1}$, σε εξαιρετική συμφωνία με το πειραματικό αποτέλεσμα $\kappa_T = 1.15 \times 10^{-9} \text{Pa}^{-1}$ [19].

Η συνεκτική ενέργεια (*cohesive energy*) E_{coh} των συστημάτων είναι η ενέργεια που πρέπει να δαπανηθεί προκειμένου τα μόρια να διαχωριστούν σε άπειρη απόσταση μεταξύ τους:

$$|E_{coh}| = E_{intra} - E_{tot} = E_{LJ,intra} - E_{LJ} = -E_{LJ,inter} \quad (5.4)$$

Αφού η (μέση) συνολική μη δεσμική ενέργεια του συστήματος δίνεται στο τέλος της προσομοίωσης, αρκεί να υπολογιστεί η ενδομοριακή συνιστώσα της, αφού βέβαια 'ξετυλιχθούν' οι αλυσίδες κάθε απεικόνισης με βάση τις περιοδικές συνθήκες. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (πιν. 5.5).

Σύστημα	$ E_{coh} $ [kcal/mol]	δE_{coh} [kcal/mol]	δ [cal ^{1/2} /cm ^{3/2}]	δ_δ [cal ^{1/2} /cm ^{3/2}]
C₅₀₀	406	3	6.72	0.07
C₁₀₀₀	809	5	6.71	0.06
C₂₀₀₀	1607	11	6.70	0.07
C₅₀₀₀	3972	27	6.66	0.06
C₁₀₀₀₀	7965	60	6.67	0.07

Πίνακας 5.5: Συνεκτική ενέργεια και παράμετρος διαλυτότητας

Προκειμένου ένα υλικό να διαλυθεί, πρέπει πρώτα να υπερνικηθούν οι διμοριακές (συνεκτικές) δυνάμεις και τα μόριά του να διαχωριστούν μεταξύ τους από τα μόρια του διαλύτη. Ο J. H. Hildebrand πρότεινε την παράμετρο διαλυτότητας (*solubility parameter*) δ που ορίζεται ως η τετραγωνική ρίζα της πυκνότητας της συνεκτικής ενέργειας, κι επομένως είναι ενταπικό μέγεθος:

$$\delta = \sqrt{\frac{|E_{\text{coh}}|}{V_m}} \quad (5.5)$$

όπου V_m ο γραμμομοριακός όγκος. Η παράμετρος διαλυτότητας αποτελεί ένα μέτρο της διαλυτότητας μη πολικών υλικών, όπως πολλά πολυμερή (PE). Υλικά με παρόμοιες τιμές διαλυτότητας είναι πιθανόν αναμείξιμα μεταξύ τους. Για το πολυαιθυλένιο είναι $\delta=7.7 - 8.4 \text{ cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$ σε θερμοκρασία δωματίου [25], ενώ η παράμετρος διαλυτότητας μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Από τις προσομοιώσεις προκύπτει $\delta \approx 6.7 \text{ cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$ για $T=450\text{K}$ (πιν. 5.5).

5.4.2 Χαρακτηριστικά διαμόρφωσης των αλυσίδων

Το τετράγωνο της απόστασης των άκρων μιας αλυσίδας R^2 (σχ. 5.6α) και η γυροσκοπική ακτίνα R_g που ορίζεται ως η μέση τιμή της απόστασης των ατόμων μιας αλυσίδας από το κέντρο μάζας της (σχ. 5.6β), αποτελούν χαρακτηριστικά μεγέθη των πολυμερικών αλυσίδων:

$$R^2 = \mathbf{r}_{N_{\text{at}}} - \mathbf{r}_1 \quad (5.6\alpha)$$

$$R_g^2 = \frac{1}{N_{\text{at}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{at}}} \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{\text{cm}} \quad (5.6\beta), \quad \mathbf{r}_{\text{cm}} = \frac{1}{N_{\text{at}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{at}}} \mathbf{r}_i$$

όπου \mathbf{r}_i το διάνυσμα θέσης του ατόμου $i = 1, 2, \dots, N_{\text{at}}$. Οι μέσοι όροι $\langle R^2 \rangle$, $\langle R_g^2 \rangle$ λαμβάνονται μετά το τέλος της προσομοίωσης πάνω σε όλες τις αλυσίδες του συστήματος και σε όλες τις απεικονίσεις που έχουν αποθηκευτεί, αφού βέβαια 'ξετυλιχθούν' και πάλι οι αλυσίδες με βάση τις περιοδικές οριακές συνθήκες.

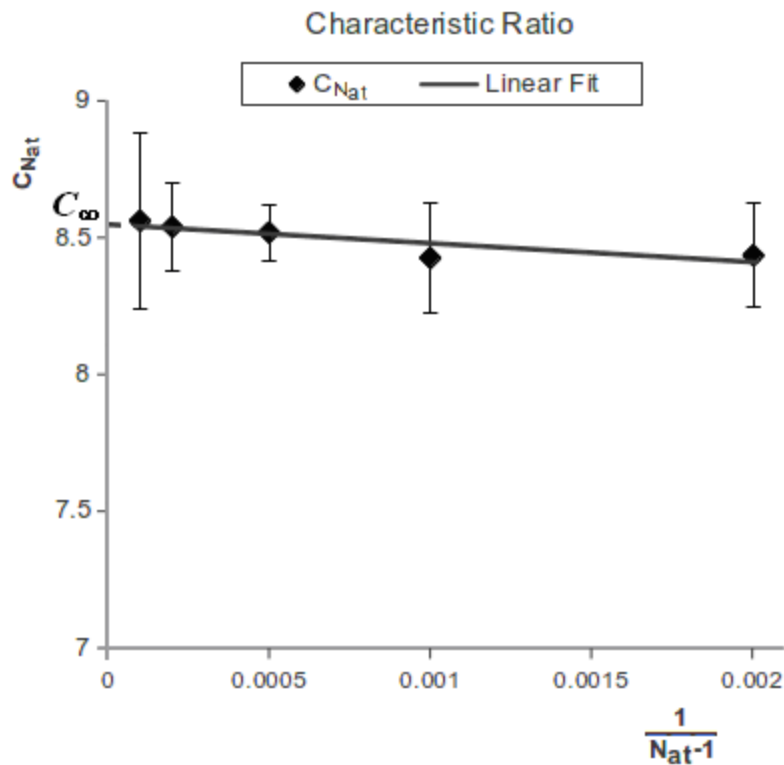
Σύμφωνα με την υπόθεση του P. J. Flory (*random coil hypothesis*), οι διαμορφώσεις των αλυσίδων στο πολυμερικό τήγμα πρέπει να είναι αδιατάρακτες (*unperturbed*), δηλαδή παρόμοιες με αυτές των απομονωμένων αλυσίδων που υπόκεινται μόνο σε τοπικές αλληλεπιδράσεις²⁴. Για αδιατάρακτες αλυσίδες μεγάλου μήκους, όπως αυτές που προσομοιώνουμε εδώ, και με βάση το μοντέλο περιστροφικών ισομερικών καταστάσεων (*Rotational Isomeric State model*) που προσεγγίζει τα πραγματικά πολυμερή, ισχύει η σχέση:

²⁴ Μοριακές προσομοιώσεις πολυμερικών τμημάτων PE σε ατομικό επίπεδο επιβεβαιώνουν την υπόθεση του Flory, συγκρίνοντας χαρακτηριστικά διαμόρφωσης με αυτά των αντίστοιχων απομονωμένων αλυσίδων που υπόκεινται στα ίδια ακριβώς δυναμικά, αν εξαιρεθούν οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις και οι μη δεσμικές ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις ατόμων που απέχουν περισσότερο από 4 δεσμούς [23].

$$\langle R^2 \rangle = C_\infty (N_{\text{at}} - 1) l^2 \quad (5.7\alpha)$$

όπου ο χαρακτηριστικός λόγος C_∞ αποτελεί μέτρο της δυσκαμψίας της αλυσίδας και εξαρτάται από τη φύση των τοπικών αλληλεπιδράσεων που καθορίζονται από τη χημική δομή των ατόμων. Επίσης, για αδιατάρακτες μακριές αλυσίδες ισχύει η σχέση:

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{6} \langle R^2 \rangle \quad (5.7\beta)$$



Εικόνα 5.6: Χαρακτηριστικός λόγος των αλυσίδων συναρτήσει του αντιστρόφου του αριθμού των δεσμών

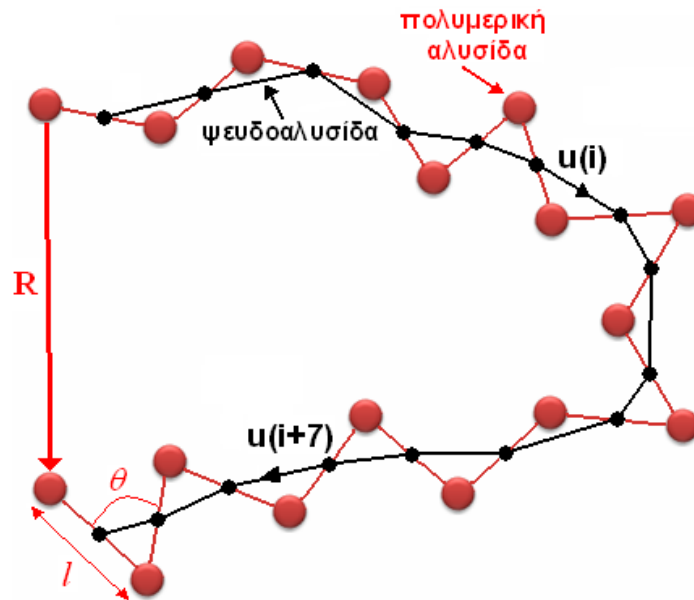
Από τη μέση τιμή του τετραγώνου της γυροσκοπικής ακτίνας που προκύπτει από τις προσομοιώσεις, με βάση τις σχέσεις (5.7α,β), υπολογίζεται ένας χαρακτηριστικός λόγος για κάθε μήκος αλυσίδας. Βέβαια, επειδή τα μήκη των αλυσίδων είναι μεγάλα σε όλα τα συστήματα των προσομοιώσεων, οι χαρακτηριστικοί λόγοι που υπολογίζονται βρίσκονται πολύ κοντά στην οριακή τιμή C_∞ για αλυσίδες άπειρου μήκους. Επίσης, σημειώνεται ότι χρησιμοποιούμε το $\langle R_g^2 \rangle$, διότι ο υπολογισμός του είναι πιο ακριβής (περιέχει μικρότερο σφάλμα) από τον αντίστοιχο υπολογισμό του $\langle R^2 \rangle$. Σχεδιάζοντας την ευθεία $C_{\text{Nat}} = f(1/(N_{\text{at}}-1))$ και προεκτείνοντάς την, παίρνουμε την τιμή του $C_\infty = 8.55 \pm 0.08$ στην τομή της με τον

κάθετο άξονα (εικ. 5.6), η οποία βρίσκεται σε καλή συμφωνία με τις νεότερες πειραματικές μετρήσεις που δίνουν $C_{\infty}(400\text{K})^{25} = 8.7 - 10.5$ [24].

Επίσης, ως μέτρο ευκαμψίας των αλυσίδων, χρησιμοποιείται και το χαρακτηριστικό μήκος δυσκαμψίας ξ_p (*persistence length*) που ορίζεται ως η μέση τιμή του αθροίσματος των προβολών όλων των δεσμών $j \geq i$ πάνω στο δεσμό i που απέχει αρκετά από τα άκρα μιας αλυσίδας άπειρου μήκους. Έτσι, από τη μέση τιμή της προβολής του από άκρο σε άκρο διανύσματος \mathbf{R} στη διεύθυνση του πρώτου δεσμού, πάνω σε όλες τις αλυσίδες και σε όλες τις απεικονίσεις του συστήματος, προκύπτει $\xi_p = (7.4 \pm 0.4)\text{\AA}$ σε καλή συμφωνία με το αποτέλεσμα $\xi_p(450\text{K}) = 7.126\text{\AA}$ άλλων προσομοιώσεων συστημάτων με αλυσίδες μικρότερου μήκους [26]. Επίσης, το χαρακτηριστικό μήκος δυσκαμψίας μπορεί να προκύψει από το χαρακτηριστικό λόγο στο όριο των αλυσίδων άπειρου μήκους με βάση τη σχέση [13]:

$$\xi_p = \frac{l}{2} \left[\left(\frac{\langle R^2 \rangle}{(N_{\text{at}} - 1)l^2} \right)_{N_{\text{at}} \rightarrow \infty} + 1 \right] = \frac{l}{2} C_{\infty} + 1 \quad (5.8)$$

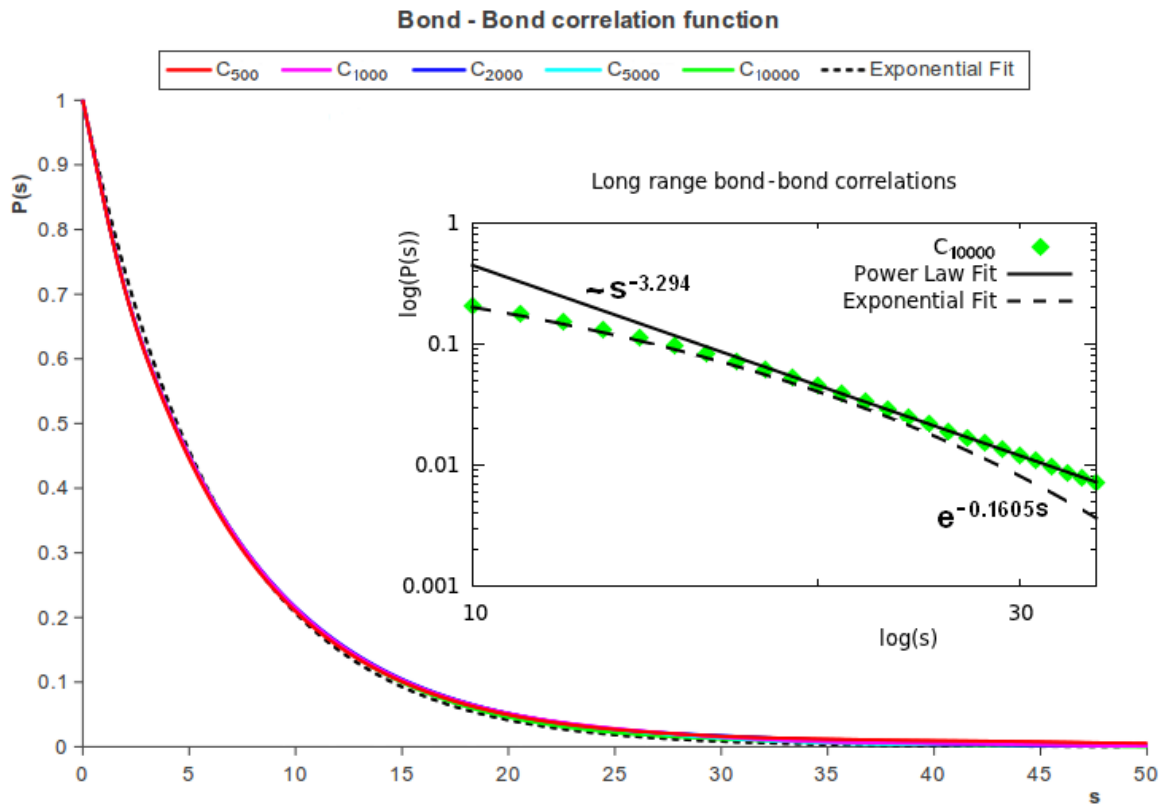
κι επομένως $\xi_p = (7.35 \pm 0.06)\text{\AA}$, σε πλήρη συμφωνία με το παραπάνω αποτέλεσμα.



Εικόνα 5.7: Περιγραφή πολυμερικής αλυσίδας και μοναδιαία διανύσματα στη διεύθυνση των ψευδοδεσμών

²⁵ Η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των διαμορφώσεων gauche και κατά συνέπεια τη συρρίκνωση των διαστάσεων των πολυμερικών αλυσίδων.

Σύμφωνα με την υπόθεση του Flory (*ideality hypothesis*), στα πολυμερικά τήγματα μεγάλου MB απουσιάζει η μνήμη μεγάλης κλίμακας μήκους, με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν ιδιότητες διαμόρφωσης τυχαίου περιπάτου. Αυτό συνεπάγεται ότι η συνάρτηση συσχέτισης $P(s)$ του προσανατολισμού δύο διανυσμάτων δεσμών μιας αλυσίδας που απέχουν μεταξύ τους s άτομα φθίνει εκθετικά²⁶ με το s ($P(s) \sim e^{-b}$). Η υπόθεση του Flory επιβεβαιώνεται με πολύ καλή προσέγγιση, τουλάχιστον στην περιοχή $P(s) > 0.1$ (εικ. 5.8).



Εικόνα 5.8: Συσχέτιση προσανατολισμού των διανυσμάτων των ψευδοδεσμών της αλυσίδας που σχηματίζεται από τα ψευδοάτομα στα μέσα των δεσμών, συναρτήσει του αριθμού των ψευδοατόμων που μεσολαβούν

Σημειώνεται, ότι για την εξάλειψη των ανωμαλιών στην αρχή της καμπύλης, οι οποίες σχετίζονται με τα δυναμικά κάμψης των γωνιών και στρέψης των διέδρων γωνιών, στον υπολογισμό της συνάρτησης συσχέτισης χρησιμοποιήσαμε τα μοναδιαία διανύσματα \mathbf{u} στην κατεύθυνση των διανυσμάτων που ενώνουν τα κέντρα δύο διαδοχικών διανυσμάτων δεσμών (εικ. 5.7). Θεωρούμε δηλαδή τις αλυσίδες που σχηματίζονται από τα $N_{at}-1$ ψευδοάτομα στα κέντρα των δεσμών, τα οποία συνδέονται με $N_{at}-2$ ψευδοδεσμούς. Κατόπιν, υπολογίζουμε το μέσο ό-

²⁶ Πιο πρόσφατα, παρουσιάστηκαν θεωρητικά επιχειρήματα και αριθμητικά αποτελέσματα που δείχνουν μη εκθετική πτώση της συνάρτησης συσχέτισης του προσανατολισμού των δεσμών σε επαρκώς μεγάλες αποστάσεις ($P(s) \sim s^{-a}$, $a=3/2$) [27].

ρο $\langle \mathbf{u}(0) \cdot \mathbf{u}(s) \rangle$ πάνω σε όλα τα διανύσματα που απέχουν μεταξύ τους s ψευδοάτομα, σε όλες τις (ψευδο)αλυσίδες του συστήματος και σε όλες τις απεικονίσεις που έχουν αποθηκευτεί.

Η κλίση της συνάρτησης συσχέτισης των ψευδοδεσμών μειώνεται σε μεγάλες αποστάσεις (εικ. 5.8), αποκλίνοντας έτσι από την εκθετική συμπεριφορά και προσεγγίζοντας με πολύ καλή ακρίβεια την πτώση με βάση κάποια δύναμη της απόστασης ($P(s) \sim s^{-a}$). Η καλύτερη δυνατή προσαρμογή της καμπύλης στο σύστημα των πολυμερικών αλυσίδων C_{10000} επιτυγχάνεται για $a = -3.294$, τιμή που απέχει πολύ από την τιμή $a = -1.5$ που έχει προηγουμένως αναφερθεί [27]. Βέβαια, αξίζει να σημειωθεί ότι η περιοχή $P(s) < 0.01$, όπου αναμένεται να εμφανιστεί η προτεινόμενη συμπεριφορά, δεν είναι δυνατό να μελετηθεί λόγω του έντονου θορύβου. Αγνοώντας τη συμπεριφορά στις μεγάλες αποστάσεις, είναι δυνατό να υπολογιστεί το χαρακτηριστικό μήκος ξ με το οποίο φθίνει η συνάρτηση συσχέτισης των ψευδοδεσμών, πολλαπλασιάζοντας τον αντίστροφο του εκθέτη b επί το μέσο μήκος των ψευδοδεσμών:

$$\xi = \frac{l}{b} \sin\left(\frac{\theta_0}{2}\right) \quad (5.9)$$

όπου $\theta_0 = 114^\circ$ η μέση γωνία των δεσμών. Η τιμή $\xi = (8.0 \pm 0.1) \text{ \AA}$ που υπολογίζεται βρίσκεται αρκετά κοντά στην τιμή του χαρακτηριστικού μήκους δυσκαμψίας ξ_p που υπολογίσαμε παραπάνω, κι επομένως η σχέση (5.9) χρησιμοποιείται συχνά για την εκτίμηση του ξ_p .

Τέλος, το χαρακτηριστικό μήκος δυσκαμψίας ξ_p ισούται με το μισό του μήκους Κuhn b_K που ορίζεται ως το μέσο τετράγωνο της απόστασης των άκρων $\langle R^2 \rangle$ δια του μήκους περιγράμματος L_{ch} της αλυσίδας στο όριο πολύ μακριών αλυσίδων:

$$b_K \equiv \frac{\langle R^2 \rangle}{L_{ch}} \stackrel{N_{at} \gg 1}{\approx} l \frac{C_\infty}{\sin \frac{\theta_0}{2}} \quad (5.10)$$

Η τιμή $b_K = (15.7 \pm 0.1) \text{ \AA}$ που υπολογίζεται με βάση τη σχέση (5.10) βρίσκεται σε καλή συμφωνία με την τιμή του χαρακτηριστικού μήκους δυσκαμψίας (ειδικά με τον υπολογισμό του από τη σχ. 5.9) και σε εξαιρετική συμφωνία με την τιμή $b_K = (15.8 \pm 0.2) \text{ \AA}$ που προκύπτει με απευθείας υπολογισμό από τις αποθηκευμένες απεικονίσεις του μεγαλύτερου συστήματος προσομοίωσης. Η εκτίμηση του μήκους Κuhn μιας πολυμερικής αλυσίδας είναι ιδιαίτερα σημαντική, αφού τμήματα μήκους b_K συμπεριφέρονται ως ελεύθερα συνδεδεμένα (*freely jointed*), γεγονός που αποτελεί τη βάση των αδροποιημένων μοντέλων.

5.4.3 Χαρακτηριστικά δομής

Η ποσοτικοποίηση και ανάλυση της δομής σε ατομιστικό επίπεδο γίνεται με τη βοήθεια της διαμοριακής συνάρτησης κατανομής ζευγών $g_{inter}(r)$ (*intermolecular pair distribution function*), την ενδομοριακή συνάρτηση πυκνότητας ζευγών $w(r)$ (*intramolecular pair density function*), και τη συνολική ακτινική συνάρτηση κατανομής ζευγών $g(r)$ (*total radial pair distribution function*) που συνδέονται μεταξύ τους με τη σχέση:

$$g(r) = g_{inter}(r) + \frac{w(r)}{\rho_N}, \quad \rho_N = \frac{N}{V_{box}} \quad (5.11)$$

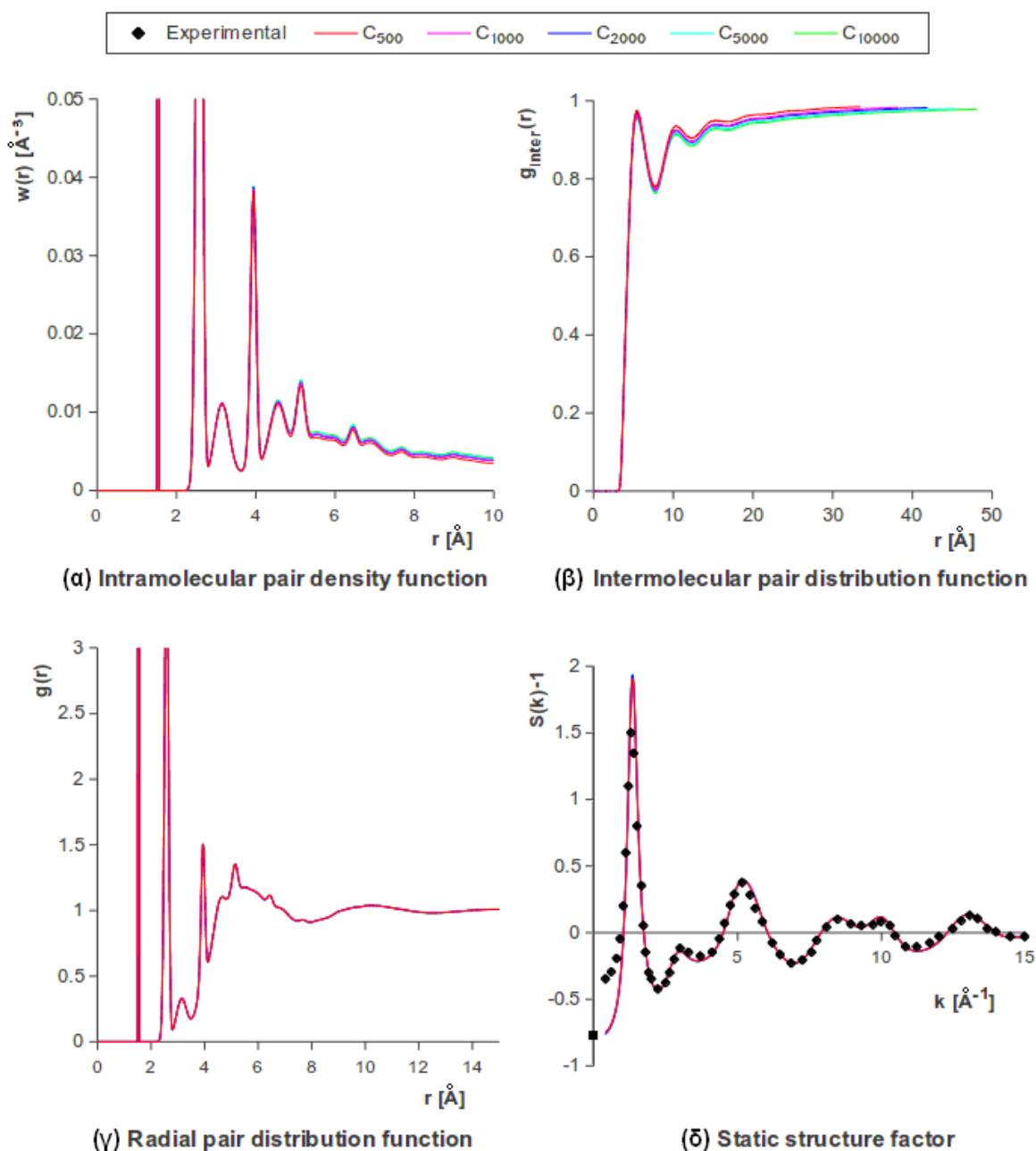
Η ακτινική συνάρτηση κατανομής ζευγών ενός ισότροπου και ομογενούς συστήματος δίνεται από τη σχέση:

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_N} \quad (5.12)$$

όπου $\rho(r)$ η μέση τοπική πυκνότητα ατόμων σε ένα σφαιρικό φλοιό ακτίνας r και πάχους dr , με κέντρο σε κάθε άτομο του συστήματος. Στις προσομοιώσεις ο αριθμητής της σχέσης (5.12) υπολογίζεται από το μέσο αριθμό των ατόμων που βρίσκονται στον εκάστοτε σφαιρικό φλοιό, του οποίου το κέντρο τοποθετείται σε κάθε άτομο του συστήματος για κάθε απεικόνιση. Ο παρονομαστής εκφράζει την πυκνότητα ιδανικού αερίου, δηλαδή ατόμων ομοιόμορφα διεσπαρμένων στο χώρο. Με ανάλογο τρόπο υπολογίζεται και η ενδομοριακή συνάρτηση πυκνότητας ζευγών, θεωρώντας μόνο τα άτομα της ίδιας αλυσίδας, αφού όμως πρώτα 'ξετυλιχθούν' οι αλυσίδες με βάση τις περιοδικές συνοριακές συνθήκες. Τέλος, η διαμοριακή συνάρτηση κατανομής ζευγών προκύπτει από τη σχέση (5.11).

Η ενδομοριακή συνάρτηση πυκνότητας ζευγών (εικ. 5.9α) εμφανίζει την πρώτη της κορυφή (ολικό μέγιστο) στην ακτινική απόσταση $r = 1.54 \text{ \AA}$ που αντιστοιχεί στο (σταθερό) μήκος l των δεσμών. Η δεύτερη (πλατύτερη) κορυφή αντιστοιχεί στις διακυμάνσεις της χαρακτηριστικής απόστασης 1 – 3 (μεταξύ ατόμων που απέχουν μεταξύ τους δύο δεσμούς) κι επομένως εμφανίζεται στην απόσταση $r = 2l \sin(\theta_0/2) \approx 2.58 \text{ \AA}$. Τα επόμενα τοπικά μέγιστα σε χαρακτηριστικές ακτινικές αποστάσεις αποδίδονται κυρίως στις διέδρες γωνίες στρέψης με σαφή προτίμηση στη διαμόρφωση *trans*. Η εικόνα είναι παρόμοια σε όλα τα συστήματα των προσομοιώσεων με μόνη διαφορά την πιο γρήγορη πτώση της ενδομοριακής συνάρτησης πυκνότητας ζευγών σε μεγάλες αποστάσεις για τα μικρά μήκη των αλυσίδων. Χαρακτηριστικές κορυφές μπορούν να διακριθούν μέχρι και την απόσταση 9 \AA .

5. Προσομοιώσεις



Εικόνα 5.9: (α) Ενδομοριακή συνάρτηση πυκνότητας ζευγών (β) Διαμοριακή συνάρτηση κατανομής ζευγών (γ) Συνάρτηση κατανομής ζευγών (δ) Στατικός παράγοντας δομής και πειραματικά δεδομένα περίθλασης ακτίνων – X και συμπίεστικότητας

Η διαμοριακή συνάρτηση κατανομής ζευγών είναι μηδενική σε μικρές ακτινικές αποστάσεις (*correlation hole*), αφού ένα πλήθος (κυρίως δεσμικών) ενδομοριακών γειτόνων περιβάλλει κάθε άτομο εμποδίζοντας έτσι την προσέγγιση από διαμοριακούς γείτονες (εικ. 5.9β). Το πρώτο μέγιστο εμφανίζεται στην ακτινική απόσταση $r \approx 5.5 \text{\AA}$, ενώ κατόπιν ακολουθούν αποσβεννύμενες διακυμάνσεις κα-

θώς η διαμοριακή συνάρτηση κατανομής ζευγών τείνει στη μονάδα για μεγάλες αποστάσεις. Η οριακή τιμή επιτυγχάνεται λίγο γρηγορότερα στα συστήματα με τις αλυσίδες μικρού μήκους.

Η συνολική ακτινική συνάρτηση κατανομής ζευγών που προκύπτει από την άθροιση της αντίστοιχης ενδομοριακής και διαμοριακής συνιστώσας, δεν εμφανίζει καμία απολύτως εξάρτηση από το μήκος των αλυσίδων (εικ. 5.9γ). Ο υπολογισμός της συνάρτησης αυτής από τις προσομοιώσεις είναι εξαιρετικά σημαντικός, αφού επιτρέπει την εκτίμηση θερμοδυναμικών ιδιοτήτων του συστήματος, αλλά και του στατικού παράγοντα δομής $S(k)$ μέσω ενός 1-Δ μετασχηματισμού Fourier:

$$S(k) = 1 + \frac{4\pi\rho_N}{k} \int_0^\infty [g(r) - 1]r \sin(kr)dr \quad (5.13)$$

Ο παράγοντας δομής υπολογίζεται πειραματικά από την περίθλαση ακτίνων Χ, αφού είναι ανάλογος της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Για μικρά k (μικρές γωνίες σκέδασης) παρέχει πληροφορία για τη δομή σε μεγάλα χαρακτηριστικά μήκη, ενώ για μεγάλα k περιέχει πληροφορία της δομής σε μικρή κλίμακα. Παρουσιάζει κορυφές σε τιμές του $k \approx 2\pi/\Delta r$, όπου Δr η απόσταση μεταξύ διαδοχικών κορυφών της συνάρτησης κατανομής ζευγών.

Έτσι, η πρώτη κορυφή στο διάγραμμα του παράγοντα δομής (εικ. 5.9δ) οφείλεται κυρίως στη διαμοριακή συνιστώσα της συνάρτησης κατανομής ζευγών και εμφανίζεται στο $k = 2\pi/4.65\text{\AA} \approx 1.35\text{\AA}^{-1}$, όπου $\Delta r = 4.65\text{\AA}$ είναι το μήκος κύματος των αποσβεσμένων διακυμάνσεων που αντιστοιχεί στην απόσταση των πλησιέστερων ατόμων διαφορετικών αλυσίδων. Οι κορυφές που εμφανίζονται για $k > 3.5\text{\AA}^{-1}$ οφείλονται στην ενδομοριακή συνιστώσα της συνάρτησης κατανομής ζευγών. Η σύμπτωση με τα πειραματικά δεδομένα περίθλασης ακτίνων Χ μοριακού συστήματος ($N_{\text{at}} = 6429$) σε θερμοκρασία $T = 430\text{K}$ και πίεση $P = 1\text{atm}$ [28] είναι γενικά εξαιρετική με εξαίρεση την περιοχή $k < 1\text{\AA}^{-1}$ όπου παρατηρείται απόκλιση. Όμως, ο παράγοντας δομής στο όριο $k \rightarrow 0$ σχετίζεται με την ισόθερμη συμπίεστικότητα σύμφωνα με τη σχέση:

$$\lim_{k \rightarrow 0} S(k) = \rho_N k_B T \kappa_T \quad (5.14)$$

κι επομένως υπάρχει πολύ καλύτερη σύγκλιση του παράγοντα δομής που υπολογίζεται από τα δεδομένα των προσομοιώσεων στην τιμή $S(0)$ που υπολογίζεται από τα πειραματικά δεδομένα της συμπίεστικότητας (μαύρο τετράγωνο στην εικ. 5.9δ) [19] σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα της περίθλασης ακτίνων Χ.

6. Συμπεράσματα

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε ανάλυση του ατομιστικού κώδικα προσομοίωσης MC μονοδιάσπαρτων πολυμερικών τμημάτων PE, τόσο σε επίπεδο αλγοριθμικής πολυπλοκότητας, όσο και σε επίπεδο μετρήσεων της κατανομής του χρόνου στις διάφορες υπολογιστικές διαδικασίες. Εντοπίστηκαν τα τμήματα του σειριακού κώδικα που συνεισφέρουν περισσότερο στο συνολικό υπολογιστικό χρόνο και αναζητήθηκαν τρόποι βελτιστοποίησης, ενώ μελετήθηκε και το ενδεχόμενο μεταφοράς τους σε γλώσσα προγραμματισμού CUDA με σκοπό την παράλληλη εκτέλεση στους πολυεπεξεργαστές των σύγχρονων καρτών γραφικών της NVIDIA.

Οι σημαντικότερες βελτιστοποιήσεις που έγιναν στο σειριακό κώδικα ήταν δύο: η πλήρης κατάργηση των εξειδικευμένων λιστών με κατάλληλη τροποποίηση του κώδικα, και η ενημέρωση των βασικών λιστών, αντί της δημιουργίας τους από την αρχή, όπου αυτό είναι δυνατό. Τα συνολικά αποτελέσματα που επιτεύχθηκαν είναι μια (σχεδόν) γραμμική επιτάχυνση του κώδικα με το μέγεθος του συστήματος προσομοίωσης, σε συνδυασμό με μία αντίστοιχη μείωση στις απαιτήσεις κύριας μνήμης: στο μεγαλύτερο σύστημα που μελετήθηκε (3 πολυμερικές αλυσίδες C_{10000}) μετρήθηκε επιτάχυνση του κώδικα 55 φορές, ενώ οι απαιτήσεις μνήμης ήταν υποτριπλάσιες.

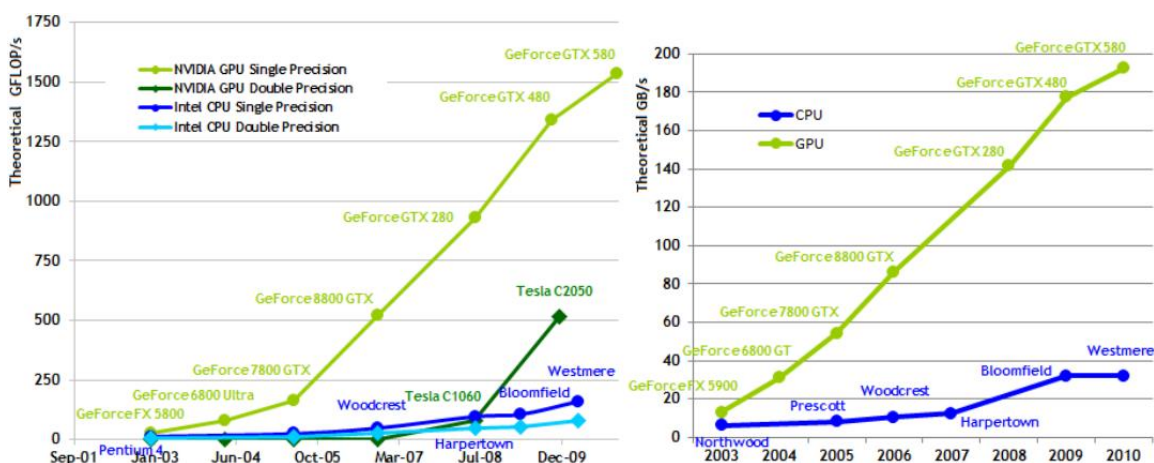
Η μελέτη της αποδοτικότητας μιας πιθανής μεταφοράς του κώδικα σε CUDA ξεκίνησε με την παραλληλοποίηση του υπολογισμού της συνολικής μη δεσμικής ενέργειας του συστήματος. Η παράλληλη εκτέλεση του συγκεκριμένου τμήματος του κώδικα σε κάρτα γραφικών υψηλής υπολογιστικής ισχύος αποδείχτηκε ιδιαίτερα συμφέρουσα, αφού μετρήθηκε επιτάχυνση 75 φορές. Η μεμονωμένη, όμως, παραλληλοποίηση και εκτέλεση σε ξεχωριστό πυρήνα CUDA των υπόλοιπων υπολογιστικών διαδικασιών, οι οποίες αποτελούν και το κύριο τμήμα του αλγόριθμου MC, κρίθηκε μη αποδοτική, κυρίως λόγω των μεγάλων χρονικών καθυστερήσεων που εισάγουν οι κλήσεις των αντίστοιχων πυρήνων και οι μεταφορές δεδομένων από τη CPU στη GPU και αντίστροφα. Εντούτοις, μια συνολική μεταφορά του κώδικα σε CUDA είναι ελπιδοφόρα, καθώς εκμηδενίζει τους βασικότερους παράγοντες καθυστέρησης που υπεισέρχονται αναπόφευκτα όταν ένα τμήμα του κώδικα εκτελείται στη CPU και το υπόλοιπο στη GPU.

Κατόπιν, προκειμένου να διαπιστωθεί η ορθή λειτουργία του κώδικα, δημιουργήθηκαν οι αρχικές απεικονίσεις πέντε (πολύ) διαφορετικών μεταξύ τους μοριακών συστημάτων. Η γρήγορη εξισορρόπησή τους έγινε δυνατή χάρη στη χρήση ενός κατάλληλου συνδυασμού αποτελεσματικών κινήσεων MC (ιδιαίτερα αυτών που μεταβάλλουν τη συνδετικότητα των αλυσίδων), αλλά και των βελτιστοποιήσεων του σειριακού κώδικα. Η μέση τετραγωνική μετατόπιση των κέντρων μάζας των αλυσίδων συναρτήσε του υπολογιστικού χρόνου, καθώς και η ταχύτατη πτώση των συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης προσανατολισμού των διανυσμάτων των δεσμών και των διανυσμάτων που συνδέουν τα άκρα των αλυσίδων, φανερώνουν τη μεγάλη υπολογιστική απόδοση του αλγόριθμου MC.

Τέλος, έγινε εκτίμηση των ογκομετρικών και θερμοδυναμικών ιδιοτήτων (πυκνότητα, ισόθερμη συμπιεστότητα, συνεκτική ενέργεια, παράμετρος διαλυτότητας), των χαρακτηριστικών διαμόρφωσης των αλυσίδων (μέση πμή του τετραγώνου της απόστασης των άκρων των αλυσίδων, γυροσκοπική ακτίνα, χαρακτηριστικός λόγος και μήκος δυσκαμψίας των αλυσίδων), και των ιδιοτήτων δομής (συνάρτηση κατανομής ζευγών, παράγοντας δομής). Προκειμένου να διαπιστωθεί η ανεξαρτησία των προβλεπόμενων ιδιοτήτων από το μέγεθος των συστημάτων, δημιουργήθηκαν οι αρχικές απεικονίσεις και πραγματοποιήθηκαν οι προσομοιώσεις μεγαλύτερων συστημάτων (24×5000 , 20×10000). Η σύγκριση με τις αντίστοιχες πειραματικές μετρήσεις, καθώς και με τα αποτελέσματα άλλων προσομοιώσεων παρόμοιων συστημάτων, αποδεικνύουν τόσο την αξιοπιστία του χρησιμοποιούμενου μοριακού μοντέλου σε ένα μεγάλο εύρος μηκών, όσο και την ορθότητα των βελτιστοποιήσεων που εισήχθησαν στο σειριακό κώδικα.

Παράρτημα

Η ιδέα της χρησιμοποίησης των καρτών γραφικών για την επιτάχυνση αλγόριθμων γενικής χρήσης γεννήθηκε το 2002 από τον Mark Harris και αναφέρεται με τον όρο GPGPU (*General-Purpose computing on Graphics Processing Units*). Αν και ήδη από το 2003 και μετά, οι κάρτες γραφικών όντας εξειδικευμένες στη μαζικά παράλληλη εκτέλεση υπολογισμών είχαν ξεπεράσει τους κεντρικούς επεξεργαστές σε ταχύτητα (εικ. Π.1), παραμένοντας ταυτόχρονα σε προσιτές τιμές, ωστόσο η μεγάλη έκρηξη σημειώθηκε το 2006 με την αρχιτεκτονική CUDA™ (*Compute Unified Device Architecture*) της NVIDIA [29]. Η αρχιτεκτονική CUDA περιλαμβάνει την παράλληλη υπολογιστική μηχανή στη μονάδα επεξεργασίας γραφικών (*Graphics Processing Unit, GPU*) της κάρτας, και το σύνολο εντολών (*Instruction Set Architecture, ISA*).

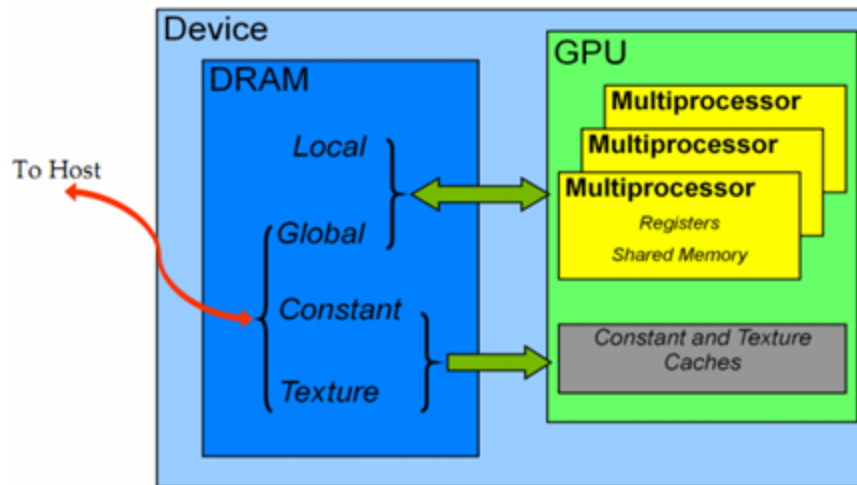


Εικόνα Π.1: Χρονική εξέλιξη της υπολογιστικής ισχύος των CPU και GPU

Η φιλοσοφία της αρχιτεκτονικής μιας μονάδας επεξεργασίας γραφικών διαφέρει ριζικά από αυτή ενός κεντρικού επεξεργαστή: η CPU περιλαμβάνει λίγους γρήγορους πυρήνες (*cores*) και αφιερώνει περισσότερα κυκλώματα στον έλεγχο ροής και τη λανθάνουσα μνήμη, ενώ αντίθετα η GPU περιλαμβάνει πολλούς αργούς πυρήνες, και υποτυπώδη έλεγχο ροής και λανθάνουσα μνήμη. Έτσι, η αρχιτεκτονική της CPU είναι βελτιστοποιημένη για την επεξεργασία μεγάλου όγκου δεδομένων με πολλές αποκλίσεις στη ροή (πχ. εντολές *if – else*), ενώ της GPU για μαζική παράλληλη επεξεργασία δεδομένων, τα οποία μπορούν να ισοκατανεμηθούν στους πολυεπεξεργαστές, κι ελάχιστες αλλαγές στη ροή των νημάτων.

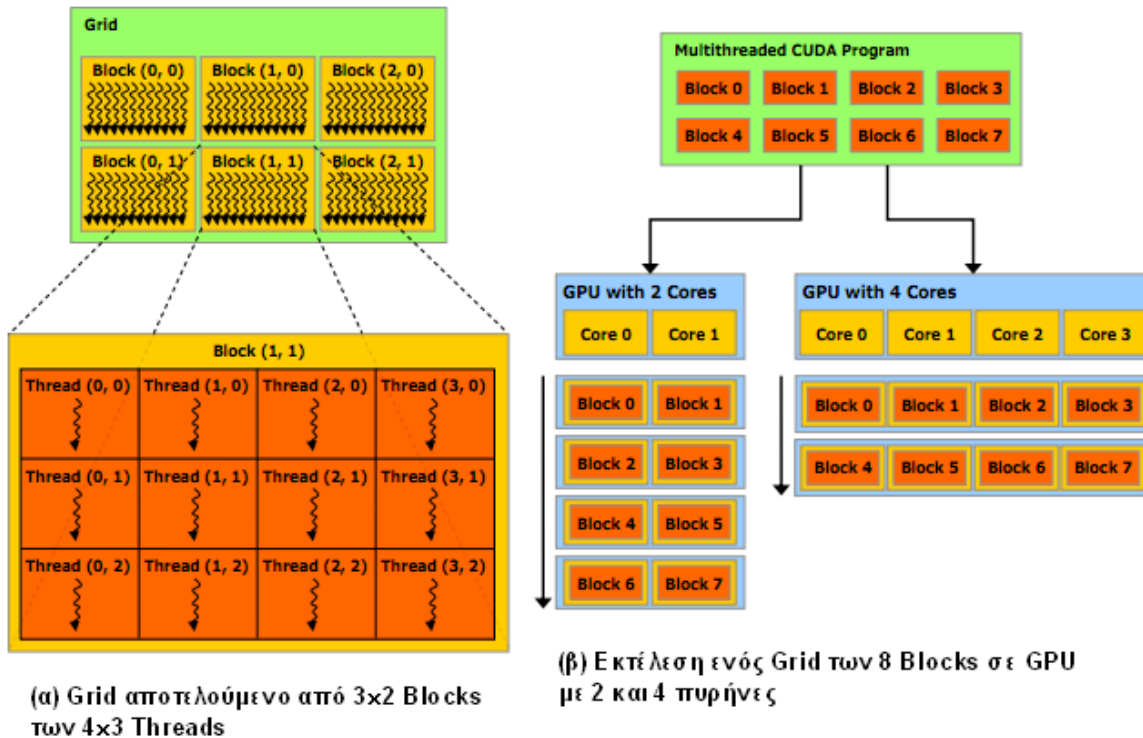
Η αρχιτεκτονική CUDA έχει δομηθεί πάνω σε ένα σύνολο πολυεπεξεργαστών (*Streaming Multiprocessors, SMs*) κατάλληλα σχεδιασμένων ώστε ο καθένας να εκτελεί εκατοντάδες νήματα (*threads*) ταυτόχρονα, χρησιμοποιώντας εντολές SIMT (*Single Instruction Multiple Threads*), οι οποίες αποτελούν παραλλαγή των εντολών SIMD (*Single Instruction Multiple Data*) που περιλαμβάνουν οι σύγ-

χρονες CPU. Κάθε πολυεπεξεργαστής οργανώνει τα νήματα σε δίνες (*warps*) των 32 νημάτων οι οποίες εκτελούν πάντα μια κοινή εντολή: στην περίπτωση που τα νήματα της ίδιας δίνης πρέπει να ακολουθήσουν διαφορετικό μονοπάτι του κώδικα, λόγω μιας υπό συνθήκη διακλάδωσης, η εκτέλεση γίνεται σειριακά για κάθε διαφορετικό μονοπάτι, ώσπου όλα τα μονοπάτια να συγκλίνουν και πάλι σε ένα κοινό, για όλα τα νήματα της δίνης, μονοπάτι εκτέλεσης. Έτσι, οι εντολές που προκαλούν αποκλίσεις στη ροή εκτέλεσης των νημάτων της ίδιας δίνης έχουν αντίκτυπο στην ταχύτητα εκτέλεσης του κώδικα και πρέπει να αποφεύγονται. Επίσης, κάθε πολυεπεξεργαστής περιλαμβάνει δύο διαφορετικά είδη μνήμης: ένα σύνολο καταχωρητών (*registers*) των 32-bits και μια κοινόχρηστη μνήμη (*shared memory*). Η κάρτα γραφικών περιλαμβάνει ακόμη την καθολική μνήμη (*global memory*), την τοπική μνήμη (*local memory*), τη μνήμη σταθερών (*constant memory*) και τη μνήμη υφής (*texture memory*). Οι αρχιτεκτονικές CUDA κατηγοριοποιούνται με την υπολογιστική ικανότητα (*computing capability*), όμως μια γενική απεικόνιση φαίνεται στην παρακάτω εικόνα (εικ. Π.2) [30].



Εικόνα Π.2: Αρχιτεκτονική μιας κάρτας γραφικών που υποστηρίζει CUDA

Από τη σκοπιά του προγραμματιστικού μοντέλου, η CUDA C αποτελεί επέκταση της γλώσσας προγραμματισμού γενικής χρήσης C, η οποία επιτρέπει τον ορισμό συναρτήσεων που ονομάζονται πυρήνες (*kernels*). Όταν ένας πυρήνας κληθεί από τη CPU εκτελείται παράλληλα N_{threads} φορές στη GPU από ισάριθμα νήματα, ο ακριβής αριθμός των οποίων καθορίζεται κατά την κλήση. Τα νήματα οργανώνονται σε (1-Δ, 2-Δ ή 3-Δ) *thread blocks*, και τα *thread blocks* σε ένα (1-Δ, 2-Δ ή 3-Δ) *grid*, ενώ κατάλληλες (δεσμευμένες) μεταβλητές χρησιμοποιούνται για την αρίθμησή τους (εικ. Π.3α). Τα *thread blocks* προγραμματίζονται για εκτέλεση σε κάποιον από τους διαθέσιμους πυρήνες της GPU (εικ. Π.3β) και είναι απαραίτητο να μπορούν να εκτελεστούν σε οποιαδήποτε σειρά. Τα νήματα του ίδιου *block* συνεργάζονται μέσω της κοινόχρηστης μνήμης, και μπορούν να συγχρονίζουν την εκτέλεσή τους με την κλήση κατάλληλης συνάρτησης, ενώ δεν υπάρχει αντίστοιχος τρόπος συγχρονισμού για τα νήματα διαφορετικών *blocks*.



Εικόνα Π.3: Ιεραρχία νημάτων και εκτέλεση στους πυρήνες της GPU

Οι στρατηγικές βελτιστοποίησης της απόδοσης ενός κώδικα χωρίζονται σε τρεις βασικές κατηγορίες: α) μεγιστοποίηση του παραλληλισμού στην εκτέλεση του κώδικα, β) βελτιστοποιήσεις στη χρήση της μνήμης, και γ) βελτιστοποιήσεις στη χρήση των εντολών. Πιο αναλυτικά, οι βασικές τεχνικές βελτιστοποίησης, με σειρά προτεραιότητας [30], είναι οι εξής:

- Παραλληλοποίηση όσο το δυνατόν μεγαλύτερου τμήματος του σειριακού κώδικα. Η μέγιστη επιτάχυνση G που μπορεί να επιτευχθεί προβλέπεται από το νόμο του Amdahl:

$$G = \frac{1}{1 - P + \frac{P}{N_{\text{proc}}}} \quad (\text{Π.1})$$

όπου P το κλάσμα του συνολικού χρόνου εκτέλεσης του σειριακού κώδικα που απαιτεί το παραλληλοποιημένο τμήμα του, και N_{proc} ο αριθμός των επεξεργαστών στους οποίους εκτελείται το παράλληλο τμήμα του κώδικα. Ακόμη, μπορεί να αξιοποιηθεί η δυνατότητα της ταυτόχρονης εκτέλεσης του σειριακού κώδικα στη CPU και του παράλληλου τμήματός του στη GPU, της παράλληλης εκτέλεσης διαφορετικών πυρήνων στη GPU, καθώς επίσης και των ασύγχρονων μεταφορών δεδομένων από την κύρια μνήμη του συστήματος στη μνήμη της κάρτας γραφικών, και αντίστροφα, όπου αυτό υποστηρίζεται.

- Ελαχιστοποίηση των αργών μεταφορών δεδομένων, μέσω του διαύλου PCI-E, από την κύρια μνήμη του συστήματος στη μνήμη της κάρτα γραφικών, και αντίστροφα, ακόμη κι αν αυτό συνεπάγεται την εκτέλεση κάποιων τμημάτων του κώδικα στη GPU που δεν έχουν σημαντικό πλεονέκτημα στην ταχύτητα. Επίσης, λόγω των καθυστερήσεων που υπεισέρχονται μέχρι την έναρξη μιας μεταφοράς δεδομένων, είναι αποδοτικότερο πολλές μικρές μεταφορές να συνδυαστούν σε μια μεγαλύτερη, όπου αυτό είναι δυνατό.
- Ελαχιστοποίηση της χρήσης της καθολικής μνήμης και αντικατάστασή της με τη γρηγορότερη κοινόχρηστη μνήμη, η οποία έχει ταυτόχρονα και πολύ μικρότερη καθυστέρηση (*latency*). Όπου αυτό δεν είναι δυνατό (πχ. λόγω μεγάλου όγκου δεδομένων), οι μεταφορές δεδομένων από/προς την καθολική μνήμη πρέπει να είναι σε συνεχείς (*coalesced*) θέσεις μνήμης και ευθυγραμμισμένες (*aligned*) σε πολλαπλάσια των 32, 64, ή 128bytes (ανάλογα με τη μεταφορά) από την αρχή του τμήματος της μνήμης.
- Αποφυγή διαφορετικών διακλαδώσεων στη ροή του κώδικα για τα νήματα της ίδιας δύνης.
- Κατάλληλη πρόσβαση στην κοινόχρηστη μνήμη από τα νήματα μιας δίνης, ώστε να αποφεύγονται οι συγκρούσεις τραπεζών μνήμης (*memory bank conflicts*).
- Ικανή κατάληψη (*occupancy*) των πολυεπεξεργαστών από ενεργά νήματα, ώστε να καλύπτονται οι καθυστερήσεις των αριθμητικών εντολών.
- Πλήθος των νημάτων ανά *block* πολλαπλάσιο του 32, διότι έτσι επιτυγχάνεται μεγαλύτερη υπολογιστική αποδοτικότητα και πιο εύκολη συνεχής και ευθυγραμμισμένη πρόσβαση στη μνήμη.
- Χρήση των γρήγορων μαθηματικών συναρτήσεων χαμηλής ακρίβειας, όπου η ακρίβεια δεν είναι σημαντική. Χρήση προσημασμένων ακεραίων ως μετρητών σε βρόχους, και αντικατάσταση των διαιρέσεων με γρηγορότερες πράξεις (*shift operations*) όπου είναι δυνατό.

Βιβλιογραφία

1. M. Kotelyanskii and D. N. Theodorou (Ed.), 'Simulation Methods for Polymers', *Marcel Dekker Inc.*, **2004**
2. A. Uhlherr, M. Doxastakis, V. G. Mavrantzas, D. N. Theodorou, S. J. Leak, N. E. Adam and P. E. Nyberg, 'Atomic structure of a high polymer melt', *Europhys. Lett.* 57, 506, **2002**
3. M. P. Allen, and D. J. Tildesley, 'Computer Simulation of Liquids', *Clarendon Press Oxford*, **1987**
4. N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller, 'Equation of State Calculations by Fast Computing Machines', *J. Chem. Phys.* 21, 1087, **1953**
5. A. W. Rosenbluth and M. N. Rosenbluth, 'Monte Carlo simulations of the average extension of molecular chains', *J. Chem. Phys.* 23, 356, **1955**
6. W. W. Wood, 'Monte Carlo calculations for hard disks in the isothermal – isobaric ensemble', *J. Chem. Phys.* 48, 415, **1968**
7. D. N. Theodorou, 'Applied Molecular Theory for Engineers', NTUA, **2004**
8. A. J. Peacock (Ed.), 'Handbook of polyethylene: Structures, Properties and applications', *Marcel Dekker, New York*, **2000**
9. N. C. Karayiannis, A. E. Giannousaki, V. G. Mavrantzas, and D. N. Theodorou, 'Atomistic Monte Carlo simulation of strictly monodisperse long polyethylene melts through a generalized chain bridging algorithm', *J. Chem. Phys.* 117, 5465, **2002**
10. D. N. Theodorou, 'A reversible minimum-to-minimum mapping method for the calculation of free-energy differences', *J. Chem. Phys.* 124, 034109, **2006**
11. M. Vacatello, G. Avitabile, P. Gorradini, and A. Tuzi, 'A computer model of molecular arrangement in a *n*-paraffinic liquid', *J. Chem. Phys.* 73, 548, **1980**
12. V. G. Mavrantzas, and D. N. Theodorou, 'Atomistic Simulation of Polymer Melt Elasticity: Calculation of the Free Energy of an Oriented Polymer Melt', *Macromolecules* 31, 6310, **1998**
13. P. J. Flory, 'Statistical Mechanics of Chain Molecules', *Interscience, New York*, **1969**
14. P. V. Pant and D. N. Theodorou, 'Variable Connectivity Method for the Atomistic Monte Carlo Simulation of Polydisperse Polymer Melts', *Macromolecules* 28, 7224, **1995**
15. V. G. Mavrantzas, T. D. Boone, E. Zervopoulou, and D. N. Theodorou, 'End-Bridging Monte Carlo: A Fast Algorithm for Atomistic Simulation of Condensed Phases of Long Polymer Chains', *Macromolecules* 32, 5072, **1999**

16. M. G. Wu and M. W. Deem, 'Analytical rebridging Monte Carlo: Application to *cis/trans* isomerization in proline-containing, cyclic peptides', *J. Chem. Phys.* 111, 6625, **1999**
17. L. R. Dodd, T. D. Boone, and D. N. Theodorou, 'A Concerted Rotation Algorithm for Atomistic Monte Carlo Simulation of Polymer Melts and Glasses', *Mol. Phys.* 78, 961, **1993**
18. N. C. Karayiannis, V. G. Mavrantzas, and D. N. Theodorou, 'A novel Monte Carlo Scheme for the Rapid Equilibration of Atomistic Model Polymer Systems of Precisely Defined Molecular Architecture', *Phys. Rev. Lett.* 88, 105503, **2002**
19. P. Zoller, 'The Pressure-Volume-Temperature Properties of Three Well-Characterized Low-Density Polyethylenes', *J. Appl. Polym. Sci.* 23, 1051, **1979**
20. W. Liu, B. Schmidt, G. Voss, and W. Müller-Wittig, 'Accelerating molecular dynamics simulations using Graphics Processing Units with CUDA', *Comput. Phys. Commun.* 179, 634, **2008**
21. D. B. Kirk and W. W. Hwu, 'Programming Massively Parallel Processors: A Hands-on Approach', *Morgan Kaufmann*, **2010**
22. D. S. Pearson, G. Ver Strate, E. von Meerwall, and F. C. Schilling, 'Viscosity and Self-Diffusion Coefficient of Linear Polyethylene', *Macromolecules*, 20, 1133, **1987**
23. D. N. Theodorou, 'Variable-Connectivity Monte Carlo Algorithms for the Atomistic Simulation of Long-Chain Polymer Systems', *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, 605, 67, **2002**
24. Y. Muraoka, K. Kamide, and H. Suzuki, 'Direct determinations of the unperturbed dimensions of linear polyethylene molecules', *Br. Polym. J.* 15, 107, **1983**
25. D. W. Van Krevelen, 'Properties of polymers', *Elsevier*, **1976**
26. K. Foteinopoulou, N. Ch. Karayiannis, M. Laso, and M. Kröger, 'Structure, Dimensions, and Entanglement Statistics of Long Linear Polyethylene Chains', *J. Phys. Chem. B* 113, 442, **2009**
27. J. P. Wittmer, H. Meyer, J. Baschnagel, A. Johner, S. Obukhov, L. Mattioni, M. Müller, and A. N. Semenov, 'Long Range Bond-Bond Correlations in Dense Polymer Solutions', *Phys. Rev. Lett.* 93, 147801, **2004**
28. K. G. Honnell, J. D. McCoy, J. G. Curro, K. S. Schweizer, A. H. Narten and A. Habenschuss, 'Local structure of polyethylene melts', *J. Chem. Phys.* 94, 4659, **1991**
29. NVIDIA 'CUDA C Programming Guide, v4.1', **2011**
30. NVIDIA 'CUDA C Best Practices Guide, v4.0', **2011**

Ανδρέας Μόρφης

ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ:

- Ημ. Γέννησης: 6/1/1973
- Τόπος Γέννησης: Λάρισα
- Οικ. Κατάσταση: Άγαμος
- Διεύθυνση: Πλαπούτα 50, 114 73, Αθήνα
- Email: andreasmorphis@yahoo.com

ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ:

- Σήμερα : **Μεταπτυχιακός φοιτητής στο ΔΠΜΣ ‘Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις’**
(Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο)
- 2009 : **Πτυχίο Φυσικής (8,63)**
(Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών)
- 1990 : **Απολυτήριο Λυκείου (19,8)**
(5^ο Γενικό Λύκειο Αθηνών)

ΣΥΝΕΧΗΣ ΚΑΤΑΡΤΙΣΗ:

Fourth International Conference on Micro-electronics, Nanotechnology & MEMS, NCSR ‘Demokritos’, Athens, Greece, 12 – 15 December 2010

Δι-ημερίδα της Επιστημονικής Εταιρίας ‘Micro&Nano’ με θέμα ‘Σύγχρονες εξελίξεις στη Μικροηλεκτρονική/Νανοηλεκτρονική, Οπτοηλεκτρονική και τους αισθητήρες’, ΕΚΕΦΕ ‘Δημόκριτος’, Αθήνα, 6 – 7 Νοεμβρίου 2009

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ:

‘Accelerating molecular simulations of polymers using Graphics Processing Units (GPUs)’, Andreas D. Morphis, Georgios G. Vogiatzis and Doros N. Theodorou, PUMPS Summer School, Barcelona Supercomputing Center, Spain, 2 – 6 July 2012

ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ:

Αγγλικά : First Certificate in English (Cambridge)

Γαλλικά : Certificat de Langue Francaise (Γαλλικό Ινστιτούτο)

ΕΝΔΙΑΦΕΡΟΝΤΑ:

- Computing
- Μουσική