



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

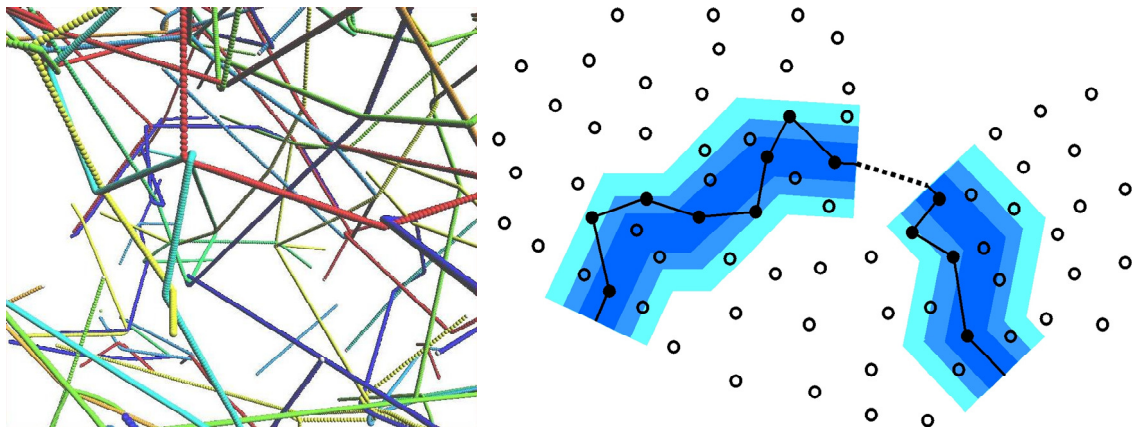


ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ & ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΟΜΑΔΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ
ΥΛΙΚΩΝ

«Υπολογιστική μελέτη της δυναμικής δικτύων
διαπλοκών σε πολυμερικά τήγματα»



ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΣΤΕΦΑΝΟΣ Δ. ΑΝΩΓΙΑΝΝΑΚΗΣ

ΑΘΗΝΑ 2012

ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΔΙΚΤΥΩΝ ΔΙΑΠΛΟΚΩΝ ΣΕ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΤΗΓΜΑΤΑ

ΣΤΕΦΑΝΟΣ Δ. ΑΝΩΓΙΑΝΝΑΚΗΣ

Τομέας ΙΙΙ: Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών
Σχολή Χημικών Μηχανικών
Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Εξεταστική Επιτροπή

Θ. Ν. ΘΕΟΔΩΡΟΥ

Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

Φ. ΡΟΥΜΠΙΑΝΗ – ΚΑΛΑΝΤΖΟΠΟΥΛΟΥ

τ. Καθηγήτρια, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

Ν. Χ. ΜΑΡΚΑΤΟΣ

Ομοτ. Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

Κ. ΜΑΣΑΒΕΤΑΣ

Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

Χ. ΚΑΡΑΓΙΑΝΝΗ

Αναπλ. Καθηγήτρια, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

Α. ΤΕΡΖΗΣ

Αναπλ. Καθηγητής, Τμήμα Φυσικής Παν. Πατρών

Χ. ΣΑΡΙΜΒΕΗΣ

Αναπλ. Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα. (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)».

*στους γονείς μου,
Ξένη και Δημήτρη*

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε στη σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και συγκεκριμένα στο εργαστήριο Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών του τομέα ΙΙΙ: Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών υπό την επίβλεψη του καθηγητή ΕΜΠ κ. Δ. Ν. Θεοδώρου.

Κατ'αρχάς, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή μου κ. Δώρο Θεοδώρου τόσο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου το θέμα της διατριβής αυτής όσο και για τη σημαντική βοήθεια και τις πολύτιμες συμβουλές που μου έδωσε όποτε παρέστη ανάγκη.

Ιδιαίτερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Χρίστο Τζουμανέκα, που συμμετείχε στη συνεπίβλεψη της διατριβής, για την συνεχή και πολύτιμη βοήθειά του, καθόλη τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής, η οποία αφορούσε τόσο το σχεδιασμό πολύπλοκων αλγορίθμων όσο και την ερμηνεία των διαφόρων αποτελεσμάτων αλλά και τη συγγραφή δημοσιεύσεων σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Bernard Rousseau για τις προσομοιώσεις DPD που μας διέθεσε αλλά και τον καθηγητή Mark Robbins, τον Δρ. Rob Hoy και τον υποψήφιο διδάκτορα Ting Ge, για τις ιδιαίτερα χρήσιμες συζητήσεις που είχαμε.

Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα κ. Αθανάσιο Μοροζίνη για την άψογη συνεργασία του αλλά και για τις προσομοιώσεις MD που μας διέθεσε.

Τέλος, αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω τους γονείς μου Δημήτρη και Ξένη Ανωγιαννάκη, στους οποίους άλλωστε και αφιερώνω αυτή τη διατριβή, αλλά και τη γιαγιά μου Ιωνία Ασθενίδου, για την ψυχολογική υποστήριξη που μου πρόσφεραν καθ'όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η βασική κατανόηση των ιδιοτήτων των πολυμερικών τμημάτων και ελαστομερών, σε μοριακό επίπεδο, έχει να αντιμετωπίσει την ύπαρξη τοπολογικών περιορισμών οι οποίοι απαγορεύουν τη διασταύρωση των πολυμερικών αλυσίδων και είναι γνωστοί ως διαπλοκές. Στα περισσότερα μοντέλα της ρεολογίας και της δυναμικής των πολυμερών, τα φαινόμενα που προκαλούν οι διαπλοκές εισάγονται είτε ως ένα περιοριστικό μέσο πεδίο (σωληνοειδές μοντέλο), είτε ως δυαδικοί σύνδεσμοι κατά μήκος των αλυσίδων (ολισθαίνοντες σύνδεσμοι).

Αρχικά αναπτύσσουμε έναν πρωτότυπο αλγόριθμο, ο οποίος μπορεί να εφαρμοστεί σε μεσοσκοπικό επίπεδο, στους πρωτογενείς δρόμους (ΠΔ) των αλυσίδων ενός οποιουδήποτε πολυμερικού συστήματος. Ο αλγόριθμος βασίζεται στην ιδέα της ολικής ακτίνας καμπυλότητας και έχει ως στόχο τον εντοπισμό στο χώρο και στο χρόνο των τοπολογικών περιορισμών που εμφανίζουν οι αλυσίδες και την αντιστοίχιση των περιορισμών αυτών σε μεμονωμένους τοπικούς συνδέσμους. Επίσης, ελέγχουμε την ευαισθησία του αλγορίθμου στις ελεύθερες παραμέτρους του, και εκτιμούμε την επίδρασή τους στα τελικά αποτελέσματα, η οποία είναι αμελητέα.

Στη συνέχεια ακολουθεί μια μικροσκοπική, στατιστική μελέτη των φαινομένων διαπλοκής, σε επίπεδο ολισθαίνοντων συνδέσμων, σε ένα τμήμα και ένα ελαστομερές πολυαιθυλενίου (PE). Ξεκινώντας από τροχιές μοριακής δυναμικής, και χρησιμοποιώντας τον αλγόριθμο που περιγράψαμε, αναγνωρίζουμε τους τοπικούς συνδέσμους στο χώρο και στο χρόνο. Δείχνουμε ότι: (α) οι διαπλοκές είναι συλλογικές με μια κυρίαρχη δυαδική συνιστώσα, (β) υπάρχουν ισχυρές και ασθενείς αλληλεπιδράσεις μεταξύ ζευγών αλυσίδων και (γ) ο σωληνοειδής περιορισμός μπορεί να αντιστοιχισθεί στις ισχυρότερες δυαδικές αλληλεπιδράσεις. Επίσης, παρουσιάζουμε μια αυτοσυνεπή μεθοδολογία για την επιλογή των κυρίαρχων συνδέσμων.

Τέλος, μέσω της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης, $\Phi(s,t)$, ερευνούμε τη δυναμική εξέλιξη του προσανατολισμού των ΠΔ, διαπλεγμένων και μη, αδροποιημένων πολυμερικών συστημάτων PE που έχουν δημιουργηθεί με τη μέθοδο Dissipative Particle Dynamics. Αρχικά αναγνωρίζουμε τους διάφορους μηχανισμούς χαλάρωσης

και πως αυτοί επιδρούν στον προσανατολισμό των ΠΔ και συγκρίνουμε την $\Phi(s,t)$ που υπολογίσαμε, με τις προβλέψεις του σωληνοειδούς μοντέλου. Παρατηρούμε δυναμικά ότι οι ΠΔ των αλυσίδων που δεν εμφανίζουν διαπλοκές είναι ραβδόμορφοι, ενώ οι ΠΔ των διαπλεγμένων αλυσίδων έχουν τη μορφή τυχαίων περιπάτων. Τέλος, μέσω της $\Phi(s,t)$, παρουσιάζουμε μια μεθοδολογία για την εκτίμηση του κρίσιμου μοριακού βάρους (M_c).

ABSTRACT

A basic understanding of the properties of polymer melts and networks, at the molecular level, requires dealing with uncrossability constraints and the entanglement concept. In the most successful models of polymer rheology and dynamics, entanglement effects are considered through a constraining mean field (*tube model*), or through binary links along the chain (*slip links*). Microscopically, though, the concept of entanglement is still elusive.

We develop a novel algorithm which detects the microscopic topological constraints that give rise to the tube constraint. The constraints are identified at the level of Primitive Paths (PPs) and are mapped to local pairwise chain interactions (*local links*). It is shown quantitatively that the algorithm is very stable and that noise effects are small and do not affect any of our final results and conclusions.

By applying this algorithm to Molecular Dynamics trajectories, which were first reduced to the corresponding trajectories of PPs, we present a microscopic, statistical study of entanglements in Polyethylene (PE) melts and rubbers. By analyzing the tube constraint as a complete set of local binary links, we show that: (a) entanglements are collective with a prevailing pairwise component; (b) there exist strong and weak pairwise chain interactions; (c) the tube constraint can be mapped to the prevailing, strong pairwise interactions. We also present a self-consistent methodology for the selection of the strong links.

We then present a study of the onset of entanglements in a set of melt systems of increasing chain length, from the unentangled to the entangled regime. For each system a dynamical trajectory generated by the Dissipative Particle Dynamics method is mapped to a corresponding trajectory of PPs. The systems are studied at the level of the orientational autocorrelation function, $\Phi(s,t)$. First, we explain how the relaxation mechanisms of Constraint Release and Contour Length Fluctuations appear at the level of PPs and affect $\Phi(s,t)$ values. We find that, in the transition from the unentangled to the entangled regime, PP conformations transform from rods to random walks. A comparison against the predictions of the tube model shows that this transformation

leads, to the form of $\Phi(s,t)$ described by strict reptation theory. Eventually, by exploiting the properties of $\Phi(s,t)$, we present a simple methodology for estimating the critical molecular weight, M_c .

ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΣΥΝΟΨΗ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Ο σκοπός της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η υπολογιστική μελέτη της δυναμικής διαπλεγμένων πολυμερικών τηγμάτων στο (μεσοσκοπικό) επίπεδο των πρωτογενών δρόμων των πολυμερικών αλυσίδων που περιέχονται στα τήγματα αυτά. Η διατριβή αποτελείται συνολικά από έξι κεφάλαια. Ακολουθεί μια συνοπτική περιγραφή των κεφαλαίων αυτών.

Το κεφάλαιο 1 περιλαμβάνει μερικά βασικά εισαγωγικά στοιχεία σχετικά με τη δυναμική των διαπλοκών σε πολυμερικά τήγματα. Αρχικά διατυπώνεται ο ορισμός των διαπλοκών στα πολυμερή γενικότερα, καθώς και η σημασία τους για τις ρεολογικές και μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών. Στη συνέχεια περιγράφονται συνοπτικά τα δύο πιο σημαντικά μοντέλα της δυναμικής των διαπλεγμένων και μη πολυμερικών τηγμάτων (σωληνοειδές μοντέλο (tube model) και μοντέλο Rouse, αντίστοιχα) καθώς και οι μηχανισμοί που προκαλούν τη χαλάρωση των διαπλεγμένων πολυμερικών αλυσίδων. Το κεφάλαιο ολοκληρώνεται με μια εισαγωγή στα μοντέλα ολισθαινόντων συνδέσμων (slip-link models) που προσομοιώνουν τη δυναμική των πολυμερικών τηγμάτων σε μεσοσκοπικό επίπεδο.

Στο κεφάλαιο 2 περιγράφεται λεπτομερώς ο αλγόριθμος που αναπτύχθηκε για τον εντοπισμό στο χώρο των τοπολογικών περιορισμών που εμφανίζουν οι πολυμερικές αλυσίδες ενός πολυμερικού συστήματος (τήγμα, ελαστομερές κ.λ.π.), καθώς και την αντιστοίχισή τους σε τοπικούς συνδέσμους (local links). Συγκεκριμένα αναλύονται τα στάδια που περιλαμβάνει ο αλγόριθμος, τα κριτήρια που εφαρμόζονται στο κάθε στάδιο καθώς και οι ελεύθερες παράμετροι του αλγορίθμου.

Στο κεφάλαιο 3 ελέγχεται αρχικά η ευαισθησία του αλγορίθμου που περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Στη συνέχεια εξετάζονται τα διάφορα φαινόμενα 'θορύβου' που εμφανίζονται κατά τον εντοπισμό των διαπλοκών. Τέλος, ο αλγόριθμος εφαρμόζεται σε μια τροχιά μοριακής δυναμικής πολυαιθυλενίου (PE), ώστε να υπολογιστεί η κανονικοποιημένη κατανομή των αποστάσεων (εκφρασμένων σε αριθμό σκληρών σφαιριδίων ενοποιημένων ατόμων (united-atom hard spheres) μεταξύ διαδοχικών τοπολογικών συνδέσμων.

Στο κεφάλαιο 4 πραγματοποιείται η μικροσκοπική περιγραφή της εξέλιξης των διαπλοκών στο χρόνο χρησιμοποιώντας δύο τροχιές μοριακής δυναμικής: ενός ελαστομερούς και ενός πολυμερικού τήγματος του οποίου οι αλυσίδες που περιλαμβάνει έχουν σταθερά άκρα. Αρχικά περιγράφεται ο μηχανισμός με τον οποίο πραγματοποιείται η δειγματοληψία (sampling) των τοπικών συνδέσμων. Διαπιστώνεται ότι υπάρχουν ισχυροί και ασθενείς τοπικοί σύνδεσμοι, οι οποίοι συμμετέχουν σε μεγάλο ή μικρό βαθμό στο σωληνοειδή περιορισμό, αντίστοιχα. Τέλος, εξετάζεται η φύση των τοπικών συνδέσμων και προκύπτει ότι οι τοπικοί σύνδεσμοι είναι δυαδικοί και συλλεκτικοί.

Στο κεφάλαιο 5 παρουσιάζεται μια μεθοδολογία για την επιλογή των ισχυρών τοπικών συνδέσμων ενός πολυμερικού συστήματος. Η μεθοδολογία περιγράφεται χρησιμοποιώντας τα ίδια πολυμερικά συστήματα με αυτά του προηγούμενου κεφαλαίου. Με βάση τη μεθοδολογία που αναπτύχθηκε, περιγράφονται οι βασικές κατευθύνσεις στις οποίες θα έπρεπε να κινηθεί κανείς ώστε να αντιστοιχίσει μεγάλες τροχιές μοριακής δυναμικής σε αδροποιημένες τροχιές ολισθαινόντων συνδέσμων.

Τέλος, στο κεφάλαιο 6 μελετάται η δυναμική εξέλιξη του προσανατολισμού των πρωτογενών δρόμων οκτώ αδροποιημένων πολυμερικών συστημάτων PE που περιλαμβάνουν αλυσίδες διαφόρων μοριακών βαρών και έχουν δημιουργηθεί με τη μέθοδο DPD, μέσω της κατάλληλα ορισμένης συνάρτησης αυτοσυσχέτισης, $\Phi(s,t)$, καθώς και η απαρχή της επίδρασης των διαπλοκών στη ρεολογία των συστημάτων. Αρχικά, περιγράφεται η επίδραση των μηχανισμών χαλάρωσης των πολυμερικών αλυσίδων, που αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 1, στον προσανατολισμό των πρωτογενών δρόμων και στη συνάρτηση $\Phi(s,t)$ αλλά και στις ρεολογικές ιδιότητες των πολυμερικών τηγμάτων. Στη συνέχεια, μέσω της $\Phi(s,t)$, αναγνωρίζεται δυναμικά η βαθμιαία μετάβαση από ραβδόμορφους ΠΔ σε ΠΔ που έχουν τη μορφή τυχαίων περιπάτων καθώς οι απαρχές της επίδρασης των διαπλοκών στη ρεολογία των συστημάτων (onset of entanglements). Επίσης, γίνεται σύγκριση της $\Phi(s,t)$ που υπολογίσαμε με τις προβλέψεις του σωληνοειδούς μοντέλου στο οποίο περιλαμβάνονται οι μηχανισμοί χαλάρωσης του ερπυσμού και των διακυμάνσεων μήκους των ΠΔ.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	7
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	9
ABSTRACT	11
ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΣΥΝΟΨΗ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	13
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	15
ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΜΒΟΛΩΝ	17
ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΩΝ	19
1. Διαπλοκές στα πολυμερή - Εισαγωγικά στοιχεία	21
1.1 Διαπλοκές μεταξύ των αλυσίδων πολυμερικών τμημάτων και επίδραση αυτών στις μηχανικές τους ιδιότητες	21
1.1.1 Ιξώδες μηδενικού ρυθμού διάτμησης	23
1.1.2 Επίδραση των διαπλοκών στο μέτρο διάτμησης G	24
1.2 Δυναμική των μη διαπλεγμένων πολυμερικών τμημάτων – Μοντέλο Rouse	27
1.3 Το σωληνοειδές μοντέλο και οι πρωτογενείς δρόμοι	27
1.4 Μηχανισμοί χαλάρωσης των διαπλεγμένων πολυμερικών αλυσίδων	31
1.4.1 Ερπυσμός	31
1.4.2 Διακυμάνσεις μήκους πρωτογενών δρόμων	32
1.4.3 Απελευθέρωση διαπλοκών	34
1.5 Μοντέλα ολισθαινόντων συνδέσμων	36
2 Αλγόριθμος εντοπισμού τοπολογικών περιορισμών και αντιστοίχιση σε τοπικούς συνδέσμους	39
2.1 Εισαγωγή.....	39
2.2 Διαμερισμός πρωτογενών δρόμων.....	40
2.3 Τοπολογικό κριτήριο	42
2.4 Ολική ακτίνα καμπυλότητας.....	44
2.5 Εντοπισμός των κόμβων εκτροπής.....	49
2.6 Προβλήματα στην επιλογή των κόμβων εκτροπής.....	52
2.7 Σύνδεση των κόμβων εκτροπής.....	57
2.8 Προβλήματα στη σύνδεση των κόμβων εκτροπής	64
3 Έλεγχος και εφαρμογή του αλγορίθμου αντιστοίχισης σε τοπικούς συνδέσμους	69
3.1 Εισαγωγή.....	69
3.2 Φαινόμενα ‘θορύβου’ κατά τον εντοπισμό των τοπικών συνδέσμων	69
3.3 Κατανομή της απόστασης μεταξύ διαδοχικών τοπολογικών περιορισμών...	73
3.4 Έλεγχος ευαισθησίας του αλγορίθμου.....	75
4 Μικροσκοπική περιγραφή διαπλοκών σε τμήματα και ελαστομερή πολυαιθυλενίου	79
4.1 Εισαγωγή.....	79
4.2 Συστήματα που μελετήθηκαν	79
4.3 Ο σωληνοειδής περιορισμός στο επίπεδο των τοπικών συνδέσμων και των συνδεδεμένων αλυσίδων	82

4.4	Το σύστημα ως μια μονή αλυσίδα. Ισχυροί και ασθενείς σύνδεσμοι.....	89
4.5	Δειγματοληψία των τοπικών συνδέσμων	93
4.6	Αριθμητική κατανομή των χρόνων σύνδεσης	98
4.7	Δυαδικοί και συλλογικοί σύνδεσμοι.....	100
4.8	Σταθμική κατανομή των χρόνων σύνδεσης.....	103
4.9	Παράμετρος συλλογικότητας.....	105
5	Αντιστοίχιση της μικροσκοπικής εικόνας σε μοντέλα ολισθαινόντων	
	συνδέσμων.....	109
5.1	Εισαγωγή.....	109
5.2	Επιλέγοντας τους ισχυρούς τοπικούς συνδέσμους	109
5.3	Πυκνότητα συνδέσμων και τιμή του πλατό του μέτρου διάτμησης	116
5.4	Αντιστοίχιση σε ένα μοντέλο ολισθαινόντων συνδέσμων	117
5.5	Συζήτηση των αποτελεσμάτων	120
6	Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης προσανατολισμού και απαρχή της επίδρασης των	
	διαπλοκών στη ρεολογία του συστήματος.....	123
6.1	Εισαγωγή.....	123
6.2	Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης προσανατολισμού	124
6.3	Συστήματα που μελετήθηκαν και μεθοδολογία υπολογισμού των	
	συναρτήσεων $\Phi(s,t)$ και $\Phi(t)$	125
6.4	Μηχανισμοί χαλάρωσης προσανατολισμού	129
6.5	Ρεολογική αντιστοίχιση. Μετάβαση από ραβδόμορφους ΠΔ σε ΠΔ με μορφή	
	τυχαίου περιπάτου.....	134
6.6	Σύγκριση με το σωληνοειδές μοντέλο που περιλαμβάνει τους μηχανισμούς	
	χαλάρωσης ερπυσμού και ΔΜ-ΠΔ	139
7	Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα	147
7.1	Συμπεράσματα	147
7.2	Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	147
8	Βιβλιογραφία	149

ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

Σύμβολο	Ερμηνεία
$\dot{\gamma}$	Ρυθμός παραμόρφωσης
C_∞	Χαρακτηριστικός λόγος (characteristic ratio)
$C(s,t,s,0)$	Τοπική συνάρτηση αυτοσυσχέτισης (local correlation function)
d	Διάμετρος του σωλήνα (σωληνοειδές μοντέλο)
$D(t)$	Μέση τιμή του $D_a(t)$ πάνω σε όλες τις αλυσίδες του συστήματος
$D_a(t)$	Αριθμός των αλυσίδων που είναι στιγμιαία συνδεδεμένες με μια αλυσίδα a , μια δεδομένη χρονική στιγμή t
$D_a(t) D_a(0)$	Αριθμός συνδέσμων σε χρόνο t που είναι ίδιοι με αυτούς που υπάρχουν σε χρόνο 0
D_c	Διαχυτότητα αλυσίδας κατά μήκος του σωλήνα που την περιβάλλει (σωληνοειδές μοντέλο)
D_{cm}	Διαχυτότητα κέντρου μάζας μιας αλυσίδας
D_g	Αριθμός αποτελεσματικών δυαδικών συνδέσμων
G	Μέτρο διάτμησης
G_0	Μέτρο διάτμησης της περιοχής πλατό (plateau modulus)
G_g	Μέτρο διάτμησης υαλώδους περιοχής
$Ind(i)$	Αύξων αριθμός του σφαιριδίου i
k_B	Σταθερά Boltzman
L	Μήκος του σωλήνα (σωληνοειδές μοντέλο)
L_{pp}	Συνολικό μήκος πρωτογενούς δρόμου
N	Μήκος των αλυσίδων σε αριθμό σφαιριδίων
N_c	Κρίσιμο μοριακό βάρος εκφρασμένο σε αριθμό σφαιριδίων
N_{LL}	Αριθμός τοπικών συνδέσμων
$P_{\alpha\beta}$	Πιθανότητα σύνδεσης μεταξύ δύο αλυσίδων α και β
Q	Ποσοστό τοπικών συνδέσμων μιας διαμόρφωσης που είναι ίδιοι με μια αρχική διαμόρφωση αναφοράς
q	Παράμετρος συλλογικότητας
$q(t)$	Μέση τιμή του $q_a(t)$ πάνω σε όλες τις αλυσίδες του συστήματος
$q_a(t)$	Ποσοστό συνδέσμων σε χρόνο 0 που είναι παρόντες και σε χρόνο t
$R(A,B,C)$	Ακτίνα κύκλου που διέρχεται από τα σημεία A, B και C
R_{ee}	Απ' άκρου εις άκρο διάνυσμα
R_G	Ολική ακτίνα καμπυλότητας
\mathbf{r}_i	Διάνυσμα θέσης σημείου i
$S(s,t)$	Ισόχρονη ανισοτροπία προσανατολισμού (isochronal orientational anisotropy)
$s(t)$	Ανηγμένη καμπυλόγραμμη συντεταγμένη ενός συνδέσμου κατά μήκος ενός πρωτογενούς δρόμου
$\mathbf{u}(s,t)$	Μοναδιαίο εφαπτόμενο διάνυσμα στη συντεταγμένη s σε χρόνο t
$U_a(t)$	Αθροιστικός αριθμός των αλυσίδων που είναι συνδεδεμένες με μια αλυσίδα a , μέχρι χρόνο t
$U_a(t)$	Μέση τιμή του $U_a(t)$ πάνω σε όλες τις αλυσίδες του συστήματος
V	Όγκος του συστήματος
$w_{\alpha\beta}$	Περιοριστική ισχύς (βάρος) του συνδέσμου μεταξύ των αλυσίδων α και β
$E(ABC)$	Εμβαδόν τριγώνου ABC
ζ	Συντελεστής τριβής
Z	Αριθμός υποαλυσίδων διαπλοκής

η	Ιξώδες
η_m	Ιξώδες μηδενικού ρυθμού διάτμησης
θ	Θερμοκρασία
M	Μοριακό βάρος
M_c	Κρίσιμο μοριακό βάρος
M_e	Μοριακό βάρος υποαλυσίδων διαπλοκής
M_{ES}	Μέση μοριακή μάζα μεταξύ διαδοχικών τοπικών συνδέσμων
N_{ch}	Αριθμός των αλυσίδων του συστήματος
N_e	Μοριακό βάρος υποαλυσίδων διαπλοκής εκφρασμένο σε αριθμό σφαιριδίων
N_{ES}	Αριθμός των σφαιριδίων που περιλαμβάνονται μεταξύ διαδοχικών τοπικών συνδέσμων
ρ	πυκνότητα
σ	Διάμετρος σφαιριδίων ενός πρωτογενούς δρόμου
T	Ολικός χρόνος παρατήρησης
$\tau_{d,0}$	Χαρακτηριστικός χρόνος ερπυσμού (reptation time)
$\tau_{d,f}$	Ολικός χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης που περιλαμβάνει του μηχανισμούς: ερπυσμού και διακυμάνσεων μήκους των πρωτογενών δρόμων
τ_e	Χρόνος που απαιτείται για ένα μονομερές προκειμένου να 'αισθανθεί' το σωλήνα που περιβάλλει την αλυσίδα στην οποία ανήκει (entanglement time)
τ_g	Χρονικό κενό διακοπτόμενου συνδέσμου
τ_n	Μέση τιμή του $\tau_{n,\alpha}$ πάνω σε όλες τις αλυσίδες του συστήματος
$\tau_{n,\alpha}$	Μέσος χρόνος σύνδεσης μια αλυσίδας α
τ_R	Χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης Rouse (Rouse relaxation time)
τ_r	Χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης περιστροφής (rotational relaxation time)
τ_w	Μέση τιμή του $\tau_{w,\alpha}$ πάνω σε όλες τις αλυσίδες του συστήματος
$\tau_{w,\alpha}$	Σταθμικός μέσος χρόνος σύνδεσης μιας αλυσίδας α
$\tau_{\alpha\beta}$	Χρόνος σύνδεσης ενός συνδέσμου μεταξύ των αλυσίδων α και β
$\Phi(s,t)$	Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης προσανατολισμού (orientational relaxation function)
$\Phi(t)$	Συνάρτηση χαλάρωσης του απ' άκρου εις άκρο διανύσματος
$\psi(s,t)$	Πιθανότητα επιβίωσης σωληνοειδών τμημάτων (tube segments survival probability)
$\psi(t)$	Πιθανότητα επιβίωσης σωλήνα (tube survival probability)

ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΩΝ

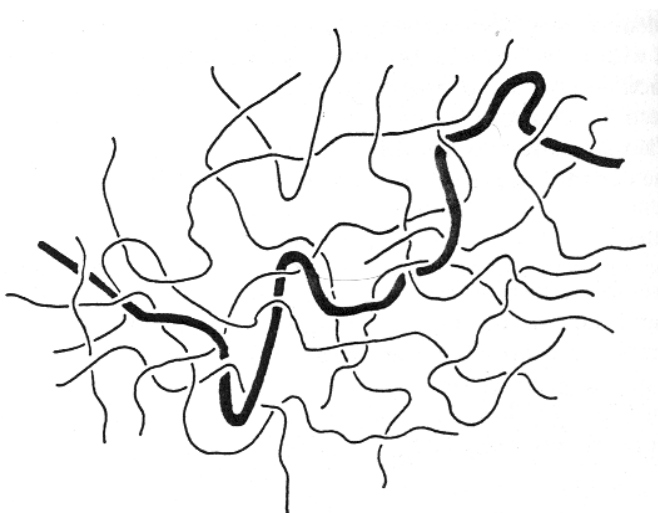
Αρκτικόλεξο	Ερμηνεία
CLF	Contour Length Fluctuations
CR	Constraint Release
CReTA	Contour Reduction Topological Analysis
DPD	Dissipative Particle Dynamics
MC	Monte Carlo
PE	Πολυαιθυλένιο
PI	Πολυισοπρένιο
PP	Primitive Path
ΑΔ	Απελευθέρωση Διαπλοκών
ΑΔ - ΑΒ	Απελευθέρωση Διαπλοκών Άκρων Βρόχων
ΔΜ – ΠΔ	Διακυμάνσεις Μήκους Πρωτογενών Δρόμων
ΔΣ – ΚΚ	Δειγματοληψία Συνδέσμων Κέντρου Κέντρου
ΜΔ	Μοριακή Δυναμική
ΠΔ	Πρωτογενής Δρόμος
ΣΑ – τήγμα	Σταθερών Άκρων τήγμα
ΤΠ	Τοπολογικός Περιορισμός
ΤΠΔ	Τμήμα Πρωτογενούς Δρόμου
ΥΚΕ	Υποψήφιος Κόμβος Εκτροπής
ΥΤΣ	Υποψήφιος Τοπικός Σύνδεσμος

1. Διαπλοκές στα πολυμερή - Εισαγωγικά στοιχεία

1.1 Διαπλοκές μεταξύ των αλυσίδων πολυμερικών τηγμάτων και επίδραση αυτών στις μηχανικές τους ιδιότητες

Συνήθεις βιομηχανικές διεργασίες για την τελική μορφοποίηση πλαστικών προϊόντων περιλαμβάνουν τη ροή ενός πολυμερικού τήγματος μέσα σε μία μήτρα. Η προκύπτουσα *μικροδομή* και οι επιπτώσεις της στη μηχανική συμπεριφορά του τελικού προϊόντος εξαρτώνται άμεσα από τις *ρεολογικές ιδιότητες* του υπό επεξεργασία πολυμερικού υλικού. Τα τελευταία χρόνια γίνονται έντονες ερευνητικές προσπάθειες για την κατανόηση σε μοριακό επίπεδο των ρεολογικών ιδιοτήτων πολυμερικών τηγμάτων, όπου ένας από τους *βιομηχανικού ενδιαφέροντος στόχους* είναι η *ελεγχόμενη σύζευξη* του σταδίου ροής στην κατεργασία του πλαστικού προϊόντος και της επιθυμητής μικροδομής του.

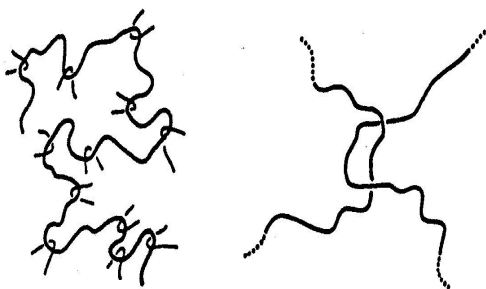
Κατά κύριο λόγο, οι ρεολογικές ιδιότητες πολυμερικών τηγμάτων μεγάλου μοριακού βάρους εξαρτώνται από τοπολογικούς περιορισμούς στην κίνηση και διαμόρφωση των πολυμερικών αλυσίδων σε μοριακό επίπεδο, που ονομάζονται *διαπλοκές (entanglements)*. Οι τελευταίες οφείλονται στη μονοδιάστατη φύση των αλυσίδων και στις απαγορευμένες επικαλύψεις κατά μήκος τους όταν είναι εμβαπτισμένες σε ένα πυκνό δίκτυο άλλων μακρομορίων, όπως φαίνεται στο Σχ. 1.



Σχ. 1: Η παχιά μαύρη γραμμή απεικονίζει σχηματικά μία πολυμερική αλυσίδα μέσα σε ένα πολυμερικό τήγμα από ομοειδείς αλυσίδες. Οι διαπλοκές προκύπτουν ως

τοπολογικοί περιορισμοί στην κίνηση και διαμόρφωση των αλυσίδων, εξαιτίας του γεγονότος ότι μια αλυσίδα δεν μπορεί να περάσει διαμέσου μίας άλλης¹.

Οι διαπλοκές στις οποίες θα αναφερθούμε είναι δυαδικές, δηλαδή εμπλέκουν μόνο δύο αλυσίδες, όπως φαίνεται στο Σχ. 2. Ως εκ τούτου το δίκτυο των διαπλοκών που δημιουργείται μέσα σε ένα πολυμερικό τήγμα είναι τετραδραστικό (tetra-functional), δηλαδή από κάθε διαπλοκή ξεκινούν τέσσερις διακλαδώσεις κατά αναλογία με τα τετραδραστικά δίκτυα σταυροδεσμών. Βέβαια θα πρέπει να επισημάνουμε ότι στην περίπτωση των ελαστομερών οι σταυροδεσμοί σχηματίζονται από χημικούς δεσμούς, ενώ στην περίπτωση των πολυμερικών τηγμάτων οι διαπλοκές αποτελούν τοπολογικούς περιορισμούς. Καθώς το τήγμα ρέει, οι διαπλοκές μίας αλυσίδας με άλλες εξαφανίζονται και ανανεώνονται εν μέρει, συμβάλλοντας έτσι στην ιξωδοελαστική συμπεριφορά του υλικού.



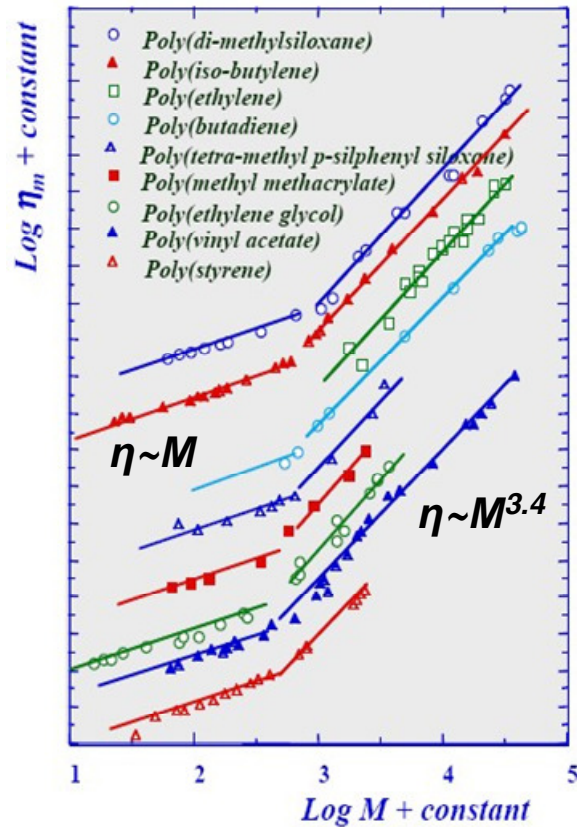
Σχ. 2: Σχηματική αναπαράσταση δυαδικών διαπλοκών κατά μήκος μιας πολυμερικής αλυσίδας².

Όπως αναφέραμε παραπάνω, οι διαπλοκές κυριαρχούν στις ρεολογικές και δυναμικές ιδιότητες των πολυμερικών τηγμάτων που περιλαμβάνουν μεγάλο μοριακού βάρους αλυσίδες^{1,3,4,5,17}. Η τοπολογική τους φύση καθιστά την πειραματική τους μελέτη ιδιαίτερα δύσκολη και το μικροσκοπικό ορισμό τους σχεδόν αδύνατο⁶. Ένας μεγάλος αριθμός φαινομενολογικών μοντέλων⁷ και μοντέλων κλιμάκωσης^{3,8,9,10,11,17} (scaling models), καθώς και ένα πλήθος αναλυτικών^{1,4,5}, πειραματικών^{4,7} και υπολογιστικών^{12,13,14,15,16} εργασιών έχουν αφιερωθεί στην μελέτη της επίδρασης των διαπλοκών στη δυναμική και τη ρεολογία των πολυμερικών τηγμάτων.

Παρακάτω θα αναφερθούμε στην επίδραση των διαπλοκών σε δύο ιδιαίτερα σημαντικές ρεολογικές ιδιότητες: στο ιξώδες μηδενικού ρυθμού διάτμησης και στο μέτρο διάτμησης.

1.1.1 Ιξώδες μηδενικού ρυθμού διάτμησης

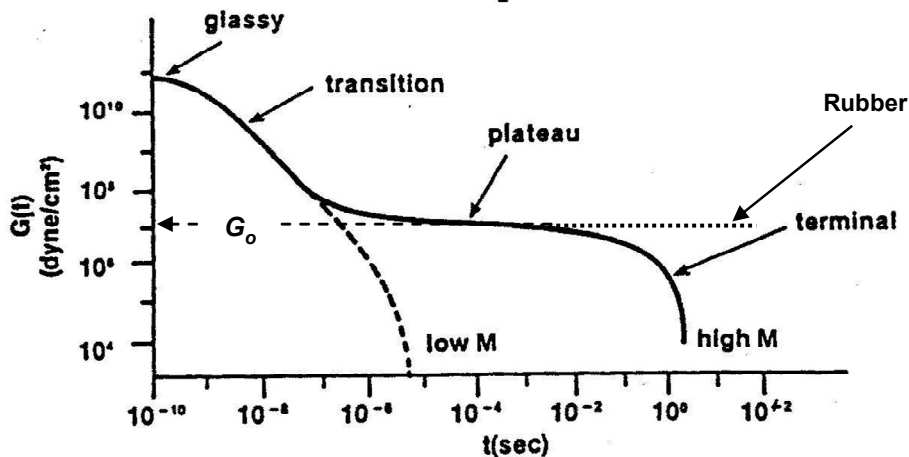
Ας υποθέσουμε ότι σε ένα πολυμερικό τήγμα ασκούμε μια διατμητική δύναμη (παραμόρφωση). Είναι γνωστό ότι με την αύξηση του ρυθμού παραμόρφωσης $\dot{\gamma}$ στα περισσότερα πολυμερικά τήγματα το ιξώδες η μειώνεται. Το ιξώδες που αντιστοιχεί σε ρυθμό παραμόρφωσης $\dot{\gamma} \approx 0$ καλείται ιξώδες μηδενικού ρυθμού διάτμησης (zero shear rate viscosity), η_m . Στο Σχ. 3 παρουσιάζεται το η_m ως συνάρτηση του μοριακού βάρους M (δηλαδή του μήκους των αλυσίδων) για διάφορα πολυμερικά τήγματα¹⁸. Παρατηρούμε ότι το η_m αυξάνεται ανάλογα με το μοριακό βάρος M στην αρχή, αλλά για μια κρίσιμη τιμή του μοριακού βάρους M_c και έπειτα η κλίση των καμπύλων μεταβάλλεται και πλέον το η_m αυξάνεται ανάλογα του $M^{3.4}$. Η απότομη αλλαγή της κλίσης των καμπύλων παρατηρείται σε διάφορα πολυμερικά τήγματα και επομένως είναι ανεξάρτητη της χημικής δομής των τμημάτων. Οφείλεται δε στην ύπαρξη των διαπλοκών οι οποίες δημιουργούνται σε μεγάλα μοριακά βάρη, δηλαδή σε τήγματα που αποτελούνται από μακριές αλυσίδες. Οι διαπλοκές, όπως προαναφέραμε, δεν είναι τίποτε άλλο παρά τοπολογικοί περιορισμοί που περιορίζουν την κίνηση των πολυμερικών αλυσίδων, και αυτός ο περιορισμός αυξάνει το ιξώδες.



Σχ. 3: Γραφική παράσταση του ιξώδους μηδενικού ρυθμού διάτμησης συναρτήσει του μοριακού βάρους για τα διάφορα πολυμερικά τήγματα¹⁸. Η κάθε καμπύλη έχει ληφθεί υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση.

1.1.2 Επίδραση των διαπλοκών στο μέτρο διάτμησης G

Αν εφαρμοστεί μία βηματική διατμητική παραμόρφωση (step strain) σε ένα πολυμερικό τήγμα και απεικονίσουμε το μέτρο διάτμησης G ως προς το χρόνο² μπορούμε να διακρίνουμε ανάμεσα σε τέσσερις ζώνες – περιοχές. Αυτές είναι: η υαλώδης περιοχή (**glassy**), η μεταβατική περιοχή (**transition**), η περιοχή πλάτο (**plateau zone**) καθώς και η τερματική περιοχή (**terminal**) όπως αυτές απεικονίζονται στο Σχ. 4. Σε μικροσκοπικό επίπεδο, η μακροσκοπική διατμητική παραμόρφωση μεταφέρεται στις αλυσίδες μεταβάλλοντας τις μικροσκοπικές διαμορφώσεις τους, οι οποίες, όμως, μιας και μιλάμε για υγρά, εξελίσσονται με το χρόνο (βλ. Σχ. 5).

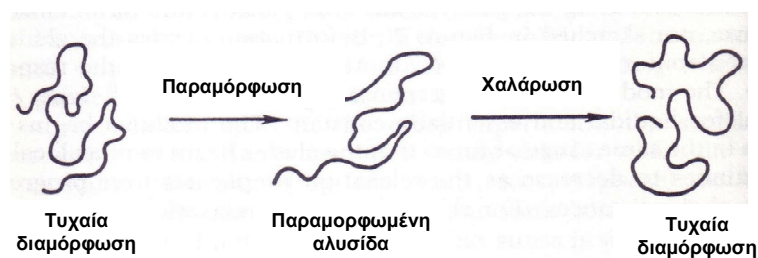


Σχ. 4: Γραφική παράσταση της χρονικής εξάρτησης του μέτρου διάτμησης ενός τυπικού πολυμερικού τήγματος υπό βηματική διατμητική παραμόρφωση (step strain). Η διακεκομμένη καμπύλη αντιστοιχεί σε μικρές αλυσίδες ενώ η διακεκομμένη προέκταση της περιοχής του πλατό αντιστοιχεί στη συμπεριφορά των ελαστομερών².

Για πολύ μικρούς χρόνους η απόκριση του υλικού αντιστοιχεί στην υαλώδη περιοχή. Το μέτρο G_g για την υαλώδη περιοχή είναι μεγάλο, της τάξεως των 10^{10} dynes/cm² (1 GPa). Το μέτρο διάτμησης ξεκινά να μειώνεται για κάποιο εύρος χρόνων όπου οι αλυσίδες αρχίζουν να χαλαρώνουν τοπικά, ενώ συνεχίζει να μειώνεται καθώς προχωρεί η χαλάρωση των αλυσίδων. Για αλυσίδες μικρού μήκους δεν υπάρχουν διαπλοκές και η χαλάρωση των αλυσίδων γίνεται ανεμπόδιστα, με αποτέλεσμα το μέτρο διάτμησης να μειώνεται ήπια και ανεπηρέαστα προς το μηδέν. Για μεγάλες αλυσίδες αντίθετα ο ρυθμός χαλάρωσης: $\frac{d[\log G(t)]}{d(\log t)}$ μειώνεται αισθητά και το μέτρο

του $G(t)$ παραμένει σχετικά σταθερό σε μία μεγάλη περιοχή χαρακτηριστικών χρόνων, την ενδιάμεση ζώνη ή περιοχή πλατό, πριν αρχίσει να πέφτει προοδευτικά προς το μηδέν. Η περιοχή αυτή εμφανίζεται λόγω της παρουσίας διαπλοκών, οι οποίες ουσιαστικά δημιουργούν ένα περιβάλλον μακρομοριακού δικτύου το οποίο εξελίσσεται δυναμικά μέσω της κίνησης των μεμονωμένων αλυσίδων που το συνιστούν. Ωστόσο, σε ένα τέτοιο περιβάλλον μεμονωμένες αλυσίδες κινούνται πιο δύσκολα, με αποτέλεσμα η χαλάρωση των παραμορφωμένων αλυσίδων (λόγω της διάτμησης), να γίνεται πιο αργά. Όσο δε αυξάνει το μήκος των αλυσίδων τόσο περισσότερο διαπλέκονται με άλλες αλυσίδες, με αποτέλεσμα η χαλάρωση των αλυσίδων να προχωρεί όλο και πιο αργά και η περιοχή του πλατό να επεκτείνεται προς

μεγαλύτερους χαρακτηριστικούς χρόνους. Παρόλα αυτά, μετά από κάποιο ικανό χρονικό διάστημα, που εξαρτάται από το μήκος των αλυσίδων, η χαλάρωση των διαμορφώσεων είναι πια εφικτή, και στην τερματική περιοχή που ακολουθεί την περιοχή του πλατό, το μέτρο διάτμησης πέφτει πια προοδευτικά προς το μηδέν.



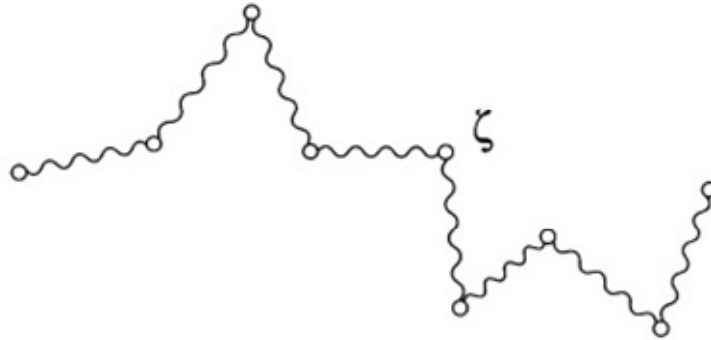
Σχ. 5: Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου με τον οποίο μεταφέρεται μια διατμητική παραμόρφωση σε μια αλυσίδα εντός δικτύου και του τρόπου με τον οποίο επιτυγχάνεται η χαλάρωση της αλυσίδας μετά την απομάκρυνση της τάσης².

Η περιοχή πλατό διαχωρίζει την περιοχή των μικρών χρόνων χαλάρωσης, που ονομάζεται μεταβατική περιοχή, και όπου η αρχιτεκτονική μεγάλης κλίμακας των αλυσίδων έχει μικρή επίδραση, από την τερματική περιοχή. Στην τελευταία, αρχιτεκτονικά χαρακτηριστικά όπως το μοριακό βάρος, η κατανομή των μοριακών βαρών και οι διακλαδώσεις των μεγάλων αλυσίδων κατέχουν εξέχουσα θέση. Η απόκριση στην περιοχή του πλατό ενός πολυμερικού τμήματος είναι παρόμοια με αυτήν ενός δικτύου ελαστομερούς, δηλαδή το τήγμα συμπεριφέρεται ως ένα δίκτυο διαπλοκών. Το εύρος της περιοχής του πλατό αυξάνεται με το μήκος των αλυσίδων, αλλά το μέτρο G_0 είναι ανεξάρτητο από το μήκος των αλυσίδων.

Στο παραπάνω σχήμα πρέπει να επισημάνουμε μια από τις βασικές διαφορές των πολυμερικών τμημάτων και των ελαστομερών, όπως θα εμφανιζόταν στη χρονική εξέλιξη του $G(t)$. Παρατηρούμε ότι, στην περίπτωση που έχουμε ένα ελαστομερές, η περιοχή του πλατό συνεχίζεται για άπειρο χρονικό διάστημα χωρίς να κάνει την εμφάνισή της η τερματική περιοχή. Οι σταυροδεσμοί στα ελαστομερή δεν επιτρέπουν διαχυτική κίνηση των υποαλυσίδων του δικτύου και αυτός είναι ο λόγος που δεν παρατηρείται περαιτέρω χαλάρωση των αλυσίδων και ακόλουθη πτώση του μέτρου διάτμησης για μεγάλους χαρακτηριστικούς χρόνους.

1.2 Δυναμική των μη διαπλεγμένων πολυμερικών τμημάτων – Μοντέλο Rouse

Η δυναμική των μη διαπλεγμένων πολυμερικών τμημάτων που περιλαμβάνουν αλυσίδες μικρού μοριακού βάρους μπορεί να περιγραφεί από το μοντέλο Rouse. Σύμφωνα με αυτό οι αλυσίδες αναπαρίστανται ως σφαιρίδια που είναι ενωμένα μεταξύ τους με ελατήρια (βλ. Σχ. 6). Το κάθε σφαιρίδιο έχει έναν δικό του ανεξάρτητο συντελεστή τριβής ζ που προέρχεται από τις υδροδυναμικές αλληλεπιδράσεις του με τα γειτονικά του σφαιρίδια.



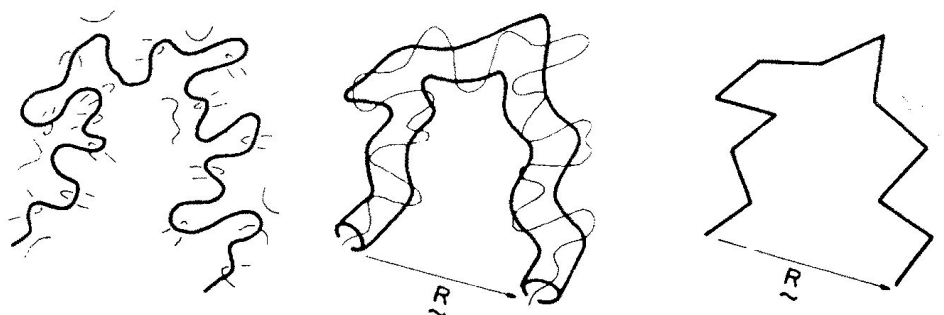
Σχ. 6: Σχηματική αναπαράσταση μιας ελεύθερης αλυσίδας Rouse.

Εξαιτίας των πολλών βαθμών ελευθερίας της αλυσίδας Rouse, η διαδικασία χαλάρωσής της περιλαμβάνει μια σειρά από χαρακτηριστικούς χρόνους χαλάρωσης. Ο μεγαλύτερος χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης μιας αλυσίδας Rouse, καλείται χαρακτηριστικός χρόνος Rouse, τ_R , και είναι ανάλογος του N^2 , όπου N , το μήκος της αλυσίδας σε αριθμό σφαιριδίων. Η εξάρτηση του χαρακτηριστικού χρόνου χαλάρωσης από το μήκος των αλυσίδων μπορεί να εξαχθεί λαμβάνοντας υπόψιν τα εξής: αρχικά η διαχυτότητα του κέντρου μάζας μιας αλυσίδας Rouse, $D_{cm} \sim k_B \theta / N \zeta$, όπου: T η θερμοκρασία, και k_B , η σταθερά του Boltzmann. Ο χρόνος χαλάρωσης, τ_R , δηλαδή ο χρόνος προκειμένου να μετατοπισθεί το κέντρο μάζας μιας αλυσίδας κατά διάστημα παρόμοιο προς το μέγεθος της αλυσίδας είναι: $\tau_R \sim \langle R_{ee}^2 \rangle / (k_B \theta / N \zeta) \sim N^2$, όπου: $\langle R_{ee}^2 \rangle \sim N$ η μέση τετραγωνική απ' άκρου εις άκρον απόσταση της αλυσίδας.

1.3 Το σωληνοειδές μοντέλο και οι πρωτογενείς δρόμοι

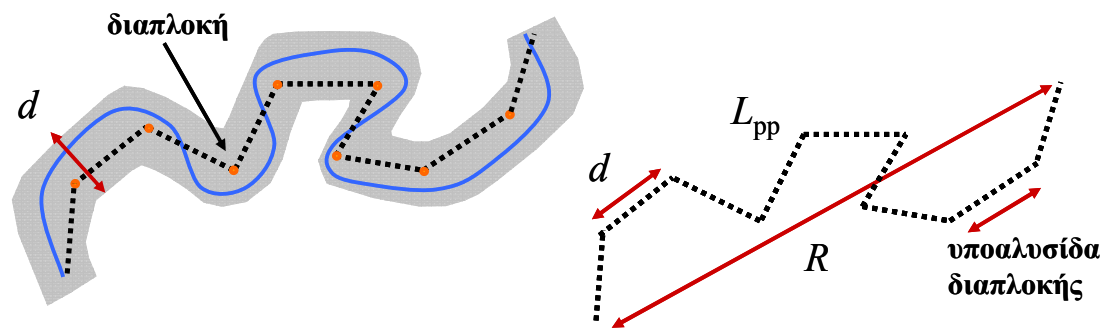
Οι πολυμερικές αλυσίδες δεν μπορούν να διασταυρωθούν μεταξύ τους. Ένα επιτυχές θεωρητικό πλαίσιο που ενσωματώνει την αρχή αυτή σε μοριακό επίπεδο

αποτελεί το σωληνοειδές μοντέλο^{1,17}. Το σωληνοειδές μοντέλο αξιώνει ότι η αδυναμία διασταύρωσης των πολυμερικών αλυσίδων δημιουργεί τοπολογικούς περιορισμούς που είναι γνωστοί ως διαπλοκές, οι οποίες με τη σειρά τους περιορίζουν τις διαμορφώσεις μιας πολυμερικής αλυσίδας σε ένα κυρτό σωλήνα που την περικλείει. Η κίνηση της αλυσίδας σε μεγάλες κλίμακες μήκους επιτυγχάνεται με μια μονοδιάστατη διάχυση της αλυσίδας εντός του σωλήνα που την περιβάλλει και κατά μήκος του άξονα αυτού του σωλήνα¹⁷, και καλείται ερπυσμός (reptation) (Σχ. 7).



Σχ. 7 (α) Σχηματική αναπαράσταση μιας πολυμερικής αλυσίδας η οποία υπόκειται σε τοπολογικούς περιορισμούς λόγω διαπλοκών με τμήματα άλλων αλυσίδων. (β) Ο νοητός σωλήνας περιορισμού της αλυσίδας. (γ) Ο άξονας του νοητού σωλήνα που αντιστοιχεί στον πρωτογενή δρόμο της πολυμερικής αλυσίδας. Με R συμβολίζουμε το απ' άκρου εις άκρο διάνυσμα της αλυσίδας¹⁸.

Ο άξονας αυτός αποτελεί μία αδροποιημένη αναπαράσταση της αλυσίδας που χαρακτηρίζει την τοπολογία της και καλείται πρωτογενής δρόμος (ΠΔ). Ο Edwards θεώρησε τον πρωτογενή δρόμο¹⁹ ως το μικρότερο μονοπάτι που προκύπτει κρατώντας τα άκρα της πολυμερικής αλυσίδας σταθερά ενώ παράλληλα και συνεχόμενα συρρικνώνουμε τον σκελετό της αλυσίδας, ώστε το μονοπάτι που θα προκύψει να έχει αντίστοιχη τοπολογία σε σχέση με τις άλλες αλυσίδες όσο και με τον ίδιο της τον εαυτό. Το μονοπάτι αυτό, όπως φαίνεται στο Σχ. 8, περιγράφει την αλυσίδα σε μεσοσκοπικό επίπεδο, ενώ το μήκος του σε πλήρη έκταση είναι μικρότερο αυτού της πραγματικής αλυσίδας (λόγω της συρρίκνωσης). Σε αυτήν την κλίμακα μήκους ο ΠΔ αποτελεί ένα τυχαίο περίπατο με μήκος βήματος d .

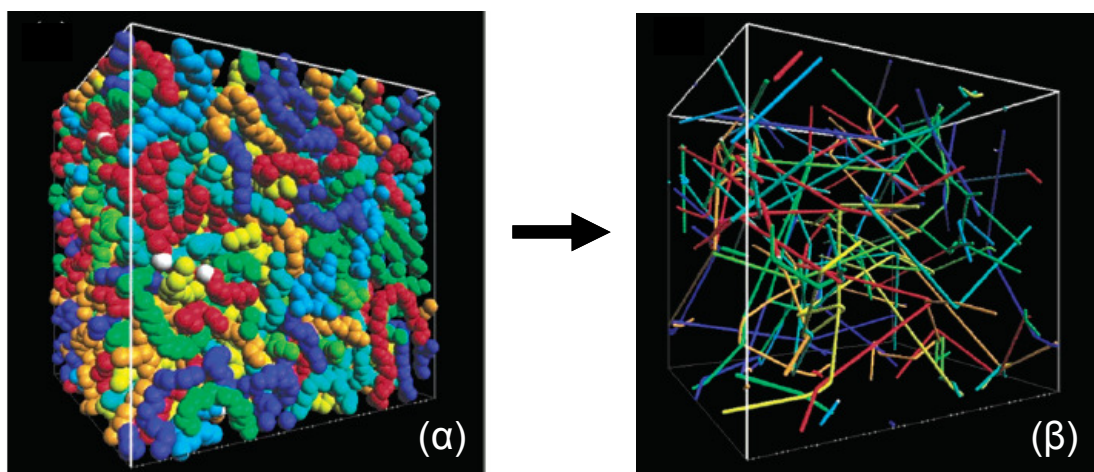


Σχ. 8 Σχηματική αναπαράσταση του νοητού σωλήνα εντός του οποίου περιορίζεται η κίνηση της πολυμερικής αλυσίδας και της διαμέτρου του d και αντιστοίχιση αυτών με τη μακροσκοπική τοπολογική υπερδομή του πολυμερικού τήγματος κατά την οποία έχουμε πλέον υποαλυσίδες διαπλοκής (entanglement strands) με μήκος d . Με R συμβολίζουμε το μέτρο του απ' άκρου εις άκρο διανύσματος της αλυσίδας ενώ με L_{pp} συμβολίζεται το συνολικό μήκος του ΠΔ της αλυσίδας.

Εφαρμόζοντας την διαδικασία συρρίκνωσης του Edwards ταυτόχρονα σε όλες τις αλυσίδες οδηγούμαστε σε μια αδροποιημένη εικόνα του πολυμερικού τήγματος η οποία αποκαλύπτει μία τοπολογική υπερδομή σε μεγαλύτερη κλίμακα μήκους. Η τελευταία γίνεται κατανοητή σαν ένα δίκτυο από διαπλεγμένους πρωτογενείς δρόμους που αποτελεί, θα μπορούσαμε να πούμε, ένα τοπολογικό σκελετό του πολυμερικού τήγματος (Σχ. 8). Η διάμετρος του σωλήνα d θεωρείται ότι είναι ομοιόμορφη και αντιστοιχεί στο μήκος της πλεγματικής σταθεράς του δικτύου καθώς και στο μήκος βήματος του τυχαίου περιπάτου που περιγράφει τον ΠΔ της αλυσίδας.

Έχουν αναπτυχθεί τρεις μέθοδοι^{20,21,22,23} για την εύρεση των ΠΔ πολυμερικών αλυσίδων από απεικονίσεις που δειγματοληπτούνται σε προσομοιώσεις. Παρά το γεγονός ότι η υλοποίηση της κάθε μεθόδου είναι διαφορετική, εντούτοις όλες βασίζονται στην ίδια ιδέα του Edwards¹⁹. Στην ανάλυσή μας, για τη δημιουργία των ΠΔ των διαφόρων πολυμερικών αλυσίδων χρησιμοποιούμε τον αλγόριθμο Τοπολογικής Ανάλυσης μέσω Μείωσης του Μήκους Περιγράμματος (Contour Reduction Topological Analysis, ή CReTA)²². Ο αλγόριθμος αυτός συρρικνώνει ένα πυκνό σύστημα πολυμερικών αλυσίδων στο αντίστοιχο σύστημα ΠΔ. Τα τελευταία κατασκευάζονται ως μονοπάτια ελάχιστου μήκους τα οποία υπόκεινται στους ίδιους τοπολογικούς περιορισμούς (ΤΠ) όπως και οι αρχικές πολυμερικές αλυσίδες.

Κρατώντας τα άκρα των αλυσίδων σταθερά στο χώρο και απαγορεύοντας τη διασταύρωσή τους, τα μήκη των σκελετών τους συρρικνώνονται ταυτόχρονα μέχρι να γίνουν σαν τεθλασμένες γραμμές οι οποίες συνέρχονται στα κομβικά σημεία ενός δικτύου. Κατά τη διάρκεια της συρρίκνωσης του μήκους των αλυσίδων το πάχος των αλυσίδων σταδιακά συρρικνώνεται. Έτσι η κάθε πολυμερική αλυσίδα, που αποτελείται από N το πλήθος δομικές μονάδες (π.χ. CH_x), οι οποίες με τη σειρά τους αναπαρίστανται ως σκληρά σφαιρίδια ενοποιημένων ατόμων (united-atom hard spheres), καταλήγει στον αντίστοιχο ΠΔ της, ο οποίος είναι ένα πολύ λεπτό αντικείμενο αποτελούμενο από σφαιρίδια μικρότερης διαμέτρου όπως φαίνεται στο Σχ. 9.



Σχ. 9 (α) Τρισδιάστατη απεικόνιση ενός συστήματος PE και (β) του αντίστοιχου δικτύου των πρωτογενών δρόμων του. Με διαφορετικά χρώματα απεικονίζονται οι δομικές μονάδες (σφαιρίδια) των διαφόρων αλυσίδων²².

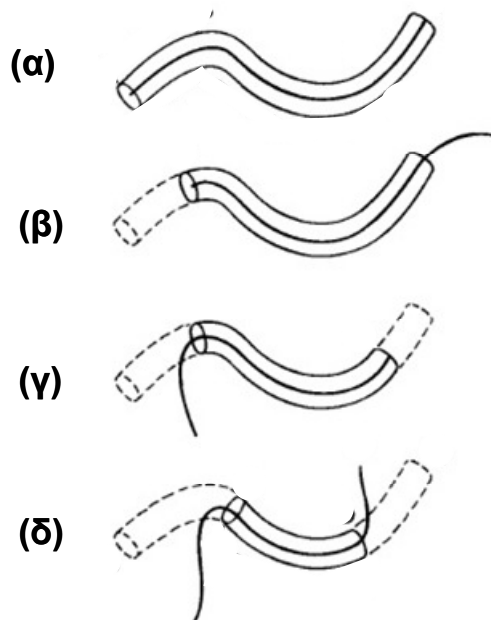
Οι κόμβοι του δικτύου των ΠΔ αποτελούν τα σημεία στα οποία οι ΠΔ είναι αμοιβαία περιορισμένοι (διαπλεγμένοι), έτσι ώστε το μήκος τους να μη μπορεί να μικρύνει περισσότερο μέσω της διαδικασίας συρρίκνωσης που επιβάλλει ο αλγόριθμος CReTA. Αποτελούν τα σημεία του χώρου στα οποία εντοπίζονται οι τοπολογικοί περιορισμοί κάθε πολυμερικής αλυσίδας.

1.4 Μηχανισμοί χαλάρωσης των διαπλεγμένων πολυμερικών αλυσίδων

Στην ενότητα αυτή θα περιγράψουμε συνοπτικά τους τρεις σημαντικούς μηχανισμούς χαλάρωσης των πολυμερικών αλυσίδων που ανήκουν σε διαπλεγμένα πολυμερικά τήγματα στα πλαίσια του σωληνοειδούς μοντέλου.

1.4.1 Ερπυσμός

Στον ερπυσμό (reptation), μια διαδικασία που πρώτα περιγράφηκε από τον De Gennes¹⁷, η πολυμερική αλυσίδα εγκαταλείπει σταδιακά το σωλήνα που την περιβάλλει έρποντας μπρος και πίσω. Καθώς έρπει, ολοένα και περισσότερη μάζα της αλυσίδας εξέρχεται από τις άκρες του σωλήνα. Κάθε χρονική στιγμή ένα μέρος του σωλήνα ελευθερώνεται από την αλυσίδα. Το μέρος αυτό 'ξεχνιέται' από την αλυσίδα, υπό την έννοια ότι τα μέρη της αλυσίδας που δεν υπάρχουν πια εντός του σωλήνα έχουν ελευθερωθεί πλήρως από τις αρχικές διαπλοκές. Στο Σχ. 10 μπορεί να γίνει εύκολα αντιληπτή η δράση του μηχανισμού του ερπυσμού.



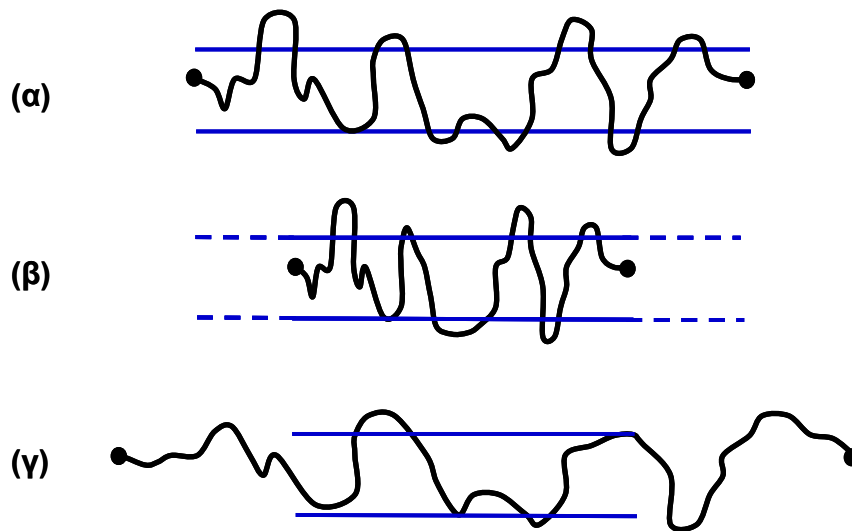
Σχ. 10: Τέσσερα διαδοχικά στιγμιότυπα μια αλυσίδας η οποία χαλαρώνει μέσω ερπυσμού. (α) Αρχική διαμόρφωση της αλυσίδας και του αρχικού σωλήνα που την περιβάλλει. (β) και (γ) Καθώς η αλυσίδα μετακινείται μπρος και πίσω, μέρη της εγκαταλείπουν τον αρχικό σωλήνα. Τα μέρη του αρχικού σωλήνα που έχουν εκκενωθεί

από την αλυσίδα έχουν σχεδιασθεί με διακεκομμένη γραμμή. (δ) Η διαμόρφωση της αλυσίδας και του σωλήνα που την περιβάλλει σε μεταγενέστερο χρόνο t . Τμήματα του σωλήνα εξαφανίζονται όταν φθάσει σε αυτά ένα από τα δύο άκρα της αλυσίδας¹.

Ο χρόνος που απαιτείται για να εγκαταλείψει πλήρως μια αλυσίδα το σωλήνα που την περικλείει μέσω ερπυσμού καλείται χαρακτηριστικός χρόνος ερπυσμού ή χρόνος απεμπλοκής, $\tau_{d,0}$. Στην περίπτωση που η χαλάρωση μιας αλυσίδας γίνεται μέσω ερπυσμού και μόνο, ο $\tau_{d,0}$ είναι ανάλογος του N^3 . Η εξάρτηση αυτή θα μπορούσε να εξαχθεί λαμβάνοντας υπόψιν τα εξής: η διαχυτότητα της αλυσίδας κατά μήκος του σωλήνα που την περιβάλλει είναι: $D_c \sim k_B\theta/N\zeta$. Ο χρόνος που απαιτείται ώστε η αλυσίδα να δραπετεύσει του σωλήνα, $\tau_{d,0} \sim L^2 / (k_B\theta/N\zeta) \sim N^3$, όπου $L \sim N$, το μήκος του σωλήνα. Τέλος η διαχυτότητα του κέντρου μάζας της αλυσίδας είναι: $D_{cm} \sim \langle R_{ee}^2 \rangle / \tau_{d,0}$, και ως εκ τούτου: $D_{cm} \sim N^{-2}$.

1.4.2 Διακυμάνσεις μήκους πρωτογενών δρόμων

Ένας επιπρόσθετος μηχανισμός χαλάρωσης των πολυμερικών αλυσίδων είναι αυτός των διακυμάνσεων του μήκους του σωλήνα που περικλείει την αλυσίδα και ως εκ τούτου του άξονά του, δηλαδή του ΠΔ της αλυσίδας μηχανισμός διακυμάνσεων μήκους ΠΔ (ΔΜ-ΠΔ). Δεδομένου ότι η διάμετρος του σωλήνα που περιβάλλει μια αλυσίδα είναι αρκετά μεγαλύτερη από τη διάμετρο της ίδιας της αλυσίδας, η τελευταία μπορεί να περιφέρεται απρόσκοπτα εντός αυτού δημιουργώντας πτυχώσεις του σκελετού της, όπως φαίνεται στο Σχ. 11.



Σχ. 11: Τρία διαφορετικά στιγμιότυπα μίας αλυσίδας που συμβολίζεται με μαύρη συνεχή γραμμή η οποία χαλαρώνει με το μηχανισμό των διακυμάνσεων μήκους σκελετού. (α) Αρχική διαμόρφωση της αλυσίδας. Με μαύρους κύκλους συμβολίζονται τα άκρα της. Με συνεχείς οριζόντιες γραμμές συμβολίζεται ο σωλήνας που την περιβάλλει ο οποίος για λόγους απλότητας θεωρούμε ότι δεν είναι καμπυλόγραμμος. (β) Λόγω της κίνησης Brown της αλυσίδας, δημιουργούνται πτυχώσεις του σκελετού της, οι οποίες έλκουν τα άκρα της προς το εσωτερικό του σωλήνα εκκενώνοντας έτσι τα άκρα του. Τα τμήματα του σωλήνα που έχουν εκκενωθεί από την αλυσίδα συμβολίζονται με διακεκομμένες οριζόντιες γραμμές. (γ) Είναι επίσης πιθανό, σε επόμενο χρόνο, να εμφανισθεί το αντίστροφο φαινόμενο από το (β), κατά το οποίο οι πτυχώσεις της αλυσίδας ωθούν τα άκρα της προς το εξωτερικό του σωλήνα. Τα άκρα τα οποία έχουν οδηγηθεί προς τα έξω ανήκουν σε ένα νέο σωλήνα. Τα ακραία τμήματα του αρχικού σωλήνα έχουν πλέον εξαφανισθεί και για αυτό και δεν έχουν σχεδιασθεί.

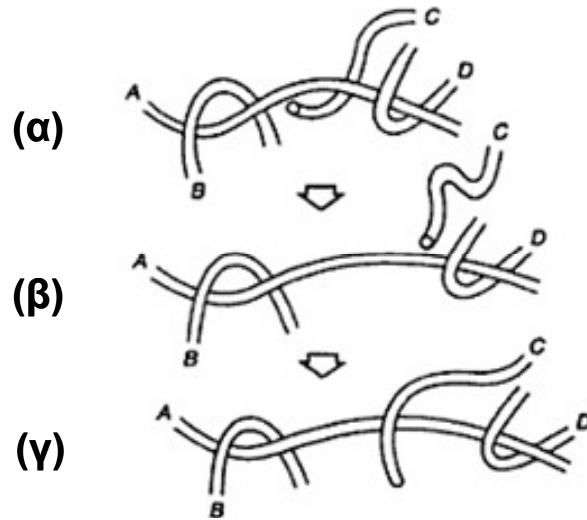
Ο βαθμός με τον οποίο δημιουργούνται αυτού του είδους οι πτυχώσεις μεταβάλλεται διαρκώς εξαιτίας της κίνησης Brown. Αν οι πτυχώσεις γίνουν με τέτοιο τρόπο ώστε να συμπιέσουν το σκελετό της αλυσίδας προς το κέντρο του σωλήνα που την περιβάλλει, τα άκρα της έλκονται και αυτά προς το εσωτερικό του σωλήνα, εκκενώνοντας έτσι τα δύο ακραία τμήματά του. Σε επόμενο χρόνο οι πτυχώσεις μπορεί να οδηγήσουν στο αντίστροφο φαινόμενο, δηλαδή σε έκταση της αλυσίδας που θα έχει σαν επακόλουθο την ώθηση των άκρων της προς τα έξω. Τα τελευταία εισέρχονται σε τμήματα ενός νέου, τυχαία δημιουργημένου σωλήνα, ενώ τα τμήματα του αρχικού σωλήνα που είχαν εκκενωθεί έχουν πλέον καταστραφεί. Λόγω της ύπαρξης των παραπάνω τυχαίων κινήσεων της αλυσίδας είναι φανερό ότι ο κατελιημένος από την

αλυσίδα σωλήνας (ο ΠΔ του ή το μήκος του σκελετού του) παρουσιάζει διακυμάνσεις στο μήκος του εξαιτίας των κινήσεων Brown της αλυσίδας. Επίσης μπορούμε εύκολα να συμπεράνουμε ότι οι διακυμάνσεις αυτές οδηγούν σε πολύ γρήγορη χαλάρωση τα άκρα των αλυσίδων, ενώ η χαλάρωση του κέντρου της αλυσίδας είναι σχετικά αργή, επειδή οι αλυσίδες θα πρέπει να προσλάβουν μια πολύπλοκη και σπάνια διαμόρφωση η οποία θα εμφανίζει πολλές πτυχώσεις ώστε να γίνει εφικτή η εκκένωση των κεντρικών τμημάτων του σωλήνα τους.

Ο ολικός χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης που περιλαμβάνει και τους δύο μηχανισμούς (ερπυσμού και ΔΜ-ΠΔ), $\tau_{d,f}$ είναι μικρότερος από τον αντίστοιχο χρόνο που περιλαμβάνει μόνον το μηχανισμό του ερπυσμού. Οι δύο χρόνοι σχετίζονται προσεγγιστικά μέσω της εξίσωσης: $\tau_{d,f} = \tau_{d,0} (1 - X Z^{-1/2})$, όπου Z είναι ο αριθμός των υποαλυσίδων διαπλοκής και X μια σταθερά μεγαλύτερη από 1.47¹.

1.4.3 Απελευθέρωση διαπλοκών

Μέχρι στιγμής, με τους δύο παραπάνω μηχανισμούς χαλάρωσης που περιγράψαμε, θεωρήσαμε ότι ο σωλήνας είναι σταθερός (fixed) και ότι η χαλάρωση μιας πολυμερικής αλυσίδας προϋποθέτει την εγκατάλειψη του σωλήνα αυτού (που την περιβάλλει). Εντούτοις, ο σωλήνας μιας δεδομένης αλυσίδας, ορίζεται από το σύνολο των αλυσίδων του περιβάλλοντός της, οι οποίες προφανώς δεν είναι ακίνητες. Έτσι, ενώ, για παράδειγμα, μια αλυσίδα αναφοράς χαλαρώνει μέσω ερπυσμού ή μέσω ΔΜ-ΠΔ και οι αλυσίδες του περιβάλλοντός της μπορούν να κάνουν το ίδιο. Επίσης, στον ίδιο χρόνο που μια δεδομένη αλυσίδα περιορίζεται λόγω των διαπλοκών που εμφανίζει με τις αλυσίδες του περιβάλλοντός της, και αυτή με τη σειρά της περιορίζει την κίνηση των αλυσίδων αυτών. Όταν μια αλυσίδα αναφοράς χαλαρώνει μέσω ερπυσμού, ελευθερώνει κάποιους τοπολογικούς περιορισμούς που επέβαλλε στις αλυσίδες του περιβάλλοντός της. Όταν οι αλυσίδες του περιβάλλοντός της χαλαρώνουν μέσω ερπυσμού, ελευθερώνουν τους τοπολογικούς περιορισμούς που επέβαλλαν σε αυτήν. Επομένως, ο μηχανισμός Απελευθέρωσης Διαπλοκών (ΑΔ) (Constraint Release) επιταχύνει τη χαλάρωση ενός πολυμερικού τμήματος. Στο Σχ. 12 επεξηγείται σχηματικά η δράση του μηχανισμού ΑΔ.

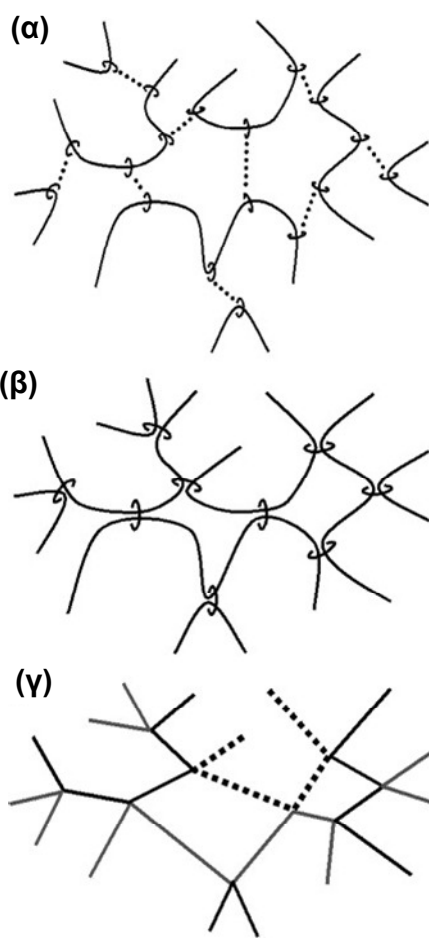


Σχ. 12: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού απελευθέρωσης διαπλοκών. (α) Αρχική διαμόρφωση μιας αλυσίδας A που είναι διαπλεγμένη με τρεις αλυσίδες B, C, D . (β) Η αλυσίδα C μετακινείται κατά τέτοιο τρόπο ώστε να λυθεί η διαπλοκή που εμφάνιζε με την A με αποτέλεσμα τα τμήματα της A που ήταν κοντά στην αρχική διαπλοκή να χαλαρώσουν. (γ) Εντούτοις η C μπορεί να επιστρέψει και να δημιουργηθεί μια νέα διαπλοκή ξανά με την αλυσίδα A ²⁴.

Ο μηχανισμός της απελευθέρωσης των διαπλοκών είναι ιδιαίτερα πολύπλοκος και ακόμα δεν έχει διατυπωθεί μια ολοκληρωμένη, γενική και αυστηρή θεωρία που να τον περιγράφει. Ένα απλό μοντέλο που περιγράφει το μηχανισμό αυτό καλείται διπλός ερπυσμός^{25,26,27} (double reptation). Στο μοντέλο αυτό μια διαπλοκή γίνεται αντιληπτή ως μια αλληλεπίδραση μεταξύ δύο αλυσίδων οι οποίες θα πρέπει να είναι παρούσες και οι δύο ώστε να διατηρηθεί η αλληλεπίδραση αυτή. Αν μέσω ερπυσμού το άκρο της μιας αλυσίδας περάσει από το σημείο της διαπλοκής, η τελευταία χάνεται και για τις δύο αλυσίδες. Μία μεγάλη κατηγορία μοντέλων που περιγράφουν το μηχανισμό ΑΔ είναι αυτή των μοντέλων δυναμικής διαστολής του σωλήνα (dynamic tube dilation models). Στα μοντέλα αυτά θεωρείται ότι με την πάροδο του χρόνου ο σωλήνας που περικλείει μια δεδομένη αλυσίδα αυξάνει σε διάμετρο, δηλαδή κατά μιαν έννοια διαστέλλεται^{4,28}.

1.5 Μοντέλα ολισθαινόντων συνδέσμων

Μια ιδιαίτερα σημαντική κατηγορία στοχαστικών μοντέλων που αναλαμβάνουν να προσομοιώσουν σε μεσοσκοπικό επίπεδο τη δυναμική των πολυμερικών τηγμάτων είναι αυτή των μοντέλων ολισθαινόντων συνδέσμων^{29,30,31,32,33,34,35,36,37} (slip – link models). Τα μοντέλα αυτά βασίζονται σε μίξη των ιδεών της χαλάρωσης μέσω ερπυσμού και της ιδέας της ύπαρξης ενός προσωρινού δικτύου διαπλοκών που αναπαριστά τη δομή ενός πολυμερικού τήγματος. Στα μοντέλα αυτά ο περιορισμός της διασταύρωσης των πολυμερικών αλυσίδων εισάγεται ως ένα μέσο πεδίο (mean field), στο οποίο, όμως, λαμβάνεται υπόψιν η συνδεσιμότητα μεταξύ των διαφόρων αλυσίδων, καθώς και ο μηχανισμός ΑΔ. Το επίπεδο αδροποίησης είναι αυτό της υποαλυσίδας διαπλοκής. Το τήγμα θεωρείται ως ένα σύνολο από αλυσίδες που αλληλοδιδύουν ενώ παράλληλα είναι οργανωμένες σε ζεύγη, κατά μήκος των σκελετών τους, μέσω της ύπαρξης δυαδικών διαπλοκών. Οι δυαδικοί ολισθαίνοντες σύνδεσμοι παίζουν το ρόλο των δυαδικών διαπλοκών που περιορίζουν ένα ζεύγος αλυσίδων και κατά μια έννοια επιφέρουν το σωληνοειδή περιορισμό (βλ. Σχ. 13). Οι αλυσίδες αναπαρίστανται είτε από τους αντίστοιχους ΠΔ τους^{29,30,31,32,33,34,35,36,37}, είτε ως αλυσίδες σφαιριδίων-ελατηρίων^{37,38} (bead-spring chains).



Σχ. 13: Σχηματική αναπαράσταση των διπλών ολισθαινόντων συνδέσμων³⁹ (slip – links). (α) Πολυμερικές αλυσίδες ζευγαρωμένες με τεχνητούς συνδέσμους. (β) Διπλοί ολισθαίνοντας σύνδεσμοι. (γ) Αναπαράσταση στον πραγματικό χώρο του δικτύου των ΠΔ που αντιστοιχεί στις προηγούμενες διαμορφώσεις των (α) και (β).

Οι δυαδικοί ολισθαίνοντες σύνδεσμοι επιβάλλουν το σχηματισμό ζευγών μεταξύ των αλυσίδων του πολυμερικού τμήματος και είναι διαφορετικοί από αυτούς που αναφέρονται στην αρχική εργασία των Doi και Edwards ή από τα σωληνοειδή μοντέλα. Ο σχηματισμός των ζευγών γίνεται είτε τεχνητά^{29,30,31,38} π.χ. οι δυαδικοί σύνδεσμοι κατά μήκος μιας αλυσίδας είναι τυχαία συσχετισμένοι με έναν ίσο αριθμό ολισθαινόντων συνδέσμων άλλων αλυσίδων – συνοδών (mate chains) (έτσι ώστε να σχηματίζονται δυαδικοί ολισθαίνοντες σύνδεσμοι) είτε λαμβάνει χώρα στον πραγματικό τρισδιάστατο χώρο^{32,33,34} π.χ. δύο αλυσίδες είναι περιορισμένες σε έναν κοινό ολισθαίνοντα σύνδεσμο που τοποθετείται σε συγκεκριμένη θέση στον τρισδιάστατο χώρο.

Στην πρώτη περίπτωση προσομοιώνεται ένα στατιστικό σύνολο από ξεχωριστές αλυσίδες. Όταν ένας ολισθαίνων σύνδεσμος μιας αλυσίδας καταστρέφεται (ή δημιουργείται), εξαιτίας της ανανέωσης του σωλήνα κοντά στα άκρα της αλυσίδας, ο αντίστοιχος ολισθαίνων σύνδεσμος στην άλλη αλυσίδα επίσης καταστρέφεται (ή δημιουργείται). Στη δεύτερη περίπτωση^{32,33,34} προσομοιώνεται ένα τρισδιάστατο δίκτυο που καλύπτεται από τους ΠΔ. Οι ΠΔ αναπαρίστανται ως τεθλασμένες γραμμές με διαμορφώσεις που ομοιάζουν με τυχαίους περιπάτους και ορίζονται από ένα σύνολο κομβικών σημείων (διαπλοκές). Οι τελευταίες ενώνονται μεταξύ τους με ευθύγραμμα τμήματα (υποαλυσίδες διαπλοκής). Τα κομβικά σημεία όλων των ΠΔ είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους σε ζεύγη μέσω δυαδικών ολισθαίνοντων συνδέσμων, ώστε να δημιουργήσουν τα κομβικά σημεία ενός δικτύου διαπλοκών. Επομένως, από κάθε κομβικό σημείο του δικτύου (βλ. Σχ. 13), ξεκινούν τέσσερις υποαλυσίδες που ανήκουν στους ΠΔ δύο αλυσίδων. Το δίκτυο είναι ‘ζωντανό’ υπό την έννοια ότι τα κομβικά του σημεία διαχέονται στο χώρο και διαρκώς καταστρέφονται και δημιουργούνται μέσω των μηχανισμών ανανέωσης του σωλήνα. Υπάρχει μια εμφανής αναλογία μεταξύ των δυαδικών ολισθαίνοντων συνδέσμων με τους χημικούς σταυροδεσμούς που εντοπίζονται στα δίκτυα των ελαστομερών, με τη βασική όμως διαφορά ότι οι αλυσίδες στα δίκτυα των πρώτων μπορούν να ολισθαίνουν δίπλα από τα σημεία σύνδεσης.

Στα παραπάνω μοντέλα η δημιουργία και η καταστροφή των δυαδικών συνδέσμων ουσιαστικά αντιπροσωπεύει τη δράση του μηχανισμού ΑΔ. Ο μηχανισμός αυτός θα μπορούσε επίσης να προσομοιωθεί^{40,41} και από μια διαδικασία διάχυσης διαπλοκών και μια αυτοσυνεπή εκτίμηση για την κατανομή των χρόνων ζωής των διαπλοκών. Οι Hua και Schieber^{42,43} έχουν επίσης αναπτύξει ένα μοντέλο προσομοίωσης μιας αλυσίδας που περιβάλλεται από ένα σωλήνα χωρίς να είναι στοχαστικό μοντέλο ολισθαίνοντων συνδέσμων.

2 Αλγόριθμος εντοπισμού τοπολογικών περιορισμών και αντιστοίχιση σε τοπικούς συνδέσμους

2.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο θα περιγράψουμε τον αλγόριθμο που έχουμε αναπτύξει για τον εντοπισμό, στο χώρο, των κομβικών σημείων στα οποία εμφανίζονται οι τοπολογικοί περιορισμοί μεταξύ των αλυσίδων διαπλεγμένων πολυμερικών συστημάτων (τηγμάτων, ελαστομερών, πολυμερικών υάλων κ.λ.π.). Απαραίτητη προϋπόθεση της εφαρμογής του αλγορίθμου είναι να έχουν πρώτα ευρεθεί οι ΠΔ που αντιστοιχούν στην κάθε μία πολυμερική αλυσίδα του πολυμερικού συστήματος που μελετάται. Σε όλες τις αναλύσεις που θα ακολουθήσουν σε αυτό αλλά και στα υπόλοιπα κεφάλαια, οι ΠΔ εξάγονται με την εφαρμογή του αλγορίθμου CReTA που περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο.

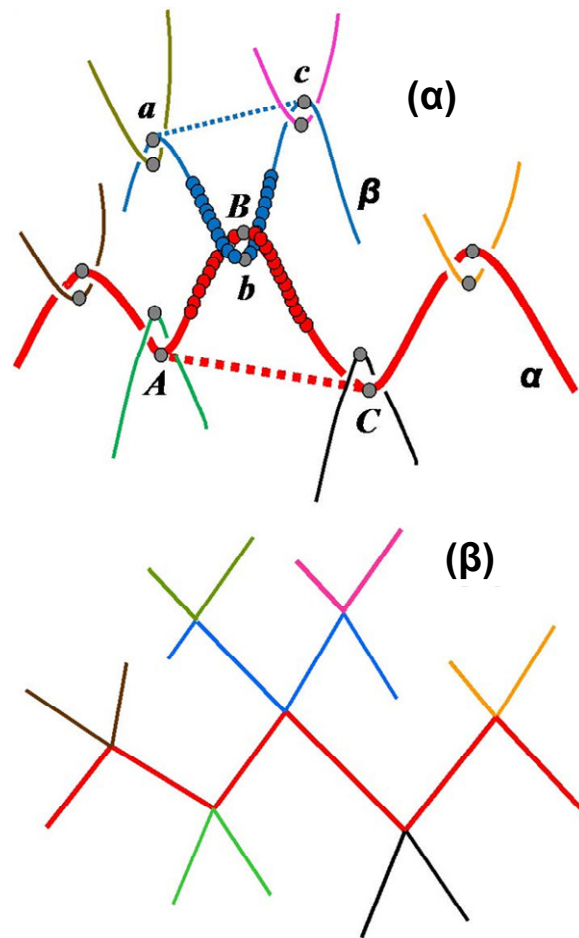
Ο αλγόριθμος εντοπισμού αποτελείται από τρία βασικά στάδια. Αρχικά εντοπίζει για κάθε ΠΔ ξεχωριστά τα σφαιρίδια στα οποία εκτρέπεται ο ΠΔ με τη χρήση της συνάρτησης ολικής ακτίνας καμπυλότητας και κατάλληλων γεωμετρικών κριτηρίων. Τα σφαιρίδια αυτά, όπως θα αναφερθεί στη συνέχεια, ονομάζονται κόμβοι εκτροπής και υπάρχει μεγάλη πιθανότητα σε αυτά να εμφανίζεται ένας τοπολογικός περιορισμός. Στη συνέχεια ενώνει τους ΠΔ των διαφόρων αλυσίδων μεταξύ τους, στους κόμβους εκτροπής, δημιουργώντας τους λεγόμενους υποψήφιους τοπικούς συνδέσμους. Ο κάθε υποψήφιος τοπικός σύνδεσμος τελικά καταλήγει να είναι ένα ζεύγος δύο κόμβων εκτροπής που ανήκουν στους ΠΔ δύο διαφορετικών αλυσίδων. Τέλος, με την εφαρμογή του κατάλληλου τοπολογικού κριτηρίου, επιλέγει ποιοι υποψήφιοι τοπικοί σύνδεσμοι αποτελούν πραγματικούς τοπικούς συνδέσμους και επομένως ποιοι από τους κόμβους εκτροπής που συμμετέχουν στους τοπικούς συνδέσμους θα αναγνωρισθούν ως τελικά σφαιρίδια στα οποία εμφανίζονται οι τοπολογικοί περιορισμοί.

Γνωρίζοντας τη θέση των σφαιριδίων αυτών είμαστε σε θέση να δημιουργήσουμε ένα δίκτυο ΠΔ σε μεσοσκοπικό επίπεδο, στο οποίο αφαιρούμε τους βαθμούς ελευθερίας των υπολοίπων σφαιριδίων των πολυμερικών αλυσίδων και συμπεριλαμβάνουμε μόνον τα σφαιρίδια τοπολογικών περιορισμών (τους κόμβους του δικτύου) καθώς και τον τρόπο με τον οποίο αυτά συνδέονται (δηλαδή ποιες αλυσίδες

συμμετέχουν σε μια διαπλοκή και σε ποιο σημείο κατά μήκος του σκελετού τους διαπλέκονται). Έχουμε έτσι επιτύχει μια αδροποιημένη περιγραφή του αρχικού μας συστήματος ξεκινώντας από το ατομιστικό (μικροσκοπικό) επίπεδο στο οποίο υπάρχουν οι διαπλεγμένες πολυμερικές αλυσίδες με τις διάφορες δομικές μονάδες τους, και καταλήγοντας στο μεσοσκοπικό επίπεδο στο οποίο έχουμε το δίκτυο των ΠΔ των πολυμερικών αλυσίδων και τα σφαιρίδια τοπολογικών περιορισμών.

2.2 Διαμερισμός πρωτογενών δρόμων

Το πρώτο στάδιο του αλγορίθμου αφορά το διαμερισμό των πρωτογενών δρόμων σε επιμέρους τμήματα. Ένας αποτελεσματικός τρόπος για την επίτευξη του διαμερισμού αυτού είναι αρχικά η εύρεση των σφαιριδίων στα οποία οι πρωτογενείς δρόμοι εκτρέπονται (κάμπτονται). Ονομάζουμε τα σφαιρίδια αυτά κόμβους εκτροπής. Τα σφαιρίδια A , B , C και a , b , c του Σχ. 14 αποτελούν τους κόμβους εκτροπής των πρωτογενών δρόμων των ΠΔ των αλυσίδων α και β , αντίστοιχα. Θα μπορούσε κανείς να ισχυριστεί ότι οι κόμβοι εκτροπής είναι ουσιαστικά τα σφαιρίδια τοπολογικών περιορισμών των αλυσίδων, δεδομένου ότι οι τοπολογικοί περιορισμοί προκαλούν κάμψη των πρωτογενών δρόμων. Εντούτοις, οι κόμβοι εκτροπής αποτελούν τα *υποψήφια* σφαιρίδια στα οποία εμφανίζονται οι τοπολογικοί περιορισμοί. Η αποδοχή ή η απόρριψή τους ως σφαιριδίων τοπολογικών περιορισμών εξαρτάται από την ικανοποίηση ή μη, ενός *τοπολογικού κριτηρίου* το οποίο θα περιγράψουμε στην επόμενη ενότητα.



Σχ. 14 Διαμερισμός των πρωτογενών δρόμων δύο αλυσίδων α και β . (α) Οι πρωτογενείς δρόμοι αποτελούνται από σκληρά σφαιρίδια ενοποιημένων ατόμων (united atom hard spheres). Τα τμήματα των ΠΔ, ABC και abc , είναι διαπλεγμένα μεταξύ τους και έχουν σχεδιαστεί με δομή σφαιριδίων. Όλα τα υπόλοιπα τμήματα έχουν σχεδιαστεί με χρωματιστές γραμμές. Οι κόμβοι εκτροπής των ΠΔ έχουν σχεδιαστεί με κύκλους γκρι χρώματος. Στο συγκεκριμένο σχήμα, όλοι οι κόμβοι εκτροπής αποτελούν και σφαιρίδια τοπολογικού περιορισμού, αφού σε κάθε περίπτωση οι αλυσίδες είναι διαπλεγμένες μεταξύ τους. Με τον εντοπισμό των σφαιριδίων τοπολογικών περιορισμών έχουμε καταφέρει να αντιστοιχίσουμε τη βασική τοπολογία της διαμόρφωσης του (α) στο δίκτυο (β).

Ορίζουμε ως τμήμα πρωτογενούς δρόμου (ΤΠΔ) το καμπυλόγραμμο τμήμα που ενώνει τρεις διαδοχικούς κόμβους εκτροπής. Στο Σχ. 14 τα ABC και abc αποτελούν δύο από τα ΤΠΔ των αλυσίδων α και β , αντίστοιχα. Από τον ορισμό των ΤΠΔ έχουμε τη δυνατότητα να αντιστοιχίσουμε σε κάθε κόμβο εκτροπής ένα χαρακτηριστικό του ΤΠΔ. Πράγματι ο κάθε κόμβος εκτροπής μπορεί να αντιστοιχηθεί στο ΤΠΔ που

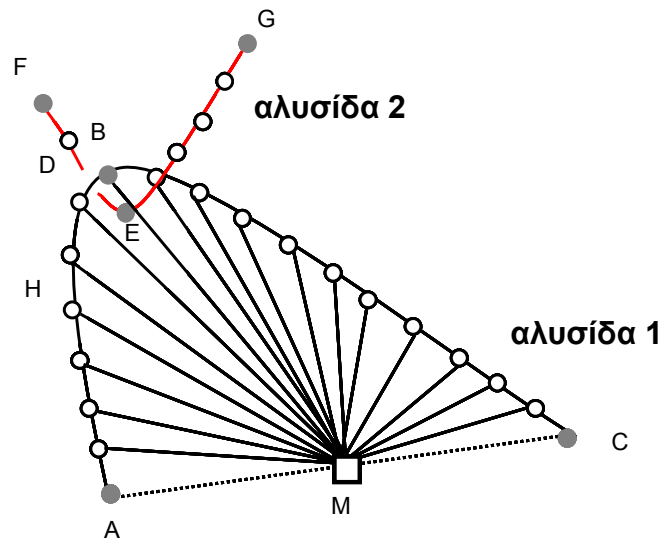
ορίζεται από αυτόν και τους άλλους δύο γειτονικούς του, εκατέρωθεν αυτού. Για παράδειγμα, στο Σχ. 14 ο κόμβος εκτροπής B αντιστοιχεί στο ΤΠΔ ABC . Στην περίπτωση του πρώτου και του τελευταίου κόμβου εκτροπής, κατά μήκος ενός πρωτογενούς δρόμου, επιλέγονται τα σφαιρίδια της αρχής και του τέλους του, αντίστοιχα, ώστε να δημιουργηθεί το κατάλληλο ΤΠΔ.

Όπως φαίνεται στο Σχ. 14, οι κόμβοι του δικτύου των πρωτογενών δρόμων μπορούν να θεωρηθούν ως τοπικοί σύνδεσμοι (local links), αφού ο κάθε κόμβος ενώνει τοπικά δύο αλυσίδες. Χρησιμοποιώντας αυτή την ορολογία, ο κάθε κόμβος είναι ένας δυαδικός σύνδεσμος που μπορεί να αντιστοιχισθεί σε δύο σφαιρίδια τοπολογικών περιορισμών κατά μήκος δύο γειτονικών αλυσίδων. Οι Iwata και Edwards έχουν αναφερθεί^{44,45} στη δυναμική και ρεολογία τηγμάτων σε επίπεδο τοπικών κόμβων (local knots), οι οποίοι είναι θεμελιωδώς όμοιοι με αυτούς που παρουσιάζονται εδώ. Ορίζονται, όμως, στο επίπεδο των ατομιστικών αλυσίδων και όχι των ΠΔ, χρησιμοποιώντας ως τοπολογικό κριτήριο αυτό του τοπικού αριθμού σύνδεσης Gauss. Για πολυμερικές αλυσίδες ανοιχτών άκρων το κριτήριο αυτό δεν είναι και τόσο ακριβές όπως αυτό που θα περιγραφεί στη συνέχεια, ενώ παράλληλα είναι και υπολογιστικά πολύπλοκο.

Στα δίκτυα που κατασκευάζουμε περίπου το 5% των κόμβων είναι τριπλοί. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχουν θέσεις του δικτύου στις οποίες οι ΠΔ τριών αλυσίδων A , B και C είναι αμοιβαία διαπλεγμένοι. Ο εντοπισμός των θέσεων αυτών είναι δύσκολος και απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή. Τέτοιου είδους περιπτώσεις καταχωρίζονται σε κόμβους έξι άκρων, οι οποίοι με τη σειρά τους αντιστοιχούν σε τρεις συνδέσμους, AB , AC και BC , έτσι ώστε οι ΠΔ των τριών αλυσίδων να είναι αμοιβαία οργανωμένοι σε ζεύγη. Με αυτή την επιλογή, στο δίκτυό μας έχουμε τελικά μόνο δυαδικούς συνδέσμους, όπως και στα μοντέλα ολισθαινόντων συνδέσμων.

2.3 Τοπολογικό κριτήριο

Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα η αποδοχή ή όχι ενός κόμβου εκτροπής ως σφαιριδίου τοπολογικού περιορισμού εξαρτάται από την ικανοποίηση ή μη ενός τοπολογικού κριτηρίου. Η λειτουργία του κριτηρίου αυτού μπορεί να εξηγηθεί με τη βοήθεια του Σχ. 15.



Σχ. 15 Παράδειγμα εφαρμογής του τοπολογικού κριτηρίου με σκοπό να ελεγχθούν αν τα ΤΠΔ ABC και FEG είναι διαπλεγμένα μεταξύ τους και κατά συνέπεια αν οι κόμβοι εκτροπής B και E αποτελούν σφαιρίδια τοπολογικών περιορισμών ή όχι. Οι λευκοί κύκλοι συμβολίζουν τα σφαιρίδια που ανήκουν στον καθένα πρωτογενή δρόμο. Το τετράγωνο στο σημείο M αντιστοιχεί στο μέσον του ευθύγραμμου τμήματος AC. Για να εφαρμόσουμε το τοπολογικό κριτήριο αρχικά δημιουργούμε τον κλειστό δακτύλιο ABC και ελέγχουμε αν το ΤΠΔ FEG διέρχεται από αυτόν. Δεδομένου ότι η επιφάνεια του δακτυλίου ABC στον τρισδιάστατο χώρο δεν είναι επίπεδη, καθίσταται αρχικά αναγκαία η δημιουργία μικρών τριγωνικών χωρίων (που κάθε φορά σχηματίζονται από το μέσον M και από δύο γειτονικά σφαιρίδια του ΤΠΔ ABC) και στη συνέχεια ο έλεγχος αν το FEG ΤΠΔ διέρχεται από κάποιο από αυτά τα χωρία.

Ας υποθέσουμε ότι έχουμε το ΤΠΔ ABC της αλυσίδας 1. Θέλουμε να εξετάσουμε αν το ABC είναι διαπλεγμένο με το FEG και επομένως αν οι κόμβοι εκτροπής B και E αποτελούν ή όχι σφαιρίδια τοπολογικών περιορισμών. Αρχικά ενώνουμε τα άκρα των δύο ΤΠΔ. Έτσι δημιουργούμε δύο κλειστούς δακτύλιους. Με τον τρόπο αυτό έχουμε αναγάγει το πρόβλημα του ελέγχου της διαπλεξιμότητας δύο ανοικτών καμπυλόγραμμων τμημάτων (των ABC και FEG ΤΠΔ) σε ένα πρόβλημα τοπολογίας κατά το οποίο ελέγχεται αν δυο κλειστοί δακτύλιοι συνιστούν έναν τοπικό σύνδεσμο⁴⁶ ή όχι.

Στη συνέχεια ελέγχουμε αν ο κάθε κλειστός δακτύλιος τέμνεται (διαπεράται) από το άλλο ΤΠΔ, δηλαδή ελέγχουμε αν ο δακτύλιος ABC τέμνεται από το ΤΠΔ FEG

και αντίστροφα. Για να πραγματοποιήσουμε τον έλεγχο αυτό θα πρέπει να λάβουμε υπόψιν μας ότι τα χωρία τα οποία ορίζονται από τους κλειστούς δακτύλιους δεν είναι επίπεδα.

Ένας αποτελεσματικός τρόπος για να πραγματοποιήσουμε τον παραπάνω έλεγχο είναι να διακριτοποιήσουμε την επιφάνεια που περικλείει ο κάθε κυκλικός δακτύλιος, ορίζοντας μικρά επίπεδα τριγωνικά χωρία. Το κάθε τριγωνικό χωρίο κατασκευάζεται ενώνοντας το μέσο του νοητού ευθύγραμμου τμήματος που συνδέει τα άκρα του καθενός ΤΠΔ (δηλαδή το σημείο M στο παράδειγμα του Σχ. 15) με δυο γειτονικά σφαιρίδια των ΤΠΔ. Αφού γίνει διακριτοποίηση της επιφάνειας του καθενός δακτυλίου, ελέγχουμε αν κάποιο από αυτά τα επίπεδα χωρία διαπερνάται από το άλλο ΤΠΔ. Στο Σχ. 15 έχουμε σχεδιάσει όλα τα δυνατά τριγωνικά χωρία που μπορεί να κατασκευαστούν για το δακτύλιο που ορίζεται από το ABC ΤΠΔ. Παρατηρούμε ότι το ΤΠΔ FEG τέμνει (διαπερνά) μόνον το DMB χωρίο.

Το κριτήριο ικανοποιείται όταν βρεθεί ότι οι δύο δακτύλιοι είναι διαπλεγμένοι τοπολογικά και επομένως συνιστούν ένα τοπικό σύνδεσμο. Με την ικανοποίηση του τοπολογικού κριτηρίου οι κόμβοι εκτροπής αναγνωρίζονται αυτόματα και ως σφαιρίδια τοπολογικών περιορισμών. Το τοπολογικό κριτήριο αποτελεί το τελευταίο στάδιο του αλγορίθμου που περιγράφουμε στο παρόν κεφάλαιο. Η εφαρμογή του προϋποθέτει ότι οι πρωτογενείς δρόμοι όλων των αλυσίδων έχουν ήδη διαμεριστεί στα επιμέρους ΤΠΔ εντοπίζοντας τους διάφορους κόμβους εκτροπής.

2.4 Ολική ακτίνα καμπυλότητας

Όπως προαναφέραμε ο διαμερισμός των πρωτογενών δρόμων των αλυσίδων σε επιμέρους ΤΠΔ γίνεται μέσω των κόμβων εκτροπής δηλαδή των σφαιριδίων στα οποία οι πρωτογενείς δρόμοι κάμπτονται (εκτρέπονται). Ένας αποτελεσματικός τρόπος για την εύρεση των κόμβων αυτών είναι χρησιμοποιώντας τη συνάρτηση της ολικής ακτίνας καμπυλότητας (global radius of curvature)^{47,48,49}. Ο ορισμός της ολικής ακτίνας καμπυλότητας βασίζεται στο θεμελιώδες αξίωμα της ευκλείδειας γεωμετρίας κατά το οποίο τρία μη συνευθειακά σημεία A , B και C , ορίζουν έναν και μόνον κύκλο του οποίου η ακτίνα δίνεται από την εξίσωση:

$$R(A,B,C) = \frac{(AB)(BC)(AC)}{4E(ABC)} \quad (1)$$

όπου: $E(ABC)$ είναι το εμβαδόν της επιφάνειας του τριγώνου ABC και (AB) , (BC) , (AC) , είναι τα μήκη των ευθύγραμμων τμημάτων AB , BC και AC , αντίστοιχα. Στην περίπτωση που τα σημεία A , B και C είναι συνευθειακά το $E(ABC) \rightarrow 0$ και επομένως η ακτίνα καμπυλότητας $R(A,B,C) \rightarrow \infty$.

Για τον υπολογισμό του εμβαδού της επιφάνειας του τριγώνου ABC μπορεί να χρησιμοποιηθεί η παρακάτω εξίσωση:

$$E(ABC) = \frac{1}{2}(AC)(BC) |\sin \hat{C}| \quad (2)$$

όπου: \hat{C} είναι η γωνία του τριγώνου που σχηματίζεται μεταξύ των πλευρών του AC και BC . Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (1) και (2) προκύπτει:

$$R(A,B,C) = \frac{(AB)}{2 \sin \hat{C}} \quad (3)$$

Ας υποθέσουμε ότι έχουμε μια συνεχή και λεία καμπύλη, K . Η ολική ακτίνα καμπυλότητας ή απλά ολική καμπυλότητα ενός σημείου i που έχει διάνυσμα θέσης \mathbf{r}_i ορίζεται ως

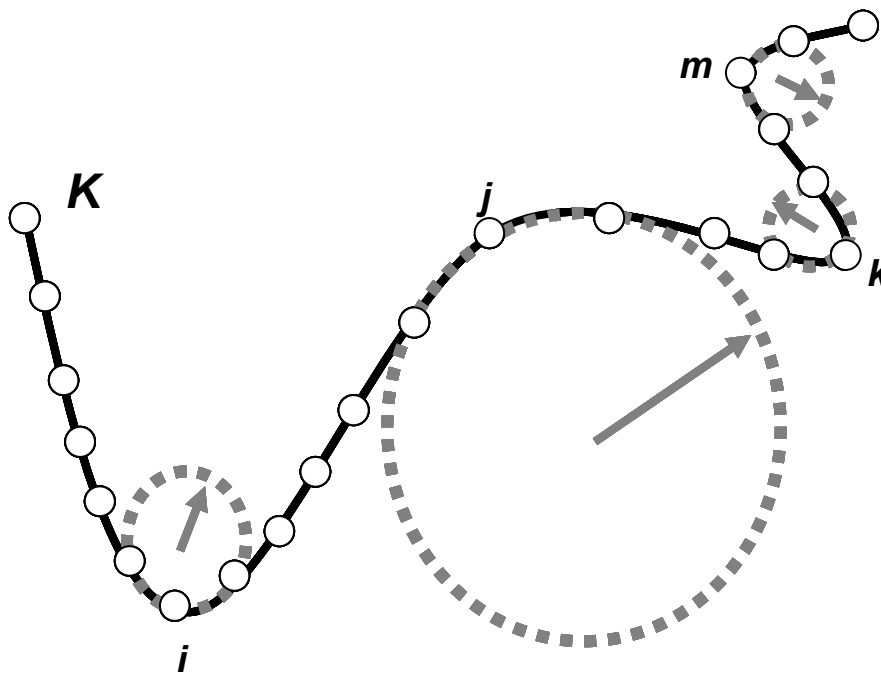
$$R_G(\mathbf{r}_i) = \min_{j,k \in K} R(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) \quad (4)$$

όπου: j και k δύο σημεία που ανήκουν στην καμπύλη K τέτοια ώστε η ακτίνα του κύκλου που ορίζουν μαζί με το σημείο i να είναι ελάχιστη και $\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k$ τα διανύσματα θέσης των σημείων αυτών, αντίστοιχα.

Στην περίπτωση μιας διακριτής καμπύλης, όπως του πρωτογενούς δρόμου μιας πολυμερικής αλυσίδας, η ολική καμπυλότητα μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας και πάλι την εξίσωση (4). Συγκεκριμένα, για να υπολογίσουμε την ολική καμπυλότητα του σφαιριδίου i ενός πρωτογενούς δρόμου, αναζητούμε εκατέρωθεν αυτού, δύο σφαιρίδια j και k , τέτοια ώστε ο κύκλος που διέρχεται από την τριάδα (i, j, k) να έχει την ελάχιστη δυνατή ακτίνα. Οποιαδήποτε άλλη τριάδα (i, j, k) , οδηγεί σε κύκλους

μεγαλύτερης ακτίνας. Η ολική καμπυλότητα του σφαιριδίου i είναι ίση με την ελάχιστη ακτίνα που υπολογίσαμε. Επομένως ο ορισμός της ολικής καμπυλότητας μπορεί να επεκταθεί και στην περίπτωση που μια καμπύλη είναι διακριτή.

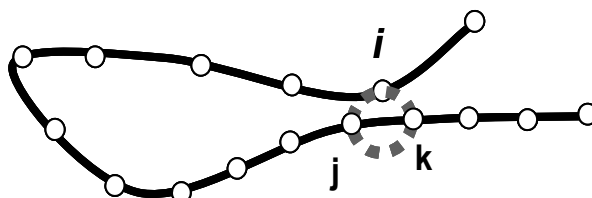
Όσο πιο μεγάλος είναι ο κύκλος ελάχιστης ακτίνας που θα αντιστοιχεί στο σφαιρίδιο, τόσο πιο μεγάλη θα είναι η τιμή της ολικής καμπυλότητας του σφαιριδίου αυτού. Σε περίπτωση που ο πρωτογενής δρόμος εκτρέπεται (κάμπτεται) κοντά σε ένα σφαιρίδιο, ο κύκλος που θα αντιστοιχεί στο σφαιρίδιο αυτό θα έχει σχετικά μικρή ακτίνα. Επομένως και η ολική καμπυλότητα θα λάβει πολύ μικρή τιμή σε σχέση με άλλα σφαιρίδια που βρίσκονται σε περιοχές που ο πρωτογενής δρόμος δεν κάμπτεται. Στο Σχ. 16 έχουμε την σχηματική αναπαράσταση ενός πρωτογενούς δρόμου K ο οποίος κάμπτεται στα τέσσερα σφαιρίδια i, j, k και m . Στα σφαιρίδια i, k και m ο πρωτογενής δρόμος εκτρέπεται περισσότερο σε σχέση με το σφαιρίδιο j και ως εκ τούτου οι ολικές ακτίνες καμπυλότητας των τριών πρώτων σφαιριδίων είναι μικρότερες από αυτήν του σφαιριδίου j .



Σχ. 16 Σχηματική αναπαράσταση ενός πρωτογενούς δρόμου καθώς και των κύκλων ελάχιστης ακτίνας (γκρι διακεκομμένες γραμμές) μέσω των οποίων υπολογίζεται η ολική ακτίνα καμπυλότητας των τεσσάρων σφαιριδίων του i, j, k και m . Οι ακτίνες των κύκλων έχουν σχεδιασθεί με γκριζα βέλη. Παρατηρούμε ότι στα σφαιρίδια που έχουμε μεγάλη κάμψη του πρωτογενούς δρόμου αντιστοιχεί κύκλος μικρότερης ελάχιστης ακτίνας σε σχέση με τα σφαιρίδια που έχουμε μικρότερη κάμψη. Επομένως μικρές

τιμές της ολικής ακτίνας καμπυλότητας αντιστοιχούν σε μεγάλη κάμψη των πρωτογενών δρόμων.

Για επιταχυνθεί ο υπολογισμός της ολικής καμπυλότητας των σφαιριδίων ενός πρωτογενούς δρόμου χρησιμοποιούμε μια ελεύθερη παράμετρο (Δn_c), η οποία μας υποδεικνύει σε ποια σφαιρίδια πρέπει να σταματήσουμε την αναζήτηση ώστε να μη δημιουργήσουμε όλους τους δυνατούς κύκλους για τον υπολογισμό αυτό. Επίσης, η παράμετρος αυτή μας βοηθεί να αποφύγουμε και περιπτώσεις λανθασμένου υπολογισμού της ακτίνας καμπυλότητας, όπως αυτή που εικονίζεται στο Σχ. 17. Όπως θα δούμε στο Σχ. 18, διαφορετικές τιμές της παραμέτρου Δn_c δεν επηρεάζουν τα τελικά αποτελέσματα του αλγορίθμου.

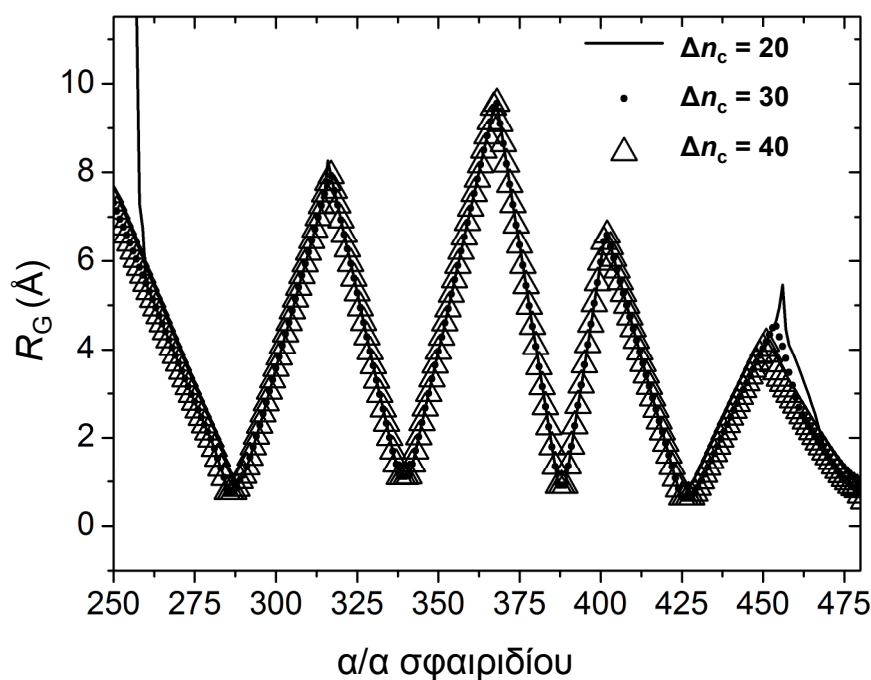


Σχ. 17 Σχηματική αναπαράσταση ενός πρωτογενούς δρόμου ο οποίος αναδιπλώνεται με αποτέλεσμα δυο ακραία τμήματά του να πλησιάσουν μεταξύ τους. Για να αποφευχθεί η δημιουργία του λανθασμένου κύκλου που αναπαρίσταται με τη γκρι διακεκομμένη γραμμή κατά την διαδικασία υπολογισμού της ολικής καμπυλότητας του σφαιριδίου i , εισάγεται στον αλγόριθμο η ελεύθερη παράμετρος Δn_c , η οποία καθορίζει το πλήθος των γειτονικών σφαιριδίων εκατέρωθεν του i με τα οποία θα σχηματισθούν κύκλοι, ώστε τελικά να επιλεγεί αυτός με την μικρότερη ακτίνα, η οποία αντιστοιχεί στην ολική ακτίνα καμπυλότητας του σφαιριδίου i .

Στις ειδικές περιπτώσεις που εντός του εύρους που ορίζει η παράμετρος Δn_c είναι αδύνατος ο υπολογισμός της ολικής καμπυλότητας διότι δεν μπορεί να βρεθεί κύκλος που να περιλαμβάνει τρία κοντινά σφαιρίδια (περιπτώσεις στις οποίες ο πρωτογενής δρόμος δεν κάμπτεται καθόλου και επομένως $R_G \rightarrow \infty$) θέτουμε αυθαίρετα ως τιμή καμπυλότητας μια πολύ μεγάλη τιμή για παράδειγμα: $R_G = 100 \text{ \AA}$. Με αυτόν τον τρόπο καθίσταται αυτομάτως εύκολη και η αναγνώριση τέτοιων περιπτώσεων.

Όπως περιγράψαμε παραπάνω, σε κάθε σφαιρίδιο ενός πρωτογενούς δρόμου μπορούμε να αντιστοιχίσουμε και μια τιμή ολικής καμπυλότητας. Στο Σχ. 18 έχουμε σχεδιάσει τη γραφική παράσταση της ολικής καμπυλότητας συναρτήσει του αύξοντα αριθμού του σφαιριδίου του πρωτογενούς δρόμου μιας πολυμερικής αλυσίδας PE η οποία περιλαμβάνει συνολικά 1000 σφαιρίδια. Στην περίπτωση του PE το κάθε σφαιρίδιο ενοποιημένων ατόμων αντιστοιχεί σε ένα μονομερές CH_x όπου $x = 3$ στην περίπτωση που αναφερόμαστε στο πρώτο ή στο τελευταίο σφαιρίδιο της αλυσίδας και $x = 2$ στις υπόλοιπες περιπτώσεις. Ο πρωτογενής δρόμος της αλυσίδας έχει δημιουργηθεί χρησιμοποιώντας τον αλγόριθμο CReTA. Η κάθε καμπύλη στο Σχ. 18 αντιστοιχεί και σε μια συγκεκριμένη τιμή της ελεύθερης παραμέτρου Δn_c . Παρατηρούμε ότι για διάφορες τιμές της Δn_c δεν παρατηρούνται μεγάλες αλλαγές στα αντίστοιχα διαγράμματα.

Όπως παρατηρούμε στο Σχ. 18, οι καμπύλες της R_G εμφανίζουν αρκετά τοπικά ελάχιστα. Στα σφαιρίδια που αντιστοιχούν τα ελάχιστα αυτά ο πρωτογενής δρόμος της αλυσίδας εκτρέπεται. Επομένως οι κόμβοι εκτροπής θα μπορούσαν να αντιστοιχισθούν στα σφαιρίδια όπου η ολική καμπυλότητα παρουσιάζει ελάχιστο. Ωστόσο, όπως θα δούμε και στις επόμενες ενότητες, ειδικές περιπτώσεις διαμορφώσεων των πρωτογενών δρόμων δεν μας επιτρέπουν την απευθείας αντιστοίχιση των κόμβων εκτροπής στα σφαιρίδια αυτά.



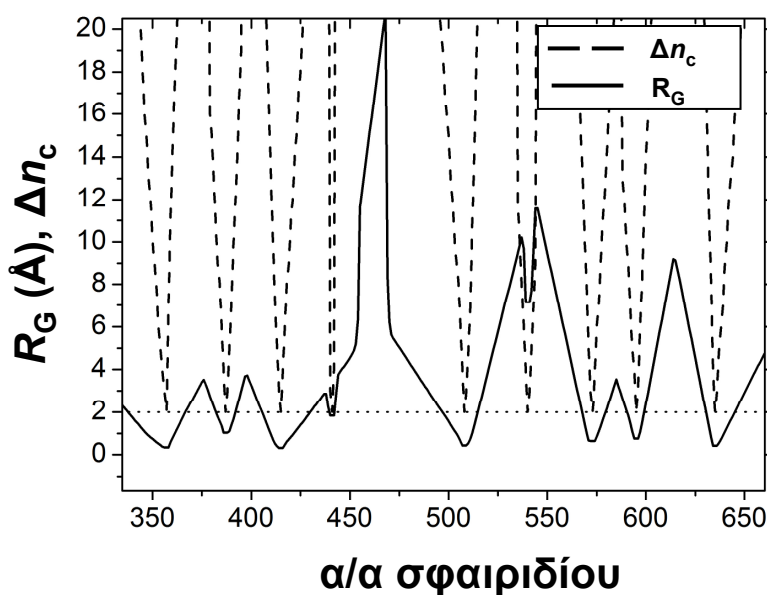
Σχ. 18 Γραφική παράσταση της ολικής ακτίνας καμπυλότητας R_G , συναρτήσει του αύξοντα αριθμού των σφαιριδίων του πρωτογενούς δρόμου μιας πολυμερικής αλυσίδας PE που αποτελείται από συνολικά 1000 δομικές μονάδες CH_2 , για διάφορες τιμές της παραμέτρου Δn_c .

2.5 Εντοπισμός των κόμβων εκτροπής

Όπως παρατηρήσαμε στο Σχ. 18 η ολική ακτίνα καμπυλότητας σε ορισμένα σφαιρίδια πρωτογενών δρόμων λαμβάνει ελάχιστη τιμή. Σε αυτά τα σφαιρίδια όπου ο πρωτογενής δρόμος εκτρέπεται θα αντιστοιχίσουμε τους υποψήφιους κόμβους εκτροπής (ΥΚΕ) οι οποίοι, όπως θα δούμε σε επόμενες ενότητες, αν ικανοποιούν συγκεκριμένα κριτήρια, θα προαχθούν τελικά σε κόμβους εκτροπής. Επομένως καθίσταται αρχικά αναγκαίος ο ακριβής προσδιορισμός των σφαιριδίων στα οποία η ολική καμπυλότητα παρουσιάζει ελάχιστο. Διάφορες τεχνικές ελαχιστοποίησης έχουν προταθεί για τον εντοπισμό των τοπικών ελαχίστων μιας συνάρτησης. Εντούτοις, εμείς θα ακολουθήσουμε μια γρήγορη και αποτελεσματική μέθοδο, βασιζόμενοι σε ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της ακτίνας καμπυλότητας.

Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα, για να υπολογίσουμε την ακτίνα καμπυλότητας ενός συγκεκριμένου σφαιριδίου i ενός πρωτογενούς δρόμου, θα πρέπει πρώτα να εντοπίσουμε δύο άλλα σφαιρίδια, j και k , που βρίσκονται εκατέρωθεν αυτού τέτοια ώστε ο κύκλος που διέρχεται και από τα τρία τελικά σφαιρίδια να έχει τη

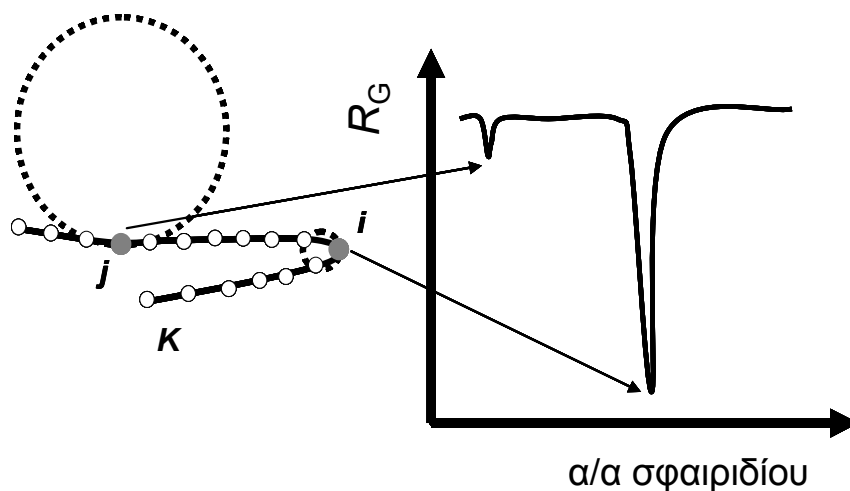
μικρότερη δυνατή ακτίνα. Υπολογίζουμε το άθροισμα των απόλυτων τιμών των διαφορών των αυξόντων αριθμών, Δn_d , μεταξύ των σφαιριδίων $i - j$ και $i - k$ για κάθε σφαιρίδιο του πρωτογενούς δρόμου, δλδ. $\Delta n_d = |Ind(i) - Ind(j)| + |Ind(i) - Ind(k)|$, όπου με: $Ind(i)$ συμβολίζουμε τον αύξοντα αριθμό του σφαιριδίου i . Αν αναπαραστήσουμε σε κοινό διάγραμμα, όπως αυτό του Σχ. 19, τα Δn_d και R_G συναρτήσει του αύξοντος αριθμού των σφαιριδίων παρατηρούμε ότι η απόσταση Δn_d λαμβάνει την ελάχιστη τιμή 2 στα σφαιρίδια που εμφανίζουν ελάχιστη ακτίνα καμπυλότητας. Η τιμή $\Delta n_d = 2$ αντιστοιχεί στην περίπτωση που ο κύκλος από τον οποίο υπολογίζεται η ακτίνα καμπυλότητας περιλαμβάνει τρία συνεχόμενα σφαιρίδια κατά μήκος τους πρωτογενούς δρόμου. Δηλαδή στην περίπτωση που ο πρωτογενής δρόμος κάμπτεται και έχουμε ελάχιστο στο διάγραμμα της ακτίνας καμπυλότητας, ο κύκλος ελάχιστης ακτίνας από τον οποίο υπολογίζεται η ακτίνα καμπυλότητας σχηματίζεται μεταξύ τριών συνεχόμενων σφαιριδίων.



Σχ. 19 Κοινό διάγραμμα της ολικής ακτίνας καμπυλότητας R_G και των αθροισμάτων των απόλυτων διαφορών των αυξόντων αριθμών των σφαιριδίων, Δn_d , με τα οποία σχηματίζεται ο κύκλος από τον οποίο προκύπτει η τιμή της ολικής ακτίνας καμπυλότητας συναρτήσει του αύξοντα αριθμού των σφαιριδίων του ίδιου συστήματος με αυτό του Σχ. 18. Παρατηρούμε ότι στα σφαιρίδια που η R_G παρουσιάζει ελάχιστο το Δn_d λαμβάνει την ελάχιστη τιμή 2.

Το παραπάνω χαρακτηριστικό μπορούμε να το χρησιμοποιήσουμε ως κριτήριο εντοπισμού των σφαιριδίων που παρουσιάζουν ελάχιστη τιμή καμπυλότητας. Έτσι, όλα τα σφαιρίδια που έχουν $\Delta n_d = 2$ επιλέγονται ως υποψήφιοι κόμβοι εκτροπής. Η τελική τους όμως επιλογή ως κόμβων εκτροπής θα γίνει μόνον αν ικανοποιούνται και άλλα δύο επιπλέον κριτήρια.

Το πρώτο κριτήριο αφορά την τιμή της ακτίνας καμπυλότητας. Υπάρχουν πολλές περιπτώσεις που ένας υποψήφιος κόμβος εκτροπής αντιστοιχεί σε ένα σφαιρίδιο που ο πρωτογενής δρόμος δεν εκτρέπεται αρκετά. Συγκεκριμένα στο Σχ. 20 (α), ο πρωτογενής δρόμος K εκτρέπεται εμφανώς στο σφαιρίδιο i , ενώ στο σφαιρίδιο j παρουσιάζει απλά μια μικρή διακύμανση από την ευθεία. Η διακύμανση όμως αυτή, ανιχνεύεται, όπως βλέπουμε στο Σχ. 20 (β), ως ελάχιστο της ακτίνας καμπυλότητας. Για να αποφύγουμε τέτοιου είδους περιπτώσεις, εισάγουμε μια νέα ελεύθερη παράμετρο στον αλγόριθμο εντοπισμού που την ονομάζουμε ακτίνα αποκοπής καμπυλότητας $R_{G,c}$. Σε περίπτωση που ένας ΥΚΕ έχει ακτίνα καμπυλότητας $R_G > R_{G,c}$, απορρίπτεται και δεν μπορεί να προαχθεί στη συνέχεια σε κόμβο εκτροπής.



Σχ. 20 Δύο διαφορετικών ειδών ελάχιστα στο διάγραμμα της ολικής καμπυλότητας συναρτήσεως του αύξοντος αριθμού των σφαιριδίων. Το πρώτο αντιστοιχεί στο σφαιρίδιο j στο οποίο ο πρωτογενής δρόμος κάμπτεται ελαφρά, ενώ το δεύτερο στο σφαιρίδιο i στο οποίο ο πρωτογενής δρόμος κάμπτεται πολύ περισσότερο. Παρατηρούμε ότι και στις δύο περιπτώσεις η κάμψη του πρωτογενούς δρόμου ανιχνεύεται ως ελάχιστο στο διάγραμμα της ακτίνας καμπυλότητας. Εντούτοις είναι εμφανές ότι δεν θα πρέπει να αντιστοιχισθεί κόμβος εκτροπής στο σφαιρίδιο j , αφού η

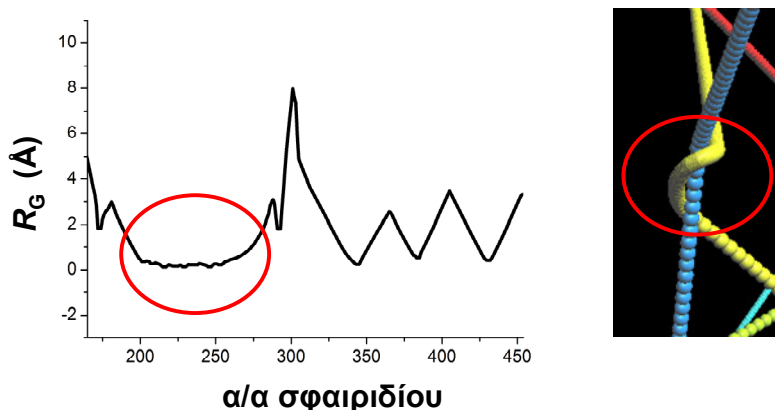
κάμψη του πρωτογενούς δρόμου στο σημείο αυτό μπορεί να ληφθεί ως μια απλή διακύμανση από την ευθεία.

Το δεύτερο κριτήριο για την επιλογή των τελικών κόμβων εκτροπής βασίζεται στην ιδέα ότι οι κόμβοι εκτροπής, που πιθανόν να αποτελέσουν και τα σφαιρίδια τοπολογικών περιορισμών, (αν ικανοποιήσουν το τοπολογικό κριτήριο, που περιγράψαμε στην ενότητα 2.3) θα πρέπει να βρίσκονται κοντά σε άλλα σφαιρίδια γειτονικών πρωτογενών δρόμων, ώστε να υφίσταται η έννοια του τοπολογικού περιορισμού. Για το λόγο αυτό και ελέγχουμε αν από το κάθε ΥΚΕ υπάρχει σε απόσταση $a_c\sigma$ άλλο σφαιρίδιο που να ανήκει σε ένα διαφορετικό (γειτονικό) πρωτογενή δρόμο. Με a_c συμβολίζουμε την τρίτη ελεύθερη παράμετρο του αλγορίθμου μας, ενώ με σ συμβολίζουμε τη διάμετρο των σφαιριδίων των πρωτογενών δρόμων. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σχολιάσουμε ότι η διάμετρος των σφαιριδίων των πρωτογενών δρόμων είναι διαφορετική, και μάλιστα μικρότερη, από τη διάμετρο των ενοποιημένων ατόμων των πολυμερικών αλυσίδων και προκύπτει μετά την εφαρμογή του αλγορίθμου CReTA όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 1.3. Σε περίπτωση που δεν βρεθεί γειτονικό σφαιρίδιο σε απόσταση $a_c\sigma$, ο ΥΚΕ απορρίπτεται. Πραγματοποιείται ένας νέος έλεγχος σε ένα εύρος Δn_f σφαιριδίων, (τέταρτη ελεύθερη παράμετρος του αλγορίθμου) για τη εύρεση ενός διαφορετικού σφαιριδίου κοντινού στο ΥΚΕ που απορρίφθηκε, το οποίο όμως να διαθέτει ένα γειτονικό σφαιρίδιο (διαφορετικού πρωτογενούς δρόμου) σε απόσταση $a_c\sigma$. Σε περίπτωση που βρεθεί ένα τέτοιο σφαιρίδιο, αυτόματα προάγεται σε κόμβο εκτροπής, παρά το γεγονός ότι δεν έχει $\Delta n_d = 2$, με την αιτιολογία ότι βρίσκεται πολύ κοντά σε έναν ΥΚΕ και αναμένεται η ακτίνα καμπυλότητάς του να ικανοποιεί το κριτήριο $R_G < R_{G,c}$, (δηλαδή κοντά σε αυτό ο πρωτογενής δρόμος πραγματικά εκτρέπεται).

2.6 Προβλήματα στην επιλογή των κόμβων εκτροπής

Υπάρχουν συγκεκριμένες περιπτώσεις όπου μετά την εφαρμογή των κριτηρίων που αναφέρθηκαν στην ενότητα 2.5 σε μια περιοχή όπου ο πρωτογενής δρόμος κάμπτεται, αντιστοιχούν περισσότεροι του ενός κόμβοι εκτροπής. Συγκεκριμένα στο

Σχ. 21 (α) παρατηρούμε ότι από το 200ο μέχρι το 250ο σφαιρίδιο έχουμε μια σειρά τοπικών ελαχίστων της ακτίνας καμπυλότητας τα οποία βρίσκονται πολύ κοντά μεταξύ τους. Αυτή η περιοχή του διαγράμματος αντιστοιχεί στη διαμόρφωση του Σχ. 21 (β) στην οποία ένας πρωτογενής δρόμος εκτρέπεται συνεχώς και στρέφεται γύρω από τον γειτονικό του ΠΔ. Η εφαρμογή των κριτηρίων που περιγράψαμε στην ενότητα 2.5 οδηγεί στην αναγνώριση όλων αυτών των σφαιριδίων σε κόμβους εκτροπής το οποίο στην πραγματικότητα είναι λάθος, αφού, όπως είναι φανερό από το Σχ. 21 (β), θα πρέπει να υπάρχει μόνον ένας κόμβος εκτροπής. Επομένως καθίσταται αναγκαία η ύπαρξη μιας νέας διαδικασίας η οποία, σε περιπτώσεις ανάλογες με αυτήν που περιγράψαμε, θα ενώνει όλους τους διαδοχικούς κόμβους εκτροπής, σε έναν κοινό κόμβο εκτροπής.

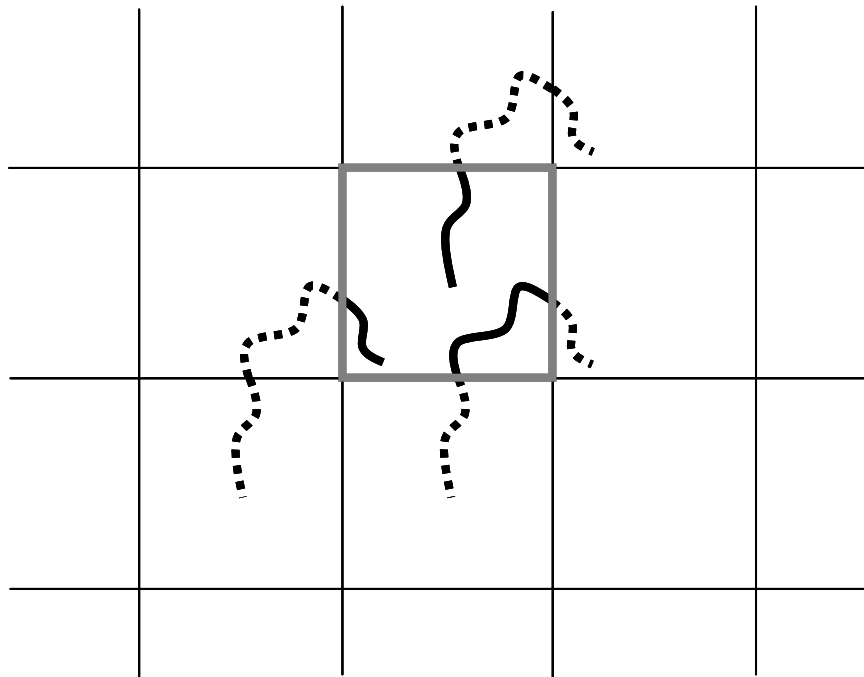


Σχ. 21 Διάγραμμα της ολικής ακτίνας καμπυλότητας που αντιστοιχεί στη διαμόρφωση της διπλανής εικόνας. Παρατηρούμε ότι στην περιοχή μεταξύ του 200ου και 250ου σφαιριδίου έχουμε μια πληθώρα συνεχόμενων ελαχίστων της ολικής ακτίνας καμπυλότητας που αντιστοιχούν στον πρωτογενή δρόμο του (β), ο οποίος εκτρέπεται διαρκώς και στρέφεται γύρω από τον γειτονικό του ΠΔ.

Συγκεκριμένα, για να αποφασίσουμε αν δύο κόμβοι εκτροπής πρέπει να ενωθούν ή όχι, ελέγχουμε πρώτα αν ικανοποιούν τα παρακάτω κριτήρια:

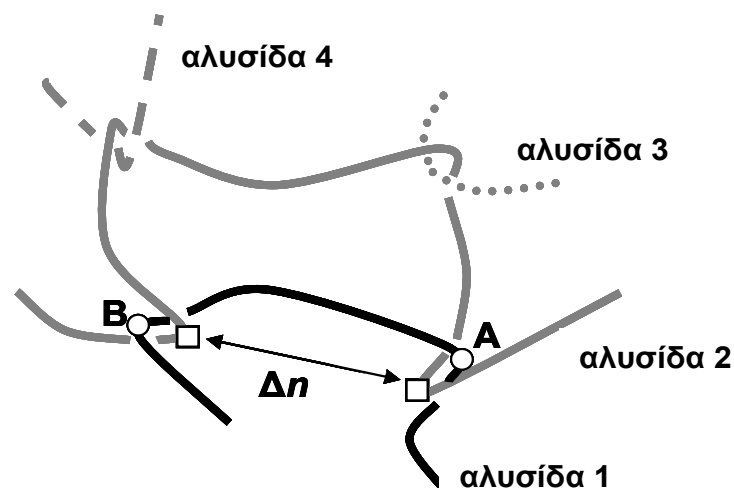
1. Ανήκουν στον πρωτογενή δρόμο της ίδιας αλυσίδας.
2. Είναι διαδοχικοί.
3. Ανήκουν στην ίδια περιοδική εικόνα του πρωτογενούς δρόμου της αλυσίδας. Ο αλγόριθμος που περιγράφουμε εφαρμόζεται σε κυβικά κουτιά προσομοίωσης στα οποία επιβάλλονται περιοδικές οριακές συνθήκες. Λόγω

των συνθηκών αυτών, αν τα σφαιρίδια ενός πρωτογενούς δρόμου εξέλθουν του κουτιού της προσομοίωσης, εισέρχονται και πάλι εντός αυτού αλλά από την απέναντι έδρα από αυτήν που εξήλθαν. Τα σφαιρίδια αυτά ανήκουν πλέον σε μια νέα περιοδική εικόνα του πρωτογενούς δρόμου. Η έννοια της περιοδικής εικόνας ενός πρωτογενούς δρόμου γίνεται εύκολα αντιληπτή αν παρατηρήσουμε το Σχ. 22, όπου έχουν σχεδιαστεί σε δύο διαστάσεις τρεις περιοδικές εικόνες του ίδιου πρωτογενούς δρόμου. Με συνεχείς γραμμές αναπαρίστανται οι περιοχές του πρωτογενούς δρόμου που βρίσκονται εντός του κουτιού προσομοίωσης (κεντρικό γκρι τετράγωνο). Παρατηρούμε ότι, κάθε φορά που ο πρωτογενής δρόμος εξέρχεται του κουτιού προσομοίωσης και εισέρχεται σε ένα γειτονικό περιοδικό κουτί, ταυτόχρονα εισέρχεται ξανά στο κουτί προσομοίωσης, αλλά αυτή τη φορά έχουμε μια διαφορετική εικόνα του.



Σχ. 22 Σχηματική αναπαράσταση ενός δισδιάστατου περιοδικού συστήματος. Οι καμπύλες που έχουν σχεδιασθεί με συνεχείς και διακεκομμένες γραμμές αποτελούν διαφορετικές εικόνες του ίδιου πρωτογενούς δρόμου. Οι περιοχές των πρωτογενών δρόμων που βρίσκονται εντός του κουτιού προσομοίωσης (γκρι τετράγωνο) έχουν σχεδιασθεί με συνεχείς γραμμές, ενώ αυτές που βρίσκονται εκτός με διακεκομμένες γραμμές.

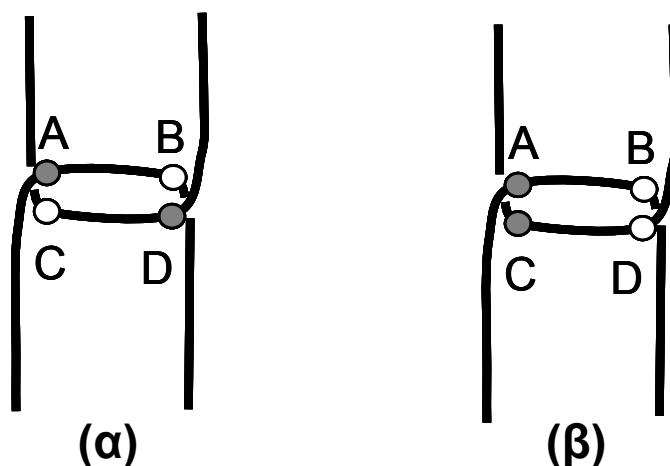
4. Σε περίπτωση που ανήκουν στον πρωτογενή δρόμο της ίδιας αλυσίδας, ελέγχουμε αν η διαφορά στους αύξοντες αριθμούς των σφαιριδίων επαφής τους είναι μεγαλύτερη από μια πέμπτη ελεύθερη παράμετρο, Δn_j . Για ένα δεδομένο κόμβο εκτροπής ενός πρωτογενούς δρόμου, ορίζουμε ως σφαιρίδια επαφής τα σφαιρίδια των γειτονικών πρωτογενών δρόμων τα οποία βρίσκονται σε απόσταση μικρότερη ή ίση με $\alpha_c \sigma$ από τον κόμβο εκτροπής. Η ύπαρξη του κριτηρίου αυτού είναι αναγκαία για την αντιμετώπιση περιπτώσεων όπως αυτές του Σχ. 23. Στην περίπτωση αυτή οι κόμβοι εκτροπής A και B είναι διαδοχικοί και ανήκουν στον ίδιο πρωτογενή δρόμο της αλυσίδας 1, ενώ παράλληλα θεωρούμε ότι ανήκουν και στην ίδια περιοδική εικόνα του πρωτογενούς δρόμου. Σύμφωνα με τα παραπάνω τρία κριτήρια, οι κόμβοι αυτοί θα έπρεπε να ενωθούν και τελικά να επιλέξουμε μόνον έναν. Μια τέτοια επιλογή, όμως, θα ήταν λανθασμένη, όπως φαίνεται στο Σχ. 23. Η ύπαρξη της παραμέτρου Δn_j αποτρέπει την ένωση τέτοιου είδους κόμβων εκτροπής διότι ελέγχεται αν η διαφορά μεταξύ των αυξόντων αριθμών των σφαιριδίων επαφής Δn , είναι μεγαλύτερη ή όχι από την παράμετρο Δn_j . Στην περίπτωση που $\Delta n > \Delta n_j$ οι κόμβοι εκτροπής δεν ενώνονται.



Σχ. 23 Σχηματική αναπαράσταση τεσσάρων πρωτογενών δρόμων. Οι λευκοί κύκλοι αντιστοιχούν σε δύο διαδοχικούς κόμβους εκτροπής του πρωτογενούς δρόμου της αλυσίδας 1. Τα σφαιρίδια επαφής των κόμβων αυτών βρίσκονται πάνω στον

πρωτογενή δρόμο της ίδιας αλυσίδας 2 (λευκά τετράγωνα) και η απόσταση των αυξόντων αριθμών τους είναι Δn . Είναι εμφανές από το σχήμα ότι οι κόμβοι εκτροπής A και B δεν πρέπει να ενωθούν.

Σε περίπτωση που ένα σύνολο κόμβων εκτροπής υπακούει και στα τέσσερα κριτήρια που περιγράψαμε παραπάνω, γίνεται η επιλογή ενός κόμβου εκτροπής και ενώνουμε τους υπόλοιπους σε αυτό. Η ένωση των κόμβων εκτροπής γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε να αποφεύγονται περιπτώσεις όπως αυτές του Σχ. 24 (α), όπου οι τελικοί κόμβοι εκτροπής δύο γειτονικών πρωτογενών δρόμων έχουν μεγάλη απόσταση μεταξύ τους.



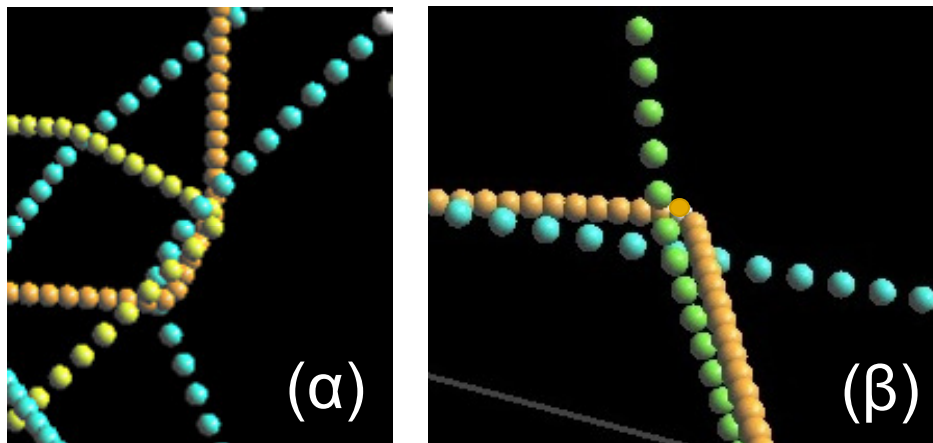
Σχ. 24 Σχηματική αναπαράσταση δυο διαφορετικών περιπτώσεων ένωσης κόμβων εκτροπής. Με μαύρες συνεχείς γραμμές αναπαρίστανται δύο διαφορετικοί πρωτογενείς δρόμοι που και στις δύο περιπτώσεις είναι διαπλεγμένοι μεταξύ τους. Με γκρι κύκλους συμβολίζονται οι τελικοί κόμβοι εκτροπής οι οποίοι επιλέγονται, και με τους οποίους θα ενωθεί ο άλλος κόμβος εκτροπής που συμβολίζεται με λευκό κύκλο. Στο (α) οι τελικοί κόμβοι εκτροπής μεταξύ των δύο διαπλεγμένων πρωτογενών δρόμων είναι απομακρυσμένοι μεταξύ τους, ενώ το ακριβώς αντίθετο συμβαίνει στο (β).

Μετά την εφαρμογή των τεσσάρων κριτηρίων που περιγράψαμε, έχουμε καταφέρει να εντοπίσουμε τους κόμβους εκτροπής που περιέχει ο κάθε πρωτογενής δρόμος και να τους αντιστοιχίσουμε σε συγκεκριμένα σφαιρίδιά του. Επίσης έχουμε επιτύχει ο κάθε πρωτογενής δρόμος να διαμεριστεί σε επιμέρους τμήματα, όπως περιγράψαμε στην ενότητα 2.2.

2.7 Σύνδεση των κόμβων εκτροπής

Μετά την επιλογή των τελικών κόμβων εκτροπής του καθενός πρωτογενούς δρόμου, το επόμενο στάδιο του αλγορίθμου περιλαμβάνει τη σύνδεσή τους σε ζεύγη μεταξύ των διαφόρων πρωτογενών δρόμων που υπάρχουν στο σύστημα, με στόχο τη δημιουργία των υποψήφιων τοπικών συνδέσμων (ΥΤΣ). Υπενθυμίζουμε ότι μέσω του τοπολογικού κριτηρίου που περιγράψαμε στην ενότητα 2.3 αποφασίζουμε αν οι ΥΤΣ θα προαχθούν σε τελικούς τοπικούς συνδέσμους ή όχι.

Η σύνδεση των κόμβων εκτροπής περιλαμβάνει αρχικά την εύρεση, για κάθε κόμβο εκτροπής, των σφαιριδίων επαφής στα οποία αντιστοιχεί. Υπάρχουν περιπτώσεις όπου ένας κόμβος εκτροπής διαθέτει περισσότερα του ενός σφαιρίδια επαφής τα οποία ανήκουν σε γειτονικούς πρωτογενείς δρόμους. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο, μιας και ένας πρωτογενής δρόμος μπορεί να γειτνιάζει με περισσότερους από έναν πρωτογενείς δρόμους. Πρόκειται για τις περιπτώσεις πολλαπλών (τριπλών, τετραπλών κ.λ.π.) τοπολογικών περιορισμών όπως αυτές που εικονίζονται στο Σχ. 25 (α) και (β).

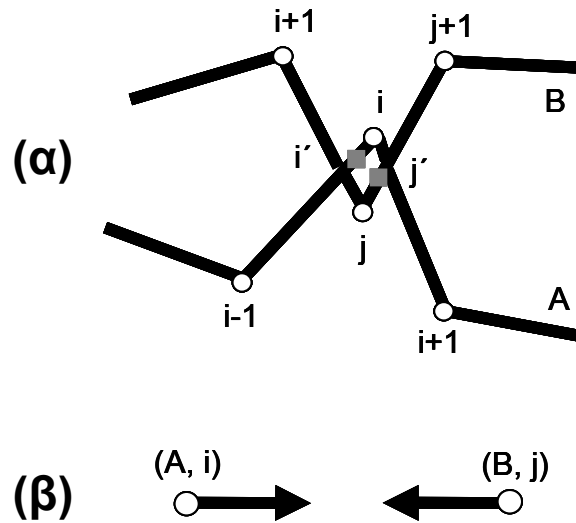


Σχ. 25 (α) , (β) Χαρακτηριστικές περιπτώσεις δύο διαφορετικών τριπλών τοπολογικών περιορισμών στους οποίους συμμετέχουν οι πρωτογενείς δρόμοι τριών πολυμερικών αλυσίδων αντίστοιχα, απεικονιζόμενοι με διαφορετικού χρώματος σφαιρίδια.

Η μέγιστη απόσταση στην οποία αναζητούνται τα σφαιρίδια επαφής ενός κόμβου εκτροπής είναι: $a_c\sigma$, όπου a_c είναι η τρίτη ελεύθερη παράμετρος του αλγορίθμου που αναφέρθηκε στην ενότητα 2.5. Στις περισσότερες περιπτώσεις, κατά μήκος του πρωτογενούς δρόμου στον οποίο ανήκει ένα σφαιρίδιο επαφής, και κοντά σε

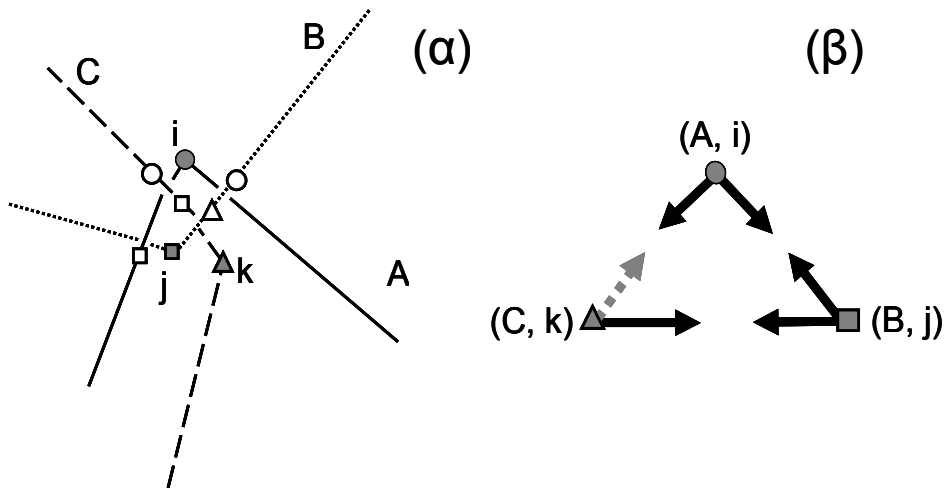
αυτό, βρίσκεται ένας κόμβος εκτροπής ο οποίος ονομάζεται γειτονικός κόμβος εκτροπής. Ο στόχος της σύνδεσης των κόμβων εκτροπής ενός πρωτογενούς δρόμου είναι η εύρεση και η αντιστοίχισή τους σε κόμβους εκτροπής γειτονικών πρωτογενών δρόμων, έτσι ώστε το τελικό ζεύγος να αποτελέσει έναν υποψήφιο τοπικό σύνδεσμο. Η μέθοδος που ακολουθούμε για τη σύνδεση των κόμβων εκτροπής περιλαμβάνει τρία βήματα.

Το πρώτο βήμα αφορά τη δημιουργία ΥΤΣ από όλα τα ‘κλειστά μονοπάτια’ κόμβων εκτροπής που υπάρχουν στο σύστημά μας. Με τον όρο ‘κλειστό μονοπάτι’ ορίζουμε κάθε διαμόρφωση σαν αυτή του Σχ. 26 (α). Συγκεκριμένα, ξεκινώντας από τον κόμβο εκτροπής i του πρωτογενούς δρόμου της αλυσίδας A , και αναζητώντας τα σφαιρίδια επαφής του, σύντομα καταλήγουμε στο σφαιρίδιο επαφής j' , που ανήκει στον πρωτογενή δρόμο της αλυσίδας B . Το σφαιρίδιο επαφής j' , βρίσκεται ανάμεσα στους κόμβους εκτροπής j και $j+1$, και μάλιστα πιο κοντά στον j . Έτσι ο κόμβος εκτροπής i μπορεί να αντιστοιχισθεί στον κόμβο εκτροπής j . Σχηματικά η αντιστοίχιση αυτή μπορεί να αναπαρασταθεί με ένα βέλος το οποίο ξεκινά από ένα σημείο που αντιπροσωπεύει τον κόμβο εκτροπής i και δείχνει στον κόμβο εκτροπής j , όπως φαίνεται στο Σχ. 26 (β). Ξεκινώντας τώρα από τον κόμβο εκτροπής j και ακολουθώντας την ίδια διαδικασία με αυτήν που περιγράψαμε, σύντομα θα καταλήξουμε στον κόμβο i , αφού βέβαια πρώτα εντοπίσουμε το σφαιρίδιο επαφής i' . Για άλλη μια φορά η αντιστοίχιση αυτή μπορεί να αναπαρασταθεί με το βέλος που ξεκινά από τον (B, j) και καταλήγει στον κόμβο εκτροπής (A, i) του Σχ. 26 (β). Τέτοιου είδους διαμορφώσεις καλούνται κλειστά μονοπάτια επειδή, ξεκινώντας από έναν κόμβο εκτροπής και ακολουθώντας την πορεία αναζήτησης που περιγράψαμε παραπάνω, σύντομα καταλήγουμε και πάλι στον ίδιο κόμβο εκτροπής. Τα κλειστά μονοπάτια έχουν ως χαρακτηριστικό τους γνώρισμα τα διαγράμματα στα οποία δύο βέλη δείχνουν το ένα στο άλλο, όπως αυτό του Σχ. 26 (β).



Σχ. 26 (α) Σχηματική αναπαράσταση των τμημάτων δύο πρωτογενών δρόμων A και B. Με λευκούς κύκλους αναπαρίστανται οι κόμβοι εκτροπής του καθενός πρωτογενούς δρόμου ενώ με γκρι τετράγωνα συμβολίζονται τα σφαιρίδια επαφής. (β) Χαρακτηριστικό διάγραμμα στο οποίο συμβολίζεται ο ΥΤΣ μεταξύ των κόμβων εκτροπής i και j .

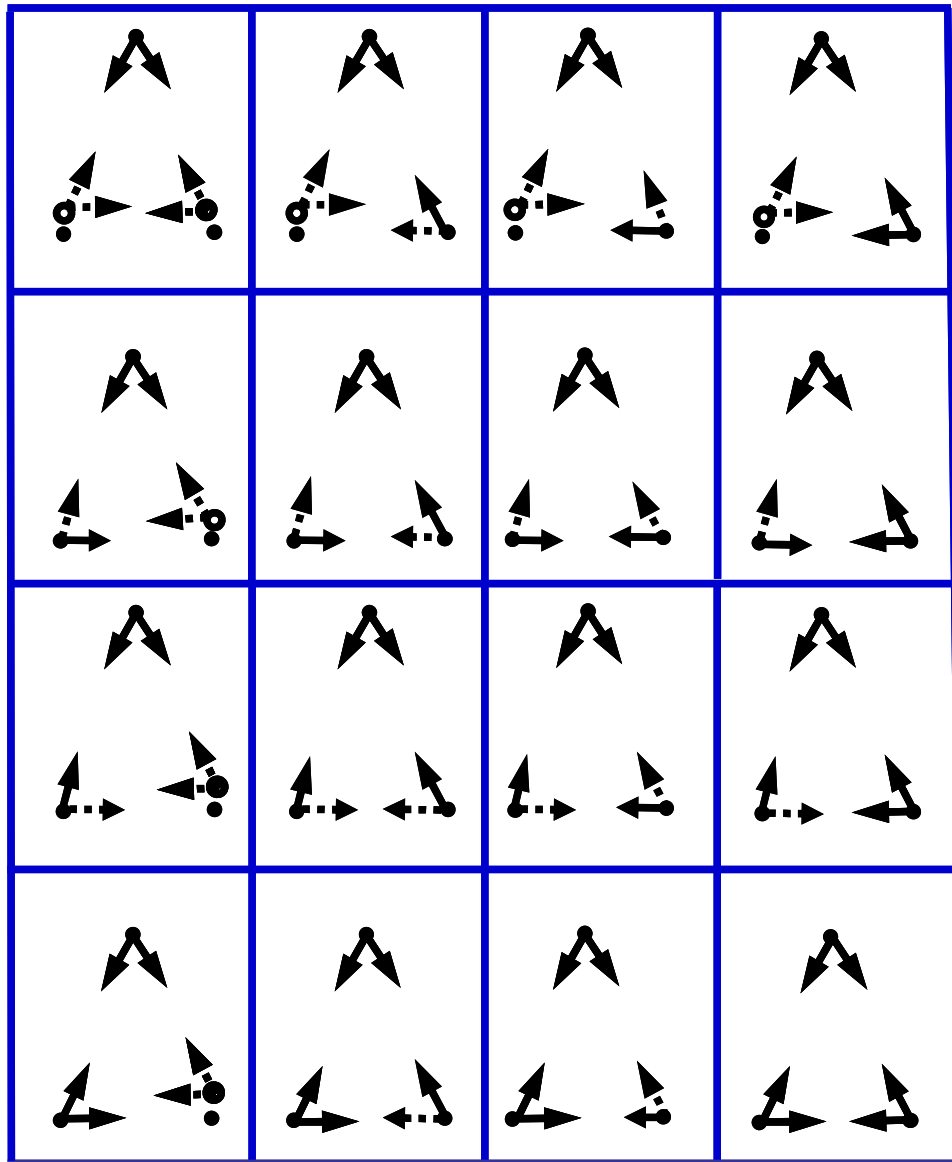
Μετά τον εντοπισμό όλων των κλειστών μονοπατιών και τη σύνδεση των κόμβων εκτροπής που περιέχουν σε ΥΤΣ, ακολουθεί η εύρεση και η δημιουργία ΥΤΣ μεταξύ των κόμβων εκτροπής που έχουν παραπάνω από ένα σημεία επαφής. Μια τέτοια διαμόρφωση είναι αυτή που εικονίζεται στο Σχ. 27 (α).



Σχ. 27 (α) Σχηματική αναπαράσταση ενός τριπλού τοπολογικού περιορισμού στον οποίο συμμετέχουν οι πρωτογενείς δρόμοι των τριών αλυσίδων A, B και C. Τα γκρι σύμβολα αναπαριστούν τους κόμβους εκτροπής ενώ τα λευκά σύμβολα αναπαριστούν τα σφαιρίδια επαφής που αντιστοιχούν στον κάθε κόμβο εκτροπής. (β) Χαρακτηριστικό τριγωνικό διάγραμμα στο οποίο απεικονίζονται τα κλειστά και τα ανοικτά μονοπάτια μεταξύ των διαφόρων κόμβων εκτροπής. Το διακεκομμένο γκρι βέλος υποδηλώνει την ανάγκη δημιουργίας ενός ΥΤΣ μεταξύ των κόμβων εκτροπής (A, i) και (C, k).

Συγκεκριμένα, στο Σχ. 27 (α), παρατηρούμε ότι ο κόμβος εκτροπής i , του πρωτογενούς δρόμου της αλυσίδας A αντιστοιχεί σε δύο σφαιρίδια επαφής των πρωτογενών δόμων των αλυσίδων B και C τα οποία με τη σειρά τους βρίσκονται κοντά στους κόμβους εκτροπής j και k , αντίστοιχα. Έτσι στο Σχ. 27 (β) μπορούμε από τον κόμβο εκτροπής (A, i), να σχεδιάσουμε δύο βέλη τα οποία δείχνουν στους και στους δύο κόμβους εκτροπής (B, j) και (C, k). Το ίδιο συμβαίνει και με τον κόμβο εκτροπής j ο οποίος αντιστοιχεί στους δύο κόμβους εκτροπής i και k . Διαφορετική συμπεριφορά εμφανίζει ο κόμβος εκτροπής k , για τον οποίο μπορεί να βρεθεί μόνον ένα σφαιρίδιο επαφής στον πρωτογενή δρόμο της αλυσίδας B που βρίσκεται πλησίον του κόμβου εκτροπής j . Αυτό συμβαίνει γιατί δεν υπάρχει σφαιρίδιο του πρωτογενούς δρόμου της αλυσίδας C που να βρίσκεται σε απόσταση μικρότερη από $a_c\sigma$ από τον κόμβο εκτροπής (A, i). Έτσι στο Σχ. 27 (β) σχεδιάζουμε μόνον ένα βέλος, το οποίο ξεκινά από τον κόμβο (C, k) κόμβο και καταλήγει στον (B, j). Τα κλειστά μονοπάτια του τριγώνου που έχει σχηματιστεί και αντιστοιχούν σε ΥΤΣ είναι δύο. Σε αυτές τις περιπτώσεις, επιλέγουμε να δημιουργήσουμε εμείς ένα κλειστό μονοπάτι μεταξύ των κόμβων

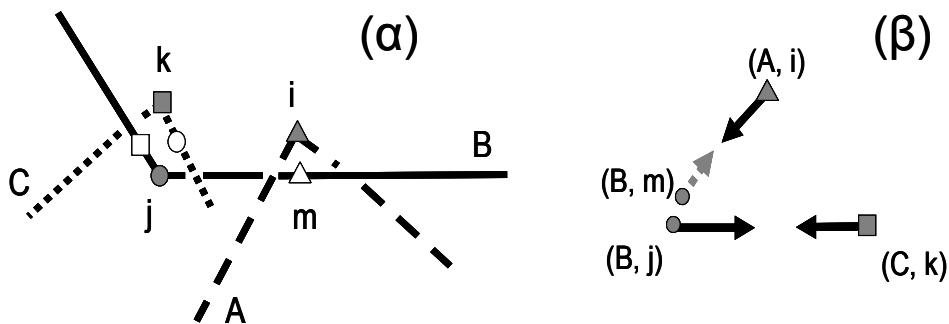
εκτροπής (A, i) και (C, k) . Με αυτήν την επιλογή δημιουργείται ένα τρίτο, νέο κλειστό μονοπάτι, που οδηγεί στην αναγνώριση ενός επιπλέον ΥΤΣ. Υπάρχουν διάφορες περιπτώσεις πολλαπλών τοπολογικών περιορισμών οι οποίες μπορούν να απεικονισθούν με τέτοιου είδους τριγωνικά διαγράμματα. Με τη βοήθεια των τριγωνικών διαγραμμάτων έχουμε καταφέρει να κατηγοριοποιήσουμε και να αναγνωρίσουμε όλες τις δυνατές περιπτώσεις τριπλών τοπολογικών περιορισμών, όπως βλέπουμε στο Σχ. 28. Παρατηρούμε ότι σε ορισμένες περιπτώσεις είναι αναγκαία ακόμη και η προσθήκη ενός νέου κόμβου εκτροπής σε έναν ή και σε δύο πρωτογενείς δρόμους, ώστε να δημιουργήσουμε τα κατάλληλα κλειστά μονοπάτια. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειώσουμε ότι στις περιπτώσεις που απαιτείται η προσθήκη ενός ή περισσότερων κόμβων εκτροπής, αυτό που ουσιαστικά προσθέτουμε δεν είναι ακριβώς ένας κόμβος εκτροπής, αφού ο πρωτογενής δρόμος στο σφαιρίδιο αυτό δεν κάμπτεται. Στις περιπτώσεις αυτές ονομάζουμε το νέο κόμβο κόμβο επαφής και όχι κόμβο εκτροπής.



Σχ. 28 Σχηματική αναπαράσταση όλων των περιπτώσεων τριγωνικών διαγραμμάτων που μπορούν να προκύψουν. Τα διακεκομμένα βέλη υποδηλώνουν την ανάγκη δημιουργίας ενός κλειστού μονοπατιού μεταξύ του κόμβου εκτροπής από τον οποίο ξεκινά το βέλος και του κόμβου εκτροπής στο οποίο δείχνει. Με μαύρους κύκλους χωρίς βέλη συμβολίζονται τα σημεία εκτροπής τα οποία δεν έχουν σφαιρίδια επαφής με κανέναν πρωτογενή δρόμο από αυτούς που συμμετέχουν στο κάθε τριγωνικό διάγραμμα. Με ανοικτούς μαύρους κύκλους συμβολίζονται οι νέοι κόμβοι επαφής που θα πρέπει να προστεθούν.

Το τελευταίο βήμα για τη σύνδεση των κόμβων εκτροπής περιλαμβάνει το 'κλείσιμο' όλων των 'ανοιχτών μονοπατιών' που έχουν απομείνει. Η τακτική που ακολουθείται είναι η προσθήκη κόμβων επαφής ώστε να δημιουργηθούν νέοι ΥΤΣ. Για

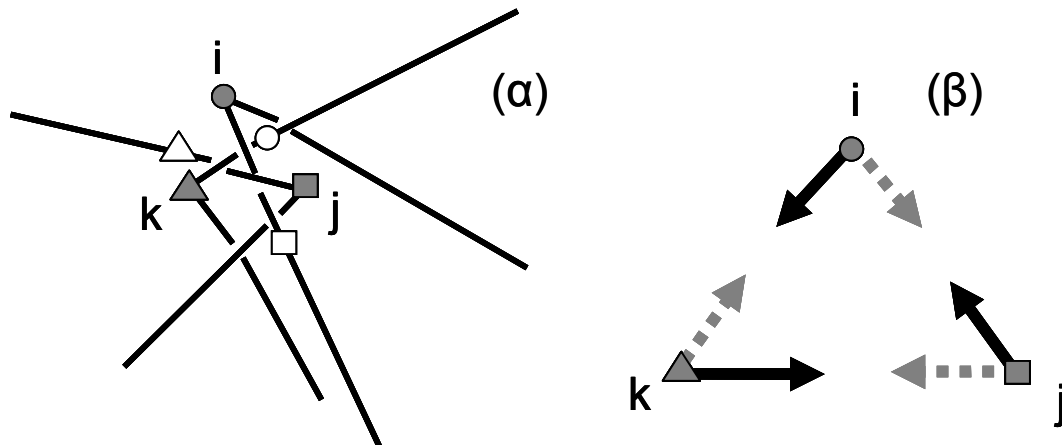
παράδειγμα, στην περίπτωση του Σχ. 29 (α), επιλέγεται η προσθήκη του κόμβου επαφής m στον πρωτογενή δρόμο της αλυσίδας B ώστε να δημιουργηθεί ο ΥΤΣ: $(A, i) - (B, m)$. Παρατηρώντας το διάγραμμα του Σχ. 29 (β), θα μπορούσε κανείς να αναρωτηθεί για ποιο λόγο η περίπτωση αυτή δεν ανήκει στις περιπτώσεις του προηγούμενου βήματος, οι οποίες εικονίζονται στο Σχ. 28, έτσι ώστε να δημιουργηθούν τρεις ΥΤΣ και όχι δύο, δηλαδή να δημιουργηθεί ένα ‘κλειστό τρίγωνο’. Η περίπτωση αυτή είναι ξεχωριστή επειδή πριν δημιουργηθεί ο ΥΤΣ με την προσθήκη ενός κόμβου επαφής, κανένας από τους τρεις κόμβους εκτροπής δεν είχε περισσότερα του ενός σφαιρίδια επαφής και επίσης οι τρεις πρωτογενείς δρόμοι που συμμετέχουν δεν συνιστούν ένα τριπλό τοπολογικό περιορισμό.



Σχ. 29 (α) Σχηματική αναπαράσταση δυο γειτονικών ΥΤΣ στους οποίους συμμετέχουν συνολικά οι πρωτογενείς δρόμοι των τριών αλυσίδων A, B και C. Παρατηρούμε ότι η αλυσίδα B διαθέτει μόνον ένα κόμβο εκτροπής, j , ο οποίος δημιουργεί ένα κλειστό μονοπάτι και επομένως έναν ΥΤΣ με τον κόμβο εκτροπής k , της αλυσίδας C. Το κλειστό μονοπάτι αναπαρίσταται στο (β) ως δύο βέλη τα οποία δείχνουν μεταξύ τους ξεκινώντας από τους κόμβους εκτροπής (B, j) και (C, k) . Από την άλλη ο κόμβος εκτροπής i της A, αντιστοιχεί στο σφαιρίδιο επαφής m του πρωτογενούς δρόμου της B. Ο κόμβος εκτροπής που βρίσκεται κοντά στο m είναι ο j . Είναι όμως εμφανές ότι δεν πρέπει να δημιουργηθεί ένας ΥΤΣ μεταξύ (B, j) και (A, i) . Για το λόγο αυτό αποφασίζουμε να προσθέσουμε ένα νέο κόμβο επαφής στη θέση του σφαιριδίου επαφής m με τον οποίο θα δημιουργηθεί ο ΥΤΣ $(B, m) - (A, i)$. (β) Χαρακτηριστικό διάγραμμα βελών που αντιστοιχεί στην διαμόρφωση (α).

Τέλος είναι δυνατόν να εμφανιστεί και μια ειδική περίπτωση τριπλού τοπολογικού περιορισμού, η οποία δεν ανήκει σε καμιά από αυτές που απεικονίζονται στο Σχ. 28. Η περίπτωση αυτή απεικονίζεται στο Σχ. 30 (α). Παρατηρούμε ότι ο κάθε

κόμβος εκτροπής βρίσκεται κοντά σε ένα και μόνο σφαιρίδιο επαφής. Εντούτοις θα πρέπει να δημιουργηθούν τρεις ΥΤΣ ώστε να σχηματισθεί ένα κλειστό τρίγωνο. Για το λόγο αυτό και αποφασίζουμε να δημιουργήσουμε εμείς όλους τους κατάλληλους ΥΤΣ.



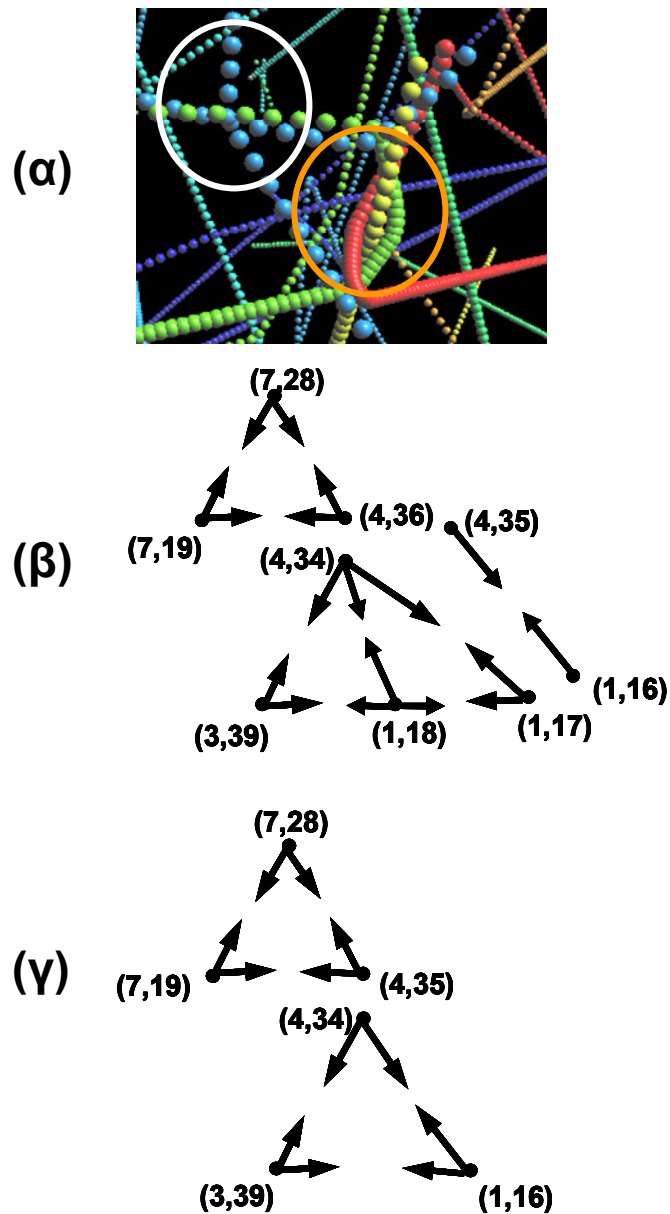
Σχ. 30 (α) Σχηματική αναπαράσταση ειδικής περίπτωσης ενός διπλού τοπολογικού περιορισμού στον οποίο συμμετέχουν οι τρεις πρωτογενείς δρόμοι που συμβολίζονται με συνεχείς μαύρες γραμμές. Τα γκρι σύμβολα αναπαριστούν τους κόμβους εκτροπής του καθενός πρωτογενούς δρόμου ενώ τα λευκά σύμβολα αναπαριστούν τα σφαιρίδια επαφής στα οποία αντιστοιχούν οι κόμβοι εκτροπής. Παρατηρούμε ότι ο κάθε κόμβος επαφής αντιστοιχεί σε σφαιρίδια επαφής μόνον ενός γειτονικού πρωτογενούς δρόμου. Η περίπτωση αυτή αναπαρίσταται με τα μαύρα βέλη του (β).

2.8 Προβλήματα στη σύνδεση των κόμβων εκτροπής

Μετά τη διαδικασία σύνδεσης των κόμβων εκτροπής που περιγράψαμε στην προηγούμενη ενότητα υπάρχει η πιθανότητα δημιουργίας επιπλέον ή λανθασμένων ΥΤΣ, υπό την έννοια ότι δεν αντιπροσωπεύουν την πραγματική τοπολογία του συστήματός μας. Στο Σχ. 31 (α) έχουμε μια ιδιαίτερα πολύπλοκη διαμόρφωση στην οποία τέσσερις πρωτογενείς δρόμοι βρίσκονται αρκετά κοντά μεταξύ τους, σχηματίζοντας πολλαπλούς τοπολογικούς περιορισμούς. Μετά την εφαρμογή του αλγορίθμου και την σύνδεση των κόμβων εκτροπής καταλήγουμε στους ΥΤΣ του Σχ. 31 (β). Παρατηρούμε ότι μεταξύ δύο διαδοχικών κόμβων εκτροπής που ανήκουν στον πρωτογενή δρόμο της αλυσίδας 1, (1,17) και (1,18), έχει σχηματισθεί ένας ΥΤΣ. Επίσης υπάρχουν δύο διαδοχικοί ΥΤΣ (4,34) – (1,17) και (4,35) – (1,16). Τέτοιου

είδους περιπτώσεις θα πρέπει να απορριφθούν. Για το λόγο αυτό, εφαρμόζουμε μια διαδικασία επιλογής ΥΤΣ η οποία αφενός εντοπίζει τέτοιου είδους λανθασμένες περιπτώσεις και αφετέρου τις διορθώνει εφαρμόζοντας τα κατάλληλα κριτήρια.

Συγκεκριμένα, σε πρώτο στάδιο, απορρίπτουμε όλους τους ΥΤΣ που ενώνουν διαδοχικούς κόμβους εκτροπής του ίδιου πρωτογενούς δρόμου. Σε δεύτερο στάδιο, αναζητούμε τους διαδοχικούς ΥΤΣ όπως αυτόν που αναφέραμε στο Σχ. 31 (β). Αφού τους εντοπίσουμε, απορρίπτουμε αυτόν που δεν αποτελεί μέρος ενός πολλαπλού τοπολογικού περιορισμού. Πράγματι εφαρμόζοντας τα κριτήρια αυτά το διάγραμμα του Σχ. 31 (β) απλοποιείται σε αυτό του Σχ. 31 (γ), το οποίο μάλιστα αναγνωρίζει την ύπαρξη δύο διπλών τοπολογικών περιορισμών στους οποίους συμμετέχουν πρωτογενείς δρόμοι τεσσάρων αλυσίδων και φαίνεται να αναπαριστά ορθά την τοπολογία του συστήματός μας.



Σχ. 31 (α) Κοντινή λήψη μια πολύπλοκης διαμόρφωσης στην οποία οι πρωτογενείς δρόμοι τεσσάρων διαφορετικών αλυσίδων που αντιστοιχούν σε διαφορετικά χρώματα διαπλέκονται, σχηματίζοντας πολλαπλούς τοπολογικούς περιορισμούς. Με γαλάζιο χρώμα απεικονίζονται τα σφαιρίδα του ΠΔ της αλυσίδας 7, με κόκκινο της αλυσίδας 1, με κίτρινο της αλυσίδας 3 και με πράσινο της αλυσίδας 4. (β) Χαρακτηριστικά διαγράμματα βελών που δείχνουν τους ΥΤΣ οι οποίοι αναγνωρίζονται μετά το στάδιο της σύνδεσης των κόμβων εκτροπής. (γ) Χαρακτηριστικά διαγράμματα βελών που δείχνουν τους ΥΤΣ μετά την εφαρμογή των τελικών κριτηρίων επιλογής τους. Το άνω τριγωνικό διάγραμμα αντιστοιχεί στον τριπλο τοπολογικό περιορισμό που υποδεικνύεται με τον άσπρο κύκλο του (α) ενώ το κάτω τριγωνικό διάγραμμα

αντιστοιχεί στον τριπλο τοπολογικό περιορισμό που υποδεικνύεται με τον πορτοκαλί κύκλο του (α) .

Μετά την εφαρμογή της διαδικασίας επιλογής ΥΤΣ, σειρά έχει η εφαρμογή του τοπολογικού κριτηρίου που περιγράψαμε στην ενότητα 2.3, με το οποίο θα αποφασίσουμε ποιοι από τους ΥΤΣ θα προαχθούν σε τοπικούς συνδέσμους και επομένως οι κόμβοι εκτροπής τους οποίους περιέχουν θα προαχθούν σε σφαιρίδια τοπολογικών περιορισμών.

Τελικά, με την εφαρμογή του αλγορίθμου αυτού, έχουμε επιτύχει σε ένα δίκτυο πρωτογενών δρόμων να εντοπίσουμε τα σφαιρίδια των τοπολογικών περιορισμών, ποιοι πρωτογενείς δρόμοι συμμετέχουν, αλλά και σε ποια σφαιρίδια εμφανίζονται οι πολλαπλοί τοπολογικοί περιορισμοί.

3 Έλεγχος και εφαρμογή του αλγορίθμου αντιστοίχισης σε τοπικούς συνδέσμους

3.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό αρχικά θα ελέγξουμε την ευαισθησία του αλγορίθμου που περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Ο έλεγχος αυτός θα πραγματοποιηθεί υπολογίζοντας τη μέση τιμή του αριθμού των σφαιριδίων που περιλαμβάνονται μεταξύ δύο διαδοχικών τοπολογικών περιορισμών για διάφορες τιμές των πέντε ελεύθερων παραμέτρων του αλγορίθμου.

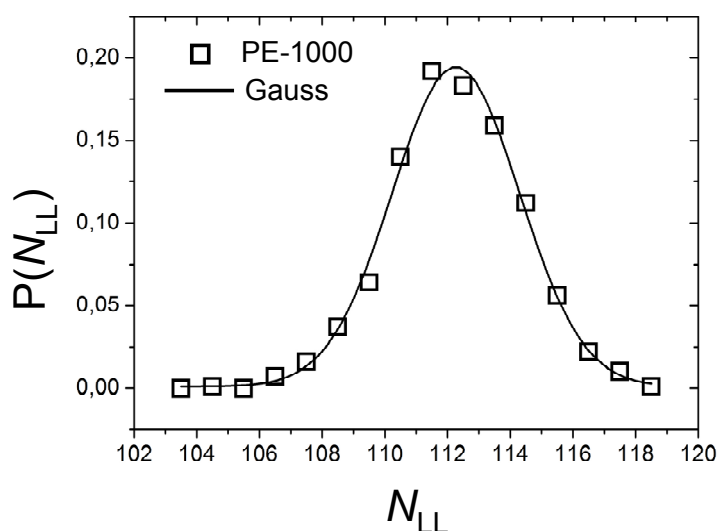
Στη συνέχεια θα εξετασθούν τα ‘φαινόμενα θορύβου’ που εμφανίζονται κατά τον προσδιορισμό της θέσης των τοπολογικών περιορισμών. Η μελέτη αυτή έχει δύο στόχους. Αφενός την εύρεση της πηγής από την οποία προέρχεται ο θόρυβος αυτός και αφετέρου τη διερεύνηση του κατά πόσον επηρεάζονται τα αποτελέσματά μας από αυτόν.

Τέλος θα εξαχθεί η κανονικοποιημένη κατανομή του αριθμού των σφαιριδίων των ΠΔ που περιλαμβάνονται μεταξύ δύο διαδοχικών τοπολογικών περιορισμών για μια τροχιά PE που έχει δημιουργηθεί με τη μέθοδο της μοριακής δυναμικής και θα συγκριθεί με το κατάλληλο μοντέλο που περιγράφει την κατανομή αυτή.

3.2 Φαινόμενα ‘θορύβου’ κατά τον εντοπισμό των τοπικών συνδέσμων

Ας θεωρήσουμε ένα ατομικό σύστημα PE που αποτελείται από 8 πολυμερικές αλυσίδες. Η καθεμιά αλυσίδα αποτελείται από 1000 σφαιρίδια που αντιπροσωπεύουν δομικές μονάδες της μορφής CH_x όπου $x = 2$ για σφαιρίδια που βρίσκονται στο εσωτερικό των αλυσίδων και $x = 3$ για τα σφαιρίδια των άκρων των αλυσίδων. Επιλέγουμε μια αρχική διαμόρφωση του συστήματος αυτού και εφαρμόζουμε 1000 φορές τον αλγόριθμο CReTA σε αυτήν χρησιμοποιώντας κάθε φορά ένα διαφορετικό «σπόρο» (seed) για τη γένεση ψευδοτυχαίων αριθμών. Με τον τρόπο αυτό δημιουργούμε 1000 διαφορετικές ανηγμένες απεικονίσεις του δικτύου των πρωτογενών δρόμων που όλες αντιστοιχούν στην αρχική απεικόνιση. Όλες οι

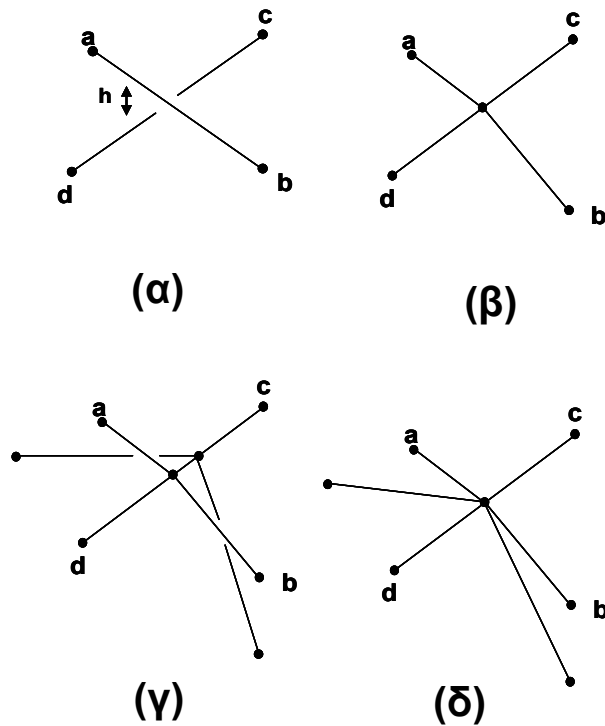
διαφορετικές ανηγμένες απεικονίσεις που θα προκύψουν περιλαμβάνουν ελαφρώς διαφορετικά σύνολα τοπολογικών περιορισμών, αλλά αντιστοιχούν στην ίδια τοπολογία. Η ύπαρξη του ‘θόρυβου’ αυτού στους τοπολογικούς περιορισμούς επιβεβαιώνεται στο Σχ. 32, όπου έχουμε απεικονίσει την κανονικοποιημένη κατανομή του συνολικού αριθμού των τοπικών συνδέσμων, N_{LL} . Η μέση τιμή του αριθμού των τοπικών συνδέσμων είναι: $\bar{N}_{LL} = 112,27$, ενώ η τυπική απόκλιση είναι $\sigma_{N_{LL}} = 2,03$. Παρατηρούμε ότι η κατανομή αυτή προσεγγίζεται αρκετά καλά από μια κατανομή Gauss ίδιας μέσης τιμής και τυπικής απόκλισης.



Σχ. 32 Κανονικοποιημένη κατανομή του συνολικού αριθμού των τοπικών συνδέσμων N_{SL} (μαύρα τετράγωνα) και κατανομή Gauss ίδιας μέσης τιμής και τυπικής απόκλισης (συνεχής γραμμή).

Ο θόρυβος που οδηγεί στις διακυμάνσεις του συνολικού αριθμού των τοπικών συνδέσμων προέρχεται από τη μέθοδο δημιουργίας του δικτύου των πρωτογενών δρόμων, δηλαδή τον αλγόριθμο CReTA. Για να γίνει αυτό αντιληπτό ας υποθέσουμε ότι η συρρίκνωση των πολυμερικών αλυσίδων στους αντίστοιχους πρωτογενείς δρόμους έχει οδηγήσει στην απεικόνιση του Σχ. 33 (α). Τα τμήματα των πρωτογενών δρόμων ab και cd βρίσκονται αρκετά κοντά μεταξύ τους, σε απόσταση h , μη σχηματίζοντας όμως κανέναν τοπικό σύνδεσμο. Διαφορετική συρρίκνωση από τον αλγόριθμο CReTA μπορεί να οδηγήσει στην απεικόνιση του Σχ. 33 (β), όπου, ενώ η

τοπολογία παραμένει η ίδια με το Σχ. 33 (α) (το τμήμα ab βρίσκεται επάνω από το τμήμα cd), τώρα τα τμήματα εμφανίζουν μεταξύ τους έναν τοπικό σύνδεσμο.



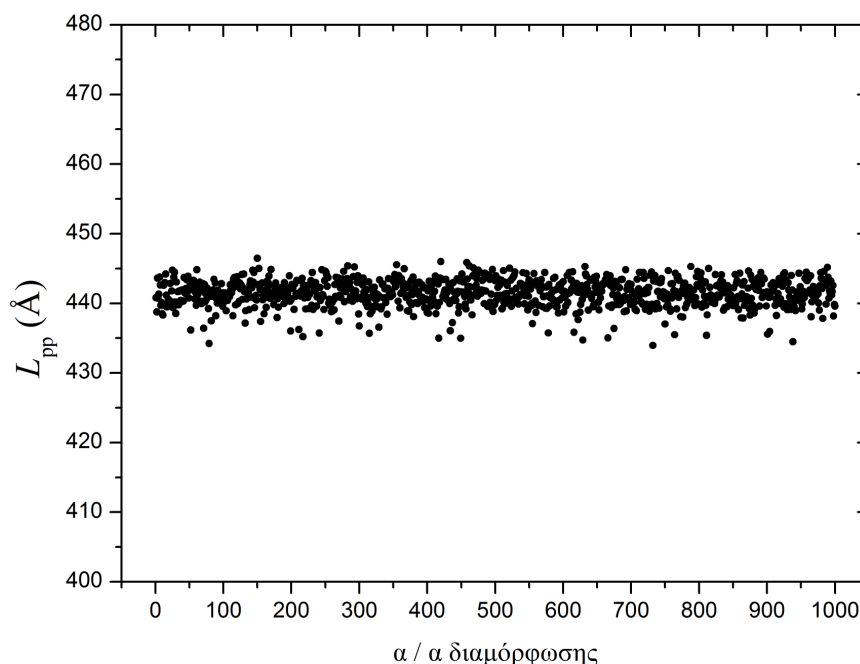
Σχ. 33 (α) Σχηματική αναπαράσταση των τμημάτων δύο πρωτογενών δρόμων που βρίσκονται σε κοντινή απόσταση h , αλλά δεν διαθέτουν κανέναν τοπολογικό περιορισμό. (β) Ίδια με το (α) με τη διαφορά ότι οι πρωτογενείς δρόμοι εμφανίζουν έναν τοπολογικό περιορισμό. (γ) Σχηματική αναπαράσταση των τμημάτων τριών πρωτογενών δρόμων που σχηματίζουν δύο τοπικούς συνδέσμους χωρίς όμως να εμφανίζουν τριπλό τοπολογικό περιορισμό. (δ) Ίδια με το (γ) με τη διαφορά ότι έχουμε έναν τριπλό τοπολογικό περιορισμό που αντιστοιχεί σε τρεις τοπολογικούς συνδέσμους μεταξύ των τριών πρωτογενών δρόμων.

Επίσης, είναι δυνατόν αντί της ανηγμένης απεικόνισης του Σχ. 33 (γ) στην οποία έχουμε δύο τοπικούς συνδέσμους αρκετά κοντά μεταξύ τους, να προκύψει η διαμόρφωση του Σχ. 33 (δ), όπου έχουμε έναν τριπλό πλέον τοπολογικό περιορισμό ο οποίος με τη σειρά του θα αντιστοιχισθεί σε τρεις τοπικούς συνδέσμους.

Από τις παραπάνω απεικονίσεις είναι εμφανές ότι διαφορετικοί τρόποι συρρίκνωσης των ατομιστικών αλυσίδων οδηγούν είτε σε μικρές αλλαγές της καμπυλότητας των πρωτογενών δρόμων που θα προκύψουν, είτε σε μετατόπιση

(ολίσθηση) των τοπολογικών περιορισμών κατά μήκος των πρωτογενών δρόμων, που ακολούθως οδηγούν σε διακυμάνσεις του συνολικού αριθμού των τοπικών συνδέσμων. Εντούτοις, όπως θα δούμε παρακάτω, η ύπαρξη του θορύβου αυτού δεν επηρεάζει σημαντικά τα αποτελέσματά μας.

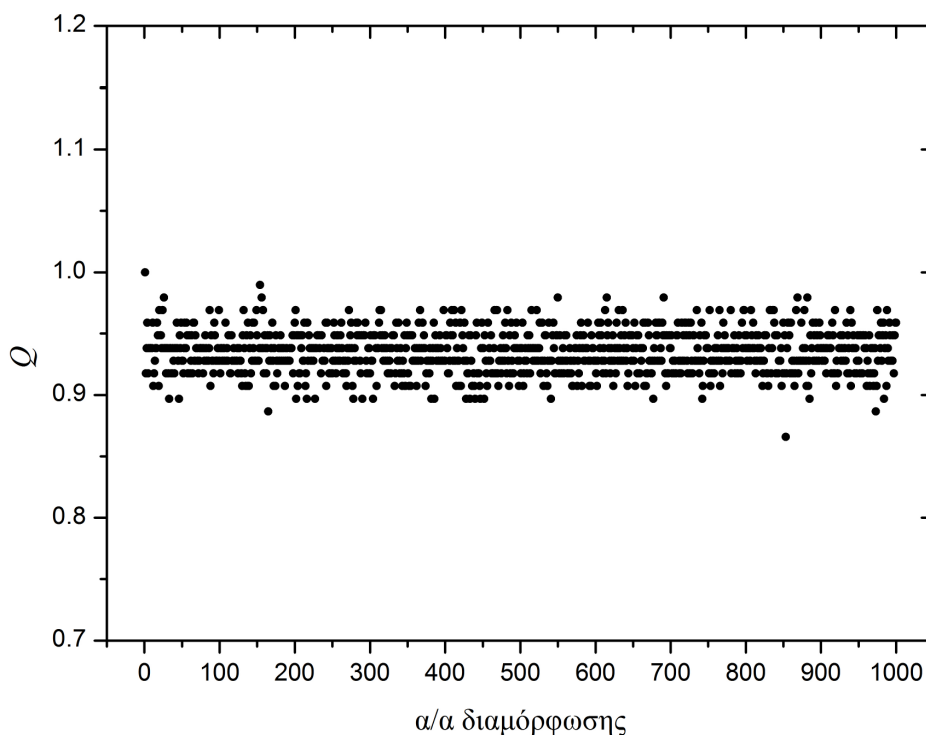
Συγκεκριμένα στο Σχ. 34 έχουμε τη γραφική παράσταση του μέσου μήκους των πρωτογενών δρόμων, L_{pp} , του ίδιου συστήματος με το Σχ. 32 συναρτήσει του αύξοντος αριθμού των απεικονίσεων. Παρατηρούμε ότι το L_{pp} παραμένει σταθερό για όλες τις απεικονίσεις και μάλιστα ο λόγος της τυπικής απόκλισης $\sigma_{L_{pp}}$ προς τη μέση τιμή \bar{L}_{pp} είναι: $\sigma_{L_{pp}} / \bar{L}_{pp} = 0.004$, γεγονός που υποδηλώνει ότι ο θόρυβος που περιγράψαμε πρακτικά δεν επηρεάζει τους πρωτογενείς δρόμους που προκύπτουν από τον αλγόριθμο CReTA.



Σχ. 34 Γραφική παράσταση του μέσου μήκους των ΠΔ των αλυσίδων συναρτήσει του αύξοντος αριθμού των ανηγμένων απεικονίσεων λαμβανόμενες από την αναγωγή μιας κοινής μοριακής απεικόνισης αναφοράς.

Επίσης στο Σχ. 35 έχουμε υπολογίσει για κάθε μια από τις 1000 διαφορετικές απεικονίσεις που έχουν δημιουργηθεί με τον αλγόριθμο CReTA, το ποσοστό, Q , των τοπικών συνδέσμων που είναι ίδιοι με μια αρχική απεικόνιση που επιλέγουμε εμείς ως απεικόνιση αναφοράς. Παρατηρούμε ότι περίπου το 94% των τοπικών συνδέσμων

παραμένουν οι ίδιοι και επομένως ο θόρυβος που έχουμε περιγράψει παραπάνω ευθύνεται μόνο για το υπόλοιπο 6% των διαφορετικών τοπικών συνδέσμων. Επομένως ο θόρυβος που προκύπτει από τον αλγόριθμο δημιουργίας του δικτύου των πρωτογενών δρόμων δεν επηρεάζει σημαντικά τα τελικά αποτελέσματα.



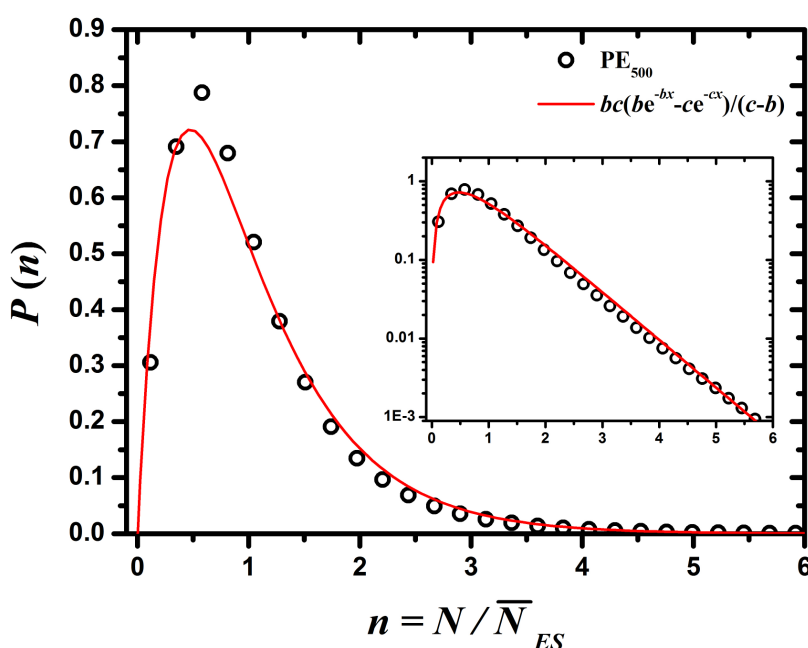
Σχ. 35 Γραφική παράσταση του ποσοστού Q των τοπικών συνδέσμων μιας απεικόνιση που είναι ίδιοι με μια αρχική απεικόνιση αναφοράς.

3.3 Κατανομή της απόστασης μεταξύ διαδοχικών τοπολογικών περιορισμών

Στο Σχ. 36, παρουσιάζεται η κανονικοποιημένη κατανομή $P(n)$ του ανηγμένου αριθμού των σφαιριδίων που περιλαμβάνονται μεταξύ δύο διαδοχικών τοπολογικών περιορισμών, $n = N_{ES} / \bar{N}_{ES}$. Η κατανομή αφορά ένα σύστημα PE αποτελούμενο από 16 πολυμερικές αλυσίδες που η καθεμία περιλαμβάνει 500 δομικές μονάδες CH_x και έχει δημιουργηθεί με προσομοίωση μοριακής δυναμικής συνολικού χρόνου 1.8μs. Η κατανομή έχει προσεγγιστεί από τη συνάρτηση:

$$P(n) = \frac{bc}{c-b} (e^{-bn} - e^{-cn}) \quad (5)$$

η οποία προτάθηκε από τους Χ. Τζουμανέκα και Δ.Ν. Θεοδώρου²². Οι τιμές των ελεύθερων παραμέτρων που προσδιορίστηκαν είναι: $b = 1.40$ και $c = 3.03$ που είναι αρκετά κοντά σε αυτές που εκτιμήθηκαν από τους Χ. Τζουμανέκα και Δ.Ν. Θεοδώρου²² για συστήματα PE (με αλυσίδες δύο διαφορετικών μοριακών βαρών) και πολυβουταδιενίου (PB) οι οποίες είναι αντίστοιχα: $b = 1.30$ και $c = 3.78$.



Σχ. 36 Κανονικοποιημένη κατανομή του ανηγμένου αριθμού των σφαιριδίων που περιλαμβάνονται μεταξύ δύο διαδοχικών τοπολογικών περιορισμών κατά μήκος των πρωτογενών δρόμων ενός συστήματος PE αποτελούμενου από 500 δομικές μονάδες. Το ένθετο διάγραμμα περιλαμβάνει την ίδια κατανομή σε ημιλογαριθμική κλίμακα.

Η εμφάνιση της ευρείας εκθετικής ‘ουράς’ στην κατανομή υποδηλώνει την ύπαρξη ενός ανομοιόμορφου δικτύου ΠΔ και μεγάλων διακυμάνσεων στον αριθμό των σφαιριδίων που περιλαμβάνει η κάθε υποαλυσίδα διαπλοκής. Εκθετική κατανομή με συντελεστή ο οποίος ακολουθεί εκθετική συμπεριφορά έχει προβλεφθεί από προσομοιώσεις και υπολογισμούς που αφορούν τον αριθμό των υποαλυσίδων K_{uhn} ενός μη διαπλεγμένου βρόχου σε γεωμετρίες πλέγματος¹⁷. Η προέλευση αυτών των διακυμάνσεων και επίδραση τους στις ρεολογικές ιδιότητες στα πλαίσια Γκαουσιανών αλυσίδων έχει εξετασθεί από τους Greco^{50,51} και Schieber^{52,53}.

3.4 Έλεγχος ευαισθησίας του αλγορίθμου

Όπως αναφέραμε στις προηγούμενες ενότητες οι ελεύθερες παράμετροι του αλγορίθμου είναι συνολικά πέντε: Δn_c , $R_{G,c}$, α_c , Δn_j και Δn_f . Για να ελέγξουμε την ευαισθησία του αλγορίθμου εντοπισμού των διαπλοκών για διάφορες τιμές των παραπάνω παραμέτρων, χρησιμοποιήσαμε δύο συστήματα PE. Το πρώτο είναι το σύστημα PE που προέκυψε ύστερα από την εφαρμογή του αλγορίθμου CReTA 1000 φορές σε μια αρχική απεικόνιση αναφοράς δηλαδή το σύστημα που χρησιμοποιήθηκε στην ενότητα 3.2. Η τοπολογία του συστήματος αυτού είναι μια, αυτή της αρχικής απεικόνισης αναφοράς. Το δεύτερο είναι ένα σύστημα PE αποτελούμενο από 400 μοριακές απεικονίσεις που έχουν δημιουργηθεί με τη μέθοδο Monte Carlo (MC). Η κάθε απεικόνιση περιλαμβάνει 8 πολυμερικές αλυσίδες που η καθεμία αποτελείται από 1000 δομικές μονάδες CH_x . Οι απεικονίσεις του δεύτερου συστήματος αντιστοιχούν σε διαφορετικές τοπολογίες μεταξύ τους.

Για κάθε σύστημα υπολογίσαμε τη μέση τιμή του αριθμού των σφαιριδίων που υπάρχουν μεταξύ δύο διαδοχικών τοπολογικών περιορισμών, \bar{N}_{ES} , για διάφορες τιμές της καθεμιάς παραμέτρου. Κάθε φορά που επιλέγουμε να εξετάσουμε την ευαισθησία του αλγορίθμου μέσω της \bar{N}_{ES} , μεταβάλλοντας μια συγκεκριμένη παράμετρο, οι τιμές των υπολοίπων τεσσάρων διατηρούνται σταθερές και ίσες με τις τελικές τιμές που έχουμε επιλέξει. Οι τελικές τιμές των παραμέτρων είναι: $\Delta n_c = 40$, $R_{G,c} = 12\text{\AA}$, $\Delta n_j = 30$, $\Delta n_f = 5$ και $\alpha_c = 1.5$.

Για το σύστημα των 1000 απεικονίσεων λάβαμε τα αποτελέσματα που καταγράφονται στον Πιν. 1. Παρατηρούμε ότι για διαφορετικές τιμές όλων των παραμέτρων τα αποτελέσματα (δηλαδή η \bar{N}_{ES}) δεν μεταβάλλονται σημαντικά. Αυτό για την περίπτωση του συστήματος που, όπως αναφέραμε, περιλαμβάνει μια μόνο τοπολογία.

Πιν. 1: Μέση τιμή του αριθμού των σφαιριδίων μεταξύ διαδοχικών τοπολογικών περιορισμών για διαφορετικές τιμές των παραμέτρων του αλγορίθμου, για το σύστημα PE των 1000 ανηγμένων απεικονίσεων.

Δn_c	\bar{N}_{ES}	$R_{G,c}$ (Å)	\bar{N}_{ES}	Δn_j	\bar{N}_{ES}	Δn_f	\bar{N}_{ES}	α_c	\bar{N}_{ES}
10	36.27	8	36.61	10	36.23	2	36.39	1.1	39.67
20	36.35	10	36.48	15	36.36	3	36.39	1.2	36.81
30	36.38	12	36.39	20	36.38	5	36.39	1.3	36.24
40	36.39	15	36.34	30	36.39	8	36.40	1.4	36.33
50	36.40	20	36.30	40	36.39			1.5	36.39
60	36.40	30	36.28	50	36.40			1.6	36.58
		40	36.27					1.7	36.72
		50	36.26					1.8	36.99
								1.9	37.21
								2.0	37.43

Στον παρακάτω πίνακα (Πιν. 2) έχουμε τα αποτελέσματα που λάβαμε για το σύστημα PE των 400 μοριακών απεικονίσεων που έχουν προκύψει με τη μέθοδο MC. Παρατηρούμε ότι και σε αυτό το σύστημα που περιλαμβάνει διαφορετικές τοπολογίες, μεταβολές των παραμέτρων δεν επηρεάζουν σημαντικά την τιμή του \bar{N}_{ES} .

Πιν. 2: Μέση τιμή του αριθμού σφαιριδίων μεταξύ διαδοχικών τοπολογικών περιορισμών για διαφορετικές τιμές των παραμέτρων του αλγορίθμου, για το σύστημα PE των 400 μοριακών απεικονίσεων από προσομοίωση Monte Carlo.

Δn_c	\bar{N}_{ES}	$R_{G,c}$ (Å)	\bar{N}_{ES}	Δn_j	\bar{N}_{ES}	Δn_f	\bar{N}_{ES}	α_c	\bar{N}_{ES}
10	31.35	8	31.71	10	31.41	2	31.49	1.1	34.04
20	31.39	10	31.57	15	31.43	3	31.50	1.2	31.66
30	31.44	12	31.50	20	31.45	5	31.50	1.3	31.35
40	31.50	15	31.44	30	31.50	8	31.50	1.4	31.39
50	31.51	20	31.40	40	31.55			1.5	31.50
60	31.54	30	31.39	50	31.60			1.6	31.62
		40	31.39					1.7	31.74
		50	31.38					1.8	31.86
								1.9	31.98
								2.0	32.14

4 Μικροσκοπική περιγραφή διαπλοκών σε τήγματα και ελαστομερή πολυαιθυλενίου

4.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο θα εξετάσουμε το σωληνοειδή περιορισμό των πολυμερικών αλυσίδων ενός ελαστομερούς και ενός πολυμερικού τήγματος (στο οποίο τα άκρα των αλυσίδων που περιέχει διατηρούνται σταθερά) σε επίπεδο τοπικών συνδέσμων. Αρχικά θα μελετήσουμε τη χρονική εξέλιξη του συνολικού αριθμού των αλυσίδων που είναι συνδεδεμένες με μια δεδομένη αλυσίδα μια δεδομένη χρονική στιγμή, καθώς και του συνολικού αριθμού των συνδεδεμένων αλυσίδων που έχουν συνδεθεί με μια δεδομένη αλυσίδα εντός ενός ολικού χρόνου παρατήρησης T . Στη συνέχεια θα περιγράψουμε το βασικό μηχανισμό με τον οποίο δημιουργούνται τοπικοί σύνδεσμοι σε μια δεδομένη αλυσίδα, δηλαδή το μηχανισμό με τον οποίο οι τοπικοί σύνδεσμοι δειγματοληπτούνται από αυτήν την αλυσίδα. Έπειτα, θα εξετάσουμε τη φύση των συνδέσμων αυτών. Συγκεκριμένα θα διαπιστώσουμε ότι πρόκειται περί δυαδικών συνδέσμων υπό την έννοια ότι κάθε χρονική στιγμή συνδέουν δύο και μόνον αλυσίδες, αλλά και συλλεκτικών συνδέσμων που σημαίνει ότι η ταυτότητα των συνδεδεμένων αλυσίδων δεν είναι πάντοτε η ίδια. Τέλος, ορίζοντας ένα κατάλληλο μέτρο της συνεισφοράς των τοπικών συνδέσμων στον τοπολογικό περιορισμό διαπιστώνουμε ότι οι τοπικοί σύνδεσμοι μπορούν να χωρισθούν σε ισχυρούς και ασθενείς συνδέσμους.

4.2 Συστήματα που μελετήθηκαν

Στο κεφάλαιο αυτό αναλύσαμε δύο συστήματα PE. Ένα ελαστομερές δίκτυο αποτελούμενο από σταυροδεσμούς στους οποίους συνέρχονται τέσσερις πολυμερικές αλυσίδες και ένα πολυμερικό τήγμα. Για κάθε σύστημα δημιουργήθηκε μια τροχιά Μοριακής Δυναμικής (ΜΔ) εφαρμόζοντας το πεδίο δυνάμεων (force field) ενοποιημένων ατόμων TraPPE^{54,55}. Οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν στο ισόθερμο – ισοβαρές στατιστικό σύνολο (NPT), σε θερμοκρασία 450K και πίεση 1atm. Τα ενοποιημένα άτομα αντιστοιχούν σε μονάδες μεθυλενίου, CH₂, εκτός από τους

σταυροδεσμούς και τα άκρα των αλυσίδων που αντιστοιχούν σε ανθρακοάτομα και μονάδες CH₃, αντίστοιχα.

Το σύστημα του ελαστομερούς αποτελείται από 64 σταυροδεσμούς και 128 πολυμερικές αλυσίδες, που η καθεμία αποτελείται από 201 σφαιρίδια ενοποιημένων ατόμων, μη συμπεριλαμβανομένων των σταυροδεσμών. Οι σταυροδεσμοί είναι αρχικά τοποθετημένοι στις θέσεις ενός πλέγματος διαμαντιού. Όλες οι υποαλυσίδες είναι ενωμένες με τους σταυροδεσμούς και στα δύο τους άκρα. Επομένως, το δίκτυο δεν έχει ατέλειες όπως εκκρεμείς αλυσίδες (pendant chains), βρόχους αλυσίδων (chain loops) κ.λ.π. Το τήγμα αποτελείται από 16 αλυσίδες των 500 σφαιριδίων ενοποιημένων ατόμων η καθεμία. Το ελαστομερές εξισορροπήθηκε με την μέθοδο βαθμιαίας εξώθησης (gradual push-off method) η οποία έχει συζητηθεί⁵⁶ από τους Auhl et al.. Το τήγμα εξισορροπήθηκε με αλγόριθμους Monte Carlo αλλαγής συνδεσιμότητας^{57,58} (connectivity altering Monte Carlo algorithms). Ο βραχύτερος χρόνος χαλάρωσης των συστημάτων, τ_e , δηλ. ουσιαστικά ο χρόνος που χρειάζεται ένα μονομερές προκειμένου να 'αισθανθεί' τον περιορισμό που υφίσταται εξαιτίας των διαπλοκών της αλυσίδας στην οποία ανήκει με τις υπόλοιπες αλυσίδες του περιβάλλοντός της, προσδιορίζεται από την πρώτη αλλαγή κλίσης που εμφανίζεται στο λογαριθμικό διάγραμμα της μέσης τετραγωνικής μετατόπισης (mean square displacement) των κεντρικών μονομερών των αλυσίδων.

Για να είναι εφικτές περαιτέρω συγκρίσεις μεταξύ των δύο συστημάτων τα άκρα όλων των αλυσίδων του τήγματος κρατούνται σταθερά⁵⁹. Επομένως το τήγμα θα αναφέρεται ως Τήγμα Σταθερών Άκρων (ΣΑ-τήγμα). Έτσι φαινόμενα απώλειας και επαναδημιουργίας διαπλοκών απαγορεύονται και το ΣΑ-τήγμα ομοιάζει με ένα τέλειο δίκτυο υπό την έννοια ότι όλες οι διαπλοκές είναι δυναμικά παγιδευμένες.

Και τα δύο συστήματα, εμφανίζουν περίπου τον ίδιο χαρακτηριστικό λόγο (characteristic ratio), $C_\infty \approx 8$, και πυκνότητα^{60,61} $\rho \approx 0.78 \text{ g/cm}^3$. Οι ογκομετρικές, δομικές^{57,58} ιδιότητες και οι ιδιότητες των διαπλοκών²² εμφανίζουν πολύ καλή συμφωνία μεταξύ των δύο συστημάτων και πολύ καλή συμφωνία με τις πειραματικές εκτιμήσεις.

Εντούτοις, σε αντίθεση με την κοινή χημική σύσταση των δύο συστημάτων, η πυκνότητα των διαπλοκών στο ελαστομερές εμφανίζεται να είναι διπλάσια αυτής του ΣΑ-τήγματος (βλ. Ενότητα 4.3). Δεδομένου ότι και τα δύο συστήματα είναι καλά εξισορροπημένα, το παραπάνω γεγονός οφείλεται αφενός στο ότι οι υποαλυσίδες του

ελαστομερούς είναι αρκετά κοντές και αφετέρου στις τεχνητές (artificial) συνθήκες προετοιμασίας του δικτύου. Το τελευταίο κατασκευάζεται ως εξής: στους κόμβους ενός πλέγματος διαμαντιού τοποθετούμε ανθρακοάτομα. Στη συνέχεια η πλεγματική σταθερά ρυθμίζεται έτσι ώστε τα ανθρακοάτομα να είναι συνδεδεμένα με πολυαιθυλενικές αλυσίδες πλήρως εκτεταμένες (διαμόρφωση all-trans). Η αρχική κατάσταση που μόλις περιγράψαμε δεν περιλαμβάνει διαπλοκές. Σε επόμενο στάδιο το δίκτυο αφήνεται να χαλαρώσει υπό πίεση 1 atm. Εξαιτίας της, εντροπικής φύσεως, ελαστικότητας και των ελκτικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ατόμων, το δίκτυο προσλαμβάνει πυκνότητα ίδια με αυτή ενός τήγματος. Σε αυτό το στάδιο το σύστημα δεν είναι εξισορροπημένο. Για να επιβάλουμε την ισορροπία στο σύστημα πραγματοποιούμε μια προσομοίωση αλυσίδων φαντασμάτων (phantom chain simulation) στην πυκνότητα του τήγματος (NVT ensemble). Οι επικαλύψεις μεταξύ των διαφόρων σφαιριδίων απομακρύνονται στη συνέχεια από την μέθοδο push-off⁶⁶.

Οι διαπλοκές εισάγονται δυναμικά στο στάδιο της προσομοίωσης αλυσίδων φαντασμάτων. Οι υψηλά συσχετισμένες θέσεις των άκρων των πολυμερικών αλυσίδων, και το μικρό μήκος των αλυσίδων, οδηγούν σε ένα μεγαλύτερο βαθμό επικάλυψης μεταξύ των αλυσίδων σε σχέση με το τήγμα. Από την άλλη μεριά, το ότι τα αποτελέσματά μας αφορούν διαφορετικές πυκνότητες διαπλοκών κάνει τα συμπεράσματά μας αρκετά γενικά. Δεδομένου ότι στα εύκαμπτα (flexible) πολυμερή ο βαθμός της επικάλυψης των αλυσίδων ελέγχεται από την πυκνότητα και την ακαμψία (stiffness) τους, φαίνεται ασυνήθιστο το γεγονός ότι τα δύο συστήματα (δίκτυο και τήγμα) έχουν διαφορετικό βαθμό διαπλεξιμότητας. Ωστόσο, υπενθυμίζουμε ότι στα μοντέλα κλιμάκωσης που ασχολούνται με τέτοιου είδους ζητήματα, υπονοείται ότι υπάρχει τυχαία τοποθέτηση των άκρων των αλυσίδων. Μια τέτοιου είδους συνθήκη παραβιάζεται ισχυρά στα δικά μας δίκτυα αλυσίδων μικρού μοριακού βάρους. Σε δίκτυα πολύ μακρύτερων υποαλυσίδων, στα οποία η πυκνότητα των άκρων των αλυσίδων είναι μηδαμινή έως αμελητέα, το ασυνήθιστο αυτό φαινόμενο αναμένεται να περιοριστεί.

Ένας διαφορετικός δρόμος προς δίκτυα που δεν περιέχουν ατέλειες έχει ακολουθηθεί από τον Everaers⁶². Ο ερευνητής αυτός κατασκευάζει δίκτυα διαμαντιού τα οποία αλληλο-διεισδύουν. Η πλεγματική σταθερά των δικτύων καθορίζεται από την απ' άκρου εις άκρον απόσταση των αλυσίδων του τήγματος (π.χ. από την ακαμψία των αλυσίδων). Για να 'επιβάλει' μια αλληλοεπικάλυψη των αλυσίδων που να ομοιάζει με αυτήν του τήγματος, ο αριθμός των δικτύων επιλέγεται έτσι ώστε η πυκνότητα των

μονομερών των παρεμβαλλόμενων δικτύων διαμαντιών να ισούται με την πυκνότητα του τήγματος. Ένας μεγάλος αριθμός από δίκτυα αναμένεται να ελαχιστοποιούν, ως ένα βαθμό, τα φαινόμενα μεγάλης επικάλυψης που παρατηρούνται. Εντούτοις όταν οι διαπλοκές εισαχθούν στο στάδιο των αλυσίδων φαντασμάτων, τα άκρα των αλυσίδων σε διαφορετικά δίκτυα θα είναι και πάλι συσχετισμένα μεταξύ τους.

Επίσης θα πρέπει να σημειώσουμε ότι στις προσομοιώσεις του ΣΑ-τήγματος λαμβάνει χώρα ένας σπάνιος μηχανισμός απελευθέρωσης διαπλοκών που ονομάζεται απελευθέρωση διαπλοκών άκρων – βρόχων (End-Looping Constraint Release) (ΑΔ-ΑΒ), όπως συζητείται από τους Zhou & Larson⁵⁹. Εντούτοις, ο σπάνιος αυτός μηχανισμός δεν μπορεί να διαφοροποιήσει το ΣΑ-τήγμα από ένα τέλειο δίκτυο παγιδευμένων διαπλοκών. Μια μικρή διαφορά μεταξύ των δύο συστημάτων είναι ότι στο ΣΑ-τήγμα τα άκρα των αλυσίδων είναι ακίνητα (εκτός από τις διακυμάνσεις του όγκου του στατιστικού συνόλου NPT), ενώ στο ελαστομερές είναι εξαναγκασμένα να ακολουθούν τις διακυμάνσεις των σταυροδεσμών γύρω από τις μέσες θέσεις τους στον πραγματικό χώρο.

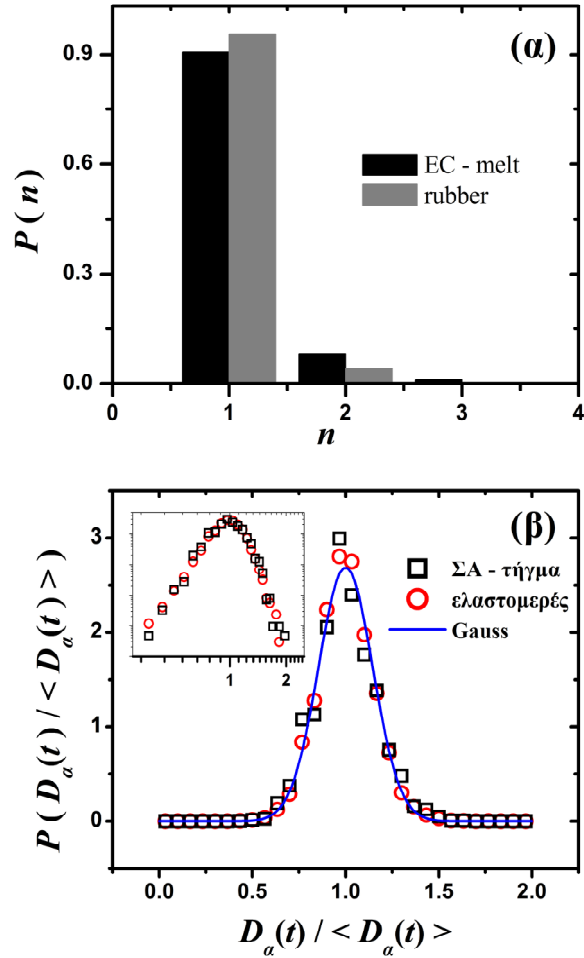
Μετά τη δημιουργία των δύο τροχιών μοριακής δυναμικής, τα δύο συστήματα υποβάλλονται σε τοπολογική ανάλυση, μέσω του αλγορίθμου CReTA. Έτσι για κάθε πολυμερική αλυσίδα εντοπίζεται ο αντίστοιχος πρωτογενής δρόμος της. Στη συνέχεια εφαρμόζουμε τον αλγόριθμο που περιγράψαμε στο κεφάλαιο 2 ώστε να εντοπίσουμε τη θέση των τοπολογικών περιορισμών των δικτύου των πρωτογενών δρόμων που έχουν προκύψει και να δημιουργηθούν έτσι τα αντίστοιχα δίκτυα των ΠΔ τους.

4.3 Ο σωληνοειδής περιορισμός στο επίπεδο των τοπικών συνδέσεων και των συνδεδεμένων αλυσίδων

Στην ενότητα αυτή θα μελετήσουμε τον σωληνοειδή περιορισμό στο επίπεδο των αλυσίδων που συμμετέχουν σε αυτόν. Για το σκοπό αυτό, ορίζουμε ως $D_\alpha(t)$ τον αριθμό των αλυσίδων που είναι *στιγμιαία* συνδεδεμένες με μια αλυσίδα α σε μια χρονική στιγμή t . Όλες οι αλυσίδες σε αυτό το σύνολο είναι *διαφορετικές* μεταξύ τους. Αυτό σημαίνει ότι αν, σε μια χρονική στιγμή t , η αλυσίδα α είναι συνδεδεμένη δύο η περισσότερες φορές με μια αλυσίδα β , σε διαφορετικές θέσεις κατά μήκος του σκελετού της, τότε η β προσμετρείται σαν μια αλυσίδα στο $D_\alpha(t)$, και αντίστροφα. Θα αναφερόμαστε σε αυτό το χρονικά εξαρτημένο σύνολο αλυσίδων ως σύνολο των

συνδεδεμένων αλυσίδων της α . Αν, λόγω περιοδικών συνθηκών, η α είναι επίσης συνδεδεμένη με διαφορετικές περιοδικές εικόνες της β , ή με διαφορετικές περιοδικές εικόνες του εαυτού της, οι εικόνες αυτές θα θεωρούνται ως διαφορετικές αλυσίδες και επομένως θα προσμετρούνται στο $D_\alpha(t)$.

Στο Σχ. 37(α), παρουσιάζουμε την κανονικοποιημένη κατανομή, $P(n)$, κατά την οποία μια αλυσίδα α σχηματίζει n τοπικούς συνδέσμους με μια αλυσίδα η οποία ανήκει στο σύνολο $D_\alpha(t)$, σε κάθε χρονική στιγμή t . Παρατηρούμε ότι η κατανομή εμφανίζει μέγιστη τιμή στη μονάδα. Επομένως, η απλούστευση του να χρησιμοποιούμε τις συνδεδεμένες αλυσίδες αντί των μεμονωμένων τοπικών συνδέσμων επαληθεύεται. Η επιλογή αυτή έγινε για να διευκολύνουμε την παρουσίαση και την ερμηνεία των αποτελεσμάτων μας. Ωστόσο, θα μπορούσαμε να εργασθούμε και με τους μεμονωμένους τοπικούς συνδέσμους. Στις ακόλουθες ενότητες του κεφαλαίου αυτού θα χρησιμοποιήσουμε εναλλακτικά του όρου «τοπικοί σύνδεσμοι» τον όρο «συνδεδεμένες αλυσίδες» για το $D_\alpha(t)$.



Σχ. 37: (α) Κανονικοποιημένη κατανομή του αριθμού των τοπικών συνδέσμων n , μιας αλυσίδας α , με μια άλλη αλυσίδα. (β) Κατανομή του $D_\alpha(t)$ ανηγμένου με την αντίστοιχη χρονική μέση τιμή του $\langle D_\alpha(t) \rangle$, η οποία έχει κατασκευασθεί με δειγματοληψία πάνω σε μεμονωμένες τροχιές αλυσίδων. Η συνεχής καμπύλη αντιστοιχεί στην προσαρμογή κατανομής Gauss στα δεδομένα. Στο ένθετο έχουμε το ίδιο διάγραμμα αλλά με λογαριθμικούς άξονες.

Στο Σχ. 37(β) έχουμε απεικονίσει σε ένα διάγραμμα την κατανομή του $D_\alpha(t)$ ανηγμένου με τη μέση χρονική του τιμή $\langle D_\alpha(t) \rangle$. Κατασκευάζεται μια ξεχωριστή κατανομή για κάθε αλυσίδα στην αρχή (με δειγματοληψία πάνω σε μεμονωμένες τροχιές αλυσίδων), ενώ στη συνέχεια λαμβάνεται η μέση τιμή πάνω σε όλες τις αλυσίδες για να καταλήξουμε στα αποτελέσματα που απεικονίζονται στο Σχ. 37(β). Με αυτόν τον τρόπο, η κάθε αλυσίδα μπορεί να ιδωθεί ως ένα υποσύστημα. Το περιβάλλον των διαπλοκών κάθε τέτοιου υποσυστήματος είναι διαφορετικό. Επομένως,

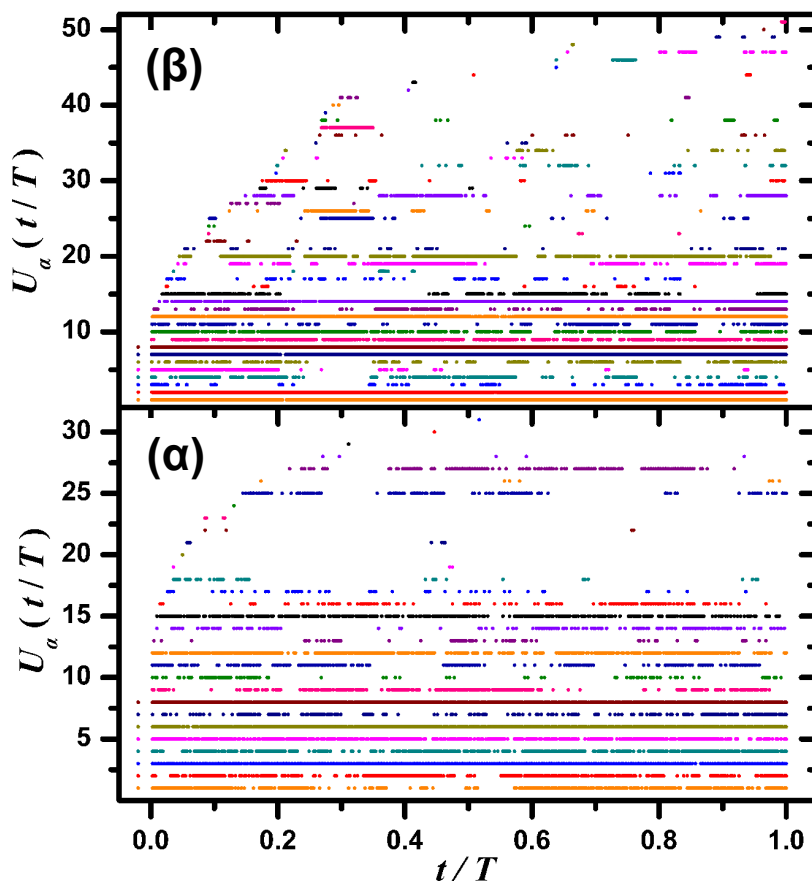
υπολογίζουμε αρχικά τις διακυμάνσεις εντός του κάθε υποσυστήματος και στη συνέχεια υπολογίζουμε τη μέση τιμή πάνω σε όλα τα υποσυστήματα. Διαφορετικά, τα δεδομένα δεν θα αλληλοεπικαλύπτονταν.

Οι καμπύλες των δύο συστημάτων είναι επικαλυπτόμενες. Το χαρακτηριστικό αυτό είναι πιο εμφανές στο αντίστοιχο λογαριθμικό διάγραμμα που βρίσκεται στο ένθετο διάγραμμα του Σχ. 37. Η τυπικές αποκλίσεις των δεδομένων μας είναι: 0.15 για το ελαστομερές και 0.14 για το ΣΑ-τήγμα. Η μπλε καμπύλη του διαγράμματος αντιστοιχεί στην προσαρμογή μιας κατανομής Gauss στα αποτελέσματα και των δύο συστημάτων. Η μορφή των αποτελεσμάτων υποδηλώνει την ύπαρξη ενός γενικευμένου διαγράμματος (master plot) το οποίο θα μπορούσε να περιγράψει τη συμπεριφορά ευλύγιστων συστημάτων (flexible systems) οποιασδήποτε πυκνότητας διαπλοκών και μήκους αλυσίδων. Επίσης τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ένα είδος τοπολογικής κανονικότητας στο επίπεδο των διακυμάνσεων των τοπικών συνδέσμων. Εντούτοις, για να εξαχθούν τελικά συμπεράσματα, κρίνεται αναγκαία η μελέτη επιπλέον συστημάτων.

Ο κυμαινόμενος αριθμός των τοπολογικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αλυσίδων, όπως είναι οι τοπικοί σύνδεσμοι εδώ, δεν οφείλεται στο μηχανισμό ΑΔ. Αντιθέτως, οφείλεται στη μικροσκοπική δειγματοληψία του σωληνοειδούς περιορισμού, κατά την οποία δεν πραγματοποιείται λήψη μέσω διαμορφώσεων για συγκεκριμένες κλίμακες χρόνων και μηκών. Για να διευκρινίσουμε περαιτέρω τα αποτελέσματά μας, ορίζουμε τον αθροιστικό αριθμό $U_a(t)$, των διαφορετικών αλυσίδων οι οποίες είναι συνδεδεμένες με μια δεδομένη αλυσίδα a , μέχρι χρόνο t . Το σύνολο αυτό αντιστοιχεί στο λεγόμενο σωληνοειδή περιορισμό της αλυσίδας a . Όλες οι αλυσίδες του συνόλου $U_a(t)$ είναι διαφορετικές μεταξύ τους και δεν είναι απαραίτητα συνδεδεμένες με την a σε όλες τις χρονικές στιγμές από 0 έως t . Κάποιες από αυτές θα μπορούσαν να είναι συνδεδεμένες για ένα μεγάλο (συνεχόμενο ή μη) χρονικό διάστημα, ενώ κάποιες άλλες για μια και μόνο δεδομένη χρονική στιγμή. Η ποσότητα $U_a(t+\Delta t)$ είναι μεγαλύτερη από την $U_a(t)$. Η αύξηση προέρχεται από τον αριθμό των αλυσίδων οι οποίες συνδέονται με την a , για πρώτη φορά, σε μια δεδομένη χρονική στιγμή μεταξύ t και $t+\Delta t$.

Ένα ιδιαίτερα περιεκτικό διάγραμμα του $U_a(t)$, μαζί με τις μεμονωμένες 'τροχιές' τοπικών συνδέσμων, παρουσιάζεται στο Σχ. 38. Στο διάγραμμα αυτό, τα συστήματα παρατηρούνται σε διαδοχικές ισαπέχουσες χρονικές στιγμές για ένα συνολικό χρόνο παρατήρησης T . Ο τελευταίος είναι $30\tau_e$ για το ελαστομερές και $25\tau_e$ για το ΣΑ-τήγμα. Παρατηρούμε ότι οι τροχιές ορισμένων συνδέσμων είναι

διακοπτόμενες. Αυτό σημαίνει ότι οι σύνδεσμοι αυτοί δεν είναι παρόντες σε όλη τη διάρκεια του χρόνου παρατήρησης. Από τον αριθμό των σημείων της τροχιάς ενός συνδέσμου μπορούμε να εκτιμήσουμε τον αντίστοιχο χρόνο σύνδεσης, τ , του συνδέσμου αυτού.



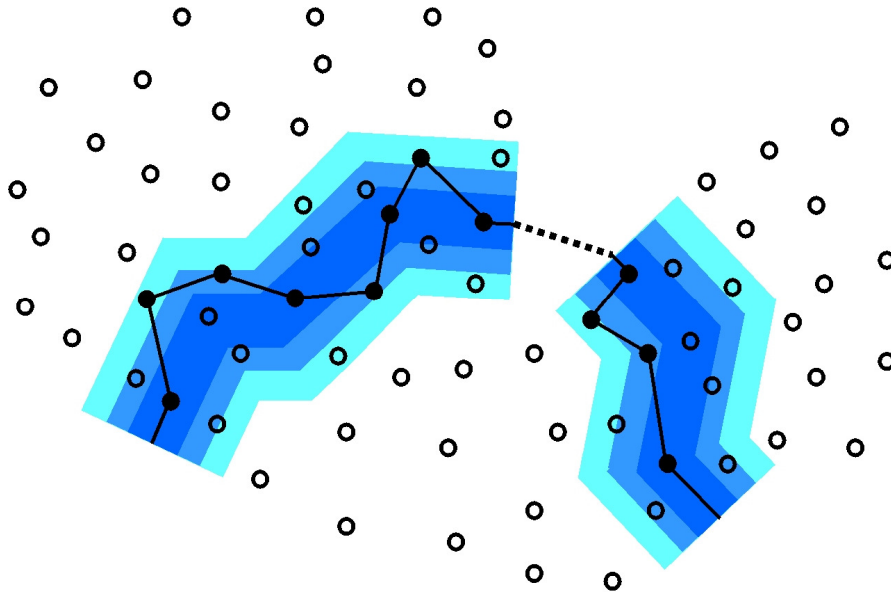
Σχ. 38: Αθροιστικός αριθμός των συνδέσμων ή συνδεδεμένων αλυσίδων, $U_\alpha(t)$, που δειγματοληπτούνται για μια δεδομένη αλυσίδα α εντός ενός χρόνου παρατήρησης T . (α) Ελαστομερές και (β) ΣΑ-τήγμα. Ο χρόνος απεικονίζεται σε ανηγμένες μονάδες, t/T . Η συνάρτηση $U_\alpha(t)$ είναι μονότονη, αύξουσα, λαμβάνει μόνο ακέραιες θετικές τιμές και αποτελεί ένα άθροισμα επιμέρους βηματικών συναρτήσεων. Απαριθμεί με μοναδικούς ακέραιους αύξοντες αριθμούς, i , αθροιστικά, τους συνδέσμους της αλυσίδας α μέχρι χρόνο t . Στο διάγραμμα οι οριζόντιες γραμμές, συνεχείς ή διακεκομμένες, αντιστοιχούν σε τροχιές μεμονωμένων συνδέσμων. Όταν μια αλυσίδα, i , βρεθεί να είναι συνδεδεμένη με την α , σε χρόνο t , σχεδιάζεται ένα σημείο με συντεταγμένες (i, t) . Επομένως, ο αριθμός των σημείων σε μια t -στήλη είναι ίσος με $D_\alpha(t)$. Για ευκολία, οι συνδεδεμένες αλυσίδες που δειγματοληπτούνται σε χρόνο $t=0$, έχουν απεικονισθεί σε μια επιπλέον ξεχωριστή στήλη στα αριστερά του $t=0$. Οι

σύνδεσμοι που δειγματοληπτούνται για πρώτη φορά σε ένα χρόνο t' δεν αντιστοιχούν σε κάποιο σημείο για χρόνους $t < t'$. Η συνάρτηση $U_a(t)$ δεν απεικονίζεται μόνη της. Πρόκειται για ένα άθροισμα βηματικών συναρτήσεων, που κατασκευάζεται από τα διαδοχικά, αυξανόμενης τιμής, μέγιστα των t -στηλών.

Ένα υποσύνολο τοπικών συνδέσμων φαίνεται να είναι παρόν σε όλους τους χρόνους, π.χ. $\tau = T$. Σε μια στιγμιαία δειγματοληψία σε κάθε χρόνο t , υπάρχει μεγάλη πιθανότητα να συναντήσουμε τέτοιου είδους συνδέσμους οι οποίοι και συνιστούν τον πυρήνα του σωλήνα (ισχυροί σύνδεσμοι). Οι περισσότερες από τις συνδεδεμένες αλυσίδες που δειγματοληπτούνται τη χρονική στιγμή $t=0$ έχουν αυτήν τη ιδιότητα, δηλ. έχουν μεγάλο λόγο t/T . Είναι επίσης φανερό στις μεμονωμένες t - στήλες, ότι τα περισσότερα σημεία εντοπίζονται στις οριζόντιες γραμμές που ξεκινούν από χρόνο $t=0$.

Το πολύ σημαντικό, ιδιαίτερο χαρακτηριστικό του Σχ. 38, είναι ότι ο αριθμός των συνδέσμων που δειγματοληπτούνται σε όλο το χρόνο παρατήρησης T , $U_a(T)$, είναι πολύ μεγαλύτερος από τον αριθμό των συνδέσμων που δειγματοληπτούνται στιγμιαία, $D_a(t)$. Εντούτοις η πλειονότητα των συνδέσμων $U_a(T)$ έχουν μικρό, έως μηδενικό χρόνο σύνδεσης τ . Οι σύνδεσμοι οι οποίοι δειγματοληπτούνται σε μεγαλύτερους χρόνους, $t > t'$, φαίνεται να έχουν πολύ μικρότερο χρόνο σύνδεσης τ .

Μια πλήρης εικόνα του τι ακριβώς συμβαίνει σε επίπεδο τοπικών συνδέσμων απαιτεί τη γνώση των αποστάσεων που διανύονται από τους ΠΔ και θα μπορούσε να αποτελέσει αντικείμενο μελλοντικής έρευνας. Για τα συστήματα τα οποία μελετούμε στο παρόν κεφάλαιο, αρκεί να σημειώσουμε ότι καθώς ο χρόνος προχωρεί, τα διάφορα τμήματα των ΠΔ καλύπτουν όλο και μεγαλύτερες αποστάσεις, μέχρι να δειγματοληπτήσουν πλήρως τους σωλήνες που τα περιβάλλουν. Παρόλα αυτά, εξαιτίας της διαδικασίας αδροποίησης (συρρίκνωση με σταθερά τα άκρα των πολυμερικών αλυσίδων), τα τμήματα των ΠΔ καλύπτουν μικρότερες αποστάσεις από αυτές που καλύπτουν οι δομικές μονάδες των ατομιστικών αλυσίδων. Επομένως, οι σωλήνες που περικλείουν τους ΠΔ αποτελούν 'εκδόσεις' των πραγματικών σωλήνων των πολυμερικών αλυσίδων σε σμίκρυνση. Θα μπορούσαμε να ισχυριστούμε ότι οι ΠΔ δειγματοληπτούν το πεδίο γύρω από τις κεντρικές γραμμές των πραγματικών σωλήνων των αλυσίδων. Η εικόνα που προκύπτει από τα παραπάνω περιγράφεται στο Σχ. 39.



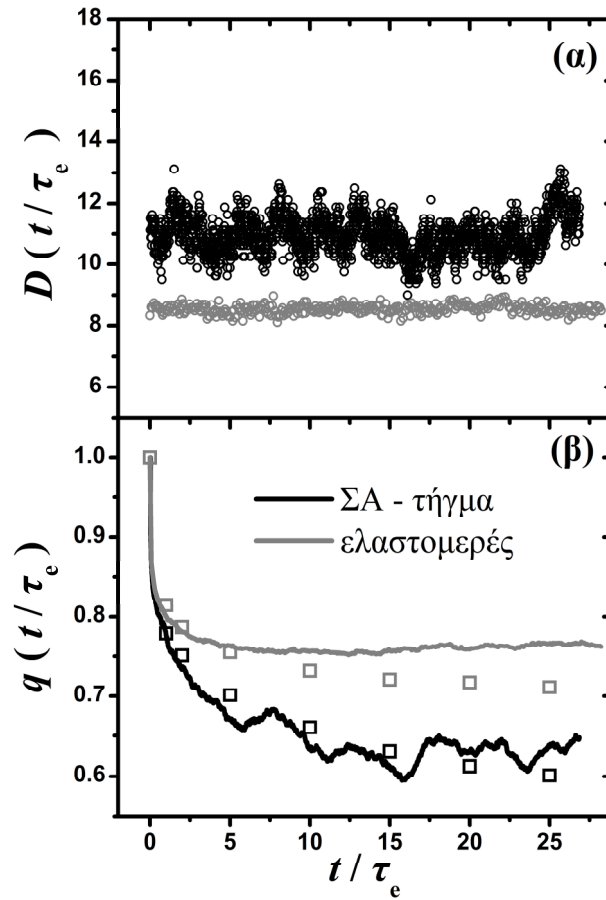
Σχ. 39: Σχηματική αναπαράσταση του σωληνοειδούς περιορισμού, στο επίπεδο των τοπικών συνδέσμων για μια δεδομένη αλυσίδα a . Ο ΠΔ είναι ένα αντικείμενο το οποίο αλλάζει συνεχώς τη διαμόρφωσή του και έχει σχεδιασθεί με τη μαύρη γραμμή. Οι ανοιχτοί και οι κλειστοί κύκλοι συμβολίζουν τις συνδεδεμένες αλυσίδες, ή τοπικούς συνδέσμους, οι οποίες δειγματοληπτούνται σε ένα συγκεκριμένο χρόνο παρατήρησης T . Ο αριθμός τους είναι $U_a(T)$. Ο ΠΔ ανιχνεύει το σωλήνα που τον περιβάλλει διαγράφοντας ένα μονοπάτι που διέρχεται μέσα από τους συνδέσμους αυτούς και είναι διαφορετικό κάθε χρονική στιγμή. Στιγμαία, ο ΠΔ είναι συνδεδεμένος με $\langle D_a(t) \rangle$ συνδέσμους, που αποτελούν ένα υποσύνολο του $U_a(T)$, και συμβολίζονται με τους μαύρους κύκλους. Επαρκής δειγματοληψία των συνδέσμων που συνιστούν τον σωληνοειδή περιορισμό απαιτεί ένα μέσο χρόνο της τάξεως του $T = 10\tau_e$ (βλ. επόμενες ενότητες). Ο χρόνος σύνδεσης τ των μεμονωμένων συνδέσμων μεταβάλλεται σημαντικά. Στο διάγραμμα, ο σωληνοειδής περιορισμός είναι σκιασμένος έντονα κοντά στον πυρήνα του και λιγότερο έντονα στο εξωτερικό μέρος του, υποδηλώνοντας ότι οι εσωτερικοί σύνδεσμοι δειγματοληπτούνται πιο συχνά από τους εξωτερικούς. Επομένως, υπάρχουν ισχυροί και ασθενείς σύνδεσμοι, και ο σωληνοειδής περιορισμός εφαρμόζεται συλλογικά σε όλους αυτούς. Οι ισχυροί σύνδεσμοι που συνιστούν τον πυρήνα του σωλήνα εμφανίζονται ως μόνιμοι κόμβοι. Η έκταση στο χώρο του εικονιζόμενου σωλήνα είναι μικρότερη για τα τμήματα των ΠΔ από ό,τι για τις πραγματικές αλυσίδες.

4.4 Το σύστημα ως μια μονή αλυσίδα. Ισχυροί και ασθενείς σύνδεσμοι.

Στην παρούσα ενότητα εξετάζουμε τα συστήματά μας ως συστήματα μονών αλυσίδων (single chain systems) λαμβάνοντας τις μέσες τιμές των ποσοτήτων που ορίσαμε στην προηγούμενη ενότητα πάνω σε όλες τις αλυσίδες. Με $D(t)$ και $U(t)$ συμβολίζουμε τις μέσες τιμές των $D_\alpha(t)$ και $U_\alpha(t)$ πάνω σε όλες τις αλυσίδες του συστήματος, αντίστοιχα, οι οποίες ορίζονται ως:

$$\begin{aligned} D(t) &= \frac{1}{N_{\text{ch}}} \sum_{\alpha=1}^{N_{\text{ch}}} \langle D_\alpha(t) \rangle \\ U(T) &= \frac{1}{N_{\text{ch}}} \sum_{\alpha=1}^{N_{\text{ch}}} U_\alpha(T) \end{aligned} \quad (6)$$

όπου N_{ch} είναι ο αριθμός των αλυσίδων. Όπως παρατηρούμε στο Σχ. 40, ο $D(t)$ είναι περίπου σταθερός με το χρόνο και για τα δύο συστήματα. Η μέση χρονική τιμή του, $\langle D(t) \rangle$, είναι περίπου 8.5 για το ελαστομερές και 10.9 για το ΣΑ-τήγμα. Οι διακυμάνσεις γύρω από τη μέση τιμή είναι πολύ μικρότερες για το ελαστομερές επειδή αποτελείται από οχτώ φορές περισσότερες αλυσίδες από το ΣΑ-τήγμα και επομένως το στατιστικό δείγμα στο οποίο προσδιορίζεται η μέση τιμή είναι κάθε χρονική στιγμή πολύ μεγαλύτερο, γεγονός που οδηγεί στην ύπαρξη μικρότερου 'θορύβου' (διακυμάνσεων). Σε ένα πολύ μεγάλο ή άπειρο σύστημα η γραφική παράσταση του $D(t)$ θα ήταν μια λεπτή οριζόντια γραμμή.



Σχ. 40: (α) Μέσος αριθμός των συνδέσμων ή των συνδεδεμένων αλυσίδων που δειγματοληπτούνται από έναν ΠΔ σε χρόνο t . (β) Κλάσμα του αριθμού των συνδέσμων σε χρόνο $t = 0$, που είναι παρόντες σε χρόνο t . Το πλατό συμβολίζει το ποσοστό των ισχυρών συνδέσμων του συστήματος. Τα τετράγωνα αντιπροσωπεύουν το λόγο των σταθμικών μέσων τιμών του χρόνου σύνδεσης προς το χρόνο παρατήρησης, τ_w / T , με $t = T = 0, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25 \tau_e$ όπως περιγράφεται στην ενότητα 4.8. Στην περιοχή του πλατό οι προβλέψεις και τα δεδομένα διαφέρουν κατά 6%.

Εκτιμώντας το λόγο του μήκους των αλυσίδων προς $\langle D(t) \rangle + 1$, που είναι ανάλογος με το μοριακό βάρος μεταξύ των διαπλοκών, μπορούμε να συγκρίνουμε την πυκνότητα των διαπλοκών μεταξύ των δύο συστημάτων. Στο ελαστομερές ο λόγος είναι περίπου διπλάσιος από ότι στο ΣΑ-τίγμα. Εκτιμήσεις του μοριακού βάρους μεταξύ των διαπλοκών, M_e , από τις υποαλυσίδες Kuhn του ΠΔ οδηγούν στο ίδιο συμπέρασμα: Το M_e είναι περίπου μισό στο ελαστομερές από ό,τι στο ΣΑ-τίγμα. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται εν μέρει στον ελαφρά μεγαλύτερο χαρακτηριστικό λόγο του

ελαστομερούς έναντι του ΣΑ-τήγματος (8.5 και 8 αντίστοιχα). Όμως, όπως συζητήθηκε στην ενότητα 4.2, η κύρια αιτία του φαινομένου αυτού είναι οι συνθήκες τεχνητής προετοιμασίας του συστήματος.

Η παρουσία συνδέσμων με διάφορους χρόνους σύνδεσης απαιτεί μια μεθοδολογία για την εξαγωγή των ισχυρών μεταξύ αυτών, οι οποίοι πραγματικά συνιστούν τον σωληνοειδή περιορισμό. Επομένως, ορίζουμε ως $D_\alpha(t)|D_\alpha(0)$, τον αριθμό των συνδέσμων σε χρόνο $t = 0$, που συνεισφέρουν στο $D_\alpha(t)$ σε χρόνο t . Ο αριθμός αυτός, ουσιαστικά μετρά την αλληλεπικάλυψη των συνόλων $D_\alpha(t)$ και $D_\alpha(0)$. Εξ ορισμού ο αριθμός αυτός είναι μικρότερος ή ίσος από $D_\alpha(0)$. Επομένως, ύστερα από τον υπολογισμό της μέσης τιμής του αριθμού αυτού, μέσω της τεχνικής λήψης πολλαπλών χρόνων αναφοράς, σε μια μεγάλη τροχιά ισορροπίας λαμβάνουμε μια συνάρτηση αυτοσυσχέτισης. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι σύνδεσμοι που συνεισφέρουν στον $D_\alpha(t)|D_\alpha(0)$, για ένα διαφορετικό χρόνο αναφοράς, δεν είναι απαραίτητο να είναι οι ίδιοι. Ο λόγος:

$$q_\alpha(t) = \frac{\langle D_\alpha(t)|D_\alpha(0) \rangle}{\langle D_\alpha(t) \rangle} \quad (7)$$

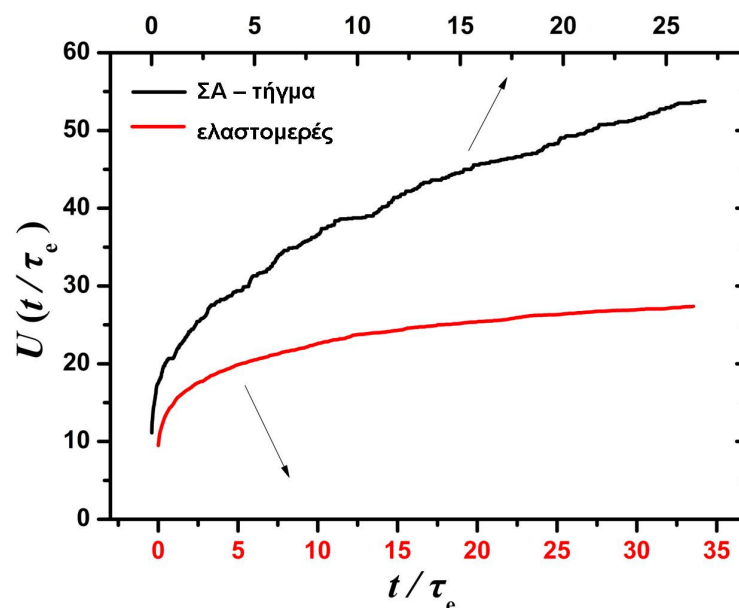
αποτελεί το ποσοστό των συνδέσμων σε χρόνο $t=0$ που είναι παρόντες και σε χρόνο t , ανεξάρτητα από την κατάσταση διαπλεξιμότητάς τους με την αλυσίδα α σε χρόνους μεταξύ 0 και t . Η αντίστοιχη μέση τιμή πάνω στις αλυσίδες, $q(t)$, απεικονίζεται στο Σχ. 40(β) και ορίζεται ως:

$$q(t) = \frac{\sum_{\alpha=1}^{N_{\text{ch}}} \langle D_\alpha(t)|D_\alpha(0) \rangle}{\sum_{\alpha=1}^{N_{\text{ch}}} \langle D_\alpha(t) \rangle} = \frac{\langle D(t)|D(0) \rangle}{\langle D(t) \rangle}. \quad (8)$$

Παρατηρούμε ότι το $q(t)$ μειώνεται και, μετά από ένα συγκεκριμένο χρόνο, περίπου $t = 10\tau_e$, παρουσιάζει ένα πλατό. Τα δεδομένα του ΣΑ-τήγματος εμφανίζουν θόρυβο στην περιοχή του πλατό για τους λόγους που περιγράψαμε προηγουμένως. Σε ένα πολύ μεγάλο σύστημα οι καμπύλες του διαγράμματος θα ήταν συνεχείς. Η τιμή του πλατό είναι περίπου 0.76 για το ελαστομερές και 0.63 για το ΣΑ-τήγμα. Η πτώση δεν μπορεί να ερμηνευθεί ως απώλεια διαπλοκών (λόγω της απουσίας του μηχανισμού ΑΔ, που σχετίζεται με την ελεύθερη κίνηση των άκρων), αλλά αποτελεί επιπλέον

επιβεβαίωση της ερμηνείας που δόθηκε στο Σχ. 39. Το $\langle D_a(t) | D_a(0) \rangle$ μπορεί να θεωρηθεί ως ένα μέτρο των συνδέσμων των οποίων η δειγματοληψία έγινε στιγμιαία και παράλληλα αποτελούν τον πυρήνα του σωλήνα και ως εκ τούτου προκαλούν ισχυρή διαπλεξιμότητα. Μια πιο καθαρή εικόνα του τι ακριβώς είναι το $q(t)$ θα δοθεί σε επόμενη ενότητα. Η τιμή του πλατό λαμβάνεται για μεγάλους χρόνους παρατήρησης και αποτελεί μια εκτίμηση του ποσοστού των ισχυρών συνδέσμων του συστήματος.

Το $U(t)$ αποτελεί τη μέση τιμή πάνω στις αλυσίδες του $U_a(t)$ και απεικονίζεται στο Σχ. 41. Αρχικά αυξάνεται μέχρι να καταλήξει σε ένα πλατό, το οποίο για το ελαστομερές είναι 27 αλυσίδες, περισσότερο από το διπλάσιο της χρονικής μέσης τιμής των συνδεδεμένων αλυσίδων, $\langle D(t) \rangle = 8.5$. Στο ΣΑ – τήγμα, όσο μακρύτερες είναι οι αλυσίδες (μεγαλύτερος όγκος κατάληψης), τόσο ευρύτερος είναι ο σωλήνας του συστήματος, οδηγώντας έτσι σε έναν μεγάλο αριθμό αλυσίδων περιβάλλοντος που συνιστούν το σωληνοειδή περιορισμό. Σε μεγάλους χρόνους παρατήρησης, το $U_a(t)$ γίνεται πολύ μεγαλύτερο από $\langle D(t) \rangle = 10.9$, αλλά δεν φαίνεται να σταθεροποιείται.



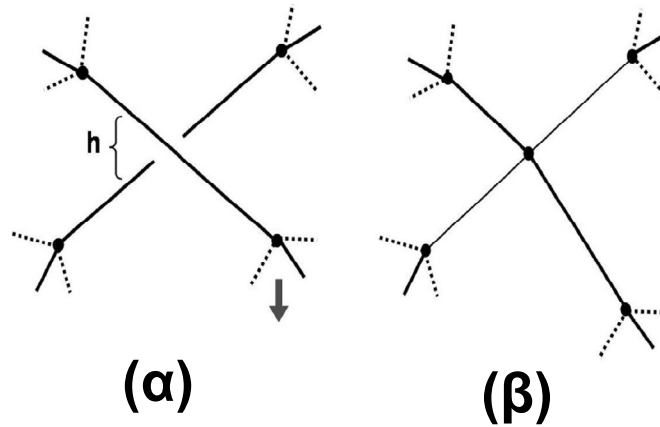
Σχ. 41: Μέσος αριθμός των διαφορετικών συνδεδεμένων αλυσίδων που συνιστούν το σωληνοειδή περιορισμό μέχρι τη χρονική στιγμή t .

Η καμπύλη του ΣΑ-τήγματος πλησιάζει την περιοχή του πλατό με ένα πολύ μικρό αλλά μη μηδενικό, μειούμενο ρυθμό, εξαιτίας του μηχανισμού ΑΔ-ΑΒ⁵⁸. Στην

πραγματικότητα λιγοστές νέες συνδεδεμένες αλυσίδες εμφανίζονται με την πάροδο του χρόνου οδηγώντας σε μικρή αύξηση το $U(t)$. Ένα καθαρό πλατό σε μια μεγαλύτερη τιμή σίγουρα υπάρχει, σε μεγαλύτερους χρόνους t , αφού ο μηχανισμός ΑΔ-ΑΒ δεν μπορεί να οδηγήσει σε πλήρη ανανέωση του σωλήνα⁵⁸. Εντούτοις, δεν είναι απαραίτητο το $U(t)$, να καταλήγει σε ένα πλατό. Οι σύνδεσμοι οι οποίοι δειγματοληπτούνται σε πολύ μεγαλύτερους χρόνους δεν ανήκουν στον πυρήνα του σωλήνα αλλά είναι ασθενείς σύνδεσμοι. Το τελευταίο είναι εμφανές και στο Σχ. 38. Επίσης είναι εμφανές και στο $q(t)$, το οποίο προσεγγίζει ένα πλατό σε χρόνους μικρότερους από τους αντίστοιχους του πλατό του $U(t)$.

4.5 Δειγματοληψία των τοπικών συνδέσμων

Ο μεγάλος αριθμός των διαφορετικών αλυσίδων που δειγματοληπτούνται από ένα ΠΔ είναι πραγματικά εκπληκτικός. Δεδομένου ότι οι ΠΔ προσδιορίζονται από τη συρρίκνωση των πολυμερικών αλυσίδων μέσω του αλγορίθμου CReTA, εκ κατασκευής, μέρη των αλυσίδων που δειγματοληπτούνται από μια αλυσίδα αναφοράς βρίσκονται εντός ή εκτός των ορίων του όγκου που καταλαμβάνει η πρώτη. Επίσης στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι οι συνδεδεμένες αλυσίδες που προσμετρούνται στο $U(t)$ ικανοποιούν το τοπολογικό κριτήριο που περιγράφηκε στην ενότητα 2.3. Οι αλυσίδες αυτές δεν εμφανίζουν απλά επαφές με μια αλυσίδα αναφοράς (αν και ορισμένοι ασθενείς σύνδεσμοι μπορούν να θεωρηθούν ως τέτοιους είδους ‘επαφές’). Επιπλέον, και στα δύο συστήματα οι σωλήνες που περιβάλλουν τις αλυσίδες είναι σταθεροί (fixed) και η δειγματοληψία των αλυσίδων που ανήκουν στο περιβάλλον τους μέσω της κίνησης των άκρων είναι αδύνατη. Ο μηχανισμός με τον οποίο γίνεται η δειγματοληψία είναι απλός, και περιγράφεται στο Σχ. 42. Ονομάζουμε αυτό το μηχανισμό μηχανισμό δειγματοληψίας συνδέσμων κέντρου - κέντρου αλυσίδων (ΔΣ-ΚΚ) και δεν θα πρέπει να συσχετισθεί με τον μηχανισμό ΑΔ. Ωστόσο, κάτω από μη γραμμική παραμόρφωση ή ροή, ο μηχανισμός ΔΣ-ΚΚ θα μπορούσε να δράσει και ως μηχανισμός ΑΔ.



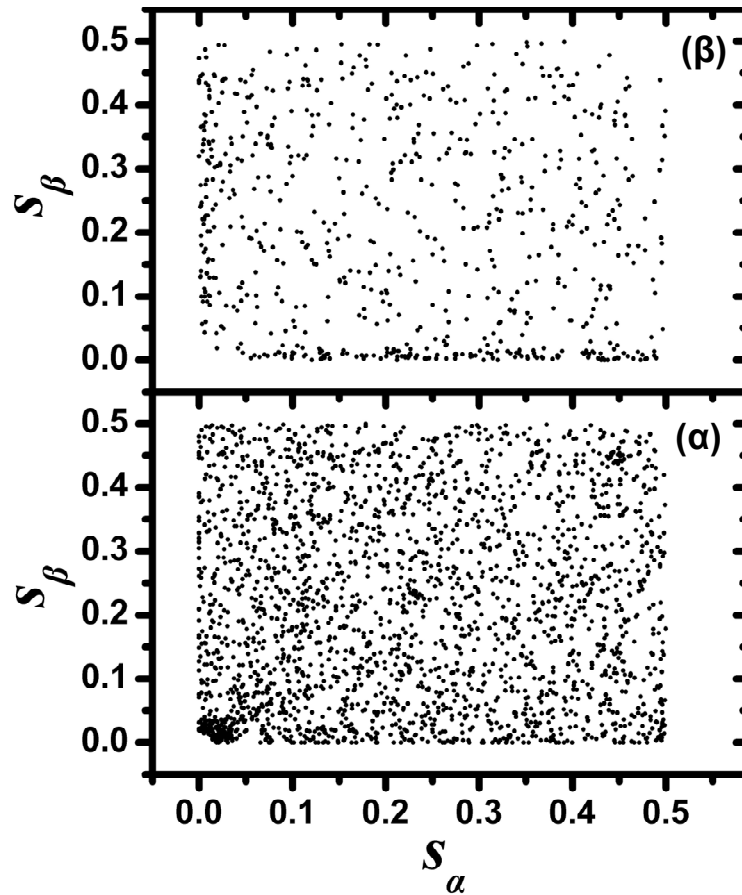
Σχ. 42: Ο μηχανισμός δειγματοληψίας συνδέσμων κέντρου-κέντρου αλυσίδων (ΔΣ-ΚΚ) με τον οποίο οι ΠΔ εντοπίζουν καινούργιους συνδέσμους, λαμβάνει χώρα σε ένα σταθερό (fixed) σωλήνα. (α) Τα μέρη του ΠΔ των οποίων η δειγματοληψία έχει γίνει στιγμιαία βρίσκονται το ένα πάνω από το άλλο και απέχουν h . (β) Μια μικρή μετακίνηση του ενός κόμβου οδηγεί στη δημιουργία ενός τοπικού συνδέσμου μεταξύ των δύο ΠΔ. Η αντίστροφη διαδικασία είναι επίσης δυνατή. Στην πραγματικότητα, όλοι οι κόμβοι μετατοπίζονται λόγω της θερμικής κίνησης των πραγματικών αλυσίδων, και λόγω της ανακατανομής του αποθηκευμένου μήκους (stored length). Επομένως τέτοιου είδους φαινόμενα παρατηρούνται συχνά. Πρέπει να σημειώσουμε ότι τα τμήματα του σχήματος, τοπολογικά, είναι αμοιβαία διαπλεγμένα, είτε σχηματίζουν έναν τοπικό σύνδεσμο είτε όχι.

Για να παράσχουμε επιπλέον στοιχεία για την ύπαρξη και τη λειτουργία του μηχανισμού αυτού ορίζουμε τις ανηγμένες καμπυλόγραμμες συντεταγμένες για κάθε σύνδεσμο, $s_\alpha(t)$ και $s_\beta(t)$, μεταξύ των αλυσίδων α και β . Οι συντεταγμένες αυτές ορίζονται έτσι ώστε $0 \leq s \leq 1$. Συγκεκριμένα, $s_\alpha(t) = x_\alpha(t) / L_{pp,\alpha}(t)$, όπου $x_\alpha(t)$ είναι η καμπυλόγραμμη συντεταγμένη ενός συνδέσμου κατά μήκος του ΠΔ της αλυσίδας α και $L_{pp,\alpha}(t)$ είναι το συνολικό μήκος του ΠΔ της αλυσίδας α . Ομοίως ορίζεται και η συντεταγμένη $s_\beta(t)$. Σημειώνουμε ότι ένας τοπικός σύνδεσμος μπορεί να ολισθαίνει κατά μήκος του ΠΔ. Επομένως οι συντεταγμένες s_α και s_β είναι χρονικά εξαρτημένες.

Στο Σχ. 43 έχουμε τα διαγράμματα των $s_\alpha(t)$ και $s_\beta(t)$ για όλους τους συνδέσμους οι οποίοι έχουν δειγματοληφθεί για πρώτη φορά σε χρόνο $t > 0$. Στο Σχ. 38, οι σύνδεσμοι αυτοί αντιστοιχούν σε όλες τις τροχιές με $U_a(t) > U_a(0)$, (συνεχείς ή διακεκομμένες τροχιές πάνω από την στήλη στα δεξιά του χρόνου $t = 0$). Για καθέναν

από αυτούς, ένα μόνο σημείο που υποδεικνύει τις $s_\alpha(t)$ και $s_\beta(t)$ στην αρχή της κάθε τροχιάς αναπαρίσταται στο Σχ. 43. Πέραν κάποιων ερμηνεύσιμων ετερογενειών, οι ομογενείς περιοχές υποστηρίζουν την ύπαρξη του μηχανισμού ΔΣ-ΚΚ του Σχ. 42.

Η συγκέντρωση των δεδομένων στην κατώτερη αριστερή γωνία του Σχ. 43(α) υποδηλώνει ότι πολλοί από τους νέους συνδέσμους σχηματίζονται κοντά στα άκρα των αλυσίδων. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι υπάρχει μεγαλύτερη πιθανότητα δημιουργίας ενός στιγμιαίου συνδέσμου μεταξύ τμημάτων των αλυσίδων που είναι συνδεδεμένα σε έναν τετραδραστικό σταυροδεσμό του δικτύου. Σε ένα ΣΑ - τήγμα οι τοπικοί σύνδεσμοι με $s_\alpha(t) \approx 0$ και $s_\beta(t) \approx 0$ προτιμώνται περισσότερο. Το φαινόμενο αυτό δημιουργείται τεχνητά εξαιτίας των ακίνητων άκρων των πολυμερικών αλυσίδων. Καθώς μεταβάλλουν τη διαμόρφωσή τους οι ΠΔ έχουν μεγαλύτερη πιθανότητα να συγκρουστούν και να συνδεθούν με τμήματα ΠΔ που είναι με τη σειρά τους κοντά σε σταθερά σημεία (άκρα). Σε συστήματα πολύ μακρικών αλυσίδων τέτοιου είδους ετερογένειες αναμένεται να εξαφανισθούν.



Σχ. 43: Ανηγμένες καμπυλόγραμμες συντεταγμένες των συνδέσμων που δειγματοληπτούνται με το μηχανισμό του Σχ. 42: (α) για το ελαστομερές και (β) για το ΣΑ-τήγμα. Για να αυξηθεί η στατιστική ακρίβεια έχουμε εφαρμόσει τη συμμετρία κεφαλής-ουράς. Οι συντεταγμένες με $s > 0.5$ αναπαρίστανται ως $|1 - s|$.

Η φυσική προέλευση του μηχανισμού ΔΣ-KK είναι η θερμική κίνηση των πραγματικών αλυσίδων και πιο συγκεκριμένα η θερμική κίνηση του αποθηκευμένου μήκους των¹⁷ (stored length). Ο τρόπος με τον οποίο κατανέμεται στο χώρο το μήκος αυτό είναι διαφορετικός σε διαφορετικά στιγμιότυπα των συστημάτων μας. Στα μοντέλα ολισθαινόντων συνδέσμων, αυτή η ‘ανακατανομή’ του μήκους συμπεριλαμβάνεται στη θερμική κίνηση των συνδέσμων και στην τυχαία μεταφορά των υποαλυσίδων Kuhn μεταξύ των γειτονικών τμημάτων των ΠΔ. Παρόμοιοι μηχανισμοί εμφανίζονται και στις δικές μας προσομοιώσεις. Δεδομένου ότι ο αλγόριθμος CReTA καταστρέφει τις πτυχώσεις των ατομιστικών αλυσίδων, η χωρική ανακατανομή του αποθηκευμένου μήκους οδηγεί στις θερμικές διακυμάνσεις των διαμορφώσεων των ΠΔ (στον τρισδιάστατο χώρο), και μεταφέρει δομικές μονάδες των

πραγματικών αλυσίδων μεταξύ των διαφόρων τμημάτων των ΠΔ. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μικρή μετατόπιση των κόμβων του δικτύου που οδηγούν στον μηχανισμό ΔΣ-ΚΚ.

Έχει ενδιαφέρον να σημειώσουμε ότι παρόμοιοι μηχανισμοί έχουν συμπεριληφθεί σε προσομοιώσεις^{63,64} από τους Padding και Briels, για να ενισχυθεί η απαγόρευση διασταύρωσης των αλυσίδων σε ένα αδροποιημένο μοντέλο PE. Από την άλλη, στα μοντέλα ολισθαινόντων συνδέσμων, ένας τέτοιου είδους μηχανισμός δεν λαμβάνεται υπόψιν. Στις επόμενες ενότητες θα δείξουμε ότι μια τέτοια επιλογή θα μπορούσε να συνυπάρξει με τις διάφορες μελέτες συστημάτων σε ισορροπία, ακόμα και με προσομοιώσεις γραμμικής παραμόρφωσης/ροής. Για να επεκτείνουμε, όμως, το συμπέρασμά μας στην μη γραμμική περίπτωση, καθίσταται αναγκαία η μελέτη τροχιών μοριακής δυναμικής εκτός ισορροπίας (non-equilibrium MD trajectories), η οποία είναι εφικτή χρησιμοποιώντας τη μεθοδολογία μας.

Όπως περιγράψαμε στην ενότητα 3.2, η αντιστοίχιση μιας συγκεκριμένης χωρικής κατανομής του αποθηκευμένου μήκους σε ένα δίκτυο συνδέσμων μέσω του αλγόριθμου CReTA δεν είναι μοναδική. Ο αλγόριθμος CReTA ελαχιστοποιεί το συνολικό μήκος του σκελετού των αλυσίδων ενός συστήματος. Ας θεωρήσουμε ότι υπάρχει ένα κοινό, 'ολικό' ελάχιστο του συνολικού αυτού μήκους. Αφού αποτελεί το άθροισμα των μηκών όλων των ΠΔ, θα μπορούσε να αυξηθεί αφαιρώντας μικρό μήκος από έναν ΠΔ και προσθέτοντας μήκος σε έναν άλλον. Η στοχαστική φύση μια τέτοιας συρρίκνωσης, που πραγματοποιείται από τον αλγόριθμο CReTA, υπόκειται στο φαινόμενο αυτό. Σε επίπεδο δικτύων, το παραπάνω φαινόμενο μπορεί να οδηγήσει σε μικρή μετατόπιση των κόμβων και πιθανώς στο μηχανισμό ΔΣ-ΚΚ του Σχ. 42.

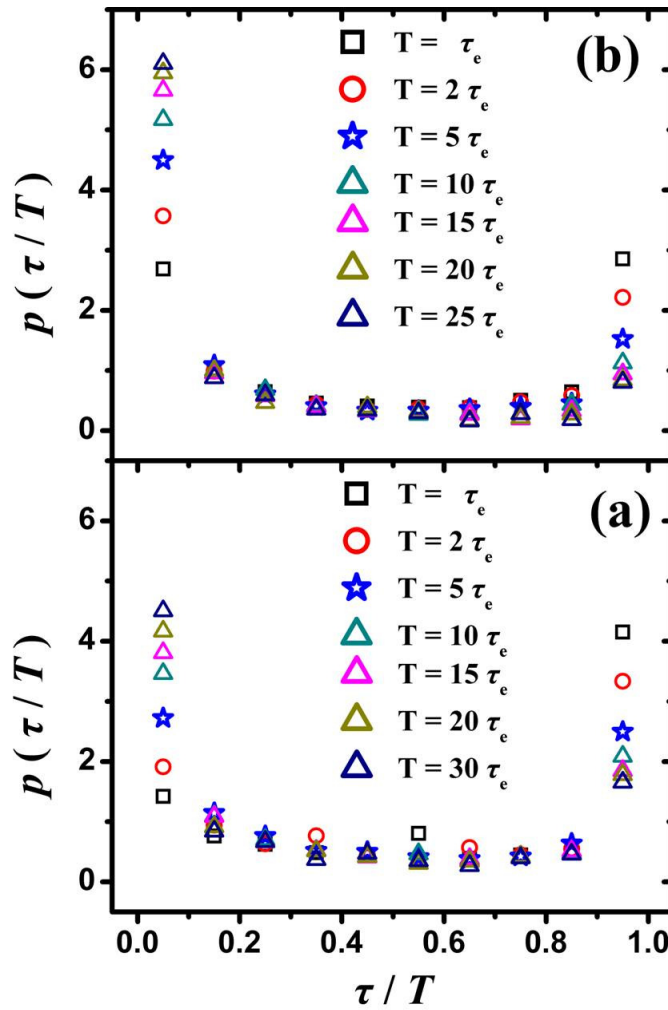
Επομένως, ξεχωριστές διαμορφώσεις ΠΔ που προκύπτουν εφαρμόζοντας τον αλγόριθμο CReTA σε μια δεδομένη αρχική διαμόρφωση αναφοράς πραγματικών αλυσίδων (ίδια χωρική κατανομή του αποθηκευμένου μήκους) θα οδηγήσουν σε διαφορετικά σύνολα συνδέσμων αλλά πρακτικά στους ίδιους ΠΔ. Η αβεβαιότητα αυτή ενυπάρχει στο πρόβλημά μας. Είναι ισοδύναμη με το να ισχυριστεί κανείς ότι το αποθηκευμένο μήκος μπορεί να αντιστοιχισθεί σε ένα μικρό ακανόνιστο όγκο γύρω από τον κεντρικό άξονα του αντίστοιχου σωλήνα (βλ. Σχ. 39) και όχι σε μια και μόνο τεθλασμένη γραμμή. Ο όγκος αυτός περιέχει ένα υποσύνολο των συνδέσμων που ορίζουν το σωληνοειδή περιορισμό και εμφανίζει μεγάλη επικάλυψη με τον πυρήνα του σωλήνα. Μια συρρίκνωση από τον αλγόριθμο CReTA θα οδηγήσει στη δειγματοληψία μιας τεθλασμένης γραμμής που ανήκει σε αυτόν τον όγκο. Οι

σύνδεσμοι αυτού του υποσυνόλου οι οποίοι βρίσκονται εντός του πυρήνα του σωλήνα θα έχουν μεγαλύτερη πιθανότητα εμφάνισης σε αυτή τη γραμμή. Ο ενυπάρχων 'θόρυβος' δεν επηρεάζει τα συμπεράσματά μας και είναι πολύ μικρός (περίπου 6%, όπως δείξαμε στο Σχ. 35) σε σχέση με τον 'θερμικό θόρυβο' που οδηγεί στη δειγματοληψία καινούργιων συνδέσμων.

4.6 Αριθμητική κατανομή των χρόνων σύνδεσης

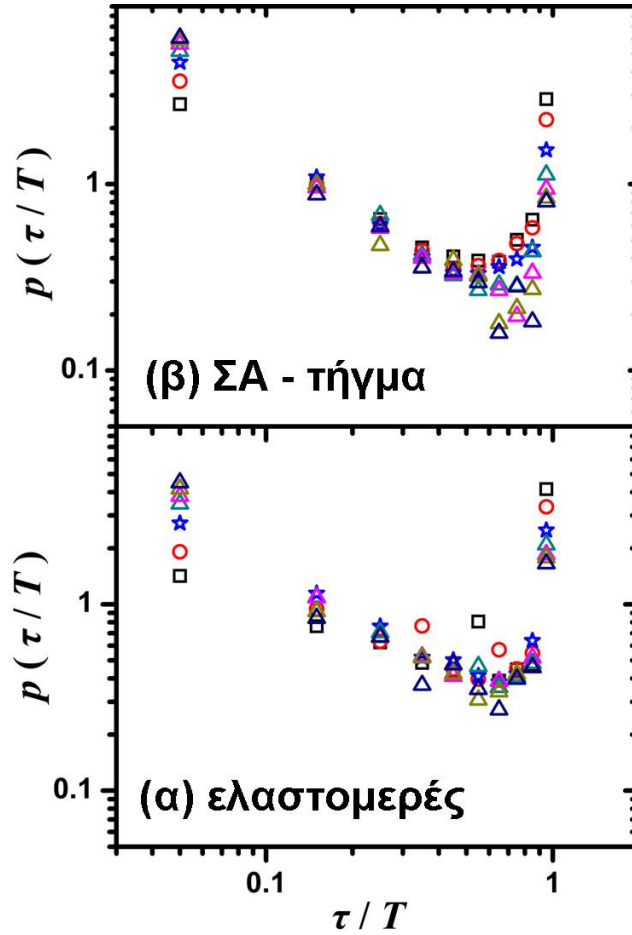
Έχουμε αναφέρει στις προηγούμενες ενότητες, ότι μέχρι χρόνο t ο ΠΔ έχει συνδεθεί με ένα συνολικό αριθμό $U(t)$ διαφορετικών αλυσίδων. Για κάθε σύνδεσμο και για ένα συγκεκριμένο χρόνο παρατήρησης T , μπορεί να εξαχθεί ένα μέτρο της ισχύος του περιορισμού που επιβάλλει ο σύνδεσμος αυτός από τον ανηγμένο χρόνο σύνδεσής του, τ/T . Εκτιμούμε ότι μια αλυσίδα είναι περισσότερο περιορισμένη από συνδέσμους που εμφανίζουν μεγάλο τ/T . Οι σύνδεσμοι αυτοί μπορούν να θεωρηθούν ως ισχυροί.

Στο Σχ. 44 παρουσιάζεται η κανονικοποιημένη κατανομή, $p(\tau/T)$, για διάφορους χρόνους παρατήρησης T , μετρημένους σε μονάδες τ_e . Η κατανομή έχει σχήμα τύπου U, με μεγάλες τιμές (πιθανότητες) σε πολύ μικρούς ή πολύ μεγάλους τ/T . Αναφερόμενοι στο Σχ. 38 βλέπουμε ότι, καθώς ο χρόνος παρατήρησης αυξάνεται, δειγματοληπτούνται πολλοί νέοι σύνδεσμοι, ενώ αρκετοί από τους συνδέσμους που έχουν μεγάλους χρόνους σύνδεσης έχουν ήδη δειγματοληφθεί σε μικρότερο T . Μιας και στην κατανομή $p(\tau/T)$ όλοι οι σύνδεσμοι είναι ισόποσα σταθμισμένοι, οδηγούμαστε σε μια αύξηση του $p(\tau/T)$ σε μικρούς τ/T , ως αντιστάθμισμα μιας μείωσης του $p(\tau/T)$ σε μεγαλύτερους τ/T .



Σχ. 44: Κανονικοποιημένη κατανομή των ανηγμένων χρόνων σύνδεσης για το (a) ελαστομερές και για το (b) ΣΑ-τήγμα. Οι κατανομές έχουν εξαχθεί για διάφορους, αυξανόμενους, χρόνους παρατήρησης T .

Για $T \geq 10\tau_e$, ο σωληνοειδής περιορισμός έχει επαρκώς δειγματοληφθεί και οι κατανομές γίνονται επικαλυπτόμενες. Αυτή είναι και η αιτία που στο Σχ. 36 εμφανίζονται τα πλατό σε χρόνο περίπου $10\tau_e$. Η επικάλυψη των κατανομών είναι εμφανής στο λογαριθμικό διάγραμμα του Σχ. 45. Τα δεδομένα με $T \geq 10\tau_e$ αναπαρίστανται με τρίγωνα.



Σχ. 45: Λογαριθμικό διάγραμμα του $p(\tau/T)$. Τα σύμβολα αντιστοιχούν στους ίδιους χρόνους παρατήρησης με αυτούς του Σχ. 44.

4.7 Δυαδικοί και συλλογικοί σύνδεσμοι

Μια πολύ χρήσιμη εξίσωση μπορεί να εξαχθεί εξετάζοντας ξανά το Σχ. 38. Συμβολίζοντας με $\tau_{\alpha\beta}$ το χρόνο σύνδεσης ενός συνδέσμου μεταξύ δύο αλυσίδων α και β , εντός ενός συγκεκριμένου χρόνου παρατήρησης T , ισχύει η ακόλουθη εξίσωση:

$$\sum_{\beta=1}^{U_\alpha} \tau_{\alpha\beta} = \int_0^T D_\alpha(t) dt \quad (9)$$

Για λόγους απλότητας, η εξάρτηση από το χρόνο παρατήρησης T , των $\tau_{\alpha\beta}(T)$, $U_\alpha(T)$ και όλων των σχετικών ποσοτήτων που θα ορισθούν παρακάτω, δεν αναζητείται, εκτός αν αυτό είναι αναγκαίο για την ανάλυσή μας. Επιπλέον, οι παρατηρήσεις μας αφορούν κυρίως μεγάλους χρόνους παρατήρησης T , όπου όλες οι ποσότητες γίνονται ανεξάρτητες του T . Τέλος το ολοκλήρωμα του $D_\alpha(T)$ προσεγγίζει μια ασυμπτωτική

τιμή σε πολύ μικρούς χρόνους παρατήρησης και μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι και αυτό ανεξάρτητο του T .

Στο αριστερό μέρος της εξίσωσης (9), το άθροισμα μπορεί να επεκταθεί σε όλες τις αλυσίδες (εξαιρουμένης της α). Είναι περιορισμένο στο υποσύνολο $U_\alpha(T)$, επειδή για χρόνο παρατήρησης T , μόνον οι αλυσίδες του υποσυνόλου αυτού δειγματοληπτούνται από την α . Αναφερόμενοι και πάλι στο Σχ. 38, η εξίσωση (9) υποδηλώνει ότι για να υπολογίσουμε το άθροισμα των χρόνων σύνδεσης των συνδέσμων που δειγματοληπτούνται από την αλυσίδα α , θα μπορούσαμε να αθροίσουμε είτε τις οριζόντιες διακεκομμένες γραμμές (αριστερό σκέλος της εξίσωσης), είτε τον αριθμό των σημείων που περιέχονται στις κατακόρυφες t -στήλες (δεξί σκέλος της εξίσωσης). Σε κάθε περίπτωση τα αθροίσματα αντιστοιχούν στο συνολικό μήκος των τροχιών των συνδέσμων που έχει απεικονισθεί.

Για να προχωρήσουμε ακόμη περισσότερο στην ανάλυσή μας σημειώνουμε ότι ο μέσος χρόνος σύνδεσης μιας αλυσίδας α , $\tau_{n,\alpha}$, καθώς και η μέση τιμή, $\langle D_\alpha(t) \rangle$, μπορούν να γραφούν και ως:

$$\tau_{n,\alpha} = \frac{1}{U_\alpha} \sum_{\beta=1}^{U_\alpha} \tau_{\alpha\beta}, \quad \langle D_\alpha(t) \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T D_\alpha(t) dt \quad (10)$$

Έπειτα, διαιρώντας και τα δύο μέλη της εξίσωσης (9) με $U_\alpha T$, προκύπτει:

$$U_\alpha \tau_{n,\alpha} = \langle D_\alpha(t) \rangle T \quad (11)$$

Δεδομένου ότι τα U_α και $\tau_{n,\alpha}$ αποτελούν τυχαίες μεταβλητές οι οποίες είναι ανεξάρτητα κατανομημένες σε όλες τις αλυσίδες του συστήματός μας (έχει ελεγχθεί αριθμητικά), η μέση τιμή της εξίσωσης (11) είναι η ακόλουθη:

$$U \tau_n = \langle D(t) \rangle T \quad (12)$$

όπου: τ_n είναι ο αριθμητικός μέσος χρόνος σύνδεσης ενός συνδέσμου με κατανομή $p(\tau)$. Οι ανεξάρτητες ως προς το χρόνο παρατήρησης τιμές τ_n/T είναι 0.35 για το ελαστομερές και 0.23 για το ΣΑ-τήγμα.

Η ερμηνεία της εξίσωσης (12) είναι η ακόλουθη. Εντός ενός συγκεκριμένου χρόνου παρατήρησης T , ο σωληνοειδής περιορισμός συνίσταται από έναν μεγάλο

αριθμό $U(T)$ δυαδικών συνδέσμων με ένα μέσο αριθμό σύνδεσης τ_n , πολύ μικρότερο από T . Οι περισσότεροι από αυτούς τους συνδέσμους είναι διακοπτόμενοι, δηλαδή δεν είναι παρόντες σε όλες τις χρονικές στιγμές από 0 έως T . Ο καθένας από αυτούς αντιπροσωπεύει μια (τοπολογική) αλληλεπίδραση μεταξύ δύο συγκεκριμένων αλυσίδων α και β . Παρά το γεγονός ότι έχουν διάφορους χρόνους σύνδεσης, μπορούν να θεωρηθούν ότι είναι ισοδύναμοι ο ένας με τον άλλον (ισόποσα σταθμισμένοι με $1/U$).

Εναλλακτικά, ο σωληνοειδής περιορισμός μπορεί να ιδωθεί ως ένα μικρότερο σύνολο από $\langle D(t) \rangle$ συλλογικούς συνδέσμους, που είναι παρόντες καθ' όλη τη διάρκεια του χρόνου παρατήρησης, (δηλαδή ισχύει: $\tau=T$). Ενώ αναφέρονται σε μια συγκεκριμένη αλυσίδα α ή οποία είναι διαρκώς συνδεδεμένη με μια αλυσίδα β , η ταυτότητα της τελευταίας δεν είναι διαρκώς η ίδια. Επομένως, κάθε σύνδεσμος αναπαριστά πολλές αλληλεπιδράσεις μεταξύ ζευγών αλυσίδων, και όλες μαζί αναπαριστούν ένα ολοκληρωμένο σύνολο από U αλληλεπιδράσεις που συνιστούν το σωληνοειδή περιορισμό. Η εικόνα αυτή οδηγεί στη θεμελιώδη εικόνα του μέσου πεδίου που υιοθετείται από τα μοντέλα ολισθαινόντων συνδέσμων.

Σε σχέση με το Σχ. 38, ένας συλλογικός σύνδεσμος μπορεί να αναπαρασταθεί ως μια τροχιά (οριζόντια γραμμή) με κενά και με ένα συγκεκριμένο χρόνο σύνδεσης, $\tau < T$. Τα κενά στη συνέχεια 'γεμίζονται' με μέρη άλλων τροχιών, που αναφέρονται σε συνδέσμους της ίδιας αλυσίδας α , αλλά με διαφορετικές αλυσίδες β , έτσι ώστε τελικά ο χρόνος σύνδεσης αυτού του συνδέσμου, μαζί με τα άλλα μέρη, να είναι ίσος με το συνολικό χρόνο παρατήρησης, δηλαδή $\tau = T$. Με αυτόν τον τρόπο, η αρχική τροχιά υποβοηθείται από άλλες δυαδικές συνιστώσες, κατασκευάζοντας έτσι ένα συλλογικό σύνδεσμο. Σύμφωνα με την εξίσωση (11), επιλέγοντας $\langle D_\alpha(t) \rangle$ συνδέσμους, τα κενά τους μπορούν να γεμίσουν ακριβώς με μέρη που λαμβάνονται από τις εναπομείνουσες $U_\alpha - \langle D_\alpha(t) \rangle$ τροχιές. Όσον αφορά τις συντεταγμένες στον τρισδιάστατο χώρο αλλά και τις καμπυλόγραμμες συντεταγμένες ενός συλλογικού συνδέσμου, αυτές μπορεί να είναι οι συντεταγμένες της μεγαλύτερης, επικρατούσας δυαδικής συνιστώσας, η οποία είναι ένας συγκεκριμένος σύνδεσμος, που συνδέει δύο συγκεκριμένες αλυσίδες α και β . Μια απλή μεθοδολογία για την εφαρμογή αυτής της ιδέας θα περιγραφεί στο επόμενο κεφάλαιο.

4.8 Σταθμική κατανομή των χρόνων σύνδεσης

Οι σύνδεσμοι οι οποίοι εντοπίζονται παρουσιάζουν χρόνους σύνδεσης που εμφανίζουν μεγάλη διασπορά. Ισόποση στάθμισή τους αποκρύπτει το γεγονός ότι ο σωληνοειδής περιορισμός συνίσταται κυρίως από συνδέσμους με μεγάλους χρόνους σύνδεσης (ισχυρούς συνδέσμους). Κατ'αναλογία με την κατανομή μοριακού βάρους πολυδιάσπαρτων (polydisperse) τηγμάτων και θεωρώντας ότι ο χρόνος σύνδεσης τ αντιστοιχεί σε ένα μοριακό βάρος (βλ. Σχ. 38), η $p(\tau)$, αποτελεί την αριθμητική κατανομή των χρόνων σύνδεσης. Για να δώσουμε μεγαλύτερη βαρύτητα σε συνδέσμους με μεγάλους χρόνους σύνδεσης είναι αναγκαίο να υπολογίσουμε τη σταθμική κατανομή των χρόνων σύνδεσης, $w(\tau)$, που ορίζεται ως:

$$w(\tau) = \frac{\tau}{\tau_n} p(\tau) \quad (13)$$

Με τον τρόπο αυτό, ένας σύνδεσμος σταθμίζεται σύμφωνα με το λόγο του χρόνου για τον οποίο εμφανίζεται σε μια αλυσίδα α προς τον συνολικό χρόνο σύνδεσης όλων των συνδέσμων αυτής της αλυσίδας. Για ένα σύνδεσμο μεταξύ των αλυσίδων α και β , με χρόνο σύνδεσης $\tau_{\alpha\beta}$, το αντίστοιχο βάρος του είναι:

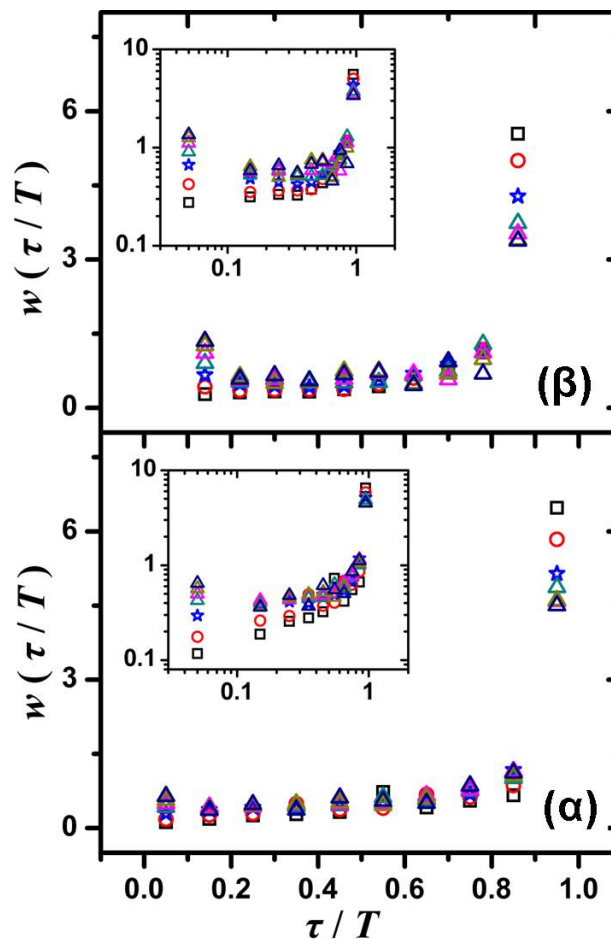
$$w_{\alpha\beta}(\tau_{\alpha\beta}) = \frac{\tau_{\alpha\beta}}{\sum_{\beta=1}^{U_\alpha} \tau_{\alpha\beta}} = \frac{1}{\langle D_\alpha(t) \rangle} \frac{\tau_{\alpha\beta}}{T} \quad (14)$$

Το βάρος αυτό αντιπροσωπεύει την περιοριστική ισχύ (confinement strength) του συνδέσμου αυτού. Ομοίως, $w(\tau)d\tau$ είναι η ισχύς των συνδέσμων που έχουν χρόνους σύνδεσης μεταξύ τ και $\tau+d\tau$. Σημειώνουμε ότι το $w(\tau)$ αντιλαμβάνεται το σύστημα ως μια μονή αλυσίδα.

Η ισχύς ενός συνδέσμου θα μπορούσε να συσχετισθεί και με άλλες ποσότητες. Για παράδειγμα, θα μπορούσε να συσχετισθεί με τη μέση χρονική τιμή κατάλληλα ορισμένων ελαστικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των τεσσάρων τμημάτων που συνιστούν το σύνδεσμο. Η τοπική τριβή (local friction) μεταξύ των αλυσίδων που συμμετέχουν σε ένα σύνδεσμο, οι διακυμάνσεις της θέσης του συνδέσμου στον πραγματικό χώρο, μπορούν επίσης να διαδραματίζουν ένα σημαντικό ρόλο. Με τη

μεθοδολογία μας, όλες αυτές οι ποσότητες μπορούν να εξαχθούν από τις ατομιστικές προσομοιώσεις, εφόσον είναι δυνατός ο ορισμός ξεχωριστών τροχιών για κάθε σύνδεσμο (βλ. Ενότητα 5.2). Εντούτοις, σε πρώτη φάση, όλες οι ποσότητες μπορούν να εκφραστούν έμμεσα με το χρόνο σύνδεσης ενός συνδέσμου.

Η κανονικοποιημένη κατανομή $w(\tau/T)$, των διαφόρων χρόνων παρατήρησης φαίνεται στο Σχ. 46. Παρατηρούμε ότι οι σύνδεσμοι οι οποίοι εμφανίζονται δεν έχουν όλοι την ίδια περιοριστική ισχύ. Επιπρόσθετα, είναι εμφανές ότι ο σωληνοειδής περιορισμός συνίσταται κυρίως από συνδέσμους με μεγάλους χρόνους σύνδεσης. Ωστόσο, η μορφή της καμπύλης της $w(\tau)$ δεν επιτρέπει τον διαχωρισμό των συνδέσμων σε ισχυρούς και ασθενείς.



Σχ. 46: Σταθμική κατανομή των χρόνων σύνδεσης. (α) Ελαστομερές και (β) ΣΑ-τήγμα. Τα σύμβολα αντιστοιχούν στους ίδιους χρόνους παρατήρησης με αυτούς του Σχ. 44. Η λογαριθμική μορφή των διαγραμμάτων αυτών φαίνεται στα ένθετα διαγράμματα του σχήματος.

Για $T \geq 10\tau_e$, οι κατανομές είναι επικαλυπτόμενες (βλ. σύμβολα με τρίγωνα του Σχ. 46), και ο ανηγμένος σταθμικός μέσος χρόνος σύνδεσης, τ_w / T , ο οποίος παρουσιάζεται στο Σχ. 40(β), εμφανίζει ένα πλατό. Συγκεκριμένα η τιμή του πλατό είναι 0.71 για το ελαστομερές και 0.60 για το ΣΑ-τήγμα. Οι τιμές αυτές είναι περίπου το 94% και το 95% των τιμών πλατό του $q(t)$ του Σχ. 40(β).

4.9 Παράμετρος συλλογικότητας

Στην ενότητα 4.4 και συγκεκριμένα στην εξίσωση (8), εισήχθη η παράμετρος q , η οποία ουσιαστικά ποσοτικοποιεί τη συλλογική έναντι της δυαδικής φύσης του περιβάλλοντος διαλεξιμότητας. Ορίζεται ως η ασυμπτωτική τιμή της συνάρτησης συσχέτισης $\langle D(t) | D(0) \rangle$, προς τον μέσο αριθμό των στιγμιαίων συνδέσμων, $\langle D(t) \rangle$, οι οποίοι συνιστούν το σωληνοειδή περιορισμό κάθε χρονική στιγμή t . Το $\langle D(t) | D(0) \rangle$, σε μεγάλου χρόνου, αποτελεί ένα μέτρο των ισχυρών δυαδικών αλληλεπιδράσεων του συστήματός μας. Ο λόγος γίνεται μικρότερος της μονάδας όταν οι $\langle D(t) \rangle$ σύνδεσμοι είναι συλλογικοί, και έχουν συνεισφορές από ασθενείς συνδέσμους. Παρακάτω, παρουσιάζουμε ένα απλό μοντέλο το οποίο δείχνει τον τρόπο με τον οποίο η παράμετρος συλλογικότητας μπορεί να εκτιμηθεί από την κατανομή των χρόνων σύνδεσης.

Η πιθανότητα σύνδεσης, $P_{\alpha\beta}$, μεταξύ δύο αλυσίδων α και β , μπορεί να εκτιμηθεί ως ο λόγος του χρόνου σύνδεσης $\tau_{\alpha\beta}$, προς τον χρόνο παρατήρησης, T . Η πιθανότητα οι αλυσίδες αυτές να μην είναι συνδεδεμένες, σε κάποιον χρόνο, εντός του T , είναι $1 - P_{\alpha\beta}$. Προφανώς, για τις αλυσίδες που δεν ανήκουν στο U_α , ισχύει $P_{\alpha\beta} = 0$. Για μεγάλους χρόνους παρατήρησης οι πιθανότητες αυτές γίνονται ανεξάρτητες του T (αφού $\tau_{\alpha\beta}(T) \propto T$). Επομένως η μέση τιμή των διαφορετικών αλυσίδων που είναι συνδεδεμένες με την αλυσίδα α εντός του χρόνου παρατήρησης T είναι:

$$\langle D_\alpha(t) \rangle = \sum_{\beta=1}^{U_\alpha} P_{\alpha\beta} = \frac{1}{T} \sum_{\beta=1}^{U_\alpha} \tau_{\alpha\beta} \quad (15)$$

Με την ίδια λογική, θα μπορούσαμε να υποθέσουμε ότι η συνάρτηση συσχέτισης που ορίστηκε στην ενότητα 4.4 μπορεί να εκφραστεί και ως:

$$\langle D_\alpha(T) | D_\alpha(0) \rangle = \sum_{\beta=1}^{U_\alpha} P_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta} \quad (16)$$

Έπειτα, ο σταθμικός μέσος του χρόνου σύνδεσης των συνδέσμων της αλυσίδας α μπορεί να εκφραστεί ως

$$\tau_{w,\alpha} = \sum_{\beta=1}^{U_\alpha} w_{\alpha\beta} \tau_{\alpha\beta} = \frac{T}{\langle D_\alpha(t) \rangle} \sum_{\beta=1}^{U_\alpha} P_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta} \quad (17)$$

που οδηγεί στην παρακάτω εξίσωση:

$$\langle D_\alpha(t) \rangle \tau_{w,\alpha} = \langle D_\alpha(T) | D_\alpha(0) \rangle T \quad (18)$$

Όπως και στην εξίσωση (11), τα $\langle D_\alpha(t) \rangle$ και $\tau_{w,\alpha}$ είναι ανεξάρτητα κατανομημένες τυχαίες μεταβλητές πάνω στις αλυσίδες του συστήματός μας. Επομένως, η μέση τιμή πάνω στις αλυσίδες οδηγεί στην παρακάτω εξίσωση:

$$\langle D(t) \rangle \tau_w = \langle D(T) | D(0) \rangle T \quad (19)$$

όπου τ_w είναι η σταθμική μέση τιμή της περιοριστικής ισχύος των χρόνων σύνδεσης. Η προηγούμενη εξίσωση μπορεί και να γραφτεί ως:

$$qU\tau_n = \langle D(T) | D(0) \rangle T \quad (20)$$

Από την εξίσωση (19), παρατηρούμε ότι το $q(T)$ είναι ο λόγος του σταθμικού μέσου χρόνου σύνδεσης, (ουσιαστικά, ένας χρόνος σύνδεσης σταθμισμένος με την ισχύ των συνδέσμων), προς το χρόνο παρατήρησης, δηλαδή:

$$q(T) = \frac{\tau_w(T)}{T} \quad (21)$$

Η παράμετρος συλλογικότητας ορίζεται ως η ασυμπτωτική τιμή $q(T \rightarrow \infty) = q$, η οποία για μεγάλους χρόνους παρατήρησης όπου $\tau_w(T) \propto T$ γίνεται σταθερή. Η

παραπάνω εξίσωση είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τα δεδομένα του Σχ. 40(β). Οι αντίστοιχες εκτιμήσεις είναι $q=0.71$ για το ελαστομερές και $q=0.60$ για το ΣΑ-τήγμα. Οι τιμές αυτές αποτελούν το 94% και 95% των αντίστοιχων πλατό του Σχ. 40(β). Μικρές αποκλίσεις είναι υπαρκτές λόγω του ότι η εξίσωση (16) είναι προσεγγιστική.

Η εξίσωση (19) υποδεικνύει ότι $\langle D(t) \rangle$ σύνδεσμοι δεν είναι συνεχώς παρόντες εντός ενός χρόνου παρατήρησης T , ενώ η εξίσωση (12) υποδεικνύει το αντίθετο. Και οι δύο ισχυρισμοί είναι σωστοί, λαμβάνοντας υπόψιν ότι στην εξίσωση (19) οι χρόνοι σύνδεσης είναι σταθμισμένοι με την περιοριστική ισχύ. Οι $\langle D_a(t) \rangle$ σύνδεσμοι είναι συλλογικοί, και έχουν συνεισφορές από ασθενείς συνδέσμους που οδηγούν τις σταθμικές μέσες τιμές να είναι διαφορετικές από τις αριθμητικές μέσες τιμές, όπου όλοι οι σύνδεσμοι είναι ισόποσα καταταξιωμένοι με $(1/U_a)$.

Οι εξισώσεις (19), (20) και (21) μπορούν να ερμηνευθούν με πολλούς τρόπους. Η δική μας προτίμηση είναι να σκεφθούμε ότι η παράμετρος q ποσοτικοποιεί τον δυαδικό χαρακτήρα του σωληνοειδούς περιορισμού ο οποίος είναι ταυτόχρονα και συλλογικός. Εναλλακτικά, θα μπορούσαμε να πούμε ότι για την 'μέση' μονή αλυσίδα, ο σωληνοειδής περιορισμός θα μπορούσε αν αντιστοιχιστεί σε ορισμένους ισχυρούς $q\langle D(t) \rangle$, δυαδικούς συνδέσμους, με χρόνο σύνδεσης ίσο του χρόνου παρατήρησης (μέγιστη περιοριστική ισχύς). Είμαστε αντίθετοι με τον χαρακτηρισμό των $\langle D(T)|D(0) \rangle$ συνδέσμων ως δυαδικών συνδέσμων, αφού η τελευταία ποσότητα έχει ορισθεί ως συνάρτηση αυτοσυσχέτισης. Επίσης σημειώνουμε ότι οι αυθεντικοί δυαδικοί σύνδεσμοι είναι μόνο οι U σύνδεσμοι (βλ. Ενότητα 4.4).

Είναι φανερό ότι, $0 < q \leq 1$, αν και είναι προφανές ότι το q δεν μπορεί να γίνει αυθαίρετα μικρό. Όταν $0.5 < q \leq 1$, ο σωληνοειδής περιορισμός κυριαρχείται από συγκεκριμένες δυαδικές αλληλεπιδράσεις και ο περιορισμός ενισχύεται κυρίως από ορισμένους ισχυρούς, επικρατούντες συνδέσμους. Σε σχέση με τη συζήτηση που ακολούθησε της εξίσωσης (12), οι σύνδεσμοι αυτοί έχουν χρόνους σύνδεσης που προσεγγίζουν το χρόνο παρατήρησης T . Επομένως, οι σύνδεσμοι αυτοί έχουν κενά τα οποία εξαφανίζονται και διαδραματίζουν το ρόλο μιας κυρίαρχης δυαδικής συνιστώσας ενός συλλογικού συνδέσμου.

Για $q < 0.5$, και καθώς το q πλησιάζει το μηδέν, οι δυαδικές αλληλεπιδράσεις μειώνονται και ο σωληνοειδής περιορισμός γίνεται πιο συλλογικός. Αναμένουμε σε ένα διάγραμμα σαν αυτό του Σχ. 38, οι τροχιές των συνδέσμων να εμφανίζουν μεγάλα

κενά, και ο σωληνοειδής περιορισμός να συνίσταται από πολλούς ασθενείς συνδέσμους. Επομένως, ένας συλλογικός σύνδεσμος μπορεί μεν να αποτελείται από πολλές δυαδικές συνιστώσες αλλά είναι αμφισβητούμενο κατά πόσον μια συγκεκριμένη συνιστώσα θα μπορούσε να κυριαρχήσει έναντι των άλλων. Εντούτοις, ορισμένοι σύνδεσμοι θα μπορούσαν να έχουν μεγάλους χρόνους σύνδεσης. Επίσης είναι πολύ πιθανόν να ισχύει: $q > 0.5$, για κάθε σύστημα ευλύγιστων πολυμερικών αλυσίδων.

Ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες εξισώσεις μπορούν να εξαχθούν αν εισαγάγουμε τον βαθμό διασποράς των χρόνων σύνδεσης, $PI = \tau_w/\tau_n$. Συγκεκριμένα, από την εξίσωση (12) προκύπτει:

$$U\tau_w = PI \langle D(t) \rangle T \quad (22)$$

η οποία ισοδύναμα μπορεί να γραφτεί και ως:

$$q = PI \frac{\langle D(t) \rangle}{U} \quad (23)$$

Επίσης, ισχύει:

$$\langle D(T) | D(0) \rangle = \left(\frac{\tau_w}{T} \right) \left(\frac{\tau_n}{T} \right) U \quad (24)$$

Οι παραπάνω εξισώσεις όταν $\tau_n = \tau_w = T$, π.χ. όταν όλοι οι σύνδεσμοι είναι μόνιμοι, οδηγούν σε $PI = 1$, $q = 1$ και $\langle D(t) \rangle = \langle D(t) | D(0) \rangle = U$. Αυτή είναι η περίπτωση ενός σχετικού μοντέλου ολισθαινόντων συνδέσμων, π.χ. ένα αυστηρά δυαδικό περιβάλλον διαπλεξιμότητας.

5 Αντιστοίχιση της μικροσκοπικής εικόνας σε μοντέλα ολισθαινόντων συνδέσμων

5.1 Εισαγωγή

Μια σύγκριση μεταξύ της εικόνας που έχει προκύψει από την ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο και της εικόνας που λαμβάνεται στα μοντέλα ολισθαινόντων συνδέσμων αποκαλύπτει συγκεκριμένες ‘ασυνέπειες’ οι οποίες θα πρέπει να επιλυθούν. Ένα μοντέλο ολισθαινόντων συνδέσμων θα ξεκινούσε από ένα σταθερό αριθμό δυαδικών, μη συλλογικών συνδέσμων κατά μήκος της αλυσίδας. Δεδομένου ότι στα συστήματα ελαστομερών που διαθέτουμε, απώλεια διαπλοκών δεν υφίσταται, οι σύνδεσμοι αυτοί είναι παρόντες σε κάθε χρονική στιγμή. Θα ήταν όλοι μόνιμοι και μάλιστα θα είχαν όλοι την ίδια περιοριστική ισχύ. Κανενός η τροχιά δεν θα ήταν διακοπτόμενη, αναφερόμενοι και πάλι στο Σχ. 38 του προηγούμενου κεφαλαίου. Επομένως τα θέματα που πρέπει να εξετασθούν είναι τα ακόλουθα: το θέμα των διακοπτόμενων συνδέσμων, το θέμα των συλλογικών συνδέσμων και το θέμα της ύπαρξης ασθενών και ισχυρών συνδέσμων. Ασφαλώς και τα τρία αυτά θέματα δεν είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους.

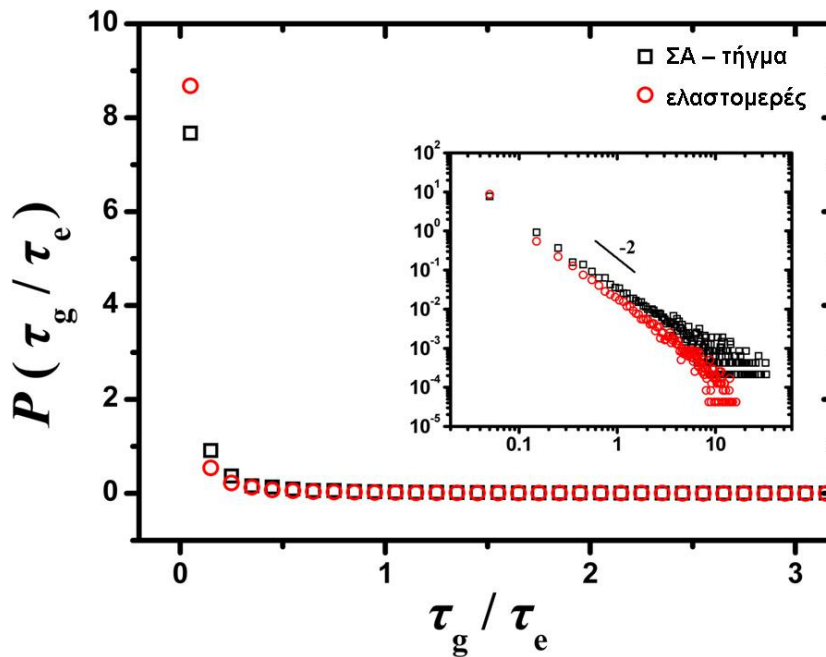
Στο κεφάλαιο αυτό αρχικά θα αναπτύξουμε μια μεθοδολογία η οποία θα μας βοηθήσει να επιλέξουμε τους ισχυρούς τοπικούς συνδέσμους και να απορρίψουμε τους ασθενείς. Η μεθοδολογία αυτή θα λαμβάνει υπόψιν της τα θέματα της ύπαρξης διακοπτόμενων και συλλεκτικών συνδέσμων. Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας τη μεθοδολογία αυτή θα επιχειρήσουμε να περιγράψουμε τις γενικές ιδέες προς την κατεύθυνση αντιστοίχισης μεγάλων τροχιών μοριακής δυναμικής πολυμερικών τμημάτων και ελαστομερών, σε τροχιές ολισθαινόντων συνδέσμων. Επίσης θα επισημάνουμε τυχόν δυσκολίες οι οποίες μπορεί να προκύψουν λόγω της παρουσίας του μηχανισμού απελευθέρωσης διαπλοκών. Τα συστήματα που θα χρησιμοποιήσουμε για την ανάλυσή μας στο κεφάλαιο αυτό είναι αυτά του προηγούμενου κεφαλαίου.

5.2 Επιλέγοντας τους ισχυρούς τοπικούς συνδέσμους

Στην πραγματικότητα, στα συστήματά μας υπάρχουν πολλοί σύνδεσμοι που είναι μόνιμοι ή ‘ημι-μόνιμοι’, όπως άλλωστε φαίνεται και στο Σχ. 38 και στις

κατανομές των χρόνων σύνδεσης. Θα ήταν ιδιαίτερα χρήσιμο να περιορίσουμε την ανάλυσή μας μόνο στους ισχυρούς συνδέσμους. Ωστόσο, όπως είδαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο, στην κατανομή των χρόνων σύνδεσης, είτε αυτή είναι σταθμική είτε όχι, δεν υπάρχει μια συγκεκριμένη κλίμακα χρόνου που να διαχωρίζει τους συνδέσμους σε ασθενείς και ισχυρούς. Ακολουθήσαμε αρκετές μεθόδους που να καθορίζουν μια τέτοια κλίμακα χρόνου, αλλά όλοι απέτυχαν. Ο λόγος είναι ότι για τους διακοπτόμενους συνδέσμους δεν αρκεί μόνο ο χρόνος σύνδεσης για να περιγραφούν. Είναι αναγκαία και η γνώση του τρόπου με τον οποίο ο χρόνος αυτός κατανέμεται εντός του συνολικού χρόνου παρατήρησης. Όσο πιο ομοιόμορφα κατανεμημένος είναι ο χρόνος σύνδεσης, τόσο λιγότερο ασθενής είναι ο σύνδεσμος. Επομένως, μια μεθοδολογία η οποία να αντιστοιχίζει τους ισχυρούς συλλεκτικούς συνδέσμους σε συγκεκριμένες δυαδικές αλληλεπιδράσεις θα έπρεπε να λάμβανε υπόψιν της τα χρονικά μεσοδιαστήματα 'αναμονής', ή αλλιώς τα χρονικά κενά, τ_g , των διακοπτόμενων συνδέσμων. Αυτά είναι τα κενά που εμφανίζονται στο Σχ. 38.

Στο Σχ. 47 παρουσιάζεται η κανονικοποιημένη κατανομή των χρονικών κενών, τ_g , ανηγμένων με τ_e . Τα χρονικά κενά πριν την πρώτη ή μετά την τελευταία εμφάνιση ενός συνδέσμου συνεισφέρουν και αυτά στην κατανομή. Ο χρόνος παρατήρησης είναι ο μέγιστος που έχει χρησιμοποιηθεί στις προσομοιώσεις μας (βλ. Σχ. 44). Η κατανομή ακολουθεί μια πτώση της μορφής $x^{-\alpha}$. Ο εκθέτης α είναι λίγο μικρότερος από την τιμή 2. Σχεδόν όλες οι τιμές είναι συγκεντρωμένες στην περιοχή $\tau_g \ll \tau_e$, ενώ η ύπαρξη μεγαλύτερων χρονικών κενών είναι ιδιαίτερα σπάνια.

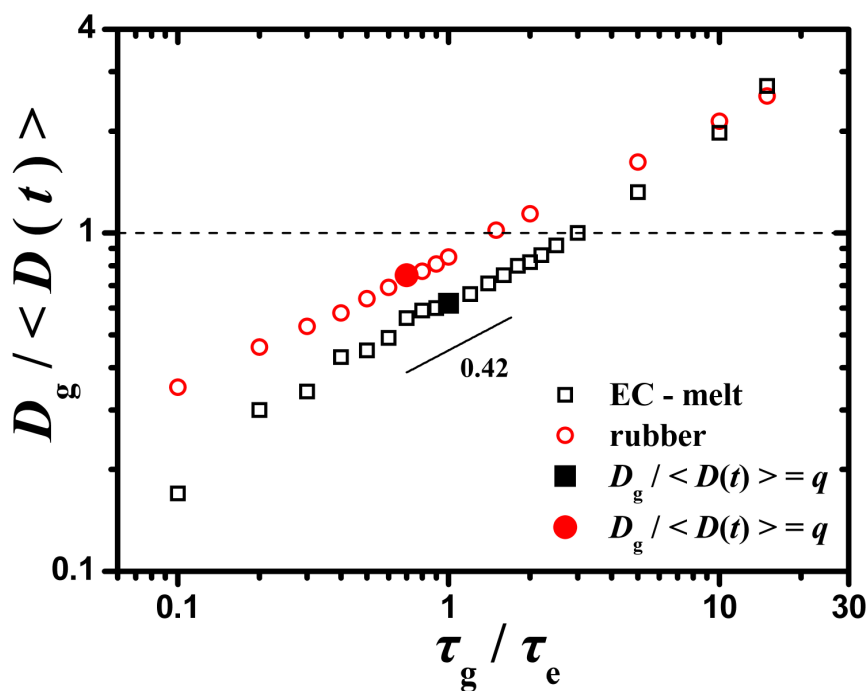


Σχ. 47: Κατανομή των χρονικών μεσοδιαστημάτων αναμονής (χρονικών κενών), τ_g , των τροχιών διακοπόμενων συνδέσμων που παρουσιάζονται στο Σχ. 38. Στο ένθετο έχουμε το ίδιο διάγραμμα με λογαριθμικές συντεταγμένες.

Για να επιλέξουμε τους ισχυρούς συνδέσμους, μια πιθανή στρατηγική είναι να θεωρήσουμε ότι στα χρονικά μεσοδιαστήματα αναμονής που είναι μικρότερα ή ίσα από ένα δεδομένο τ_g , οι σύνδεσμοι είναι ενεργοί. Με αυτόν τον τρόπο 'γεμίζουμε' συγκεκριμένα χρονικά κενά των τροχιών των διακοπόμενων συνδέσμων όπως αυτά του σχήματος Σχ. 38. Όταν όλα τα χρονικά κενά της τροχιάς ενός συνδέσμου είναι μικρότερα ή ίσα από το επιλεγμένο τ_g , θεωρούμε ότι ο σύνδεσμος καλύπτει όλο το χρόνο παρατήρησης και μπορεί να επιλεγεί ως ισχυρός σύνδεσμος. Για τους χρόνους αναμονής στην αρχή και στο τέλος του χρόνου παρατήρησης, αν είναι παρόντες, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα διαφορετικό τ_g . Εδώ, χρησιμοποιούμε ένα κοινό τ_g , για λόγους απλότητας.

Ο λόγος του μέσου αριθμού των επιλεγμένων συνδέσμων ανά αλυσίδα, D_g , προς $\langle D(t) \rangle$, για διάφορες τιμές του τ_g , δείχνεται στο Σχ. 48. Στην περιοχή ενδιαφέροντος ο λόγος είναι ανάλογος του $(\tau_g / \tau_e)^{0.42}$. Από το διάγραμμα αυτό μπορούμε να επιλέξουμε μια κατάλληλη κλίμακα χρόνου ώστε να 'γεμίσουμε' τα κενά των τροχιών των συνδέσμων. Παρακάτω εξετάζουμε δύο πιθανές επιλογές, ενώ μια τρίτη εξετάζεται στην επόμενη ενότητα.

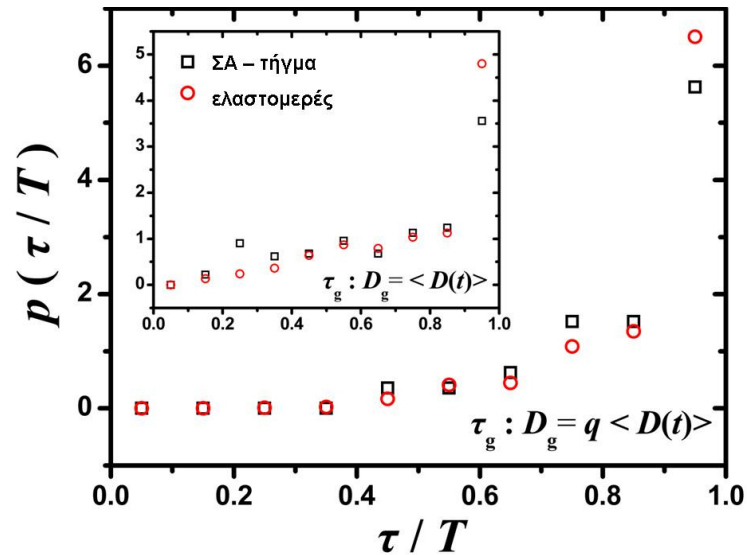
Ακολουθώντας τα αποτελέσματα των σταθμισμένων κατανομών, το τ_g μπορεί να ρυθμιστεί έτσι ώστε να επιλέξουμε όσο το δυνατόν περισσότερους συνδέσμους ως αποτελεσματικούς δυαδικούς συνδέσμους (effective binary links), π.χ. $D_g = q\langle D(t) \rangle$, όπου: $q = q(t \rightarrow \infty)$, (τιμές των πλατό του Σχ. 40(β)). Στο Σχ. 48, η επιλογή αυτή αναπαρίσταται με τα γεμάτα σύμβολα. Και για τα δύο συστήματα, το χρονικό μεσοδιάστημα είναι περίπου τ_e . Η δεύτερη επιλογή είναι να ακολουθήσουμε ισόποση στάθμιση, π.χ. $D_g = \langle D(t) \rangle$, που αντιστοιχεί σε μια μόνιμη κατάσταση (steady state) του συστήματος. Με αυτόν τον τρόπο, βασικά επιλέγουμε τις μεγαλύτερες και κυρίαρχες δυαδικές συνιστώσες των συλλογικών συνδέσμων. Στο Σχ. 48, το αντίστοιχο χρονικό κενό εκτιμάται από τις τομές των δεδομένων μας από τη διακεκομμένη γραμμή. Για το ελαστομερές είναι $1.5\tau_e$ ενώ για το ΣΑ-τήγμα είναι $3\tau_e$.



Σχ. 48: Λόγος μεταξύ των επιλεγμένων συνδέσμων, D_g , και του μέσου αριθμού των συνδέσμων ανά αλυσίδα, $\langle D(t) \rangle$ για διάφορα χρονικά κενά τ_g . Τα γεμάτα σύμβολα αντιστοιχούν στους λόγους που είναι ίσοι με τα ποσοστά των ισχυρών συνδέσμων q , για μεγάλους χρόνους παρατήρησης T , (π.χ. τα πλατό του Σχ. 40).

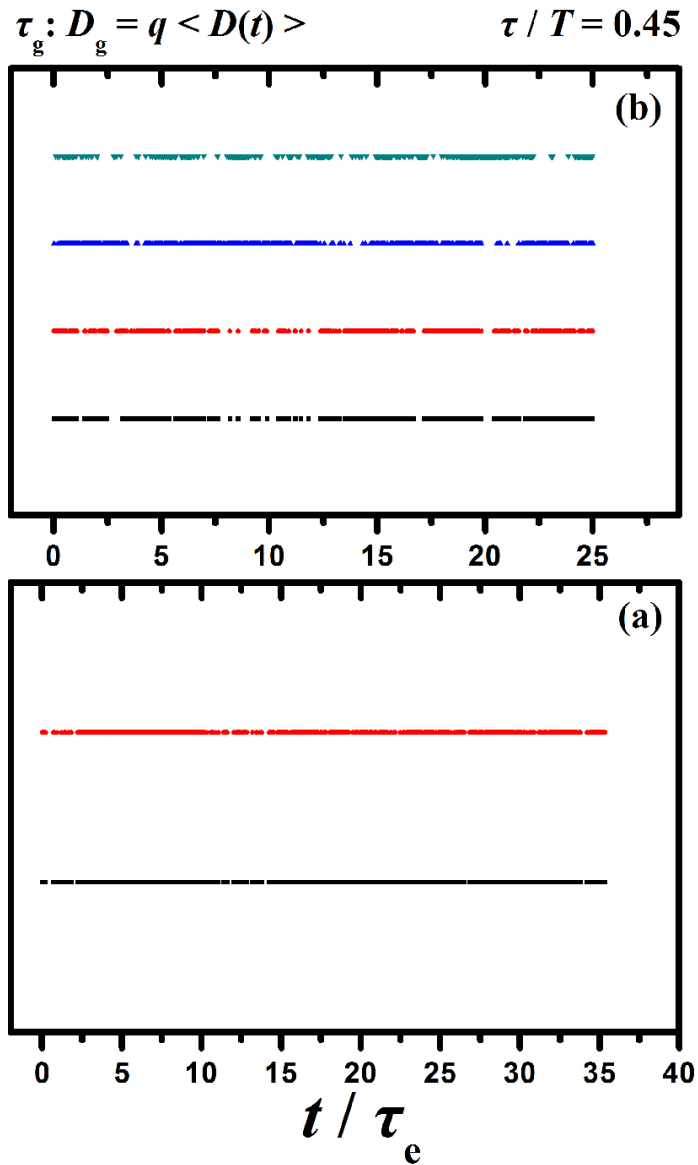
Οι κλίμακες χρόνου των επιλεγμένων κενών είναι αρκετά λογικές. Η κατανομή των χρόνων σύνδεσης των επιλεγμένων συνδέσμων απεικονίζεται στο Σχ. 49. Η

κορυφή στους μικρούς χρόνους σύνδεσης έχει τώρα εξαφανισθεί. Είναι επίσης εμφανές ότι οι κατανομές είναι επικαλυπτόμενες. Ρυθμίζοντας το τ_g έτσι ώστε να προσαρμόζεται στους ισχυρούς συνδέσμους, συνεισφορές από συνδέσμους με $(\tau/T) < 0.45$ εξαφανίζονται.

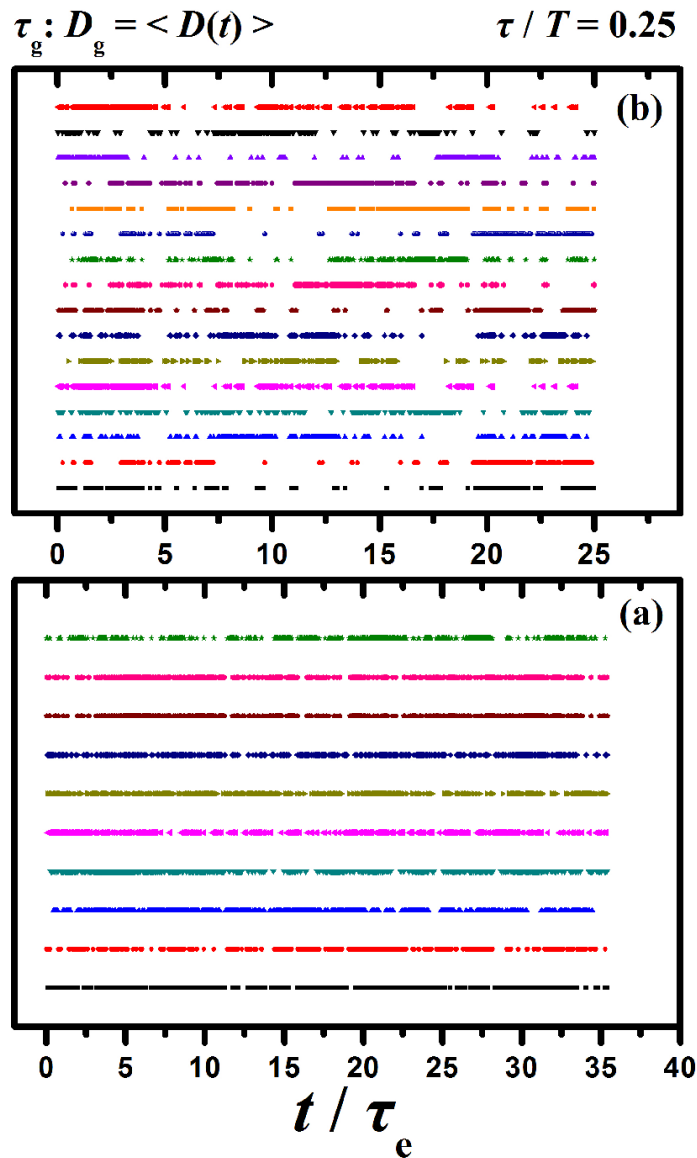


Σχ. 49: Κατανομή των ανηγμένων χρόνων σύνδεσης των επιλεγμένων συνδέσμων. Το χρονικό κενό, τ_g , ρυθμίζεται έτσι ώστε $D_g = q \langle D(t) \rangle$, (γεμάτα σύμβολα του Σχ. 48). Στο ένθετο του διαγράμματος το χρονικό κενό ρυθμίζεται έτσι ώστε $D_g = \langle D(t) \rangle$, (σημεία τομής μεταξύ της διακεκομμένης γραμμής και των δεδομένων του Σχ. 48).

Για να εξετάσουμε την αποτελεσματικότητα της στρατηγικής μας, στο Σχ. 50 έχουμε απεικονίσει γραφικά τις τροχιές όλων των επιλεγμένων συνδέσμων με βάση τη συνθήκη $D_g = q \langle D(t) \rangle$, με μέσο $\tau/T = 0.45$. Υπάρχουν αρκετοί τέτοιοι σύνδεσμοι. Οι τροχιές όλων των συνδέσμων που έχουν επιλεγεί με βάση τη λιγότερη ισχυρή συνθήκη $D_g = \langle D(t) \rangle$, με μέσο $\tau/T = 0.25$, απεικονίζονται στο Σχ. 51. Ακόμα και για αυτόν τον μικρό ανηγμένο χρόνο σύνδεσης, υπάρχουν σύνδεσμοι οι οποίοι είναι διακοπτόμενοι, αλλά με έναν τέτοιο τρόπο που να καλύπτουν ολόκληρο το χρόνο παρατήρησης και μπορούν να αναλάβουν το ρόλο της κυρίαρχης δυαδικής συνιστώσας ενός συλλογικού συνδέσμου.



Σχ. 50: Διακοπτόμενες τροχιές συνδέσμων που έχουν επιλεγεί χρησιμοποιώντας ένα χρονικό κενό τέτοιο ώστε $D_g = q \langle D(t) \rangle$. Όλες οι τροχιές που απεικονίζονται έχουν μέσο ανηγμένο χρόνο σύνδεσης $\tau/T = 0.45$. Το τ_g είναι $0.7\tau_e$ για το ελαστομερές και ένα τ_e για το ΣΑ-τήγμα. (a) Ελαστομερές και (b) ΣΑ – τήγμα.



Σχ. 51: Τροχιές διακοπτόμενων συνδέσμων που έχουν επιλεγεί χρησιμοποιώντας ένα χρονικό κενό τέτοιο ώστε $D_g = \langle D(t) \rangle$ (ένθετο του Σχ. 49). Όλες οι τροχιές έχουν έναν μέσο ανηγμένο χρόνο σύνδεσης $\tau / T = 0.25$. (a) Ελαστομερές και (b) ΣΑ – τήγμα.

Αν αντιστοιχίσουμε το σύστημα σε επιλεγμένους συνδέσμους έχουμε ουσιαστικά επιλύσει όλα τα θέματα τα οποία συζητήθηκαν στην αρχή της ενότητας αυτής. Οι επιλεγμένοι σύνδεσμοι είναι μόνιμοι και ‘γεμίζουν’ τα κενά των τροχιών, ενώ παράλληλα έχουν όλοι την ίδια ισχύ. Όντας δυαδικοί, είναι παράλληλα και συλλογικοί. Η συλλογική συνιστώσα ενός επιλεγμένου συνδέσμου είναι ‘ανάλογη’ με τα γεμισμένα κενά της αντίστοιχης τροχιάς του. Η δυαδική συνιστώσα είναι ανάλογη του ανηγμένου χρόνου σύνδεσης τ / T . Όταν οι σύνδεσμοι επιλεχθούν αυτοσυνεπώς

σύμφωνα με το κριτήριο $D_g = q\langle D(t) \rangle$, έχουν όλοι μια μεγάλη δυαδική συνιστώσα με $\tau/T \geq 0.45$. Αξίζει να σημειωθεί ότι ορισμένοι σύνδεσμοι έχουν επιπλέον μια εξίσου σημαντική συλλογική συνιστώσα.

5.3 Πυκνότητα συνδέσμων και τιμή του πλατό του μέτρου διάτμησης

Ρεολογικές εκτιμήσεις του M_e από μετρήσεις της τιμής του πλατό του μέτρου διάτμησης είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τις αντίστοιχες εκτιμήσεις^{20,22,65,66,67,68,69} του M_e από το μήκος $Kuhn$ των ΠΔ, όπως αυτό προκύπτει από τα ατομιστικά συστήματα. Εντούτοις, αυτή η κλίμακα μήκους που ορίζεται από το M_e είναι μεγαλύτερη^{22,39} από την παράμετρο του δικτύου M_{ES} των δικτύων των συνδέσμων που παρουσιάζονται εδώ π.χ. $M_e = 2 - 2.5M_{ES}$, οδηγώντας σε μια πυκνότητα διαπλοκών που είναι μεγαλύτερη από την ‘ρεολογική’ πυκνότητα των διαπλοκών. Σύμφωνα με την ορολογία του κεφαλαίου αυτού και του προηγούμενου, το M_{ES} , αντιστοιχεί στην μέση μοριακή μάζα μεταξύ διαδοχικών, $\langle D(t) \rangle$ κατά μέσο όρο, συνδέσμων κατά μήκος μιας αλυσίδας. Η μέση πυκνότητα των συνδέσμων είναι $\langle N_{ch}D(t) \rangle / 2V$, όπου V είναι ο όγκος του συστήματος. Οι στατιστικές ιδιότητες τέτοιου είδους δικτύων έχουν παρουσιασθεί στη δημοσίευση 22. Μια μεγαλύτερη πυκνότητα συνδέσμων μπορεί να δικαιολογηθεί από τις συσχετίσεις των προσανατολισμών μεταξύ διαδοχικών βημάτων των ΠΔ, οι οποίες μάλιστα φθίνουν εκθετικά.

Το γεγονός ότι η παράμετρος $q < 1$ καθώς και ότι πολλοί σύνδεσμοι είναι ασθενείς, δείχνει να είναι σε καλύτερη συμφωνία η πυκνότητα των αποτελεσματικών δυαδικών αλληλεπιδράσεων $q\langle D(t) \rangle$ με την ρεολογική πυκνότητα διαπλοκών. Δεδομένου ότι οι $\langle D(t) \rangle$ σύνδεσμοι είναι συλλογικοί, και ότι αναπαριστούν πολλές δυαδικές αλληλεπιδράσεις, είναι εμφανές ότι η μεγαλύτερη πυκνότητα των δικτύων που μελετούμε οφείλεται στο συλλογικό περιβάλλον και αποτελεί μια ‘συλλογική’ πυκνότητα διαπλοκών. Από την άλλη, όταν εκτιμούμε το M_e , από την τιμή του πλατό του μέτρου διάτμησης, η έκφραση που χρησιμοποιείται υποδηλώνει μια αντιστοίχιση του συλλογικού περιβάλλοντος σε ένα δίκτυο δυαδικών συνδέσμων. Σύμφωνα με αυτά που αναφέραμε σε αυτό αλλά και στο προηγούμενο κεφάλαιο, αυτή η αντιστοίχιση

μπορεί να ερμηνευθεί ως μια αντιστοίχιση στις ισχυρότερες δυαδικές αλληλεπιδράσεις. Το ερώτημα που προκύπτει είναι αν μπορούμε να ταιριάξουμε τις δύο αυτές θεωρήσεις.

Μια απλή προσέγγιση έγκειται στη ρύθμιση του τ_g της προηγούμενης ενότητας, έτσι ώστε η πυκνότητα των επιλεγμένων συνδέσμων να είναι ίδια με τη ρεολογική πυκνότητα των διαπλοκών. Εφαρμόζοντας το σχήμα αυτό, βρίσκουμε ότι μόνον οι πολλοί ισχυροί σύνδεσμοι, με ανηγμένο χρόνο σύνδεσης $\tau/T > 0.8$ επιλέγονται. Οι σύνδεσμοι αυτοί έχουν μια μηδενική συλλογική συνιστώσα και μπορούν με ασφάλεια να θεωρηθούν δυαδικοί. Δεδομένου ότι τα στοχαστικά μοντέλα ολισθαινόντων συνδέσμων χρησιμοποιούν τη ρεολογική πυκνότητα των διαπλοκών, η προσέγγισή μας φαίνεται να είναι πολλά υποσχόμενη ως ένα σχήμα αδροποίησης που θα γεφυρώσει τις διαφορές των μοντέλων ολισθαινόντων συνδέσμων με τα ατομιστικά μοντέλα. Πρέπει να σημειωθεί ότι το σχήμα είναι αυτοσυνεπές, αφού το τ_g ρυθμίζεται από το μήκος K_{uhn} των ΠΔ. Εναλλακτικά, το τ_g μπορεί να ρυθμιστεί έτσι ώστε η πυκνότητα των επιλεγμένων συνδέσμων να είναι η ίδια με μια προσομοίωση από την οποία υπολογίζεται το μέτρο διάτμησης.

5.4 Αντιστοίχιση σε ένα μοντέλο ολισθαινόντων συνδέσμων

Η μεθοδολογία που περιγράψαμε στις προηγούμενες ενότητες μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως σημείο αναφοράς για να γίνει η αντιστοίχιση μεγάλων τροχιών μοριακής δυναμικής πολυμερικών τηγμάτων και ελαστομερών, σε τροχιές ολισθαινόντων συνδέσμων. Με τη σειρά τους τα μοντέλα αυτά θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε σχήματα αδροποίησης τα οποία θα στοχεύουν στις προσομοιώσεις μεγάλων συστημάτων, σε μεγαλύτερες κλίμακες χρόνου και μήκους. Παρακάτω περιγράφουμε κάποιες γενικές ιδέες προς αυτήν την κατεύθυνση. Προτείνονται συγκεκριμένες κατευθύνσεις οι οποίες, σε περίπτωση περαιτέρω έρευνας, είναι πιθανόν να απαιτούν κατάλληλες τροποποιήσεις. Επίσης αναφέρουμε και τις δυσκολίες που προβλέπουμε ότι μπορεί να υπάρξουν όσον αφορά το μηχανισμό απελευθέρωσης διαπλοκών.

Αρχικά, από μια μεγάλη τροχιά μοριακής δυναμικής, επιλέγουμε μερικά στιγμιότυπα. Τα στιγμιότυπα αυτά θα πρέπει να αντιστοιχούν σε όσο το δυνατόν περισσότερες διαφορετικές τοπολογίες εξαιτίας της δυναμικής εξέλιξης του συστήματος. Για παράδειγμα, τα στιγμιότυπα μπορούν να ληφθούν σε χρονικά

μεσοδιαστήματα που είναι κλάσματα του χρόνου Rouse ή του χρόνου ερπυσμού. Χρησιμοποιώντας τα στιγμιότυπα αυτά ως αρχικές απεικονίσεις και κρατώντας όλα τα ελεύθερα άκρα των αλυσίδων σταθερά, μπορούν να δημιουργηθούν ξεχωριστές τροχιές μοριακής δυναμικής συνολικού χρόνου $T \approx 30\tau_e$. Ακολουθώντας τη μεθοδολογία που περιγράψαμε στις παραπάνω ενότητες, μπορούμε να εκτιμήσουμε την παράμετρο συλλογικότητας, q , και τη μέση τιμή του χρονικού μεσοδιαστήματος, τ_g , έτσι ώστε $D_g = q\langle D(t) \rangle$. Επίσης μπορούμε να αναγνωρίσουμε τους ισχυρούς συνδέσμους σε καθένα από τα στιγμιότυπα που επιλέξαμε αρχικά.

Στη συνέχεια, η αρχική τροχιά του τήγματος ή του ελαστομερούς, ανάγεται, εφαρμόζοντας τον αλγόριθμο CReTA, στην αντίστοιχη τροχιά των ΠΔ και εφαρμόζοντας τον αλγόριθμο που περιγράψαμε στο κεφάλαιο 2 εντοπίζονται όλοι οι ισχυροί τοπικοί σύνδεσμοι του συστήματος. Έπειτα, χρησιμοποιώντας ένα κατάλληλο υπολογιστικό σχήμα που βασίζεται σε αποθήκευση των στιγμιότυπων σε μια ενδιάμεση μνήμη συνολικού χρονικού διαστήματος τ_g , είναι δυνατό να παρακολουθήσουμε μεμονωμένες τροχιές συνδέσμων και μέσω αυτών να εντοπίσουμε φαινόμενα ΑΔ. Καθώς εντοπίζονται οι μεμονωμένοι σύνδεσμοι, το υπολογιστικό σχήμα που αναφέραμε θα μπορεί να ενώνει όλα τα χρονικά κενά που είναι μικρότερα ή ίσα από τ_g . Όταν παρατηρείται ένα γεγονός εξαφάνισης ενός συνδέσμου για ένα χρονικό μεσοδιάστημα μεγαλύτερο του τ_g , αυτόματα θα καταχωρίζεται ως φαινόμενο ΑΔ. Νέοι σύνδεσμοι θα μπορούν επίσης να αναγνωρίζονται με την επιβολή παρόμοιων κριτηρίων. Επομένως θα έχουμε τη δυνατότητα να εντοπίσουμε δυναμικά όλα τα φαινόμενα ΑΔ και να παρακολουθήσουμε την εξέλιξη του συστήματός μας σε επίπεδο ολισθαινόντων συνδέσμων. Τα δεδομένα αυτά θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν και από ένα μεσοσκοπικό μοντέλο το οποίο θα αναλάβει να συνδέσει δεδομένα τάσης-παραμόρφωσης (stress – strain) ελαστομερών ή δεδομένα χαλάρωσης διατμητικών τάσεων πολυμερικών τμημάτων στο μικροσκοπικό επίπεδο των τοπικών συνδέσμων.

Εναλλακτικά, θα μπορούσαμε να παρακολουθήσουμε την τροχιά μοριακής δυναμικής, αλλά ξεκινώντας κάθε φορά από τα μεμονωμένα στιγμιότυπα που ελήφθησαν προηγουμένως. Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας το υπολογιστικό σχήμα ενδιάμεσης μνήμης θα μπορούσαμε να παρακολουθήσουμε τη χωρική και χρονική εξέλιξη των ισχυρών συνδέσμων μέχρι την απελευθέρωση (λύση) τους. Έτσι θα μπορούσαμε να εξαγάγουμε χρήσιμες στατιστικές πληροφορίες οι οποίες θα χρησιμοποιηθούν από τα μοντέλα ολισθαινόντων συνδέσμων. Επεκτάσεις σε μελέτες

παραμόρφωσης και ροής θα μπορούσαν σαφώς να πραγματοποιηθούν χρησιμοποιώντας αυτή τη μέθοδο.

Το σχήμα ενδιάμεσης μνήμης που περιγράψαμε προηγουμένως είναι από μόνο του αυτοσυνεπές (self - consistent). Για παράδειγμα, είναι εύκολο να προβλέψουμε τι ακριβώς θα παρατηρήσουμε αν το εφαρμόσουμε σε μια αρκετά μεγάλη τροχιά μοριακής δυναμικής στο σύστημα του ελαστομερούς που διαθέτουμε. Κατά μέσο όρο, θα εντοπίζαμε $q\langle D(t) \rangle$ τροχιές ισχυρών συνδέσμων, οι οποίες θα ήταν παρούσες για άπειρο χρόνο. Παράλληλα θα εντοπίζαμε και $U - q\langle D(t) \rangle$ διακοπτόμενους συνδέσμους. Αναμένουμε ότι για κάποιους από αυτούς, ορισμένα τμήματα των τροχιών τους δεν θα συνδέονταν από το σχήμα ενδιάμεσης μνήμης με αποτέλεσμα να συμμετέχουν σε 'ψευδή', τεχνητά, φαινόμενα απελευθέρωσης διαπλοκών. Σε ένα αντίστοιχο μοντέλο ολισθαινόντων συνδέσμων τέτοιου είδους φαινόμενα δεν θα υπήρχαν. Είναι τεχνουργήματα (artifacts) της αντιστοίχισης των συλλογών ισχυρών συνδέσμων σε συγκεκριμένες δυαδικές αλληλεπιδράσεις.

Σε μελέτες συστημάτων ελαστομερών, τα τεχνητά φαινόμενα ΑΔ δεν θα μπορούσαν να δημιουργήσουν προβλήματα. Σε σύγκριση με τα πραγματικά φαινόμενα ΑΔ εξαιτίας των ΔΜ-ΠΔ, αναμένεται να εμφανίζουν πολύ μικρούς χρόνους ζωής. Μπορούν να εξαιρεθούν, ή ακόμα και να αναγνωρισθούν ως τεχνητά φαινόμενα, στην περίπτωση που δεν συμμετέχει μια αλυσίδα ή ένα ελεύθερο άκρο μιας αλυσίδας. Η παρακολούθηση των ισχυρών συνδέσμων κατά τη διάρκεια μιας παραμόρφωσης ή στην ισορροπία είναι ασφαλής. Από τέτοιου είδους μελέτες θα ήταν πιθανόν να εξετάσουμε μικροσκοπικά την παραμόρφωση συστημάτων με σταυροδεσμούς στο επίπεδο ενός δικτύου ολισθαινόντων συνδέσμων και να εξαγάγουμε χρήσιμες πληροφορίες για τις διάφορες θεωρίες των ελαστομερών, στη γραμμική και μη γραμμική περιοχή παραμορφώσεων.

Εντούτοις, η ύπαρξη των τεχνητών φαινομένων ΑΔ θα πρέπει να εξετασθεί με μεγαλύτερη προσοχή στις περιπτώσεις των πολυμερικών τηγμάτων. Είναι δυνατόν, εξετάζοντας τα πολυμερικά τήγματα, να μπορούμε να διαχωρίσουμε τα τεχνητά από τα πραγματικά φαινόμενα απελευθέρωσης διαπλοκών, καθώς τα τελευταία περιλαμβάνουν πάντοτε το ελεύθερο άκρο μιας αλυσίδας. Επίσης, είναι δυνατόν οι χρόνοι ζωής να είναι διαφορετικοί για τα πραγματικά φαινόμενα απελευθέρωσης διαπλοκών εξαιτίας της ύπαρξης των μηχανισμών ερπυσμού ή ΔΜ-ΠΔ. Σε κάθε περίπτωση, η μικροσκοπική αναγνώριση των φαινομένων απελευθέρωσης διαπλοκών

απαιτεί τον εντοπισμό και την παρακολούθηση ζευγών αλυσίδων, την ύπαρξη κανόνων για να αποφασισθεί αν και πότε ένα ζεύγος είναι διαπλεγμένο ή όχι, καθώς και την ύπαρξη ενός σχήματος που να επιβεβαιώνει την εφαρμογή των κανόνων αυτών. Ένας διαφορετικός αλλά εξίσου σημαντικός μηχανισμός της δυναμικής των πολυμερών, ο μηχανισμός ΔΜ-ΠΔ, αποτελεί ιδιότητα μεμονωμένων αλυσίδων (single chain property) και ως εκ τούτου δεν επηρεάζεται από τέτοιου είδους δυσκολίες αντιστοίχισης σε ένα μοντέλο ολισθαινόντων συνδέσμων, όπως αυτές που περιγράψαμε παραπάνω.

Μια αντιστοίχιση 1-1 των μικροσκοπικά παρατηρούμενων τοπικών συνδέσμων σε ολισθαίνοντες συνδέσμους από θεωρητικά και στοχαστικά μοντέλα προσομοίωσης, μπορεί και να μην είναι αναγκαία ή ακόμα και πιθανή να πραγματοποιηθεί αν η παράμετρος q είναι πολύ μικρή και επομένως οι διαπλοκές είναι βασικά συλλογικές. Θα μπορούσε να κατασκευασθεί μια γέφυρα μεταξύ των διαφορετικών επιπέδων περιγραφής στη βάση των μικροσκοπικών παρατηρήσεων. Οι τελευταίες θα μπορούσαν να παράσχουν τις αναγκαίες ποσοτικές πληροφορίες και κατευθύνσεις για τη βελτίωση των διάφορων μοντέλων.

5.5 Συζήτηση των αποτελεσμάτων

Όπως είδαμε στις προηγούμενες ενότητες οι διαπλοκές είναι συλλογικές με μια κυρίαρχη δυαδική συνιστώσα. Εντούτοις, το επιχείρημα αυτό μπορεί να μην ισχύει σε συστήματα με διαφορετική πυκνότητα διαπλοκών ή κάτω από συνθήκες μη ισορροπίας. Για παράδειγμα, στη μελέτη μας, το σύστημα με την μικρότερη πυκνότητα διαπλοκών διαθέτει ένα πιο συλλογικό περιβάλλον. Αυτό αντικατοπτρίζεται και στην μικρή τιμή της παραμέτρου συλλογικότητας, q , του ΣΑ-τήγματος όπως επίσης και στις τιμές του τ_g της ενότητας 5.2.

Δεδομένου ότι το PE έχει μικρό μήκος στοίβαξης (packing length), σε συστήματα με πολύ μεγαλύτερο μήκος στοίβαξης, η παράμετρος q θα μπορούσε να γίνει 0.2 ή και μικρότερη. Σε αυτήν την περίπτωση, όπως συζητείται και στις προηγούμενες ενότητες, οι συλλογικοί σύνδεσμοι δεν θα μπορούσαν να έχουν μια κυρίαρχη δυαδική συνιστώσα, αλλά θα μπορούσαν να αποτελούνται από πολλές ασθενείς δυαδικές αλληλεπιδράσεις. Από την άλλη, στα ευλύγιστα πολυμερικά τήγματα ο αριθμός των τμημάτων του σωλήνα σε ένα κύβο με ακμή ίση προς τη διάμετρο του σωλήνα είναι περίπου σταθερός⁷⁰ και στο ελαστομερές σύστημα που

χρησιμοποιήσαμε σχετίζεται με την αλληλεπικάλυψη των αλυσίδων. Αυτό το γενικό 'συλλογικό' χαρακτηριστικό θα μπορούσε να κάνει την παράμετρο q να κυμαίνεται γύρω από μια μέση γενικευμένη τιμή, μεγαλύτερη από 0.5 για κάθε πυκνότητα διαπλοκών. Εξετάζοντας ένα σύστημα με μεγάλο μήκος στοίβαξης θα μπορούσε να βοηθήσει σε αυτήν την κατεύθυνση.

Επιπλέον, θα ήταν πολύ ενδιαφέρον να εκτιμήσουμε την παράμετρο q σε ένα Θ-διάλυμα, και να εξετάσουμε αν ο χαρακτήρας του περιορισμού είναι εντελώς δυαδικός, όπως έχει υιοθετηθεί από το μοντέλο κλιμάκωσης^{71,72} των Colby και Rubinstein. Θα ήταν επίσης ενδιαφέρον να εξετάσουμε μια τροχιά μοριακής δυναμικής του ελαστομερούς μας υπό τάση, για ένα σταθερό λόγο παραμόρφωσης, λ . Δεδομένου ότι ο μηχανισμός AD δεν είναι παρών, μια μεταβολή της παραμέτρου q με το λ θα υποδείκνυε ότι ο σωληνοειδής περιορισμός γίνεται περισσότερο ή λιγότερο συλλογικός, καθώς το σύστημα παραμορφώνεται.

Σε συστήματα όπου $q < 0.5$, υπό την προϋπόθεση βέβαια ότι τέτοια συστήματα μπορούν να υπάρξουν, οι διαπλοκές μπορούν να θεωρηθούν ότι είναι συλλογικοί σύνδεσμοι που απαρτίζονται από πολλές αλυσίδες, το οποίο είναι πιθανό να συμβεί στα ήδη υπάρχοντα^{36,73} μοντέλα ολισθαινόντων συνδέσμων. Δεν είναι όμως προφανές, τι είδους μηχανισμό AD να υιοθετήσουν, καθώς ένας σύνδεσμος που αποτελείται από πολλές αλυσίδες μπορεί να απελευθερωθεί ή να ανανεωθεί μερικώς προτού χαθεί εντελώς.

Το ίδιο ενδιαφέρον παρουσιάζει και η εξάρτηση του q από το μήκος των αλυσίδων N . Αν για πολύ μεγάλα συστήματα το q δεν γίνεται ανεξάρτητο από το N , τότε, αυξάνοντας το μήκος των αλυσίδων η συλλογική έναντι της δυαδικής φύσης των διαπλοκών ενδέχεται να αλλάξει. Κατ'αρχήν, καθώς $N \rightarrow \infty$, μια αλυσίδα γίνεται διαπλεγμένη με έναν άπειρο αριθμό άλλων αλυσίδων, αλλά στην εξίσωση (8), ένας πεπερασμένος λόγος είναι πιθανός και λογικός να υπάρχει.

Γενικά η εξάρτηση των q , U , $\langle D(t) \rangle$ από το N , μπορεί να παράσχει μικροσκοπικές πληροφορίες όσον αφορά την αλληλοεπικάλυψη των αλυσίδων οι οποίες σχετίζονται και με τη διαλεξιμότητά τους. Για παράδειγμα, η αρχιτεκτονική των αλυσίδων θα μπορούσε να μεταβάλλει την τιμή του q για ένα γραμμικό πολυμερές. Όσον αφορά την ανάλυσή μας, όταν μια μακριά αλυσίδα αναφοράς είναι συνδεδεμένη πολλές φορές με μια άλλη αλυσίδα, η κατανομή του Σχ. 32(α) θα μπορούσε να τροποποιηθεί. Ως εκ τούτου, όλες οι δυαδικές αλληλεπιδράσεις μιας δεδομένης

αλυσίδας, θα πρέπει να ληφθούν ως ξεχωριστοί σύνδεσμοι, ανεξάρτητα από την ταυτότητα των αλυσίδων που ενώνονται με την πρώτη.

Η ύπαρξη ισχυρών και ασθενών συνδέσμων είναι σε συμφωνία με τις πρόσφατες πειραματικές μελέτες⁷⁴ της μη γραμμικής απόκρισης ενός τήγματος κάτω από ταχεία μονοδιάστατη παραμόρφωση. Έχει προταθεί ότι σε ταχεία (αρχική) έκταση, οι ασθενείς διαπλοκές εξαφανίζονται προοδευτικά, εξαιτίας του γλιστρήματος των αλυσίδων (chain sliding) και ότι μόνον οι ισχυρότερες διαπλοκές συγκρατούν τη συνεκτική ακεραιότητα του δείγματος, επιτρέποντας στις αλυσίδες να λάβουν μη Γκαουσιανές παραμορφώσεις και τελικά να υποστούν ρήξη (rupture).

6 Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης προσανατολισμού και απαρχή της επίδρασης των διαπλοκών στη ρεολογία του συστήματος

6.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό μελετούμε την απαρχή της επίδρασης των διαπλοκών στη ρεολογική και δυναμική συμπεριφορά ενός συνόλου πολυμερικών συστημάτων, με αυξανόμενο μήκος αλυσίδων. Αρχικά, για κάθε σύστημα, δημιουργείται μια δυναμική τροχιά χρησιμοποιώντας τη μέθοδο DPD (Dissipative Particle Dynamics) και στη συνέχεια, εφαρμόζοντας τον αλγόριθμο CReTA, δημιουργούνται οι αντίστοιχες τροχιές ΠΔ. Έπειτα, εφαρμόζοντας τον αλγόριθμο που περιγράψαμε στο κεφάλαιο 2, εντοπίζουμε τους τοπολογικούς περιορισμούς και τους αντιστοιχίζουμε σε τοπικούς συνδέσμους. Στη συνέχεια, τα συστήματα αναλύονται στο επίπεδο της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης προσανατολισμού, $\Phi(s,t)$, η οποία, όπως θα περιγραφεί στην επόμενη ενότητα, είναι ίση με την πιθανότητα επιβίωσης τμημάτων του σωλήνα σε περίπτωση που ο μοναδικός μηχανισμός χαλάρωσης είναι αυτός του ερπυσμού.

Συγκεκριμένα, σε πρώτο στάδιο, ερμηνεύεται ο τρόπος με τον οποίο οι δύο μηχανισμοί χαλάρωσης ΔΜ-ΠΔ και ΑΔ εμφανίζονται στο επίπεδο των ΠΔ επηρεάζοντας τον προσανατολισμό τους καθώς και ο τρόπος με τον οποίο επηρεάζουν τις συναρτήσεις $\Phi(s,t)$ και $\Phi(t)$. Κατόπιν, μέσω της $\Phi(s,t)$, παρατηρούμε *δυναμικά* ότι κατά τη μετάβαση από τα μη διαπλεγμένα στα διαπλεγμένα συστήματα έχουμε μετασχηματισμό από ραβδόμορφους ΠΔ σε ΠΔ με τη μορφή τυχαίων περιπάτων, αντίστοιχα, όπως είχε δειχθεί σε προηγούμενη δημοσίευση⁷⁵. Συγκρίνοντας τις υπολογιζόμενες $\Phi(s,t)$ συναρτήσεις με τις προβλέψεις του σωληνοειδούς μοντέλου δείχνεται ότι ο προηγούμενος μετασχηματισμός οδηγεί στη μορφή της $\Phi(s,t)$ που περιγράφεται από το σωληνοειδές μοντέλο. Τέλος, εκμεταλλευόμενοι τις ιδιότητες της $\Phi(s,t)$, παρουσιάζουμε μια απλή μεθοδολογία για την εκτίμηση του κρίσιμου μοριακού βάρους, M_c , στο οποίο λαμβάνει χώρα η απαρχή της επίδρασης των διαπλοκών (onset of entanglements), στη δυναμική και ρεολογική συμπεριφορά του συστήματος.

6.2 Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης προσανατολισμού

Μια από τις κεντρικότερες έννοιες του σωληνοειδούς μοντέλου^{1,17} αποτελεί η πιθανότητα επιβίωσης σωληνοειδών τμημάτων (tube segment survival probability), $\psi(s,t)$. Αποτελεί την πιθανότητα ένα τμήμα ενός ΠΔ, που βρίσκεται στην ανηγμένη καμπυλόγραμμη συντεταγμένη s κατά μήκος του σκελετού του ΠΔ, να παραμείνει, σε χρόνο t , εντός του σωλήνα που περιορίζει τον ΠΔ. Η $\psi(s,t)$ δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\psi(s,t) = \sum_{p:odd} \frac{4}{p\pi} \sin(p\pi s) \exp\left(-\frac{p^2 t}{\tau_{d,0}}\right) \quad (25)$$

όπου: s είναι η ανηγμένη καμπυλόγραμμη συντεταγμένη, όπως ορίστηκε στην ενότητα 4.5, και $\tau_{d,0}$ είναι ο χρόνος ερπυσμού ή χρόνος απεμπλοκής όπως ορίστηκε στην ενότητα 1.4.1. Ολοκλήρωση της $\psi(s,t)$ ως προς s οδηγεί στην πιθανότητα επιβίωσης του σωλήνα (tube survival probability), $\psi(t)$, η οποία είναι ανάλογη του μέτρου διάτμησης, $G(t)$:

$$\psi(t) = \frac{L_{pp}}{d} \int_0^1 ds \psi(s,t) \propto G(t) \quad (26)$$

Στην περίπτωση καθαρού ερπυσμού, η $\psi(s,t)$, ισούται με την συνάρτηση αυτοσυσχέτισης διαμόρφωσης $\Phi(s,t)$, που ορίζεται ως:

$$\Phi(s,t) = \frac{L_{pp}}{d} \int_0^1 C(s,t,s',0) ds' \quad (27)$$

όπου: d είναι η διάμετρος του σωλήνα και $C(s,t,s',0)$ είναι η τοπική συνάρτηση αυτοσυσχέτισης η οποία με τη σειρά της ορίζεται ως:

$$C(s,t,s',0) = \langle \mathbf{u}(s,t) \cdot \mathbf{u}(s',0) \rangle \quad (28)$$

όπου: $\mathbf{u}(s,t)$ είναι το μοναδιαίο εφαπτόμενο διάνυσμα του ΠΔ, στη συντεταγμένη s σε χρόνο t . Ολοκλήρωση της $\Phi(s,t)$, ως προς s , οδηγεί στην κανονικοποιημένη συνάρτηση χαλάρωσης του απ' άκρου εις άκρο διανύσματος, $\Phi(t)$:

$$\Phi(t) = \frac{L_{pp}}{d} \int_0^1 ds \Phi(s,t) = \langle \mathbf{R}_{ee}(t) \cdot \mathbf{R}_{ee}(0) \rangle / \langle \mathbf{R}_{ee}^2 \rangle \quad (29)$$

όπου $\mathbf{R}_{ee}(t)$ είναι το απ' άκρου εις άκρο διάνυσμα σε χρόνο t . Στην ειδική περίπτωση που ο μόνος μηχανισμός χαλάρωσης των αλυσίδων είναι ο ερπυσμός, η $\Phi(t)$ είναι ίση με την^{1,4} $\psi(t)$ και ανάλογη με το $G(t)$. Για τις γραμμικές πολυμερικές αλυσίδες που εμφανίζουν μη ανεστραμμένα A – δίπολα, π.χ. αλυσίδες PI, η $\Phi(t)$ ταυτίζεται με τη διηλεκτρική συνάρτηση χαλάρωσης^{4,15,76,78,79}.

Εξ ορισμού, επειδή η $\Phi(s,t)$, σχετίζεται με την τοπική συνάρτηση αυτοσυσχέτισης⁴, $C(s,t;s',0)$, μπορεί να υπολογιστεί σε κάθε επίπεδο αδροποίησης μιας δεδομένης ατομιστικής αλυσίδας. Στο παρόν κεφάλαιο οι αδροποιημένες μορφές των αλυσίδων με τις οποίες θα εργασθούμε είναι οι ΠΔ των αλυσίδων, όπως αυτοί προκύπτουν από την εφαρμογή του αλγορίθμου CReTA²².

6.3 Συστήματα που μελετήθηκαν και μεθοδολογία υπολογισμού των συναρτήσεων $\Phi(s,t)$ και $\Phi(t)$.

Οκτώ συστήματα αδροποιημένου PE με αριθμό σφαιριδίων ανά αλυσίδα, $N = 6, 8, 10, 12, 15, 20, 30$ και 40 , δημιουργήθηκαν με τη μέθοδο DPD (Dissipative Particle Dynamics). Εδώ κάθε σφαιρίδιο αναπαριστά το κέντρο μάζας μιας μονάδας $C_{20}H_{40}$. Στη δημοσίευση 77, περιγράφεται με λεπτομέρεια η διαδικασία αδροποίησης και τα δυναμικά των αλληλεπιδράσεων που χρησιμοποιήθηκαν. Για να αποφευχθεί η διασταύρωση των αλυσίδων εξαιτίας της χαλαρότητας των αλληλεπιδράσεων στη μέθοδο DPD (υψηλό επίπεδο αδροποίησης), εισάγεται ένα επιπρόσθετο δυναμικό άπωσης μεταξύ των τμημάτων των διαφόρων πολυμερικών αλυσίδων όπως περιγράφεται στη δημοσίευση 77.

Οι προσομοιώσεις DPD έχουν πραγματοποιηθεί στο στατιστικό σύνολο NPT, σε θερμοκρασία $450K$, και στην πυκνότητα του PE μεγάλου μοριακού βάρους, $\rho = 0.761 \text{ g/cm}^3$, εφαρμόζοντας περιοδικές οριακές συνθήκες. Για κάθε σύστημα αναλύθηκε μια αρκετά μεγάλη δυναμική τροχιά. Λεπτομέρειες σχετικές με τη συνολική διάρκεια της κάθε τροχιάς DPD μπορούν να βρεθούν στον παρακάτω πίνακα (Πιν. 3).

Πιν. 3: Συνολικός χρόνος προσομοίωσης για την καθεμία από τις οκτώ DPD τροχιές.

N	T (ns)
6	12
8	20
10	40
12	60
15	100
20	200
30	600
40	800

Οι τροχιές DPD υποβλήθηκαν σε τοπολογική ανάλυση μέσω του αλγορίθμου CReTA²² όπου και εντοπίζονται οι ΠΔ όλων των πολυμερικών αλυσίδων. Στην περίπτωση ενός συστήματος που οι πολυμερικές αλυσίδες δεν εμφανίζουν τοπολογικούς περιορισμούς, ο αλγόριθμος CReTA τις συρρικνώνει σε ευθείες γραμμές (ράβδους)⁷⁵.

Στη συνέχεια, μέσω του αλγορίθμου που περιγράφηκε στο κεφάλαιο 2, οι τοπολογικοί περιορισμοί αντιστοιχίζονται σε σφαιρίδια κατά μήκος των ΠΔ. Έτσι οι ΠΔ των διαφόρων αλυσίδων αναπαρίστανται ως σειρές από ευθύγραμμο τμήματα που συνέρχονται στα σφαιρίδια των τοπολογικών περιορισμών. Στην περίπτωση ενός μη διαπλεγμένου συστήματος (απουσία τοπολογικών περιορισμών), οι ΠΔ των διαφόρων αλυσίδων αποτελούνται από ένα μόνο ευθύγραμμο τμήμα που απλά ενώνει τα δύο άκρα τους.

Για να υπολογίσουμε τη συνάρτηση $\Phi(s,t)$, χρησιμοποιώντας την εξίσωση (27), είναι φανερό ότι πρώτα θα πρέπει να υπολογίσουμε την τοπική συνάρτηση αυτοσυσχέτισης, $C(s,t;s',0)$. Επομένως θα πρέπει πρώτα να ορίσουμε και κατόπιν να υπολογίσουμε τα εφαπτόμενα μοναδιαία διανύσματα $\mathbf{u}(s,t)$ κατά μήκος των ΠΔ.

Καταρχάς, κατά μήκος του καθενός ΠΔ τοποθετούμε N_{pr} ισαπέχοντα σημεία. Το πρώτο και το τελευταίο από αυτά τα σημεία τοποθετείται στις θέσεις $s=0$ και $s=1$, αντίστοιχα. Ο συνολικός αριθμός, N_{pr} , των σημείων αυτών είναι διαφορετικός για κάθε σύστημα. Αρχικά επιλέγεται για το σύστημα που περιλαμβάνει τις μακρύτερες αλυσίδες και στη συνέχεια θεωρούμε ότι είναι ανάλογος του N . Διαφορετικές τιμές του N_{pr} δεν επηρεάζουν τις υπολογιζόμενες συναρτήσεις $\Phi(s,t)$ και $\Phi(t)$.

Στη συνέχεια ορίζουμε ένα εφαπτόμενο μοναδιαίο διάνυσμα στο σημείο s , ως το μοναδιαίο διάνυσμα που ενώνει τα σφαιρίδια των τοπολογικών περιορισμών που βρίσκονται εκατέρωθεν του s . Στην ειδική περίπτωση που ένα σημείο μοιράζεται την ίδια θέση με ένα σφαιρίδιο τοπολογικού περιορισμού, επιλέγουμε το διάνυσμα που ξεκινά από το σφαιρίδιο αυτό και καταλήγει στο αμέσως γειτονικό σφαιρίδιο τοπολογικών περιορισμών προς τα δεξιά. Έχοντας ορίσει τα διανύσματα $\mathbf{u}(s,t)$, μπορούμε να προχωρήσουμε στον υπολογισμό της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης $C(s,t;s',0)$ χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της λήψης πολλαπλών χρόνων αναφοράς και στη συνέχεια στον υπολογισμό των συναρτήσεων $\Phi(s,t)$ και $\Phi(t)$ χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις (27) και (29), αντίστοιχα.

Με βάση το σωληνοειδές μοντέλο¹ η διάμετρος του σωλήνα, d , και το μοριακό βάρος μεταξύ των διαπλοκών εκφρασμένο σε αριθμό σφαιριδίων, N_e , αντιστοιχεί στο μήκος και στη μάζα μιας υποαλυσίδας $Kuhn$ ενός πρωτογενούς δρόμου. Χαρακτηρίζουν τη μικρότερη κλίμακα μήκους στην οποία οι ΠΔ μπορούν να ιδωθούν ως εντροπικά τμήματα (entropic strands). Εκτιμούμε αυτές τις ποσότητες από τις παρακάτω εξισώσεις:

$$d = \frac{R_{ee}^2}{L_{pp}}, \quad N_e = N \frac{R_{ee}^2}{L_{pp}^2} \quad (30)$$

Επομένως, δοθείσης της εξίσωσης (30) μπορούμε να υπολογίσουμε τον παράγοντα L_{pp}/d της εξίσωσης (27) (παράγοντα κανονικοποίησης της $\Phi(s,t)$) ως:

$$\frac{L_{pp}}{d} = \frac{N}{N_e} \quad (31)$$

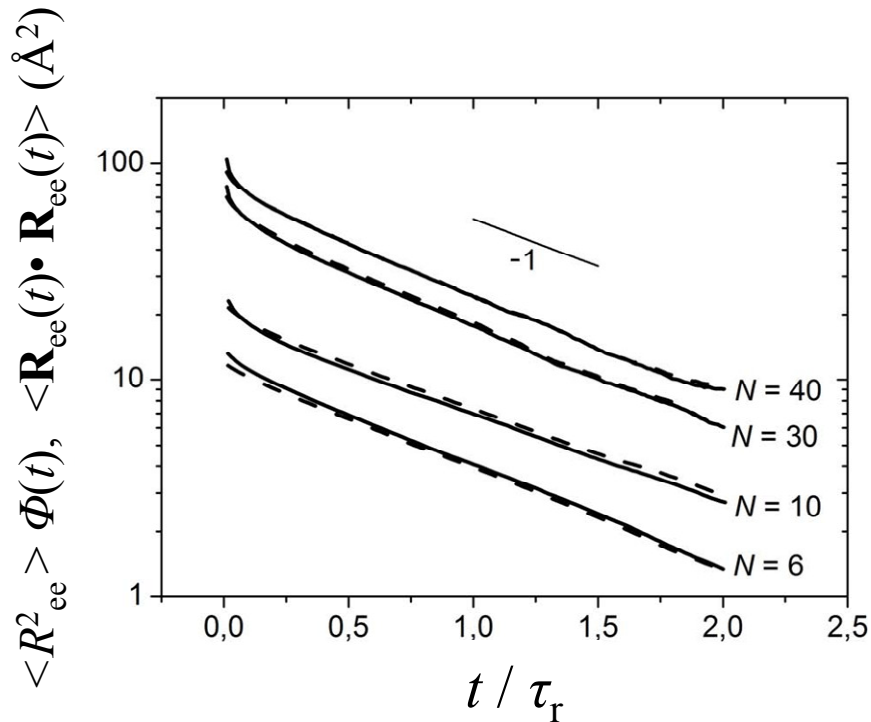
Για να επαληθεύσουμε τους υπολογισμούς μας, συγκρίνουμε τη συνάρτηση $R_{ee}^2 \Phi(t)$, που υπολογίστηκε με τη μέθοδό μας προς τη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης του απ' άκρου εις άκρο διανύσματος, $\langle \mathbf{R}_{ee}(t) \cdot \mathbf{R}_{ee}(0) \rangle$. Σύμφωνα με την εξίσωση (29) οι δύο συναρτήσεις θα έπρεπε να ταυτίζονται.

Στο Σχ. 52 απεικονίζονται η συνάρτηση $R_{ee}^2 \Phi(t)$, και η συνάρτηση $\langle \mathbf{R}_{ee}(t) \cdot \mathbf{R}_{ee}(0) \rangle$ σε κοινό ημι-λογαριθμικό διάγραμμα για τέσσερα συστήματα DPD. Στον άξονα x ο χρόνος t έχει αναχθεί με το χαρακτηριστικό χρόνο χαλάρωσης

περιστροφής¹ (rotational relaxation time) τ_r . Ο τελευταίος προκύπτει από την προσέγγιση, σε μεγάλους χρόνους, της συνάρτησης $\langle \mathbf{R}_{ee}(t) \cdot \mathbf{R}_{ee}(0) \rangle$ από μια εκθετική συνάρτηση της μορφής $\exp(-t/\tau_r)$, αφού για μεγάλους χρόνους ισχύει

$$\langle \mathbf{R}_{ee}(t) \cdot \mathbf{R}_{ee}(0) \rangle \propto \exp(-t/\tau_r) \quad (32)$$

Παρατηρούμε ότι, και για τα τέσσερα συστήματα, οι συναρτήσεις $R_{ee}^2 \Phi(t)$ και $\langle \mathbf{R}_{ee}(t) \cdot \mathbf{R}_{ee}(0) \rangle$, βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία μεταξύ τους. Μάλιστα, όπως έχει δειχθεί και στη δημοσίευση 75, τα συστήματα με $N=6$ και $N=10$ περιέχουν αλυσίδες μη διαπλεγμένες, σε αντίθεση με τα συστήματα με $N=30$ και $N=40$ που περιλαμβάνουν αλυσίδες αρκετά διαπλεγμένες μεταξύ τους. Σε κάθε περίπτωση, η συμφωνία μεταξύ των $R_{ee}^2 \Phi(t)$ και $\langle \mathbf{R}_{ee}(t) \cdot \mathbf{R}_{ee}(0) \rangle$ επαληθεύεται. Τέλος παρατηρούμε ότι για μεγάλους χρόνους οι κλίσεις των καμπύλων για όλα τα συστήματα είναι ίδιες μεταξύ τους και ίσες με -1 . Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο λόγω της εξίσωσης (32).



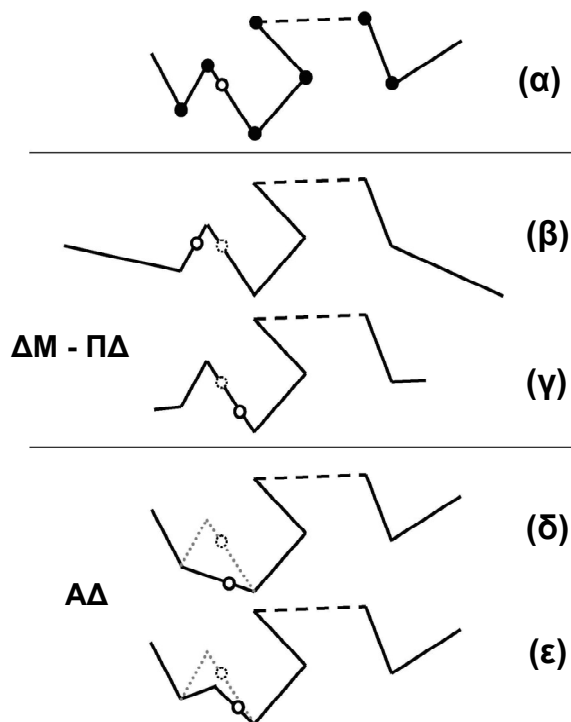
Σχ. 52: Κανονικοποιημένη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης του απ'άκρου εις άκρο διανύσματος και συνάρτηση $\Phi(t)$ για τέσσερα από τα DPD συστήματα που μελετάμε. Οι συνεχείς καμπύλες αναφέρονται στη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης του απ'άκρου εις άκρο διανύσματος, που υπολογίζεται από τους ΠΔ των τεσσάρων συστημάτων μας. Οι

διακεκομμένες καμπύλες αναφέρονται στη συνάρτηση $\Phi(t)$ υπολογιζόμενη με τη χρήση εφαπτόμενων μοναδιαίων διανυσμάτων σύμφωνα με τη μέθοδο που αναλύσαμε στο κείμενο. Στον άξονα x ο χρόνος t έχει αναχθεί με τον χαρακτηριστικό χρόνο χαλάρωσης περιστροφής (rotational relaxation time) τ_r .

6.4 Μηχανισμοί χαλάρωσης προσανατολισμού

Στην ενότητα αυτή θα περιγράψουμε τους μηχανισμούς χαλάρωσης που δρουν μαζί με το μηχανισμό του ερπυσμού και είναι παρόντες κατά τη διάρκεια των προσομοιώσεών μας. Επίσης θα μελετήσουμε τον τρόπο με τον οποίο οι μηχανισμοί αυτοί επηρεάζουν ή όχι τις υπολογιζόμενες συναρτήσεις $\Phi(s,t)$ και $\Phi(t)$ καθώς και τον τρόπο με τον οποίο η $\Phi(t)$ σχετίζεται με το μέτρο διάτμησης $G(t)$.

Στο Σχ. 53 (α) έχουμε τη σχηματική αναπαράσταση ενός ΠΔ σε μια αρχική χρονική στιγμή, t . Εξαιτίας της εμφάνισης του μηχανισμού ΔΜ-ΠΔ, ο οποίος προκαλεί την ασύγχρονη κίνηση των άκρων, το μήκος του ΠΔ μπορεί να αυξηθεί ή να μειωθεί όπως φαίνεται στο Σχ. 53 (β) και (γ), αντίστοιχα. Εξαιτίας των διακυμάνσεων αυτών ένα δεδομένο σημείο του πρωτογενούς δρόμου στην ανηγμένη καμπυλόγραμμη συντεταγμένη s , μπορεί να μετακινηθεί μπρος ή πίσω κατά μήκος του ΠΔ.



Σχ. 53: (α) Σχηματική αναπαράσταση ενός ΠΔ μιας δεδομένης πολυμερικής αλυσίδας. Οι μαύροι κύκλοι αναπαριστούν τα σφαιρίδια τοπολογικών περιορισμών κατά μήκος του σκελετού του ΠΔ και οι λευκοί κύκλοι αναπαριστούν ένα σημείο του ΠΔ στην ανηγμένη καμπυλόγραμμη συντεταγμένη s . (β) Αύξηση ή (γ) μείωση του μήκους του σκελετού του ΠΔ εξαιτίας του μηχανισμού ΔΜ-ΠΔ προκαλεί την ασύγχρονη κίνηση των άκρων του. Οι λεπτοί κύκλοι με διακεκομμένο περίγραμμα αντιπροσωπεύουν τη θέση του σημείου του ΠΔ στην αρχική διαμόρφωση του (α). Παρατηρούμε ότι το σημείο αυτό μπορεί να μετακινηθεί εμπρός ή πίσω κατά μήκος του ΠΔ και επίσης να αλλάξει το ευθύγραμμο τμήμα του ΠΔ που ανήκει. (δ) Ο μηχανισμός απελευθέρωσης των διαπλοκών εμφανίζεται ως μια τοπική αναπήδηση που προκαλείται από την απελευθέρωση ενός τοπολογικού περιορισμού από μια δεδομένη αλυσίδα. Η διακεκομμένη γκρι γραμμή αναπαριστά τον αρχικό προσανατολισμό του ΠΔ στο (α). (ε) Τοπική αναπήδηση του ΠΔ που έχει προκληθεί από την απελευθέρωση ενός τοπολογικού περιορισμού και την άμεση δημιουργία ενός νέου.

Ένας διαφορετικός μηχανισμός χαλάρωσης που είναι παρών στις προσομοιώσεις μας είναι ο μηχανισμός ΑΔ. Στο επίπεδο των ΠΔ, ο μηχανισμός ΑΔ, επηρεάζει τον προσανατολισμό των ΠΔ, όπως φαίνεται στο Σχ. 53 (δ) και (ε). Συγκεκριμένα, ας θεωρήσουμε ότι μια αλυσίδα A είναι διαπλεγμένη με μια αλυσίδα B

σε χρόνο t . Είναι πιθανόν, σε χρόνο $t+\Delta t$, οι αλυσίδες A και B να απεμπλακούν μεταξύ τους και επομένως ο τοπολογικός περιορισμός που είχαν να ελευθερωθεί. Έπειτα από τη συρρίκνωση της αλυσίδας A στον αντίστοιχο ΠΔ της, ο μηχανισμός $A\Delta$ που περιγράψαμε μεταξύ των χρόνων t και $t+\Delta t$ θα προκαλέσει το τοπικό άλμα (local jump) που φαίνεται στο Σχ. 53 (δ). Ασφαλώς είναι δυνατό να συμβεί και η αντίστροφη διαδικασία της δημιουργίας ενός νέου τοπολογικού περιορισμού μεταξύ δύο αλυσίδων που αρχικά δεν ήταν διαπλεγμένες. Επιπλέον, μετά την απελευθέρωση ενός τοπολογικού περιορισμού μεταξύ δύο αλυσίδων A και B , μπορεί να δημιουργηθεί ένας νέος τοπολογικός περιορισμός, αυτή τη φορά μεταξύ της αλυσίδας A και μιας τρίτης αλυσίδας C , στο χρονικό διάστημα από t έως $t+\Delta t$. Η ειδική περίπτωση της άμεσης απελευθέρωσης – επαναδημιουργίας ενός τοπολογικού περιορισμού, προκαλεί στον ΠΔ της αλυσίδας A το τοπικό άλμα που εικονίζεται στο Σχ. 53 (ε).

Όλες οι περιπτώσεις των τοπικών αλμάτων που περιγράψαμε παραπάνω μεταβάλλουν το μήκος των ΠΔ. Αυτού του τύπου ο μηχανισμός $A\Delta$ που περιγράψαμε είναι παρόμοιος με το μηχανισμό ΔM -ΠΔ. Εντούτοις, οι δύο μηχανισμοί δεν θα πρέπει να συγχέονται, καθότι ο μηχανισμός ΔM -ΠΔ είναι παρών ακόμα και σε σταθερό σωλήνα και είναι θεμελιωδώς διαφορετικός από το μηχανισμό $A\Delta$ ⁴.

Για να δείξουμε τον τρόπο με τον οποίο οι παραπάνω μηχανισμοί επηρεάζουν τις συναρτήσεις $\Phi(s,t)$ και $\Phi(t)$, θα πρέπει πρώτα να σχολιάσουμε ορισμένα σημαντικά χαρακτηριστικά των συναρτήσεων αυτών. Καταρχάς, η συνάρτηση $\Phi(s,t)$, εξαρτάται από το μονοπάτι και επίσης από το μήκος του μονοπατιού που επιλέγεται για να ενωθούν τα άκρα μιας πολυμερικής αλυσίδας. Διαφορετικά μονοπάτια ή διαφορετικά μήκη μονοπατιών επηρεάζουν ισχυρά τη συνάρτηση $\Phi(s,t)$.

Αντίθετα, η συνάρτηση $\Phi(t)$, που υπολογίζεται ως το ολοκλήρωμα της $\Phi(s,t)$, σύμφωνα με την εξίσωση (29), εξαρτάται μόνο από την κίνηση των άκρων των πολυμερικών αλυσίδων. Διαφορετικά μονοπάτια που ενώνουν τα άκρα της ίδιας αλυσίδας δεν επηρεάζουν την τιμή της $\Phi(t)$. Για παράδειγμα, ας θεωρήσουμε τα άκρα μιας αλυσίδας που στη μια περίπτωση είναι ενωμένα με ένα ραβδόμορφο ΠΔ (ένα μόνο ευθύγραμμο τμήμα) και στην άλλη περίπτωση είναι ενωμένα με έναν ΠΔ που έχει τη μορφή τυχαίου περιπάτου (μια τεθλασμένη γραμμή). Όπως θα περιγράψουμε στην επόμενη ενότητα, για μια δεδομένη χρονική στιγμή t , η $\Phi(s,t)$ των ραβδόμορφων ΠΔ είναι μια σταθερή συνάρτηση ανεξάρτητη του s , ενώ η $\Phi(s,t)$ των ΠΔ που έχουν τη μορφή τυχαίων περιπάτων είναι ισχυρά εξαρτημένη από την συντεταγμένη s . Ωστόσο, η $\Phi(t)$, και στις δύο περιπτώσεις θα είναι η ίδια. Επομένως όλη η πληροφορία σχετικά

με τον προσανατολισμό των ΠΔ, που περιλαμβάνεται στην $\Phi(s,t)$, χάνεται μέσω της ολοκλήρωσής της σε $\Phi(t)$.

Εξαιτίας της παραπάνω διαφοράς, η $\Phi(t)$, δεν επηρεάζεται από το μονοπάτι που επιλέγει κανείς για να ενώσει τα άκρα μιας πολυμερικής αλυσίδας. Όπως αναφέραμε και στις προηγούμενες ενότητες, τα μονοπάτια που χρησιμοποιούμε στις προσομοιώσεις μας δεν είναι άλλα από τους ΠΔ των αλυσίδων, όπως αυτοί προκύπτουν από την εφαρμογή του αλγόριθμου CReTA των οποίων το M_e αντιστοιχεί στο μέτρο χαλάρωσης του πλατό G_0 . Το τελευταίο βρίσκεται σε συμφωνία με το μέτρο χαλάρωσης πλατό που εξάγεται από το μέτρο χαλάρωσης $G(t)$ υπολογισμένο από την αυτοσυσχέτιση των στοιχείων του τανυστή τάσης⁷⁷.

Λαμβάνοντας υπόψιν τα παραπάνω χαρακτηριστικά των συναρτήσεων $\Phi(s,t)$ και $\Phi(t)$, μπορούμε να διαπιστώσουμε τον τρόπο με τον οποίο επηρεάζονται από τους διάφορους μηχανισμούς χαλάρωσης που είναι παρόντες στις προσομοιώσεις μας, όπως οι μηχανισμοί ΔΜ-ΠΔ και ΑΔ. Καταρχάς ο μηχανισμός ΔΜ-ΠΔ επηρεάζει και τις δύο συναρτήσεις. Μεταβάλλει το μήκος του σκελετού των ΠΔ, επηρεάζοντας αρχικά την $\Phi(s,t)$, και προκαλεί ασύγχρονη κίνηση των άκρων των αλυσίδων, επηρεάζοντας και την $\Phi(t)$. Στα σωληνοειδή μοντέλα, όπου περιλαμβάνονται⁴ μόνον οι μηχανισμοί χαλάρωσης του ερπυσμού και ΔΜ-ΠΔ, η $\Phi(t)$ δίνεται από την ίδια εξίσωση με αυτήν των μοντέλων που περιλαμβάνεται μόνον ο μηχανισμός του ερπυσμού (βλ. Εξίσωση (26)). Η μόνη διαφορά είναι ότι χρησιμοποιείται ένας ολικός χαρακτηριστικός χρόνος που συμβολίζεται με $\tau_{d,f}$, ο οποίος θεωρείται ότι περικλείει και το μηχανισμό ΔΜ-ΠΔ. Επιπλέον, μπορεί κανείς να διαπιστώσει ότι και η $\Phi(s,t)$ είναι επίσης ίση με την $\Phi(s,t)$ των μοντέλων που περιλαμβάνουν μόνο το μηχανισμό του ερπυσμού, χρησιμοποιώντας για άλλη μια φορά τον ολικό χαρακτηριστικό χρόνο $\tau_{d,f}$.

Από την άλλη, ο μηχανισμός ΑΔ, που στην περίπτωσή μας εμφανίζεται ως τοπικά άλματα, όπως αναφέραμε παραπάνω ομοιάζει με το μηχανισμό ΔΜ-ΠΔ και επηρεάζει την $\Phi(s,t)$. Εντούτοις τα τοπικά άλματα εντοπίζονται είτε κοντά στα άκρα των ΠΔ είτε κοντά στο κέντρο τους. Στην πρώτη περίπτωση, ο μηχανισμός ΑΔ επηρεάζει την κίνηση των άκρων των αλυσίδων και επομένως και τη συνάρτηση $\Phi(t)$, ενώ στη δεύτερη περίπτωση τα άκρα παραμένουν ανεπηρέαστα όπως και η συνάρτηση $\Phi(t)$. Επομένως ο μηχανισμός ΑΔ επηρεάζει την $\Phi(t)$, μόνον αν προκαλεί μετακινήσεις των ακραίων τμημάτων των ΠΔ.

Διηλεκτρικά και ρεολογικά πειράματα έχουν επισημάνει τη διαφορά μεταξύ των διηλεκτρικών και ιξωδοελαστικών συναρτήσεων $\Phi(t)$ και $G(t)$, αντίστοιχα. Η τελευταία συνάρτηση μπορεί να εκφραστεί ως άθροισμα πάνω στην ισόχρονη ανισοτροπία προσανατολισμού⁴ (isochronal orientational anisotropy), $S(s,t) = \langle u_x(s,t)u_y(s,t) \rangle$, όπου οι x - και y - κατευθύνσεις αντιστοιχούν στις κατευθύνσεις της διατμητικής παραμόρφωσης (shear direction) και της βαθμίδας της διατμητικής παραμόρφωσης (shear gradient direction), μετά την εφαρμογή μιας μικρής βηματικής τάσης γ , σε χρόνο $t = 0$. Στην περίπτωση που έχουμε μόνον την παρουσία του μηχανισμού ερπυσμού, οι συναρτήσεις^{1,4} $\Phi(t) = G(t)$ και $\Phi(s,t) = S(s,t)$. Οι ίδιες εξισώσεις ισχύουν και για τα μοντέλα στα οποία συμπεριλαμβάνονται οι μηχανισμοί του ερπυσμού και των ΔΜ-ΠΔ. Η μόνη διαφορά, όπως αναφέραμε παραπάνω, είναι ότι ο χαρακτηριστικό χρόνος χαλάρωσης του ερπυσμού, $\tau_{d,0}$, αντικαθίσταται από τον ολικό χρόνο χαλάρωσης $\tau_{d,f}$, που θεωρείται ότι περιλαμβάνει και τους δύο μηχανισμούς.

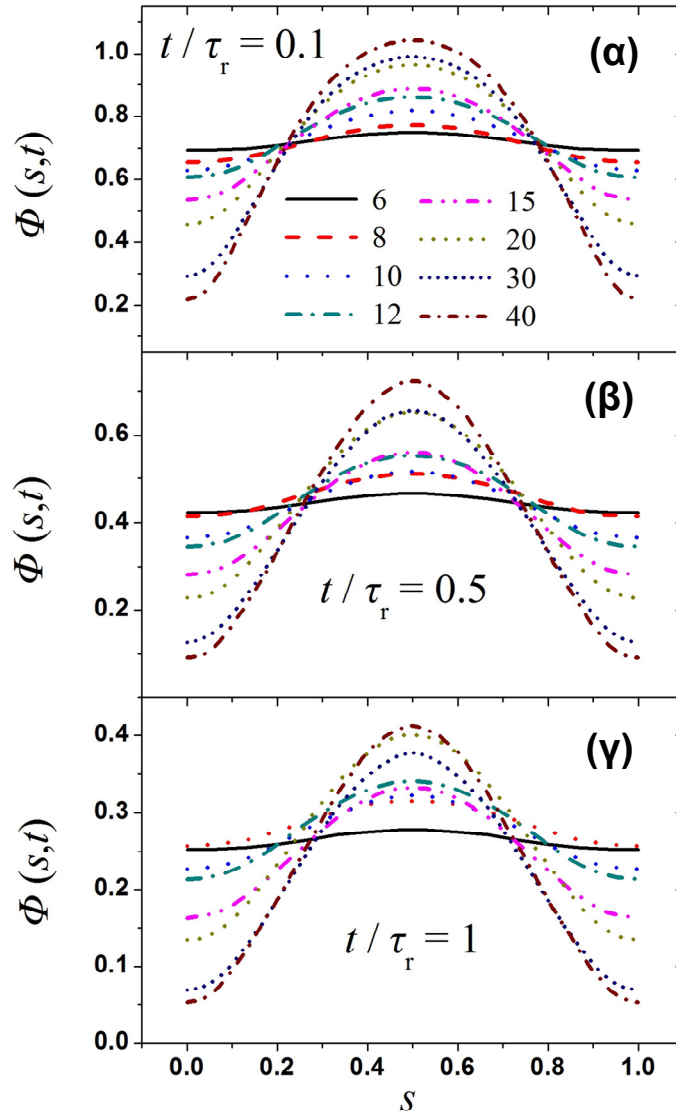
Η ισότητα μεταξύ των $\Phi(t)$ και $G(t)$ (και ασφαλώς μεταξύ των $\Phi(s,t)$ και $S(s,t)$) παύει να υπάρχει από τη στιγμή που ο μηχανισμός ΑΔ συμπεριλαμβάνεται ως επιπρόσθετος μηχανισμός χαλάρωσης. Η διαφορά στη συμμετοχή του μηχανισμού ΑΔ στις $\Phi(t)$ και $G(t)$ σχετίζεται με τη διαφορά μεταξύ των συναρτήσεων: $C(s,t;s',0)$ και $S(s,t)$, αντίστοιχα⁴. Συγκεκριμένα η τοπική συνάρτηση αυτοσυσχέτισης, C , αναφέρεται στην *ανισόχρονη* συσχέτιση του προσανατολισμού μεταξύ *διαφορετικών* τμημάτων ενός ΠΔ, ενώ η S αναφέρεται στην *ισόχρονη* ανισοτροπία των διαμορφώσεων μεταξύ *ίδιων* τμημάτων ενός ΠΔ. Οι διαφορές μεταξύ των $C(s,t;s',0)$ και $S(s,t)$, οδηγούν στη διαφορετική ευαισθησία του μηχανισμού ΑΔ, γεγονός που επισημαίνεται καθαρά στο μοντέλο εξαρτημένης από την απεικόνιση απελευθέρωσης διαπλοκών^{4,78} (Configuration Dependent Constraint Release) στο οποίο συμπεριλαμβάνεται ο μηχανισμός του ερπυσμού μαζί με το μηχανισμό ΑΔ. Το μοντέλο συγκεκριμένα προβλέπει ότι ο μηχανισμός ΑΔ μετατοπίζει το χαρακτηριστικό χρόνο διηλεκτρικής χαλάρωσης, χωρίς να επηρεάζει όμως τη συναρτησιακή σχέση της $\Phi(t)$. Από την άλλη, το μοντέλο προβλέπει ότι ο μηχανισμός ΑΔ επηρεάζει ισχυρά τόσο τη συναρτησιακή σχέση του $G(t)$ όσο και το χαρακτηριστικό χρόνο ιξωδοελαστικής χαλάρωσης. Επίσης, πειραματικές εργασίες^{78,79} προτείνουν ότι ο μηχανισμός ΑΔ δεν επηρεάζει τη $\Phi(t)$.

Ωστόσο, οι Glomman et al. διαπίστωσαν⁷⁹ ότι ο μηχανισμός ΑΔ δεν επηρεάζει ούτε και το χαρακτηριστικό χρόνο διηλεκτρικής χαλάρωσης στα πειράματά τους.

6.5 Ρεολογική αντιστοίχιση. Μετάβαση από ραβδόμορφους ΠΔ σε ΠΔ με μορφή τυχαίου περιπάτου

Σε προηγούμενη δημοσίευση⁷⁵ έχειδειχθεί ότι συστήματα που περιέχουν μικρές μη διαπλεγμένες αλυσίδες εμφανίζουν ραβδόμορφους ΠΔ, οι οποίοι απλά συνδέουν τα δύο άκρα των πολυμερικών αλυσίδων. Από την άλλη, συστήματα μεγάλων αλυσίδων που υπόκεινται σε τοπολογικούς περιορισμούς εμφανίζουν ΠΔ που έχουν τη μορφή τυχαίων περιπάτων. Στην ενότητα αυτή θα επιβεβαιώσουμε τα παραπάνω αποτελέσματα από την οπτική γωνία του προσανατολισμού και της δυναμικής των ΠΔ χρησιμοποιώντας τη συνάρτηση $\Phi(s,t)$. Επίσης με τη χρήση της συνάρτησης αυτής, θα δείξουμε τη μετάβαση από ραβδόμορφους ΠΔ σε ΠΔ με τη μορφή τυχαίων περιπάτων καθώς και την απαρχή της επίδρασης των διαπλοκών στη ρεολογία των συστημάτων.

Αρχικά ας θεωρήσουμε ένα ραβδόμορφο ΠΔ σε χρόνο t . Σύμφωνα με τη μεθοδολογία που περιγράψαμε στην ενότητα 6.3, N_{pr} σημεία τοποθετούνται κατά μήκος του σκελετού του. Όλα τα σημεία αντιστοιχούν στο ένα και μοναδικό μοναδιαίο εφαπτόμενο διάνυσμα που μπορεί να ορισθεί χρησιμοποιώντας τα δύο άκρα του ΠΔ μιας και δεν περιλαμβάνει σφαιρίδια τοπολογικών περιορισμών (μη διαπλεγμένη αλυσίδα). Σε χρόνο $t + \Delta t$ ο προσανατολισμός του ραβδόμορφου ΠΔ μεταβάλλεται, όπως και η κατεύθυνση του μοναδιαίου εφαπτόμενου διανύσματος. Επομένως για τους ραβδόμορφους ΠΔ αναμένουμε η $\Phi(s,t)$ να είναι σταθερή και ανεξάρτητη από την συντεταγμένη s , αφού όλα τα σημεία αντιστοιχούν στο ίδιο εφαπτόμενο διάνυσμα. Επίσης αναμένουμε η σταθερή τιμή της $\Phi(s,t)$ να μειώνεται με την πάροδο του χρόνου, αποτυπώνοντας έτσι τη βαθμιαία απώλεια της συσχέτισης του προσανατολισμού του ραβδόμορφου ΠΔ. Πράγματι, όπως παρατηρούμε στο Σχ. 54, η $\Phi(s,t)$ είναι περίπου ανεξάρτητη του s για όλους τους χρόνους του συστήματος $N = 6$ το οποίο περιλαμβάνει κοντές αλυσίδες με ραβδόμορφους ΠΔ (όπως δείχνεται στη δημοσίευση 75). Επίσης η σταθερή αυτή τιμή της $\Phi(s,t)$ μειώνεται με το χρόνο, όπως αναμενόταν.



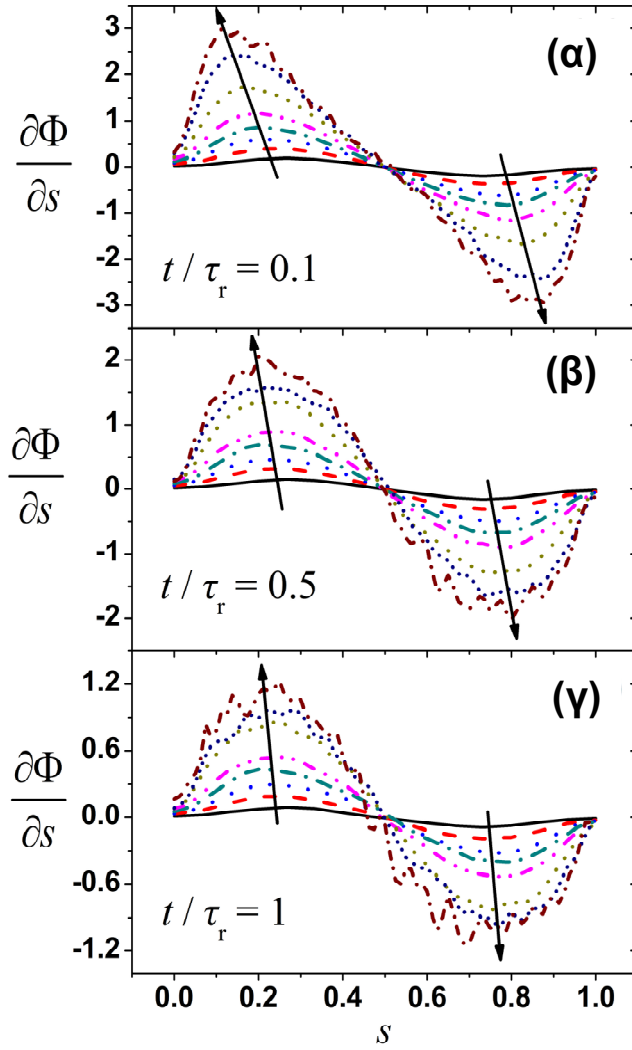
Σχ. 54: Γραφική παράσταση της συνάρτησης $\Phi(s,t)$ συναρτήσει του s για τα 8 διαθέσιμα συστήματα DPD για τρεις διαφορετικούς ανηγμένους χρόνους (α) $t/\tau_r = 0.1$, (β) $t/\tau_r = 0.5$ και (γ) $t/\tau_r = 1$.

Καθώς μετακινούμαστε σε συστήματα με μακρύτερες αλυσίδες, παρατηρούμε ότι η καμπύλη της $\Phi(s,t)$ σταδιακά αλλάζει το σχήμα της. Κοντά στο κέντρο του ΠΔ ($s=0.5$) η $\Phi(s,t)$ λαμβάνει μεγαλύτερες τιμές από ό,τι κοντά στα άκρα του ($s=0$ και $s=1$). Όσο μακρύτερες, μάλιστα, είναι οι αλυσίδες, τόσο μεγαλύτερη η διαφορά ανάμεσα στις τιμές της $\Phi(s,t)$ του άκρου και του κέντρου του ΠΔ. Δεδομένου ότι οι μακρύτερες αλυσίδες αντιστοιχούν σε ΠΔ που έχουν μορφή τυχαίων περιπάτων (όπως δείχθηκε στη δημοσίευση 75) αντιλαμβανόμαστε ότι οι εξαρτημένες από την τιμή του s καμπύλες του $\Phi(s,t)$ που αναφέραμε παραπάνω, αντιστοιχούν σε ΠΔ με μορφή τυχαίου

περιπάτου. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφέρουμε ότι για πολύ μακριές αλυσίδες ο ΠΔ είναι πραγματικά τυχαίος περίπατος.

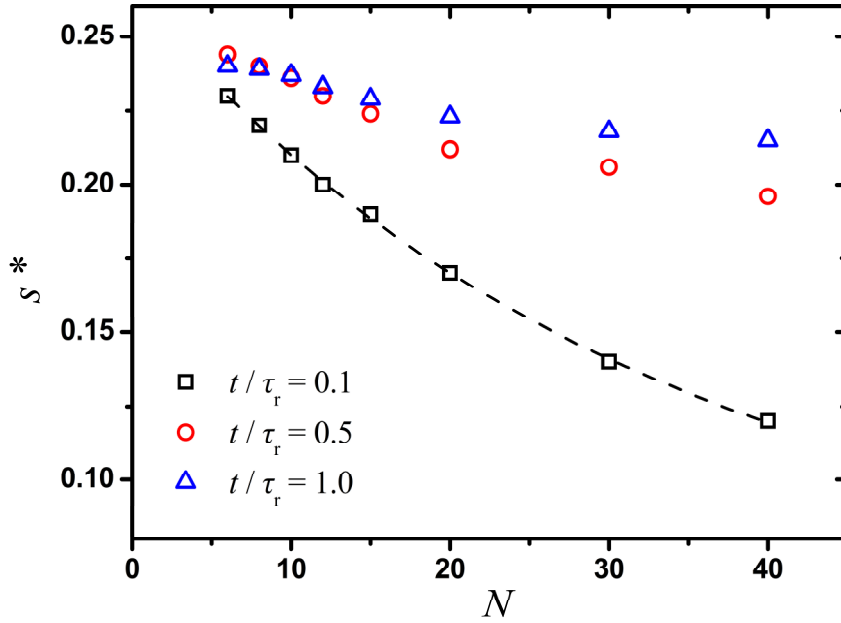
Επομένως, η σταδιακή αλλαγή του σχήματος των καμπύλων $\Phi(s,t)$, καθώς το μήκος των αλυσίδων αυξάνει, αντιστοιχεί στη σταδιακή μετάβαση από ραβδόμορφους ΠΔ σε ΠΔ που έχουν μορφή τυχαίων περιπάτων και στη σταδιακή εμφάνιση της επίδρασης των διαπλοκών. Επίσης, οι μεγάλες τιμές που λαμβάνει η $\Phi(s,t)$ κοντά στο κέντρο των ΠΔ υποδεικνύει ότι τα εφαπτόμενα διανύσματα των κεντρικών τμημάτων των ΠΔ χάνουν τη συσχέτισή τους πιο αργά σε σχέση με τα διανύσματα των ακραίων τμημάτων.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός κατά το οποίο, καθώς μετακινούμαστε από το κέντρο των ΠΔ προς το άκρο τους, η κλίση της $\Phi(s,t)$ μικραίνει, μέχρι να μηδενιστεί, οπότε και η καμπύλη της $\Phi(s,t)$ γίνεται παράλληλη στον x - άξονα. Αυτό το 'φαινόμενο των άκρων' είναι περισσότερο εμφανές στο Σχ. 55, όπου δείχνουμε τη γραφική παράσταση της μερικής παραγώγου της συνάρτησης $\Phi(s,t)$ ως προς s συναρτήσει της s για διάφορους χρόνους. Παρατηρούμε ότι, καθώς μετακινούμαστε σε συστήματα με μακρύτερες αλυσίδες, εμφανίζονται ένα μέγιστο και ένα συμμετρικό του ελάχιστο, τα οποία αντιστοιχούν στα σημεία καμπής της $\Phi(s,t)$ (μεταξύ $s=0$ και $s=0.5$) του Σχ. 54. Για όλους τους χρόνους, καθώς το μήκος των αλυσίδων αυξάνει, τα μέγιστα μετακινούνται προς μικρότερες τιμές της μεταβλητής s , ενώ τα ελάχιστα προς μεγαλύτερες τιμές, κατά τη κατεύθυνση που δείχνουν τα μαύρα βέλη. Επομένως θα μπορούσαμε να ισχυριστούμε ότι, στο όριο των αλυσίδων απείρου μήκους, τα φαινόμενα των άκρων που περιγράψαμε εξαφανίζονται.



Σχ. 55: Γραφική παράσταση της μερικής παραγώγου της συνάρτησης $\Phi(s,t)$ ως προς s συναρτήσει της s για τα οκτώ συστήματα DPD που εξετάζουμε και για τους ίδιους χρόνους με αυτούς του Σχ. 54.

Για να ερευνήσουμε περισσότερο τον παραπάνω ισχυρισμό, κατασκευάζουμε στο Σχ. 56, τη γραφική παράσταση της μεταβλητής s^* , που αποτελεί την τιμή της s στην οποία εμφανίζονται τα μέγιστα του Σχ. 55 συναρτήσει του μήκους των αλυσίδων N για τους ίδιους χρόνους με αυτούς των Σχ. 54 και Σχ. 55. Παρατηρούμε ότι για όλους τους χρόνους η τιμή της s^* μειώνεται καθώς το μήκος των αλυσίδων αυξάνεται. Για μικρούς χρόνους ($t/\tau_r = 0.1$), και για πολύ μακριές αλυσίδες ($N \rightarrow \infty$) μπορούμε να εκτιμήσουμε ότι η s^* πλησιάζει ασυμπτωτικά την τιμή μηδέν. Εντούτοις για μεγαλύτερους χρόνους παρατηρούμε ότι η s^* μειώνεται με μικρότερο ρυθμό και καταλήγει σε ένα πλατό όπου $s^* > 0$.



Σχ. 56: Γραφική παράσταση της τιμής s στην οποία εμφανίζονται τα μέγιστα του Σχ. 55 συναρτήσει του μήκους των αλυσίδων N για τους ίδιους χρόνους με αυτούς των Σχ. 54 και Σχ. 55. Η διακεκομμένη καμπύλη αναπαριστά την προσέγγιση των δεδομένων για χρόνο $t/\tau_r = 0.1$ από τη συνάρτηση (33).

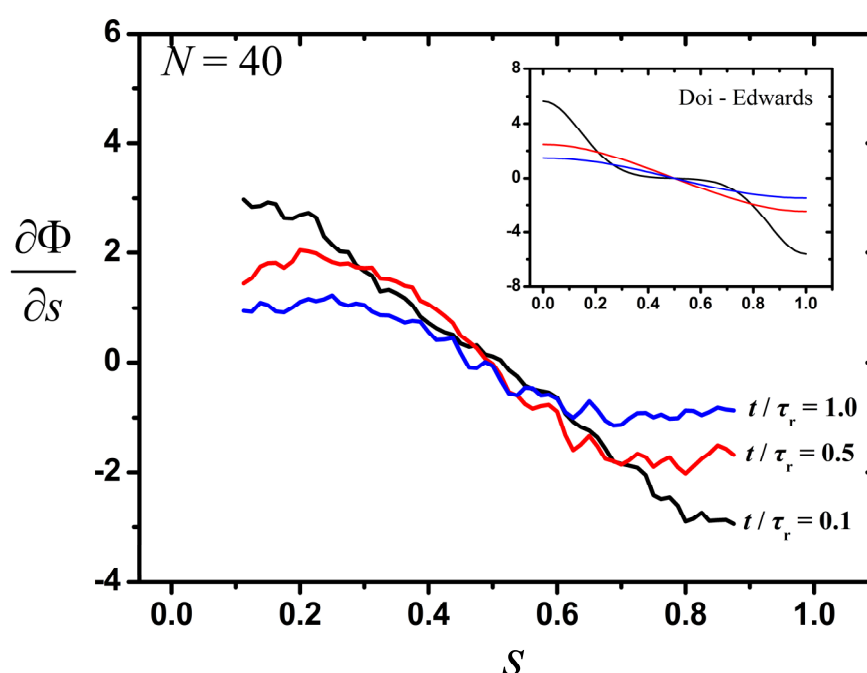
Η διακεκομμένη καμπύλη αποτελεί την προσέγγιση των δεδομένων για χρόνους $t/\tau_r = 0.1$, από τη συνάρτηση:

$$s^* = \frac{A}{1 + BN^x} \quad (33)$$

Παρατηρούμε ότι η συνάρτηση προσεγγίζει αρκετά καλά τα δεδομένα μας και μάλιστα οι τιμές των παραμέτρων που προέκυψαν είναι: $A = 0.26$, $B = 0.02$ και $x = 1.15$. Για πολύ κοντές αλυσίδες ($N \rightarrow 0$), $s^* = A = 0.26$ ενώ για πολύ μακριές ($N \rightarrow \infty$), $s^* \rightarrow 0$. Το τελευταίο επιβεβαιώνει για άλλη μια φορά τον παραπάνω ισχυρισμό μας κατά τον οποίο τα φαινόμενα των άκρων εξαφανίζονται για πολύ μακριές αλυσίδες.

Χρησιμοποιώντας την παραπάνω εκτίμηση, κατά την οποία τα ακρότατα στη μερική παράγωγο της $\Phi(s,t)$ εξαφανίζονται για πολύ μακριές αλυσίδες, κατασκευάζουμε στο Σχ. 57 τη γραφική παράσταση της μερικής παραγώγου της $\Phi(s,t)$ συναρτήσει της s για το σύστημα με τις μακρύτερες αλυσίδες ($N = 40$) και για τους ίδιους χρόνους όπως και στα προηγούμενα διαγράμματα. Αυτή τη φορά αποκρύπτουμε τα μέρη των καμπύλων πριν και μετά από τα μέγιστα και ελάχιστα αντίστοιχα. Με

αυτόν τον τρόπο έχουμε ‘αφαιρέσει τεχνητά’ τα φαινόμενα των άκρων και έχουμε ‘αναπαράγει’ τη μορφή της $\Phi(s,t)$ στο όριο των πολύ μεγάλων αλυσίδων. Παρατηρούμε ότι οι καμπύλες $\Phi(s,t)$ έχουν παρόμοια μορφή με αυτές που προβλέπονται από τη θεωρία Doi – Edwards¹ και έχουν σχεδιαστεί στο ένθετο διάγραμμα του Σχ. 57. Επομένως μπορούμε να συμπεράνουμε ότι στο όριο που οι αλυσίδες γίνονται πολύ μακριές η συναρτησιακή μορφή της $\Phi(s,t)$, η οποία, όπως περιγράψαμε στο 6.4, επηρεάζεται και από τους τρεις μηχανισμούς χαλάρωσης (ερπυσμός, ΔΜ-ΠΔ, και ΑΔ) προσεγγίζει αυτή που προβλέπεται από τη θεωρία Doi – Edwards¹.

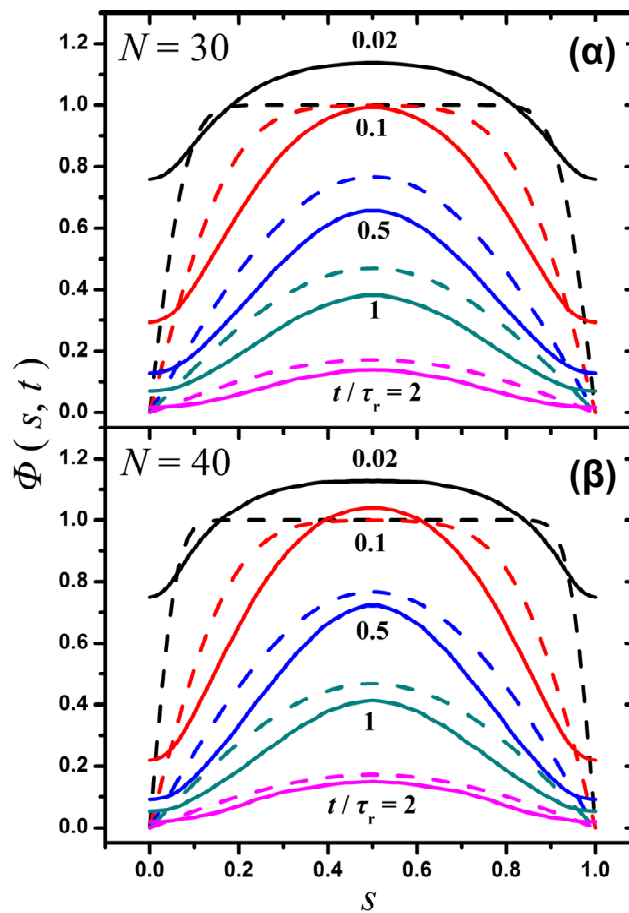


Σχ. 57: Γραφική παράσταση της μερικής παραγώγου της $\Phi(s,t)$ συναρτήσει της s για το σύστημα με τις μακρύτερες αλυσίδες ($N = 40$). Τα φαινόμενα των άκρων που εμφανίζονται στο Σχ. 55 αποκρύπτονται ‘τεχνητά’ ώστε να είναι εφικτή μια σύγκριση με τις προβλέψεις του μοντέλου Doi – Edwards που δείχνονται στο ένθετο διάγραμμα.

6.6 Σύγκριση με το σωληνοειδές μοντέλο που περιλαμβάνει τους μηχανισμούς χαλάρωσης ερπυσμού και ΔΜ-ΠΔ

Στην ενότητα αυτή θα συγκρίνουμε την υπολογιζόμενη συνάρτηση $\Phi(s,t)$ για τα συστήματα DPD με $N = 30$ και $N = 40$ με τις προβλέψεις του σωληνοειδούς μοντέλου ο οποίος περιλαμβάνει τους μηχανισμούς του ερπυσμού και των ΔΜ-ΠΔ.

Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 6.4, στην περίπτωση που ο μηχανισμός ΔΜ-ΠΔ δρα μαζί με το μηχανισμό του ερπυσμού, η $\Phi(s,t)$ δίνεται από την ίδια εξίσωση με αυτήν του μοντέλου που περιλαμβάνει μόνο το μηχανισμό του ερπυσμού (εξίσωση (25)) με τη μόνη διαφορά ότι ένας ολικός χαρακτηριστικός χρόνος $\tau_{d,f}$ αντικαθιστά τον χαρακτηριστικό χρόνο $\tau_{d,0}$ που αντιστοιχεί μόνο στο μηχανισμό του ερπυσμού. Στο Σχ. 58 (α) και (β), έχουμε κατασκευάσει τη γραφική παράσταση της $\Phi(s,t)$ συναρτήσεως της s , για τα συστήματα με $N = 30$ και $N = 40$ για πέντε διαφορετικούς χρόνους ανηγμένους με τ_r . Με διακεκομμένες καμπύλες έχουμε αναπαραστήσει τις προβλέψεις του σωληνοειδούς μοντέλου το οποίο περιλαμβάνει και τους δύο μηχανισμούς: ερπυσμού και ΔΜ-ΠΔ. Οι τελευταίες έχουν προκύψει χρησιμοποιώντας την εξίσωση (25) όπου για $t/\tau_{d,0}$, θέτουμε τους πέντε διαφορετικούς ανηγμένους χρόνους t/τ_r .



Σχ. 58: Γραφική παράσταση της συνάρτησης $\Phi(s,t)$ για τα συστήματα με (α) $N = 30$ και (β) $N = 40$ συναρτήσεως του s για τους διάφορους χρόνους που σημειώνονται στο διάγραμμα. Οι διακεκομμένες γραμμές αναπαριστούν την πρόβλεψη του σωληνοειδούς μοντέλου που περιλαμβάνει τους μηχανισμούς του ερπυσμού και των ΔΜ-ΠΔ. Οι

συνεχείς γραμμές αναπαριστούν την $\Phi(s,t)$ που έχει υπολογισθεί χρησιμοποιώντας τη μέθοδό μας.

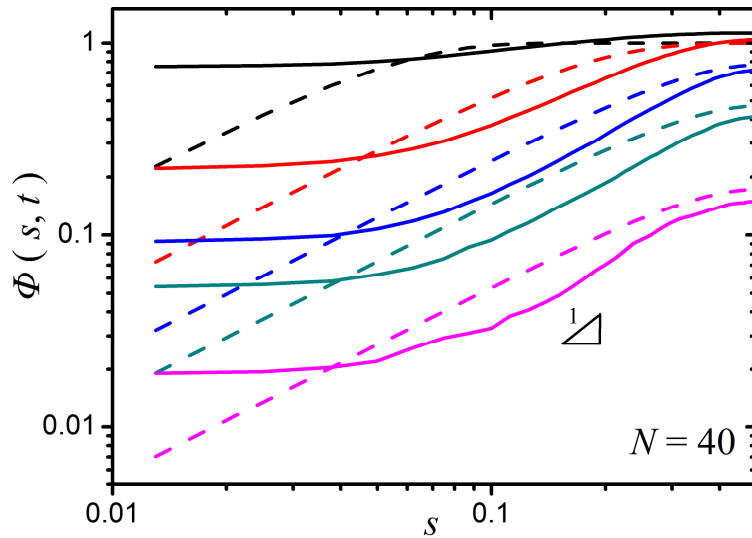
Όπως αναφέραμε στην ενότητα 6.3, έχουμε επιλέξει να κανονικοποιήσουμε τη συνάρτηση $\Phi(s,t)$ χρησιμοποιώντας το N_e που προκύπτει από την τοπολογική ανάλυση των συστημάτων DPD, η οποία έχει πραγματοποιηθεί στη δημοσίευση 75, και όχι με ένα N_e επιλεγμένο κατάλληλα ώστε για $t/\tau_r \rightarrow 0$ η $\Phi(s=0.5,t) = 1$. Η τελευταία επιλογή θα οδηγούσε σε μια μη συστηματική και μη ελέγξιμη διόρθωση του τοπολογικά προσδιορισμένου N_e για όλα τα συστήματα που μελετάμε. Ωστόσο, η δική μας επιλογή κανονικοποιεί επιτυχώς την $\Phi(s,t)$ με ένα πολύ μικρό σφάλμα. Πράγματι, για $t/\tau_r = 0.02$ το $\Phi(s=0.5,t) = 1.13$ για το σύστημα $N = 30$ και $\Phi(s=0.5,t) = 1.14$, για το σύστημα $N = 40$. Η μικρή απόκλιση από τη μονάδα που προκύπτει από την κανονικοποίηση που επιλέξαμε θα μπορούσε να οφείλεται στο γεγονός κατά το οποίο το μήκος των υποαλυσίδων $Kuhn$ των ΠΔ που εκφράζεται από το N_e και τη αντιστοίχιση των ΠΔ σε τυχαίους περιπάτους μέσω της εξίσωσης (31), είναι μεγαλύτερο από το πραγματικό μήκος βήματος των τυχαίων περιπάτων.

Παρατηρούμε ότι οι τιμές της $\Phi(s,t)$ είναι μικρότερες από αυτές που προβλέπονται από το σωληνοειδές μοντέλο που χρησιμοποιούμε. Η διαφορά αυτή οφείλεται καθαρά στην ύπαρξη του μηχανισμού ΑΔ, ο οποίος συμπεριλαμβάνεται στους δικούς μας υπολογισμούς. Τα τοπικά άλματα που προκαλεί ο μηχανισμός ΑΔ αναγκάζει τα εφαπτόμενα διανύσματα $\mathbf{u}(s,t)$, να χάνουν τη συσχέτισή τους γρηγορότερα, μετατοπίζοντας έτσι την $\Phi(s,t)$ σε μικρότερες τιμές.

Ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό που εμφανίζουν οι καμπύλες $\Phi(s,t)$ σε μικρούς χρόνους είναι ότι δεν λαμβάνουν μηδενικές τιμές κοντά στα άκρα των αλυσίδων, όπως συμβαίνει με τις προβλέψεις του σωληνοειδούς μοντέλου. Στο σωληνοειδές μοντέλο, σε μικρούς χρόνους, ο προσανατολισμός των ΠΔ θεωρείται ότι χάνει αμέσως την αυτοσυσχέτισή του κοντά στα άκρα τους. Αυτή η συμπεριφορά μάλιστα περιγράφεται και από τις συνοριακές συνθήκες που χρησιμοποιούνται στο μοντέλο, κατά τις οποίες: $\Phi(s=0,t) = 0$ και $\Phi(s=1,t) = 0$. Επομένως οι μη μηδενικές τιμές της $\Phi(s,t)$ κοντά στα άκρα των αλυσίδων υποδηλώνουν ότι οι ΠΔ μας δεν μπορούν να απολέσουν άμεσα την αυτοσυσχέτισή τους. Παρόμοια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί και από τους Stephanou et al⁸⁰. Οι τελευταίοι υπολογίζουν την πιθανότητα επιβίωσης σωληνοειδών τμημάτων, $\psi(s,t)$ (και όχι τη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης προσανατολισμού $\Phi(s,t)$) για

συστήματα μοριακής δυναμικής PE και PB αναλύοντας τη χρονική εξέλιξη των τμημάτων των ΠΔ εντός και εκτός ενός σωλήνα που χρησιμοποιούν για να περιβάλλουν τις αλυσίδες τους. Παρατηρούν ότι η $\psi(s,t)$ κοντά στα άκρα των αλυσίδων δεν λαμβάνει μηδενική τιμή η οποία να αντιστοιχεί σε μηδενικό χρόνο ζωής των άκρων των αλυσίδων. Μη μηδενικές τιμές των άκρων των αλυσίδων έχουν επίσης παρατηρηθεί και από τους Kröger – Hess⁸¹ καθώς και από τους Aoyagi – Doi⁸². Επίσης οι δικές μας παρατηρήσεις όσον αφορά τα ακραία τμήματα των ΠΔ είναι σε συμφωνία με την μελέτη των Ruymbeke et al. Οι τελευταίοι⁸³, στην προσπάθειά τους να λύσουν την λεγόμενη ‘ασυμφωνία χρόνου – τάσης’ (time – stress discrepancy) οδηγούνται στο να επεκτείνουν τεχνητά τα άκρα των αλυσίδων τους προσθέτοντας επιπλέον μάζες, γεγονός που οδηγεί στην αύξηση του μήκους των αλυσίδων. Πράγματι η αύξηση του μήκους των δικών μας ΠΔ από τα άκρα τους θα μπορούσε να οδηγήσει τελικά στην πτώση των καμπύλων $\Phi(s,t)$ στο μηδέν για $s \rightarrow 0$ και $s \rightarrow 1$.

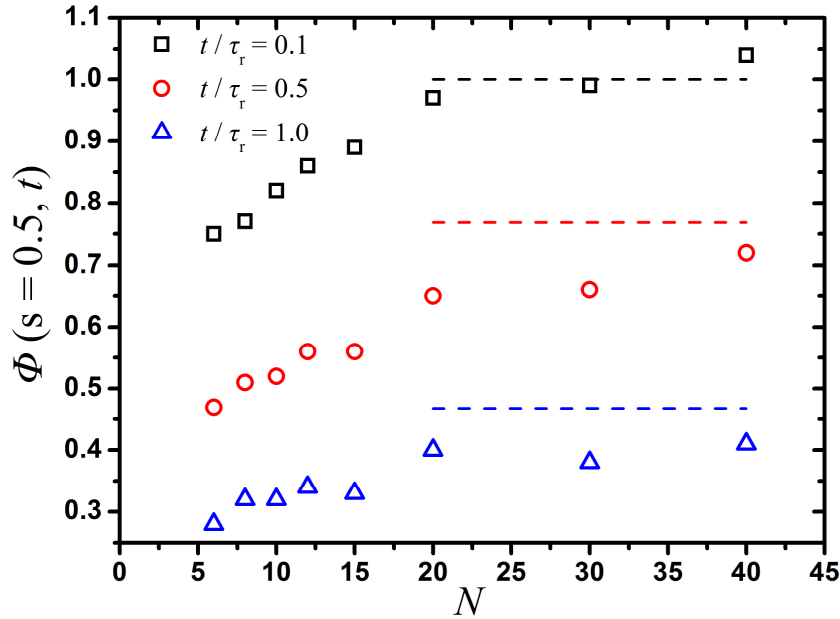
Επίσης, παρατηρούμε ότι, για όλους τους χρόνους, οι καμπύλες $\Phi(s,t)$ κοντά στα άκρα των ΠΔ τείνουν να γίνουν σταθερές. Τέτοιου είδους συμπεριφορά δεν εμφανίζεται στις προβλέψεις του σωληνοειδούς μοντέλου. Το φαινόμενο αυτό είναι περισσότερο εμφανές στο Σχ. 59, όπου έχουμε τη γραφική παράσταση, σε λογαριθμική κλίμακα, της $\Phi(s,t)$ συναρτήσεως της s για το σύστημα με $N = 40$. Παρατηρούμε ότι από $s = 0$ έως $s = 0.08$ και φυσικά από $s = 0.92$ έως $s = 1$ (επειδή η $\Phi(s,t)$ είναι συμμετρική γύρω από την $s = 0.5$), οι $\Phi(s,t)$ καμπύλες είναι σταθερές, ενώ $\Phi(s,t) \sim s$, σύμφωνα με τις προβλέψεις του σωληνοειδούς μοντέλου. Όπως σχολιάσαμε στην προηγούμενη ενότητα, σταθερές ως προς s καμπύλες $\Phi(s,t)$ υποδηλώνουν ότι τα ακραία τμήματα των ΠΔ είναι ραβδόμορφα. Έτσι, χρησιμοποιώντας το Σχ. 59, μπορούμε να εκτιμήσουμε το ποσοστό του μήκους του ΠΔ το οποίο είναι ραβδόμορφο για το σύστημα με $N = 40$, λαμβάνοντας υπόψιν μας ότι η μεταβλητή s είναι μια ανηγμένη με το μήκος των ΠΔ καμπυλόγραμμη συντεταγμένη. Συγκεκριμένα, βρίσκουμε ότι περίπου το 8% των ΠΔ κοντά στα άκρα του είναι ραβδόμορφο. Επιπλέον παρατηρούμε ότι από $s = 0.08$ έως $s = 0.2$ και για χρόνους μεγαλύτερους από $t / \tau_r = 0.02$, η $\Phi(s,t) \sim s$ που είναι σε συμφωνία με τις προβλέψεις του σωληνοειδούς μοντέλου.



Σχ. 59: Γραφική παράσταση σε λογαριθμική κλίμακα της $\Phi(s, t)$ συναρτήσεως της s για τους ίδιους χρόνους με αυτούς του Σχ. 58. Οι χρόνοι αυξάνονται από πάνω προς τα κάτω.

Οι Koga et al.⁸⁴ έχουν παρατηρήσει το παραπάνω φαινόμενο στο επίπεδο της πιθανότητας επιβίωσης σωληνοειδών τμημάτων $\psi(s, t)$. Συγκεκριμένα, υπολόγισαν την $\psi(s, t)$, από την αριθμητική επίλυση της μερικής διαφορικής εξίσωσης τύπου αντίδρασης – διάχυσης, παρόμοια με αυτή που χρησιμοποίησαν οι Pattamaprom et al.^{85, 86, 87} στο διπλά διαπλεγμένο μοντέλο (dual constraint model), η οποία αποτελείται από δύο όρους: έναν για να περιγράψει την κίνηση μέσου ερπυσμού και δεύτερο για το μηχανισμό ΔΜ-ΠΔ. Επίσης συνέκριναν την υπολογιζόμενη συνάρτηση, $\psi(s, t)$, με τις προβλέψεις του σωληνοειδούς μοντέλου που περιλαμβάνει όμως μόνο το μηχανισμό του ερπυσμού και διαπίστωσαν ότι οι $\psi(s, t)$ καμπύλες τους εμφανίζουν συμπεριφορά πλατό κοντά στα άκρα των αλυσίδων, σε αντίθεση με το σωληνοειδές μοντέλο. Επομένως θα μπορούσαμε και εμείς να ισχυριστούμε ότι αυτού του είδους η συμπεριφορά μπορεί να προέρχεται από το μηχανισμό ΔΜ-ΠΔ που επίσης περιλαμβάνεται στις προσομοιώσεις μας.

Στο Σχ. 60 έχουμε σχεδιάσει τη γραφική παράσταση της κεντρικής τιμής της συνάρτησης $\Phi(s, t)$, δηλαδή της $\Phi(s=0.5, t)$, συναρτήσεως του μήκους των αλυσίδων για όλα τα διαθέσιμα συστήματα DPD και για τρεις διαφορετικούς ανηγμένους χρόνους. Οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στις προβλέψεις του σωληνοειδούς μοντέλου οι οποίες προκύπτουν αν στην εξίσωση (25) θέσουμε όπου $t/\tau_{d,0}$, τους τρεις ανηγμένους χρόνους t/τ_r και όπου $s = 0.5$.



Σχ. 60: Γραφική παράσταση της $\Phi(s=0.5, t)$ συναρτήσεως του μήκους των αλυσίδων N για τους ίδιους χρόνους με αυτούς του Σχ. 54. Οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στις προβλέψεις του σωληνοειδούς μοντέλου που περιλαμβάνει τους μηχανισμούς χαλάρωσης του ερπυσμού και των ΔΜ-ΠΔ.

Παρατηρούμε ότι, σύμφωνα με τις προβλέψεις του σωληνοειδούς μοντέλου, το οποίο, όπως προαναφέραμε, δεν συμπεριλαμβάνει το μηχανισμό ΑΔ, οι τιμές της $\Phi(s=0.5, t)$ είναι ανεξάρτητες του μήκους των αλυσίδων, N , για όλους τους ανηγμένους χρόνους. Το ερώτημα που τίθεται είναι αν η παρουσία του ΑΔ μεταβάλλει την εξάρτηση της $\Phi(s=0.5, t)$ από το μήκος των αλυσίδων. Δυστυχώς, στη βιβλιογραφία δεν έχει αναπτυχθεί κάποιο θεωρητικό μοντέλο για τη συνάρτηση $\Phi(s, t)$, που να περιλαμβάνει και τους τρεις μηχανισμούς χαλάρωσης. Αντιθέτως έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα για τη συνάρτηση $\psi(s, t)$ που να περιλαμβάνουν όλους τους μηχανισμούς. Εντούτοις, παρατηρούμε από τα δικά μας αποτελέσματα (τα οποία περιλαμβάνουν όλους τους μηχανισμούς), ότι για όλους τους χρόνους καθώς το μήκος των αλυσίδων αυξάνει, η τιμή $\Phi(s=0.5, t)$ επίσης αυξάνει μέχρι να καταλήξει σε ένα πλατό. Επομένως, η παρουσία του μηχανισμού ΑΔ δεν φαίνεται να επηρεάζει τη μορφή της εξάρτησης του $\Phi(s=0.5, t)$ από το N , για μεγάλα N . Επίσης, παρατηρούμε ότι οι

τιμές των περιοχών του πλατό είναι αρκετά κοντά (ιδιαίτερα αυτές του μεγαλύτερου χρόνου $t/\tau_r = 1$) στις προβλέψεις του σωληνοειδούς μοντέλου.

Τέλος, από το μήκος των αλυσίδων στο οποίο παρατηρείται η αλλαγή κλίσης της $\Phi(s=0.5,t)$ μπορούμε να εκτιμήσουμε το M_c εκφρασμένο σε αριθμούς σφαιριδίων ($N_c = 20$). Η εκτίμηση αυτή είναι σε συμφωνία με την εκτίμηση του M_c της δημοσίευσης 77, η οποία έχει προκύψει από την εξάρτηση του ιξώδους η_m από το μήκος των αλυσίδων για τα ίδια συστήματα DPD που μελετήσαμε και εμείς. Επομένως υπολογίζοντας τις τιμές $\Phi(s=0.5,t)$, μπορούμε να εκτιμήσουμε δυναμικά το κρίσιμο μοριακό βάρος M_c χρησιμοποιώντας την απλή μεθοδολογία που περιγράψαμε.

7 Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα

7.1 Συμπεράσματα

Τα κυριότερα συμπεράσματα της διδακτορικής διατριβής είναι τα παρακάτω:

1. Κατασκευάστηκε ένας αλγόριθμος εντοπισμού των διαπλοκών στο χώρο και το χρόνο. Ο αλγόριθμος αυτός μπορεί να εφαρμοσθεί σε ένα οποιοδήποτε πολυμερικό σύστημα (πολυμερικά τήγματα, πολυμερικές υάλους, ελαστομερή) με σκοπό τον εντοπισμό και την δυναμική παρακολούθηση των διαπλοκών.
2. Με βάση τη μικροσκοπική περιγραφή των διαπλοκών αναπτύχθηκε μια αυτοσυνεπής μεθοδολογία για την επιλογή των ισχυρών τοπικών συνδέσμων.
3. Τέλος, χρησιμοποιώντας τη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης διαμόρφωσης, $\Phi(s,t)$, παρουσιάστηκε μια απλή μεθοδολογία η οποία μπορεί να βοηθήσει στην εύκολη και γρήγορη εκτίμηση του κρίσιμου μοριακού βάρους, M_c , για ένα οποιοδήποτε πολυμερικό σύστημα.

7.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Με βάση τα κυριότερα συμπεράσματα που περιγράφηκαν στην προηγούμενη ενότητα, προκύπτουν οι παρακάτω προτάσεις για μελλοντική έρευνα:

1. Ο αλγόριθμος εντοπισμού των διαπλοκών θα μπορούσε να εφαρμοσθεί και σε άλλα πολυμερικά συστήματα όπως πολυμερικές υάλους με σκοπό την δυναμική παρακολούθηση των διαπλοκών κάτω από συνθήκες παραμόρφωσης. Επίσης, λόγω της ευαισθησίας της ακτίνας καμπυλότητας, ο αλγόριθμος μπορεί να εφαρμοσθεί και για την μελέτη της δυναμικής ευλύγιστων ραβδόμορφων πολυμερικών ινών (flexible rod polymeric fibers). Τέλος θα μπορούσε να εφαρμοσθεί και σε βιολογικά διαπλεγμένα συστήματα όπως το DNA.
2. Η αυτοσυνεπής μεθοδολογία που αναπτύχθηκε για την επιλογή των ισχυρών τοπικών συνδέσμων μπορεί να βοηθήσει μελλοντικά στην αντιστοίχιση ενός ατομιστικού πολυμερικού συστήματος σε ένα μεσοσκοπικό σύστημα ολισθαινόντων συνδέσμων.

3. Τέλος η απλή μεθοδολογία που αναπτύχθηκε με βάση τη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης διαμόρφωσης, $\Phi(s,t)$, για την εκτίμηση του κρίσιμου μοριακού βάρους, M_c , θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε ένα οποιοδήποτε πολυμερικό σύστημα.

8 Βιβλιογραφία

- ¹ M. Doi & S. F. Edwards, ‘The Theory of Polymer Dynamics’, Oxford University Press, NY, 1986.
- ² J.E. Mark, ‘Physical Properties of Polymers’, 2nd Edition, American Chemical Society, Washington DC, 1993.
- ³ W. W. Graessley & S. F. Edwards, *Polymer*, 1981, **22**, 1329.
- ⁴ H. Watanabe, *Prog. Pol. Sci.*, 1999, **24**, 1253.
- ⁵ T. C. B. McLeish, *Adv. Phys.*, 2002, 51, 1379-1527.
- ⁶ D. Richter, M. Monkenbusch, A. Arbe & J. Colmenero, *Adv. Polym. Sci.*, 2005, **174**.
- ⁷ J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, Wiley, New York, 1986.
- ⁸ T. A. Kavassalis, J. Noolandi, *J. Phys. Rev. Lett.*, 1987, **59**, 2674
- ⁹ L. J. Fetters, D. J. Lohse, D. Richter, T. A. Witten, A. Zirkel, *Macromolecules*, 1994, **27**, 4639.
- ¹⁰ N. Heynmans, *Macromolecules*, 2000, **33**, 4226.
- ¹¹ S. T. Milner, *Macromolecules*, 2005, **38**, 4929.
- ¹² Theodorou, D. N., *In Bridging Time Scales: Molecular Simulations for the Next Decade*, P. Nielaba, , M. Mareschal, G. Ciccotti, Eds., Springer-Verlag: Berlin, 2002.
- ¹³ K. Kremer, *In Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to Proteins*, N. Attig, K. Binder, H. Grubmüller, K. Kremer, Eds., NIC Lecture Notes 23, NIC: Jülich, Germany, 2004.
- ¹⁴ M. Kröger, J. Ramírez & H. C. Öttinger, *Polymer*, 2002, **43**, 477.
- ¹⁵ V. A. Harmandaris, V. G. Mavrantzas, D. N. Theodorou, M. Kröger, J. Ramírez, H. C. Öttinger & D. Vlassopoulos, *Macromolecules*, 2003, **36**, 1376.
- ¹⁶ J. T. Padding & W. J. Briels, *J. Chem. Phys.*, 2004, **20**, 2996.
- ¹⁷ P. G. de Gennes, ‘Scaling Concepts in Polymer Physics’, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1979.
- ¹⁸ R.G. Larson, ‘The Structure and Rheology of Complex Fluids’, Oxford University Press, NY, 1999.
- ¹⁹ S. F. Edwards, *Br. Polym. J.* 1977, **9**, 140.

-
- ²⁰ R. Everaers, S. K. Sukumaran, G. S. Grest, C. Svaneborg, A. Sivasubramanian & K. Kremer, *Science*, 2004, **303**, 823.
- ²¹ M. Kröger, *Comput. Phys. Commun.*, 2005, **168**, 209.
- ²² C. Tzoumanekas & D. N. Theodorou, *Macromolecules*, 2006, **39**, 4592.
- ²³ S. Shanbhag & M. Kröger, *Macromolecules*, 2007, **40**, 2897.
- ²⁴ R.G. Larson, 'Structure and Rheology of Molten Polymers', Hanser Gardner Publications, Ohio, 2005.
- ²⁵ C. Tsenoglou, *Macromolecules*, 1991, **24**, 1762.
- ²⁶ W. H. Tuminello, *Polym. Eng. Sci.*, 1986, 26, 1339.
- ²⁷ J. des Cloizeaux, *Macromolecules*, 1990, **23**, 4678.
- ²⁸ G. Marucci, *J. Poly. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1985, **23**, 159.
- ²⁹ H. Tasaki, J-I Takimoto & M. Doi, *Comput. Phys. Commun*, 2001, **142**, 136.
- ³⁰ M. Doi & J-I Takimoto, *Philos Trans R Soc London, Ser A*, 2003, **361**, 641.
- ³¹ S. Shanbhag, RG Larson, J-I Takimoto & M. Doi, *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **87**, 195502.
- ³² Y. Masubuchi, J-I Takimoto, K. Koyama, G. Ianniruberto, G. Marucci & F. Greco, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 4387.
- ³³ Y. Masubuchi, G. Ianniruberto, F. Greco & G. Marucci, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 6925.
- ³⁴ T. Yaoita, T. Isaki, Y. Masubuchi, H. Watanabe, G. Ianniruberto & F. Greco, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 12650.
- ³⁵ J.D. Schieber, J. Neergaard & S. Gupta, *J. Rheol.*, 2003, **47**, 213.
- ³⁶ D. M. Nair & J.D. Schieber, *Macromolecules*, 2006, **39**, 3386.
- ³⁷ A. E. Likhtman, *Macromolecules*, 2005, **38**, 6128.
- ³⁸ F. Xu, M. M. Denn & J. D. Schieber, *J. Rheol.*, 2006, **50**, 477.
- ³⁹ C. Tzoumanekas, D. N. Theodorou, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2006, **10**, 61.
- ⁴⁰ A. E. Likhtman, T.C. B. McLeish, *Macromolecules*, 2002, **35**, 6332.
- ⁴¹ M. Rubinstein, *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**, 5291.
- ⁴² C. C. Hua & J. D. Schieber, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 10018.

-
- ⁴³ J. Neergaard & J. D. Schieber, *J. Non-Newtonian Fluid Mech*, 2002, **105**, 111.
- ⁴⁴ K. Iwata & S. Edwards, *Macromolecules*, 1988, **21**, 21901.
- ⁴⁵ K. Iwata & S. Edwards, *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 4567.
- ⁴⁶ Colin C. Adams, 'The Knot Book', W. H. Freeman and Company, NY, 1999.
- ⁴⁷ O. Gonzalez & J.H. Maddocks, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1999, **96**, 4769.
- ⁴⁸ O. Gonzalez, J.H. Maddocks, F.Schuricht & H. von der Mosel, *Calculus of Variations and Partial Differential Equations*, 2002, **14**, 29.
- ⁴⁹ O. Gonzalez & R. de la Llave, *Journal of Statistical Physics*, 2003, **110**, 35.
- ⁵⁰ F. Greco, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **88**, 108301.
- ⁵¹ F. Greco, *Macromolecules*, 2004, **37**, 10079.
- ⁵² J. des Cloizeaux, *J. Phys. I Fr.*, 1993, **3**, 61-68, 1523-1539.
- ⁵³ J. des Cloizeaux, *J. Phys. I Fr.*, 1993, **4**, 539-550.
- ⁵⁴ M. G. Martin, J. I. Siepmann, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 2596.
- ⁵⁵ M. G. Martin, J. I. Siepmann, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 4508.
- ⁵⁶ G. G. R. Auhl, R. Everaers, K. Kremer & S. Plimpton, *J. Chem. Phys.*, 2003, **24**, 12718.
- ⁵⁷ N. C. Karayiannis, V. G. Mavrantzas & D. N. Theodorou, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **88**, 105503.
- ⁵⁸ N. C. Karayiannis, A. E. Giannousaki, V. G. Mavrantzas & D. N. Theodorou, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 5465.
- ⁵⁹ Q. Zhou, R. G. Larson, *Macromolecules*, 2006, **39**, 6737.
- ⁶⁰ K. Foteinopoulou, N. C. Karayiannis, V. Mavrantzas & M. Kröger, *Macromolecules*, 2006, **39**, 4207.
- ⁶¹ G. T. Dee, T. O., D. Walsh, *Polymer*, 1992, **33**, 3642.
- ⁶² R. Everaers, *New J. Phys.*, 1999, **1**, 12.1.
- ⁶³ J. T. Padding & W. J. Briels, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2011, **23**, 233101.
- ⁶⁴ J. T. Padding & W. J. Briels, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 2846.

-
- ⁶⁵ S. León, N. van der Vegt, L. Delle Site & K. Kremer, *Macromolecules*, 2005, **38**, 8078.
- ⁶⁶ T. Spyriouni, C. Tzoumanekas & D. N. Theodorou, *Macromolecules*, 2007, **40**, 3876.
- ⁶⁷ K. Kamio, K. Moorthi & D. N. Theodorou, *Macromolecules*, 2007, **40**, 710.
- ⁶⁸ V. A. Harmandaris & K. Kremer, *Macromolecules*, 2009, **42**, 791.
- ⁶⁹ K. Foteinopoulou, N. C. Karayiannis, V. G. Mavrantzas & M. Kröger, *Macromolecules*, 2006, **39**, 4207.
- ⁷⁰ Y. H. Lin, *Macromolecules* 1987, **20**, 3080.
- ⁷¹ R. H. Colby, M. Rubinstein & J. L. Viovy, *Macromolecules*, 1992, **25**, 996.
- ⁷² R. H. Colby & M. Rubinstein, *Macromolecules*, 1990, **23**, 2753.
- ⁷³ R. Khaliullin & J. D. Schieber, *Macromolecules*, 2009, **42**, 7504.
- ⁷⁴ Y. Wang & S.-Q. Wang, *Macromolecules*, 2011, **44**, 5427.
- ⁷⁵ C. Tzoumanekas, F. Lahmar, B. Rousseau & D. N. Theodorou, *Macromolecules*, 2009, **42**, 7474.
- ⁷⁶ H. Watanabe, O. Urakawa, T. Kotaka, *Macromolecules*, 1993, **26**, 5073
- ⁷⁷ F. Lahmar, C. Tzoumanekas, D. N. Theodorou & B. Rousseau, *Macromolecules* 2009, **42**, 7485.
- ⁷⁸ H. Watanabe & M. Tirrell, *Macromolecules* 1989, **22**, 927.
- ⁷⁹ T. Glomann, G. J. Schneider, A. R. Brás, W. Pyckhout-Hintzen, A. Wischniewski, R. Zorn, J. Allgaier & D. Richter, *Macromolecules*, 2011, **44**, 7430.
- ⁸⁰ P. S. Stephanou, C. Baig, G. Tsolou, V. G. Mavrantzas & M. Kröger, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 4904.
- ⁸¹ M. Kröger & S. Hess, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 1993, **195**, 336.
- ⁸² T. Aoyagi, M. Doi, *Computational and Theoretical Polymer Science*, 2000, **10**, 317.
- ⁸³ E. van Ruymbek, D. Vlassopoulos, M. Kapnistos, C. Liu & C. Bailly, *Macromolecules*, 2010, **43**, 525.
- ⁸⁴ J. Koga, K. Kimura, S. Homma, *Chem. Eng. Sci.*, 2007, **62**, 2330.
- ⁸⁵ C. Pattamapron, R. G. Larson & T. J. Van Dyke, *Rheological Acta*, 2000, **39**, 517.
- ⁸⁶ C. Pattamapron & R. G. Larson, *Rheological Acta*, 2001, **40**, 516.

⁸⁷ C. Pattamapron, R. G. Larson, A. Sirivat, *Rheological Acta*, 2008, **47**, 516.