



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΤΟΥ
ΑΤΑΚΤΙΚΟΥ ΠΟΛΥΣΤΥΡΕΝΙΟΥ.

ΣΠΟΥΔΑΣΤΗΣ: ΖΑΧΑΡΙΑΣ - ΦΑΙΔΩΝ ΜΠΡΟΤΖΑΚΗΣ

ΙΟΥΛΙΟΣ 2012

Επιβλέπων καθηγητής: Δώρος (Θεόδωρος) Ν. Θεοδώρου

Μέλη τριμελούς επιτροπής: Καθ. Κέκος Δημήτριος, Επίκουρος Καθ. Βουτσάς Επαμεινώνδας

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1)Περίληψη	4
2)Σκοπός	5
3)Εισαγωγή	5
4)Θεωρητικό μέρος	6
4.1)Πολυμερή	6
4.2) Θεωρία υαλωδών πολυμερικών υλικών	7
4.2.1) Υπέρψυκτη υγρή και υαλώδης κατάσταση	7
4.2.2) Υαλώδης κατάσταση	9
4.2.3) Κινητική υαλωδών υλικών	10
4.3) Θεωρητικές προσεγγίσεις της υαλώδους μετάπτωσης	11
4.3.1) Θεωρία ελεύθερου όγκου (Free Volume Theory)	11
4.3.2) Θεωρία εντροπίας απεικόνισης (Configurational Entropy Theory)	13
4.3.3) Θεωρία σύζευξης τρόπων(Mode Coupling Theory)	14
4.4) Θεωρία Σπανίων συμβάντων, το φαινόμενο της χαλάρωσης	15
4.5) Πειραματικές τεχνικές για την διερεύνηση της δυναμικής και στατικής συμπεριφοράς των υλικών.....	16
4.6) Υπολογιστικές τεχνικές για την διερεύνηση της δυναμικής και στατικής συμπεριφοράς των υαλωδών υλικών.....	19
4.6.1) Υπολογιστικές μέθοδοι μοριακής προσομοίωσης	19
4.6.1.1) Εισαγωγή	19
4.6.1.2) Στατιστικά σύνολα	19
4.6.1.3) Εργοδικότητα	21
4.6.1.4) Τεχνικές μοριακών προσομοιώσεων.....	21
4.6.1.4.1) Μοριακή Δυναμική	22
4.6.1.4.2) Μέθοδοι μοριακών μηχανισμών	26
4.7) Εγγενείς δομές	26
4.8) Στοχαστική ανάλυση Poisson	26
4.9) Μέθοδος Hazard plot	27
5) Πειραματική διαδικασία	29
5.1) Οι παράμετροι του προβλήματος	29
5.2) Η Πειραματική διαδικασία	30
5.3) Υπολογιστικά μέσα και λογισμικό	32
5.4) Στοιχεία για τους κώδικες Fortran και ψευδογλώσσα script	32
5.4.1) Λήψη των δεδομένων της πυκνότητας	32
5.4.2) Υπολογισμός του δικτύου των ελαχίστων	32
5.4.3) Εξαγωγή των χρόνων παραμονής των σημείων ($t, H(t)$)	32

5.4.4) Εξαγωγή των $k_{i \rightarrow j}$ και P_i^{eq} μέσω της λεπτομερούς ισορροπίας για χρόνο t όσο διαρκεί το πείραμα	33
5.4.5) Πιστοποίηση της ακρίβειας με την οποία λαμβάνονται δύο εγγενείς δομές ως ταυτοτικές...34	
5.4.6) Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης.	34
6) Παρουσίαση των αποτελεσμάτων	35
6.1) Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης	35
6.2) Τα διαγράμματα Hazard Plots	35
6.3) Σύγκριση των πιθανοτήτων ισορροπίας που προκύπτουν με δύο διαφορετικές μεθόδους	41
6.3.1) Εξαγωγή των σταθερών $k_{i \rightarrow j}$ και P_i^{eq} μέσω της λεπτομερούς ισορροπίας για χρόνο t όσο διαρκεί το πείραμα	41
6.3.2) Εξαγωγή του P_i^{eq} από την καταμέτρηση των φορών που βρέθηκε το σύστημα στο συγκεκριμένο ελάχιστο της δυναμικής ενέργειας κατά το πέρας του πειράματος	41
6.4) Πιστοποίηση της ακρίβειας με την οποία λαμβάνονται δύο εγγενείς δομές ως ταυτοτικές.....42	
6.5) Σύγκριση της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης που προκύπτει με δύο μεθόδους	43
6.5.1) Μέθοδος εύρεσης της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης με τη μέθοδο του ισοζυγίου πιθανότητας (master equation)	44
6.5.2) Μέθοδος εύρεσης της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης με μέθοδο που υπολογίζει την υπό συνθήκη πιθανότητα $P_{j i,t=0}$ κατευθείαν από την καταμέτρηση της λίστας των ελαχίστων της δυναμικής ενέργειας.	45
7) Συμπεράσματα	47
8) Ερευνητική προοπτική	47
9)Βιβλιογραφία	49

1) ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος αυτής της διπλωματικής εργασίας ήταν κατασκευή μεγάλου δικτύου τοπικών ελαχίστων της δυναμικής ενέργειας (εγγενών δομών) σε σύστημα ατακτικού πολυστυρενίου και ο υπολογισμός των σταθερών ρυθμού μεταβάσεων από το ένα ελάχιστο δυναμικής ενέργειας στο άλλο μέσω υπολογιστικών πειραμάτων μοριακής δυναμικής. Η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε είναι αυτή των διαγραμμάτων επικινδυνότητας (hazard plots), από τα οποία προκύπτει ο ρυθμός μεταβάσεων από κάθε ελάχιστο σε κάθε άλλο. Με την παραπάνω μέθοδο, βρέθηκαν ρυθμοί για θερμοκρασίες λίγο κατώτερες και λίγο ανώτερες από το σημείο υαλώδους μετάπτωσης (380 K). Ταυτόχρονα, με τη μέθοδο της μοριακής δυναμικής υπολογίστηκε το σημείο υαλώδους μετάπτωσης μέσω προσομοιώσεων που κάλυψαν το θερμοκρασιακό εύρος από 560 K μέχρι 300 K. Στη συνέχεια, συγκρίθηκε η πειραματική τιμή της πιθανότητας του να βρίσκεται το σύστημα σε κάποια εγγενή δομή, υπολογισμένη με τη βοήθεια των διαγραμμάτων επικινδυνότητας, της συνθήκης λεπτομερούς ισορροπίας, αλλά και μιας επαναληπτικής μεθόδου υπολογισμού της πιθανότητας προς το θεωρητικό αποτέλεσμα που βγήκε με συμβατικό τρόπο υπολογισμού της πιθανότητας δειγματοληψίας του ελαχίστου. Τα αποτελέσματα είχαν καλή συμφωνία, παρουσίασαν μικρές αποκλίσεις και συμπεριφέρονταν με παρόμοιο τρόπο, είχαν δηλαδή ισχυρή συσχέτιση. Η σύγκριση αυτή υποστηρίζει την ιδέα ότι η ανάλυση της δυναμικής υαλοποιήσιμων πολυμερών βάσει εγγενών δομών έχει φυσικό νόημα.

ABSTRACT

The aim of this diploma thesis was to construct an extended network of local minima of the potential energy function of an atactic polystyrene system and to calculate rate constants for transitions from one local minimum to another via molecular dynamics computer experiments. The technique of hazard plot analysis has been used to obtain transition rates between minima. Using this technique, rate constants have been determined at temperatures slightly below and slightly above the glass temperature (380 K). Furthermore, the glass temperature has been estimated via molecular dynamics simulations of the system from 560 K to 300 K. Subsequently, the probability of finding the system in a specific inherent structure was computed based on hazard plot analysis, the condition of microscopic reversibility, and an iterative solution method. Results from this calculation were compared against probabilities of sampling the inherent structure extracted in a conventional way from the molecular dynamics simulation. The two sets of results for the inherent structure probability were in good agreement, exhibiting small deviations from each other and varying with time in a similar way. This agreement supports the idea that an inherent structure-based analysis of the dynamics of glass-forming polymer systems is meaningful.

2)ΣΚΟΠΟΣ

Ο σκοπός αυτής της διπλωματικής ήταν να ταυτοποιηθεί η εγκυρότητα των αποτελεσμάτων της μεθόδου διαγραμμάτων επικινδυνότητας, και τελικά του υπολογισμού της πιθανότητας να βρίσκεται το σύστημα σε κάποια εγγενή δομή όταν το σύστημα βρίσκεται παγωμένο στην υαλώδη κατάσταση.

3)ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η δυναμική χαλάρωση των υαλωδών υλικών παίζει σημαντικό ρόλο στην επιστήμη και τεχνολογία των υλικών, ιδίως όσον αφορά μηχανικές, οπτικές ιδιότητες και ιδιότητες διαπερατότητας. Αυτή η διπλωματική εργασία στοχεύει στην ανάπτυξη εργαλείων που θα βελτιώσουν την κατανόηση των μοριακών μηχανισμών που ευθύνονται για τη μακροσκοπική χρονοεξαρτώμενη συμπεριφορά των υαλωδών υλικών.

Η ανάπτυξη τέτοιων προσεγγίσεων είναι απαραίτητη, αφού η δυναμική συμπεριφορά των υαλωδών υλικών εκτείνεται σε δεκάδες τάξεις μεγέθους στην κλίμακα του χρόνου και δεν μπορεί να ερευνηθεί με κλασσικές τεχνικές μοριακής προσομοίωσης, όπως η μοριακή δυναμική. Η προσέγγιση της διπλωματικής εργασίας είναι βασισμένη στο συνδυασμό μεθόδων που έχουν αναπτυχθεί πρόσφατα και επιτρέπουν επαρκή δειγματοληψία σπανίων συμβάντων. Είναι βασισμένη στην ιδέα των εγγενών δομών και σε τεχνικές που επιτρέπουν την ανάλυση της αργής δυναμικής συμπεριφοράς και της εξέλιξης του πληθυσμού των εγγενών δομών. Η παραπάνω δυναμική εξέλιξη λαμβάνει χώρα σε χρόνους πολύ μεγαλύτερους από αυτούς των μοριακών κινήσεων εντός των πηγαδιών ελάχιστης δυναμικής ενέργειας στα οποία το σύστημα βρίσκεται παγιδευμένο τον περισσότερο χρόνο στην υαλώδη κατάσταση. Τα τοπικά ελάχιστα της δυναμικής ενέργειας που ορίζουν αυτά τα πηγάδια είναι γνωστά και ως “εγγενείς δομές” (inherent structures) [1]. Το σύστημα μελέτης της κάτωθι διπλωματικής εργασίας είναι το υαλώδες ατακτικό πολυστυρένιο το οποίο προσομοιώθηκε με συνδυασμό μοριακής δυναμικής, μοριακής μηχανικής (ελαχιστοποίησης της ενέργειας) και μεθόδων στοχαστικής ανάλυσης.

Το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε για τις παραπάνω μεθόδους αναπτύχθηκε πρόσφατα και έχει την ικανότητα να δημιουργεί μέσω προσομοίωσης μοριακής δυναμικής δίκτυο εγγενών δομών του υαλώδους συστήματος που μελετάται. Μια επέκταση της προηγούμενης μεθόδου για ολοένα και διευρυνόμενα δίκτυα καταστάσεων αναπτύχθηκε από μέλη της ομάδας Υπολογιστικής Επιστήμης και Μηχανικής των Υλικών ώστε να καταστεί δυνατή η μελέτη θερμοδυναμικών και δυναμικών ιδιοτήτων σε μεγάλους χρόνους [2]. Εξαιτίας του ολοένα και περισσότερο διευρυνόμενου δικτύου, ο αριθμός των προς μελέτη καταστάσεων μπορεί να γίνει απαγορευτικά μεγάλος. Την λύση στο πρόβλημα αυτό δίνει μία μέθοδος συστηματικής ομαδοποίησης καταστάσεων στηριζόμενη σε κριτήρια. Μέσω της ομαδοποίησης αυτής μειώνεται σημαντικά ο αριθμός των υπό μελέτη καταστάσεων, ενώ εξακολουθούν να εξάγονται ασφαλή συμπεράσματα για την δυναμική του αρχικού – μεγάλης διαστατικότητας – συστήματος [3]. Με αυτή τη μέθοδο εξάχθηκαν χρήσιμα συμπεράσματα που σχετίζονται με τα μοριακά αίτια της δυναμικής της χαλάρωσης των υαλωδών υλικών και προέκυψαν από τις σπάνιες μεταβάσεις μεταξύ εγγενών δομών.

4)ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1) ΠΟΛΥΜΕΡΗ

Ως μακρομοριακές ενώσεις χαρακτηρίζονται ενώσεις αποτελούμενες από μεγάλα μόρια, μόρια δηλαδή που σχηματίζονται από μεγάλο αριθμό ατόμων. Τέτοιες ενώσεις απαντώνται στη φύση ως οργανικές (κυτταρίνη, ένζυμα, καουτσούκ) , ως ανόργανες (πυριτικό οξύ, πολυμερές θείο), ή ως συνθετικά υλικά, όπως το πολυαιθυλένιο, το Nylon, η σιλικόνη. Τα πολυμερή, σύμφωνα με την IUPAC, είναι ουσίες που δομούνται από μόρια τα οποία σχηματίζονται με πολλαπλή επανάληψη στοιχειωδών μονάδων και έχουν τόσο μεγάλο μέγεθος, ώστε να μην αλλάζουν οι ιδιότητες τους με την προσθήκη ή αφαίρεση λίγων δομικών τους μονάδων [2]. Τα πολυμερή, μπορούν να ταξινομηθούν σύμφωνα με τη φυσική τους συμπεριφορά κατά τη θέρμανση, όπου και επηρεάζεται η μοριακή τους δομή. Έτσι, τα πολυμερή ταξινομούνται σε:

Θερμοπλαστικά: Με τη θέρμανση γίνονται μαλακότερα και όταν ξεπεραστεί η θερμοκρασία τήξης, T_m , γίνονται τήγμα, ενώ όταν ψύχονται στερεοποιούνται. Οι παραπάνω διαδικασία είναι αντιστρεπτή και μπορεί να επαναληφθεί. Τα υλικά αυτά μπορούν να μορφοποιηθούν αν τους εφαρμοστεί κατάλληλη θερμοκρασία και πίεση. Τήκονται, διαποτίζονται από διαλύτες (διογκώνονται) και διαλύονται. Τα μόριά τους είναι γραμμικά ή διακλαδωμένα. [2]

Θερμοσκληρυνόμενα: Κατά τη θέρμανσή τους, αποκτούν διασταυρούμενες συνδέσεις προς σχηματισμό πλέγματος κατά την αντίδραση της σκλήρυνσης, σχηματίζοντας πλέγμα. Έτσι, δημιουργείται μεγάλη συνοχή μεταξύ των μορίων και για αυτό ένα τέτοιο υλικό δεν μπορεί να μεταβεί στην πλαστική περιοχή. Η διαδικασία της θερμοσκλήρυνσης είναι αναντίστρεπτη.[2]

Ελαστομερή: Είναι ικανά να υποστούν πολύ μεγάλες παραμορφώσεις, υπό την επίδραση μικρών τάσεων. Τα μακρομόρια αυτών των πολυμερών σχηματίζουν όχι πολύ πυκνές διασταυρούμενες συνδέσεις (σταυροδεσμούς) όταν υποστούν αντίδραση βουλκανισμού. Αυτές οι διασταυρώσεις λειτουργούν σαν γέφυρες και δεν επιτρέπουν καμία μόνιμη πλαστική παραμόρφωση. Όταν η δύναμη εφελκυσμού αναιρεθεί, τότε αυτές οι διασταυρώσεις γυρνάν στην αρχική θέση ισορροπίας. Τέλος, τα ελαστομερή είναι άτηκτα, αδιάλυτα, αλλά διαποτίζονται απο διαλύτες. [2],[3].

Τα πολυμερή υλικά παρουσιάζουν μεταβατικές περιοχές που ορίζουν διαφορετικές φυσικές καταστάσεις. Παρακάτω θα αναφερθούν αυτές, ξεκινώντας από αυτήν που εμφανίζεται σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Υαλώδης κατάσταση: Στην υαλώδη κατάσταση τα μόρια του πολυμερούς είναι μεταξύ τους περιπλεγμένα και σταθερά, κατά συνέπεια, σπάνια εκδηλώνεται μεγάλη κλίμακας αλλαγή θέσης των τμημάτων των μακρομορίων. Είναι σκληρό αλλά και εύθραυστο το υλικό σε αυτή την κατάσταση. Στα θερμοσκληρυνόμενα, η υαλώδης κατάσταση οφείλεται στην πυκνή μοριακή δομή του πλέγματος. Αυτά τα υλικά παραμένουν σε αυτήν την κατάσταση μέχρι τη θερμοκρασία αποσύνθεσής τους. Στα θερμοπλαστικά η υαλώδης κατάσταση οφείλεται στην ισχυρή συνοχή των μορίων σε χαμηλές θερμοκρασίες, όπου αναπτύσσονται ισχυρές δευτερεύουσες δυνάμεις μεταξύ των τμημάτων των μακρομορίων. Αντίθετα με τα θερμοσκληρυνόμενα, τα θερμοπλαστικά κατά τη θέρμανση δεν μένουν στην υαλώδη κατάσταση. [2]

Περιοχή υαλώδους μετάπτωσης: Σε πιο υψηλές θερμοκρασίες από αυτές της υαλώδους κατάστασης, παρατηρείται μια ελάττωση στη σκληρότητα και στην ευθραυστότητα και στην αντοχή σε εφελκυσμό. Σε μια περιοχή θερμοκρασιών, υπερνικούνται οι δυνάμεις συνάφειας από τις θερμικές δονήσεις των μορίων, με αποτέλεσμα να “κινούνται” οι αλυσίδες η μία έναντι της άλλης. Έτσι, από την “παγωμένη” κατάσταση τα μόρια του πολυμερούς “ξεπαγώνουν”. Αυτή η περιοχή υαλώδους μετάπτωσης περιλαμβάνει ένα διάστημα θερμοκρασιών 30 -35 °C .[2]

Ιξωδοελαστική κατάσταση: Σε αυτή την περιοχή θερμοκρασιών (πάνω από την περιοχή υαλώδους μετάπτωσης), τα άμορφα θερμοπλαστικά είναι ιξωδοελαστικά. Μπορούν με εφαρμογή μικρής δύναμης να επιμηκυνθούν πάνω από 100% του μήκους τους και, μετά το πέρας εφαρμογής της δύναμης, επιστρέφουν στο σημείο ισορροπίας, λόγω των σταυροδεσμών που τους απαγορεύουν να επιμηκυνθούν άλλο. Τα κρυσταλλικά θερμοπλαστικά, από την άλλη, σε θερμοκρασίες άνω του σημείου υαλώδους μετάπτωσης, είναι σκληρά, ανθεκτικά και άκαμπτα. Οι κρυσταλλίτες εμποδίζουν την κινητικότητα των μορίων και άρα την ιξωδοελαστική συμπεριφορά. Η ευκινησία συντελείται μέσω των άμορφων περιοχών που λειτουργούν ως αρθρώσεις. Μια στενή ιξωδοελαστική περιοχή εμφανίζεται στα κρυσταλλικά πολυμερή μόνο άνω του σημείου τήξης τους. [2]

Περιοχή ροής: Συνεχίζοντας τη θέρμανση, κατά την επίδραση μιας τάσης εφελκυσμού, τα μόρια πλέον ολισθαίνουν μεταξύ τους και σε μία στενή περιοχή, σπάζουν οι θέσεις που ήταν υπεύθυνες για την ελαστική δύναμη επαναφοράς. Το υλικό πλέον αρχίζει να ρέει. [2]

Πλαστική κατάσταση: Σε αυτή την κατάσταση λύνονται όλα τα σημεία διαπλοκής των αλυσίδων και τα μακρομόρια μπορούν να κινούνται ελεύθερα μεταξύ τους. Αυτή η κατάσταση του πολυμερούς, ονομάζεται τήγμα. [2]

4.2) ΘΕΩΡΙΑ ΥΑΛΩΔΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

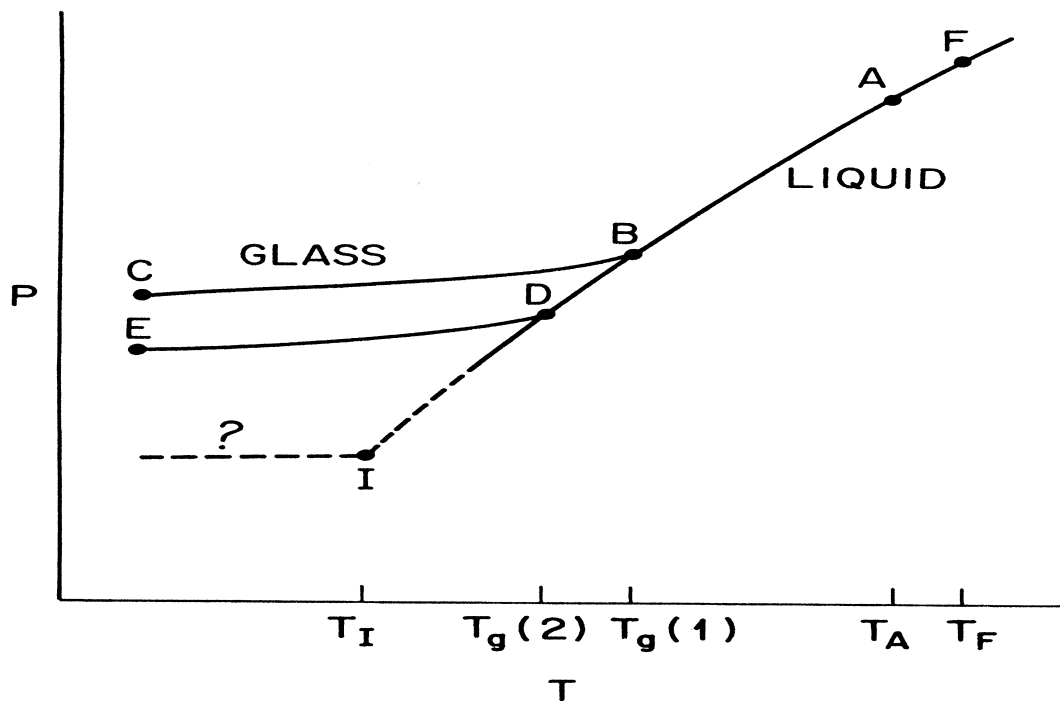
Σήμερα, είναι γνωστό ότι οποιοσδήποτε ουσία δύναται να σχηματίσει γυαλί, αν με κάποιο τρόπο καταστέλλεται ή περιορίζεται η πυρηνογένεση της κρυσταλλικής φάσης. Το κριτήριο για την υαλοποίηση είναι οι συνθήκες στις οποίες υποβάλλεται το υγρό, ή τήγμα. Συνήθως, οι μεγάλοι ρυθμοί ψύξης ευνοούν το σχηματισμό γυαλιών, καθώς αυτά δεν προλαβαίνουν να σχηματίσουν πυρήνες κρυστάλλωσης, παρά παγώνουν στην δομή όπου βρίσκονταν. Προφανώς, μεγάλο ρόλο παίζει η δομική πολυπλοκότητα του υλικού, με χαρακτηριστικό παράδειγμα τα πολυμερή, τα οποία, ακόμα και να ψυχθούν αργά, δεν έχουν αρκετό χρόνο ώστε να διατάξουν τα μόρια του τήγματος σε κρυσταλλική διάταξη. Από την άλλη πλευρά, τα μεταλλικά υλικά, που έχουν μικρή δομική πολυπλοκότητα, χρειάζονται μεγάλους ρυθμούς ψύξης (10^6 - 10^8 K/s) ώστε να αποφευχθεί η εύκολη για αυτά κρυστάλλωση και να σχηματισθεί γυαλί. Συμπερασματικά μπορεί να διαπιστωθεί ότι οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των γυαλιών εξαρτώνται από την ιστορία του γυαλιού, από τον τρόπο παρασκευής του δηλαδή. [4]

4.2.1) ΥΠΕΡΨΥΚΤΗ ΥΓΡΗ ΚΑΙ ΥΑΛΩΔΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

Η υπέρψυκτη κατάσταση περιγράφει αυτή την κατάσταση κατά την οποία ένα ψυχόμενο υγρό με ρυθμό a έχει ξεπεράσει την θερμοκρασία πήξης T_m του αλλά δεν έχει κρυσταλλωθεί, ούτε υλοποιηθεί. Το υγρό καλείται υπέρψυκτο υγρό (supercooled liquid). Η υπέρψυκτη κατάσταση θεωρείται μετασταθής κατάσταση και αυτό οφείλεται στο ότι η ενέργεια Gibbs της υγρής είναι μεγαλύτερη από αυτή της κρυσταλλικής (αν υπάρχει). Ο χρόνος που χρειάζεται, όμως, για να προσλάβει το σύστημα την απεικόνιση της θερμοδυναμικά ευσταθούς κρυσταλλικής δομής είναι πολύ μεγάλος σε σχέση με τον παρεχόμενο διαθέσιμο χρόνο λόγω ταχείας ψύξης. Κατά συνέπεια, λόγω κινητικών αιτιών είναι αδύνατο το σύστημα να μεταβεί στη θερμοδυναμικά ευσταθή κατάσταση του κρυστάλλου, αλλά παραμένει στην υπέρψυκτη υγρή. Καθώς το υπέρψυκτο υγρό ψύχεται, αυξάνεται η πυκνότητά του και το ιξώδες του και τα μόρια του κινούνται όλο και πιο αργά. Έτσι, τα μόρια όσο ψύχεται το υγρό χρειάζονται όλο και μεγαλύτερους χρόνους προσαρμογής – χαλάρωσης, ώστε το σύστημα να παραμένει μετασταθές. [4]

Σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες, η αλλαγή σε νέες απεικονίσεις των μορίων γίνεται πολύ αργά, αφού ο χρόνος που χρειάζεται το σύστημα για να ισορροπήσει είναι πολύ μεγαλύτερος από το χρόνο που διατίθεται από το ρυθμό ψύξης $\tau=1/a$ και τη διάρκεια του πειράματος. Δηλαδή

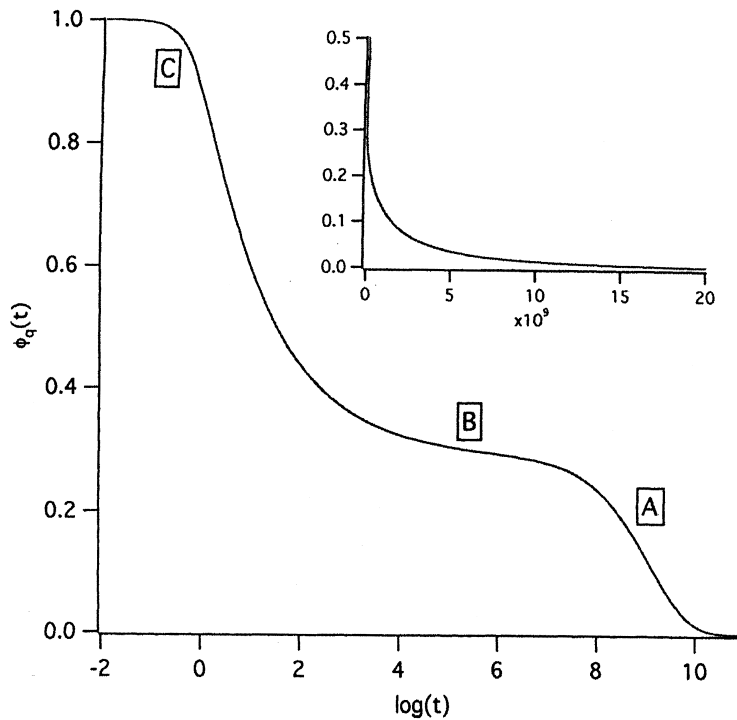
αυξάνονται οι χρόνοι χαλάρωσης και μάλιστα με ρυθμό μεγαλύτερο από την θερμοκρασιακή εξάρτηση τύπου Arrhenius. Το σύστημα σε τέτοιες θερμοκρασίες συμπεριφέρεται σαν παγωμένο, αφού τα μόρια του κινούνται πολύ αργά και δέν δύναται να αποκτήσει αυτή την απεικόνιση που αρμόζει στις συνθήκες που του επιβάλλονται και άρα την μετασταθή υπέρψυκτη υγρή κατάσταση. Σε αυτήν την περιοχή θερμοκρασιών παρατηρείται αλλαγή της κλίσης του διαγράμματος ορισμένων ιδιοτήτων (πχ πυκνότητα) σε σχέση με τη θερμοκρασία, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα 1.1 .. Από αυτή τη θερμοκρασία και κάτω θεωρούμε ότι το σύστημα μεταπίπτει σε υαλώδη κατάσταση. Κάτω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, T_g , η εξάρτηση της πυκνότητας από τη θερμοκρασία παρουσιάζει συμπεριφορά, ωσάν το σύστημα να είχε κρυσταλλική μορφή. Αυτό οφείλεται στο ότι, όπως και στην κρυσταλλική κατάσταση, έτσι και στην υαλώδη, οι μεταβολές της πυκνότητας (αλλά και κάθε ιδιότητας) πηγάζουν από τους τοπικούς δονητικούς βαθμούς ελευθερίας και όχι από τις ανακατατάξεις δομής. Η κατάσταση αυτή δεν είναι ευσταθής κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Δεν είναι καν κατάσταση ισορροπίας, καθώς πορεύεται αργά προς όλο και πιο ευσταθείς καταστάσεις με τελικό προορισμό την κρυσταλλική δομή. [4]



Σχήμα 1: Μεταβολή μίας ιδιότητας P κατά τη διάρκεια υαλοποίησης με γρήγορη ψύξη ενός τμήματος. Το σημείο F αντιστοιχεί στο σημείο τήξης του υλικού και το A σημείο όπου το υλικό βρίσκεται στην υπέρψυκτη υγρή κατάσταση. Τα σημεία B και D αναφέρονται σε σημεία υαλώδους μετάβασης κάτω από διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης του υπέρψυκτου υγρού, ενώ τα σημεία C και E αντιστοιχούν σε υαλώδεις καταστάσεις. [5]

4.2.2) ΥΑΛΩΔΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

Τα υαλώδη υλικά παρουσιάζουν ως ένδειξη της ταυτότητάς τους τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, αλλά αυτή δεν είναι μονοσήμαντη, καθώς εξαρτάται από το ρυθμό ψύξης. Κατά σύμβαση η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι αυτή η οποία αντιστοιχεί σε χρόνο χαλάρωσης της τάξης των 10^2 s . Παρόλα αυτά, υπάρχουν μια σειρά από κοινά φαινόμενα που διέπουν τα υαλώδη υλικά όταν αυτά πλησιάζουν την θερμοκρασία T_g . Χαρακτηριστικό είναι ότι όταν πλησιάζουν το T_g , οι καμπύλες αυτοσυσχέτισης σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία από εκθετικού τύπου Debye, μειώνονται με διαδικασία δυο βημάτων (πιάνει το γράφημα πλατό), βλ σχημα 2.



Σχημα 2: Σχηματική αναπαράσταση της χαλάρωσης της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης για ένα υπέρψυκτο υγρό. [6]

Αυτή η χαλάρωση δύο βημάτων εμφανίζεται με την αρχική μείωση (β χαλάρωση) της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης της παρατηρούμενης ιδιότητας προς οροπέδιο (plateau) σε μη μηδενική τιμή, στην παραμονή σε αυτό για αρκετό χρόνο και τελικά στην απομάκρυνση από το πλατό προς την πλήρη χαλάρωση (α χαλάρωση). Η α χαλάρωση ακολουθεί μια βραδεία πτώση με το χρόνο που δεν είναι εκθετικής μορφής τύπου Debye, $C(t)=\exp(-t/\tau_a)$, αλλά μπορεί να προσαρμοστεί στην εκθετικού τύπου εμπειρική σχέση Kohlrausch- Williams – Watts (KWW) . [4]

$$C(t)=A \exp[-(t/\tau_{rlx})^\beta], \quad (1)$$

Οπου τ_{rlx} ο χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης KWW για το σύστημα και β παραμετρος που παίρνει τιμές μεταξύ 0 και 1. Όσο μικρότερη η τιμή του β , τόσο ευρύτερο το φάσμα χρόνων χαλάρωσης που χαρακτηρίζει τη θεωρούμενη ιδιότητα.

Ο χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης $\tau_a(T)$ αυξάνει σημαντικά καθώς μειώνεται η θερμοκρασία, ακολουθώντας εξάρτηση μη Arrhenius που συχνά περιγράφεται μέσω των εξισώσεων Williams-Landel-Ferry (WLF) ή Vogel-Fulcher-Tammann (VFT). [4]

4.2.3) ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ ΚΑΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΓΥΑΛΙΩΝ

Για να δημιουργηθεί υαλώδης φάση-πρέπει, όταν το τήγμα, ή υγρό περάσει τη θερμοκρασία πήξης, ο ρυθμός ψύξης να είναι τόσο γρήγορος, ώστε να αποφευχθεί η κρυστάλλωση. Μετά τη θερμοκρασία πήξης T_m , όπου η κρυσταλλική φάση είναι ευσταθής, έχουμε δύο ανταγωνιστικούς μηχανισμούς. Από τη μία την τάση για κρυστάλλωση και από την άλλη, την τάση για δυνατότητα του υγρού για χαλάρωση και σταθεροποίηση των ατόμων του σε νέες θέσεις μετά την επιβαλλόμενη διαταραχή, λόγω θερμοκρασιακής μείωσης.

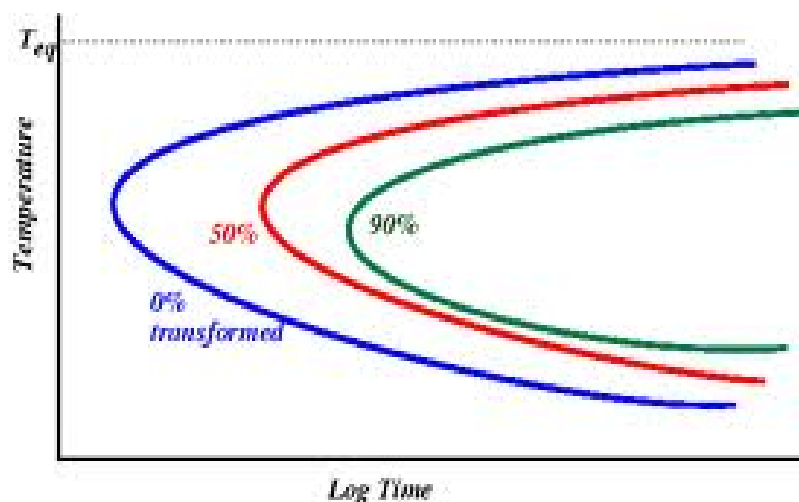
Η κρυστάλλωση αποτελείται από δύο στάδια.

A) Το στάδιο της πυρηνογένεσης

B) Το στάδιο της ανάπτυξης των κρυσταλλιτών.

Η κινούσα δύναμη για τη δημιουργία πυρήνων κρυστάλλωσης είναι η διαφορά ελεύθερης ενθαλπίας Gibbs ανάμεσα στην υγρή και στην κρυσταλλική φάση, ενώ ανασταλτικό παράγοντα αποτελεί το έργο δημιουργίας διεπιφάνειας κρυστάλλου – υγρού. Οι δύο αυτές τάσεις είναι ανταγωνιστικές, εξαρτώνται από τη θερμοκρασία.

Οι παραπάνω διαπιστώσεις ποσοτικοποιούνται μέσα από τα διαγράμματα T-T-T (time, temperature, transformation) και αποτυπώνουν την σχέση του όγκου που μετασχηματίζεται σε κρυσταλλίτες, της θερμοκρασίας, αλλά και του χρόνου ψύξης βλ σχήμα 3.



Σχήμα 3: Διάγραμμα T-T-T (Time – Temperature – Transformation). Οι τρεις καμπύλες αντιστοιχούν στον γεωμετρικό τόπο των σημείων που για διαφορετική θερμοκρασία T και χρόνο t έχουν κρυσταλλωθεί κατά ποσοστό όγκου $X=0\%$, $X=50\%$ και $X=90\%$ [7]

Στη θερμοκρασία που αντιστοιχεί στη “μύτη” του διαγράμματος, ο ρυθμός κρυστάλλωσης είναι μέγιστος. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες απ’ αυτή της “μύτης” η θερμοδυναμική κινούσα δύναμη (ΔG μεταξύ υγρής και στερεής φάσης) είναι ασθενής και έτσι ο ρυθμός πυρηνογένεσης είναι χαμηλότερος: χρειάζεται περισσότερος χρόνος για να μετατραπεί ένα ποσοστό του υλικού σε κρύσταλλο. Μάλιστα η ΔG μηδενίζεται στη θερμοκρασία ισορροπίας μεταξύ στερεής και υγρής φάσης, T_{eq} , όπου ο ρυθμός πυρηνογένεσης τείνει στο μηδέν και ο χρόνος για κρυστάλλωση στο άπειρο. Σε μικρότερες θερμοκρασίες απ’ αυτή της “μύτης” η δυναμική των μοριακών κινήσεων μέσα στο σύστημα είναι αργή και έτσι ο ρυθμός διάχυσης προς τον κρύσταλλο και ανάπτυξης του κρυστάλλου είναι βραδύς. Και πάλι χρειάζεται περισσότερος χρόνος για να μετατραπεί ένα ποσοστό του υλικού σε κρύσταλλο. Σε θερμοκρασίες μακριά από τη “μύτη” δεν ευνοείται η

κρυστάλλωση και υπάρχει μεγάλη πιθανότητα σχηματισμού υαλώδους φάσης κατά μια ταχεία ψύξη. Μάλιστα η κλίση της γραμμής που άγεται εφαπτομενικά προς τη “μύτη” από το $(0, T_{eq})$ σε γραμμικές συντεταγμένες έχει χρησιμοποιηθεί για εκτίμηση του κρίσιμου ρυθμού ψύξης, πέραν του οποίου δεν σημειώνεται κρυστάλλωση και το σύστημα υαλοποιείται πλήρως. [4]

4.3) ΘΕΩΡΗΤΙΚΕΣ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΕΙΣ ΤΗΣ ΥΑΛΩΔΟΥΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

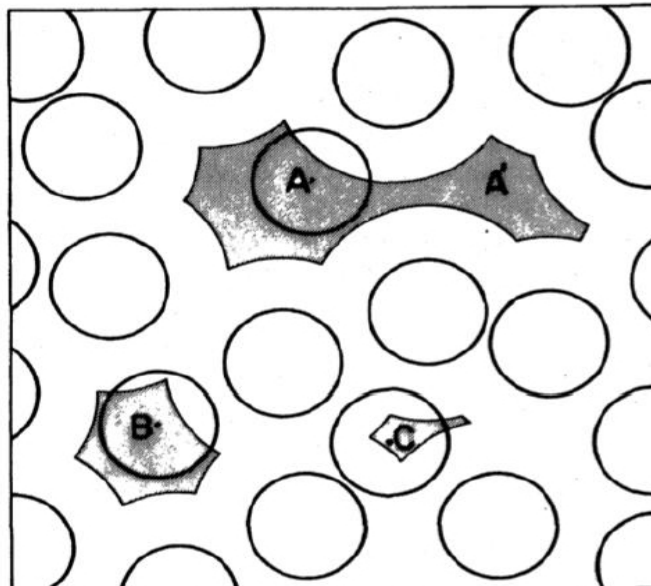
Σύμφωνα με τα προηγούμενα, η υαλώδης κατάσταση είναι μια κατάσταση η οποία εξελίσσεται αργά και αποτελεί ενδιάμεσο μεταβατικό στάδιο προς την κρυσταλλική κατάσταση. Πολλοί, όμως, πιστεύουν πως πίσω από την υαλώδη κατάσταση υποκρύπτεται μια θερμοδυναμικά ευσταθής φάση και συνεπώς η μετάβαση στην κατάσταση αυτή αποτελεί μια μετάπτωσης φάσης. Παρακάτω παρατίθενται οι σημαντικότερες θεωρίες περιγραφής της υαλώδους κατάστασης

4.3.1) ΘΕΩΡΙΑ ΕΛΕΥΘΕΡΟΥ ΟΓΚΟΥ (Free Volume Theory)

Μια από τις δημοφιλέστερες θεωρίες που έχουν χρησιμοποιηθεί για να περιγράψουν την υαλώδη μετάπτωση είναι η θεωρία που προτάθηκε από τους Flory και Fox, επωνομαζόμενη και θεωρία ελεύθερου όγκου. Αυτή συσχετίζει την ικανότητα των ατόμων για διάχυση, με τον διαθέσιμο χώρο που έχουν για να κινηθούν. Σύμφωνα με αυτή τη θεωρία, η υαλώδης μετάπτωση επέρχεται λόγω της απώλειας διαχυτικής ικανότητας των μορίων και μείωσης του ελεύθερου όγκου που είναι διαθέσιμος για την κίνηση τους, κάτω από ένα όριο.

Το μοντέλο του ελεύθερου όγκου περιλαμβάνει σκληρές σφαίρες διαμέτρου σ οι οποίες δεν παρουσιάζουν ελκτικές δυνάμεις μεταξύ τους, παρά άπειρη άπωση σε περίπτωση επικάλυψης μεταξύ τους. Το δυναμικό αλληλεπίδρασης για μόρια τα οποία απέχουν απόσταση r_{ij} δίνεται από τη σχέση (2).

$$V_{HS}(r_{ij}) = \begin{cases} +\infty, & r_{ij} < \sigma \\ 0, & r_{ij} > \sigma \end{cases} \quad (2)$$



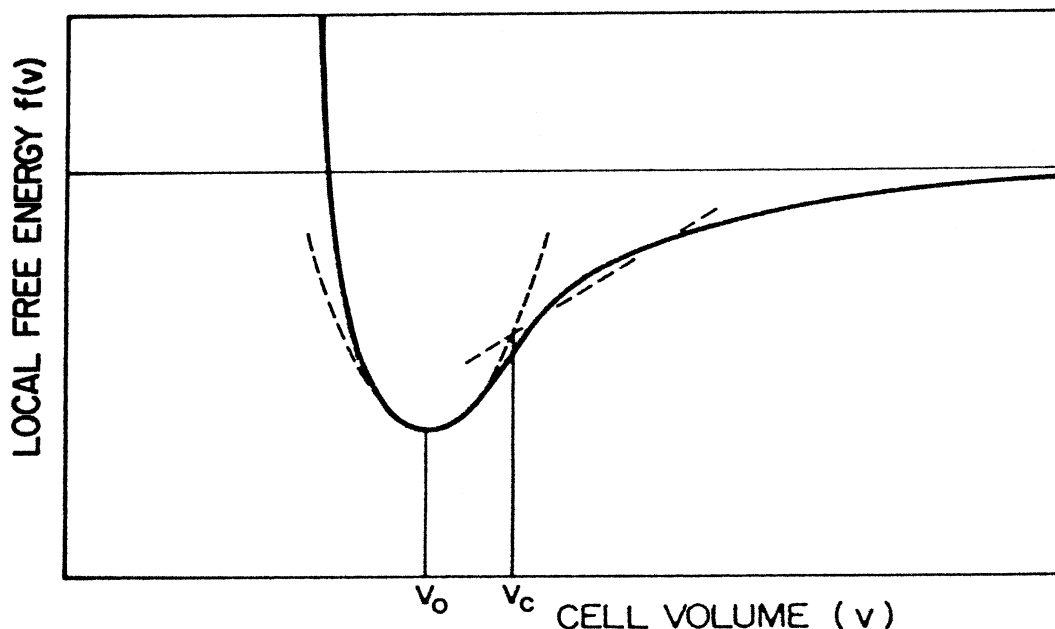
Σχήμα 4: Σχηματική αναπαράσταση της έννοιας του ελεύθερου όγκου για ένα διδιάστατο σύστημα σκληρών δίσκων. Απεικονίζεται με γραμμοσκιασμένη περιοχή, ο ελεύθερος όγκος, ο γεωμετρικός τόπος των σημείων που μπορεί να επισκεφτεί το κέντρο του μορίου A, B, C, χωρίς να έρθει σε επικάλυψη με κάποιο από τα υπόλοιπα μόρια, με την παραδοχή ότι τα υπόλοιπα μόρια μένουν σταθερά. Το A' είναι η νέα θέση του A που δείχνει ότι το A μπορεί να αλλάξει τους πρώτους γείτονές του Αποτυπώνει δηλαδή το μέτρο της δυνατότητας κίνησης του μορίου σε ένα παγωμένο περιβάλλον του. [8]

Σύμφωνα με τη θεωρία του ελεύθερου όγκου η υαλώδης μετάπτωση συνδέεται με την αλλαγή στην κατανομή του ελεύθερου όγκου. Αρχικά, όσο το σύστημα είναι υγρό, ο ελεύθερος όγκος των μεταξύ των μορίων είναι μεγάλος και τα διαχυτικά άλματα είναι εύκολα. Καθώς όμως η θερμοκρασία πέφτει, ο ελεύθερος όγκος μειώνεται και τα διαχυτικά άλματα γίνονται πιο σπάνια και πιο δύσκολα. Μόλις το σύστημα φτάσει στο σημείο υαλώδους μετάπτωσης τα μόρια είναι παγιδευμένα στις θέσεις τους λόγω έλλειψης ελεύθερου όγκου και πρακτικά αποκτά την συμπεριφορά στερεού. Η θεωρία αυτή επικαλείται τέσσερις βασικές παραδοχές: [4]

- 1) Το κάθε μόριο μπορεί να συσχετιστεί με έναν τοπικό όγκο u μοριακού μεγέθους
- 2) Μόλις ο τοπικός μοριακός όγκος u ξεπεράσει μια κρίσιμη τιμή u_c , η περίσσεια μπορεί να θεωρηθεί ελεύθερος όγκος.
- 3) Μοριακή μεταφορά συμβαίνει μόνο όταν λόγω της ανακατανομής του ελεύθερου όγκου σχηματίζονται κενά μεγαλύτερα από μία κρίσιμη τιμή όγκου u^* , η οποία είναι ίση με την τιμή του μοριακού όγκου u_m .
- 4) Δεν απαιτείται τοπικά ελεύθερη ενέργεια για την ανακατανομή του ελεύθερου όγκου

Σημαντική για τη θεωρία ελεύθερου όγκου είναι η συνάρτηση ελεύθερης ενέργειας του κάθε κελιού που δημιουργούν οι άμεσοι γείτονες ενός μορίου. Η συνάρτηση αυτή εκφράζει τη συνεισφορά του κάθε κελιού, όγκου u_i , στην ολική ελεύθερη ενέργεια, είναι συνάρτηση της τιμής του όγκου u_i , και κατά προσέγγιση ισούται με το έργο που χρειάζεται για να απομακρυνθεί το μόριο i στο άπειρο. Χαρακτηριστική μορφή μιας τέτοιας καμπύλης αποτυπώνεται στην εξίσωση (3) και σχήμα 5. [4]

$$f(u) = \begin{cases} f(u_0) + \frac{1}{2} K(u - u_0)^2, & u \leq u_c \\ f(u_c) + \sigma(u - u_c), & u > u_c \end{cases} \quad (3)$$



Σχήμα 5: Γενική μορφή εξάρτησης της τιμής του ελεύθερου όγκου σαν συνάρτηση του όγκου του κελιού. [8]

Ευκρινώς φαίνεται ότι στην τιμή u_c το διάγραμμα χωρίζεται σε δύο διαφορετικές “συμπεριφορές” των μοριακών κελιών. Σε αυτά για $u < u_c$ τα υγρού τύπου και στα $u > u_c$ στερεού τύπου.

4.3.2) ΘΕΩΡΙΑ ΕΝΤΡΟΠΙΑΣ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗΣ (Configurational Entropy Theory)

Μια άλλη θεωρία για την περιγραφή της υαλώδους μετάπτωσης, αναπτυγμένη από τους DiMarzio - Gibbs και στη συνέχεια από τους Adam - Gibbs αποτελεί η θεωρία εντροπίας απεικόνισης (configurational entropy theory), ή θεωρία εν συνεργασία χαλαρώσεων (cooperative relaxation theory). Αυτή εξετάζει τη δυναμική της χαλάρωσης των υπέρψυκτων υγρών αλλά και των υαλώδων στερεών από στατιστικομηχανική σκοπιά. Η αρχική προσέγγιση των Gibbs και DiMarzio [11] θεωρεί ότι η υαλώδης μετάβαση στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g συνδέεται με μια θερμοδυναμική μετάβαση σε χαμηλότερη θερμοκρασία T_2 . Η απότομη αύξηση των χρόνων χαλάρωσης κοντά στο T_g αποδίδεται στη μείωση του αριθμού των διαθέσιμων μικροκαταστάσεων του συστήματος, μέτρο του οποίου είναι η εντροπία απεικόνισης S_c . Η T_2 είναι η θερμοκρασία στην οποία η εντροπία απεικόνισης είναι μηδενική και στη θερμοκρασία αυτή η υαλώδης μετάπτωση αποτελεί θερμοδυναμική μετάπτωση δεύτερης τάξης. Κάτω από τη θερμοκρασία αυτή η εντροπία απεικόνισης παραμένει μηδέν.

Στη συνέχεια της παραπάνω θεωρίας, οι Adam και ο Gibbs [12], θεμελίωσαν ότι το φαινόμενο της χαλάρωσης, μικροσκοπικά, πραγματοποιείται με εν συνεργασία ανακατατάξεις ομάδων μορίων. Αυτές οι ομάδες, ορίζουν περιοχές εν συνεργασία ανακατάταξης στις οποίες, λόγω διακυμάνσεων της ενέργειας, παρατηρούνται δομικές ανακατατάξεις χωρίς να επηρεάζουν τα περιβάλλοντα άτομα. Αυτές οι περιοχές συνυπάρχουν στο μακροσκοπικό σύστημα σε συνθήκες μηχανικής και θερμικής ισορροπίας, ορίζοντας καταλληλότερο στατιστικό σύνολο μελέτης το N-P-T. Η κύρια σχέση στην θεωρία εντροπίας απεικόνισης είναι η εξίσωση (4)

$$W(\bar{T}) = \bar{A} \exp\left(\frac{-\Delta\mu s_c^*}{\kappa_\beta T S_c}\right) = \bar{A} \exp\left(\frac{-C}{T S_c}\right) \quad (4)$$

$W(\bar{T})$: Η πιθανότητα δομικής ανακατάταξης σε θερμοκρασία T

s_c^* : Η γραμμομοριακή εντροπία απεικόνισης για τα ελάχιστα z^* μόρια που μπορούν να πραγματοποιήσουν ανακατάταξη σε δύο δομές (μία πριν και μία μετά) και μοναδες μέτρησης

$$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

$\Delta\mu$: Η διαφορά στα χημικά-δυναμικά των δύο δομών πριν και μετά την ανακατάταξη αντίστοιχα σε J/K

κ_β : η ταθερά του μπόλτζμαν σε J/K

T : Η θερμοκρασία σε μονάδες K

Η σχέση (4) συνδέει τον χρόνο χαλάρωσης τ , που είναι αντιστρόφως ανάλογος με την πιθανότητα δομικής ανακατάταξης $W(T)$, και την εντροπία απεικόνισης και τη θερμοκρασία. Από την εξίσωση (4) φαίνεται ότι η εντροπία απεικόνισης γίνεται μηδέν σε μία θερμοκρασία (T_2) όταν η πιθανότητα δομικής ανακατάταξης τείνει στο μηδέν και ο χρόνος χαλάρωσης – ως αντιστρόφως ανάλογος - στο άπειρο. Ακόμα φαίνεται ότι το χάσμα μεταξύ της θερμοκρασίας T_g και T_2 είναι τόσο μεγαλύτερο, όσο η ποσότητα του ενεργειακού φράγματος $\Delta\mu$ μεγαλώνει, δηλαδή όσο το σύστημα “θέλει” περισσότερο να κρυσταλλωθεί και άρα να αντισταθεί στη δομική ανακατάταξη της χαλάρωσης. [12]

4.3.3 ΘΕΩΡΙΑ ΣΥΖΕΥΞΗΣ ΤΡΟΠΩΝ (Mode Coupling Theory)

Αυτή η θεωρία περιγράφει την υαλώδη μετάπτωση σαν ένα φαινόμενο όχι θερμοδυναμικής μετάπτωσης, αλλά σαν φαινόμενο απώλειας της εργοδικότητας του συστήματος, δηλαδή της δυνατότητάς του, όταν απομονωθεί από το περιβάλλον του, στην εξέλιξη του χρόνου να επισκέπτεται με την ίδια πιθανότητα όλες τις μικροκαταστάσεις στο χώρο των φάσεων που είναι συμβατές με την ενέργειά του.

Η θεωρία σύζευξης τρόπων προσπαθεί να περιγράψει τη δυναμική συμπεριφορά των υπέρψυκτων υγρών, δηλαδή αυτών που είναι λίγο πάνω από το T_g . Στην ιδανική θεωρία σύζευξης τρόπων, η θερμοκρασία στην οποία το σύστημα χάνει την εργοδικότητα του είναι η T_c .

Στο σημείο υαλώδους μετάπτωσης, όπως αναφέρθηκε και στη θεωρία ελεύθερου όγκου, τα μόρια του συστήματος χάνουν τη διαχυτικότητα τους με αποτέλεσμα να σταθεροποιούνται οι διαταραχές της πυκνότητας που υπήρχαν. Μια πολύ χρήσιμη συνάρτηση για την περιγραφή των διαταραχών αυτών είναι η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης του χωρικού μετασχηματισμού Fourier της πυκνότητας, βλ εξίσωση (5) που είναι μετρήσιμη ποσότητα με ένα πείραμα σκέδασης. Η παραπάνω συνάρτηση, εμφανίζει μια σταθερή μη μηδενική τιμή όταν το σύστημα χάνει την εργοδικότητα του και μεταβαίνει στην υαλώδη κατάσταση, δηλαδή παγώνει. [4]

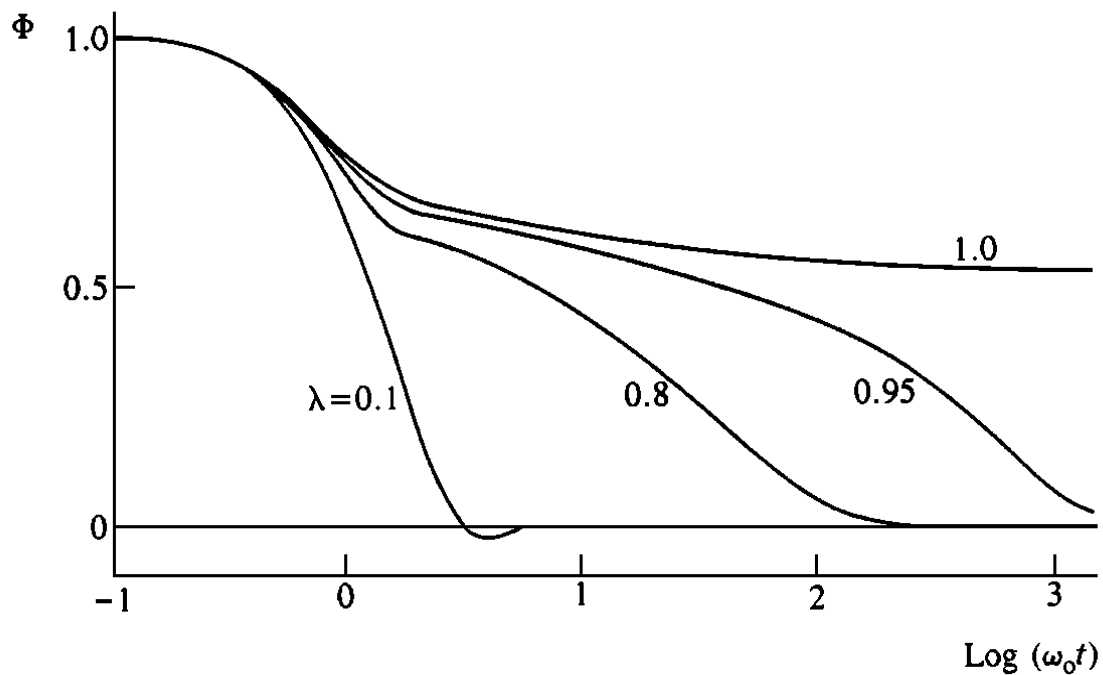
$$\Phi_q(t) = \langle \rho^*(q, t) \rho(q, 0) \rangle / \langle |\rho(q, 0)|^2 \rangle \quad (5)$$

όπου $\rho(q, t)$ ο χωρικός μετασχηματισμός Fourier της πυκνότητας.

Η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης, συνδέεται κατά την εξίσωση (6) με μία συνάρτηση “μνήμης” παραβολικά, που επιβάλλει μία δύναμη τριβής στο σύστημα.

$$m_q(t) = 4\lambda [\Phi_q(t)]^2 \quad (6)$$

Η παράμετρος λ είναι η παράμετρος σύζευξης. Εξαρτάται από στατικές συσχετίσεις και το μέγεθος της είναι πολύ μικρό για υγρό, ενώ αυξάνεται όσο πλησιάζει το σύστημα προς την υαλώδη κατάσταση με τη μείωση της T . Η χαλάρωση της $\Phi_q(t)$ από απλή εκθετική για μικρές τιμές λ γίνεται εκτεταμένη εκθετική όσο αυξάνεται το λ . Στην τιμή $\lambda=1$ για $T=T_c$ το σύστημα παγώνει, παύει να χαλαρώνει η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης, και βρίσκει πλατό σε μη μηδενική τιμή. Αυτό δηλαδή που ανιχνεύει αυτό το μοντέλο είναι η αδυναμία χαλάρωσης σε πεπερασμένο χρόνο των διαταραχών της πυκνότητας για ένα μετασταθές υπέρψυκτο υγρό σχήμα 6.



Σχήμα 6: Επιβράδυνση της χαλάρωσης της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης καθώς η παράμετρος σύζευξης λ τείνει στο 1. [9]

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε από το σχήμα 6, τα μόρια σε πολύ μικρούς χρόνους, όπου η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης είναι παραβολική και οφείλεται στη βαλλιστική κίνηση των μορίων, δεν “νοιώθουν” τους γείτονές τους. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες και μεγαλύτερους χρόνους, παρατηρείται μία γρήγορη χαλάρωση της συνάρτησης που τείνει στο μηδέν. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και μεγάλους χρόνους, παρατηρείται η μείωση του ρυθμού χαλάρωσης και η δημιουργία πλατό, που καταδεικνύει τη β χαλάρωση. Μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα και αν η θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη από την T_c , δηλαδή το σύστημα είναι εργοδικό, η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης θα αρχίσει πάλι να φθίνει (α χαλάρωση) μέχρι να πιάσει πλατό στο μηδέν. [4]

4.4) ΘΕΩΡΙΑ ΣΠΑΝΙΩΝ ΣΥΜΒΑΝΤΩΝ- ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΧΑΛΑΡΩΣΗΣ

Ένα άμορφο στερεό σε μικροσκοπικό επίπεδο μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα σημείο στον χώρο απεικονίσεων που περνά τον περισσότερο χρόνο του κοντά σε ένα τοπικό ελάχιστο της υπερεπιφανειακής δυναμικής του ενέργειας. Η θερμική ενέργεια δόνησης γύρω από το τοπικό ελάχιστο όπου είναι παγιδευμένο το σύστημα δεν είναι τόσο μεγάλη ώστε να του επιτρέψει να υπερπηδήσει τα γειτονικά ενεργειακά φράγματα, να επισκεφθεί πολλά άλλα τοπικά ελάχιστα και τελικά να κατανεμηθεί στο χώρο απεικονίσεων με βάση την κατανομή πιθανοτήτων Boltzmann. Σε πολύ αραιά χρονικά διαστήματα μόνο, καταφέρνει λόγω ενεργειακών διακυμάνσεων να υπερπηδήσει κάποια από τα γειτονικά ενεργειακά εμπόδια και να περάσει στην περιοχή ενός γειτονικού ελαχίστου της δυναμικής ενέργειας, όπου και θα παγιδευτεί, περιμένοντας την επόμενη διαταραχή να το οδηγήσει σε μια νέα μετάβαση. Η μικροσκοπική λοιπόν εικόνα της δυναμικής συμπεριφοράς του υαλώδους συστήματος είναι μία ακολουθία σπανίων γεγονότων (infrequent events). [4]

4.5) ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΚΑΙ ΣΤΑΤΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΤΩΝ ΥΑΛΩΔΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.

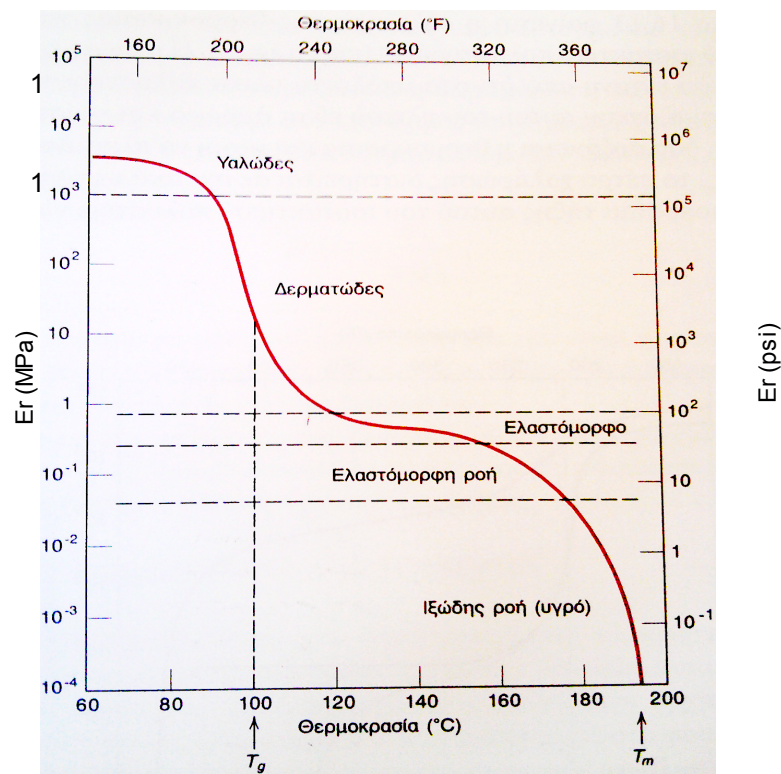
Μηχανική χαλάρωση πολυμερών.

Η ιξωδοελαστική συμπεριφορά των πολυμερών και η δυναμική της χαλάρωσής τους εξαρτάται από το χρόνο και τη θερμοκρασία. Για να μετρηθεί και να ποσοτικοποιηθεί η συμπεριφορά αυτή μπορούν να χρησιμεύσουν τα πειράματα χαλάρωσης – τάσης. Με την παραπάνω μέθοδο, το δοκίμιο υπόκειται σε τέτοια τάση, παρερχομένου του χρόνου, ώστε να παραμένει σταθερή η παραμόρφωσή του. Η ιδιότητα που μελετάται είναι το μέτρο χαλάρωσης.

$$E_r(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} \quad (7)$$

Διαπιστώνεται ότι η τάση μειώνεται με την πάροδο του χρόνου, πράγμα που οφείλεται στη διαδικασία της μοριακής χαλάρωσης. Το μέτρο αυτής της χαλάρωσης εξαρτάται από τη θερμοκρασία.

Το φαινόμενα τις χαλάρωσης συναρτήσε του χρόνου εξαρτώνται έντονα από τη θερμοκρασία. Διαπιστώνεται, όπως φαίνεται στο σχήμα (7), ότι η δυνατότητα διαχυτικής ικανότητας λόγω μείωσης του ελεύθερου όγκου όσο μειώνεται η θερμοκρασία κάνει πιο δύσκολη τη μοριακή χαλάρωση, όπως αποδεικνύεται από τη σταθερή κλίση της καμπύλης $E_r(t)$ στη θερμοκρασιακή περιοχή της υαλώδους μετάπτωσης. Σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες το μέτρο ελαστικότητας σταθεροποιείται σε μια υαλώδη τιμή, της τάξεως των GPa.



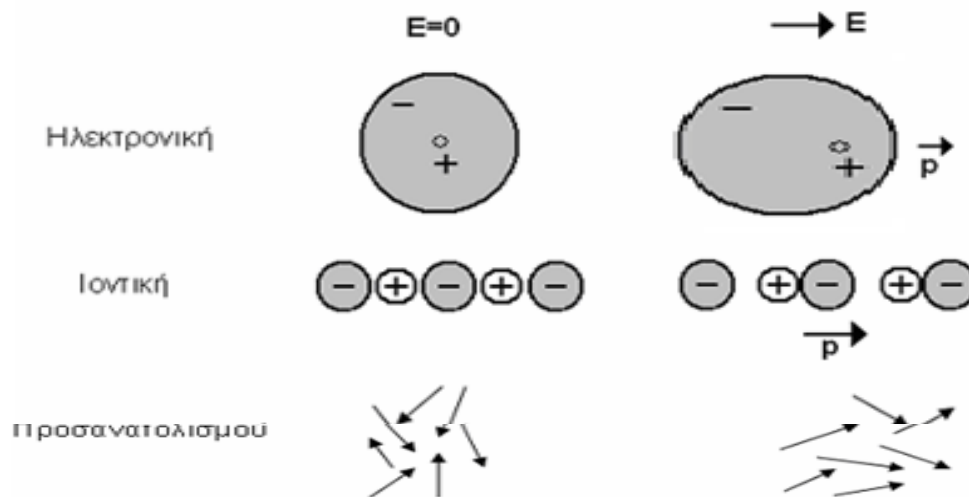
Σχήμα 7: Γραφική παράσταση του λογαρίθμου του μέτρου της χαλάρωσης συναρτήσε της θερμοκρασίας για το άμορφο πολυστυρένιο και οι πέντε διαφορετικές περιοχές ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς [13]

Μια μακροσκοπική παρατήρηση για τη μηχανική συμπεριφορά του πολυστυρενίου είναι ότι σε

χαμηλές θερμοκρασίες, όπου και βρίσκεται στην περιοχή του γυαλιού, αυτό εμφανίζεται δύσκαμπτο και ψαθυρό. Σε αυτήν την περιοχή θερμοκρασιών το υαλώδες πολυστυρένιο, παρόλη την αλλαγή της θερμοκρασίας και άρα των μοριακών θέσεων και ταχυτήτων από τις θέσεις ισορροπίας, λόγω του ότι η χαμηλή θερμοκρασία επιβάλλει την παγωμένη υαλώδη εκτός ισορροπίας κατάσταση, δυσχεραίνει τις μοριακές κινήσεις (διαχυτότητα) και επιβραδύνει τις μεταξύ εγγενών δομών, ουσιαστικά το γυαλί συμπεριφέρεται ως παγωμένο, και η όποια μείωση στο μέτρο χαλάρωσης οφείλεται σε σπάνιες μεταβάσεις μεταξύ διαφορετικών ελαχίστων. Σε πιο υψηλές θερμοκρασίες παρατηρείται η δερματώδης περιοχή, ή περιοχή υαλώδους μετάπτωσης, όπου και πραγματοποιείται μεγάλη χαλάρωση λόγω του ότι σε αυτό το εύρος θερμοκρασιών και πιο υψηλά το υλικό αποκτά ιδιότητες τήγματος, δηλαδή δημιουργίας ελεύθερου όγκου που ευνοεί την κινητικότητα των μοριακών αλυσίδων.[13]

ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΧΑΛΑΡΩΣΗ - ΧΑΛΑΡΩΣΗ DEBYE.

Ένα υλικό το οποίο είναι μονωτής (δεν είναι ηλεκτρικά αγώγιμο) ονομάζεται διηλεκτρικό υλικό σταθεράς ϵ . Μια σημαντική ιδιότητα των διηλεκτρικών είναι η πολωσιμότητα a , που εκφράζει την ικανότητα πόλωσης των ατόμων ή των μορίων του υλικού. Η πολωσιμότητα a στα άμορφα πολυμερή χωρίζεται σε τρεις συνιστώσες. Την πολωσιμότητα προσανατολισμού, την ηλεκτρονική πολωσιμότητα και την ιοντική πολωσιμότητα. Η πρώτη, οφείλεται στον τυχαίο προσανατολισμό των μόνιμων διπόλων. Η ηλεκτρονική πολωσιμότητα οφείλεται στην μετατόπιση της κατανομής των θετικών φορτίων του πυρήνα σε σχέση με το κέντρο των αρνητικών φορτίων των ηλεκτρονίων και κατά συνέπεια την εμφάνιση ηλεκτρικής διπολικής ροπής. Η τρίτη συνεισφορά είναι η διπολική ροπή που δημιουργείται λόγω της δημιουργίας επαγόμενων διπόλων συνεπεία της μετατόπισης των ιοντικών φορτίων από το ηλεκτρικό πεδίο. Η δεύτερη και η τρίτη συνεισφορά αποτελούν την πολωσιμότητα παραμόρφωσης. [14]



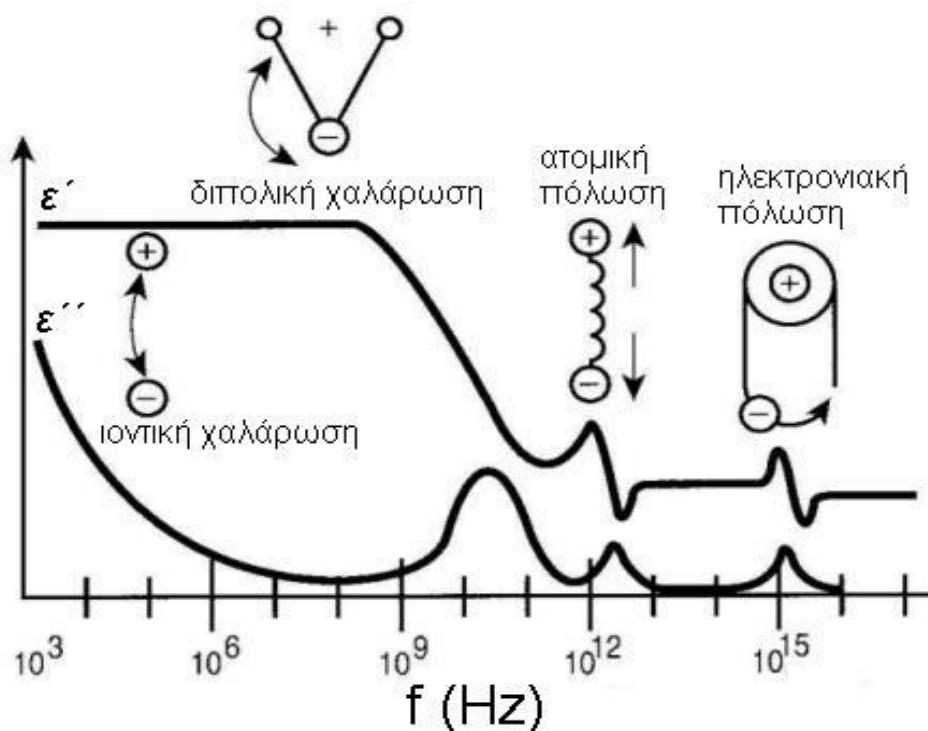
Σύμφωνα με τα παραπάνω $a = a_{DEFORM} + a_{ORIENTATION}$

Το φαινόμενο της χαλάρωσης, δηλαδή της καθυστέρησης του συστήματος να ακολουθήσει μία εξωτερικά εφαρμοζόμενη διέγερση μπορεί να παρατηρηθεί στα πολυμερικά γυαλιά με τη βοήθεια της εξάρτησης της διηλεκτρικής σταθεράς από τη συχνότητα του ηλεκτρικού πεδίου. Στην πραγματικότητα οι πλευρικές ομάδες του πολυμερούς αργούν να ανταποκριθούν στην γρήγορη διέγερση που τους υπαγορεύει το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. [15]

Σύμφωνα με την εξίσωση Debye, η διηλεκτρική σταθερά δίνεται από την έκφραση

$$\epsilon(i\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega) \quad (8) \quad \text{όπου} \quad \epsilon'(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2\tau^2}, \epsilon''(\omega) = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (9)$$

Η εξίσωση (9) δίνει το πραγματικό μέρος και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς. Το πραγματικό μέρος αντιστοιχεί στην ηλεκτρική επαγωγική χωρητικότητα και το φανταστικό στον παράγοντα διηλεκτρικών απωλειών του υλικού. Παρακάτω παρατίθενται οι δύο αυτές ποσότητες συναρτήσει της συχνότητας. Στην πραγματικότητα, το μέτρο της διηλεκτρικής χαλάρωσης προκύπτει από την απόλυτη διαφορά $\epsilon_s - \epsilon_{\infty}$. [15]



Σχήμα 7: Διάγραμμα των διηλεκτρικών μηχανισμών χαλάρωσης όπως εμφανίζονται στη διαπερατότητα (ϵ') και τις διηλεκτρικές απώλειες (ϵ'') σε διάφορες συχνότητες. Τα διάφορα είδη πόλωσης έχουν τη δική τους συνεισφορά σε κάθε περιοχή. [14]

4.6) ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΣΤΑΤΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΤΩΝ ΥΑΛΩΔΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.

4.6.1)ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ

4.6.1.1) ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μοριακή προσομοίωση έχει χρησιμοποιηθεί για την σύνδεση των πειραματικών αποτελεσμάτων και των θεωρητικών προσεγγίσεων και παρέχει μια σύνδεση του μακρόκοσμου με το μικρόκοσμο. Πιο συγκεκριμένα, η πρόβλεψη των ιδιοτήτων των υλικών από τη χημική τους σύσταση είναι πολύ χρήσιμη ιδιότητα στην έρευνα και στην βιομηχανία. Η πρόβλεψη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των πολυμερών από τη μοριακή δομή τους πριν την σύνθεσή τους είναι πολύ σημαντική για το σχεδιασμό τους. Οι μοριακές προσομοιώσεις παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο επειδή είναι το

εργαλείο για τον υπολογισμό τόσο των μοριακών μηχανισμών που διέπουν ένα φαινόμενο, όσο και την πρόβλεψη των μακροσκοπικών ιδιοτήτων τους.

Η στατιστική μηχανική, εισάγει ένα πολύ συγκεκριμένο μαθηματικό φορμαλισμό, που, μέσω της γνώσης της Χαμιλτονιανής του συστήματος, επιτρέπει τον υπολογισμό των μακροσκοπικών ιδιοτήτων του. Παρ' όλην την ακρίβεια του φορμαλισμού, πλήρης γνώση της Χαμιλτονιανής και αναλυτική, κλειστής μορφής επίλυση της θεωρητικής θεμελίωσης της στατιστικής μηχανικής είναι δυνατή μόνο σε απλά συστήματα (ιδανικό αέριο, αρμονικός ταλαντωτής). Για τα περισσότερα πολύπλοκα συστήματα, εισάγονται απλοποιητικές παραδοχές προκειμένου η θεωρητική κατάσταση να είναι επιλύσιμη.

Η μοριακή προσομοίωση αποτελεί μια εναλλακτική προσέγγιση, η οποία παρέχει ακριβή αποτελέσματα για το πρόβλημα της στατιστικής μηχανικής και μπορεί να θεωρηθεί ως αριθμητική επίλυση του πλήρους στατιστικομηχανικού προβλήματος, χωρίς την εισαγωγή παραδοχών. Οι μοριακές προσομοιώσεις, συχνά ονομάζονται υπολογιστικά πειράματα. Χρησιμοποιώντας πληροφορίες από τη γεωμετρία του μορίου, από τους μακροσκοπικούς περιορισμούς του συστήματος, αλλά και από τα δυναμικά αλληλεπίδρασης μεταξύ των ατόμων, οι μοριακές προσομοιώσεις μπορούν και εξάγουν στατικές και δυναμικές ιδιότητες, αλλά και τους μοριακούς μηχανισμούς που καθορίζουν την μικροσκοπική συμπεριφορά του υλικού.

Προϋποθέσεις, για την εφαρμογή των μοριακών προσομοιώσεων είναι οι εξής:

- α) Θα πρέπει να είναι γνωστές οι δυναμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δομικών μονάδων των υλικών προς προσομοίωση. Αυτές μπορούν να εξαχθούν από κβαντομηχανικούς υπολογισμούς ηλεκτρονικής δομής που συνδέουν την υπερεπιφάνεια της δυναμικής ενέργειας με τις ατομικές συντεταγμένες.
- β) Χρειάζονται αρκετό υπολογιστικό χρόνο, πράγμα που κάνει αναγκαία την ανάπτυξη μεθόδων που θα μπορέσουν να αντιμετωπίσουν τις ευρύτατες κλίμακες χρόνου και μήκους που χαρακτηρίζουν τα υλικά με τεχνολογικό ενδιαφέρον.

4.6.1.2) ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΑ ΣΥΝΟΛΑ

Οι μοριακές προσομοιώσεις παράγουν πληροφορίες για τη μικροκλίμακα (ταχύτητες, θέσεις, αλληλεπιδράσεις), οι οποίες, μετατρέπονται σε μακροσκοπικές (πίεση, θερμοκρασία, ενέργεια) μέσω της στατιστικής μηχανικής.

Στην κλασική μηχανική η κατάσταση ενός συστήματος N σωματιδίων καθορίζεται πλήρως από το διάνυσμα των γενικευμένων συντεταγμένων του $\mathbf{q} = (q_{11}, q_{12}, q_{13}, q_{21}, q_{22}, q_{23}, \dots, q_{N1}, q_{N2}, q_{N3}) = (\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N)$ και το διάνυσμα των γενικευμένων ορμών του $\mathbf{p} = (p_{11}, p_{12}, p_{13}, p_{21}, p_{22}, p_{23}, \dots, p_{N1}, p_{N2}, p_{N3}) = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$. Το $3N$ - διάστατο σύνολο από το οποίο παίρνουν τιμές οι γενικευμένες συντεταγμένες \mathbf{q} του συστήματος, ορίζεται ως χώρος απεικονίσεων, ενώ το $3N$ διάστατο σύνολο από όπου παίρνουν τιμές οι γενικευμένες ορμές \mathbf{p} , ονομάζεται χώρος ορμών. Το διάνυσμα $6N$ διαστάσεων $\mathbf{X} = (\mathbf{q}, \mathbf{p}) = (\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$ ορίζεται ως διάνυσμα κατάστασης. Το σύνολο $6N$ διαστάσεων από το οποίο παίρνει τιμές το διάνυσμα κατάστασης \mathbf{X} ορίζεται ως χώρος των φάσεων και συμβολίζεται με Γ . Ένα σημείο του χώρου των φάσεων αντιστοιχεί σε μία μικροκατάσταση του συστήματος. Καθώς περνάει ο χρόνος παρέρχεται, το σημείο που αντιπροσωπεύει το σύστημα στο χώρο των φάσεων και διαγράφει μία τροχιά. Η τροχιά είναι μία γραμμή κάθε σημείο της οποίας αντιστοιχεί σε μία χρονική στιγμή. Η Χαμιλτονιανή, $H(\mathbf{X}, t) = H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ είναι πολύ σημαντική συνάρτηση της μικροκατάστασης του συστήματος. Κατά τη μακροσκοπική μελέτη ενός συστήματος, αυτό δεν περιγράφεται βάσει της μικροκατάστασής του, αλλά με βάση την θερμοδυναμική του κατάσταση. Αυτή ορίζεται από ένα σύνολο, μακροσκοπικών παραμέτρων όπως είναι ο συνολικός αριθμός σωματιδίων, η πίεση και η θερμοκρασία (NPT), ή ο αριθμός σωματιδίων, ο συνολικός όγκος και η θερμοκρασία (NVT) κλπ. Όταν, λοιπόν, ένα σύστημα καθορίζεται από κάποιους μακροσκοπικούς περιορισμούς, τότε αυτό μπορεί να προσλαμβάνει ένα μεγάλο αριθμό μικροκαταστάσεων που είναι συμβατές με τους μακροσκοπικούς περιορισμούς. Οι μικροκαταστάσεις αυτές $X = (q, p)$ συνιστούν ένα στατιστικό σύνολο. Αυτό το στατιστικό σύνολο αποτελεί υποσύνολο σημείων του χώρου των φάσεων, ανάμεσα στα οποία το σύστημα κατανέμεται με συγκεκριμένο τρόπο. Η κατανομή αυτή ποσοτικά περιγράφεται από την συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας $p_{ens}(\mathbf{X}, t)$ που καθορίζεται από τους μακροσκοπικούς περιορισμούς που επιβάλλονται στο σύστημα. Εξ ορισμού της συνάρτησης πυκνότητας πιθανότητας (10) εκφράζει την πιθανότητα να βρούμε το σύστημα σε ένα χωρίο του χώρου φάσεων μεταξύ και $\mathbf{X} + d\mathbf{X}$.

$$p_{ens}(X, t) d^{6N} X = p_{ens}(q, p, t) d^{3N} q d^{3N} p \quad (10)$$

Η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας είναι κανονικοποιήσιμη κατά την εξίσωση (11)

$$\int p_{ens}(X, t) d^{6N} X = \int p_{ens}(q, p, t) d^{3N} q d^{3N} p = 1 \quad (11)$$

Προφανώς, το στατιστικό σύνολο έχει μία δυναμική συμπεριφορά και το σύνολο των σημείων που το απαρτίζουν μετακινούνται στο χώρο των φάσεων με το χρόνο. Αν το σύστημα είναι απομονωμένο, (NVE), τότε η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας στην ισορροπία θα είναι ισοκατανομημένη για κάθε σημείο του χώρου των φάσεων και άρα κάθε μικροκατάσταση θα έχει την ίδια πιθανότητα.

ΚΑΝΟΝΙΚΟ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΟ ΣΥΝΟΛΟ (NVT)

Το κανονικό στατιστικό σύνολο παρέχει τη μικροσκοπική περιγραφή ενός συστήματος με σταθερό όγκο, σταθερό αριθμό ατόμων, σταθερή θερμοκρασία. Για το σύνολο αυτό, μπορούν να αντληθούν μακροσκοπικές ιδιότητες αν γνωρίζουμε την ενέργεια Helmholtz που το χαρακτηρίζει και υπακούει στις ακόλουθες εξισώσεις:

$$p_{NVT}^{eq} \propto \exp - H(\Gamma) / \kappa_{\beta} T \quad (12)$$

$$Q_{NVT} = \int \exp(- H(\Gamma) / \kappa_{\beta} T) \quad (13)$$

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int drdp \exp(-H(\Gamma)/\kappa_{\beta}T) \quad (14)$$

$$\frac{A}{\kappa_{\beta}T} = -\ln Q_{NVT} \quad (15)$$

ΙΣΟΘΕΡΜΟ – ΙΣΟΒΑΡΕΣ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΟ ΣΥΝΟΛΟ (NPT)

Το ισόθερμο ισοβαρές σύνολο περιγράφει τη στατική μικροσκοπική περιγραφή ενός συστήματος με σταθερό αριθμό ατόμων, σταθερή πίεση και σταθερή θερμοκρασία. Σε αυτό το στατιστικό σύνολο είναι χρήσιμο να εξάγουμε την ελεύθερη ενθαλπία Gibbs, καθώς απο αυτή μπορούν να εξαχθούν οι μακροσκοπικές ιδιότητες του συστήματος. Για το σύνολο NPT, ο όγκος διακυμαίνεται και ισχύουν οι ακόλουθες εξισώσεις:

$$p_{NPT}^{eq} \propto \exp(- (H(\Gamma) + PV)/\kappa_{\beta}T) \quad (16)$$

$$Q_{NPT} = \sum_{\Gamma} \sum_V \exp(- (H(\Gamma) + PV)/\kappa_{\beta}T) = \sum_V \exp(- PV/k_{\beta}T) Q_{NPT} \quad (17)$$

$$Q_{NPT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \frac{1}{V_0} \int V \int drdp \exp(- (H(\Gamma) + PV)/\kappa_{\beta}T) \quad (18)$$

$$\frac{G}{\kappa_{\beta}T} = -\ln Q_{NPT} \quad (19)$$

4.6.1.3) ΕΡΓΟΔΙΚΟΤΗΤΑ

Η εργοδικότητα είναι η ιδιότητα του συστήματος να μπορεί να δειγματοληπτεί όλες τις δυνατές μικροκαταστάσεις του χώρου των φάσεων που μπορεί να προσλάβει, υπό δεδομένη ενέργεια, δηλαδή το παραστατικό σημείο του συστήματος να επισκέπτεται όλα τα σημεία της υπερεπιφάνειας ενέργειάς του, πάνω στην οποία ισοκατανέμεται υπό συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας.

4.6.1.4) ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΩΝ

Υπάρχουν τρεις κύριες τεχνικές μοριακών προσομοιώσεων, οι μέθοδοι μοριακής δυναμικής (MD), Monte Carlo (MC) και μοριακής μηχανικής (MM):

Με τη μέθοδο μοριακής μηχανικής οι εξαγόμενες ιδιότητες υπολογίζονται από μια συλλογή στατικών μικροκαταστάσεων. Αυτές οι μικροκαταστάσεις δημιουργούνται αρχίζοντας από μία απεικόνιση του συστήματος (στο χώρο των απεικονίσεων) και ελαχιστοποιώντας τη δυναμική της ενέργεια ως προς όλους τους βαθμούς ελευθερίας. Οι νέες μικροκαταστάσεις που προκύπτουν αποτελούν τοπικά ελάχιστα της δυναμικής ενέργεια και συχνά χρησιμοποιούνται ως αρχικές απεικονίσεις για τις μεθόδους μοριακής δυναμικής και Monte Carlo.

Στη μέθοδο Monte Carlo υπολογίζονται μέσοι όροι μέσω στοχαστικής δειγματοληψίας ενός μεγάλου αριθμού απεικονίσεων του συστήματος. Το θετικό με τη μέθοδο είναι ότι δεν περιορίζεται κατ' ανάγκη από ενεργειακούς φραγμούς λόγω της δομής του φυσικού συστήματος και, με κατάλληλο σχεδιασμό των κινήσεων, μπορεί να χαλαρώσει γρήγορα. Το αρνητικό είναι ότι δεν μπορεί να δώσει άμεσες πληροφορίες για τη δυναμική συμπεριφορά του συστήματος.

Στη μέθοδο της μοριακής δυναμικής επιλύονται οι εξισώσεις του Νεύτωνα για όλους τους βαθμούς ελευθερίας του συστήματος. Αυτές ολοκληρώνονται αριθμητικά και έτσι, εξάγονται συμπεράσματα για τις δομικές και δυναμικές ιδιότητες του συστήματος, κάνοντας δυνατή την παρακολούθηση της εξέλιξης του συστήματος με το χρόνο.

Στην παρούσα εργασία βασικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αυτές της μοριακής δυναμικής και της μοριακής μηχανικής.

4.6.1.4.1) ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΥΝΑΜΙΚΗ

Η μέθοδος αυτή λύνει αριθμητικά τις εξισώσεις κίνησης οι οποίες περιγράφουν την τροχιά του συστήματος στο χώρο των φάσεων. Τα δεδομένα που χρειάζεται για να το κάνει αυτό είναι η αρχική απεικόνιση του συστήματος, αλλά και η μοριακή γεωμετρία του αλλά και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων, βλ εξίσωση 20.

Υπάρχουν διάφορα μοντέλα για την αναπαράσταση των μορίων, ανάλογα με την πολυπλοκότητα του συστήματος. Για τη μοντελοποίηση τηγμάτων πολυμερών χρησιμοποιούνται πολλές φορές αδροποιημένα μοντέλα (coarse grained), στα οποία ολόκληρες ομάδες ατόμων αναπαρίστανται ως ενιαία κέντρα αλληλεπίδρασης. Οι ενεργές αλληλεπιδράσεις των αδροποιημένων μοντέλων εξάγονται, κατ' αρχήν, από τη λεπτομερή ατομική συνάρτηση δυναμικής ενέργειας. Μία ειδική κατηγορία αδροποιημένων μοντέλων με αρκετές λεπτομέρειες είναι τα μοντέλα ενοποιημένων ατόμων (united atom models), στα οποία τα υδρογόνα συγχωνεύονται με τα βαρέα άτομα με τα οποία είναι ενωμένα, π.χ. οι ομάδες CH, CH₂ και CH₃ στους υδρογονάνθρακες αναπαρίστανται σαν ενιαία κέντρα αλληλεπίδρασης. Η μέγιστη πληροφορία όσον αφορά τη δομή του υλικού υπό εξέταση αντλείται από το μοντέλο των διακριτών ατόμων (explicit atom model).

Εξάγωγή των εξισώσεων κίνησης:

Με τη βοήθεια της Λαγκρατζιανής μπορεί να εξαχθούν οι εξισώσεις κίνησης του νεύτωνα. Η εξίσωση Lagrange ορίζεται ως η διαφορά κινητικής και δυναμικής ενέργειας, βλ εξίσωση(20) και για καρτεσιανές συντεταγμένες βλ. εξίσωση (21).

$$L = V_k(\dot{q}) - V_p(q) \quad (20)$$

$$L(x, \dot{x}) = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 - V(x) \quad (21)$$

Οι γενικευμένες συντεταγμένες q, p μπορούν να γραφτούν όπως φαίνεται στην εξ. (22).

$$\begin{aligned} q(t) &= \bar{q}(t) + \eta(t) \\ \dot{q}(t) &= \bar{\dot{q}}(t) + \dot{\eta}(t) \end{aligned} \quad (22)$$

Όπου q το μονοπάτι που ακολουθεί το σωματίδιο και η (t) η απόκλιση από αυτό το μονοπάτι.

Στη συνέχεια η Lagrange μπορεί να γραφτεί όπως φαίνεται στην (23).

$$L(q, \dot{q}) = L(\bar{q}, \bar{\dot{q}}) + \frac{\partial L(\bar{q}, \bar{\dot{q}})}{\partial \dot{q}} \dot{\eta}(t) + L(\bar{q}, \bar{\dot{q}}) + \frac{\partial L(\bar{q}, \bar{\dot{q}})}{\partial q} \eta(t) \quad (23)$$

Εξ ορισμού η εξίσωση lagrange υπακούει στην εξίσωση (24), όπου S ακρότατο (συνήθως ελάχιστο).

$$S = \int dt L(q, \dot{q}) \quad (24)$$

Με τη βοήθεια της (23), η (24) φτάνει σε ακρότατο αν ικανοποιείται η εξίσωση (25)

$$\int dt \left(\frac{-d}{dt} \left(\partial \frac{L(\dot{\bar{q}}, \bar{q})}{\partial(\dot{q})} \right) + \partial \frac{L(\dot{\bar{q}}, \bar{q})}{\partial(q)} \right) \eta(t) = 0 \quad (25),$$

Η (25) ικανοποιείται αν ικανοποιείται η εξίσωση (26).

$$\int \frac{-d}{dt} \left(\partial \frac{L(\dot{\bar{q}}, \bar{q})}{\partial(\dot{q})} \right) + \partial \frac{L(\dot{\bar{q}}, \bar{q})}{\partial(q)} = 0 \quad (26)$$

Εξ ορισμού ισχύει για τη γενικευμένη η εξ. (27).

$$\dot{p} = \frac{\partial L(q, \dot{q})}{\partial(q)} \quad (27)$$

Αντικαθιστώντας την (27) στην (26) προκύπτει η εξ. (28)

$$p \equiv \frac{\partial L(q, \dot{q})}{\partial(\dot{q})} \quad (28)$$

Για να εξαχθεί η λαγκρατζιανή ως συνάρτηση των p και q και όχι ως q και \dot{q} μετασχηματίζεται με μετασχηματισμό legendre στην εξίσωση Hamilton εξ. (29)

$$H(q, p) \equiv p\dot{q} - L(q, \dot{q}, t) \quad (29)$$

Διαφορίζοντας την εξίσωση (29) , προκύπτει η εξ. (30)

$$dH(q, p) = \dot{q}dp - \dot{p}dq - \frac{\partial L}{\partial t} dt \quad (30)$$

Όμως, η lagrange δεν εξαρτάται απο το χρόνο, τουλάχιστον στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής και η εξίσωσης (30) μετατρέπεται στην εξ. (31).

$$dH(q, p) = \dot{q}dp - \dot{p}dq$$

Ακόμα, το διαφορικό της H (q,p) είναι

$$dH(q, p, t) = \frac{\partial H}{\partial p} dp + \frac{\partial H}{\partial q} dq + \frac{\partial H}{\partial t} dt \quad (32).$$

Απο την (32) και την (31) προκύπτουν οι εξισώσεις της κίνησης (33) και (34). Πριν αναφέρθηκε ότι η μοριακή δυναμική λύνει τις εξισώσεις κίνησης και ή εύρεση της τροχιάς που ακολουθεί το σύστημα στο χώρο των φάσεων . Σύμφωνα με την κατά Hamilton διατύπωση των εξισώσεων κίνησης, για ένα σύστημα με N σωματίδια, προκύπτουν 6N (3N+3N) διαφορικές εξισώσεις πρώτης τάξης:

$$\dot{p}_i = \frac{\partial p_i}{\partial t} = -\nabla_{r_i} H \quad (33) \quad \dot{r}_i \equiv \frac{\partial r_i}{\partial t} = \nabla_{p_i} H \quad (34)$$

Σύμφωνα με την κλασική θεώρηση, υποθέτουμε ότι είναι δυνατό να ορίσουμε ταυτόχρονα τη θέση \mathbf{r}_i και την ορμή, \mathbf{p}_i ενός σωματιδίου. Η ολική ενέργεια του συστήματος δίνεται από τη χαμιλτονιανή ως συνάρτηση των θέσεων και των ορμών των σωματιδίων. [22]

$$H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_i \left(\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} \right) + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (35)$$

Για να επιλυθούν οι παραπάνω εξισώσεις πρέπει να ικανοποιείται η συνθήκη ότι πρέπει να διατηρείται η συνολική (μηχανική) ενέργεια αλλά και η αντιστρεπτότητα ως προς το χρόνο. Η πρώτη συνθήκη ικανοποιείται αν οι δυνάμεις εξαρτώνται μόνο από τις θέσεις και τις ταχύτητες [4]

Κατά τη λύση των διαφορικών εξισώσεων της κίνησης, υπεισέρχεται η ενέργεια αλληλεπίδρασης της μοριακής δομής, δηλαδή η δυναμική ενέργεια αλληλεπίδρασης:

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i < j} V_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{i < j} \sum_{i < k} V_2^{eff}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (36)$$

όπου

V_2 ο όρος αλληλεπίδρασης δύο σωμάτων και

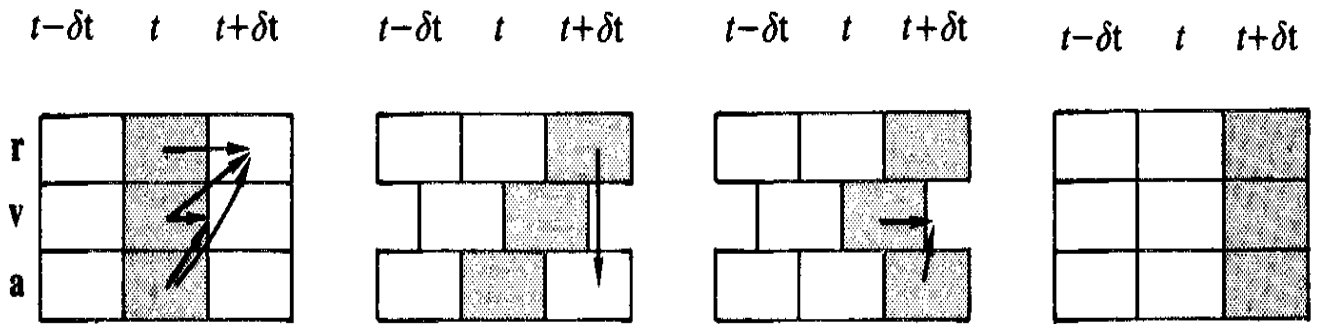
V_2^{eff} ο όρος αλληλεπίδρασης που αντιστοιχεί σε τρία σώματα και μεγαλύτερης τάξης

Για την αριθμητικά ολοκλήρωση των εξισώσεων κίνησης υπάρχουν δύο κύριες κατηγορίες αλγορίθμων, οι υψηλής τάξης και οι μέθοδοι Verlet. Σε αυτή τη διπλωματική εργασία, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Velocity Verlet. Με αυτή τη μέθοδο υπολογίζεται σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα η θέση, μετά η επιτάχυνση και μετά η ταχύτητα και λύνονται οι παρακάτω εξισώσεις για τις θέσεις (37) μέσω αναπτύγματος Taylor και για τις ταχύτητες το ίδιο (38). [22]

$$\mathbf{r}(t+dt) = \mathbf{r}(t) + dt \mathbf{v}(t) + \frac{dt^2}{2} \ddot{\mathbf{r}}(t) \quad (37)$$

$$\mathbf{v}(t+dt) = \mathbf{v}(t) + \frac{dt}{2} (\ddot{\mathbf{r}}(t) + \ddot{\mathbf{r}}(t+dt)) \quad (38)$$

Πρώτα υπολογίζονται από την (37) οι θέσεις $\mathbf{r}(t+dt)$, μετά από τις θέσεις αυτές και τις εκφράσεις για τις δυνάμεις που απορρέουν από τη συνάρτηση δυναμικής ενέργειας υπολογίζονται οι επιταχύνσεις $\ddot{\mathbf{r}}(t+dt)$ και μετά οι ταχύτητες από την (38). Έτσι, εξασφαλίζεται μικρός χρόνος ολοκλήρωσης, και δεν είναι απαραίτητη η αποθήκευση της ταχύτητας ενδιάμεσων χρόνων.



Σχήμα 8: Γραφική απεικόνιση της μεθόδου Velocity Verlet. Στα παραπάνω σχήματα φαίνεται η πρόοδος του αλγορίθμου Velocity Verlet.

Συμπερασματικά το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου σε σύγκριση με την ολοκλήρωση με αλγόριθμους μεγαλύτερης τάξης είναι ότι είναι αντιστρεπτή με το χρόνο και μπορεί να διατηρεί καλά την ενέργεια (κριτήριο για να περιγράφουν οι εξισώσεις του Νεύτωνα την λύση του συστήματος) και τον όγκο στο χώρο φάσεων (συμπλεκτικότητα) χρησιμοποιώντας αρκετά μεγάλα βήματα, επί μεγάλους χρόνους ολοκλήρωσης.

ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ ΚΙΝΗΣΗΣ ΓΙΑ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΟ ΣΥΝΟΛΟ NPT

Για να επιβληθούν οι μακροσκοπικοί περιορισμοί της σταθερής πίεσης και της θερμοκρασίας εισάγονται στο σύστημα και στις εξισώσεις κίνησης ένας βαθμός ελευθερίας s του θερμοστάτη, και έναν ϵ που αντιστοιχεί σε μία δεξαμενή σταθερής πίεσης και περιγράφει τις διακυμάνσεις όγκου. Η συνάρτηση Hamilton τροποποιείται στην εκτεταμένη Χαμιλτονιανή για NPT [20]

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \dot{r}_i^2 + \frac{p_\epsilon^2}{2W} + \frac{P_s^2}{2Q} + V(r, V) + (g+1)k_B T \ln s + P_{ext} V \quad (39)$$

W : η “μάζα” που ελέγχει τη συχνότητα διακυμάνσεων όγκου

P_{ext} η εξωτερική πίεση

g συνολικός αριθμός βαθμών ελευθερίας

s βαθμός ελευθερίας θερμοστάτη

ϵ βαθμός ελευθερίας που περιγράφει τις διακυμάνσεις του όγκου V σε μία δεξαμενή σταθερής πίεσης

ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΟΛΛΑΠΛΩΝ ΒΗΜΑΤΩΝ ΟΛΟΚΛΗΡΩΣΗΣ ΧΡΟΝΟΥ (multiple time step)

Αυτή η μέθοδος παρέχει τη δυνατότητα να μπορέσει στις γρήγορα μεταβαλλόμενες δυνάμεις F^f να ολοκληρώσει με μικρότερο βήμα ολοκλήρωσης δt από τις αργές F^s που ολοκληρώνονται με μεγαλύτερο βήμα ολοκλήρωσης. Αυτό έχει το θετικό ότι μικραίνει ο υπολογιστικός χρόνος για τη διεξαγωγή του υπολογιστικού πειράματος.

4.6.1.4.2) ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΛΑΧΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Για να ελαχιστοποιηθεί η δυναμική ενέργεια ενός συστήματος πρέπει να δοθούν κατάλληλες τιμές στις τιμές στις μεταβλητές $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$. Οι αριθμητικές μέθοδοι για την ελαχιστοποίηση της δυναμικής ενέργειας ή, γενικότερα, μιας δεδομένης αντικειμενικής συνάρτησης ως προς ένα σύνολο μεταβλητών, ονομάζονται αλγόριθμοι ελαχιστοποίησης.

Όλες οι κατηγορίες αλγόριθμων ελαχιστοποίησης εντοπίζουν επαναληπτικά τα για τα οποία η δυναμική ενέργεια ελαχιστοποιείται με ένα βήμα μήκους a_i κατά την εξίσωση (40) και \mathbf{h} η κατεύθυνση έρευνας, ένα διάνυσμα N διαστάσεων.

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i + a_i \mathbf{h}(\mathbf{r}_i) \quad (40)$$

Μία μέθοδος υπολογισμού της παραγώγου της δυναμικής ενέργειας είναι αυτή των συζυγών κλίσεων (method of conjugate gradients) και εξασφαλίζει ένα συνδυασμό ακρίβειας και ταχύτητας σύγκλισης. Η μέθοδος των συζυγών κλίσεων μεταβάλλει το \mathbf{r}_i κατά τη διεύθυνση \mathbf{h} που προκύπτει από το ανάδελτα της συνάρτησης που ελαχιστοποιείται, στην συγκεκριμένη περίπτωση το ανάδελτα της δυναμική ενέργειας ∇V . Στην παρούσα εργασία σε χρησιμοποιήθηκε η παραπάνω μέθοδος, ώστε να γίνει δειγματοληψία της δυναμικής εξέλιξης μεταξύ ελαχίστων της δυναμικής ενέργειας, δηλαδή των εγγενών δομών που θα αναλυθούν στην επόμενη ενότητα. [21]

4.7) ΕΓΓΕΝΕΙΣ ΔΟΜΕΣ

Κατά την ολοκλήρωση των εξισώσεων κίνησης με τη μέθοδο της μοριακής δυναμικής το σύστημα μεταβαίνει από μία μακροσκοπική κατάσταση $C(N, V, T)$ αν το πείραμα είναι τύπου NVT , σε μια κατάσταση $B(N, V, T)$ με διαφορετική απεικόνιση. Οι παρακολούθηση της δυναμικής εξέλιξης του συστήματος μπορεί να μετατεθεί από την παρακολούθηση της απεικόνισης για κάθε χρονική στιγμή στην παρακολούθηση μίας ιδιότητας που ομαδοποιεί πολλές απεικονίσεις του συστήματος. Αυτή η ιδιότητα μπορεί να είναι η δυναμική ενέργεια και οι απεικονίσεις μπορούν να ομαδοποιηθούν βάσει του τοπικού ελαχίστου της δυναμικής ενέργειας στο οποίο καταλήγει η ελαχιστοποίηση της δυναμικής ενέργειας που ξεκινά από κάθε απεικόνιση. Το τοπικό ελάχιστο λέγεται εγγενής δομή και το σύνολο των απεικονίσεων που αντιστοιχίζονται σ' αυτό μέσω ελαχιστοποίησης της δυναμικής ενέργειας λέγεται λεκάνη δυναμικής ενέργειας (basin). Υπό δεδομένο αριθμό μορίων N και χωρική έκταση του συστήματος, ο χώρος απεικονίσεων μπορεί να χωρισθεί εξαντλητικά σε μη αλληλεπικαλυπτόμενες λεκάνες μέσω ελαχιστοποιήσεων της δυναμικής ενέργειας που ξεκινούν από κάθε σημείο του. Στα παρακάτω θα χρησιμοποιείται ο όρος “εγγενής δομή” ή “ελάχιστο δυναμικής ενέργειας” για να υποδηλώσει και ολόκληρη τη λεκάνη γύρω από ένα ελάχιστο της δυναμικής ενέργειας. Επίσης για το σύστημα του υαλώδους υλικού που μελετάμε, οι λεκάνες, όπως τις ορίσαμε, θα αναφέρονται ως “καταστάσεις”. [4]

4.8) Στοχαστική ανέλιξη Poisson

Μία στοχαστική διεργασία, δηλαδή πιθανοκρατική και τυχαία, καλείται Poisson όταν η πιθανότητα να μεταβεί το σύστημα από μία κατάσταση A σε μία κατάσταση B μεταξύ χρόνων t και $t+dt$ είναι ίση με λdt με λ να είναι μία σταθερά, ανεξάρτητη του χρόνου. Η τελευταία πρόταση, σηματοδοτεί ότι η μετάβαση από την A στη B συμβαίνει ανεξάρτητα από το πώς έφθασε το σύστημα στην A , δηλαδή από παρελθούσες μεταβάσεις. Στην διεργασία Poisson, η εξέλιξη της πιθανότητας να βρίσκεται το σύστημα σε μία συγκεκριμένη κατάσταση ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης. Στην εξίσωση (41) παρατίθεται το βασικό ισοζύγιο πιθανότητας (master equation) για μία διεργασία Poisson: [16]

$$\frac{\partial P_i}{\partial t} = \sum_{j=1|j \neq i}^n (k_{(i \rightarrow j)} P_j(t)) - \left(\sum_{j=1|j \neq i}^n k_{(i \rightarrow j)} \right) P_i(t) \quad (41)$$

όπου:

$k_{(i \rightarrow j)}$ είναι η σταθερά μετάβασης από την κατάσταση i στην κατάσταση j και $P_i(t)$ η πιθανότητα στο χρόνο t το σύστημα να βρίσκεται στην κατάσταση i . [16]

Όταν το σύστημα έχει ισορροπήσει, δηλαδή στη μόνιμη κατάσταση, τότε ισχύει η συνθήκη λεπτομερούς ισορροπίας (detailed balance) (42)

$$k_{(i \rightarrow j)} P_{(i)}^{\text{eq}} = k_{(j \rightarrow i)} P_{(j)}^{\text{eq}} \quad (42)$$

και το ισοζύγιο πιθανότητας τροποποιείται στην παρακάτω έκφραση της εξίσωσης (28)

$$0 = \sum_{j=1|j \neq i}^n (k_{(i \rightarrow j)} P_j^{\text{eq}}(t)) - \left(\sum_{j=1|j \neq i}^n k_{(i \rightarrow j)} \right) P_i^{\text{eq}}(t) \quad (43)$$

Δηλαδή η κατανομή ισορροπίας μεταξύ των καταστάσεων αποτελεί τη λύση μόνιμης κατάστασης της εξίσωσης master.

4.9) ΜΕΘΟΔΟΣ Hazard plot

Έστω ότι το σύστημα μας ακολουθεί μία στοχαστική διεργασία στην δυναμική εξέλιξη των καταστάσεων του, και έστω μία κατάσταση A - στην προκειμένη διπλωματική, αντιστοιχεί σε μία εγγενή δομή- όπου το σύστημα έχει βρεθεί n φορές. Τοποθετούνται οι χρόνοι παραμονής σε αυτή την κατάσταση σε αύξουσα σειρά, $t_1 < t_2 < t_3 < \dots < t_l$, $i=1,2,\dots, l$.

Ο ρυθμός επικινδυνότητας, hazard rate, $h(t)$, ορίζεται έτσι ώστε $h(t)dt$ να είναι η πιθανότητα ένα σύστημα που βρίσκεται σε μια δεδομένη κατάσταση επί χρόνο t από την τελευταία του μετάβαση, να αλλάξει κατάσταση στο χρονικό διάστημα $t+dt$. Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να οριστεί ο συσσωρευμένος κίνδυνος (cumulative hazard) $H(t)$ σύμφωνα με την εξίσωση (44) [16]

$$H(t) = \int_0^t h(t') dt' \quad (44)$$

Με βάση τον παραπάνω ορισμό του $h(t)$, η πιθανότητα $P(t)$ να έχει πραγματοποιηθεί μετάβαση που να οδηγεί το σύστημα εκτός της θεωρούμενης κατάστασης μέχρι χρόνο t από την τελευταία είσοδό του σ' αυτήν υπακούει τη σχέση:

$$P(t+dt) = P(t) + (1-P(t)) h(t) dt \quad (45)$$

Η αρχική τιμή της συσσωρευμένης πιθανότητας μετάβασης $P(t)$ είναι 0 τη χρονική στιγμή 0, $P(0)=0$. Άρα, λύνοντας την εξίσωση (45) προκύπτει :

$$P(t+dt) = P(t) + (1-P(t)) h(t) dt \Leftrightarrow \frac{dP(t)}{1-P(t)} = h(t) dt \Leftrightarrow \int_0^{P(t)} \left(\frac{dP(t)}{1-P(t)} \right) = \int_0^t h(t) dt \quad (46)$$

όπου μετά από πράξεις, καταλήγει κανείς στην έκφραση:

$$P(t) = 1 - e^{-H(t)} \quad (47)$$

και επίσης

$$H(t) = -\ln(1-P(t)) \quad (48)$$

και η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας $p(t)$ για μετάβαση εκτός της θεωρούμενης κατάστασης σε χρόνο t από την τελευταία είσοδο σ' αυτήν θα είναι

$$p(t) = \frac{dP}{dt} = \frac{dH}{dt} e^{-H(t)} = h(t) e^{-H(t)} \quad (49)$$

Ακόμα, ο συσσωρευμένος κίνδυνος σε χρόνο t_i μπορεί να εκτιμηθεί από τη σχέση

$$H(\kappa) = \sum_{k=1}^l \frac{1}{l-(k-1)} \quad , \quad (50)$$

Η εξίσωση (50) προκύπτει αν λυθεί η (47) ως προς $H(t)$, δηλαδή $H(t) = -\ln(1-P(t))$. Αν η πιθανότητα $P(t)$ αντικατασταθεί από το λόγο k/l ως η πιθανότητα ο χρόνος παραμονής στην κατάσταση του ελαχίστου της δυναμικής ενέργειας i να μὴν ξεπεράσει την χρονική στιγμή t_k , τότε προκύπτει ότι

$$H(t) = -\ln(1-P(t)) = H(t) = -\ln(1-k/l) \approx \int_0^{k/l} \frac{1}{1-x} dx = \frac{1}{l} + \frac{1}{l-1} + \dots + \frac{1}{l-k+1} = \sum_{k=1}^l \frac{1}{l-(k-1)} \quad [24]$$

όπου n ο συνολικός αριθμός των παραμονών στη θεωρούμενη κατάσταση.

Για μια στοχαστική ανέλιξη Poisson ισχύει ότι $h(t) = \lambda = \kappa_{i \rightarrow}$, σταθερά ανεξάρτητη του χρόνου που στη συγκεκριμένη διπλωματική θα σημαίνει τη σταθερά ρυθμού (υπό συνθήκην πιθανότητα ανά μονάδα χρόνου) για να φύγει το σύστημα από μια δεδομένη κατάσταση i και να πάει σε οποιαδήποτε άλλη κατάσταση, δηλαδή $\kappa_{i \rightarrow}$. Συνεπώς, για μια στοχαστική ανέλιξη Poisson, $H(t) = \kappa_{i \rightarrow} t$ και από τις (47), (49) προκύπτει $P(t) = 1 - \exp(-\kappa_{i \rightarrow} t)$ και $p(t) = \kappa_{i \rightarrow} \exp(-t \kappa_{i \rightarrow})$. Σε αυτή τη διπλωματική, χρησιμοποιώντας τη σχέση $H(t) = t \kappa_{i \rightarrow}$, από την κλίση των διαγραμμάτων $H(t)$ συναρτήσεως του t βρέθηκε η σταθερά ρυθμού μετάβασης από μια δεδομένη κατάσταση προς οποιαδήποτε άλλη. Κατά την εύρεση της κλίσης του παραπάνω διαγράμματος χρησιμοποιείται μόνο το γραμμικό κομμάτι του "hazard plot" $H(t)$. [16]

5) ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5.1) ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ

Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από μία αλυσίδα με βαθμό πολυμερισμού $N_p = 80$ (MB= 8000 g/mol) επαναλαμβανόμενη με περιοδικές οριακές συνθήκες στον τρισδιάστατο χώρο, ώστε να σχηματίζει ένα συνεχές πολυμερικό μέσο. Σε κάθε αλυσίδα χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο των ενοποιημένων ατόμων united atom model), χωρίς εκπεφρασμένα υδρογόνα. Οι στερεοχημικές απεικονίσεις φτιάχτηκαν τυχαία, έτσι ώστε ο λόγος των μεσο δυνάδων (δηλαδή δυνάδων όπου οι υποκαταστάτες φαινυλίου είναι από την ίδια μεριά του επιπέδου των σκελετικών ανθράκων στην trans διαμόρφωση) με τις ρακεμικές δυνάδες (αυτές όπου οι υποκαταστάτες είναι εναλλάξ ως προς το επίπεδο) να πλησιάζει τη μονάδα, όπως παρατηρείται στο ατακτικό πολυστυρένιο που συντίθεται με μηχανισμό ελευθέρων ριζών. Το δυναμικό αλληλεπίδρασης που εφαρμόστηκε είναι πλήρως εύκαμπτο, δηλαδή επιτρέπει στους δεσμούς και στις γωνίες των δεσμών να μεταβάλλονται με το χρόνο και φαίνεται στην εξίσωσης (51). [4]

$$\begin{aligned} & \sum_{((i-j)) \leq 3} \varepsilon \left(\left(r_o / r_{ij} \right)^{12} - 2 \left(r_o / r_{ij} \right)^6 \right) + U_{spline} + \sum_k k_\theta (\theta_k - \theta_o)^2 + \sum_{k_{arom}} \kappa_\theta (\theta_{k_{arom}} - \theta_o)^2 \\ & + \sum_l k_\phi (1 - \cos 3\phi_l) + \sum_m k_x \cos^2(x_m - x_o) + \sum_n k_\psi (\psi_n - \psi_o)^2 + U_{imp} + \sum_{i_{bond}} 1/2 k_{bond} (r_i - r_o)^2 \end{aligned} \quad (51)$$

όπου,

$$\sum_{((i-j)) \leq 3} \varepsilon \left(\left(r_o / r_{ij} \right)^{12} - 2 \left(r_o / r_{ij} \right)^6 \right) + U_{spline}$$

Το μη δεσμικό κομμάτι του δυναμικού χρησιμοποιεί δυναμικό τύπου Lennard-Jones και ισχύει για αποστάσεις που απέχουν τουλάχιστον τρεις δεσμούς. Οι ουρές των δυναμικών αποκόπτονται και οδηγούνται στο μηδέν με το U_{spline} .

$$\sum_k k_\theta (\theta_k - \theta_o)^2 + \sum_{k_{arom}} \kappa_\theta (\theta_{k_{arom}} - \theta_o)^2$$

Δυναμικό για όλες τις γωνίες, συμπεριλαμβανόμενου και της γωνίας κάμψης του φαινυλικού δακτυλίου.

$$\sum_l k_\phi (1 - \cos 3\phi_l) + \sum_m k_x \cos^2(x_m - x_o)$$

Δυναμικό στρέψης για την ανθρακική αλυσίδα k_ϕ και για το φαινυλικό δακτύλιο k_x . Όπου ϕ η διεδρη γωνία που σχηματίζεται γύρω από το δεσμό των C1 και C9. Για το φαινυλικό δακτύλιο, X_m είναι η διεδρη γωνία που σχηματίζεται μεταξύ των C2 και C3.

$$\sum_n k_\psi (\psi_n - \psi_o)^2$$

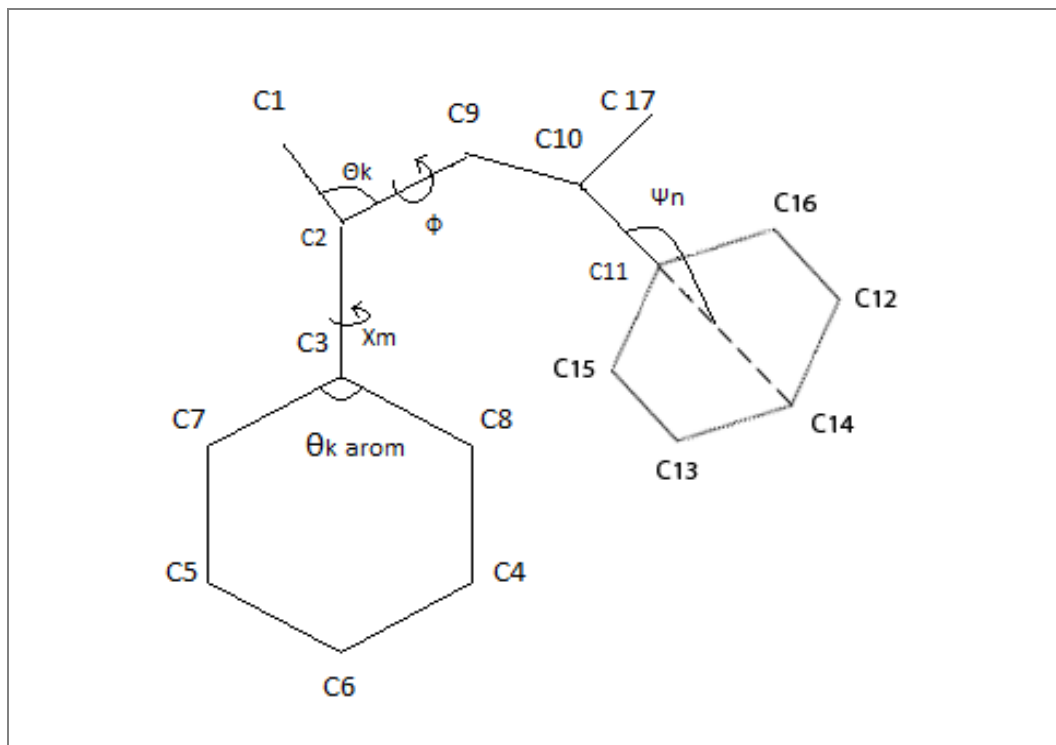
Δυναμικό για τη διατήρηση του φαινυλικού δακτυλίου και του μίσχου του στο ίδιο επίπεδο.

$$U_{\text{imp}} = 1/6 k (\Delta_{123} + \Delta_{129} + \Delta_{329}),$$

όπου $\Delta_{ijk} = \cos\Theta_{ijk} - \cos\Theta_0$ και Θ_{ijk} η γωνία στρέψης που σχηματίζεται από τις ανθρακικές ομάδες i, j, k όπως αυτές φαίνονται στο σχήμα 9. Αυτό το δυναμικό στρέψης επιβάλλεται για να μη βρεθούν τα άτομα C1, C2, C3, C9 στο ίδιο επίπεδο και επομένως να μην αναστραφεί η χειρομορφία του ατόμου C2.

$$\sum_{i_{\text{bond}}} 1/2 k_{\text{bond}} (r_i - r_o)^2$$

Αρμονικό δυναμικό ανάμεσα σε όλους τους δεσμούς των ενοποιημένων ατόμων.



Σχήμα 9: Σχηματικής αναπαράσταση των συμβολισμών των γωνιών που χρησιμοποιήθηκαν στο δυναμικό αλληλεπίδρασης του ατακτικού πολυστυρενίου.

5.2) ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ

Τα στατιστικά σύνολα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν είναι α) το NPT και β) NVT.

1) Αρχικά πραγματοποιήθηκε ένα NPT υπολογιστικό πείραμα σε θερμοκρασία 580 K και πίεση μία ατμόσφαιρα 1 atm και η διάρκεια του πειράματος ήταν τέτοια - 0,14 ns - και με βήμα ολοκλήρωσης χρόνο $dt=10^{-17}$ s ώστε στο τέλος τούτο σύστημα να έχει εξισορροπήσει σε θερμοκρασία και όγκο ισορροπίας. Στη συνέχεια μειωνόταν βηματικά η θερμοκρασία κατά 20 K υπό πίεση 1 atm με τον ίδιο χρόνο προσομοίωσης. Η βηματική μείωση της θερμοκρασίας που γινόταν για κάθε πείραμα ήταν τέτοια ώστε να αντιστοιχεί σε ένα συγκεκριμένο ρυθμό ψύξης. Συγκεκριμένα σε 142,8 K / ns. Τα υπολογιστικά πειράματα συνεχίστηκαν μέχρι τη θερμοκρασία των 300 K. Στη συνέχεια για κάθε θερμοκρασία υπολογίστηκε η μέση πυκνότητα (block average) των στιγμιαίων τιμών, αλλά και το σφάλμα της, και από εκεί ο μέσος ειδικός όγκος, αλλά και το σφάλμα του. Έτσι, δημιουργήθηκε ένα διάγραμμα ειδικού όγκου - θερμοκρασίας στο

οποίο φαίνεται η μετάβαση από το τήγμα του πολυμερούς στην υαλώδη κατάσταση μέσω της αλλαγής της κλίσης του διαγράμματος.

2) Αντίστοιχα πραγματοποιήθηκαν για τις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, από 580 K -300 K και για 1 atm πειράματα NVT . Σε κάθε πείραμα, πραγματοποιήθηκε ελαχιστοποίηση της δυναμικής ενέργειας κάθε 20 K, με ρυθμό ψύξης 14.285×10^{10} K/s . Από το δίκτυο των ελαχίστων της δυναμικής ενέργειας εξάχθηκαν οι χρόνοι παραμονής σε κάθε ελάχιστο. Στη συνέχεια με τη μέθοδο hazard plot υπολογίστηκε ο ρυθμός εξόδου από κάθε ένα από τα ελάχιστα που δειγματοληπτήθηκαν και σχηματίστηκε πίνακας σταθερών ρυθμού για τις μεταβάσεις μεταξύ διαφορετικών ελαχίστων $k_{i \rightarrow j}$.

3) Από τον πίνακα των σταθερών ρυθμού και με τη βοήθεια της εξίσωσης λεπτομερούς ισορροπίας (detailed balance) εξάχθηκε μέσα από μία επαναληπτική διαδικασία η πιθανότητα να βρίσκεται το σύστημα σε ένα συγκεκριμένο ελάχιστο της δυναμικής ενέργειας ως συνάρτηση του χρόνου. Στη συνέχεια συγκρίθηκε η εν λόγω τιμή με την τιμή της πιθανότητας να βρίσκεται το σύστημα το συγκεκριμένο ελάχιστο, όπως προσδιορίστηκε άμεσα μέσα από το πείραμα του MD.

4) Για να πιστοποιηθεί η ακρίβεια της μεθόδου και ακρίβειας που χρησιμοποιήθηκε για να οριστούν δύο ελάχιστα ως ίδια, οπτικοποιήθηκαν οι απεικονίσεις τους

5) Ακόλουθα, κατασκευάστηκε κώδικας για τον υπολογισμό της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης των διανυσμάτων που είναι παράλληλα του φαινυλικού μίσχου. Τα παραπάνω μεγέθη μελετήθηκαν ως προς τη δυναμική τους συμπεριφορά στο χρόνο του πειράματος , διάρκειας 0.14 ns , και οι απεικονίσεις από τις οποίες αντλούνται οι θέσεις των διανυσμάτων, αντιστοιχούσαν για χρονικές στιγμές πολλαπλάσιες του $dt = 10^{-13}$ s. Ακόμα, αξίζει να αναφερθεί ότι οι απεικονίσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης σκόπιμα αντιστοιχούσαν στις απεικονίσεις που προέκυψαν από την ελαχιστοποίηση της δυναμικής ενέργειας. Ο κώδικας υπολογίζει την ποσότητα

$$\langle \mathbf{v}^i \cdot \mathbf{v}^j(t) \rangle = \sum_i P_i^{eq}(0) \sum_j P_{j|i,t=0}(t) [\mathbf{v}_i^i \cdot \mathbf{v}_j^j] \quad (52)$$

όπου :

\mathbf{v}^i το τρισδιάστατο διάνυσμα του φαινυλικού δακτυλίου και το i παίρνει τιμές από το 1 μέχρι το 80.

$P_i^{eq}(0)$ η πιθανότητα που έχει μία κατάσταση στην ισορροπία και έχει προκύψει από την επαναληπτική διαδικασία του βήματος 3.

$P_{(j|i,t=0)}(t)$ είναι ο πίνακας των υπό συνθήκη πιθανοτήτων να βρίσκεται το σύστημα στη χρονική στιγμή j υπο την προϋπόθεση ότι τη χρονική στιγμή $t=0$ ήταν στη χρονική στιγμή i .

Ο πίνακας των υπό συνθήκη πιθανοτήτων υπολογίστηκε με δύο τρόπους. Ο ένας προήλθε από την αναλυτική επίλυση της εξίσωσης του ισοζυγίου πιθανότητας (master equation), όπου και χρησιμοποιήθηκαν όλα τα δεδομένα ρυθμών μεταβάσεων που προέκυψαν από τη μοριακή μηχανική. Ο άλλος προήλθε συμβατικά από το μέτρημα των φορών που βρισκόταν το σύστημα στο ελάχιστο j κατά χρόνο t , υπό την προϋπόθεση ότι τη χρονική στιγμή 0 βρισκόταν στο i .

5.3) ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΑ ΜΕΣΑ ΚΑΙ ΛΟΓΙΣΜΙΚΟ.

Οι υπολογισμοί διεξήχθησαν στην υπολογιστική συστοιχία GLASS της ομάδας Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών (COMSE). Η υπολογιστική συστοιχία είναι ένα Beowulf Cluster αποτελούμενο από 78 πυρήνες (cores). Οι cores επικοινωνούν μεταξύ τους με Gigabit Ethernet. Η αρχιτεκτονική των επεξεργαστών είναι INTEL Xeon (dual core και quad core) με ταχύτητες από 2.8 έως 3.4 Ghz. Σε κάθε core αντιστοιχούν 2 Gb DDR μνήμης.

Οι υπολογιστικοί κώδικες ήταν γραμμένοι σε γλώσσα προγραμματισμού Fortran 90 και εκτελέστηκαν σε περιβάλλον windows και Linux. Ο κώδικας προσομοίωσης της μοριακής δυναμικής, όσο και ο κώδικας ενεργειακής ελαχιστοποίησης είχε αναπτυχθεί από τον Διδάκτωρ Δ.Τσαλίκη, της ομάδας Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνική των Υλικών στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής του και ονομάζεται Program Polystyrene. Ο κώδικας που ανέπτυξε υπολόγιζε τα Hazard rates $k_{i \rightarrow j}$ με όνομα SUMRATES τα $k_{i \rightarrow j}$ και το υπολογίστηκαν στο rates και το P_i^{eq} μέσω επαναληπτικής μεθόδου στο rates. Χρησιμοποιήθηκε ο κώδικας main του υπονήφιου διδάκτωρ Ν. Λεμπέση που επιλύει την εξίσωση master, κατασκευάστηκε ο κώδικας

AUTOCORPHENYL για τον υπολογισμό της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης της (37) και ο κώδικας Probij_md για τον υπολογισμό της υπο συνθήκη πιθανότητας $P_{(j|i,t=0)}(t)$ με απλή καταμέτρηση από τη λίστα των ελαχίστων της δυναμικής ενέργειας. Ακόμα κατασκευάστηκε ο κώδικας Dr^2 που υπολογίζει την ευκλείδεια νόρμα της διανυσματικής διαφοράς μεταξύ του διανύσματος ατομικών θέσεων στο ελάχιστο i και αυτού στο ελάχιστο j . Ακόμα, κατασκευάστηκε bash script με όνομα script.sh, για την κατασκευή αρχείων xyz των όλων των αρχείων απεικονίσεων του μορίου που αντιστοιχούν σε ίδια δυναμική ενέργεια (με ποσοστιαία ακρίβεια 10^{-5}).

Για την οπτικοποίηση και τον έλεγχο των απεικονίσεων των ελαχίστων χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα jmol. Τέλος η επεξεργασία των δεδομένων που προέκυψε από τη Fortran και η κατασκευή διαγραμμάτων έγινε με τη βοήθεια του open office excel και gnuplot.

5.4) ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΚΩΔΙΚΕΣ FORTAN ΚΑΙ ΨΕΥΔΟΓΛΩΣΣΑ SCRIPT.

5.4.1) Λήψη των δεδομένων της πυκνότητας

Μετά τη διεξαγωγή του πειράματος μοριακής δυναμικής υπό ισόθερμες και ισοβαρείς συνθήκες (NPT), αντλούνται οι στιγμιαίες τιμές της πυκνότητας και από αυτές εξάγεται η μέση πυκνότητα αλλά και η τυπική απόκλιση της. Στη συνέχεια, αυτές οι τιμές μετασχηματίζονται σε ειδικούς όγκους. Το αντίστοιχο αρχείο που περιλαμβάνει την πληροφορία είναι το αρχείο dens.

5.4.2) Υπολογισμός του δικτύου των ελαχίστων

Για μία συγκεκριμένη θερμοκρασία και πίεση, πραγματοποιείται ισόχωρο – ισοβαρές πείραμα NVT, χρησιμοποιώντας ως όγκο τη μέση τιμή του όγκου που προέκυψε από τις προηγούμενες προσομοιώσεις NPT. Κατά μήκος ολόκληρης της τροχιάς NPT και κατά τακτά χρονικά διαστήματα γίνεται ελαχιστοποίηση της ενέργειας μέσω της υπορουτίνας minima με τη μέθοδο των συζυγών κλίσεων. Κατ' αυτόν τον τρόπο παράγεται μια “ανηγμένη τροχιά”, αποτελούμενη από μια διαδοχή εγγενών δομών, παράλληλη προς την τροχιά μοριακής δυναμικής NVT.

5.4.3) Εξαγωγή των χρόνων παραμονής των σημείων ($t, H(t)$)

Στη συνέχεια μέσω του προγράμματος SUMRATES υπολογίστηκαν οι χρόνοι παραμονής σε κάθε ελάχιστο της δυναμικής ενέργειας. Από τη λίστα των ελαχίστων allmin απαλείφθηκαν αυτά που είχαν χρόνους παραμονής λιγότερους από $4 \cdot 10^{-13}$ s [σ' ένα ελάχιστο, και έπειτα για το νέο δίκτυο, μέσω της μεθόδου hazard plot, υπολογίστηκαν οι συντεταγμένες του διαγράμματος ($t, H(t)$) για κάθε ελάχιστο. Στη συνέχεια, στο ίδιο πρόγραμμα SUMRATES, υπολογίστηκε η κλίση κάθε τέτοιου ζεύγους συντεταγμένων που αντιστοιχούσε σε κάθε ελάχιστο μέσω της μεθόδου ελαχίστων

τετραγώνων, εξάγοντας τις σταθερές ρυθμού $k_{i \rightarrow}$ εξόδου από κάθε ελάχιστο, καθώς και τις σταθερές ρυθμού $k_{i \rightarrow j}$ μετάβασης προς συγκεκριμένα ελάχιστα στο αρχείο sumrates. Στη συνέχεια, απαλείφθηκαν όσα ελάχιστα αντιστοιχούσαν σε μηδενικό ρυθμό εξόδου $k_{i \rightarrow}$ και αναπροσαρμόστηκε ο αρχικός πίνακας του δικτύου των ελαχίστων allmin και αποθηκεύτηκε στο αρχείο all.

5.4.4) Εξαγωγή των $k_{i \rightarrow j}$ και P_i^{eq} μέσω της λεπτομερούς ισορροπίας για χρόνο t όσο διαρκεί το πείραμα.

Ο αναπροσαρμοσμένος πίνακας του δικτύου των ελαχίστων χρησιμοποιείται από το πρόγραμμα SUMRATESRED ώστε να δώσει το νέο αλλά και σωστό πίνακα των ρυθμών εξόδου από ένα συγκεκριμένο ελάχιστο προς οποιοδήποτε άλλο- που παραλείπει όλα τα ελάχιστα μικρής δειγματοληψίας (μικρό rate). Στη συνέχεια μέσω του προγράμματος RATES υπολογίστηκε ο πίνακας των υπό συνθήκη πιθανοτήτων και κατόπιν, σε συνδυασμό με τον πίνακα των ρυθμών εξόδου από ένα ελάχιστο, αντλήθηκε ο πίνακας των ρυθμώ εξόδου από ένα ελάχιστο προς ένα συγκεκριμένο άλλο, αρχείο Kij . Στη συνέχεια, στο ίδιο πρόγραμμα rates υπολογίστηκε μέσω της συνθήκης λεπτομερούς ισορροπίας (detailed balance) και μίας επαναληπτικής διαδικασίας που θα αναληθεί παρακάτω, η πιθανότητα “ισορροπίας” για κάθε κατάσταση (λεκάνη ελαχίστου) i , P_i^{eq} , υποτιθεμένου ότι το σύστημα δεν έχει πρόσβαση σε καταστάσεις εκτός αυτών που επισκέφθηκε το MD. Οι πιθανότητες αυτές αποθηκεύτηκαν στο αρχείο P_i.

5.4.5) Πιστοποίηση της ακρίβειας με την οποία λαμβάνονται δύο εγγενείς δομές ως ταυτοτικές.

Για να ποσοτικοποιηθεί η ταυτότητα των “ίδιων” ελαχίστων χρησιμοποιήθηκε ένα script το οποίο αυτόματα φόρτωνε τα xyz αρχεία συντεταγμένων των ελαχίστων τα οποία θέλαμε να συγκρίνουμε στο jmol. Πριν γίνει αυτό, βέβαια, αναπτύχθηκε ο κώδικας fortran selection ο οποίος αποθηκεύει σε ανά αρχείο τα ονόματα των αρχείων με τις xyz συντεταγμένες των ελαχίστων που θα συγκριθούν.

5.4.6) Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης.

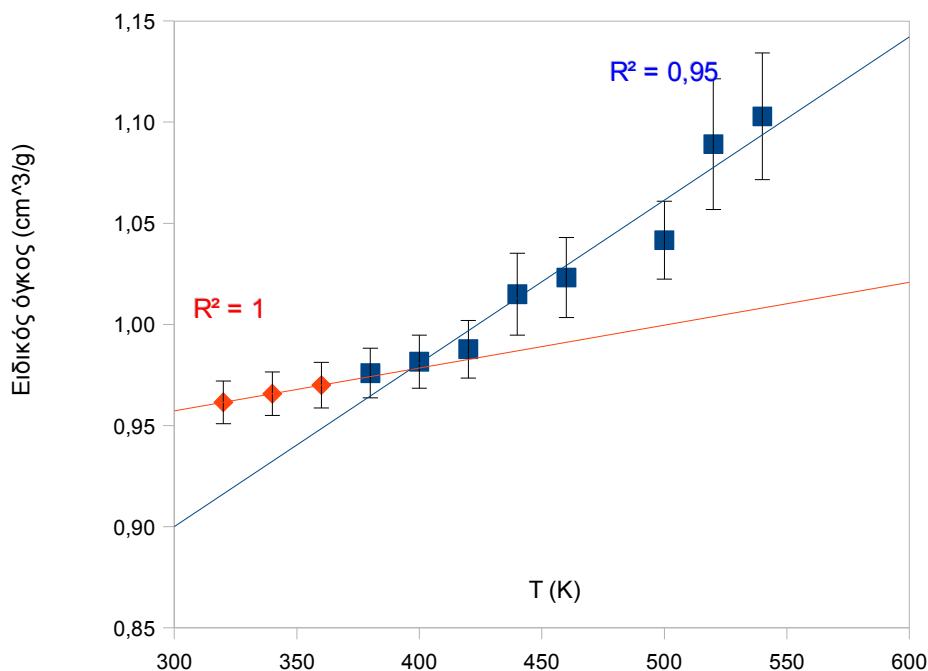
Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 5.2, δημιουργήθηκε κώδικας fortran 90 με όνομα Probij_md.F90 ο οποίος υπολογίζει την υπό συνθήκη πιθανότητα $P_{j|i,t=0}$ από τη λίστα των ελαχίστων της μοριακής δυναμικής με τον συμβατικό τρόπο. Στη συνέχεια, αυτή η ποσότητα τροφοδοτείται στην εξίσωση (52) προκειμένου να εξαχθεί η δυναμική της χαλάρωσης του συστήματος για χρονική διάρκεια 0.14 ns χρησιμοποιώντας τα 80 διανύσματα παράλληλα στο φαινυλικό μίσχο για κάθε χρονική στιγμή.

Η άλλη μέθοδος για την εξαγωγή της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης (52) με βάση τα δεδομένα της μοριακής μηχανικής, απαιτεί πρώτα τον υπολογισμό της ποσότητας $P_{(j|i,t=0)}(t)$ μέσω του κώδικα που λύνει αναλυτικά το ισοζύγιο πιθανότητας (βλ. σχέση (41)) μέσω του main.F90 (όπου Kij έχει προκύψει από το Hazard Plot analysis). Μετά τον υπολογισμό αυτό χρησιμοποιούνται οι υπορουτίνες MASTER_AUTOCORPHENYL.F90 ώστε να υπολογιστεί η ποσότητα της εξίσωσης (52) σε σχέση με το χρόνο ,αντίστοιχα.

6) ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

6.1) Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης

Όπως φαίνεται από το παρακάτω διάγραμμα, σε μια θερμοκρασία πραγματοποιείται αλλαγή στην κλίση της ευθείας του γραφήματος του ειδικού όγκου με την θερμοκρασία. Αυτό το σημείο αντιστοιχεί στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Η υπολογιστική θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης προκύπτει στους 395 K, σε αντίθεση με τη βιβλιογραφική θερμοκρασία που είναι 373 K. Η διαφορά οφείλεται στο ρυθμό ψύξης. Όσο πιο μεγάλος είναι ο ρυθμός ψύξης, τόσο πιο υψηλά εμφανίζεται η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Ταυτόχρονα παρατηρείται ότι η τυπική απόκλιση του όγκου μειώνεται όσο μειώνεται η θερμοκρασία, δηλώνοντας ότι παγώνει όλο και περισσότερο το σύστημα, δηλαδή δεν υπάρχει μεγάλη διακύμανση των στιγμιαίων ειδικών όγκων.

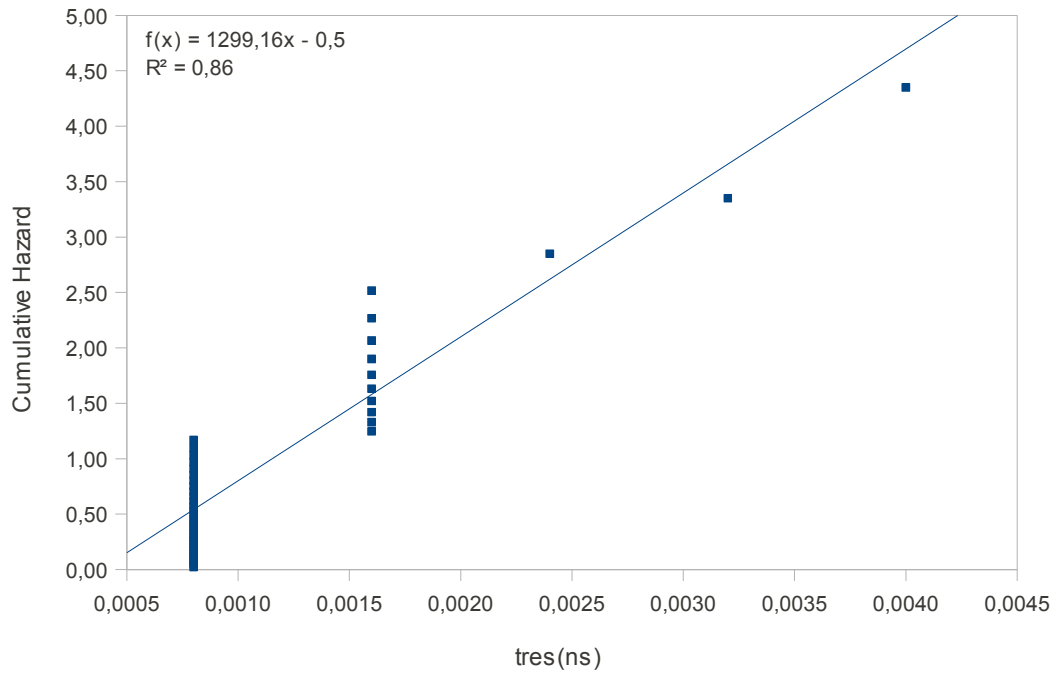


Σχήμα 9: Πειραματική διαπίστωση του σημείου υαλώδους μετάπτωσης $T_g=395$ K για ένα σύστημα ατακτικού πολυστυρενίου ως σημείο τομής των δύο βέλτιστων ευθειών που διέρχονται από τα πειραματικά σημεία ειδικού όγκου που προκύπτουν από την μοριακή δυναμική.

6.2) Τα διαγράμματα Hazard Plots

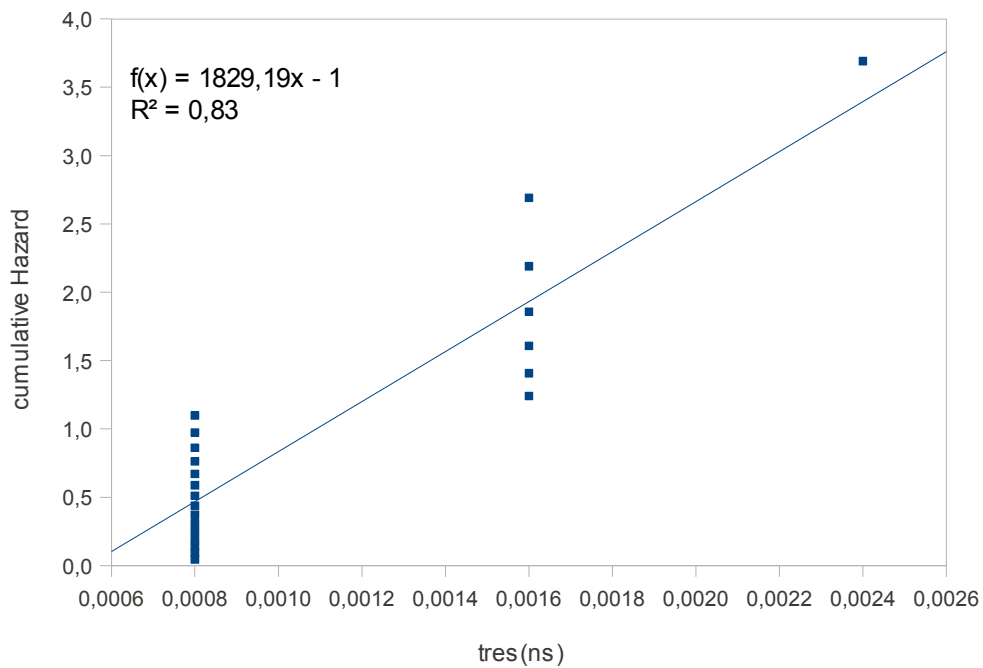
Παρακάτω, παρατίθενται διαγράμματα που αντιστοιχούν σε ένα ελάχιστο και έχουν προκύψει από δεδομένα συσσωρευμένης πιθανότητας και χρόνων παραμονής που εξάγονται από το πρόγραμμα rates.F90. Η θερμοκρασία στην οποία αναφέρονται είναι 340 K, και αντιστοιχούν σε ένα ελάχιστο καλής, ένα μέτριας και ένα κακής δειγματοληψίας. Για κάθε μία από τις τρεις προηγούμενες δειγματοληψίες έχουν παραχθεί τέσσερα διαγράμματα, διακρινόμενα μεταξύ τους ανάλογα με τον αριθμό των ελαχιστοποιήσεων της δυναμικής ενέργειας ανά προσομοίωση. Κάθε ένα από τα τέσσερα διαφορετικά πειράματα ελαχιστοποίησης χαρακτηρίζεται από τις παρακάτω παραμέτρους: 1400 ελαχιστοποιήσεις ανά πείραμα διάρκειας 0.14 ns (1000×10^{10} ελαχιστοποιήσεις ανά δευτερόλεπτο), 2800 ελαχιστοποιήσεις ανά πείραμα ίδιας διάρκειας (2000×10^{10} ελαχιστοποιήσεις ανά δευτερόλεπτο), 5600 ελαχιστοποιήσεις ανά πείραμα (4000×10^{10} ελαχιστοποιήσεις ανά δευτερόλεπτο), (δ) 11200 ελαχιστοποιήσεις ανά πείραμα (8000×10^{10} ελαχιστοποιήσεις το δευτερόλεπτο).

Hazard plot



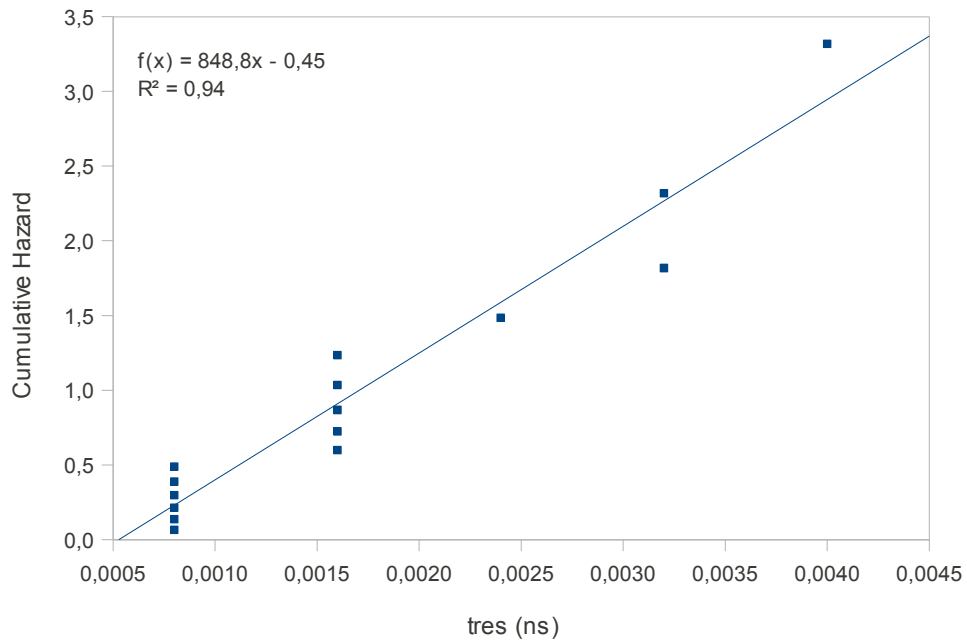
Σχήμα 10: Ελάχιστο καλής δειγματοληψίας 1400 ελαχιστοποιήσεων ανά πείραμα (1000×10^{10} ελαχιστοποιήσεις ανά δευτερόλεπτο)

Hazard plot



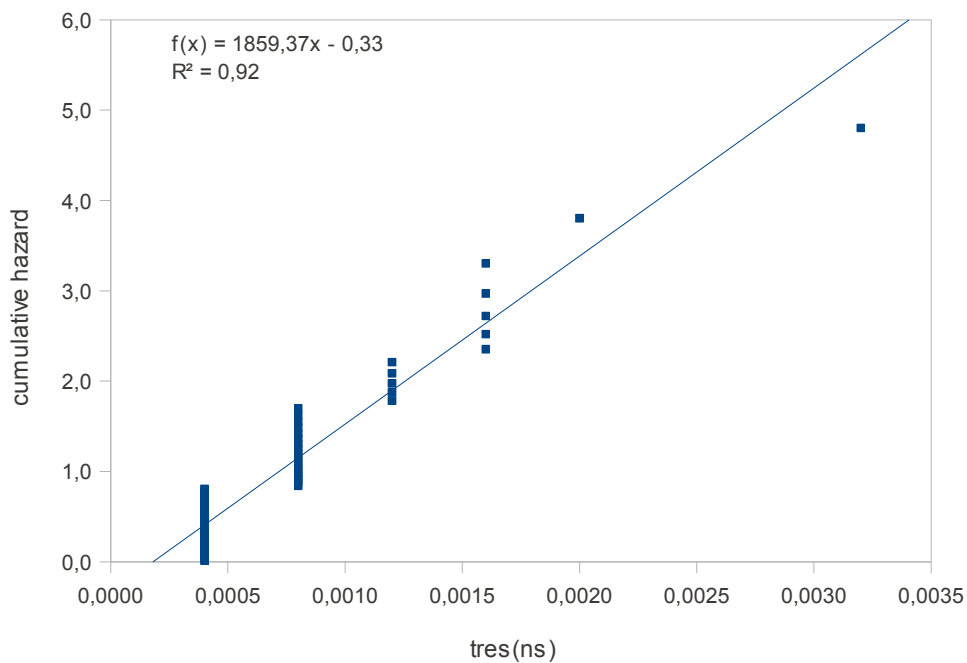
Σχήμα 11: Ελάχιστο μέτριας δειγματοληψίας 1400 ελαχιστοποιήσεων ανά πείραμα (1000×10^{10} ελαχιστοποιήσεις ανά δευτερόλεπτο)

Hazard plot

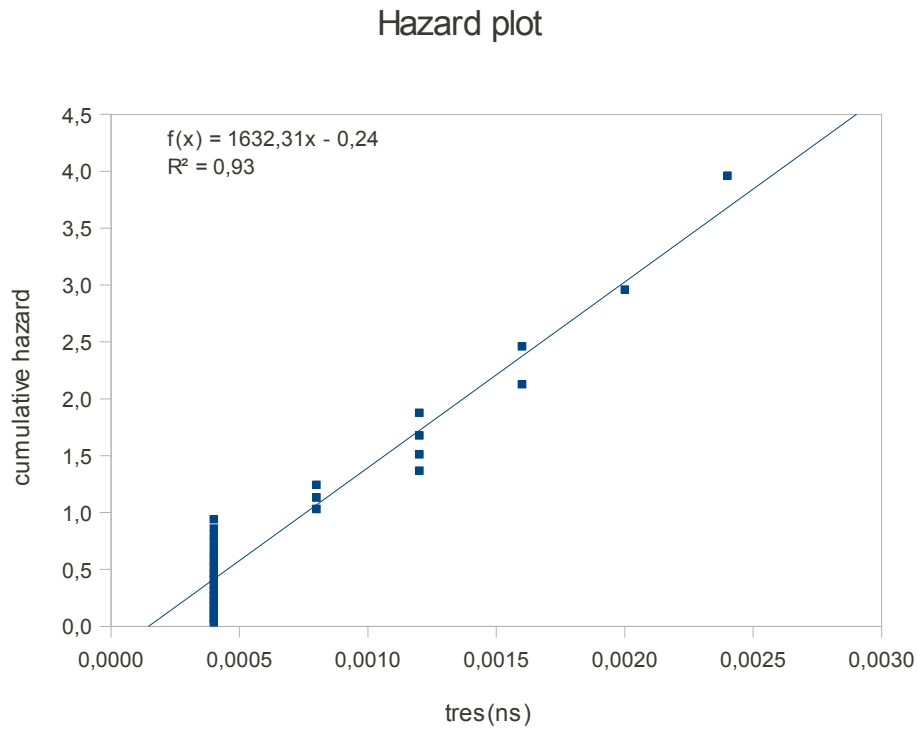


Σχήμα 12: Ελάχιστο κακής δειγματοληψίας 1400 ελαχιστοποιήσεων ανά πείραμα (1000×10^{10} ελαχιστοποιήσεις ανά δευτερόλεπτο)

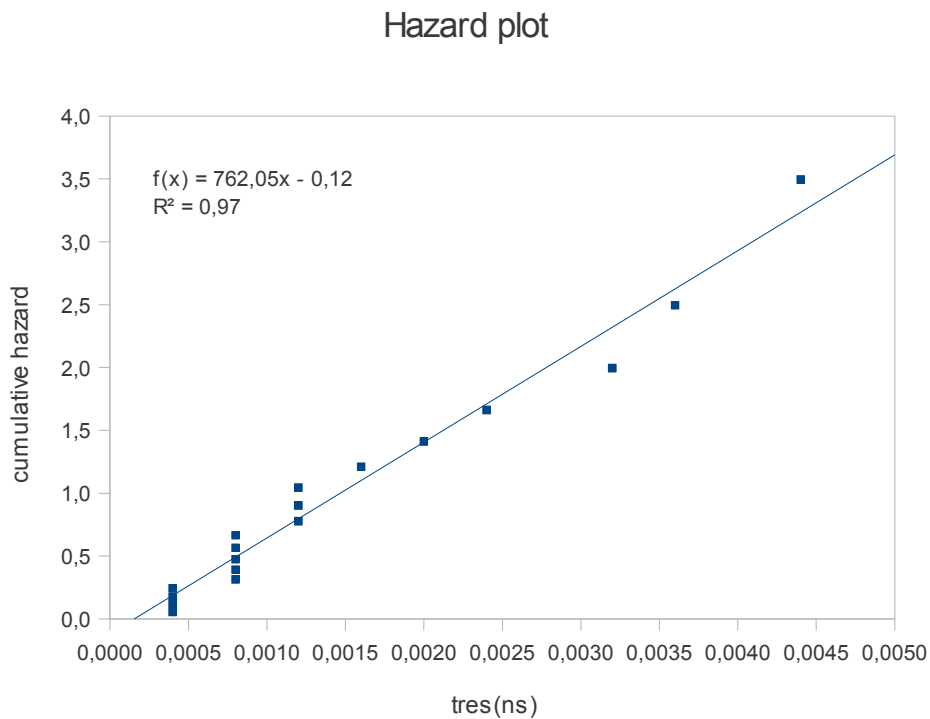
Hazard plot



Σχήμα 13: Ελάχιστο καλής δειγματοληψίας 2800 ελαχιστοποιήσεων ανά πείραμα (2000×10^{10} ελαχιστοποιήσεις ανά δευτερόλεπτο)

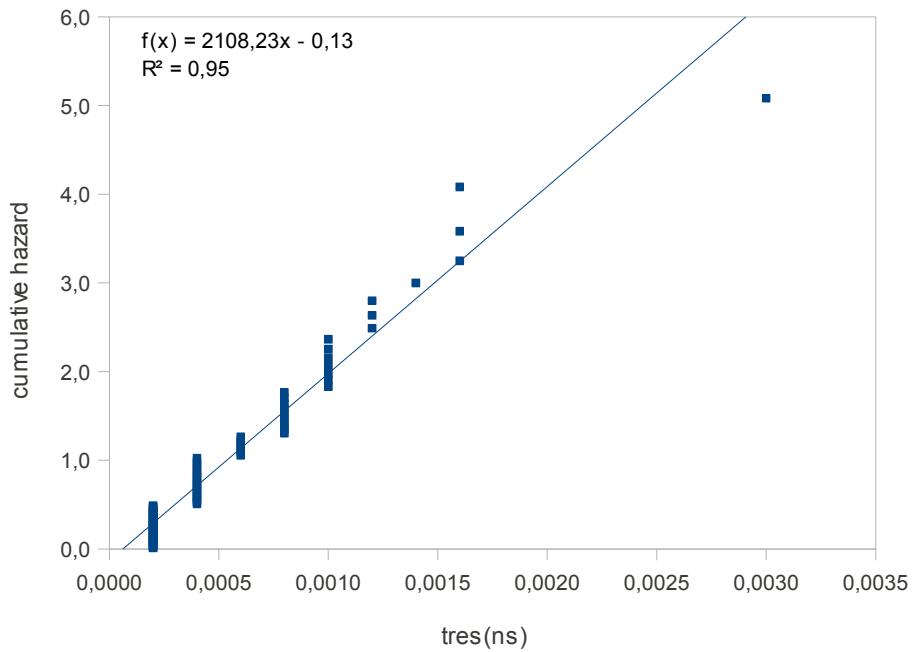


Σχήμα 14: Ελάχιστο μέτριας δειγματοληψίας 2800 ελαχιστοποιήσεων ανά πείραμα (2000×10^{10} ελαχιστοποιήσεις ανά δευτερόλεπτο)



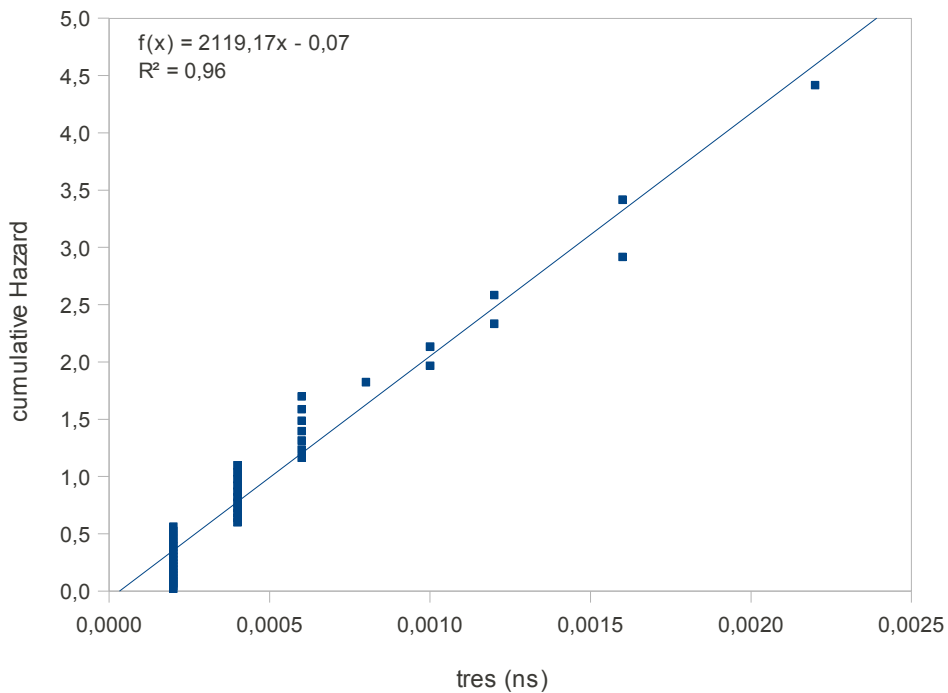
Σχήμα 15: Ελάχιστο κακής δειγματοληψίας 2800 ελαχιστοποιήσεων ανά πείραμα (2000×10^{10} ελαχιστοποιήσεις ανά δευτερόλεπτο)

Hazard plot



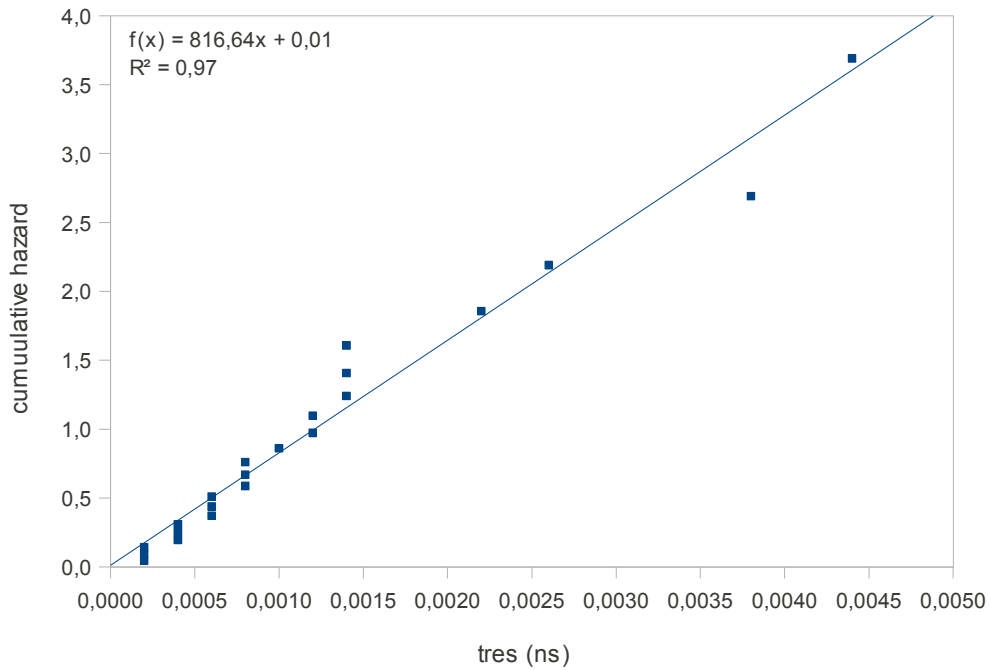
Σχήμα 16: Ελάχιστο καλής δειγματοληψίας 5600 ελαχιστοποιήσεων ανά πείραμα (4000×10^{10} ελαχιστοποιήσεις ανά δευτερόλεπτο)

Hazard plot



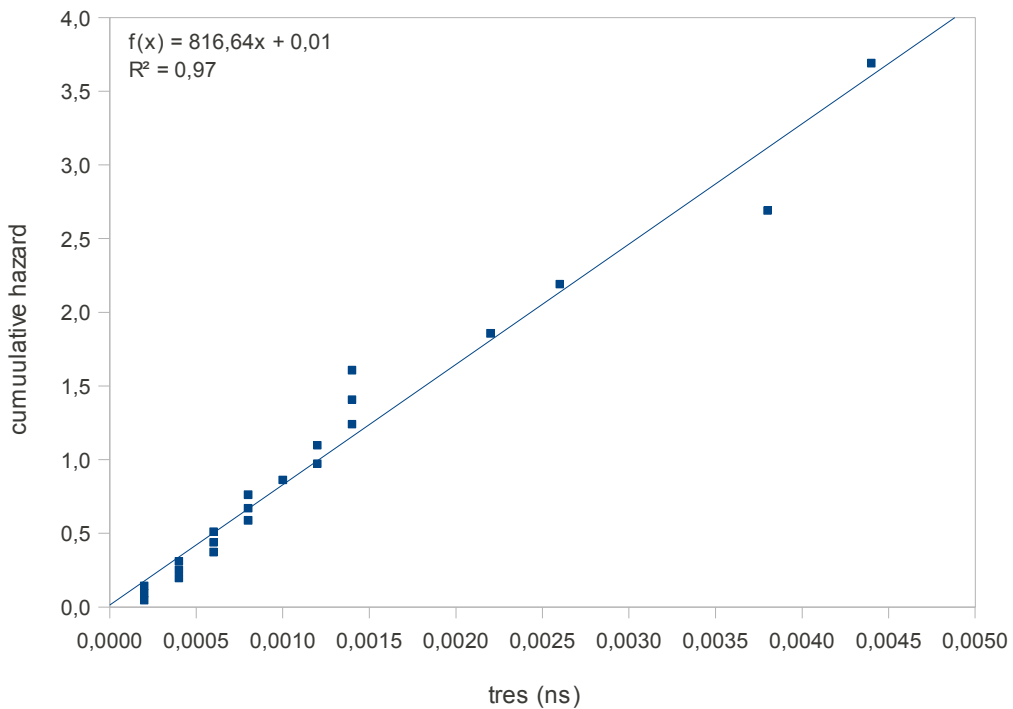
Σχήμα 17: Ελάχιστο μέτριας δειγματοληψίας 5600 ελαχιστοποιήσεων ανα πείραμα (4000×10^{10} ελαχιστοποιήσεις ανά δευτερόλεπτο)

Hazard plot



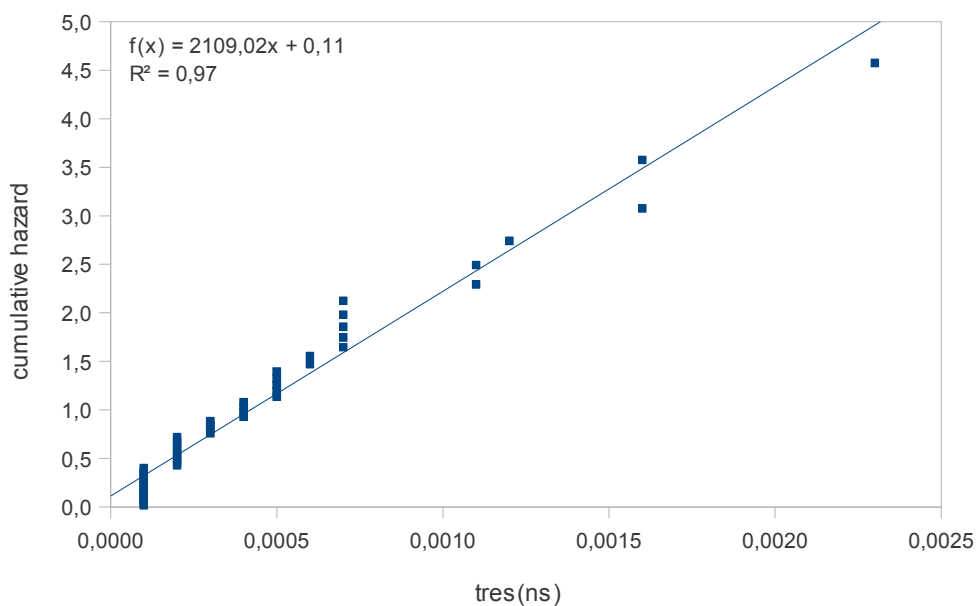
Σχήμα 18: Ελάχιστο κακής δειγματοληψίας 5600 ελαχιστοποιήσεων ανά πείραμα (4000×10^{10} ελαχιστοποιήσεις ανά δευτερόλεπτο)

Hazard plot



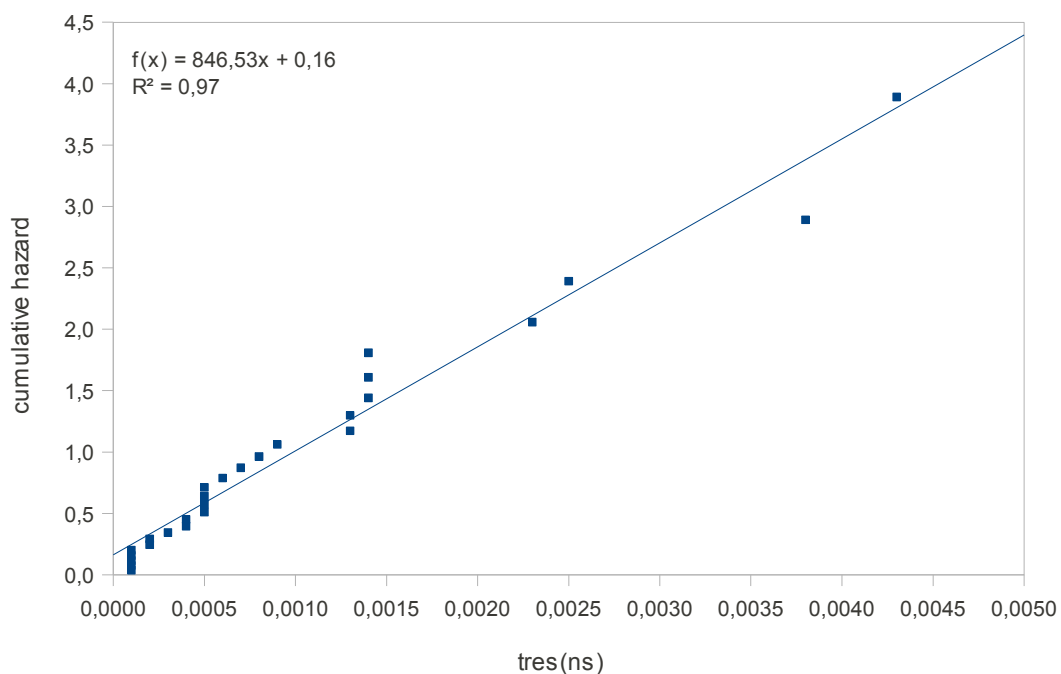
Σχήμα 19: Ελάχιστο καλής δειγματοληψίας 11200 ελαχιστοποιήσεων ανά πείραμα (8000×10^{10} ελαχιστοποιήσεις ανά δευτερόλεπτο)

Hazard plot



Σχήμα 20: Ελάχιστο μέτριας δειγματοληψίας 11200 ελαχιστοποιήσεων ανά πείραμα (8000×10^{10} ελαχιστοποιήσεις ανά δευτερόλεπτο)

Hazard plot



Σχήμα 21: Ελάχιστο κακής δειγματοληψίας 11200 ελαχιστοποιήσεων ανά πείραμα (8000×10^{10} ελαχιστοποιήσεις ανά δευτερόλεπτο)

Στα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται ο ρυθμός ελαχιστοποίησης, τόσο λαμβάνεται καλύτερη δειγματοληψία και τα διαγράμματα Hazard Plots παρουσιάζουν γραμμική συμπεριφορά, δικαιολογώντας την θεώρηση της διεργασίας ως Poisson. Η κλίση των διαγραμμάτων αυτών αντιστοιχεί στο ρυθμό εξόδου από το συγκεκριμένο ελάχιστο και προκύπτει από τη σχέση $H(t)=\lambda t$, καταδεικνύοντας ότι το σύστημα ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης, και στατιστική τύπου Poisson. Στην παρούσα διπλωματική ο ρυθμός εξόδου από κάθε διαφορετικό ελάχιστο προέκυψε με τη δημιουργία κώδικα SUMRATES.F90 που υπολογίζει το συσσωρευμένο κίνδυνο (cumulated Hazard $H(t)$) από τη σχέση (50). Η κλίση του συσσωρευμένου κινδύνου ως προς τους αντίστοιχους χρόνους παραμονής βρίσκεται από τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων. Οι ρυθμοί εξόδου από κάθε ελάχιστο αποθηκεύονται στο αρχείο sumrates.

6.3) Σύγκριση των πιθανοτήτων ισορροπίας που προκύπτουν με δύο διαφορετικές μεθόδους.

6.3.1) Εξαγωγή των σταθερών $k_{i \rightarrow j}$ και P_i^{eq} μέσω της λεπτομερούς ισορροπίας για χρόνο t όσο διαρκεί το πείραμα.

Αρχικά μέσω του κώδικα rates.F90 βρίσκεται το κλάσμα των εξόδων από την i που οδήγησαν στη j μετά το πέρας του πειράματος. Η παραπάνω ποσότητα, πολλαπλασιαζόμενη με τη σταθερά του ρυθμού εξόδου από το ελάχιστο i , $k_{i \rightarrow}$, δίνει τη σταθερά του ρυθμού μετάβασης $k_{i \rightarrow j}$ για κάθε ζεύγος ελαχίστων i, j και υποδηλώνει το ρυθμό μετάβασης από το ελάχιστο i στο ελάχιστο j . Στη συνέχεια, εξάγεται η πιθανότητα ισορροπίας P_i^{eq} για κάθε ελάχιστο μέσω επαναληπτικής μεθόδου που χρησιμοποιεί τη συνθήκη λεπτομερούς ισορροπίας (detailed balance) από την εξίσωση (42) όπως φαίνεται παρακάτω:

$$\sum_j P_i^{eq} k_{i \rightarrow j}^{(0)} = \sum_j P_j^{eq} k_{j \rightarrow i}^{(0)} \quad \text{ή} \quad P_i^{eq} \sum_j k_{i \rightarrow j}^{(0)} = \sum_j P_j^{eq} k_{j \rightarrow i}^{(0)} \quad (53)$$

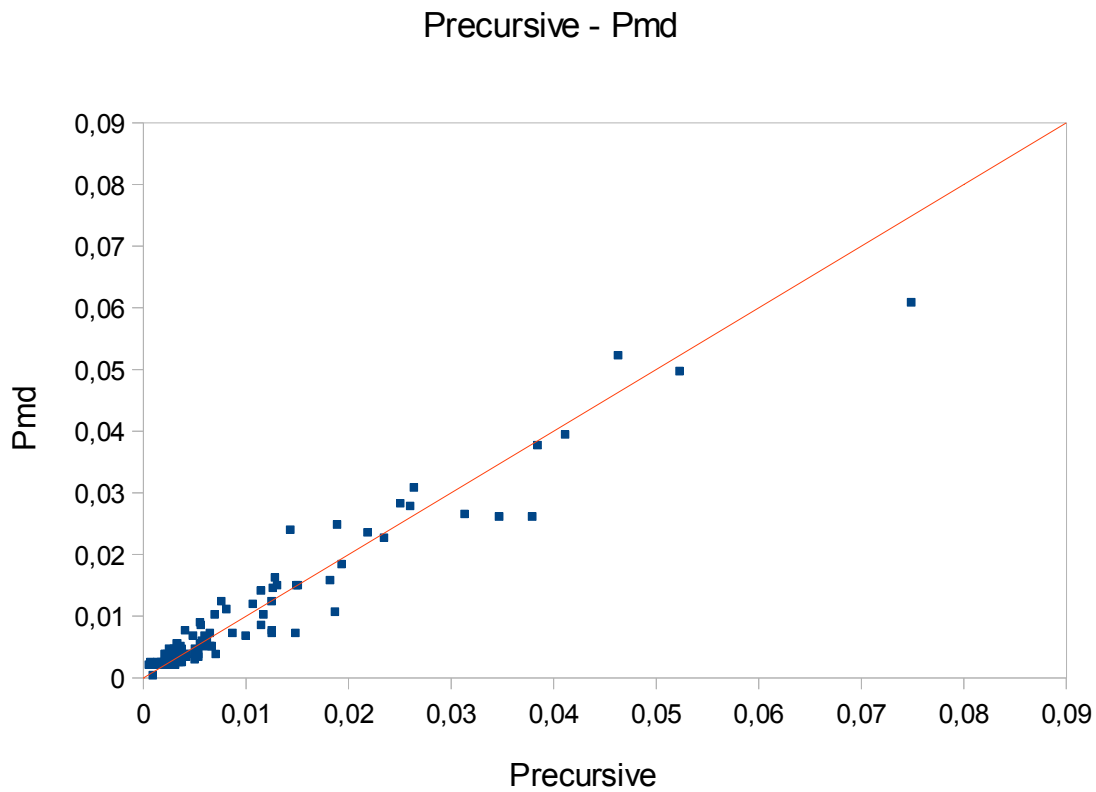
Η επαναληπτική σχέση είναι

$$P_i^{eq(l+1)} = \frac{\sum_j P_j^{eq(l)} k_{j \rightarrow i}^{(0)}}{\sum_j k_{i \rightarrow j}^{(0)}} \quad (54) \quad [19]$$

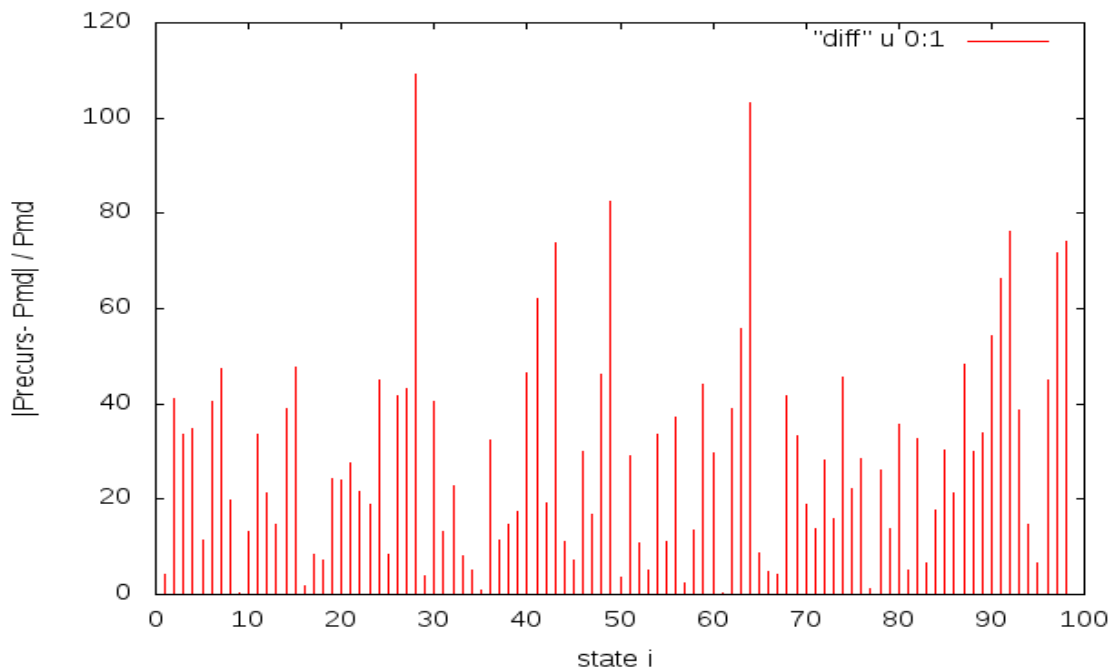
Η αρχική τιμή που τροφοδοτείται στην (54) για το $P_j^{(0)}$ είναι το $1/n$, όπου n ο αριθμός των διαφορετικών ελαχίστων της δυναμικής ενέργειας. Ο αριθμός των επαναλήψεων για σύγκλιση ώστε να εξαχθεί η ίδια πιθανότητα με ακρίβεια πέντε σημαντικών ψηφίων ήταν 135.

6.3.2) Εξαγωγή του P_i^{eq} από την καταμέτρηση των φορών που βρέθηκε το σύστημα στο συγκεκριμένο ελάχιστο της δυναμικής ενέργειας κατά το πέρας του πειράματος.

Η παραπάνω μέθοδος εκτελέστηκε από το πρόγραμμα rates.F90 και αποτελεί ένα συμβατικό τρόπο καταγραφής της πιθανότητας ισορροπίας. Κατά τη μέθοδο αυτή, μετρήθηκε στο τέλος του πειράματος, ο αριθμός των φορών που το σύστημα επισκέφθηκε το κάθε διαφορετικό ελάχιστο i . Για να βρεθεί η πιθανότητα του κάθε διαφορετικού ελαχίστου i διαιρέθηκε η παραπάνω ποσότητα με το σύνολο των καταστάσεων που δειγματοληπτήθηκαν κατά την προσομοίωση. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται το αποτέλεσμα των δύο μεθόδων.



Σχήμα 22: Απεικόνιση των πιθανοτήτων ισοροπίας των διαφορετικών εγγενών δομών σε θερμοκρασία 340K και για το πείραμα των 2800 ελαχιστοποιήσεων ανά πείραμα. Όσο πιο κόντα είναι τα σημεία στη διαγώνιο, τόσο μικρότερη απόκλιση έχει η τιμή της Pmd παο την Pprecursive

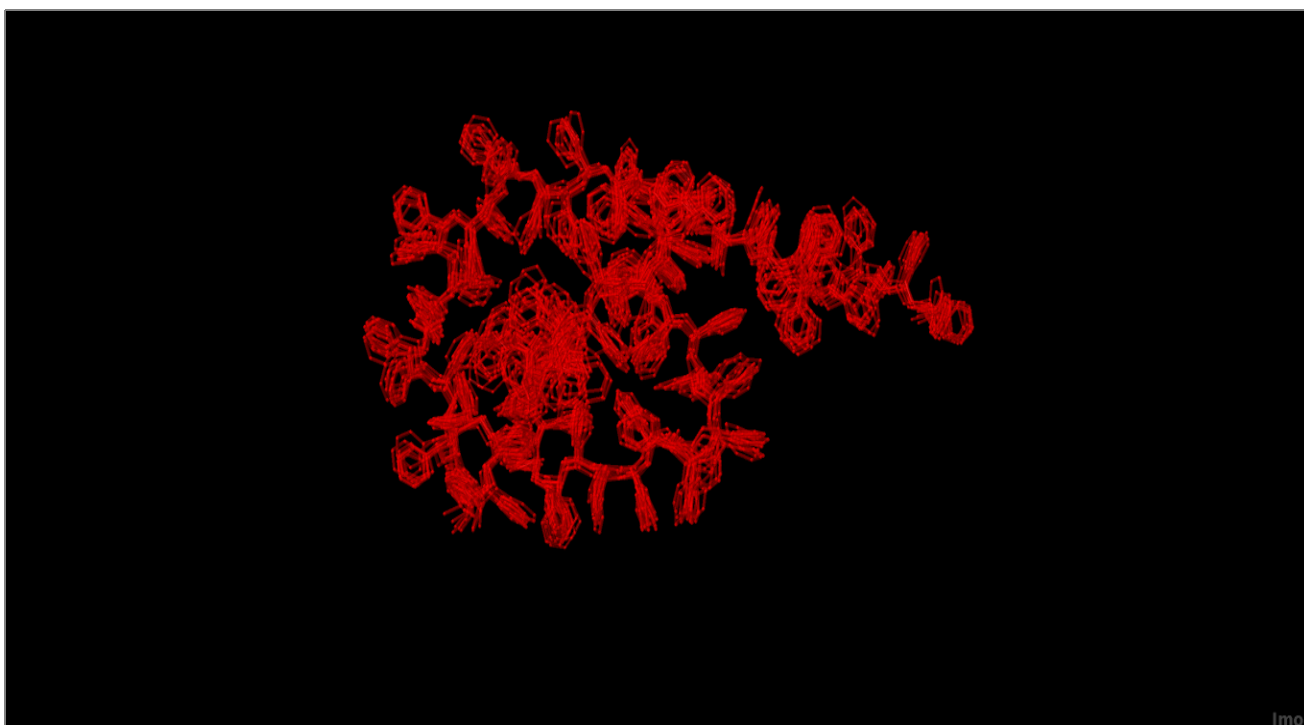


Σχήμα 23: Η ποσοστιαία σχετική απόκλιση των πιθανοτήτων που προκύπτουν για κάθε κατάσταση από τις δύο μεθόδους για θερμοκρασία 340K και για το πείραμα των 2800 ελαχιστοποιήσεων ανά πείραμα.

Από την παραπάνω σύγκριση προκύπτει ότι οι προκύπτουσες πιθανότητες ισορροπίας των δύο μεθόδων έχουν μέση σχετική απόκλιση 28,159% και διακύμανση 22,430%.

6.4) Πιστοποίηση της ακρίβειας με την οποία λαμβάνονται δύο εγγενείς δομές ως ταυτοτικές.

Αξίζει να παρατηρηθεί ότι δύο απεικονίσεις που είχαν ποσοστιαία διαφορά ελάχιστης δυναμικής ενέργειας μικρότερη ή ίση από 10^{-5} % θεωρήθηκαν ίδιες. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την πιστοποίηση της ταυτότητας δύο ή παραπάνω εγγενών δομών ήταν η οπτική απεικόνιση των καταστάσεων που ομαδοποιήθηκαν ως ίδιες, με τη βοήθεια του λογισμικού jmol, στο οποίο τροφοδοτήθηκαν οι απεικονίσεις ενός συγκεκριμένου ελαχίστου, δυναμικής ενέργειας $-121.61899 \cdot 10^{-20}$ J. Αυτό φαίνεται στο (σχήμα 24). Η διαφορά στις απεικονίσεις του παραπάνω σχήματος, αν και έχουν ίδια ελάχιστη δυναμική ενέργεια, οφείλεται στην ακρίβεια του minimizer.



Σχήμα 24: Απεικονίσεις ελαχίστου δυναμικής ενέργειας $-121.61899 \cdot 10^{-20}$ J σε θερμοκρασία 340K και σε πείραμα που πραγματοποιήθηκαν 1400 ελαχιστοποιήσεις κατά τη διάρκεια του πειράματος. Παρατηρείται απόκλιση των απεικονίσεων που αντιστοιχούν σε αυτή την εγγενή δομή, λόγω της ακρίβειας που έχει ληφθεί ως παραδοχή.

6.5) Σύγκριση της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης που προκύπτει με δύο μεθόδους

Η συνάρτησης αυτοσυσχέτισης που μελετήθηκε στην παρούσα διπλωματική είναι αυτή των ογδόντα διανυσμάτων που αντιστοιχούν στα ογδόντα παράλληλα προς το φαινυλικό μίσχο διανύσματα, του μορίου του ατακτικού πολυστυρενίου. Η εν λόγω συνάρτηση, είναι αυτή που αποτυπώνεται στην εξίσωση (52), δηλαδή η σχέση

$$\langle v^i \cdot v^i(t) \rangle = \sum_i P_i^{eq}(0) \sum_j P_{j/i,t=0}(t) |v_i^i \cdot v_j^i|$$

Η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης των διανυσμάτων παράλληλων στο φαινυλικό μίσχο, υπολογίστηκε με δύο τρόπους. Η μία μέθοδος ήταν αυτή κατά την οποία η υπό συνθήκη πιθανότητα για οποιαδήποτε χρονική στιγμή t και οποιοδήποτε ζεύγος καταστάσεων i, j υπολογίστηκε από το ισοζύγιο πιθανότητας, χρησιμοποιώντας δεδομένα σταθερών ρυθμών μετάβασης που προέκυψαν από τη μέθοδο των hazard rates. Η άλλη μέθοδος ήταν αυτή κατά την οποία η υπό συνθήκη πιθανότητα υπολογίστηκε κατευθείαν από τη λίστα των ελαχίστων της δυναμικής ενέργειας με ένα σάρωμα στις αρχικές και τελικές καταστάσεις που έγινε μετάβαση $i \rightarrow j$, πάνω σε όλα τα ελάχιστα, για όλους τους χρόνους μετάβασης. Ως $P_i^{eq}(0)$ λήφθηκε και στις δύο μεθόδους το αποτέλεσμα που προέκυψε από τη λύση της (54).

6.5.1) Μέθοδος εύρεσης της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης με τη μέθοδο του ισοζυγίου πιθανότητας (master equation).

Το ισοζύγιο πιθανότητας της σχέσης (41) σε πινακοποιημένη μορφή τόσο για τον πίνακα των ρυθμών μετάβασης από κάθε κατάσταση i σε κάθε κατάσταση j , όσο και για το διάνυσμα $\mathbf{P}(t)$ με στοιχεία $P_i(t)$, είναι η παρακάτω εξίσωση.

$$\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} = \mathbf{K} \mathbf{P} \quad (57)$$

Η λύση της (57) είναι η εξίσωση (58).

$$P_i(t) = P_i(0) e^{Kt} \quad (58)$$

Προκειμένου να υπολογιστεί η πιθανότητα $P_i(t)$ της σχέσης (58), υπολογίζεται πρώτα η αντίστοιχη πιθανότητα $P_{i,s}(t)$, όπου αντιστοιχεί στον συμμετρικό πίνακα σταθερών ρυθμού \mathbf{K}_s . Για τον τελευταίο πίνακα ισχύει μία αντιστοιχία όπως φαίνεται στη σχέση (59).

$$P_{i,s}(t) = P_{i,s}(0) e^{K_s t} \quad (59)$$

Η επίλυση της (59) αποτυπώνεται στη σχέση (60).

$$\mathbf{P}_s(t) = \mathbf{P}_s(0) (\mathbf{D} e^{t\mathbf{D}} \mathbf{D}^{-1}) \quad (60)$$

όπου

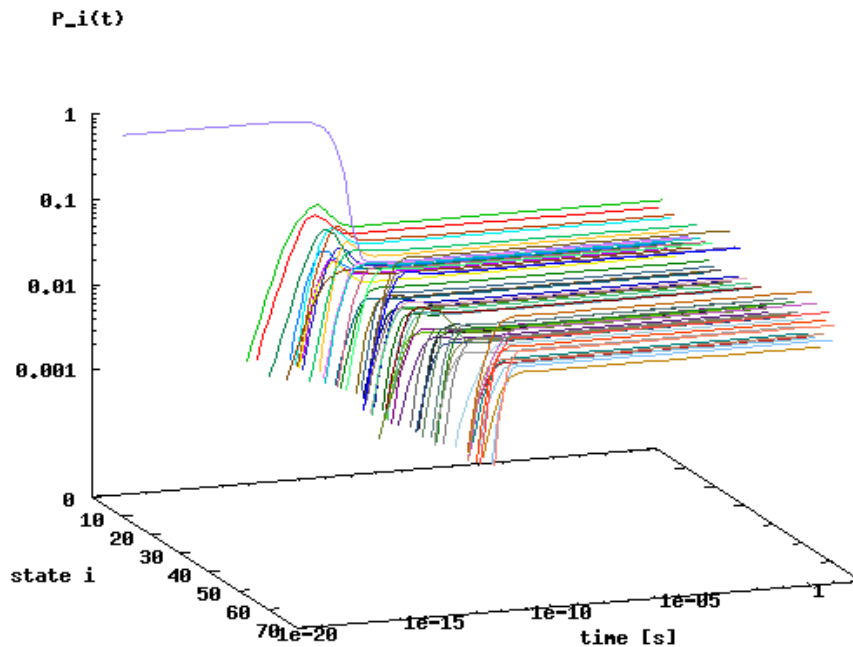
\mathbf{D} είναι ο πίνακας των ιδιοδιανυσμάτων του συμμετρικού πίνακα των ρυθμών μετάβασης \mathbf{K}_s .

Η σχέση (59) παρέχει την κατανομή των πιθανοτήτων κάθε κατάστασης i του συμμετρικού συστήματος για κάθε χρονική στιγμή t . Η κατανομή πιθανότητας του μη συμμετρικού συστήματος προκύπτει από αυτή του συμμετρικού σύμφωνα με τον παρακάτω μετασχηματισμό της εξίσωσης της σχέσης (61).

$$\mathbf{P}(t) = \mathbf{P}_s(t) \sqrt{\mathbf{P}eq} \quad (61)$$

Στην παρούσα διπλωματική, υπολογίστηκε ο πίνακας $P_{j/i,t=0}$ για κάθε i, j , δεδομένου ότι τη χρονική στιγμή $t=0$ το σύστημα βρισκόταν στην κατάσταση i , βλ (σχήμα 25) Ο υπολογισμός της (61) έγινε για κάθε διαφορετική αρχική κατάσταση i . Η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης της εξίσωσης (52) υπολογίστηκε για το πείραμα στους 340 K για το σύστημα του ατακτικού πολυστυρενίου στο

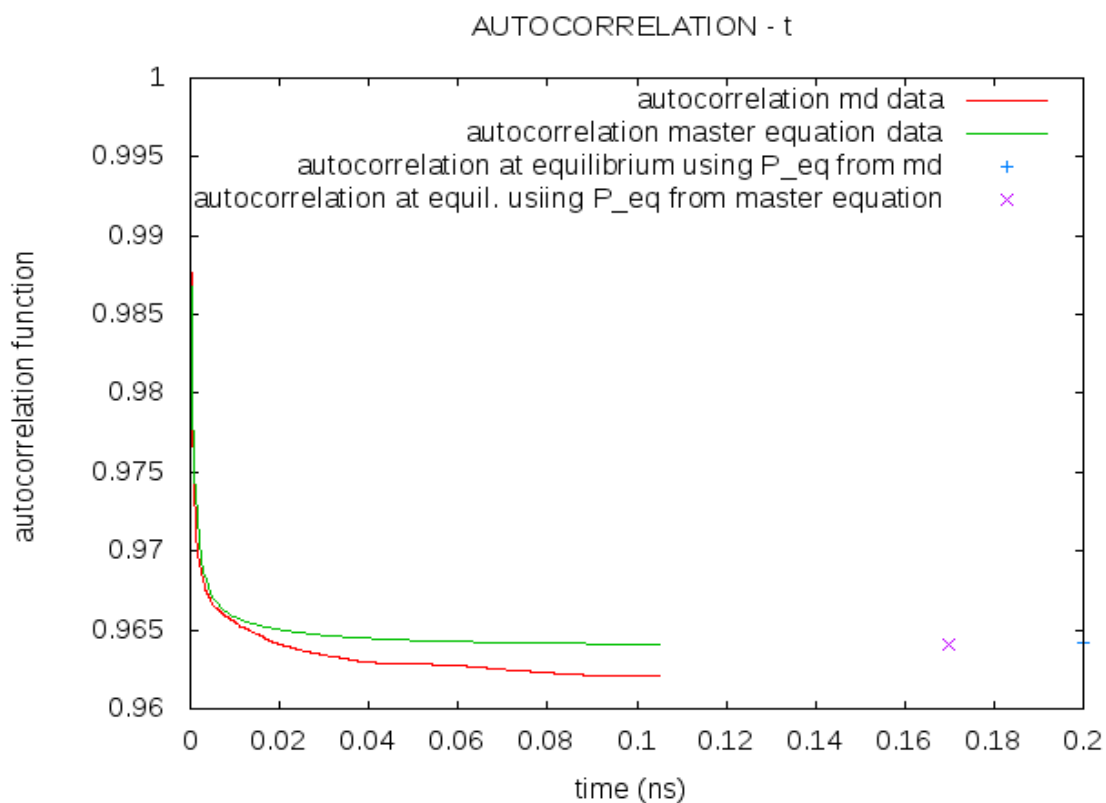
πείραμα όπου πραγματοποιήθηκαν 1400 ελαχιστοποιήσεις κατά τη διάρκεια του πειράματος και διαπιστώθηκαν 61 διαφορετικά ελάχιστα της δυναμικής ενέργειας. Σύμφωνα λοιπόν με την προηγούμενη πρόταση, ο υπολογισμός της (61) έγινε 61 φορές. Ακόμα, ο υπολογισμός της (52) φαίνεται από το σχήμα (26) και η καμπύλη που αντιστοιχεί στην συνάρτηση αυτοσυσχέτισης (52) και αντλεί την υπό συνθήκη πιθανότητα από την επίλυση του masterr equationείναι η πράσινη.



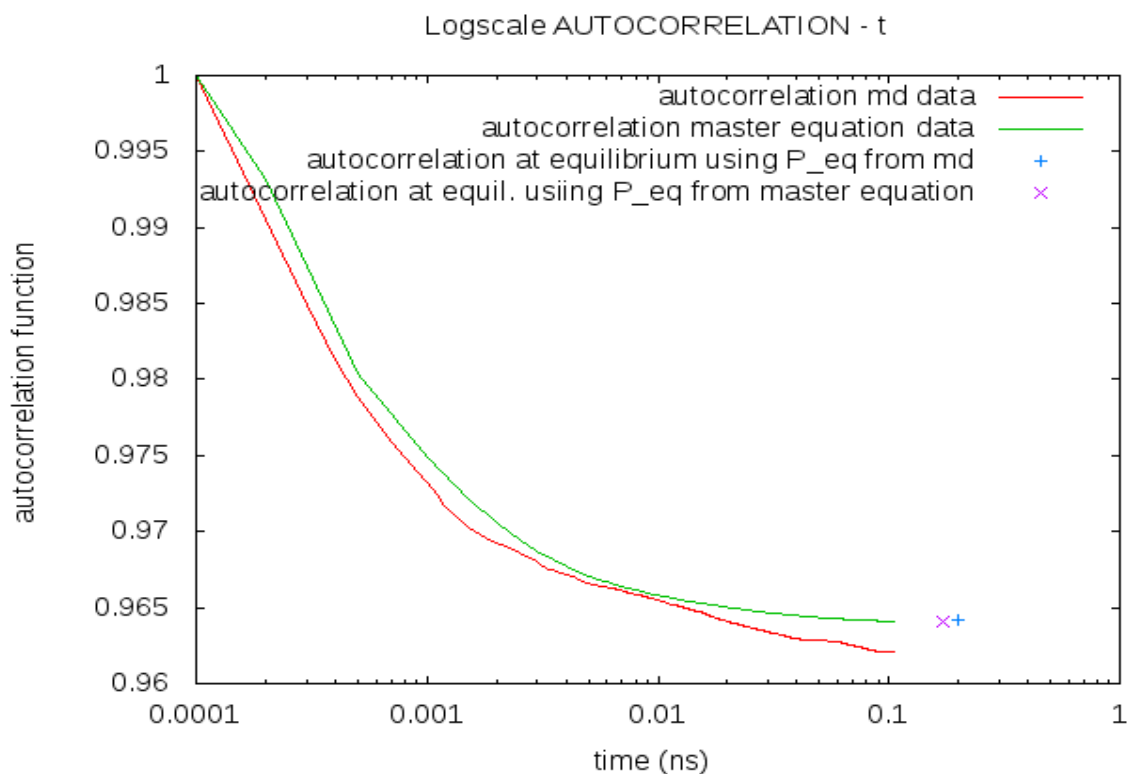
Σχήμα 25: Απεικόνιση της εξέλιξης της πιθανότητας κάθε κατάστασης i δεδομένου ότι τη χρονική στιγμή $t=0$ το σύστημα βρισκόταν στην κατάσταση 10. Πείραμα 1400 ελαχιστοποιήσεων της δυναμικής ενέργειας κατά το πείραμα.

6.5.2) Μέθοδος εύρεσης της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης με μέθοδο που υπολογίζει την υπό συνθήκη πιθανότητα $P_{j|i,t=0}$ κατευθείαν από την καταμέτρηση της λίστας των ελαχίστων της δυναμικής ενέργειας.

Σε αυτή τη μέθοδο η υπό συνθήκη πιθανότητα υπολογίστηκε κατευθείαν από τη λίστα των ελαχίστων της δυναμικής ενέργειας με ένα σάρωμα στις αρχικές και τελικές καταστάσεις που έγινε μετάβαση $i \rightarrow j$, πάνω σε όλα τα επισκεπτόμενα ελάχιστα, για όλους τους χρόνους μετάβασης. Ο υπολογισμός της (52) φαίνεται από το σχήμα (26) και η καμπύλη που αντιστοιχεί στην συνάρτηση αυτοσυσχέτισης (52) που αντλεί την υπό συνθήκη πιθανότητα με αυτή τη μέθοδο είναι η κόκκινη.



Σχήμα 26: Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης μοναδιαίων διανυσμάτων παράλληλων σε κάθε ένα από τους 80 φαινολικούς μίσχους σε ατακτικό πολυστυρένιο θερμοκρασίας 340 K με δύο διαφορετικές μεθόδους. Τα δύο σημεία αντιστοιχούν στην ποσότητα της συνάρτησης σε άπειρο χρόνο αν αυτή λάβει πιθανότητα ισορροπίας από το MD, ή από το ιδιοδιάγραμμα του master equation



Σχήμα 27: Λογαριθμική αναπαράσταση της εξέλιξης της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης του σχήματος 25 που προκύπτει με τους δύο παραπάνω τρόπους.

Απο τα σχήματα 26, 27 διαπιστώνεται πολύ καλή συμφωνία των δύο μεθόδων υπολογισμού της ποσότητας της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης της (σχέσης 52). Οι δύο μέθοδοι υπολογισμού της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης απαιτούν τα ίδια αρχικά δεδομένα για τον υπολογισμό της ζητούμενης ποσότητας. Τα δύο σημεία σε μεγάλους χρόνους αντιστοιχούν στην επίλυση της (52) αν όπου $P_{j|i,t=0} (t \rightarrow \infty)$ ληφθεί από το MD , ή από το ιδιοδιάνυσμα ισορροπίας του master equation. Τα σημεία αυτά βρίσκονται στην προέκταση της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης που υπολογίζει την υπό συνθήκη πιθανότητα από το master equation.

7) ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής διαπιστώθηκε ότι:

1) Με τη μέθοδο της μοριακής δυναμικής σε NPT , οι ογκομετρικές ιδιότητες του ατακτικού πολυστυρενίου (ειδικός όγκος), όπως λαμβάνονται από προσομοιώσεις με το πεδίο δυνάμεων που χρησιμοποιήσαμε, έχουν καλή αντιστοιχία με τα πειραματικά δεδομένα. [23]. Η μικρή απόκλιση του σημείου υαλώδους μετάπτωσης T_g που λαμβάνεται από την προσομοίωση από το αντίστοιχο πειραματικό οφείλεται στον μεγαλύτερο ρυθμό ψύξης κατά τη μοριακή δυναμική (σχήμα 9).

2) Σε χαμηλές θερμοκρασίες , κάτω από το T_g , εντός των πλαισίων χρόνου που επιτρέπει η μοριακή δυναμική, παρατηρούνται μεταβάσεις μεταξύ ελαχίστων της δυναμικής ενέργειας οι οποίες περιγράφονται από στατιστική σπανίων συμβάντων και υπακούουν σε κινητική πρώτη τάξης τύπου Poisson, (σχήμα 10-21). Οι σταθερές ρυθμού μετάβασης υπολογίστηκαν με τη μέθοδο hazard plot. Με τη βοήθεια των παρατηρούμενων μεταβάσεων από ελάχιστο σε ελάχιστο της δυναμικής ενέργειας μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για την δυναμική εξέλιξη του συστήματος. Συγκεκριμένα, από το αδροποιημένο σύστημα αποτελούμενο από τα ελάχιστα δυναμικής ενέργειας και υπό την προϋπόθεση ισχύος στατιστικής τύπου Poisson μπορούν να εξαχθούν δυναμικά αποτελέσματα για το μη αδροποιημένο σύστημα .

3) Από τη μελέτη μιας συνάρτησης αυτοσυσχέτισης υπολογιζόμενης για το σύστημα μας σε θερμοκρασία κατώτερη του T_g διαπιστώθηκε μερική μόνον αποσυσχέτιση πολύ περιορισμένης έκτασης, γεγονός που πιστοποιεί τον κινητικό εγκλωβισμό που χαρακτηρίζει την υαλώδη περιοχή. Η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης που μελετήθηκε περιγράφει την αποσυσχέτιση του φαινυλικού δακτυλίου κάθε μονομερούς –με την πάροδο του χρόνου. Η εν λόγω συνάρτηση αυτοσυσχέτισης υπολογιζόμενη με δύο διαφορετικούς τρόπους εμφανίζει παρόμοια συμπεριφορά, γεγονός που πιστοποιεί την συμφωνία μεταξύ των δύο τρόπων υπολογισμού (σχήμα 26,27).

8) ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΠΡΟΟΠΤΙΚΗ

Η μέθοδος της μοριακής δυναμικής έχει εγγενώς το πρόβλημα της μικρής χρονικής διάρκειας της τάξης του μικροδευτερολέπτου (10^{-6} s) και δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μελετηθεί η δυναμική συμπεριφορά αλλά και η θερμοδυναμική συμπεριφορά του συστήματος σε μεγαλύτερους χρόνους. Μία μέθοδος που χρησιμοποιεί την παραπάνω θεωρία αδροποίησης του συστήματος σε εγγενείς δομές, τη στατιστική Poisson και τις σταθερές ρυθμών μετάβασης είναι η μέθοδος DIMW (Dynamical Integration of a Markovian Web) των Μπουλουγουήρη και Θεοδώρου. Ξεκινώντας από ένα περιορισμένο σύνολο καταστάσεων, η μέθοδος αυτή επιλύει την εξίσωση master αναδρομικά σε ένα δίκτυο καταστάσεων που διευρύνεται συνεχώς, ενσωματώνοντας νέες καταστάσεις, καθώς γίνονται προσβάσιμες παρερχομένου του χρόνου. Η συνδετικότητα των καταστάσεων στο δίκτυο και οι απαιτούμενες σταθερές ρυθμού υπολογίζονται καθ' οδόν από την ατομιστική υπερεπιφάνεια δυναμικής ενέργειας βάσει της θεωρίας των σπανίων συμβάντων. Σε κάθε χρονική στιγμή οι καταστάσεις (λεκάνες γύρω από τοπικά ελάχιστα της δυναμικής ενέργειας) διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: εξερευνημένες (explored), για τις οποίες είναι γνωστές όλες οι καταστάσεις προς τις οποίες συνδέονται, και συνοριακές (boundary), οι οποίες είναι συνδεδεμένες προς εξερευνημένες καταστάσεις αλλά δεν έχουν ακόμα εξερευνηθεί οι ίδιες. Το σύνολο των εξερευνημένων

καταστάσεων αυξάνεται επιλέγοντας και ενσωματώνοντας σ' αυτό μια συνοριακή κατάσταση κάθε φορά. Η εξερεύνηση της προστιθέμενης κατάστασης αποκαλύπτει νέες καταστάσεις συνδεδεμένες προς αυτήν, που ενσωματώνονται στο σύνολο των συνοριακών καταστάσεων. Η μέθοδος DIMW έχει τη δυνατότητα να εξαπλώνεται γρήγορα στο χώρο των τοπικών ελαχίστων, όσο ανώμαλο και να είναι το τοπίο της δυναμικής ενέργειας, και έτσι προσφέρει ν' αποτελέσει μια βάση για την παρατήρηση δυναμικών φαινομένων σε μεγάλους χρόνους [13].

9)ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Stilinger , F.H., Science .267 (5602):1935-1939
- [2] Γ. Σιμιτζής, Βασικές αρχές χημείας πολυμερών, εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1985.
- [3] Π.Α Ταραντίλη, Μηχανική των πολυμερών, εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2006.
- [4] Δ.Τσαλίκης, Υπολογιστική μελέτη δομικής χαλάρωσης και πλαστικής παραμόρφωσης υαλωδών πολυμερών, Διδακτορική διατριβή, Ε.Μ.Π., 2009.
- [5] Fredrickson, G.H., Ann Rev. Phys. Chem 1988.39:p 149
- [6] Cummins, H.Z , J. Physi. :Cond . Matter, 1999 . 11 (10A) : p A 95-A 117
- [7] http://pruffle.mit.edu/~ccarter/3.21/Lecture_35/
- [8] Zallen R. the physics of amorphous solids. , Wiley , 1983
- [9] Elliott, S.R., Physics of amorphous materials 2nd Ed Longman 1990
- [10] Ν.Π Κοψιάς, Μοριακές προσομοιώσεις φαινομένων χαλάρωσης σε ανόργανα και πολυμερικά υλικά, -Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2005.
- [11] Gibbs,J.H., DiMarzio, E.A, *J. Chem. Phys.* **1958**, 28 (5) :807- 813
- [12] Adam,G., Gibbs,J.H, *J. Chem. Phys.* **1965**, 43 (1) : p.139 - 146
- [13] Επιστήμη και τεχνική των υλικών, Wiliam D Callister, Τζιόλας , Αθήνα 2008
- [14] http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/66/33/86/PDF/PhD_Gitsas.pdf
- [15] van Krevelen, D.W., te Nijenhuis, K. *Properties of polymers*, Fourth Edition, Elsevier: Amsterdam, 2009
- [16] Helfand, E., *J. Chem. Phys.* **1978**, 69, 1010-1018
- [17] Boulougouris G. C., Theodorou D. N., *J. Chem.Phys.*, **2007**, 127 084903
- [18] Tobolsky, A.V. Properties and Structures of Polymers, John Wiley: New York, 1960.
- [19] D. Tsalikis ;N. Lempesis;G. C. Boulougouris.; D.N. Theodorou.; “Temperature accelerated dynamics in glass forming materials”, *J. Phys. Chem. B*, 2010 114 (23), pp 7844-7853
- [20] Ciccotti ,g., Hoover ,W.G. Molecular dynamics simulations of Statistical Mechanics Systems in Proceedings of the 9th int . “Enrico Fermi “ School of Physics, Amsterdam 1986
- [21] Μαράτος Ν. Τεχνικές βελτιστοποίησης ,σημειώσεις μαθήματος, αθήνα 1990
- [22] Alllen M.Pm Tidesley D.J, Computer Simulation of liquids, oxford science publications1989
- [23] Mark James, Polymer data Handbook 2nd edition Oxford university press, 1999
- [24] Tracking the dynamics of systems evolving through infrequent transitions in a network of discrete states, Doros N. Theodorou