

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
Δ.Π.Μ.Σ. ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

---

**ΑΤΟΜΙΣΤΙΚΕΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ  
ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΤΗΓΜΑΤΩΝ  
ΠΟΛΥΣΤΥΡΕΝΙΟΥ - ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΩΝ**

---

ΒΟΓΙΑΤΖΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

*Επιβλέπων,*  
Καθηγητής Θεόδωρος Ν. Θεοδώρου

Αθήνα, Οκτώβριος 2012

---

---

---

## Ευχαριστίες

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στην Ομάδα Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Με την ολοκλήρωσή της θα ήθελα να εκφράσω τις θερμότερες ευχαριστίες μου:

Στον επιβλέποντα καθηγητή Δώρο Ν. Θεοδώρου για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε να δουλέψω μαζί του και για το ότι υπήρξε μοναδικός δάσκαλος προσφέροντας ειλικρινή συμπαράσταση κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας εργασίας. Με την πολύπλευρη και βαθύτατη επιστημονική του κατάρτιση, την απaráμλλη αφοσίωσή του στην έρευνα και την αγάπη του για τελειότητα υπήρξε βασικός καθοδηγητής σε όλα τα βήματά μου.

Σε όλη την Ομάδα Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών για τη συμπαράστασή τους, ιδιαίτερα όμως, στο Δρ. Λουκά Περιστερά για τις εποικοδομητικές συμβουλές του και την άμεση και καίρια βοήθειά του όποτε απαιτήθηκε.

Η εργασία αυτή έγινε πραγματικότητα χάρη στη γενναιόδωρη προσφορά υπολογιστικού χρόνου στα πολυεπεξεργαστικά συστήματα της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, τα οποία συντηρούνται με ιδιαίτερη επιμέλεια από τα μέλη του Υπολογιστικού Κέντρου της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, υπό την εποπτεία του Καθ. Ανδρέα Μπουντουβή. Η άμεση τεχνική υποστήριξη από το Δρ. Αντώνη Σπυρόπουλο υπήρξε σημαντική για την απρόσκοπτη εκτέλεση των προσομοιώσεων.

Τέλος, είμαι ευγνώμων στην οικογένειά μου για τη στήριξη που μου προσέφερε. Τους αφιερώνω εξαιρετικά αυτή την εργασία γιατί χωρίς αυτούς δεν μπορώ να φανταστώ πως θα τα κατάφερα.

---

---

---

## Περίληψη

Μικρές συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων, της τάξης του 1%, μπορούν να τροποποιήσουν σημαντικά τη φασική συμπεριφορά και τα μηχανικά και ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των πολυμερικών υλικών. Ο περίπλοκος χαρακτήρας των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων στα συστήματα πολυμερούς - νανοσωματιδίων μπορεί να οδηγήσει σε χωρική διαφοροποίηση της δομής και της δυναμικής της μήτρας σε μεσοσκοπικό, όσο και νανοσκοπικό επίπεδο. Κατά μέγα μέρος, η συμπεριφορά αυτή εκδηλώνεται στην τοπική δυναμική του πολυμερούς και το μακροσκοπικά παρατηρούμενο ιξώδες. Στην παρούσα εργασία μελετάται υπολογιστικά ένα κοινό και καλά μελετημένο νανوسύνθετο σύστημα: πολυμερική μήτρα ατακτικού πολυστυρενίου υψηλού μοριακού βάρους με διασπαρμένα φουλερένια  $C_{60}$  (των οποίων η διάμετρος είναι περίπου 1 nm) σε κλάσμα βάρους φουλερενίων 1%. Καλή διασπορά φουλερενίων μπορεί να επηρεάσει τη δυναμική του πολυμερούς, όπως αποδεικνύεται από πρόσφατες αναφορές για σημαντικές αλλαγές του ιξώδους και της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης. Στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί ότι το ιξώδες ισχυρά διαπλεγμένου πολυστυρενίου αναμειγμένου με νανοσωματίδια  $C_{60}$  μειώνεται κατά δύο μέχρι πέντε φορές, σε πλήρη αντίθεση με την αναμενόμενη αύξηση του ιξώδους για συμβατικά υλικά πλήρωσης, την ίδια στιγμή που η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης της ίδιας τάξης υλικών βρέθηκε να αυξάνεται κατά έναν με δύο βαθμούς. Με σκοπό να μελετηθεί η τοπική δυναμική των συστημάτων PS- $C_{60}$ , πραγματοποιήθηκαν μοριακές προσομοιώσεις σε δύο συνδεδεμένα επίπεδα αναπαράστασης των νανოსυνθέτων πολυστυρενίου: (α) μία αδροποιημένη αναπαράσταση, στην οποία κάθε δομική μονάδα του πολυστυρενίου αναπαρίσταται ως ένα και μοναδικό "υπερ-άτομο" και κάθε φουλερένιο ως σφαιρικό κέλυφος. Με χρήση κινήσεων Monte Carlo (MC) μεταβλητής συνδετικότητας επιτεύχθηκε εξισορρόπηση των αδροποιημένων συστημάτων σε όλες τις κλίμακες μήκους. (β) Μία ατομιστική αναπαράσταση, όπου τόσο τα νανοσωματίδια, όσο και η πολυμερική μήτρα αναπαρίστανται σε επίπεδο ενοποιημένων ατόμων (τα άτομα άνθρακα απορροφούν τα συνδεδεμένα σε αυτά άτομα υδρογόνου). Αρχικές απεικονίσεις για ατομιστικές προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής (MD) λαμβάνονται με αντίστροφη απεικόνιση καλά εξισορροπημένων αδροποιημένων απεικονίσεων. Η διαδικασία της αντίστροφης απεικόνισης διατηρεί την τακτικότητα η οποία ενυπήρχε στην αδροποιημένη αναπαράσταση, κατά την οικοδόμηση των ατομιστικών συντεταγμένων με μία οιονεί-Metropolis διαδικασία η οποία αποφεύγει μη φυσικές διαμορφώσεις. Προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής διεξάγονται σε ατμοσφαιρική πίεση στο εύρος θερμοκρασιών 400 – 500 K με σκοπό να επιτευχθεί εξισορρόπηση της πυκνότητας. Αναλύοντας τις τροχιές προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής υπό σταθερή ενέργεια, η τοπική δυναμική του πολυστυρενίου (για τα καθαρά και τα σύνθετα συστήματα) μπορεί να χαρακτηρισθεί σε όρους χρονικών συναρτήσεων αποσυσχέτισης προσανατολισμού δεσμών, και παρατηρήσιμων μεγεθών πειραμάτων ανελαστικής σκέδασης νετρονίων (Inelastic Neutron Scattering, IENS). Τα νανوسύνθετα συστήματα βρέθηκαν να παρουσιάζουν ελαφρά βραδύτερη τοπική δυναμική σε σχέση με το καθαρό πολυμερές, σε καλή συμφωνία με πειραματικές παρατηρήσεις. Επίσης, το φάσμα σκέδασης του τήγματος υποδηλώνει ότι η επιρροή των σωματιδίων  $C_{60}$  στη δυναμική του πολυμερούς περιορίζεται σε κλίμακα χρόνου του νανο-δευτερολέπτου ( $10^{-9}$  s), γεγονός το οποίο μπορεί να συμβιβασθεί με μεταβολές της δυναμικής η οποία παρατηρείται με μηχανικές μετρήσεις.

---

## Abstract

Very small concentrations of nanoparticles, on the order of a percent, can significantly alter the phase behavior and the mechanical and electrical characteristics of polymeric materials. The complexity of intermolecular interactions in polymer-nanoparticle systems leads to spatial variations in structure and dynamics at both the meso- and nanoscale. Much of this behavior is manifested in polymer segmental dynamics and the viscosity. A well characterized and common nanocomposite system of fullerene  $C_{60}$  nanoparticles (whose diameter is approximately 1 nm) dispersed in high molecular weight monodisperse atactic polystyrene (PS) is investigated. Well dispersed fullerenes can affect polymer dynamics, as evidenced by recent reports of significant changes in viscosity and glass transition temperature. The viscosity of highly entangled polystyrene blended with  $C_{60}$  nanoparticles was reported to decrease by a factor of 2 to 5, in contrast with the expected viscosity increase for conventional fillers, while the glass transition temperature of the same class of systems was found to increase by 1 or 2 degrees. In order to shed some light into segmental dynamics of PS- $C_{60}$  systems, molecular simulations have been conducted using two interconnected levels of representation for polystyrene nanocomposites: (a) a coarse-grained representation, in which each polystyrene repeat unit is mapped into a single “superatom” and each fullerene is viewed as a spherical shell. Equilibration of coarse-grained polymer-nanoparticle systems at all length scales is achieved via connectivity-altering Monte Carlo (MC) simulations. (b) An atomistic representation, where both nanoparticles and polymer chains are represented in terms of united-atom forcefields. Initial configurations for atomistic Molecular Dynamics (MD) simulations are obtained by reverse mapping well-equilibrated coarse-grained configurations. The reverse mapping procedure retains the tactility which is implicit in the coarse-grained representation, while regrowing atomistic sites by a quasi-Metropolis procedure that avoids unphysical configurations. MD simulations are performed under atmospheric pressure in the temperature range 400 – 500 K for the density to equilibrate. By analyzing MD trajectories under constant energy, segmental dynamics of polystyrene (for neat and filled systems) can then be characterized in terms of bond orientation time autocorrelation functions and Inelastic Neutron Scattering (IENS) observables. Nanocomposite systems were found to exhibit slightly slower segmental dynamics than the unfilled ones, in good agreement with IENS data. Moreover, the scattering spectrum of the melt suggests that the influence of  $C_{60}$  on polymer dynamics is limited to the nanosecond time scales, which can account for changes in bulk dynamics resolved with mechanical measurements.

# Περιεχόμενα

Περίληψη . . . . .	v
Abstract . . . . .	vi
<b>1 Εισαγωγή</b>	<b>1</b>
1.1 Κίνητρα . . . . .	1
1.2 Αντικείμενο μελέτης . . . . .	3
<b>2 Μεθοδολογία</b>	<b>5</b>
2.1 Αδροποιημένο επίπεδο προσομοίωσης . . . . .	5
2.1.1 Δυναμικό πολυστυρενίου . . . . .	5
2.1.2 Αλληλεπίδραση πολυστυρενίου - φουλερενίων . . . . .	5
2.1.3 Δημιουργία αρχικών απεικονίσεων σε μεσοσκοπικό επίπεδο . . . . .	7
2.1.4 Ελαχιστοποίηση δυναμικής ενέργειας μεσοσκοπικών αρχικών απεικονίσεων . . . . .	8
2.1.5 Εξισορρόπηση Monte Carlo σε αδροποιημένο επίπεδο (Coarse Grained Monte Carlo, CG-MC) . . . . .	8
2.2 Ατομιστικό επίπεδο προσομοίωσης . . . . .	10
2.2.1 Αντίστροφη απεικόνιση σε ατομιστικό επίπεδο (Reverse Mapping, RM) . . . . .	10
2.2.2 Δυναμικό πολυστυρενίου . . . . .	11
2.2.3 Μοριακή δυναμική σε ατομιστικό επίπεδο (Molecular Dynamics, MD) . . . . .	12
2.3 Εκτίμηση της τοπικής δυναμικής . . . . .	12
2.3.1 Ανακατασκευή των υδρογόνων . . . . .	12
2.3.2 Συναρτήσεις αποσυσχέτισης προσανατολισμού δεσμών . . . . .	14
2.4 Θερμοκρασιακή εξάρτηση της δυναμικής . . . . .	17
2.5 Πειράματα σκέδασης νετρονίων . . . . .	17
2.5.1 Ενδιάμεση συνάρτηση σκέδασης, $I(\vec{q}, t)$ . . . . .	18
2.5.2 Δυναμικός παράγοντας δομής, $S(\vec{q}, \omega)$ . . . . .	19
<b>3 Αποτελέσματα</b>	<b>21</b>
3.1 Λεπτομέρειες προσομοίωσης . . . . .	21
3.2 Αδροποιημένο επίπεδο προσομοίωσης . . . . .	21
3.2.1 Εξισορρόπηση και υπολογιστική απόδοση . . . . .	22
3.2.2 Χαρακτηριστικά δομής και διαμόρφωσης . . . . .	22
3.3 Ατομιστικό επίπεδο προσομοίωσης . . . . .	25
3.3.1 Ογκομετρικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες . . . . .	25
3.3.2 Χαρακτηριστικά δομής . . . . .	27
3.3.3 Τοπική δυναμική . . . . .	29
3.3.4 Σκέδαση νετρονίων . . . . .	32
<b>4 Συμπεράσματα</b>	<b>37</b>
<b>Βιβλιογραφία</b>	<b>39</b>
<b>Κατάλογος σχημάτων</b>	<b>41</b>
<b>Κατάλογος πινάκων</b>	<b>44</b>





# Κεφάλαιο 1

## Εισαγωγή

### 1.1 Κίνητρα

Είναι σήμερα ευρύτατα αποδεκτό ότι η προσθήκη νανοσωματιδίων (σε μορφή σφαιρών (nanospheres), σωλήνων (nanotubes), ράβδων (nanorods) ή πεταλιών (nanoplatelets)) σε μία πολυμερική μήτρα μπορεί να οδηγήσει σε δραστική βελτίωση των ιδιοτήτων του υλικού μήτρας. Παρά τις έντονες ερευνητικές προσπάθειες, οι μηχανισμοί, μέσω των οποίων η προσθήκη νανοσωματιδίων επηρεάζει τις ιδιότητες του υλικού μήτρας, παραμένουν άγνωστοι. Το γεγονός αυτό αποτελεί εμπόδιο στον ορθολογικό σχεδιασμό νανოსύνθετων υλικών με επιθυμητές ιδιότητες και στη χρήση τους σε απαιτητικές εφαρμογές. Οι μοριακές προσομοιώσεις αποτελούν ένα εργαλείο το οποίο μπορεί να βοηθήσει στην κατανόηση των σχέσεων δομής - ιδιοτήτων που διέπουν τα νανοςύνθετα υλικά.

Ο Einstein<sup>1,2</sup> υπολόγισε το φαινόμενο ιξώδες,  $\eta$ , μίας αραιής διασποράς σφαιρών σε ένα Νευτώνειο ρευστό ως  $\eta \approx \eta_0 \cdot (1 + \frac{5}{2}\phi)$ , όπου  $\eta_0$  είναι το ιξώδες του περιβάλλοντος ρευστού και  $\phi$  είναι το κλάσμα όγκου των σφαιρών στη διασπορά, με  $\phi \rightarrow 0$ . Με τον όρο αραιή διασπορά, εννοείται η διασπορά όπου η απόσταση μεταξύ των σφαιρών,  $d$ , είναι πολύ μεγαλύτερη από την ακτίνα των σφαιρών,  $a$ . Η παραπάνω σχέση, μπορεί να εκληφθεί ως, μία προσέγγιση πρώτης τάξης σε ένα άπειρο ασυμπτωτικό ανάπτυγμα του φαινομένου ιξώδους σε δυνάμεις του κλάσματος όγκου,  $\phi$ . Αργότερα οι Batchelor και Green<sup>3,4</sup> υπολόγισαν το διορθωτικό όρο  $\mathcal{O}(\phi^2)$ , στα αποτελέσματα του Einstein, ενσωματώνοντας την επίδραση των αθροιστικών κατά ζεύγη αλληλεπιδράσεων.

Οι μετρήσεις των ρεολογικών ιδιοτήτων νανοσυνθέτων πολυμερικής μήτρας σε κατάσταση τήγματος ανέδειξαν απροσδόκητα φαινόμενα με μεγάλη πρακτική σημασία για την τεχνολογία μορφοποίησης πολυμερών. Ιδιαίτερα αξιοπρόσεκτα είναι τα πειράματα των Tuteja, Mackay και συνεργατών,<sup>5-7</sup> οι οποίοι έδειξαν ότι το ιξώδες πολυμερικών τμημάτων στα οποία έχουν διασπαρεί νανοσωματίδια, μπορεί να είναι μικρότερο απ' αυτό των καθαρών πολυμερικών τμημάτων. Στην αρχική τους εργασία<sup>5</sup> παρατήρησαν μείωση του ιξώδους νανοσυνθέτων τα οποία αποτελούνταν από σταυροδεσμευμένα νανοσωματίδια πολυστυρενίου διασπαρμένα σε μήτρα πολυστυρενίου, γεγονός το οποίο έρχεται σε αντίθεση με τη σχέση που διατύπωσε ο Einstein για το φαινόμενο ιξώδες αραιών τυχαίων διασπορών σφαιρικών σωμάτων σε Νευτώνιο ρευστό. Η μείωση του ιξώδους αποδόθηκε αρχικά στην αύξηση του ελεύθερου όγκου του πολυμερούς η οποία προκαλείται από την προσθήκη των νανοσωματιδίων.<sup>8</sup> Ωστόσο, μεταγενέστερα πειράματα<sup>6</sup> έδειξαν ότι η μεταβολή του ελεύθερου όγκου δεν μπορεί να προσφέρει εξηγήσεις για όλα τα φαινόμενα που συμβαίνουν σε αυτό το σύστημα, με τη μείωση του ιξώδους να παρουσιάζεται μόνο στην περίπτωση διαπλεγμένων (entangled) και ισχυρά περιορισμένων (confined) συστημάτων. Οι Tuteja και συνεργάτες,<sup>6</sup> τονίζουν ότι για να παρατηρηθεί μείωση του ιξώδους, πρέπει (i) οι αλυσίδες στην πολυμερική μήτρα να είναι αρκετά μακριές ώστε να είναι διαπλεγμένες, (ii) η μέση απόσταση μεταξύ νανοσωματιδίων να είναι μικρότερη από το διπλάσιο της γυροσκοπικής ακτίνας  $R_g$ , έτσι ώστε οι διαμορφώσεις των αλυσίδων να είναι διαταραγμένες λόγω της παρουσίας των νανοσωματιδίων. Η μείωση του ιξώδους έχει παρατηρηθεί μόνο στην περίπτωση διασποράς σφαιρικών σωματιδίων. Η ανώμαλη αυτή συμπεριφορά του ιξώδους νανοσυνθέτων σε κατάσταση τήγματος δεν είναι κατανοητή σήμερα. Αντίθετα, διασπορές νανοσωματιδίων άλλου σχήματος, όπως νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes)<sup>9</sup> ή φυλλόμορφοι πηλοί (nanoclays)<sup>10</sup> οδηγούν σε αύξηση του ιξώδους του νανοσυνθέτου. Αργότερα, η μελέτη των Tuteja και συνεργατών επεκτάθηκε σε διασπορές νανοσωματιδίων φουλερενίων με 60 άτομα άνθρακα ( $C_{60}$ , Buckminsterfullerene) ή νανοσωματιδίων μαγνητίτη  $Fe_3O_4$  σε μήτρα πολυστυρενίου, χρησιμοποιώντας δύο τεχνικές παρασκευής. Η παρασκευή νανοσυνθέτων με την τεχνική της ταχείας καθίζησης (rapid precipitation) οδήγησε σε συστήματα τα οποία εμ-

φάνισαν μείωση του ιξώδους, ενώ αντίθετα, η παρασκευή των νανοσυνθέτων με εξάτμιση του διαλύτη (solvent evaporation) από το αρχικό διάλυμα νανοσωματιδίων και πολυμερούς, οδήγησε στη δημιουργία μεγάλων συσσωματωμάτων, ακυρώνοντας την παρατήρηση μείωσης του ιξώδους.

Η σχέση του Einstein φαίνεται να μην ισχύει για πολλά νανοσύνθετα πολυμερικής μήτρας, ακόμα και σε πολύ μικρά κλάσματα όγκου νανοσωματιδίων και χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης. Οι Roberts και συνεργάτες<sup>11</sup> παρατήρησαν ότι το ιξώδες τηγμάτων πολυ-(διμέθυλο σιλοξανίου) (poly(dimethyl siloxane), PDMS) στα οποία είχαν διασπαρεί νανοσωματίδια σιλικαλίτη ακτίνας 0.35 nm, μειωνόταν γραμμικά με το κλάσμα όγκου των νανοσωματιδίων. Αυτή η μείωση του ιξώδους αποδόθηκε στη πιθανή δράση των σωματιδίων ως διαλύτη, εξαιτίας του παρόμοιου μεγέθους τους με το μονομερές του PDMS. Μείωση του ιξώδους παρατηρήθηκε επίσης σε τήγματα πολυ-(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) (poly(methyl methacrylate), PMMA), στα οποία είχαν διασπαρεί σωματίδια πολυεδρικών ολιγομερικών σιλεναμισοξανών (polyhedral oligomeric silses-quioxane, POSS).<sup>12</sup> Σε αυτά τα πειράματα, το ιξώδες αρχικά μειώνεται και στη συνέχεια αυξάνεται ως συνάρτηση του κλάσματος όγκου των σωματιδίων. Σε χαμηλά κλάσματα όγκου, πιστεύεται ότι τα σωματίδια POSS δρουν ως πλαστικοποιητές, αυξάνοντας τον ελεύθερο όγκο και συνεπώς μειώνοντας το ιξώδες. Αντίθετα, σε υψηλότερα κλάσματα όγκου, τα νανοσωματίδια συσσωματώνονται, φτιάχνοντας κρυσταλλίτες οι οποίοι αυξάνουν το ιξώδες μέσω υδροδυναμικών μηχανισμών οι οποίοι υπόκεινται στη θεωρία του Einstein.

Σε ένα σύστημα τελειώς διαφορετικής χημικής σύστασης (μήτρα πολυπροπυλενίου, νανοσωματίδια πυριτίδας επιφανειακά τροποποιημένα με εμφυτευμένες αλυσίδες σιλοξανίου) παρατηρήθηκε επίσης μείωση του ιξώδους.<sup>13</sup> Στην περίπτωση αυτή, η μείωση του ιξώδους αποδόθηκε σε εκλεκτική προσρόφιση των αλυσίδων μεγάλου μοριακού βάρους στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων. Και πάλι, όμως, δεν υπάρχει απόδειξη γι' αυτήν την εξήγηση.

Παρά το γεγονός ότι η μείωση του ιξώδους των νανοσυνθέτων τηγμάτων είναι πολύ επιθυμητό χαρακτηριστικό για την κατεργασία, τα πειράματα δεν έχουν αποκαλύψει κατά πόσο το μακροσκοπικό ιξώδες προέρχεται από φαινόμενα στην κλίμακα των νανομέτρων ή όχι. Οι Wang και Hill<sup>14</sup> ανέπτυξαν ένα συνεχές υδροδυναμικό μοντέλο, στο οποίο το στρώμα του πολυμερούς στη διεπιφάνεια νανοσωματιδίου-πολυμερούς έχει διαφορετικό ιξώδες και διαφορετική πυκνότητα από τον κύριο όγκο του πολυμερούς. Όταν το πάχος αυτού του στρώματος είναι μεγαλύτερο από την ακτίνα του νανοσωματιδίου και το ιξώδες του στρώματος είναι χαμηλότερο από το μακροσκοπικό ιξώδες του πολυμερούς, το εγγενές ιξώδες είναι συγκρίσιμο με τις απροσδόκητα μεγάλες, αρνητικές τιμές που αναφέρουν οι Mackay και συνεργάτες. Προϋποθέτοντας συνθήκη ολίσθησης (slip) στη διεπιφάνεια σωματιδίου-πολυμερούς και ιξώδες Rouse στο στρώμα, όταν η πολυμερική μήτρα είναι διαπλεγμένη, οι Wang και Hill προσάρμοσαν τη θεωρία τους στα πειραματικά δεδομένα. Η προσαρμογή αποκάλυψε μία γραμμική συσχέτιση ανάμεσα στο πάχος του στρώματος μειωμένου ιξώδους, το μέγεθος των πολυμερικών αλυσίδων, το μέγεθος του σωλήνα ανάμεσα σε διαπλοκές (entanglement tube diameter), το μέγεθος και τη συγκέντρωση των νανοσωματιδίων. Η δυναμική τύπου Rouse<sup>15</sup> που βιώνουν τα νανοσωματίδια στους σωλήνες διαπλοκών (entanglement tubes) και η αλληλεπίδραση ανάμεσα στα νανοσωματίδια διαμέσου του πολυμερούς παίζουν σημαντικό ρόλο στον έλεγχο της απόστασης πάνω από την οποία τα σωματίδια επηρεάζουν τις πολυμερικές διαπλοκές, όπως καταδείχθηκε πρώτα από τους Tuteja και συνεργάτες.<sup>6</sup> Το μοντέλο αυτό ενισχύει τα επιχειρήματα των Mackay και συνεργατών, ότι η διασπορά των νανοσωματιδίων επηρεάζει σημαντικά τις διαμορφώσεις των πολυμερικών αλυσίδων στο τήγμα, ακόμα και αν το κλάσμα όγκου της διασποράς είναι πολύ μικρό.

Η δυναμική των νανοσυνθέτων πολυστυρενίου - φουλερενίων έχει μελετηθεί σε μικροσκοπικό επίπεδο με χρήση τεχνικών σκέδασης νετρονίων. Οι μετρήσεις σκέδασης νετρονίων προσφέρουν τη μοναδική δυνατότητα της ανάλυσης των χωρικών διαστάσεων των ατομικών διεργασιών κατά την εξέλιξή τους στο χρόνο και να προφέρουν ένα εξαιρετικό μέσο για την εκτίμηση της μικροσκοπικής δυναμικής των νανοσυνθέτων. Οι Kropka και συνεργάτες<sup>16</sup> χρησιμοποιώντας ασύμφωνη ελαστική σκέδαση νετρονίων (Incoherent Elastic Neutron Scattering, IENS), μελετούν νανοσύνθετα φουλερενίων C<sub>60</sub> διεσπαρμένων σε πολυστυρένιο (PS), πολυ-(μεθακρυλικό μεθυλεστέρα) (PMMA) και πολυ-καρβονικό (tetramethylbisphenol-A polycarbonate, TMPC). Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, όπως αυτή μετρείται από διαφορετική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC) και δυναμική φασματοσκοπία (Dynamic Mechanical Analysis, DMA). Μηχανικές μετρήσεις αυτών των νανοσυνθέτων δεν παρουσιάζουν κανένα αποδεικτικό στοιχείο περίσσειας δομικής ή δυναμικής ετερογένειας σε σύγκριση με το καθαρό πολυμερές και υποδεικνύουν ότι η επίδραση των νανοσωματιδίων μπορεί να περιγραφεί με όρους μίας αυξημένης μικροσκοπικής τριβής (increased segmental friction) του πολυμερούς.<sup>17</sup> Ωστόσο, μετρήσεις οιονεί-ελαστικής σκέδασης νετρονίων (Quasi-Elastic Neutron Scattering, QENS) αποκαλύπτουν ότι η επίδραση των φουλερενίων στη δυναμική των νανοσυνθέτων περιορίζεται πλησίον της επιφάνειας των σωματιδίων και στην κλίμακα χρόνου των nano-

δευτερολέπτων ( $10^{-9}$  s). Από τη δουλειά των Kropka και συνεργατών, προκύπτει ότι στην υαλώδη κατάσταση, τα νανοςύνθετα PS- $C_{60}$  παρουσιάζουν μειωμένη κινητικότητα σε μικροσκοπικό επίπεδο. Η μειωμένη κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων μεταφράζεται σε αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης κατά 1 K περίπου.

Από την άλλη πλευρά, πειράματα ανελαστικής ασύμφωνης σκέδασης νετρονίων (Inelastic Incoherent Neutron Scattering, INS) των Cabral και συνεργατών,<sup>18</sup> αποκαλύπτουν επιτάχυνση της δυναμικής των νανοσυνθέτων με τα φουλερένια να δρουν ως πλαστικοποιητές. Οι Cabral και συνεργάτες, χρησιμοποιούν υψηλής ανάλυσης μέτρηση των οπισθοσκεδαζόμενων νετρονίων (high resolution backscattering) και μεταβάλλουν την αντίθεση των δειγμάτων με επιλεκτική δευτερίωση ώστε να μελετήσουν τόσο το καθαρό πολυστυρένιο όσο και το νανοςύνθετο. Τα πειραματικά αποτελέσματα, γενικά, υποδεικνύουν ότι η προσθήκη φουλερενίων στο πολυστυρένιο επιταχύνει τη δυναμική των γρήγορων μηχανισμών (όπως αυτή μετρείται από τη μέση τετραγωνική απόσταση των μετατοπίσεων των πρωτονίων), παρατήρηση η οποία είναι συνεπής με την πλαστικοποίηση του πολυμερούς η οποία προκαλείται από την προσθήκη μικρών μορίων διαλύτη στο τήγμα. Η εξήγηση του φαινομένου, βέβαια, δεν είναι προφανής καθώς εξίσου αναμενόμενη είναι και η επιβράδυνση του πολυμερούς με κατάλληλη ρύθμιση των αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στο πολυμερές και τα νανοσωματίδια. Οι παρατηρήσεις τους ποσοτικοποιούνται με καθορισμό της φαινόμενης μέσης-τετραγωνικής μετατόπισης των πρωτονίων,  $\langle r^2 \rangle$ , η οποία αποκαλείται και παράγοντας Debye-Waller, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Τα νανοςύνθετα συστήματα παρασκευάζονται με την τεχνική της γρήγορης καθίζησης, χρησιμοποιώντας πολυστυρένιο μοριακού βάρους 225 kg/mol, με υδρογονωμένους και δευτεριωμένους φαινυλικούς δακτυλίους. Οι μετρήσεις σκέδασης πραγματοποιήθηκαν στο φασματόμετρο οπισθοσκέδασης IN6, στο Institut Laue Langevin, στη Γαλλία. Η πειραματική διάταξη που επιλέχθηκε προσφέρει ανάλυση 0.9 meV (FWHM, full width at half height), εύρος των μετρήσιμων ενεργειών  $-15 \leq \Delta E \leq 15$  meV και εύρος κυματάρθμων  $0.2 \leq q \leq 1.9 \text{ \AA}^{-1}$ . Οι μετρήσεις καλύπτουν το εύρος θερμοκρασιών  $2 \text{ K} \leq T \leq 450 \text{ K}$ .

Η αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης νανοσυνθέτων φουλερενίων πολυστυρενίου επιβεβαιώνεται και από νεότερη δουλειά των Cabral και συνεργατών.<sup>19</sup> Στη μελέτη τους καταφέρνουν να μετρήσουν διαφορά περίπου 6 K ανάμεσα σε καθαρό και νανοςύνθετο πολυστυρένιο. Αυτό βέβαια, αντιβαίνει στις παλαιότερες μετρήσεις τους με χρήση πειραμάτων σκέδασης νετρονίων. Σε αυτή την εργασία, προσπαθούν να δικαιολογήσουν το συλλογισμό ότι η ένθεση φουλερενίων επηρεάζει το μηχανισμό της  $\alpha$ -χαλάρωσης, επιβραδύνοντας τη συλλογική δυναμική η οποία σχετίζεται με τη δημιουργία της υαλώδους φάσης, καθώς την ίδια στιγμή επιταχύνονται οι υψίσυχρες κινήσεις του υλικού.

## 1.2 Αντικείμενο μελέτης

Η παρούσα εργασία εστιάζεται σε διασπορές φουλερενίων  $C_{60}$  σε μήτρα ατακτικού πολυστυρενίου υψηλού μοριακού βάρους. Η δυναμική συμπεριφορά αυτής της κατηγορίας συστημάτων έχει αποτελέσει αντικείμενο πολυάριθμων μελετών, οι οποίες έχουν καταλήξει σε αντικρουόμενα συμπεράσματα. Από τη μία πλευρά, έχει εδραιωθεί η πεποίθηση ότι τα συστήματα αυτά παρουσιάζουν μειωμένο ιξώδες. Από την άλλη πλευρά, η διασπορά των φουλερενίων φαίνεται να αυξάνει τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Στο μικροσκοπικό επίπεδο, μετρήσεις σκέδασης νετρονίων έχουν δείξει τόσο επιτάχυνση, όσο και επιβράδυνση της τοπικής δυναμικής.

Στο πλαίσιο αυτό, σκοπός της παρούσας μελέτης είναι η απ' ευθείας μέτρηση της δυναμικής συμπεριφοράς των νανοσυνθέτων υλικών με προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής. Από τις τροχιές των προσομοιώσεων μπορούν να υπολογιστούν χαρακτηριστικοί χρόνοι του συστήματος σε μικροσκοπικό επίπεδο. Η Μοριακή Δυναμική, όμως, δεν είναι σε θέση να επιτύχει εξισορρόπηση πολυμερικών τμημάτων υψηλού μοριακού βάρους, καθώς ο χρόνος ολοκλήρωσης των εξισώσεων κίνησης που μπορεί να επιτευχθεί είναι τάξεις μεγέθους μικρότερος από αυτόν που χρειάζεται για την πλήρη ανακατάταξη μίας πολυμερικής αλυσίδας.<sup>20</sup> Για το σκοπό αυτό, η δημιουργία και η εξισορρόπηση τμημάτων πολυστυρενίου πραγματοποιείται σε αδροποιημένο επίπεδο, όπου κάθε κέντρο αλληλεπίδρασης αναπαριστά ένα μονομερές στυρενίου.<sup>21</sup> Η αναπαράσταση των αλυσίδων ως αλληλουχιών κέντρων αλληλεπίδρασης (χωρίς πλευρικές ομάδες) επιτρέπει την εκμετάλλευση των πανίσχυρων μεθόδων Monte Carlo, όπως οι κινήσεις μεταβολής της συνδετικότητας, για την εξισορρόπηση τμημάτων μεγάλου μοριακού βάρους.<sup>22</sup> Στις καλά εξισορροπημένες απεικονίσεις αποκαθίσταται η ατομιστική λεπτομέρεια με έναν καινούργιο αλγόριθμο αντίστροφης απεικόνισης (ο οποίος βασίζεται σε προγενέστερες προσπάθειες<sup>23</sup>), ώστε να χρησιμοποιηθούν για την έναρξη προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής. Ακολουθώντας την παραπάνω ιεραρχική προσέγγιση, η μήτρα του πολυστυρενίου αποκτά τα σωστά δομικά και διαμορφωσιακά χαρακτηριστικά σε μεγάλες κλίμακες μήκους, πριν ανακατασκευασθεί η ατομιστική λεπτομέρεια. Η διαδικασία της

αντίστροφης απεικόνισης εξασφαλίζει την παραγωγή μίας δομής κοντά σε ένα ελάχιστο της δυναμικής ενέργειας, η οποία αντιστοιχεί στην αδροποιημένη αναπαράσταση. Η δομή αυτή υποβάλλεται σε προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής, ώστε να εκτιμηθούν μικροσκοπικοί χρόνοι χαλάρωσης και μεγέθη τα οποία μπορούν να μετρηθούν με πειράματα σκέδασης νετρονίων. Κάθε επίπεδο της ιεραρχικής προσέγγισης ελέγχεται διεξοδικά για την πιστή αναπαραγωγή των δομικών, διαμορφωσιακών, θερμοδυναμικών και δυναμικών χαρακτηριστικών του πολυστυρενίου.

Το σύστημα που μελετάται βρίσκεται σε πλήρη αντιστοιχία προς τα πειραματικά.<sup>16</sup> Φουλερένια C<sub>60</sub> διασπείρονται σε κλάσμα βάρους 1 % μέσα σε μήτρα ατακτικού πολυστυρενίου μοριακού βάρους 152 kg/mol. Θεωρώντας το μοριακό βάρος μεταξύ διαπλοκών (entanglement molecular weight) του πολυστυρενίου περίπου ίσο με 14 kg/mol,<sup>24,25</sup> το υπό μελέτη σύστημα βρίσκεται στην ισχυρά διαπλεγμένη περιοχή.

Μέσω της αναπτυχθείσας προσέγγισης θα καταβληθεί προσπάθεια να δοθούν απαντήσεις, όπως:

- Επιδρά η παρουσία εγκλεισμάτων (φουλερενίων) στη μικροσκοπικά παρατηρούμενη τοπική δυναμική;
- Η επίδραση, αν υπάρχει, επιταχύνει η επιβραδύνει την τοπική δυναμική της πολυμερικής μήτρας;
- Μπορεί η μοριακή προσομοίωση να συνεισφέρει στην κατανόηση αντιφατικών πειραματικών παρατηρήσεων;

## Κεφάλαιο 2

# Μεθοδολογία

### 2.1 Αδροποιημένο επίπεδο προσομοίωσης

#### 2.1.1 Δυναμικό πολυστυρενίου

Σε αδροποιημένο επίπεδο, οι αλυσίδες πολυστυρενίου αναπαρίστανται ως αλληλουχίες δυάδων (dyads) οι οποίες αλληλεπιδρούν μεταξύ τους τόσο δεσμικά, όσο και μη δεσμικά. Χρησιμοποιούνται δύο είδη δυάδων, μέσο (meso, m) και ρακέμο (racemo, r), ανάλογα με την τακτικότητα των ατομιστικών απεικονίσεων που αναπαριστούν (Σχήμα 2.1). Το αδροποιημένο δυναμικό έχει προκύψει από επαναληπτική αντιστροφή κατά Boltzmann (Iterative Boltzmann Inversion, IBI) των συναρτήσεων κατανομής ζευγών ολιγομερών του στυρενίου, που προσδιορίστηκαν από ατομιστικές προσομοιώσεις.<sup>21</sup> Τα μήκη ισοδύναμων δεσμών (effective bond lengths) υπακούουν στο δυναμικό:

$$\mathcal{V}_b^{\text{IBI}} = -k_B T \ln \left[ \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{w_i \sqrt{\pi/2}} \exp \left( -\frac{2(l - l_{ci})^2}{w_i^2} \right) \right] \quad (2.1)$$

με τις παραμέτρους οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1. Οι γωνίες μεταξύ των ισοδύναμων δεσμών (effective bond angles) υπακούουν στο δυναμικό:

$$\mathcal{V}_\theta^{\text{IBI}} = -k_B T \ln \left[ \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{w_i \sqrt{\pi/2}} \exp \left( -\frac{2(\theta - \theta_{ci})^2}{w_i^2} \right) \right] \quad (2.2)$$

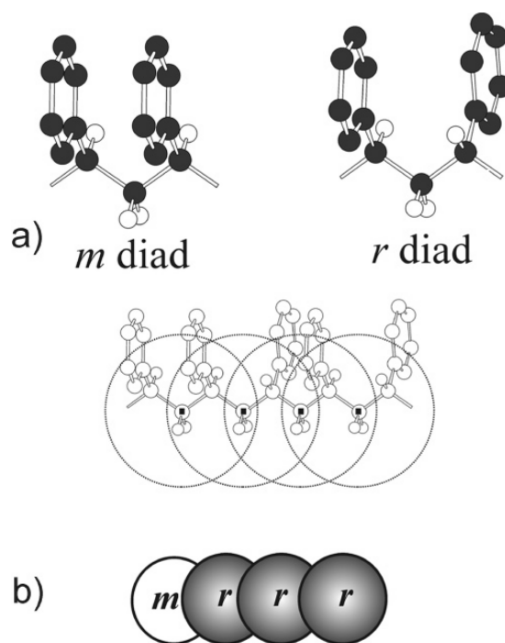
με τις παραμέτρους του Πίνακα 2.2. Τέλος, οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις υπολογίζονται με παρεμβολή διακριτών τιμών της ενέργειας αλληλεπίδρασης ως συνάρτησης της απόστασης. Οι παράμετροι για τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις και οι διακριτές τιμές των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων μπορούν να βρεθούν στην εργασία των Spyriou και συνεργατών.<sup>23</sup>

#### 2.1.2 Αλληλεπίδραση πολυστυρενίου - φουλερενίων

Στο αδροποιημένο επίπεδο, τα φουλερένια θεωρούνται σφαιρικά κελύφη, τα οποία αλληλεπιδρούν με τα μονομερή του πολυστυρενίου, μέσω ενός δυναμικού το οποίο προκύπτει από την ολοκλήρωση κατά Hamaker των στοιχειωδών αλληλεπιδράσεων Lennard-Jones μεταξύ των ατόμων.<sup>26--28</sup> Η ολοκλήρωση λαμβάνει χώρα

Πίνακας 2.1: Παράμετροι IBI δυναμικού ισοδύναμων δεσμών

Τύπος δεσμού	$n$	$i$	$A_i$	$w_i$ [Å]	$l_{ci}$ [Å]
m-m	1	1	0.015	0.09	2.46
m-r	1	1	0.018	0.09	2.46
r-r	1	1	0.018	0.09	2.46



Σχήμα 2.1: (α) Μέσο και ρακέμο δυάδες πολυστυρενίου (τα υδρογόνα των φαινυλικών δακτυλίων παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας). (β) Αναπαράσταση του σχήματος αδροποίησης για το πολυστυρένιο: κάθε αδροποιημένο κέντρο αντιστοιχεί σε μία δυάδα *m* ή *r*. Τα κέντρα μάζας των υπερ-ατόμων, όπως υποδεικνύονται με τα σκουρόχρωμα τετράγωνα είναι τα άτομα άνθρακα των μεθυλενίων.

Πίνακας 2.2: Παράμετροι IBI δυναμικού ισοδύναμων γωνιών

Τύπος γωνίας	$n$	$i$	$A_i$	$w_i$ [deg]	$\theta_{ci}$ [deg]
m-m-m	2	1	0.14	14.2	147.3
		2	0.03	15.5	158.0
m-r-m	2	1	0.003	13.5	142.3
		2	0.033	15.5	165.5
r-r-m	3	1	0.077	23.8	99.6
		2	0.133	14.2	142.1
		3	0.80	15.5	164.4
r-r-r	3	1	0.06	12.5	89.4
		2	0.135	12.6	142.0
		3	0.13	15.6	164.2
r-m-r	3	1	0.045	10.5	87.1
		2	0.31	17.0	136.6
		3	0.07	10.9	158.8
m-m-r	2	1	0.36	15.5	136.0
		2	0.11	16.4	156.5

Πίνακας 2.3: Παράμετροι δυναμικού αλληλεπίδρασης φουλερενίων - πολυστυρενίου

Παράμετρος	Τιμή	Σχόλιο
$\bar{\epsilon}_{\text{PS}}$	0.116 kcal/mol	σταθμισμένος γεωμετρικός μέσος όρος των ατομιστικών παραμέτρων αλληλεπίδρασης (Πίνακας 2.4)
$\epsilon_{\text{C}_{60}}$	0.058 kcal/mol	Girifalco και συνεργάτες <sup>26</sup>
$\epsilon_m = \sqrt{\bar{\epsilon}_{\text{PS}}\epsilon_{\text{C}_{60}}}$	0.082 kcal/mol	
$\bar{\sigma}_{\text{PS}}$	3.71 Å	σταθμισμένος αριθμητικός μέσος όρος των ατομιστικών παραμέτρων αλληλεπίδρασης (Πίνακας 2.4)
$\sigma_{\text{C}_{60}}$	3.47 Å	Girifalco και συνεργάτες <sup>26</sup>
$\sigma_m = \frac{\bar{\sigma}_{\text{PS}} + \sigma_{\text{C}_{60}}}{2}$	3.59 Å	
$\mathcal{A}$	1.079 kcal/mol	Girifalco και συνεργάτες <sup>26</sup>
$\mathcal{B}$	$1.957 \times 10^{-3}$ kcal/mol	Girifalco και συνεργάτες <sup>26</sup>

ανάμεσα σε ένα σημειακό κέντρο αλληλεπίδρασης και ένα κέλυφος με ομοιόμορφη πυκνότητα κέντρων αλληλεπίδρασης, του οποίου το κέντρο απέχει απόσταση  $r$  από το σημείο:

$$\mathcal{V}_{\text{C}_{60}}^{\text{CG}}(r) = 8\pi\epsilon_m\rho_{\text{C}_{60}}\delta r_{\text{C}_{60}} \left[ \frac{\sigma_m^{12}}{10r} \left( \frac{R_{\text{C}_{60}}}{(r+R_{\text{C}_{60}})^{10}} - \frac{R_{\text{C}_{60}}}{(r-R_{\text{C}_{60}})^{10}} \right) - \frac{\sigma_m^6}{4r} \left( \frac{R_{\text{C}_{60}}}{(r+R_{\text{C}_{60}})^4} - \frac{R_{\text{C}_{60}}}{(r-R_{\text{C}_{60}})^4} \right) \right]$$

όπου  $\epsilon_m$  και  $\sigma_m$  είναι οι μικτές παράμετροι της αλληλεπίδρασης Lennard-Jones ανάμεσα στα άτομα των φουλερενίων και τα άτομα τα οποία περιλαμβάνονται στο αδροποιημένο κέντρο αλληλεπίδρασης του πολυστυρενίου. Το φουλερένιο θεωρείται ότι έχει σφαιρικό σχήμα με εξωτερική ακτίνα  $R_{\text{C}_{60}}$ , η οποία είναι  $R_{\text{C}_{60}} = 0.35\text{nm}$ ,  $\rho_{\text{C}_{60}}$  η πυκνότητα κέντρων αλληλεπίδρασης ατόμων άνθρακα στον όγκο του φουλερενίου και  $\delta r_{\text{C}_{60}}$  το πάχος του κελύφους με το γινόμενο  $\rho_{\text{C}_{60}}\delta r_{\text{C}_{60}}$  να αποτελεί την επιφανειακή πυκνότητα ατομιστικών κέντρων αλληλεπίδρασης. Η απόσταση,  $r$ , υπολογίζεται από το κέντρο μάζας του φουλερενίου μέχρι τη θέση του αδροποιημένου κέντρου αλληλεπίδρασης του πολυστυρενίου. Ακολουθώντας ανάλογη διαδικασία, οι Girifalco και συνεργάτες πραγματοποίησαν κατά Hamaker ολοκλήρωση των αλληλεπιδράσεων ανάμεσα σε δύο σφαιρικά κελύφη.<sup>26</sup> Έτσι, το ολοκληρωμένο δυναμικό αλληλεπίδρασης ανάμεσα σε δύο φουλερένια δίνεται ως συνάρτηση της απόστασης ανάμεσα στα κέντρα μάζας τους, από τη σχέση:

$$\mathcal{V}_{\text{C}_{60}\text{-C}_{60}}(r) = -\mathcal{A} \left( \frac{1}{s(s-1)^3} + \frac{1}{s(s+1)^3} - \frac{2}{s^4} \right) + \mathcal{B} \left( \frac{1}{s(s-1)^9} + \frac{1}{s(s+1)^9} - \frac{2}{s^{10}} \right)$$

όπου  $s = r/2R_{\text{C}_{60}}$  και οι τιμές των υπολοίπων παραμέτρων παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.3.

### 2.1.3 Δημιουργία αρχικών απεικονίσεων σε μεσοσκοπικό επίπεδο

Η αρχική απεικόνιση δημιουργείται σε δύο βήματα. Αρχικά, τα σφαιρικά νανοσωματίδια τοποθετούνται τυχαία στο κουτί της προσομοίωσης, έτσι ώστε να μην αλληλεπικαλύπτονται. Κατόπιν, η πολυμερική μήτρα δημιουργείται στον ελεύθερο χώρο γύρω τους. Το πολυμερές αναπαρίσταται σε επίπεδο μονομερών στυρενίου (ακριβέστερα, τα κέντρα αλληλεπίδρασης ή υπερ-άτομα αναπαριστούν επικαλυπτόμενες δυάδες στυρενίων), σύμφωνα με τους Milano και Müller-Plathe.<sup>21</sup> Οι Milano και Müller-Plathe χρησιμοποιούν δύο είδη κέντρων αλληλεπίδρασης, τις meso δυάδες και τις racemo δυάδες. Έτσι, πριν ξεκινήσει η δημιουργία της πολυμερικής μήτρας, προκαθορίζεται ο τύπος των κέντρων αλληλεπίδρασης. Οι δυνατές επιλογές για τα εσωτερικά κέντρα είναι είτε meso είτε racemo, με τις ομόλογές τους "end meso" και "end racemo" για τα ακραία τμήματα. Η πιθανότητα εμφάνισης συγκεκριμένων αλληλουχιών δυάδων δίνεται από την κατανομή Bernoulli με κλάσμα meso δυάδων 0.5.

Η κατασκευή μίας πολυμερικής αλυσίδας ξεκινάει δημιουργώντας τυχαία ένα σύνολο πιθανών θέσεων για την ακραία τριάδα μονομερών, οι οποίες σταθμίζονται με βάση την ενέργεια που επιφέρει η κάθε μία στο σύστημα. Η επιλογή γίνεται χρησιμοποιώντας μία οιονεί-Metropolis διαδικασία, η οποία εφαρμόζεται και για την

κατασκευή, δεσμό-προς-δεσμό, της υπόλοιπης αλυσίδας.<sup>29</sup> Αναλυτικότερα, δημιουργείται ένα προκαθορισμένο πλήθος από πιθανές ισοδύναμες γωνίες κάμψης του αδροποιημένου μοντέλου,  $\theta_{itr}$ , οι οποίες πληρούν την κατανομή γωνιών που υπαγορεύεται από το αδροποιημένο δυναμικό κάμψης,  $\mathcal{V}_\theta^{\text{IBI}}$ . Θεωρώντας το μήκος ισορροπίας του δεσμού που θα δημιουργηθεί και τη γωνία ανάμεσα σε αυτόν και τον προηγούμενό του, επιλέγεται τυχαία η θέση του μονομερούς στη βάση του κώνου ο οποίος έχει κορυφή το προηγούμενο μονομερές και μήκος πλευράς το μήκος ισορροπίας του δεσμού,  $l_0$ . Για κάθε προτεινόμενη θέση, υπολογίζεται η αύξηση που επιφέρει στη συνολική ενέργεια του συστήματος,  $\mathcal{V}_{itr}$ , η ένθεση ενός μονομερούς στη θέση αυτή:

$$\mathcal{V}_{itr}^{\text{IBI}} = \mathcal{V}_b^{\text{IBI}} + \mathcal{V}_\theta^{\text{IBI}} + \mathcal{V}_{nb}^{\text{IBI}}, \quad (2.3)$$

όπου, η συνολική ενέργεια αναλύεται σε ένα άθροισμα της ισοδύναμης δυναμικής ενέργειας έκτασης από το δεσμό που δημιουργείται,  $\mathcal{V}_b^{\text{IBI}}$ , τη γωνία που σχηματίζεται ανάμεσα στον καινούργιο και τον ήδη υπάρχοντα δεσμό,  $\mathcal{V}_\theta^{\text{IBI}}$ , καθώς και τη μη-δεσμική ενέργεια με τα υπόλοιπα μονομερή που έχουν ήδη εντεθεί,  $\mathcal{V}_{nb}^{\text{IBI}}$ . Τελικά, οι συντεταγμένες της ένθεσης επιλέγονται με πιθανότητα:

$$p_{itr} = \frac{w_{itr}}{W} = \frac{\exp(-\beta \mathcal{V}_{itr}^{\text{IBI}})}{\sum_{itr=1}^{N_{\text{trials}}} [\exp(-\beta \mathcal{V}_{itr}^{\text{IBI}})]} \quad (2.4)$$

όπου  $\beta = 1/k_B T$ , με  $k_B$  να αποτελεί τη σταθερά του Boltzmann.

Στην περίπτωση που η μέθοδος της τυχαίας επιλογής αποτύχει, οι συντεταγμένες του αναπτυσσόμενου μονομερούς είναι αυτές οι οποίες ελαχιστοποιούν την ενέργεια της ένθεσης. Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιείται μία αριθμητικά ευσταθής παραλλαγή της μεθόδου Nelder-Mead.<sup>30</sup> Κάθε επανάληψη για μία συνάρτηση  $M$  μεταβλητών σχετίζεται με ένα μη εκφυλισμένο υπερ-τετράεδρο χωρίο (non-degenerate simplex) το οποίο ορίζεται από  $M + 1$  κορυφές και την τιμή της συνάρτησης σε αυτές. Μία τυπική επανάληψη παράγει ένα καινούργιο υπερ-τετράεδρο, αντικαθιστώντας τη χειρότερη κορυφή με ένα νέο σημείο. Έχει αποδειχθεί ότι για κάθε μη-εκφυλισμένο αρχικό χωρίο, για κάθε διαφορίσιμη συνάρτηση με συνεχή πρώτη και δεύτερη παράγωγο και θετικά ορισμένη (positive definite) Εσσιανή μήτρα, ο αλγόριθμος συγκλίνει στο ελάχιστο.<sup>31</sup> Επιλύοντας το πρόβλημα της ελαχιστοποίησης, μπορεί να πραγματοποιηθεί ένθεση ακόμα και σε ισχυρά περιορισμένο περιβάλλον.

#### 2.1.4 Ελαχιστοποίηση δυναμικής ενέργειας μεσοσκοπικών αρχικών απεικονίσεων

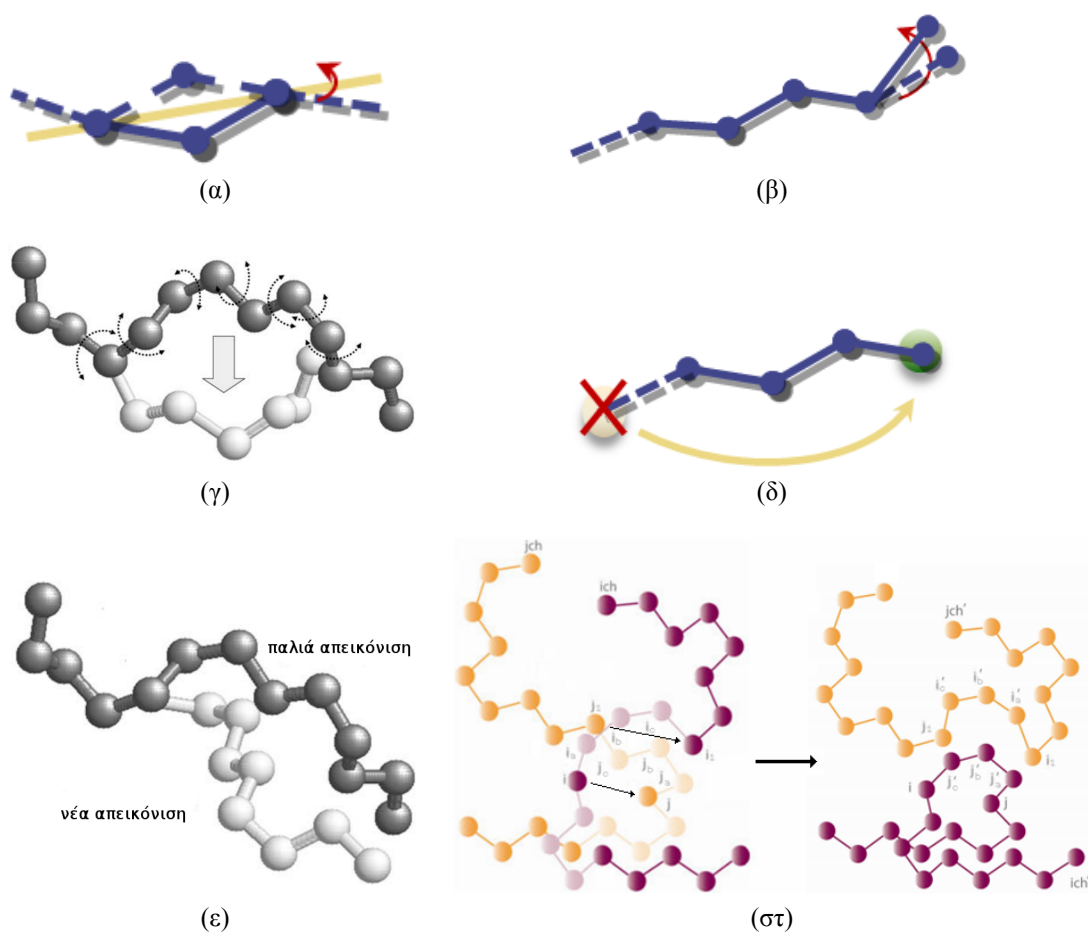
Η αρχική απεικόνιση οδηγείται σε ένα ελάχιστο της δυναμικής της ενέργειας, χρησιμοποιώντας τους αλγορίθμους ελαχιστοποίησης της εφαρμογής ανοικτού κώδικα LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator).<sup>32</sup> Η ελαχιστοποίηση βασίζεται σε μία παραλλαγή της οιονεί μεθόδου Newton, η οποία δεν απαιτεί γνώση της Εσσιανής μήτρας. Σε κάθε επανάληψη, επιλύεται μία τετραγωνική προσέγγιση της ενέργειας του συστήματος χρησιμοποιώντας μία επαναληπτική μέθοδο συζυγών βαθμίδων (conjugate gradient). Κοντά στο ελάχιστο της αντικειμενικής συνάρτησης, αποδεικνύεται ότι αυτή η κατηγορία αλγορίθμων συμπεριφέρεται όπως οι μέθοδοι Newton, παρουσιάζοντας ρυθμό τετραγωνικής σύγκλισης. Στον πηγαίο κώδικα της εφαρμογής LAMMPS προστέθηκαν οι απαραίτητες ρουτίνες για την υποστήριξη των δυναμικών IBI και των δυναμικών τύπου Girifalco.

#### 2.1.5 Εξισορρόπηση Monte Carlo σε αδροποιημένο επίπεδο (Coarse Grained Monte Carlo, CG-MC)

Ακολουθώντας τη μεθοδολογία των Spygiouni και συνεργατών,<sup>23</sup> η εξισορρόπηση του αδροποιημένου τήγματος πολυστυρενίου πραγματοποιείται με χρήση ενός μίγματος κινήσεων Monte Carlo, MC. Ο υπάρχων κώδικας προσομοίωσης επεκτάθηκε ώστε να καλύπτει την ύπαρξη νανοσωματιδίων στο πολυμερικό τήγμα. Επίσης προστέθηκε μία καινούργια κίνηση MC, η ανακατασκευή τμήματος της αλυσίδας με μεροληψία απεικονίσεων (configurational bias regrowth). Οι κινήσεις που επιχειρούνται είναι:

- η περιστροφή ενός εσωτερικού μονομερούς (flip),
- η περιστροφή ενός ακραίου μονομερούς (end rotate),
- η συντονισμένη περιστροφή (Concerted Rotation, ConRot), αποκοπή και ανακατασκευή, δηλαδή, τριών εσωτερικών μονομερών με διατήρηση του μήκους των δεσμών.<sup>34,35</sup> Η κίνηση προκαλεί τοπικές αλλαγές

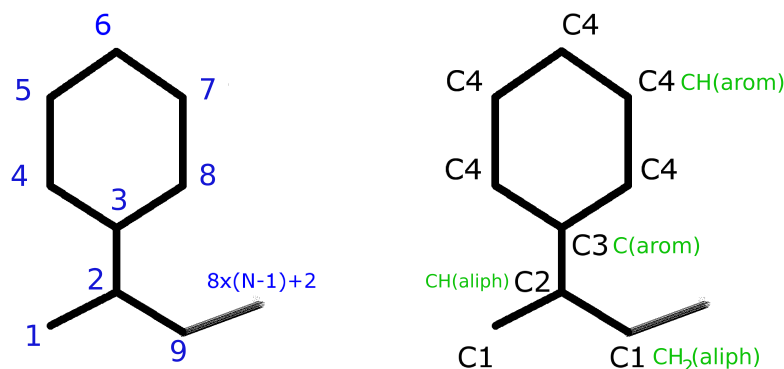




Σχήμα 2.2: Κινήσεις Monte Carlo που χρησιμοποιούνται για την εξισορρόπηση αδροποιημένων αλυσίδων πολυστυρενίου. Στο (α) απεικονίζεται η τυχαία περιστροφή ενός εσωτερικού υπερ-ατόμου, στο (β) η περιστροφή ενός ακραίου υπερ-ατόμου, στο (γ) η κίνηση συντονισμένης περιστροφής (ConRot), (δ) η οφιοειδής κίνηση, (ε) η ανακατασκευή τμήματος της αλυσίδας με μεροληψία απεικονίσεων και (στ) η διπλή αναγεφύρωση.<sup>33</sup>

στη διαμόρφωση των αλυσίδων, μετατοπίζοντας πέντε γειτονικά άτομα και αλλάζοντας οκτώ διαδοχικές διέδρες γωνίες.

- η οφιοειδής κίνηση, δηλαδή η αποκοπή ενός ακραίου μονομερούς από τη μία πλευρά της αλυσίδας και η προσθήκη του στην άλλη (reptation),
- η ανακατασκευή τμήματος της αλυσίδας με μεροληψία απεικονίσεων (configurational bias regrowth).<sup>36</sup> Αφού επιλεγεί ένα από τα δύο άκρα της αλυσίδας, επιχειρείται ανακατασκευή των ακραίων μονομερών, κατά ευνοϊκό τρόπο. Ξεκινώντας από το μονομερές που βρίσκεται πλησιέστερα στο εσωτερικό τμήμα της αλυσίδας, επιχειρείται ανακατασκευή του αμέσως επόμενου, επιλέγοντας τυχαία μία από τις προτεινόμενες θέσεις οι οποίες έχουν σταθμιστεί με βάση την αύξηση της ενέργειας του συστήματος που προκαλούν.
- η διπλή γεφύρωση (Double Bridging, DB) όπου η συνδετικότητα δύο αλυσίδων μεταβάλλεται.<sup>22,33</sup> Στην κίνηση της διπλής γεφύρωσης αποκόπτονται δύο τριμερή που βρίσκονται σε διαφορετικές αλυσίδες και τα εσωτερικά άκρα που προκύπτουν ενώνονται μέσω τριμερούς γεφύρωσης με αποτέλεσμα τη δημιουργία νέων αλυσίδων με ριζικά διαφορετικές διαμορφώσεις
- διακύμανση όγκου (volume fluctuation), η οποία πραγματοποιείται με την ταυτόχρονη διαστολή ή συστολή όλων των ακμών του κουτιού προσομοίωσης κατά την ίδια, τυχαία επιλεγμένη ποσότητα.



Σχήμα 2.3: Σύμβαση αριθμησης ατόμων άνθρακα στο μονομερές του στυρενίου. Με μαύρο χρώμα γραμματοσειράς σημειώνονται οι τύποι των ατόμων άνθρακα, ενώ με γαλάζιο η αριθμηση τους στο επίπεδο του μονομερούς.

## 2.2 Ατομιστικό επίπεδο προσομοίωσης

### 2.2.1 Αντίστροφη απεικόνιση σε ατομιστικό επίπεδο (Reverse Mapping, RM)

Η ανακατασκευή της ατομιστικής λεπτομέρειας, με δεδομένη μία καλά εξισορροπημένη αδροποιημένη απεικόνιση του συστήματος, πραγματοποιείται σε τρία στάδια. Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει μία επαναληπτική διαδικασία για τη γεωμετρική ανακατασκευή, το δεύτερο αποτελεί μία εξισορρόπηση MC με σκοπό τη βελτίωση των δομικών χαρακτηριστικών της ατομιστικής απεικόνισης, ενώ στο τελευταίο στάδιο πραγματοποιείται ελαχιστοποίηση της δυναμικής ενέργειας. Πριν ξεκινήσει η ανακατασκευή του πολυμερούς, τα ατομιστικά φουλερένια τοποθετούνται στη θέση των σφαιρικών αντικειμένων τα οποία είχαν χρησιμοποιηθεί κατά τη δημιουργία της αρχικής απεικόνισης και την εξισορρόπηση MC.

Οι θέσεις των υπερατόμων της αδροποιημένης αναπαράστασης, αποτελούν τις συντεταγμένες των ανθράκων των ομάδων CH<sub>2</sub> (τύπος C1 του Σχήματος 2.3), κατά μήκος του σκελετού των αλυσίδων πολυστυρενίου. Με βάση το σύνολο αυτών των συντεταγμένων, ξεκινάει η διαδικασία της αντίστροφης απεικόνισης, η οποία βασίζεται στη σταδιακή αποκατάσταση της ατομιστικής λεπτομέρειας, πραγματοποιώντας γεωμετρική ανακατασκευή των ατόμων άνθρακα. Αρχικά, δημιουργείται ένα σύνολο πιθανών θέσεων για τα άτομα τύπου C2, επιλέγοντας τυχαία τις συντεταγμένες τους πάνω στον κύκλο ο οποίος αποτελεί την τομή των δύο σφαιρών με κέντρα τα άτομα τύπου C1 που βρίσκονται εκατέρωθεν του υπό κατασκευή ατόμου C2, και ακτίνα ίση με το μήκος ισορροπίας του δεσμού C1-C2. Με βάση τις συντεταγμένες του ατόμου C2, το άτομο C3 μπορεί να τοποθετηθεί σε θέση η οποία να απέχει όσο το μήκος ισορροπίας του δεσμού C2-C3 και ταυτόχρονα οι εκατέρωθεν γωνίες C1-C2-C3 να βρίσκονται κοντά στην τιμή ισορροπίας τους. Οι προτεινόμενες θέσεις για την ένθεση των ατόμων 2 και 3 σταθμίζονται με βάση τη συνάρτηση δυναμικής ενέργειας του ατομιστικού μοντέλου.<sup>37,38</sup> Η ανακατασκευή των ανθράκων της αλυσίδας ολοκληρώνεται με την εισαγωγή του φαινυλικού δακτυλίου, ακολουθώντας και πάλι μία οιονεί-Metropolis διαδικασία. Ο δακύλιος αντιμετωπίζεται ως μία επίπεδη ομάδα ατόμων, με μοναδικό βαθμό ελευθερίας κατά την ένθεσή του, τη γωνία στροφής του γύρω από τον άξονα που ορίζει ο φαινυλικός μίσχος (άτομα C2-C3).

Κατά την ανακατασκευή των ανθράκων, λαμβάνεται ιδιαίτερη μέριμνα για την αποφυγή αφύσικων απεικονίσεων χαρακτηριζόμενων από αρνητικές τιμές της διεδρης γωνίας C1-C2-C1-C2 ή C2-C1-C2-C1. Στις απεικονίσεις αυτές αποδίδεται μηδενική πιθανότητα, έτσι ώστε να μην αποτελούν δυνατές επιλογές κατά τη διαδικασία ανακατασκευής. Επίσης, κάθε δακτύλιος που ανακατασκευάζεται ελέγχεται για πιθανή αλληλεπικάλυψη ή τομή με τους ήδη δημιουργηθέντες δακτυλίους (ring concatenation). Κατά το στάδιο αυτό, οι μη-δεσμικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα άτομα C που ανακατασκευάζονται, διέπονται από ένα δυναμικό της μορφής:

$$V_{nb}^{soft}(r_{ij}) = A_{ij} \left[ 1 + \cos \left( \frac{\pi r_{ij}}{r_c} \right) \right], \quad r_{ij} < r_c \quad (2.5)$$

όπου  $A_{i,j}$ ,  $r_c$  αποτελούν μία ενεργειακή παράμετρο και μία απόσταση αποκοπής των αλληλεπιδράσεων, αντίστοιχα. Το δυναμικό αυτό είναι πολύ χρήσιμο για την αποσυμφόρηση επικαλυπτόμενων ατόμων, καθώς δεν απειρίζεται για πολύ μικρές αποστάσεις,  $r_{ij} \rightarrow 0$ . Κατά τη διαδικασία της γεωμετρικής ανακατασκευής  $A_{ij} = \varepsilon_{ij}$

και  $r_c = 0.5\sigma_{ij}$ , όπου  $\varepsilon_{ij}$  και  $\sigma_{ij}$  αποτελούν την ενεργειακή παράμετρο και τη διάμετρο κρούσης του δυναμικού Lennard Jones του ατομιστικού μοντέλου (Πίνακας 2.4).

Μετά την ανακατασκευή των ανθράκων ακολουθεί μία διαδικασία MC κατά την οποία επιχειρείται βελτίωση της δομής των αλυσίδων με χρήση κινήσεων MC. Διατηρώντας σταθερές τις θέσεις των αλειφατικών ομάδων  $\text{CH}_2$ , οι οποίες αποτελούν και το αποτέλεσμα της εξισορρόπησης MC του αδροποιημένου μοντέλου, επιχειρούνται οι παρακάτω κινήσεις:

- περιστροφή της ομάδας των ατόμων  $\{2, 3, \dots, 7, 8\}$  ως στερεού σώματος, διατηρώντας, δηλαδή, τη μεταξύ τους γεωμετρία (flip)
- ανακατασκευή του φαινυλικού μίσχου 2 – 3 και κατόπιν ανακατασκευή του δακυλίου με τη μέθοδο της μεροληψίας απεικονίσεων (configurational bias)
- στροφή του φαινυλικού δακτυλίου περί τον άξονα που ορίζει ο μίσχος του, 2 – 3, (ring rotation).

Οι παραπάνω κινήσεις έχουν ως σκοπό να βελτιώσουν την τοπική δομή του ανακατασκευασμένου πολυμερούς, διατηρώντας, όμως, τα χαρακτηριστικά του σε μεγάλες κλίμακες μήκους, τα οποία έχουν προέλθει από το αδροποιημένο επίπεδο προσομοίωσης. Ιδιαίτερη προσοχή χρειάζεται η ρύθμιση των μη-δεσμικών αλληλεπιδράσεων κατά τη διαδικασία της αντίστροφης απεικόνισης. Για το λόγο αυτό, πραγματοποιούνται οκτώ σύνολα κινήσεων. Κατά τη διάρκεια των πρώτων τριών συνόλων, τα ενοποιημένα άτομα αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με ένα δυναμικό της μορφής (2.5) με παραμέτρους  $A_{ij} = \varepsilon_{ij}$  και  $r_c$  το οποίο μεταβάλλεται από  $r_c = 0.5\sigma_{ij}$  μέχρι  $r_c = 1.0\sigma_{ij}$ . Στις επόμενα πέντε σύνολα κινήσεων MC, οι μη-δεσμικές αλληλεπιδράσεις παίρνουν τη μορφή του δυναμικού Lennard Jones (LJ):

$$V_{LJ} = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.6)$$

του οποίου η διάμετρος κρούσης,  $\sigma_{ij}$ , μεταβάλλεται σταδιακά από το 75% μέχρι και το 95% της τιμής του Πίνακα 2.4. Μέσα από την παραπάνω διαδικασία, βελτιώνονται τα δομικά χαρακτηριστικά του συστήματος, μέχρι αυτό να παγιδευθεί κοντά σε ένα τοπικό ελάχιστο της δυναμικής ενέργειας της ατομιστικής απεικόνισης. Τέλος, καθ' όλη τη διαδικασία MC της αντίστροφης απεικόνισης, αποφεύγονται διαμορφώσεις του συστήματος οι οποίες οδηγούν σε αρνητικές τιμές των διεδρων γωνιών κατά μήκος του σκελετού των αλυσίδων.

Το τρίτο και τελευταίο στάδιο της διαδικασίας της αντίστροφης απεικόνισης, αποτελεί η ελαχιστοποίηση της ενέργειας του συστήματος. Η ελαχιστοποίηση πραγματοποιείται σε τρία στάδια. Αρχικά, βαθμοί ελευθερίας του προβλήματος της ελαχιστοποίησης αποτελούν μόνο οι συντεταγμένες των ατόμων 3, 4, ..., 8. Κατόπιν, στους βαθμούς ελευθερίας προστίθενται οι συντεταγμένες των ατόμων 2 και στο τελευταίο στάδιο, προστίθενται και οι συντεταγμένες των ατόμων 1. Με τον τρόπο αυτό επιχειρείται μία, όσο το δυνατόν, σταδιακή πορεία του συστήματος προς το ελάχιστο της δυναμικής του ενέργειας, διατηρώντας ταυτόχρονα, για όσο το δυνατόν μεγαλύτερο μέρος της διαδικασίας, τη μνήμη του αδροποιημένου επιπέδου. Από την αρχή της αντίστροφης απεικόνισης, μέχρι και το τελευταίο στάδιο ελαχιστοποίησης της ενέργειας, διατηρούνται σταθερές οι θέσεις των ατόμων  $\text{CH}_2$ , τα οποία αποτελούσαν και τα αδροποιημένα δομικά συστατικά. Η ελαχιστοποίηση πραγματοποιείται με χρήση της εφαρμογής LAMMPS,<sup>32</sup> η οποία επεκτάθηκε με τις κατάλληλες ρουτίνες για την υποστήριξη του ατομιστικού δυναμικού του πολυστυρενίου.

## 2.2.2 Δυναμικό πολυστυρενίου

Η αναπαράσταση του πολυστυρενίου είναι σε επίπεδο ενοποιημένων ατόμων (united atom), δηλαδή, τα άτομα άνθρακα έχουν απορροφήσει τα άτομα υδρογόνου με τα οποία είναι συνδεδεμένα. Το πλεονέκτημα αυτής της προσέγγισης είναι η υπολογιστική της απόδοση, καθώς τα υδρογόνα δεν αντιμετωπίζονται εκπεφρασμένα. Παρά την απουσία τους, μπορεί να επιτευχθεί πιστή αναπαραγωγή της δυναμικής συμπεριφοράς μοντέλων με υδρογόνα. Το δυναμικό ανάμεσα στα ενοποιημένα άτομα προτάθηκε από τους Lyulin και συνεργάτες<sup>38</sup> ως βελτίωση του δυναμικού που είχαν προτείνει οι Mondello και συνεργάτες.<sup>37</sup>

Θεωρείται ότι υπάρχουν τέσσερα είδη ατόμων άνθρακα. Το πρώτο είδος αντιστοιχεί στην ομάδα  $\text{CH}_2$  κατά μήκος του σκελετού της αλυσίδας (τύπος C1 του Σχήματος 2.3), το δεύτερο αντιστοιχεί στην ομάδα  $\text{CH}$  κατά μήκος του σκελετού της αλυσίδας (τύπος C2, Σχήμα 2.3), το τρίτο αντιστοιχεί στο αρωματικό άτομο άνθρακα (τύπος C3) και το τέταρτο αντιστοιχεί στην αρωματική ομάδα  $\text{CH}$  του φαινυλικού δακτυλίου (τύπος C4).

Η συνάρτηση δυναμικής ενέργειας,  $\mathcal{V}$  έχει τη μορφή:

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}_{\text{nb}} + \mathcal{V}_l + \mathcal{V}_\theta + \mathcal{V}_\phi + \mathcal{V}_{\phi\alpha} + \mathcal{V}_{\alpha\alpha} + \mathcal{V}_{\text{opb}} + \mathcal{V}_{\text{chir}}$$

όπου οι επιμέρους συνεισφορές είναι:

- $V_{nb}$ , οι μη-δεσμικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα ενοποιημένα άτομα. Τα ενοποιημένα άτομα θεωρείται ότι αλληλεπιδρούν μη-δεσμικά αν ανήκουν σε διαφορετικές αλυσίδες, ή ανήκουν στην ίδια αλυσίδα και απέχουν κατά τρεις ή περισσότερους χημικούς δεσμούς.
- $V_l$ , η συνολική ενέργεια που προέρχεται από την έκταση των δεσμών. Σε όλες τις περιπτώσεις, το δυναμικό  $V_l$  έχει αρμονική μορφή.
- $V_\theta$  η συνολική ενέργεια που προέρχεται από την κάμψη των δεσμών. Σε όλες τις περιπτώσεις το δυναμικό είναι αρμονικό γύρω από μία γωνία ισορροπίας.
- $V_\phi$  η συνολική ενέργεια που προέρχεται από τις διεδρες γωνίες οι οποίες σχηματίζονται κατά μήκος της αλυσίδας.
- $V_{\phi\alpha}$  η συνολική ενέργεια που προέρχεται από τις διεδρες γωνίες που σχηματίζουν τετράδες διαδοχικών ατόμων του δακτυλίου.
- $V_{\alpha\alpha}$ , η συνολική ενέργεια που προέρχεται από τη στροφή του φαινυλικού δακτυλίου περί τον άξονα που ορίζει ο μίσχος του, δηλαδή τα άτομα 2 και 3. Η στρέψη υπολογίζεται από τη γωνία,  $\phi_{1948}$ , που σχηματίζονται τα επίπεδα που ορίζονται από τα άτομα 1-9-4 και 9-4-8.
- $V_{\text{orb}}$  η συνολική ενέργεια που προέρχεται από την κάμψη του επιπέδου του φαινυλικού δακτυλίου. Το δυναμικό αυτό επιβάλλει να είναι συνευθειακά τα άτομα 2, 3 και 6. Η συμμετοχή των ατόμων αυτών στις διεδρες γωνίες του φαινυλίου εξασφαλίζει ότι συνολικά ο δακτύλιος παραμένει επίπεδος.
- $V_{\text{chir}}$ , ένα αυθαίρετο ενεργειακό φράγμα το οποίο διατηρεί τη χειρομορφία κατά μήκος των αλυσίδων. Εξαιτίας της έλλειψης του γειτονικού προς το δακτύλιο υδρογόνου που θα ήταν συνδεδεμένο στον άνθρακα 2, το σύστημα του φαινυλικού μίσχου και δακτυλίου μπορούν να στρίψουν γύρω από το σκελετό της αλυσίδας, αναστρέφοντας τη χειρομορφία του άνθρακα 2. Η συγκεκριμένη μορφή δυναμικού προτάθηκε αρχικά από τους Destree και συνεργάτες<sup>39</sup> σε προσομοιώσεις πολυπροπυλενίου, χρησιμοποιήθηκε δε στο πολυστυρένιο από τους Lyulin και συνεργάτες.<sup>38</sup> Η αλγεβρική του έκφραση, επιτρέπει μικρού πλάτους ταλαντώσεις του δακτυλίου, αλλά απειρίζεται όταν τα άτομα 1,2,9 και 3 βρεθούν στο ίδιο επίπεδο. Αποκλείοντας την συνεπίπεδη διαμόρφωση των ανθράκων 1,2,9,3 αποτρέπεται και η αλλαγή της χειρομορφίας.

### 2.2.3 Μοριακή δυναμική σε ατομικό επίπεδο (Molecular Dynamics, MD)

Στη συνέχεια, η απεικόνιση ελάχιστης ενέργειας που έχει προκύψει από την αντίστροφη απεικόνιση, χρησιμοποιείται για προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής (Molecular Dynamics, MD). Για την προσομοίωση MD χρησιμοποιείται η εφαρμογή ανοικτού κώδικα LAMMPS.<sup>32</sup> Οι αρχικές ταχύτητες των ατόμων δίνονται από την κατανομή Maxwell. Κατόπιν μπορούν να πραγματοποιηθούν προσομοιώσεις στο μικροκανονικό ( $NVE$ ), το κανονικό ( $NVT$ ) και το ισόθερμο-ισοβαρές στατιστικό σύνολο ( $NpT$ ). Η προσομοίωση στο κανονικό στατιστικό σύνολο χρησιμοποιεί θερμοστάτη τύπου Nosé-Hoover,<sup>40,41</sup> σε μία παραλλαγή η οποία έχει αναπτυχθεί από τους Shinoda και συνεργάτες.<sup>42</sup> Ο ίδιος αλγόριθμος μπορεί να χειρισθεί και την προσομοίωση υπό συνθήκες σταθερής πίεσης.

## 2.3 Εκτίμηση της τοπικής δυναμικής

### 2.3.1 Ανακατασκευή των υδρογόνων

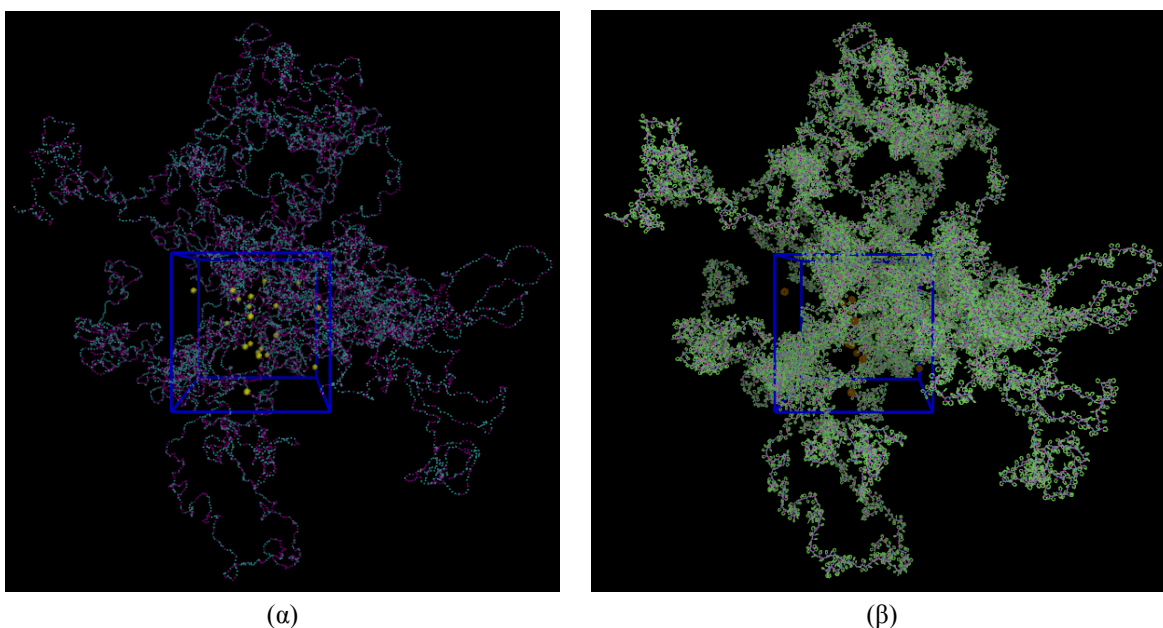
Στις τροχιές που έχουν προκύψει από τη Μοριακή Δυναμική πραγματοποιείται ανακατασκευή των υδρογόνων, τα οποία είχαν παραλειφθεί στο ατομικό επίπεδο προσομοίωσης. Η κατασκευή τους γίνεται με διαδικασία παρόμοια με αυτή που έχουν ακολουθήσει οι Ahumada και συνεργάτες.<sup>43</sup> Σε κάθε περίπτωση, το μήκος δεσμού άνθρακα - υδρογόνου θεωρείται  $b_{C-H} = 1.1\text{\AA}$ . Για τα υδρογόνα που συνδέονται με τους αλειφατικούς άνθρακες της κυρίας αλυσίδας, η γωνία που σχηματίζει ο δεσμός άνθρακα - υδρογόνου και η γωνία που αυτός

Πίνακας 2.4: Μοντέλο πολυστυρενίου σε επίπεδο ενοποιημένων ατόμων (united atoms)

1. Μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις	$\mathcal{V}_{nb} = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$
για CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> για αλειφατικά CH για αρωματικά C και CH	ανάμεσα σε όλα τα άτομα που απέχουν 3 και περισσότερους δεσμούς $\varepsilon = 0.12 \text{ kcal/mol}, \sigma = 3.85 \text{ \AA}$ $\varepsilon = 0.09 \text{ kcal/mol}, \sigma = 3.69 \text{ \AA}$ $\varepsilon = 0.12 \text{ kcal/mol}, \sigma = 3.69 \text{ \AA}$
2. Δεσμοί	$\mathcal{V}_l = k_l (l - l_0)^2$
για CH <sub>2</sub> (aliph)-CH(aliph) για CH(aliph)-C(arom) για CH(arom)-C(arom)	$l_0 = 1.53 \text{ \AA}, k_l = 317 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$ $l_0 = 1.51 \text{ \AA}, k_l = 317 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$ $l_0 = 1.40 \text{ \AA}, k_l = 525 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$
3. Γωνίες δεσμών	$\mathcal{V}_\theta = k_\theta (\theta - \theta_0)^2$
CH <sub>2</sub> (aliph)-CH(aliph)-CH <sub>2</sub> (aliph) CH(aliph)-CH <sub>2</sub> (aliph)-CH(aliph) CH <sub>2</sub> (aliph)-CH(aliph)-C(arom) CH(aliph)-C(arom)-CH(arom) CH(arom)-CH(arom)-CH(arom)	$k_\theta = 60 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}, \theta_0 = 109.5^\circ$ $k_\theta = 63 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}, \theta_0 = 109.5^\circ$ $k_\theta = 60 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}, \theta_0 = 109.5^\circ$ $k_\theta = 70 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}, \theta_0 = 120^\circ$ $k_\theta = 72 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}, \theta_0 = 120^\circ$
4. Διεδρες γωνίες κατά μήκος της αλυσίδας X-CH(aliph)-CH <sub>2</sub> (aliph)-X	$\mathcal{V}_\phi = k_\phi (1 - \cos 3\phi)$ $k_\phi = 1.4 \text{ kcal/mol}$
5. Διεδρες γωνίες του φαινυλικού δακτυλίου CH(arom)-CH(arom)-CH(arom)-CH(arom) ή C(arom)-CH(arom)-CH(arom)-CH(arom)	$\mathcal{V}_{\phi\alpha} = k_{\phi\alpha} (1 + \cos 2\phi_\alpha)$ $k_{\phi\alpha} = 12.9 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-2},$ $\phi_\alpha = \phi_{3876}, \phi_{3876}, \phi_{3876}$
6. Στρέψη του φαινυλικού δακτυλίου γύρω από τον άξονα CH(aliph)-C(arom) CH <sub>2</sub> (aliph)-CH <sub>2</sub> (aliph)-CH(arom)-CH(arom)	$\mathcal{V}_{\alpha\alpha} = \frac{1}{2} K_{\alpha\alpha} \cos^2(\phi_{1948})$ $K_{\alpha\alpha} = 4 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$
7. Εκτός επιπέδου κάμψη του φαινυλικού δακτυλίου (out-of-plane bending)	$\mathcal{V}_{\text{orb}}(\theta_{236}) = K'_\theta (\theta_{236} - \theta_{236}^0)^2$ $K'_\theta = 160 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-2},$ $\theta_{236}^0 = 0^\circ$
8. Διατήρηση της χειρομορφίας	$\mathcal{V}_{\text{chir}} = \frac{1}{6} k' (\Delta_{129} + \Delta_{123} + \Delta_{329})^6$ $k' = 150k_\theta = 9000 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$ $\Delta_{ijk} = \cos \theta_{ijk} - \cos \theta_0 \text{ με } \theta_0 = 109.5^\circ$

σηματίζει με το δεσμό άνθρακα - άνθρακα λαμβάνεται ίση με  $\theta_{\text{C-C-H}} = 110^\circ$ . Για τα υδρογόνα που συνδέονται στους φαινυλικούς δακτυλίους, η αντίστοιχη γωνία είναι  $\theta_{\text{C-C-H}} = 120^\circ$ . Τα ενοποιημένα άτομα άνθρακα κατηγοριοποιούνται σε τρεις ομάδες:

- ακραία άτομα άνθρακα, CH<sub>3</sub>, στα οποία πρέπει να προστεθούν τρία άτομα υδρογόνου (Σχήμα 2.5 β). Το πρώτο άτομο τοποθετείται σε trans διαμόρφωση (διέδρη γωνία 0 μοιρών) ως προς τον πλησιέστερό του φαινυλικό μίσχο. Η γωνία των δεσμών C-H ως προς το δεσμό C-C κατασκευάζεται έτσι ώστε τα τρία άτομα υδρογόνου και το ακραίο άτομο άνθρακα να αποτελούν τις τέσσερις κορυφές μίας ισοσκελούς τριγωνικής πυραμίδας, με το δεσμό C-C να αποτελεί έναν τριπλό άξονα συμμετρίας για τη μεθυλική ομάδα.<sup>43</sup>
- αλειφατικά άτομα άνθρακα, CH<sub>2</sub>, στα οποία πρέπει να προστεθούν δύο άτομα υδρογόνου (Σχήμα 2.5 γ). Τα δύο άτομα υδρογόνου τοποθετούνται έτσι ώστε να βρίσκονται εκατέρωθεν του επιπέδου των δεσμών άνθρακα - άνθρακα, υπακούοντας το μήκος δεσμού υδρογόνου - άνθρακα και τις γωνίες ισορροπίας των δεσμών άνθρακα - άνθρακα - υδρογόνου.
- αλειφατικά άτομα άνθρακα, CH, στα οποία πρέπει να προστεθεί ένα άτομο υδρογόνου (Σχήμα 2.5 δ). Το άτομο υδρογόνου τοποθετείται συμμετρικά ως προς το φαινυλικό μίσχο.
- αρωματικά άτομα άνθρακα, στα οποία πρέπει να προστεθεί ένα άτομο υδρογόνου (Σχήμα 2.5 ε). Τα πέντε



Σχήμα 2.4: Απεικόνιση ενός σύνθετου συστήματος σε αδροποιημένο (α) και ατομιστικό (β) επίπεδο. Στο αδροποιημένο επίπεδο, διακρίνονται δύο είδη κέντρων αλληλεπίδρασης με διαφορετικό χρώμα και τα φουλερένια απεικονίζονται ως σφαίρες. Το σύστημα αποτελείται από 10 αλυσίδες μοριακού βάρους 152 kg/mol (1460 αδροποιημένα κέντρα αλληλεπίδρασης) και 20 διεσπαρμένα φουλερένια. Η ακμή του κυβικού κουτιού προσομοίωσης είναι 13.85 nm.

άτομα του φαινυλικού δακτυλίου τοποθετούνται στη διεύθυνση που ορίζεται από το κέντρο μάζας του δακτυλίου και τα άτομα άνθρακα, με φορά προς το εξωτερικό του δακτυλίου και απόσταση  $b_{C-H} = 1.1\text{\AA}$ .

Στο Σχήμα 2.5 απεικονίζονται τα τμήματα της διαδικασίας ανακατασκευής των ατόμων υδρογόνου.

### 2.3.2 Συναρτήσεις αποσυσχέτισης προσανατολισμού δεσμών

Η δυναμική εξέλιξη του συστήματος μπορεί να ποσοτικοποιηθεί άμεσα με χρήση χρονικών συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης διαφόρων διανυσμάτων τα οποία εκφράζουν είτε τον προσανατολισμό των πλευρικών ομάδων των πολυμερικών αλυσίδων, είτε τον προσανατολισμό συγκεκριμένων δεσμών. Μία συνάρτηση χρονικής αυτοσυσχέτισης προσανατολισμού μπορεί να έχει τη μορφή ενός πολωνύμου Legendre πρώτου βαθμού:

$$P_1(t) = \langle \cos \theta(t) \rangle = \langle \vec{u}(t) \cdot \vec{u}(0) \rangle \quad (2.7)$$

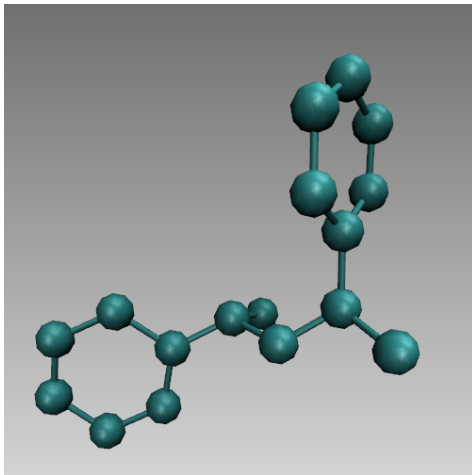
ή ενός δευτέρου βαθμού:

$$P_2(t) = \frac{3}{2} \langle (\cos \theta(t))^2 \rangle - \frac{1}{2} = \frac{3}{2} \langle (\vec{u}(t) \cdot \vec{u}(0))^2 \rangle - \frac{1}{2} \quad (2.8)$$

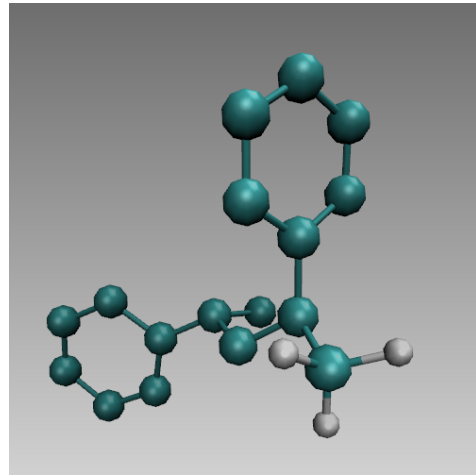
όπου  $\vec{u}$  είναι το μοναδιαίο διάνυσμα που ορίζει τον προσανατολισμό.

Η παρούσα μελέτη εστιάζεται στον προσανατολισμό των ακόλουθων διανυσμάτων, τα οποία και φαίνονται στο Σχήμα 2.6:

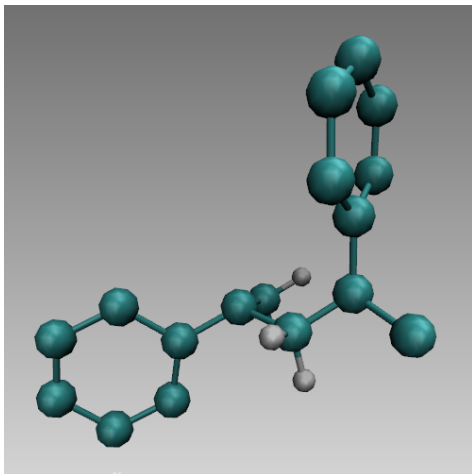
- το διάνυσμα το οποίο συνδέει το κέντρο μάζας του φαινυλικού δακτυλίου με το κύριο σκελετό της πολυμερικής αλυσίδας, δηλαδή το διάνυσμα το οποίο βρίσκεται στο επίπεδο του φαινυλικού δακτυλίου (σημειώνεται με λευκό χρώμα στο Σχήμα 2.6)
- το διάνυσμα το οποίο είναι κάθετο στο επίπεδο του φαινυλικού δακτυλίου (σημειώνεται με ιώδες χρώμα στο Σχήμα 2.6)
- τα μοναδιαία διανύσματα των δεσμών άνθρακα - άνθρακα του σκελετού της αλυσίδας (σημειώνεται με ερυθρό χρώμα στο Σχήμα 2.6)



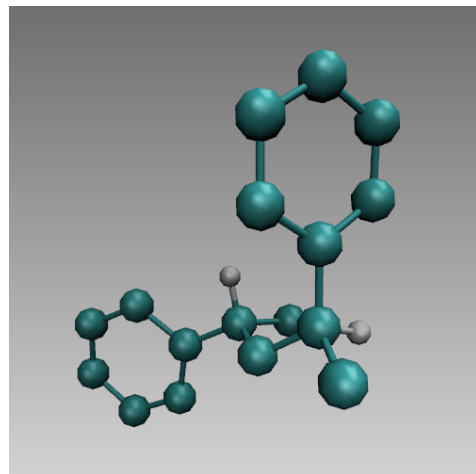
(α) Απεικόνιση σε επίπεδο ενοποιημένων ατόμων



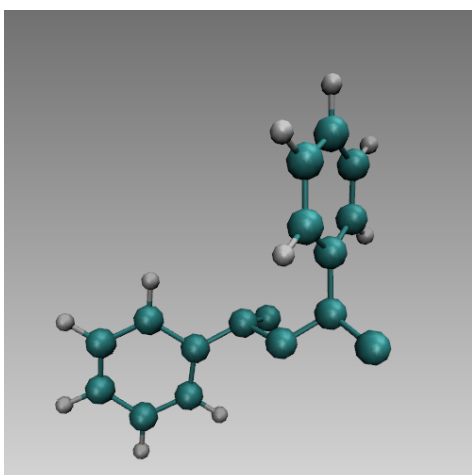
(β) Προσθήκη υδρογόνων στα ακραία  $\text{CH}_3$



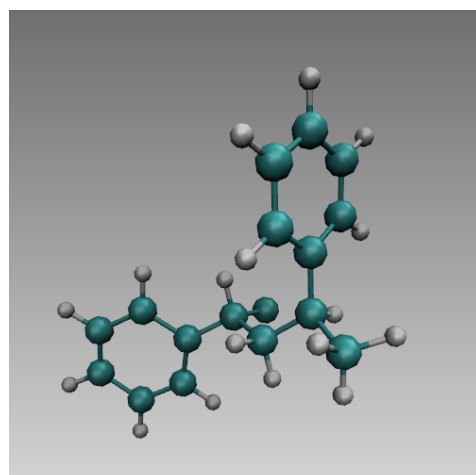
(γ) Προσθήκη υδρογόνων στα αλειφατικά  $\text{CH}_2$



(δ) Προσθήκη υδρογόνων στα αλειφατικά  $\text{CH}$

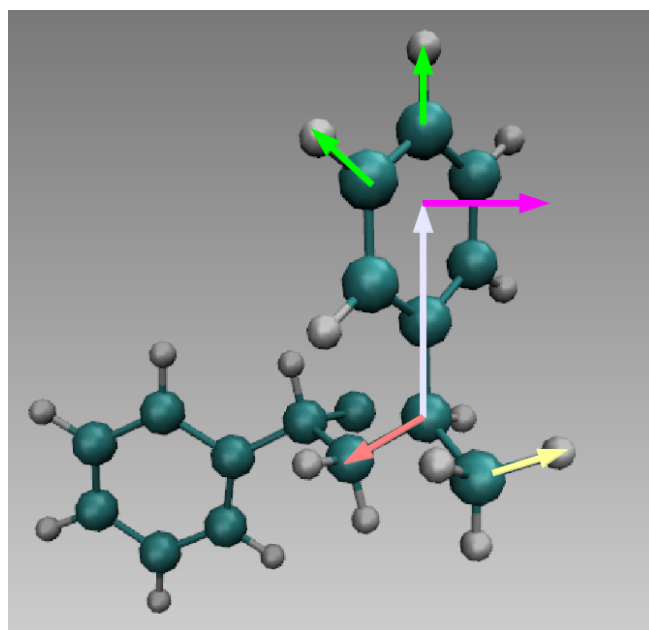


(ε) Προσθήκη αρωματικών υδρογόνων



(στ) Τελική απεικόνιση

Σχήμα 2.5: Διαδικασία ανακατασκευής ατόμων υδρογόνου. Στο (α) απεικονίζονται οι θέσεις των ενοποιημένων ατόμων, στα (β)-(ε) η ανακατασκευή των διαφόρων μονάδων ενώ στο (στ) απεικονίζεται η τελική απεικόνιση μετά την προσθήκη όλων των ατόμων υδρογόνων.



Σχήμα 2.6: Διανύσματα των οποίων μελετάται η χρονική αποσυσχέτιση του προσανατολισμού τους. Με λευκό χρώμα απεικονίζεται το διάνυσμα το οποίο συνδέει το κέντρο μάζας του φαινυλικού δακτυλίου με το σκελετό της πολυμερικής αλυσίδας, με ιώδες το κάθετο στο επίπεδο του φαινυλικού δακτυλίου διάνυσμα, με ερυθρό το μοναδιαίο διάνυσμα κατά μήκος των σκελετικών δεσμών άνθρακα-άνθρακα, με κίτρινο χρώμα το μοναδιαίο διάνυσμα κατά μήκος του δεσμού άνθρακα - υδρογόνου που ανήκουν στο σκελετό της πολυμερικής αλυσίδας και με πράσινο το μοναδιαίο διάνυσμα κατά μήκος του δεσμού άνθρακα - υδρογόνου των φαινυλικών δακτυλίων.

- τα μοναδιαία διανύσματα των δεσμών άνθρακα - υδρογόνου του σκελετού της αλυσίδας (σημειώνονται με κίτρινο χρώμα στο Σχήμα 2.6)
- τα μοναδιαία διανύσματα των δεσμών άνθρακα - υδρογόνου των φαινυλικών δακτυλίων, (σημειώνονται με πράσινο χρώμα στο Σχήμα 2.6)

Η φυσική των μηχανισμών χαλάρωσης οι οποίοι διέπουν τη συμπεριφορά ιξωδών υπέρψυκτων υγρών, καθώς αυτά πλησιάζουν τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, παραμένει άγνωστη. Εν τούτοις, είναι εντυπωσιακό το γεγονός ότι η συνάρτηση απόκρισης ενός τέτοιου συστήματος σε μία εξωτερική διαταραχή, μπορεί να περιγραφεί από μία εκτεταμένη εκθετική συνάρτηση της μορφής  $\phi(t) = \phi_0 \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau_{\text{seg}}} \right)^{\beta_{\text{KWW}}} \right]$ , όπου  $\phi_0 = \phi(t = 0)$  και  $\tau_{\text{seg}}$  μία παράμετρος η οποία εκλαμβάνεται ως ο χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης των συναφών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά την υαλώδη μετάπτωση. Η ιδέα αυτή εισήχθη αρχικά από τον Kohlrausch<sup>44</sup> στις μελέτες του για την ιξωδοελαστικότητα, και κατόπιν από τους Williams και Watts<sup>45</sup> για να περιγράψουν τη διηλεκτρική χαλάρωση. Περιλαμβάνοντας ακόμα έναν φθίνοντα εκθετικό όρο για μικρούς χρόνους, η τροποποιημένη συνάρτηση Kohlrausch - Williams - Watts (mKWW), μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή της χρονικής εξέλιξης των συναρτήσεων αποσυσχέτισης προσανατολισμού:

$$P_2(t) = \alpha_{\text{lib}} \exp \left[ - \frac{t}{\tau_{\text{lib}}} \right] + (1 - \alpha_{\text{lib}}) \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau_{\text{seg}}} \right)^{\beta_{\text{KWW}}} \right] \quad (2.9)$$

όπου  $\alpha_{\text{lib}}$  και  $\tau_{\text{lib}}$  χαρακτηρίζουν το πλάτος και το χρόνο χαλάρωσης των τοπικών κινήσεων (λκνισμάτων, librations) των δεσμών. Η παράμετρος  $\beta_{\text{KWW}}$  ποσοτικοποιεί τη μη εκθετική φύση της διαδικασίας χαλάρωσης, ενώ η παράμετρος  $\tau_{\text{seg}}$  εκφράζει ένα χαρακτηριστικό χρόνο χαλάρωσης του θεωρούμενου διανύσματος. Οι τιμές των παραμέτρων εκτιμώνται από προσαρμογή των δεδομένων από τις τροχιές της Μοριακής Δυναμικής στην εξίσωση (2.9). Ένας χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης του συστήματος ως προ το συγκεκριμένο



μηχανισμό προκύπτει από το ολοκλήρωμα της συνάρτησης χρονικής αποσυσχέτισης:

$$\tau_c = \int_0^{\infty} P_2(t) dt . \quad (2.10)$$

Με δεδομένο ότι η mKWW (2.9) μπορεί να περιγράψει πιστά τη συνάρτηση  $P_2(t)$  όπως αυτή προκύπτει από τα δεδομένα της προσομοίωσης, το ολοκλήρωμα (2.10) μπορεί να υπολογισθεί αναλυτικά:

$$\tau_c = \alpha_{\text{lib}} \tau_{\text{lib}} + (1 - \alpha_{\text{lib}}) \tau_{\text{seg}} \frac{1}{\beta_{\text{KWW}}} \Gamma \left( \frac{1}{\beta_{\text{KWW}}} \right) \quad (2.11)$$

όπου με  $\Gamma$  συμβολίζεται η συνάρτηση Γάμμα του Euler,  $\Gamma(x) = \int_0^{\infty} e^{-t} t^{x-1} dt$ .

## 2.4 Θερμοκρασιακή εξάρτηση της δυναμικής

Η παράμετρος  $\tau_{\text{seg}}$  η οποία εμφανίζεται στη συνάρτηση χρονικής εξέλιξης (2.9), εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Το 1921 ο Vogel<sup>46</sup> πρότεινε μια εξάρτηση Arrhenius, η οποία αργότερα χρησιμοποιήθηκε από τους Tammann και Hesse<sup>47</sup> και ανεξάρτητα από τον Fulcher.<sup>48</sup> Η εξάρτηση ενός χαρακτηριστικού χρόνου από τη θερμοκρασία, μπορεί να περιγραφεί από μία εμπειρική εξίσωση, όπως η εξίσωση Vogel - Fulcher - Tammann (VFT):

$$\tau_c(T) = \tau_{c,\infty} \exp \left[ \frac{B}{T - T_0} \right] \quad (2.12)$$

όπου  $\tau_{c,\infty}$ ,  $B$  και  $T_0$  είναι παράμετροι οι οποίες προκύπτουν από προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα. Αργότερα οι Adam και Gibbs<sup>49</sup> προσπάθησαν να στηρίξουν την εξίσωση σε θεωρητικά επιχειρήματα σχετικά με την επιταχυνόμενη συλλογική κίνηση (cooperative re-arrangement) των πολυμερικών αλυσίδων, όσο η θερμοκρασία πλησιάζει τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Ανάλογη θερμοκρασιακή εξάρτηση με την έκφραση VFT (2.12) προκύπτει και από τη χρήση της έκφρασης Williams - Landel - Ferry (WLF):<sup>50</sup>

$$\tau_c(T) = \tau_{c,\infty} \exp \left[ \frac{-C_1 (T - T_g)}{C_2 + T - T_g} \right] \quad (2.13)$$

όπου  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $\tau_{c,\infty}$ ,  $T_g$  παράμετροι οι οποίες προκύπτουν από την προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα. Στην περίπτωση της εξίσωσης WLF, η παράμετρος  $T_g$  μπορεί να επιλεγεί να συμπίπτει με τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, οπότε οι παράμετροι  $C_1$  και  $C_2$  παίρνουν τιμές  $C_1 \approx 17.44$  και  $C_2 \approx 51.6$  K για μία ευρεία ομάδα πολυμερών.<sup>51</sup> Αντίστροφα, με γνωστή τη θερμοκρασιακή μεταβολή των χρόνων χαλάρωσης, η προσαρμογή τους στην έκφραση WLF (2.13) μπορεί να δώσει μία εκτίμηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης,  $T_g$ .

## 2.5 Πειράματα σκέδασης νετρονίων

Το μετρούμενο μέγεθος σε πειράματα σκέδασης της ύλης με νετρόνια είναι ο δυναμικός παράγοντας δομής (dynamic structure factor),  $S(\vec{q}, \omega)$ , ο οποίος συνδέεται στενά με τη διπλά διαφορική διατομή (double differential cross-section),  $d^2\sigma/d\Omega dE$ . Η διπλά διαφορική τομή ορίζεται ως ο αριθμός νετρονίων τα οποία σκεδάζονται ανά μονάδα χρόνου στο διάστημα στερεών γωνιών  $[\Omega, \Omega + d\Omega]$  και στο διάστημα ενεργειών  $[E, E + dE]$ . Μπορεί να κανονικοποιηθεί με το  $d\Omega$ ,  $dE$  και τη ροή των προσπίπτοντων νετρονίων:

$$\frac{d^2\sigma}{dE d\Omega} = M \cdot \frac{k}{k_0} S(\vec{q}, \omega) \quad (2.14)$$

Όπου  $M$  είναι ο αριθμός των σκεδαστών, ενώ  $k \equiv \|\vec{k}\|$  και  $k_0 \equiv \|\vec{k}_0\|$  είναι οι κυματαριθμοί των σκεδαζόμενων και προσπίπτοντων νετρονίων, αντίστοιχα. Οι κυματαριθμοί συνδέονται με τις αντίστοιχες ενέργειες των νετρονίων ως  $E = \hbar^2 k^2 / 2m_n$  και  $E_0 = \hbar^2 k_0^2 / 2m_n$ , όπου  $m_n$  είναι η μάζα του νετρονίου ( $m_n = 1.674927351(74) \times 10^{-27}$  kg). Οι ανεξάρτητες μεταβλητές του δυναμικού παράγοντα δομής,  $\vec{q}$  και  $\omega$ , αποτελούν τη μεταφορά ορμής και ενέργειας σε μονάδες της σταθεράς του Planck,  $\hbar$ , αντίστοιχα:

$$\vec{q} = \frac{\vec{k}_0 - \vec{k}}{\hbar} \quad (2.15)$$

$$\omega = \frac{E_0 - E}{\hbar} . \quad (2.16)$$

Το μέτρο της μεταφοράς ορμής σχετίζεται με τη γωνία σκέδασης,  $\theta$ , τη μεταφορά ενέργειας και την ενέργεια των προσπίπτοντων νετρονίων μέσω της σχέσης:

$$q = \sqrt{2 - \frac{\hbar\omega}{E_0} - 2 \cos \theta \sqrt{2 - \frac{\hbar\omega}{E}}} \quad (2.17)$$

Ο δυναμικός παράγοντας δομής περιέχει πληροφορίες για τη δομή και τη δυναμική του συστήματος των σκεδαστών.<sup>52</sup> Μπορεί να εκφρασθεί ως:

$$S(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} I(\vec{q}, t) \quad (2.18)$$

με το μέγεθος  $I(\vec{q}, t)$  να αποτελεί την ενδιάμεση συνάρτηση σκέδασης. Εναλλακτικά, η συνάρτηση συσχέτισης του van Hove,  $G(\vec{r}, t)$ , η οποία αναπαριστά την πιθανότητα να βρεθεί ένας σκεδαστής στη θέση  $\vec{r}$ , αν υπήρχε ένας σκεδαστής στη θέση  $\vec{r} = 0$  τη χρονική στιγμή  $t = 0$ , συνδέεται μέσω ενός διπλού μετασχηματισμού Fourier με το δυναμικό παράγοντα δομής  $S(\vec{q}, \omega)$ :

$$S(\vec{q}, \omega) = \int \int d\vec{r} dt e^{i(\vec{q}\cdot\vec{r} - \omega t)} G(\vec{r}, t) \quad (2.19)$$

### 2.5.1 Ενδιάμεση συνάρτηση σκέδασης, $I(\vec{q}, t)$

Ο υπολογισμός της ενδιάμεσης συνάρτησης σκέδασης μπορεί να πραγματοποιηθεί με χρήση της χωρικά μετασχηματισμένης κατά Fourier πυκνότητας:

$$\rho(\vec{q}, t) = \sum_{i=1}^M e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_i(t)},$$

όπου το  $M$  δηλώνει το συνολικό αριθμό ατόμων (σκεδαστών) παρόντων στο σύστημα με  $\vec{r}_i$  να αποτελούν τα διανύσματα θέσης τους. Η ποσότητα αυτή αφορά κάθε άτομο και ο υπολογισμός από την τροχιά της προσομοίωσης είναι αρκετά ευχερής. Με βάση την πυκνότητα στον αντίστροφο χώρο,  $\rho(\vec{q}, t)$ , μπορεί να κατασκευασθεί η χρονο-εξαρτώμενη συνάρτηση συσχέτισης πυκνότητας<sup>53</sup> (η οποία αποτελεί και την ενδιάμεση συνάρτηση σκέδασης), θεωρώντας το μέσο όρο πάνω στην τροχιά της Μοριακής Δυναμικής:

$$\begin{aligned} I(\vec{q}, t) &= \frac{1}{M} \langle \rho(\vec{q}, t + t_0) \rho(-\vec{q}, t_0) \rangle \\ &= \frac{1}{M} \left\langle \left( \sum_{i=1}^M e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_i(t+t_0)} \right) \left( \sum_{j=1}^M e^{i(-\vec{q})\cdot\vec{r}_j(t_0)} \right) \right\rangle \\ &= \frac{1}{M} \left\langle \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M \left( e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_i(t+t_0)} \right) \left( e^{i(-\vec{q})\cdot\vec{r}_j(t_0)} \right) \right\rangle \\ &= \frac{1}{M} \left\langle \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}_i(t+t_0) - \vec{r}_j(t_0))} \right\rangle \end{aligned} \quad (2.20)$$

Η συνάρτηση  $I(\vec{q}, t)$  αναπαριστά τη συνολική ενδιάμεση συνάρτηση σκέδασης, η οποία περιλαμβάνει συνεισφορές τόσο από την σύμφωνη (coherent), όσο και από την ασύμφωνη (incoherent) σκέδαση. Συνήθως, η ενδιάμεση συνάρτηση σκέδασης και ο δυναμικός παράγοντας δομής αναλύονται στα σύμφωνα και τα ασύμφωνα τμήματά τους, τα οποία περιγράφουν τις συλλογικές και τις ατομικές κινήσεις, αντίστοιχα. Ορίζοντας τα μήκη σκέδασης (με τιμές που παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.5):

$$\begin{aligned} b_{i,\text{coh}} &= \bar{b}_i \\ b_{i,\text{inc}} &= \sqrt{\bar{b}_i^2 - \bar{b}_i^2} \end{aligned}$$

Πίνακας 2.5: Μήκη σκέδασης νετρονίων (barn =  $10^{-28}$  m<sup>2</sup>)

Άτομο	Σύμφωνο μήκος, $b_{\text{coh}}$	Ασύμφωνο μήκος, $b_{\text{inc}}$
<sup>1</sup> H	-3.7406	25.274
<sup>2</sup> H	6.671	4.04
<sup>12</sup> C	6.6511	0

η σύμφωνη και η ασύμφωνη ενδιάμεση συνάρτηση σκέδασης μπορούν να πάρουν τη μορφή:

$$I_{\text{coh}}(\vec{q}, t) = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M b_{i,\text{coh}} b_{j,\text{coh}} \left\langle e^{i \vec{q} \cdot (\vec{r}_i(t+t_0) - \vec{r}_j(t_0))} \right\rangle \quad (2.21)$$

$$I_{\text{inc}}(\vec{q}, t) = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M b_{i,\text{inc}}^2 \left\langle e^{i \vec{q} \cdot (\vec{r}_i(t+t_0) - \vec{r}_i(t_0))} \right\rangle \quad (2.22)$$

Τέλος χρησιμοποιώντας την ταυτότητα του Euler,  $e^{ix} = \cos x + i \sin x$ :

$$I_{\text{coh}}(\vec{q}, t) = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M b_{i,\text{coh}} b_{j,\text{coh}} \langle \cos [\vec{q} \cdot (\vec{r}_i(t+t_0) - \vec{r}_j(t_0))] + i \sin [\vec{q} \cdot (\vec{r}_i(t+t_0) - \vec{r}_j(t_0))] \rangle$$

$$I_{\text{inc}}(\vec{q}, t) = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M b_{i,\text{inc}}^2 \langle \cos [\vec{q} \cdot (\vec{r}_i(t+t_0) - \vec{r}_i(t_0))] + i \sin [\vec{q} \cdot (\vec{r}_i(t+t_0) - \vec{r}_i(t_0))] \rangle$$

## 2.5.2 Δυναμικός παράγοντας δομής, $S(\vec{q}, \omega)$

Η ενδιάμεση συνάρτηση σκέδασης μπορεί να υπολογισθεί σε ένα ομοιόμορφο πλέγμα ισαπέχοντων διακριτών σημείων κατά τον άξονα του χρόνου και τον άξονα των κυματανισμάτων  $q$ , αντίστοιχα:

$$\begin{aligned} I(\vec{q}, t) &= I(\vec{q}_m, k * \Delta t), \\ k &= 0, \dots, N_t - 1, \\ m &= 0, \dots, N_q - 1 \end{aligned} \quad (2.23)$$

Η μέση τιμή,  $\langle \dots \rangle$ , υπολογίζεται για όλες τις διαθέσιμες επιλογές του αρχικού χρονικού σημείου  $t_0$ .<sup>54</sup> Ο μέγιστος χρόνος,  $t$ , ο οποίος αντιπροσωπεύει την ελάχιστη συχνότητα, περιορίζεται σαφώς από το μέγεθος της προσομοίωσης, ενώ η περιοδικότητα με την οποία συλλέγονται τα δεδομένα (συνήθως ανά κάποια βήματα ολοκλήρωσης), ελέγχει τη μέγιστη συχνότητα στα τελικά φάσματα. Τα επιτρεπόμενα κυματανύσματα,  $\vec{q}$ , είναι κβαντισμένα, ως συνέπεια των περιοδικών οριακών συνθηκών. Η πυκνότητα των ατόμων δεν πρέπει να αλλάζει, αν πραγματοποιούνται άλματα στις τροχιές των ατόμων εξαιτίας των περιοδικών οριακών συνθηκών, και η μέση πυκνότητα ατόμων,  $M/V$ , πρέπει να διατηρείται σταθερή. Αυτό επιτυγχάνεται επιλέγοντας διανύσματα  $\vec{q}$  από ένα πλέγμα, το οποίο είναι αντίστροφο από αυτό που ορίζεται από τις διαστάσεις του κουτιού προσομοίωσης MD. Έστωσαν  $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$  τα διανύσματα βάσης τα οποία περιγράφουν το κουτί της προσομοίωσης. Κάθε διάνυσμα θέσης, μέσα στο πρωτεύον κουτί προσομοίωσης, μπορεί να γραφεί ως:

$$\vec{r} = x' \vec{b}_1 + y' \vec{b}_2 + z' \vec{b}_3 \quad (2.24)$$

με τα  $x', y', z'$  να παίρνουν τιμές μεταξύ 0 και 1, αποτελώντας συντεταγμένες ως προς το πρωτεύον κουτί προσομοίωσης. Ένα άλμα εξαιτίας των περιοδικών οριακών συνθηκών θα προκαλούσε τη μεταβολή των  $x', y', z'$  κατά  $\pm 1$ . Έτσι, τα διανύσματα βάσης στον αντίστροφο χώρο,  $\vec{b}^1, \vec{b}^2, \vec{b}^3$ , ορίζονται από τη σχέση:

$$\vec{b}_i \cdot \vec{b}^j = \delta_i^j \quad (2.25)$$

Αν τα διανύσματα  $q$  επιλεγούν ως:

$$\vec{q} = 2\pi \left( k \vec{b}^1 + l \vec{b}^2 + m \vec{b}^3 \right), \quad (2.26)$$

με τα  $k, l, m$  να αποτελούν ακέραιους αριθμούς, άλματα των ατόμων στην τροχιά της προσομοίωσης, παράγουν διαφορές φάσης  $2\pi$  στην κατά Fourier μετασχηματισμένη πυκνότητα, αφήνοντάς την ανεπηρέαστη.

Ο δυναμικός παράγοντας δομής προκύπτει τελικά από το χρονικό μετασχηματισμό Fourier:

$$S(\vec{q}, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} I(\vec{q}, t). \quad (2.27)$$

Αν η συνάρτηση  $I(\vec{q}, t)$  είναι άρτια πραγματική συνάρτηση του χρόνου (όπως π.χ. όλες οι κλασικές συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης), ο μετασχηματισμός Fourier μπορεί να γραφεί ως:

$$S(\vec{q}, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt I(\vec{q}, t) \cos \omega t = 2 \int_0^{\infty} dt I(\vec{q}, t) \cos \omega t. \quad (2.28)$$

Στο σημείο αυτό, προς χάριν πληρότητας, πρέπει να αναφερθεί ότι οι πραγματικές (κβαντομηχανικές) συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης δεν είναι άρτιες ως προς το χρόνο, αλλά αντίθετα υπακούουν τη συνθήκη της λεπτομερούς μικροσκοπικής αντιστρεψιμότητας (detailed balanced condition). Η συμμετρία αντιστροφής ως προς το χρόνο, έχει συζητηθεί από τους Berne και Harp.<sup>55</sup> Ο παραπάνω μετασχηματισμός Fourier υπολογίζεται ως Διακριτός Μετασχηματισμός Fourier (Discrete Fourier Transform, DFT) κάνοντας χρήση των κατάλληλων μεθόδων της βιβλιοθήκης ανοικτού κώδικα *FFTW 3* η οποία αναπτύχθηκε από τους Frigo και Johnson.<sup>56</sup> Εναλλακτικά, η ασύμφωνη ενδιάμεση συνάρτηση σκέδασης μπορεί να προσαρμοσθεί σε μία τροποποιημένη εξίσωση Kohlrausch-Williams-Watts (mKWW), και να χρησιμοποιηθεί ο αναλυτικά γνωστός μετασχηματισμός Fourier αντί για το αριθμητικά υπολογιζόμενο φάσμα.<sup>57</sup>

$$S(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right] e^{i\omega t} dt.$$

Η μετρούμενη ελαστικά σκεδαζόμενη ένταση,  $S_{\text{inc}}(\vec{q}, \omega \approx 0)$ , αποτελεί μία συνέλιξη του δυναμικού παράγοντα δομής,  $S_{\text{inc}}(\vec{q}, \omega)$  με την πειραματική συνάρτηση ανάλυσης,  $R(\omega)$ :

$$\begin{aligned} S_{\text{elastic}}(q) &\equiv S_{\text{inc}}(\vec{q}, \omega \approx 0) \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} S_{\text{inc}}(\vec{q}, \omega') R(\omega - \omega') d\omega \Big|_{\omega=0}, \end{aligned} \quad (2.29)$$

έχοντας πραγματοποιήσει την υπόθεση ότι δεν είναι παρούσες περιστροφική ( $S_{\text{rot}} = 1$ ) ή μεταφορική κίνηση ( $S_{\text{trans}} = 1$ ). Η σχέση (2.29) σε σταθερή θερμοκρασία  $T$  αποτελεί τον παράγοντα Debye-Waller:

$$S_{\text{elastic}}(q) \approx \exp\left(-\frac{q^2 \langle r^2 \rangle}{6}\right) \quad (2.30)$$

όπου  $\langle r^2 \rangle$  είναι το μέσο τετραγωνικό πλάτος των δονήσεων των πρωτονίων. Η υπόθεση είναι έγκυρη υπό την προϋπόθεση ότι η θερμοκρασία είναι αρκετά χαμηλή, ώστε να παγώσει τη δυναμική σε επίπεδο δεσμών και τη δυναμική των πλευρικών ομάδων (δηλαδή να παρουσιάζονται ακίνητες στη δεδομένη ανάλυση της μέτρησης) και ότι το κέντρο μάζας του μορίου είναι σταθερό (θερμοκρασίες μικρότερες από  $T_g$ ). Στην πραγματικότητα, μετρείται ένας φαινόμενος παράγοντας Debye-Waller (apparent Debye-Waller factor),  $\langle r^2 \rangle_{\text{app}}(T)$ :

$$\frac{\langle r^2 \rangle_{\text{app}}}{6} = -\frac{\partial \log S_{\text{elastic}}(q)}{\partial q^2} \quad (2.31)$$

Η σχέση (2.31) εμπνέεται από την εικόνα μίας αρμονικής κίνησης σε ένα πηγάδι δυναμικού. Ο φαινόμενος παράγοντας Debye-Waller προσφέρει ένα βολικό τρόπο να εκφραστεί ο ελαστικός ασύμφωνος παράγοντας δομής (Elastic Incoherent Structure Factor, EISF) σε μονάδες τετραγώνου του μήκους. Για αρμονικές ατομικές δονήσεις,<sup>58</sup> αναμένεται γραμμική εξάρτηση του λογαρίθμου της ελαστικά σκεδαζόμενης ακτινοβολίας,  $\ln(I_{\text{elastic}})$ , από το τετράγωνο του κυματανύσματος,  $q^2$ , από όπου υπολογίζεται η μέση μετατόπιση των πρωτονίων,  $\langle r^2 \rangle$ . Αποκλίσεις από τη γραμμικότητα υποδεικνύουν μη αρμονικούς τρόπους ταλάντωσης καθώς και έναρξη άλλων μορφών κίνησης, όπως λικνίσματα (librations), περιστροφές και δευτερογενείς μηχανισμούς χαλάρωσης.

## Κεφάλαιο 3

# Αποτελέσματα

### 3.1 Λεπτομέρειες προσομοίωσης

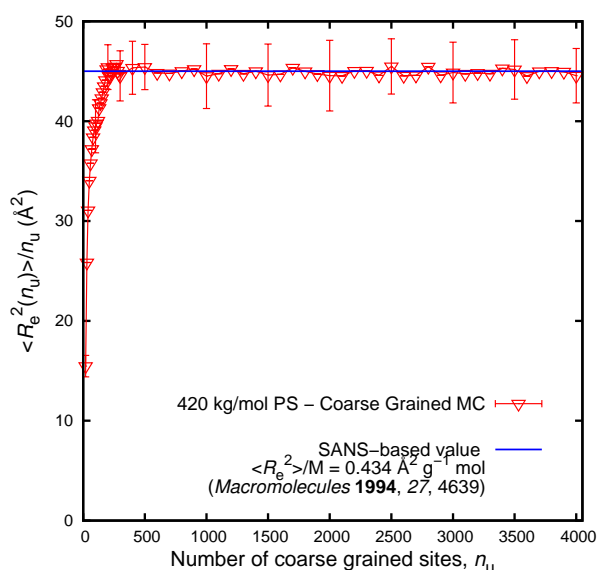
Τα συστήματα που μελετώνται είναι διασπορές φουλερενίων  $C_{60}$  σε τήγμα ατακτικού πολυστυρενίου. Τα φουλερένια βρίσκονται σε ποσοστό 1% κατά βάρος, με τη μήτρα να αποτελείται από αλυσίδες μοριακού βάρους 152 kg/mol, ώστε οι προδιαγραφές του συστήματος να είναι σε πλήρη συμφωνία προς τα συστήματα που έχουν μελετηθεί πειραματικά.<sup>16</sup> Με τα σύγχρονα υπολογιστικά μέσα, προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής είναι αποδοτικές (δηλαδή  $O(10^6)$  βήματα ολοκλήρωσης ανά ημέρα), για συστήματα τα οποία αποτελούνται περίπου από  $10^5$  αλληλεπιδρώντα άτομα. Για το λόγο αυτό, δημιουργούνται συστήματα με 10 πολυμερικές αλυσίδες και 20 φουλερένια (συνολικά 118000 άτομα στο ατομιστικό επίπεδο προσομοίωσης), σε θερμοκρασία 500 K και πυκνότητα  $0.95 \text{ g/cm}^3$ . Στις αρχικές μεσοσκοπικές απεικονίσεις κάθε αλυσίδα αποτελείται από 1460 κέντρα αλληλεπίδρασης, με το μοριακό βάρος των ακραίων κέντρων να θεωρείται ίσο με  $105 \text{ g/mol}$ , ( $\text{CH}_3-\text{CH}-(\text{C}_6\text{H}_5)$ ), ενώ των εσωτερικών ίσο με το μοριακό βάρος του στυρενίου,  $104.15 \text{ g/mol}$  ( $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ ). Οι προσομοιώσεις CG MC πραγματοποιούνται στο ισόθερμο-ισοβαρές στατιστικό σύνολο ( $NpT$ ), σε θερμοκρασία 500K, για  $8 \times 10^9$  κινήσεις. Κατόπιν, το στάδιο MC της αντίστροφης απεικόνισης εκτείνεται σε  $590 \times 10^6$  κινήσεις. Η προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής ξεκινάει στο ισόθερμο-ισοβαρές στατιστικό σύνολο, και συνεχίζεται στο κανονικό και το μικροκανονικό. Στις προσομοιώσεις υπό σταθερό όγκο, η ακμή του κουτιού της προσομοίωσης είναι 13.85 nm. Το βήμα ολοκλήρωσης στην προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής ορίζεται στο 1 fs ( $10^{-15}$  s), όπου, υπό όλες τις συνθήκες, η ενέργεια του συστήματος διατηρείται.

Με σκοπό την επαλήθευση των μετρούμενων μεγεθών, δημιουργούνται τρία διαφορετικά σύνθετα συστήματα (με τις παραπάνω προδιαγραφές) καθώς και τρία συστήματα καθαρού πολυστυρενίου. Το πλήθος των πανομοιότυπων συστημάτων που προσομοιώθηκαν επιλέχθηκε με βάση τα διαθέσιμα υπολογιστικά μέσα. Παρά το γεγονός ότι οι απεικονίσεις τους είναι διαφορετικές, η συμπεριφορά τους σε όλα τα επίπεδα προσομοίωσης ήταν όμοια.

Τέλος, για την ανάπτυξη και αποσφαλμάτωση των αλγορίθμων χρησιμοποιήθηκαν μερικά ακόμα δοκιμαστικά συστήματα. Σε ατομιστικό επίπεδο δημιουργήθηκαν δύο απεικονίσεις, αποτελούμενες από μία αλυσίδα ή κάθε μία, μοριακού βάρους 8.4kg/mol για το πρώτο, 152 kg/mol για το δεύτερο. Τέλος, στο μεσοσκοπικό επίπεδο, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις συστημάτων καθαρού πολυστυρενίου, μοριακού βάρους 8400, 19270, 33640, 96130 και 420000 g/mol, για να τεκμηριωθεί η αποτελεσματικότητα της εξισορρόπησης MC.

### 3.2 Αδροποιημένο επίπεδο προσομοίωσης

Οι προσομοιώσεις MC με χρήση του αδροποιημένου μοντέλου έχουν ως στόχο την πλήρη εξισορρόπηση της δομής και της διαμόρφωσης των πολυμερικών αλυσίδων. Οι παραγόμενες απεικονίσεις παρουσιάζουν χαρακτηριστικά τα οποία βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία τόσο με θεωρητικά μοντέλα, όσο και με πειραματικές μετρήσεις.



Σχήμα 3.1: Η μέση τετραγωνική απόσταση ανάμεσα στα άκρα υποαλυσίδων μεταβλητού μήκους, ως συνάρτηση του αριθμού των δομικών μονάδων οι οποίες παραμβάλλονται μεταξύ τους.

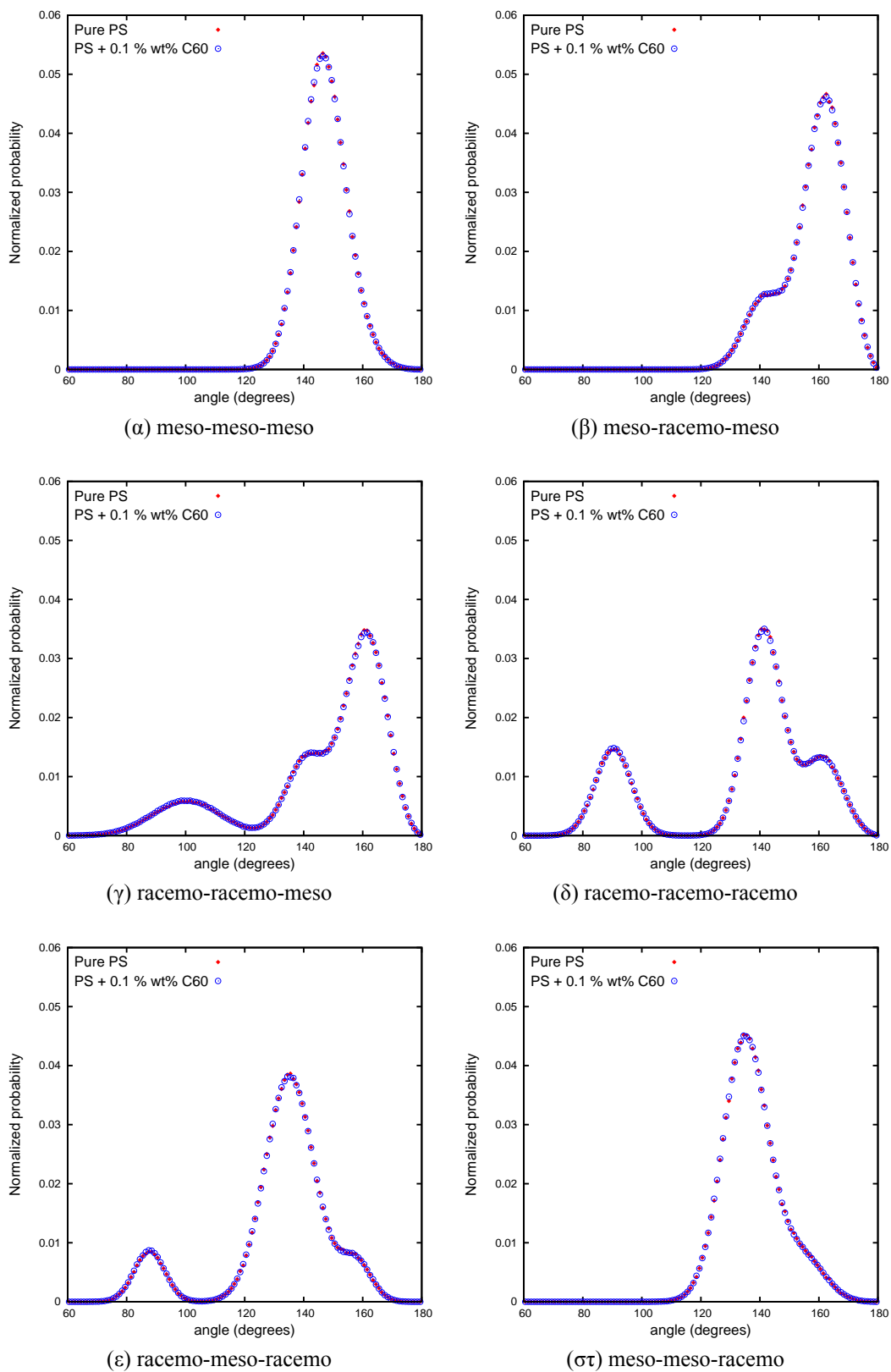
### 3.2.1 Εξισορρόπηση και υπολογιστική απόδοση

Ως ένα μέτρο της εξισορρόπησης των απεικονίσεων των πολυμερικών αλυσίδων, χρησιμοποιείται η ποσότητα  $\langle R^2(n_u) \rangle / n_u$ , όπου  $n_u$  είναι ο αριθμός των δυάδων (επαναλαμβανόμενων δομικών μονάδων) σε μία υποαλυσίδα μέσου τετραγωνικού μήκους  $R^2(n_u)$ . Οι Auhl και συνεργάτες<sup>59</sup> έχουν δείξει ότι, σε καλά εξισορροπημένα τμήματα, το μέγεθος  $\langle R^2(n_u) \rangle / n_u$  αυξάνεται μονότονα ως συνάρτηση του  $n_u$  μέχρι που αποκτά μία οριακή τιμή. Στο Σχήμα 3.1, απεικονίζεται το  $\langle R^2(n_u) \rangle / n_u$  για το σύστημα με τις 5 αλυσίδες 420 kg/mol. Για  $n_u > 200$ , επιτυγχάνεται ασυμπτωτική τιμή περίπου  $45 \text{\AA}^2$  η οποία αντιστοιχεί σε μέσο τετραγωνικό μήκος ανά μονάδα μάζας,  $\langle R^2 \rangle / M_n$  ίση με  $0.43 \text{\AA}^2 \text{g}^{-1} \text{mol}$ , όπου  $M_n$  είναι το μοριακό βάρος. Η τιμή αυτή βρίσκεται σε συμφωνία με αυτή που λαμβάνεται από πειράματα σκέδασης νετρονίων υπό μικρή γωνία (Small Angle Neutron Scattering, SANS) η οποία είναι  $0.434 \text{\AA}^2 \text{g}^{-1} \text{mol}$  για πολυστυρένιο σε θερμοκρασία 413 K.<sup>24</sup>

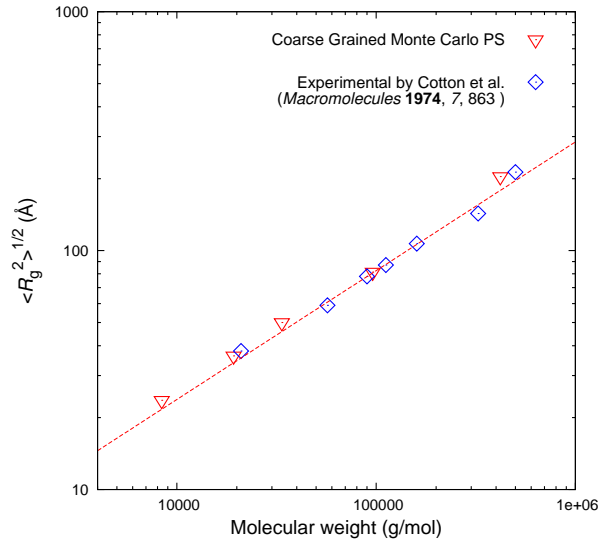
### 3.2.2 Χαρακτηριστικά δομής και διαμόρφωσης

Στο Σχήμα 3.2 απεικονίζονται οι κατανομές ισοδύναμων γωνιών κάμψης των μεσοσκοπικών απεικονίσεων, τόσο για τα συστήματα καθαρού πολυστυρενίου όσο και για τα σύνθετα. Παρατηρείται ότι τα δομικά χαρακτηριστικά σε τοπικό επίπεδο, ένα από τα οποία είναι η κατανομή των γωνιών κάμψης, δεν επηρεάζονται από την παρουσία των φουλερενίων. Στο αδροποιημένο επίπεδο της προσομοίωσης MC, η ακτίνα του αποκλειόμενου όγκου του αδροποιημένου κέντρου αλληλεπίδρασης είναι περίπου 0.4 nm, δηλαδή πολύ κοντά στην τιμή της ακτίνας του φουλερενίου (0.35 nm). Οι κατανομές των γωνιών είναι σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα ατομιστικών προσομοιώσεων που παρουσίασαν οι Milano και Müller-Plathe<sup>21</sup> για το καθαρό πολυστυρένιο στην ανάπτυξη του αδροποιημένου μοντέλου τους.

Η υπολογιζόμενη από τις αδροποιημένες προσομοιώσεις MC τετραγωνική ρίζα της μέσης τετραγωνικής ακτίνας,  $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ , απεικονίζεται στο Σχήμα 3.3 ως συνάρτηση του μοριακού βάρους,  $M_w$ . Για αλυσίδες οι οποίες έχουν προσλάβει αδιατάρακτες απεικονίσεις, η μέση γυροσκοπική ακτίνα είναι ανάλογη του αριθμού των επαναλαμβανόμενων δομικών μονάδων από τις οποίες αποτελούνται. Το γεγονός αυτό παρατηρείται και από τις αδροποιημένες προσομοιώσεις MC, επιβεβαιώνοντας ότι οι πολυμερικές αλυσίδες στις αδροποιημένες προσομοιώσεις MC έχουν εξισορροπήσει πλήρως. Πέρα από την ύπαρξη αναλογίας, και οι απόλυτες τιμές της τετραγωνικής ρίζας της μέσης γυροσκοπικής ακτίνας, βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με μετρήσεις πειραμάτων σκέδασης νετρονίων,<sup>60</sup> μονοδιάσπαρτων τμημάτων πολυστυρενίου μοριακού βάρους από 21000 μέχρι 500000 θερμοκρασίας 393 K. Η προσθήκη φουλερενίων σε ποσοστό 1 % δεν προκαλεί παρατηρήσιμη μεταβολή των διαστάσεων των πολυμερικών αλυσίδων, όπως αυτές εκφράζονται από τη μέση γυροσκοπική ακτίνα.



Σχήμα 3.2: Κατανομές ισοδύναμων γωνιών κάμψης αδροποιημένου πολυστυρενίου



Σχήμα 3.3: Τετραγωνική ρίζα της μέσης γυροσκοπικής ακτίνας,  $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ , των αλυσίδων πολυστερενίου στο αδροποιημένο επίπεδο προσομοίωσης, ως συνάρτηση του μοριακού τους βάρους. Τα σύμβολα κόκκινου χρώματος αποτελούν τα αποτελέσματα προσομοιώσεων MC σε θερμοκρασία 500K, ενώ τα γαλάζιου χρώματος αποτελούν πειραματικές παρατηρήσεις σκέδασης νετρονίων.<sup>60</sup>

Από τις αδροποιημένες προσομοιώσεις MC υπολογίζεται η μέση τετραγωνική από άκρο σε άκρο απόσταση για αλυσίδες διαφορετικού μοριακού βάρους. Στη συνέχεια, ο χαρακτηριστικός λόγος,  $C_N$ , προκύπτει ως συνάρτηση του μήκους της αλυσίδας σε σκελετικούς δεσμούς άνθρακα,  $N$ , μέσω της ακόλουθης σχέσης:

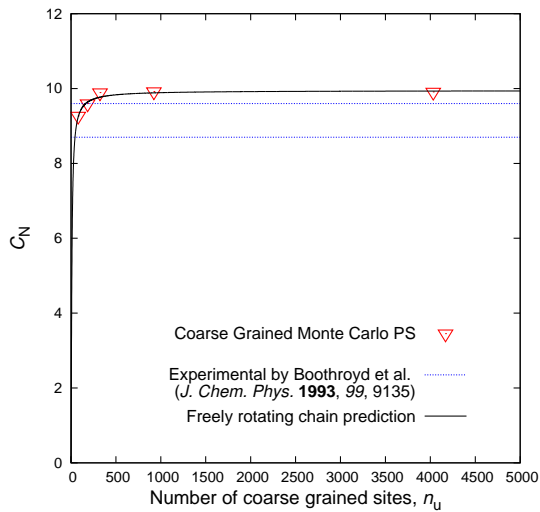
$$C_N = \frac{\langle R_e^2 \rangle}{Nl_{C-C}^2} \quad (3.1)$$

όπου  $l_{C-C}$  είναι το μέσο μήκος των σκελετικών δεσμών, το οποίο τίθεται ίσο με 1.53 Å, και  $N$  ο αριθμός των σκελετικών δεσμών ανά αλυσίδα (προσεγγιστικά  $N \approx 2(M_w/m)$ , όπου  $m$  το μοριακό βάρος του στερενίου). Στην περίπτωση αυτή καταμετρούνται οι πραγματικοί χημικοί δεσμοί C-C και όχι ο αριθμός των ισοδύναμων δεσμών ανάμεσα στα αδροποιημένα κέντρα αλληλεπίδρασης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.4. Με τριγωνικά σύμβολα αναπαρίστανται τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων MC, ενώ με συνεχή γραμμή απεικονίζεται, ο θεωρητικά αναμενόμενος χαρακτηριστικός λόγος. Θεωρώντας ότι, ελλείψει δυναμικών στρέψης γωνιών, οι πολυμερικές αλυσίδες στο αδροποιημένο επίπεδο συμπεριφέρονται ως ελεύθερα περιστρεφόμενες (freely rotating chains), η μέση από άκρο σε άκρο τετραγωνική απόσταση δίνεται από τη σχέση:<sup>62</sup>

$$\langle R_e^2(n_u) \rangle = \left\{ \frac{1 - \cos \theta_u}{1 + \cos \theta_u} \frac{n_u - 1}{n_u} + \frac{2 \cos \theta_u [1 - (-\cos \theta_u)^{n_u - 1}]}{(1 + \cos \theta_u)^2} \frac{1}{n_u} \right\} l_u^2 n_u, \quad (3.2)$$

όπου το μήκος του κάθε ισοδύναμου δεσμού του αδροποιημένου μοντέλου,  $l_u$ , θεωρείται ίσο με  $l_u = l_{CG} = 2.46$  Å, και η γωνία κάμψης  $\theta_u$  ικανοποιεί την απαίτηση  $\cos \theta_u = \cos \theta_{CG} = -0.77$ , όπου, για την εκτίμηση αυτής της τιμής έχει χρησιμοποιηθεί ο μέσος όρος όλων των κατανομών γωνιών κάμψης του αδροποιημένου μοντέλου. Οι Boothroyd και συνεργάτες,<sup>61</sup> αναφέρουν τιμές του χαρακτηριστικού λόγου σε άπειρο μοριακό βάρος,  $C_\infty$ , στο διάστημα  $(8.7 - 9.6) \pm 4\%$ . Οι μετρήσεις τους βασίζονται σε πειράματα σκέδασης νετρονίων υπό μικρή γωνία (Small Angle Neutron Scattering, SANS) στο θερμοκρασιακό εύρος 393 – 513 K. Στο Σχήμα 3.4, τα πειραματικά όρια απεικονίζονται με διάστικτες γραμμές. Τα αποτελέσματα των αδροποιημένων προσομοιώσεων ακολουθούν πιστά το πρότυπο της ελεύθερα περιστρεφόμενης αλυσίδας, αποκλίνουν ελαφρά, όμως, από τις πειραματικές μετρήσεις. Ο χαρακτηριστικός λόγος που προβλέπει το αδροποιημένο μοντέλο είναι ελαφρά μεγαλύτερος από τον πειραματικά παρατηρούμενο.





Μοριακό βάρος, $M_w$ (g/mol)	$\langle R_e^2 \rangle$ ( $\text{\AA}^2$ )	Χαρακτηριστικός λόγος, $C_N$
8400	3601	9.2681
19270	8224	9.5991
33640	14867	9.8924
96130	42774	9.92
420000	185540	9.91

Σχήμα 3.4: Χαρακτηριστικός λόγος,  $C_N$ , ως συνάρτηση του αριθμού των επαναλαμβανόμενων δομικών μονάδων των αδροποιημένων αλυσίδων πολυστυρενίου. Με συνεχή γραμμή απεικονίζεται η θεωρητική πρόβλεψη για ελεύθερα περιστρεφόμενες αλυσίδες (3.2), ενώ οι διάστικτες γραμμές αντιστοιχούν στο εύρος των πειραματικών παρατηρήσεων.<sup>61</sup>

### 3.3 Ατομικό επίπεδο προσομοίωσης

Με χρήση προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής (Molecular Dynamics, MD) υπολογίζονται θερμοδυναμικές, δομικές και δυναμικές ιδιότητες των υπό μελέτη συστημάτων. Οι απεικονίσεις των αδροποιημένων προσομοιώσεων MC χρησιμοποιούνται για την ανακατασκευή της ατομιστικής λεπτομέρειας, σε θερμοκρασία  $T = 500$  K. Κατόπιν, το σύστημα ψύχεται, υπό ατμοσφαιρική πίεση, ξεκινώντας από τα 500 K, με ρυθμό ψύξης 2 K/ns. Κατά το πείραμα ψύξης, σε διαστήματα των 10 ή 20 K συλλέγονται απεικονίσεις των συστημάτων. Κατόπιν αυτές οι απεικονίσεις χρησιμοποιούνται για ισοθερμοκρασιακές προσομοιώσεις στη συγκεκριμένη θερμοκρασία και ατμοσφαιρική πίεση. Οι τροχιές MD στο ισόθερμο - ισοβαρές ( $NpT$ ) στατιστικό σύνολο χρησιμοποιούνται άμεσα για τον υπολογισμό της πυκνότητας και της ισόθερμης συμπίεστότητας για το εύρος των θερμοκρασιών που εξετάζονται. Αφού, επιτευχθεί εξισορρόπηση της θερμοκρασίας και της πυκνότητας, η προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής συνεχίζει υπό σταθερή ενέργεια ( $NVE$ ). Κατά τη διάρκεια των προσομοιώσεων  $NVE$  ελέγχεται τόσο η διατήρηση της ενέργειας, όσο και η διατήρηση της μέσης θερμοκρασίας και πίεσης κοντά στις επιθυμητές τους τιμές. Η τροχιά  $NVE$  του συστήματος σε κάθε θερμοκρασία, χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της δυναμικής, μέσω συναρτήσεων χρονικής αποσυσχέτισης χαρακτηριστικών προσανατολισμών κατά μήκος των πολυμερικών αλυσίδων. Τέλος, προστίθενται άτομα υδρογόνου στις ατομιστικές τροχιές και πραγματοποιείται υπολογισμός μετρήσιμων μεγεθών πειραμάτων ανελαστικής σκέδασης νετρονίων (Inelastic Neutron Scattering, IENS).

#### 3.3.1 Ογκομετρικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες

Οι ατομιστικές προσομοιώσεις στο στατιστικό σύνολο  $NpT$  συγκλίνουν στις τιμές της πυκνότητας οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1. Το σύστημα ψύχεται από την αρχική θερμοκρασία των 500K μέχρι τη θερμοκρασία των 360K, υπό ατμοσφαιρική πίεση,  $p = 1\text{atm}$ . Οι Höcker και συνεργάτες,<sup>63</sup> έχουν προτείνει μία καταστατική εξίσωση η οποία αναπαράγει με σφάλμα μικρότερο του  $\pm (1 \times 10^{-4})$  g/cm<sup>3</sup>, την πειραματικά παρατηρούμενη πυκνότητα, σχεδόν μονοδιάσπαρτου, δείγματος ατακτικού πολυστυρενίου μοριακού βάρους 51000 g/mol. Η πυκνότητα, όπως αυτή προκύπτει από την καταστατική εξίσωση, έχει συμπεριληφθεί στον Πίνακα 3.1. Παρατηρείται ότι η υπολογιστικά εκτιμώμενη πυκνότητα βρίσκεται πολύ κοντά στην προβλεπόμενη από την καταστατική εξίσωση, παραμένει όμως συστηματικά μικρότερη από αυτή. Σε κάθε περίπτωση όμως, οι αποκλίσεις είναι μικρότερες από 1.2%, με τη μέγιστη να εντοπίζεται στην υψηλότερη θερμοκρασία των 500K.

Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται και οι τιμές πυκνότητας στις οποίες συγκλίνουν οι προσομοιώσεις  $NpT$  των σύνθετων συστημάτων για το θερμοκρασιακό εύρος που εξετάζεται. Παρατηρείται ότι οι προσομοιώσεις των σύνθετων συστημάτων ισορροπούν συστηματικά σε ελαφρά μεγαλύτερη πυκνότητα από αυτή των συστη-

Πίνακας 3.1: Πυκνότητα και συντελεστής ισόθερμης συμπιεστότητας από ατομιστικές προσομοιώσεις

Σύστημα	Θερμοκρασία	Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )		$\kappa_T$ (Pa <sup>-1</sup> )
		Προσομοίωση	Καταστατική εξίσωση <sup>63</sup>	
Καθαρό PS 152 kg/mol	360 K	1.0174 ± 0.0011	1.0338	5.5026 × 10 <sup>-10</sup>
	380 K	1.0106 ± 0.0009	1.0219	4.0669 × 10 <sup>-10</sup>
	400 K	1.0037 ± 0.0010	1.0102	5.0162 × 10 <sup>-10</sup>
	420 K	0.9936 ± 0.0011	0.9985	5.4801 × 10 <sup>-10</sup>
	440 K	0.9839 ± 0.0012	0.9870	6.7807 × 10 <sup>-10</sup>
	450 K	0.9783 ± 0.0013	0.9813	7.7484 × 10 <sup>-10</sup>
	460 K	0.9733 ± 0.0014	0.9756	7.3635 × 10 <sup>-10</sup>
	480 K	0.9612 ± 0.0016	0.9643	1.1206 × 10 <sup>-9</sup>
	500 K	0.9490 ± 0.0016	0.9531	1.0773 × 10 <sup>-9</sup>
PS 152 kg/mol + 1% w/w C <sub>60</sub>	360 K	1.0213 ± 0.0084	1.0290	3.4016 × 10 <sup>-10</sup>
	380 K	1.0149 ± 0.0010	1.0222	4.0699 × 10 <sup>-10</sup>
	400 K	1.0059 ± 0.0010	1.0154	4.3956 × 10 <sup>-10</sup>
	420 K	0.9972 ± 0.0011	1.0054	5.4785 × 10 <sup>-10</sup>
	440 K	0.9883 ± 0.0016	0.9958	9.8769 × 10 <sup>-10</sup>
	450 K	0.9820 ± 0.0013	0.9903	7.8318 × 10 <sup>-10</sup>
	460 K	0.9773 ± 0.0014	0.9853	8.9118 × 10 <sup>-10</sup>
	480 K	0.9656 ± 0.0014	0.9733	8.8711 × 10 <sup>-10</sup>
	500 K	0.9539 ± 0.0016	0.9612	1.1160 × 10 <sup>-9</sup>

μάτων καθαρού πολυστυρενίου. Η πυκνότητα του σύνθετου συστήματος μπορεί να εκτιμηθεί με βάση έναν απλό κανόνα ανάμιξης:

$$\rho_{\text{composite}}(T) = 0.99 \cdot \rho_{\text{PS}}(T) + 0.01 \cdot \rho_{\text{C}_{60}}(T) \quad (3.3)$$

από τις πυκνότητες των επιμέρους συστατικών. Για την πυκνότητα του πολυστυρενίου,  $\rho_{\text{PS}}(T)$ , χρησιμοποιούνται οι τιμές που έχουν προκύψει από τις ατομιστικές προσομοιώσεις  $NpT$  καθαρού πολυστυρενίου (Πίνακας 3.1). Όσον αφορά την πυκνότητα των φουλερενίων  $\text{C}_{60}$ ,  $\rho_{\text{C}_{60}}(T)$ , μία καλή εκτίμηση μπορεί να προκύψει από την προσέγγιση ότι τα 60 άτομα άνθρακα συνεισφέρουν τη μάζα τους σε μία σφαίρα ακτίνας ίσης με την ακτίνα van der Waals. Οι Adams και συνεργάτες,<sup>64</sup> υπολόγισαν τον όγκο van der Waals του φουλερενίου  $\text{C}_{60}$  σε περίπου  $V_{\text{C}_{60},\text{vdW}} \simeq 550 \text{ \AA}^3$ . Περαιτέρω, πραγματοποιώντας την υπόθεση ότι ο όγκος van der Waals του φουλερενίου είναι ασθενής συνάρτηση της θερμοκρασίας, η πυκνότητα  $\rho_{\text{C}_{60}}$  υπολογίζεται σε  $\rho_{\text{C}_{60}} = 2.1731 \text{ g/cm}^3$ . Οι τιμές της πυκνότητας του σύνθετου συστήματος, οι οποίες προκύπτουν με αυτή τη συλλογιστική διαδικασία, περιλαμβάνονται στον Πίνακα 3.1. Οι τιμές της ισορροπίας των προσομοιώσεων αποκλίνουν λιγότερο από 1% από τη θεωρητική προσέγγιση, ενισχύοντας την πεποίθηση ότι η επιλογή του ατομιστικού μοντέλου και των παραμέτρων του είναι αξιόπιστη.

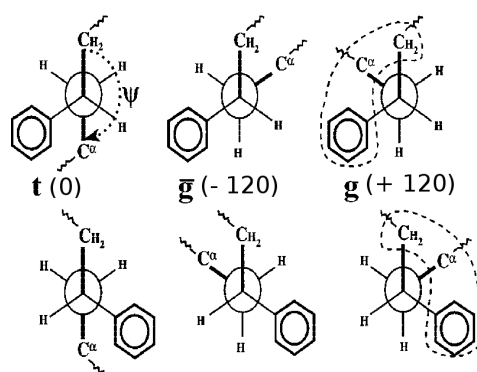
Ο συντελεστής ισόθερμης συμπιεστότητας,  $\kappa_T$ , υπολογίζεται από τις διακυμάνσεις του όγκου, κατά τη διάρκεια των προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής στο  $NpT$  στατιστικό σύνολο, από τη σχέση:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \beta \frac{\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2}{\langle V \rangle}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T} .$$

Για την ισόθερμη συμπιεστότητα καθαρού πολυστυρενίου, δίνεται στη βιβλιογραφία το εύρος τιμών:<sup>65</sup>

$$\begin{aligned} \kappa_T &= 2,7 - 4,9 (\times 10^{-10}) \text{ Pa}^{-1} [298\text{K} - T_g] \\ &= 5,3 - 11,3 (\times 10^{-10}) \text{ Pa}^{-1} [T_g - 593\text{K}] \end{aligned}$$

όπου η θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης,  $T_g \approx 373\text{K}$ , για πολυστυρενίο μοριακού βάρους 96 kg/mol.<sup>66</sup> Στον Πίνακα 3.1 περιλαμβάνονται οι τιμές ισόθερμης συμπιεστότητας, για το εύρος των θερμοκρασιών που



Σχήμα 3.5: Σύμβαση υπολογισμού διεδρων γωνιών. Στο Σχήμα απεικονίζονται με τον ίδιο τρόπο όλες οι σκελετικές διεδρες γωνίες (οι οποίες καθορίζονται από τις θέσεις τεσσάρων διαδοχικών ατόμων άνθρακα). Η κατεύθυνση θέασης που υιοθετείται ξεκινάει πάντα από μία μονάδα  $\text{CH}_2\text{:CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$  και ο θετικός προσανατολισμός ορίζεται έτσι ώστε στερεοχημικά ισοδύναμες διαμορφώσεις να χαρακτηρίζονται από την ίδια διεδρη γωνία.

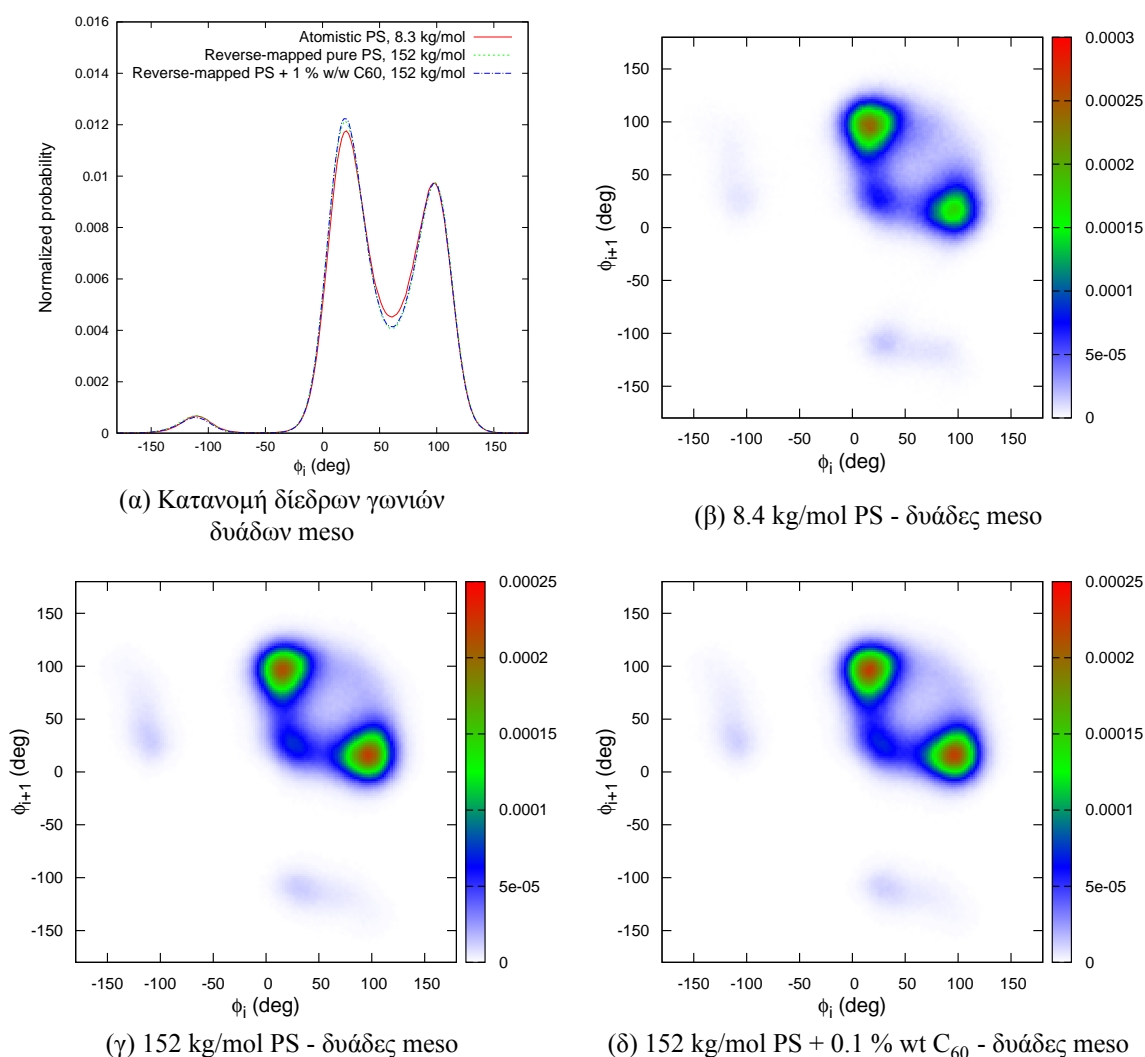
έχουν μελετηθεί. Σε κάθε περίπτωση, η ισόθερμη συμπιεστότητα του καθαρού πολυστυρενίου είναι μέσα στο εύρος των πειραματικών μετρήσεων. Τα σύνθετα συστήματα παρουσιάζουν ελαφρά διαφορετικό συντελεστή ισόθερμης συμπιεστότητας.

### 3.3.2 Χαρακτηριστικά δομής

Ένα από τα σημαντικότερα δομικά χαρακτηριστικά του πολυστυρενίου, το οποίο έχει μετρηθεί με πειράματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) είναι η κατανομή των διεδρων γωνιών κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας. Το δυναμικό στρέψης των σκελετικών ανθράκων παρουσιάζει τρία ελάχιστα. Το πρώτο, στις 0 μοίρες, αποδίδεται στη διαμόρφωση "trans", ενώ τα δύο άλλα στις διαμορφώσεις "gauche - (g-)", στις -120 μοίρες, και "gauche + (g+)", στις 120 μοίρες. Για τον υπολογισμό της διεδρης γωνίας λαμβάνεται υπ'όψιν και η θέση του υποκαταστάτη (φαινυλίου) ως προς το σκελετό της αλυσίδας, ακολουθώντας τη σύμβαση του Flory.<sup>67</sup> Στην περίπτωση που ο υποκαταστάτης βρίσκεται στην εσωτερική πλευρά της πτυχής που σχηματίζει ο σκελετός της πολυμερικής αλυσίδας, το πρόσημο της διεδρης γωνίας αντιστρέφεται. Η σύμβαση αυτή αποδίδει το ίδιο πρόσημο σε στερεοχημικά ισοδύναμες διαμορφώσεις (Σχήμα 3.5).

Στα Σχήματα 3.6 και 3.7 (α) απεικονίζεται η κατανομή των τιμών των διεδρων γωνιών για τις meso και τις racemo δυάδες, αντίστοιχα. Σε κάθε Σχήμα απεικονίζεται η κατανομή για τρία συστήματα, το σύστημα μοριακού βάρους 8.4kg/mol το οποίο κατασκευάστηκε και προσομοιώθηκε μόνο ατομικά, το σύστημα καθαρού πολυστυρενίου 152kg/mol το οποίο εξισορρόπησε σε αδροποιημένο επίπεδο και ανακατασκευάστηκε με την μέθοδο της αντίστροφης απεικόνισης, καθώς και το ομολογό του σύστημα με διεσπαρμένα φουλερένια. Οι κατανομές προέκυψαν από τις αρχικές απεικονίσεις των συστημάτων σε θερμοκρασία  $T = 500$  K. Η περιεκτικότητα του πολυστυρενίου σε γωνίες g- (-120) είναι πάρα πολύ μικρή, τόσο για την ατομικά δημιουργημένη απεικόνιση, όσο και για αυτές οι οποίες έχουν προκύψει από αντίστροφη απεικόνιση. Το γεγονός ότι η μέθοδος της αντίστροφης απεικόνισης δεν παράγει μεγάλο ποσοστό g- διαμορφώσεων είναι ιδιαίτερα σημαντικό, καθώς συνάδει με τις παρατηρήσεις πειραμάτων πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR).<sup>68</sup> Προγενέστερες μέθοδοι αντίστροφης απεικόνισης, όπως των Spygiou και συνεργατών<sup>23</sup> ή νεότερα των Ghanbari και συνεργατών,<sup>69</sup> δημιουργούσαν ατομικές απεικονίσεις με μεγάλα ποσοστά g- διαμορφώσεων. Στις δυάδες τύπου racemo (Σχήμα 3.7 (α)) η κορυφή στις 0 μοίρες (διαμόρφωση trans) είναι αρκετά ισχυρή, κάτι το οποίο δεν ισχύει για τις δυάδες meso (Σχήμα 3.6 (α)), όπου οι δύο κορυφές έχουν συγκρίσιμο ύψος. Η παρουσία των φουλερενίων, φαίνεται να ευνοεί την ανάπτυξη trans διαμορφώσεων των racemo δυάδων, καθώς η τιμή του μεγίστου στις 0 μοίρες είναι μεγαλύτερη για το νανοσύνθετο σύστημα. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στη διατάραξη της δομής σε πολύ μικρές κλίμακες μήκους λόγω της ύπαρξης των φουλερενίων. Οι αλυσίδες προτιμούν να προσλάβουν ελαφρά πιο εκτεταμένες απεικονίσεις ώστε να μπορέσουν να εγκολπώσουν τα διεσπαρμένα φουλερένια.

Στα Σχήματα 3.6 και 3.7 (β), (γ) και (δ) απεικονίζεται ο χάρτης πιθανότητας για τις τιμές δύο διαδοχικών διεδρων γωνιών κατά μήκος της αλυσίδας. Η δεσμευμένη πιθανότητα η διεδρη γωνία  $n + 1$  να έχει την τιμή

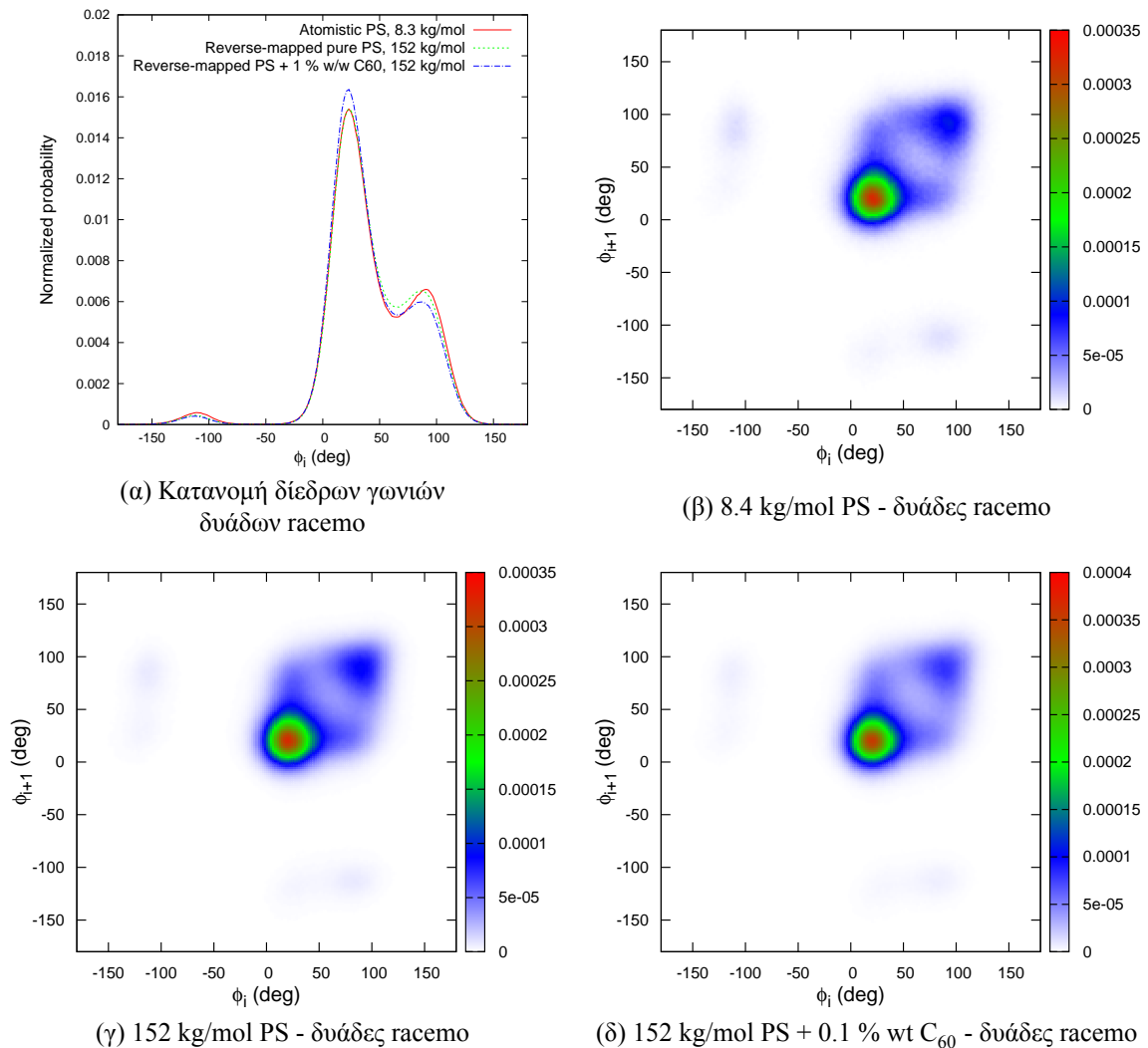


Σχήμα 3.6: Κατανομές διέδρων γωνιών που ανήκουν σε meso δυάδες, στο ατομιστικό επίπεδο. Στα (α) απεικονίζεται η κατανομή των τιμών των διέδρων γωνιών κατά μήκος των πολυμερικών αλυσίδων, ενώ στα (β) - (δ) οι χάρτες πιθανότητας για τις τιμές δύο διαδοχικών διέδρων γωνιών οι οποίες ανήκουν σε meso δυάδες.

$\phi_{n+1}$ , αν η προηγούμενη της διέδρου γωνία  $n$  έχει την τιμή  $\phi_n$ , είναι άμεσα μετρήσιμο μέγεθος στα πειράματα NMR, όπου σχετίζεται ευθέως με τον παράγοντα απόστασης (distance factor).<sup>68</sup> Κατασκευάζονται οι χάρτες πιθανότητας και για τα τρία συστήματα, με το πρώτο να αποτελεί το χαμηλού μοριακού βάρους πολυστυρένιο, 8.4 kg/mol, καθώς και τις δύο κατηγορίες συστημάτων οι οποίες έχουν προκύψει από αντίστροφη απεικόνιση των εξισορροπημένων αδροποιημένων απεικονίσεων.

Οι διαδοχικές διέδρες γωνίες οι οποίες ανήκουν σε δυάδες meso παρουσιάζουν προτίμηση στην εμφάνιση των αλληλουχιών trans/g+ και g+/trans, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.6 (β)-(δ). Τα υψηλού μοριακού βάρους συστήματα, που έχουν προκύψει από αντίστροφη απεικόνιση, παρουσιάζουν απόλυτα συμμετρικές κορυφές trans/g+ και g+/trans, γεγονός το οποίο είναι σε πλήρη συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα.<sup>69</sup> Από την άλλη πλευρά, αυτό το χαρακτηριστικό απουσιάζει από το χαμηλού μοριακού βάρους σύστημα, 8.4 kg/mol, αποτελώντας δείγμα ανεπαρκούς εξισορρόπησης με το MD. Οι διαδοχικές διέδρες γωνίες οι οποίες ανήκουν σε δυάδες racemo παρουσιάζουν προτίμηση στην εμφάνιση των αλληλουχιών trans/trans και πολύ μικρότερη προτίμηση στην αλληλουχία g+/g+, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.7 (β)-(δ). Ανάμεσα στα συστήματα καθαρού πολυστυρενίου και τα νανοςύνθετα δεν παρουσιάζεται κάποια διαφοροποίηση των χαρτών πιθανότητας.

Η καλή συμφωνία μεταξύ κατανομών διέδρων γωνιών όπως λαμβάνονται από το MD (8.4 kg/mol) και από το MC (μεγαλύτερου μοριακού βάρους συστήματα) καταδεικνύει ότι η διαδικασία αδροποίησης - εξισορρόπησης

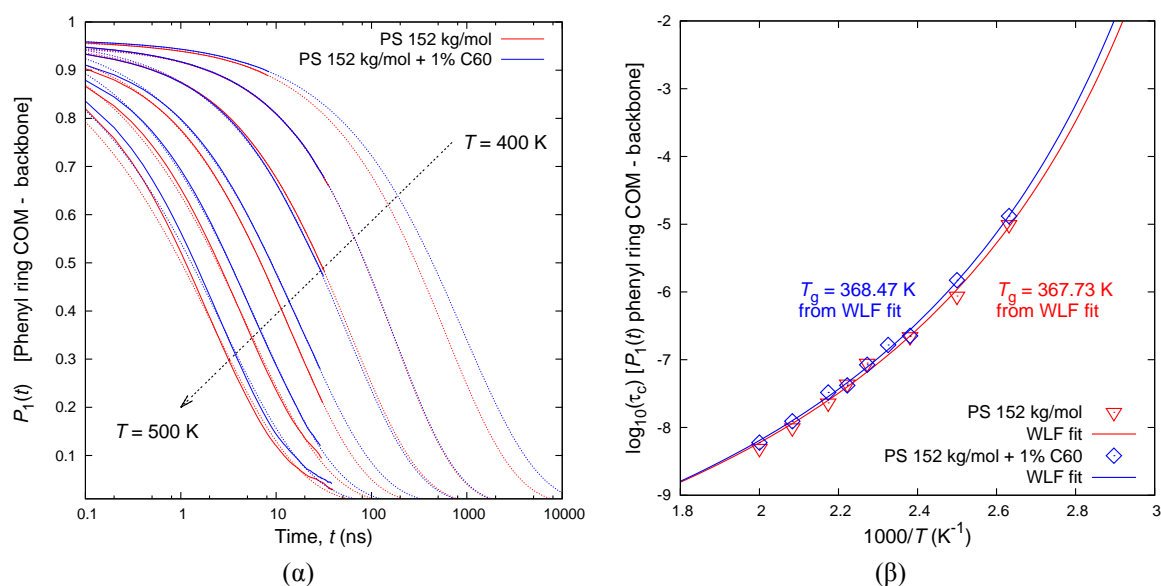


Σχήμα 3.7: Κατανομές διέδρων γωνιών που ανήκουν σε racemo δυάδες, στο ατομιστικό επίπεδο. Στα (α) απεικονίζεται η κατανομή των τιμών των διέδρων γωνιών κατά μήκος των πολυμερικών αλυσίδων, ενώ στα (β) - (δ) οι χάρτες πιθανότητας για τις τιμές δύο διαδοχικών διέδρων γωνιών οι οποίες ανήκουν σε racemo δυάδες.

σης - αντίστροφης απεικόνισης, που ακολουθήθηκε για την προσομοίωση MC αλλά είναι απύσχα από το MD, δεν εισάγει καμιά μεροληψία στο σύστημα. Τα δείγματα που παράγονται από την προσομοίωση MC και τον αλγόριθμο αντίστροφης απεικόνισης, παρουσιάζουν πλήρη εξισορρόπηση σε κλίμακα μήκους που εκτείνεται από το επίπεδο των δεσμών, μέχρι το επίπεδο ολόκληρης της αλυσίδας.

### 3.3.3 Τοπική δυναμική

Στη συνέχεια ακολουθούν οι μετρήσεις της τοπικής δυναμικής του πολυμερούς, όπως αυτές προέκυψαν από τις προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής (Molecular Dynamics, MD). Για κάθε θερμοκρασία, προηγείται ένα στάδιο εξισορρόπησης της θερμοκρασίας και της πυκνότητας στην επιθυμητή τιμή τους, και κατόπιν πραγματοποιούνται προσομοιώσεις υπό σταθερή ενέργεια, των οποίων οι τροχιές αξιοποιούνται για την εκτίμηση της τοπικής δυναμικής. Καθώς οι προσομοιώσεις MD πραγματοποιούνται με το μοντέλο ενοποιημένων ατόμων, στο οποίο μόνο τα άτομα άνθρακα αναπαρίστανται ρητά, άμεσα προσβάσιμες είναι οι συναρτήσεις χρονικής αποσυσχέτισης του προσανατολισμού των σκελετικών δεσμών άνθρακα καθώς και οι συναρτήσεις χρονικής αποσυσχέτισης του προσανατολισμού του φαινυλικού μίσχου και του κάθετου διανύσματος του φαινυλικού δακτυλίου.



Σχήμα 3.8: Θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου χαλάρωσης του διανύσματος που συνδέει το σκελετό της πολυμερικής αλυσίδας με το κέντρο μάζας του φαινυλικού δακτυλίου. Στο (α) απεικονίζονται οι συναρτήσεις  $P_1(t) = \langle \cos \theta(t) \rangle$  (2.7) για έξι θερμοκρασίες (400, 420, 440, 460, 480 και 500 K) από τις προσομοιώσεις MD (με έντονες γραμμές), και η προσαρμογή αυτών στην εξίσωση mKWW (2.9) (με αχνές γραμμές). Στο (β) παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικοί χρόνοι,  $\tau_c$ , όπως αυτοί προκύπτουν από το ολοκλήρωμα κάτω από τις καμπύλες  $P_1(t)$ .

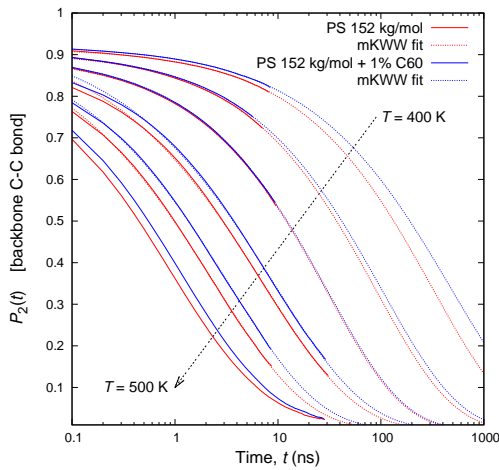
Η σύγκριση με πειράματα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας (Dielectric Spectroscopy, DS) μπορεί να βασισθεί στη χρονική αποσυσχέτιση του προσανατολισμού του διανύσματος το οποίο ενώνει το κέντρο μάζας του φαινυλικού δακτυλίου με το σκελετό της πολυμερικής αλυσίδας. Σε αυτή την περίπτωση, ενδιαφέρον παρουσιάζει το πρώτο πολώνυμο Legendre:

$$P_1(t) = \langle \cos \theta(t) \rangle, \quad (2.7)$$

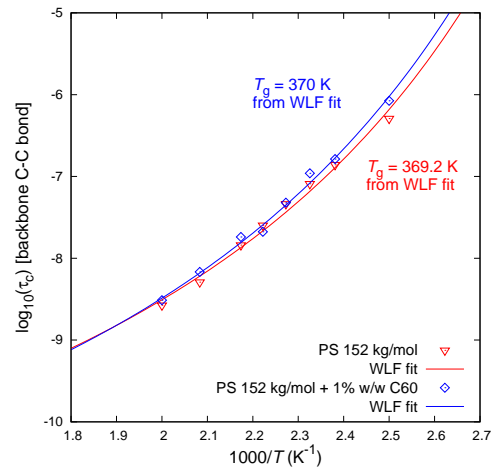
όπου  $\theta(t)$  η γωνία που σχηματίζεται από το διάνυσμα σε χρονικές στιγμές οι οποίες απέχουν μεταξύ τους διάστημα  $t$ . Με προσαρμογή των συναρτήσεων χρονικής αποσυσχέτισης σε αναλυτικές εκφράσεις, όπως η τροποποιημένη Kohlrausch - Williams - Watts (mKWW) (2.9), μπορούν να υπολογισθούν χαρακτηριστικοί χρόνοι χαλάρωσης του συστήματος, οι οποίοι είναι άμεσα συγκρίσιμοι με τους πειραματικούς. Στο Σχήμα 3.8 (α) παρουσιάζονται οι συναρτήσεις  $P_1(t)$ , όπως αυτές υπολογίζονται από τις τροχιές των προσομοιώσεων MD, μαζί με την προσαρμογή τους στην εξίσωση mKWW (2.9). Η προσαρμογή στις χαμηλότερες θερμοκρασίες είναι ιδιαίτερα επιτυχής, επιτρέποντας το χειρισμό των παρατηρήσεων της προσομοίωσης με μία αναλυτική έκφραση. Σε θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης, η προσομοίωση MD δεν μπορεί να προσεγγίσει τους χαρακτηριστικούς χρόνους, απέχοντας τάξεις μεγέθους από αυτούς. Το ολοκλήρωμα κάτω από τις καμπύλες mKWW υπολογίζεται αναλυτικά, δίνοντας ένα χρόνο χαλάρωσης για το διάνυσμα του φαινυλικού μίσχου. Η εξίσωση mKWW προσφέρει το πλεονέκτημα του αναλυτικού χειρισμού της για την εξαγωγή του χαρακτηριστικού χρόνου χαλάρωσης, (2.10) ως του ολοκλήρωματος κάτω από την καμπύλη:

$$\tau_c \stackrel{(2.10)}{=} \int_0^\infty P_1(t) dt \stackrel{(2.11)}{=} \alpha_{\text{lib}} \tau_{\text{lib}} + (1 - \alpha_{\text{lib}}) \tau_{\text{seg}} \frac{1}{\beta_{\text{KWW}}} \Gamma\left(\frac{1}{\beta_{\text{KWW}}}\right).$$

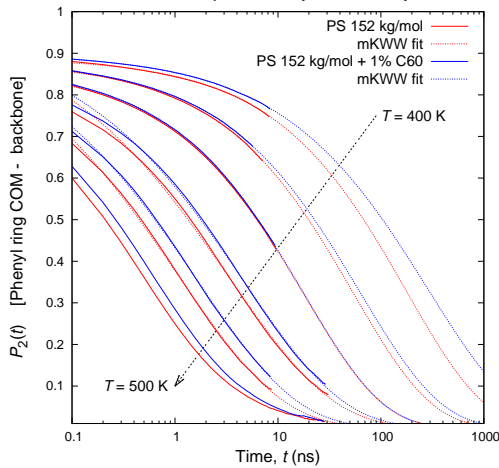
Η θερμοκρασιακή εξάρτηση των χρόνων χαλάρωσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.8 (β) συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας. Θεωρώντας ότι η μεταβολή των χρόνων χαλάρωσης περιγράφεται ικανοποιητικά από μία εμπειρική εξίσωση, όπως η Williams - Landel - Ferry (WLF) (2.13), υπολογίζεται η θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης. Τα συστήματα καθαρού πολυστυρενίου παρουσιάζουν θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης 367.73 K. Οι Hintermeyer και συνεργάτες<sup>66</sup> έχουν προσδιορίσει τη θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης πολυστυρενίου 96 kg/mol σε 372.6 K μέσω μετρήσεων DS.



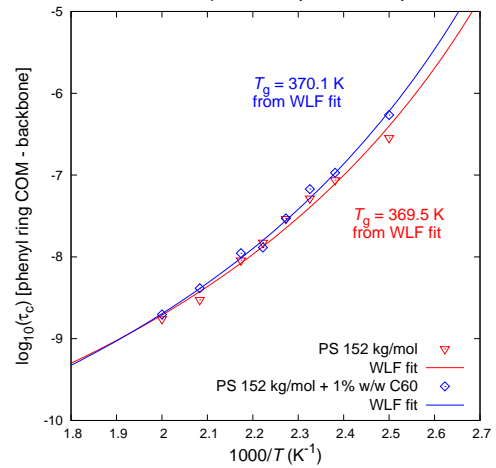
(α) Χρονική αποσυσχέτιση προσανατολισμού σκελετικών δεσμών άνθρακα-άνθρακα.



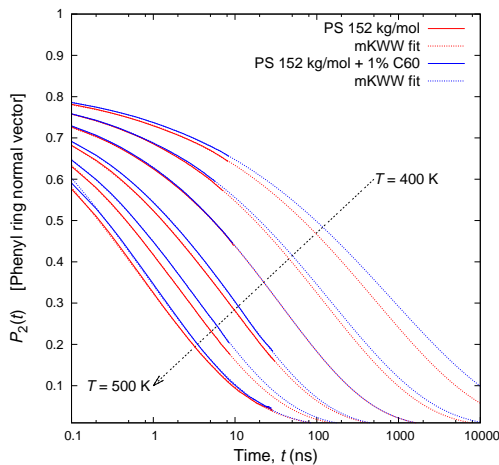
(β) Χαρακτηριστικοί χρόνοι χαλάρωσης σκελετικών δεσμών άνθρακα-άνθρακα.



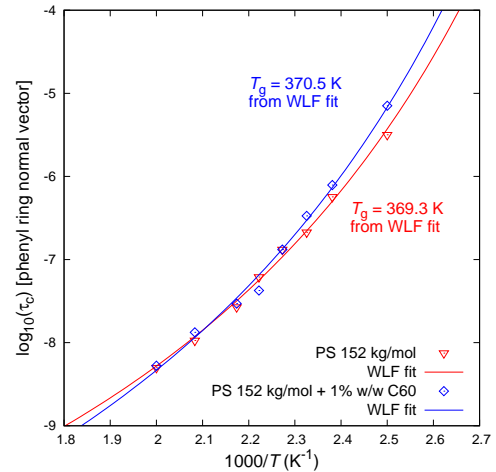
(γ) Χρονική αποσυσχέτιση προσανατολισμού του μίσχου του φαινυλικού δακτυλίου.



(δ) Χρόνος αποσυσχέτισης προσανατολισμού του μίσχου του φαινυλικού δακτυλίου.



(ε) Χρονική αποσυσχέτιση προσανατολισμού του κάθετου διανύσματος στο φαινυλικό δακτύλιο.



(στ) Χρόνος αποσυσχέτισης προσανατολισμού του κάθετου διανύσματος στο φαινυλικό δακτύλιο.

Σχήμα 3.9: Συναρτήσεις χρονικής αποσυσχέτισης χαρακτηριστικών προσανατολισμών στο ατομικό επίπεδο προσομοίωσης. Στα (α), (γ) και (ε) απεικονίζονται οι συναρτήσεις χρονικής αποσυσχέτισης από τις προσομοιώσεις MD (με έντονες γραμμές) και οι προσαρμογές τους στην εξίσωση mKWW (2.9) (με αχνές γραμμές), ενώ στα (β), (δ) και (στ) παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση των χαρακτηριστικών χρόνων και η προσαρμογή τους στην εξίσωση WLF (2.13).

Στο Σχήμα 3.9 (α), (γ) και (ε) παρουσιάζονται οι συναρτήσεις χρονικής αποσυσχέτισης (2.8),

$$P_2(t) = \frac{3}{2} \left\langle (\vec{u}(t) \cdot \vec{u}(0))^2 \right\rangle - \frac{1}{2} \quad (2.8)$$

για διάφορα χαρακτηριστικά διανύσματα. Το (α) αναφέρεται στον προσανατολισμό των σκελετικών δεσμών άνθρακα - άνθρακα, το (γ) στον προσανατολισμό ενός διανύσματος το οποίο ξεκινάει από το σκελετό της πολυμερικής αλυσίδας και καταλήγει στο κέντρο μάζας του φαινυλικού δακτυλίου και το (ε) στο κάθετο διάνυσμα του φαινυλικού δακτυλίου. Η συνάρτηση  $P_2(t)$  παρουσιάζει μία εξαιρετικά ταχεία πτώση σε χρόνους της τάξης 10 – 100 ps ( $10^{-12}$ s), ακολουθούμενη από μία πολύ αργή πτώση σε μεγαλύτερους χρόνους. Η περιοχή των μικρών χρόνων (η οποία δεν απεικονίζεται στα διαγράμματα του Σχήματος 3.9) αντιστοιχεί σε μία πρωτογενή χαλάρωση (δονήσεις δεσμών και λικνίσματα γωνιών), ενώ η περιοχή μεγάλων χρόνων αντιστοιχεί στην τμηματική συνεργιστική (α-) χαλάρωση (segmental relaxation) της πολυμερικής μήτρας. Όλες οι καμπύλες που απεικονίζονται, για το εύρος των θερμοκρασιών που εξετάζονται, παρουσιάζουν την ίδια μορφή, η οποία είναι τυπική για άμορφα πολυμερή.<sup>70,71</sup> Εκ πρώτης όψης, ο προσανατολισμός των σκελετικών δεσμών άνθρακα-άνθρακα αποσυσχετίζεται βραδύτερα από τον προσανατολισμό του φαινυλικού μίσχου. Αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς η χαλάρωση των σκελετικών δεσμών προκύπτει μόνο από την κίνηση του σκελετού της αλυσίδας, ενώ η χαλάρωση των πλευρικών ομάδων προκύπτει τόσο από την κίνηση του σκελετού, όσο και από την κίνηση των πλευρικών ομάδων απ' εαυτών. Το κάθετο διάνυσμα στο φαινυλικό δακτύλιο εμφανίζει μια πολύ γρήγορη μερική χαλάρωση σε μικρούς χρόνους, ενώ ακολουθεί μία πολύ αργή χαλάρωση σε μεγάλους χρόνους. Τα αποτελέσματα για το καθαρό πολυστυρένιο είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα των Harmandaris και συνεργατών,<sup>72</sup> οι οποίοι παρουσιάζουν τις αντίστοιχες συναρτήσεις αποσυσχέτισης για θερμοκρασία 433 K, τόσο από προσομοιώσεις MD βασισμένες σε ένα μοντέλο με ρητά υδρογόνα, όσο και σε πειραματικές μετρήσεις DS. Σε όλες τις θερμοκρασίες, οι καμπύλες  $P_2(t)$  περιγράφονται με πολύ καλή προσέγγιση από την εξίσωση mKWW (2.9).

Τα νανοσύνθετα συστήματα παρουσιάζουν συστηματικά βραδύτερη δυναμική από τα καθαρά συστήματα στο εύρος των θερμοκρασιών που μελετάται. Μοναδική εξαίρεση, αποτελεί η θερμοκρασία των 440 K. Στη θερμοκρασία αυτή, φαίνεται ότι η προσθήκη φουλερενίων δεν επηρεάζει καθόλου τη δυναμική του σύνθετου συστήματος. Η καθυστέρηση της δυναμικής είναι σε συμφωνία με την αντίληψη που επικρατεί στη βιβλιογραφία ότι τα εγκλείσματα αυτού του είδους προκαλούν επιβράδυνση της δυναμικής.<sup>16,19</sup> Δυστυχώς, οι συναρτήσεις χρονικής αποσυσχέτισης δεν προσφέρουν αρκετές πληροφορίες για το μηχανισμό που είναι υπεύθυνος. Τέλος, η επίδραση της ύπαρξης των φουλερενίων είναι παρόμοια στη χαλάρωση όλων των μηχανισμών που μελετώνται.

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση των χρόνων χαλάρωσης των παραπάνω διανυσμάτων απεικονίζεται στο Σχήμα 3.9 (β), (δ) και (στ), ως συνάρτηση της αντίστροφης θερμοκρασίας. Οι χαρακτηριστικοί χρόνοι χαλάρωσης, όπως προέκυψαν από την προσαρμογή των πρωτογενών δεδομένων στην εξίσωση mKWW:

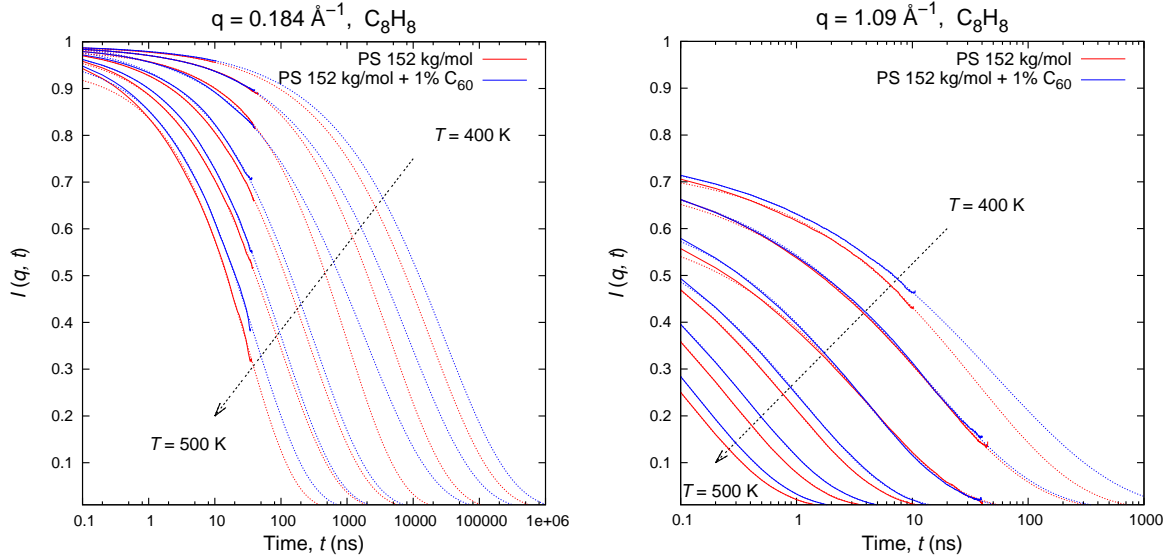
$$\tau_c \stackrel{(2.10)}{=} \int_0^\infty P_2(t) dt \stackrel{(2.11)}{=} \alpha_{lib} \tau_{lib} + (1 - \alpha_{lib}) \tau_{seg} \frac{1}{\beta_{KWW}} \Gamma \left( \frac{1}{\beta_{KWW}} \right),$$

προσαρμόζονται στην εξίσωση WLF, (2.13), ώστε να εκτιμηθεί η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Και για τα τρία διανύσματα που μελετώνται, η προσαρμογή στην εξίσωση WLF είναι ιδιαίτερα ικανοποιητική. Το νανοσύνθετα συστήματα εμφανίζουν δυναμική η οποία είναι ελάχιστα βραδύτερη από αυτή του καθαρού πολυστυρενίου. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης για το νανοσύνθετο υλικό εκτιμάται περίπου 1 °C, υψηλότερη απ' αυτήν της καθαρής πολυμερικής μήτρας στην ίδια θερμοκρασία και πίεση, γεγονός το οποίο είναι σε καλή συμφωνία με τις μετρήσεις των Kropka και συνεργατών.<sup>16</sup>

### 3.3.4 Σκέδαση νετρονίων

Η ανακατασκευή των ατόμων υδρογόνου, επιτρέπει την εκτίμηση των μετρούμενων μεγεθών πειραμάτων ανελαστικής σκέδασης νετρονίων (Inelastic Neutron Scattering, IENS). Στα άτομα υδρογόνου μπορεί να αποδοθεί το μήκος σκέδασης, είτε του υδρογόνου, είτε του δευτερίου (Πίνακας 2.5). Ο πυρήνας του υδρογόνου έχει μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερο ασύμφωνο μήκος σκέδασης από του δευτερίου, με αποτέλεσμα η σήμανση με δευτέριο μερικών ατόμων να τα καθιστά μη μετρήσιμα σε μετρήσεις ασύμφωνης σκέδασης (incoherent scattering). Στις μετρήσεις αυτές εστιάζεται το κύριο ενδιαφέρον της ενότητας, καθώς η ασύμφωνη σκέδαση αποκαλύπτει τη συσχέτιση που αναπτύσσεται ανάμεσα στα ίδια άτομα σε διαφορετικές χρονικές στιγμές. Αντίθετα, μετρήσεις σύμφωνης σκέδασης αποκαλύπτουν τη συσχέτιση κίνησης ανάμεσα σε διαφορετικά άτομα. Με βάση τη σήμανση με δευτέριο δημιουργούνται τρεις κατηγορίες συστημάτων: (α) αυτά στα οποία όλα τα άτομα





Σχήμα 3.10: Ενδιάμεση συνάρτηση ασύμφωνης σκέδασης,  $I_{\text{inc}}(q, t)$ , σε δύο διάνυσματα σκέδασης, όπως προέκυψε από τις προσομοιώσεις MD για έξι θερμοκρασίες (400, 420, 440, 460, 480 και 500K). Όλα τα άτομα υδρογόνου σκεδάζουν με το ασύμφωνο μήκος σκέδασης του υδρογόνου.

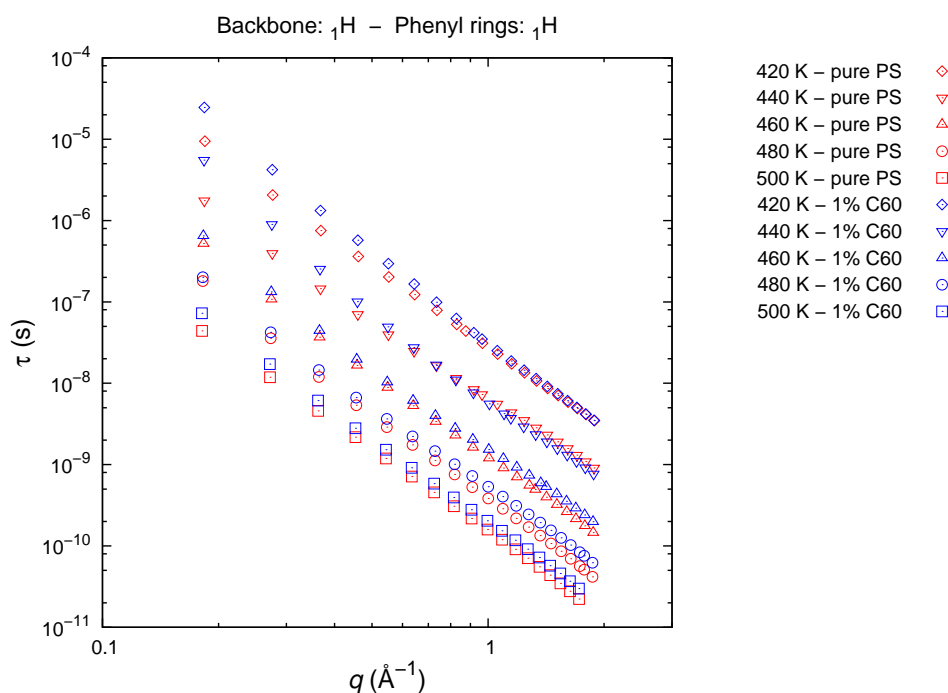
υδρογόνου σκεδάζουν τα νετρόνια σύμφωνα με τα μήκη σκέδασης του υδρογόνου,  $C_8H_8$ , ( $\beta$ ) αυτά στα οποία τα άτομα υδρογόνου του σκελετού της αλυσίδας σκεδάζουν ως δευτέρια, ενώ οι φαινυλικοί δακτύλιοι περιέχουν υδρογόνα  $C_8D_3H_5$  και ( $\gamma$ ) αυτά στα οποία τα άτομα υδρογόνου του σκελετού της αλυσίδας σκεδάζουν ως υδρογόνα, ενώ οι φαινυλικοί δακτύλιοι περιέχουν δευτέρια αντί για υδρογόνα,  $C_8H_3D_5$ . Μετρήσεις σκέδασης νετρονίων στα συστήματα ( $\alpha$ ) αποκαλύπτουν τη συλλογική δυναμική όλων των ατόμων της πολυμερικής αλυσίδας, ενώ μετρήσεις σκέδασης στα συστήματα ( $\beta$ ) και ( $\gamma$ ) αποκαλύπτουν επιλεκτικά την επίδραση της δυναμικής στα άτομα των πλευρικών ομάδων ή της κύριας αλυσίδας, αντίστοιχα. Η σήμανση αυτή μπορεί να επιτευχθεί και πειραματικά.<sup>18,19</sup> Η σκέδαση μελετάται για 20 κυματανύσματα  $q$ , ομοιόμορφα κατανεμημένα στο διάστημα από  $0.2 \text{ \AA}^{-1}$  μέχρι  $2.0 \text{ \AA}^{-1}$ . Η επιλογή του κυματανύσματος καθορίζει την κλίμακα μήκους στην οποία θα γίνει η μελέτη της δυναμικής. Ο συνδυασμός της διαφορετικής σήμανσης των ατόμων και της επιλογής του ανύσματος σκέδασης μας επιτρέπει την πλήρη μελέτη της επίδρασης των φουλερενίων στη δυναμική της πολυμερικής μήτρας.

Στο Σχήμα 3.10, η ασύμφωνη ενδιάμεση συνάρτησης σκέδασης,  $I_{\text{inc}}(q, t)$ , όπως αυτή προβλέπεται από τις προσομοιώσεις MD, απεικονίζεται συναρτήσει του χρόνου για έξι διαφορετικές θερμοκρασίες. Η εκτίμησή της έγινε σε δύο κυματανύσματα,  $q = 0.184 \text{ \AA}^{-1}$  και  $q = 1.09 \text{ \AA}^{-1}$ , αξιολογώντας τον ορισμό (2.22):

$$I_{\text{inc}}(\vec{q}, t) = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M b_{i,\text{inc}}^2 \left\langle e^{i \vec{q} \cdot (\vec{r}_i(t+t_0) - \vec{r}_i(t_0))} \right\rangle, \quad (2.22)$$

χρησιμοποιώντας το μήκος σκέδασης του υδρογόνου,  $b_{i,\text{inc}} = 25.274 \text{ barn}$  (2.5), για όλα τα άτομα υδρογόνου του συστήματος. Όλες οι καμπύλες για  $q = 1.09 \text{ \AA}^{-1}$  παρουσιάζουν απότομη πτώση σε χρόνους μικρότερους από 100 ps. Αυτό οφείλεται καθαρά στις δονήσεις δεσμών οι οποίες λαμβάνουν χώρα στην κλίμακα μήκους του  $1 \text{ \AA}$ , καθώς και τις στροφές των γωνιών. Με αύξηση της θερμοκρασίας, οι κινήσεις γίνονται ολοένα και ταχύτερες, συνεισφέροντας στην παρατήρηση σκέδασης σε όλο και μικρότερους χρόνους. Σε μεγάλες θερμοκρασίες (500, 480 και 460 K), η ύπαρξη των φουλερενίων επιβραδύνει τις δονήσεις των ατόμων. Καθώς η θερμοκρασία μειώνεται, τα φουλερένια σταματούν να επιδρούν σε αυτή την κλίμακα μήκους. Όταν όμως η θερμοκρασία πλησιάζει τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης η επίδραση γίνεται και πάλι εμφανής. Το σημείο αυτό θα εξετασθεί και αργότερα. Από την άλλη πλευρά, στην κλίμακα μήκους που περιγράφεται από το διάνυσμα  $q = 0.18 \text{ \AA}^{-1}$ , το νανοςύνθετο υλικό παρουσιάζει συστηματικά βραδύτερη δυναμική σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών. Είναι εμφανές ότι η ύπαρξη των εγκλεισμάτων επιδρά με διαφορετικό τρόπο και σε διαφορετικές κλίμακες μήκους ανάλογα με τη θερμοκρασία.

Σε υψηλές θερμοκρασίες, η ύπαρξη των φουλερενίων περιορίζει την κινητικότητα του πολυμερούς, τόσο

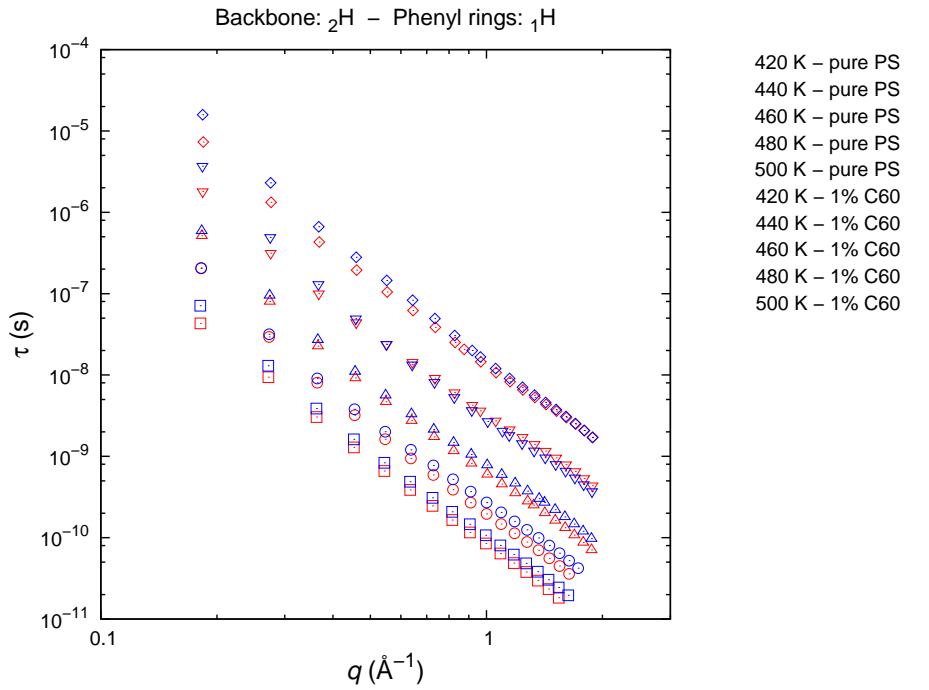


Σχήμα 3.11: Χρόνοι αποσυσχέτισης της ενδιάμεσης συνάρτησης ασύμφωνης σκέδασης,  $I_{\text{inc}}(q, t)$ , για το εύρος των κυματανυσμάτων  $q$  και θερμοκρασιών που μελετώνται. Κατά τον υπολογισμό της σκέδασης όλα τα άτομα υδρογόνου σκεδάζουν ως υδρογόνα.

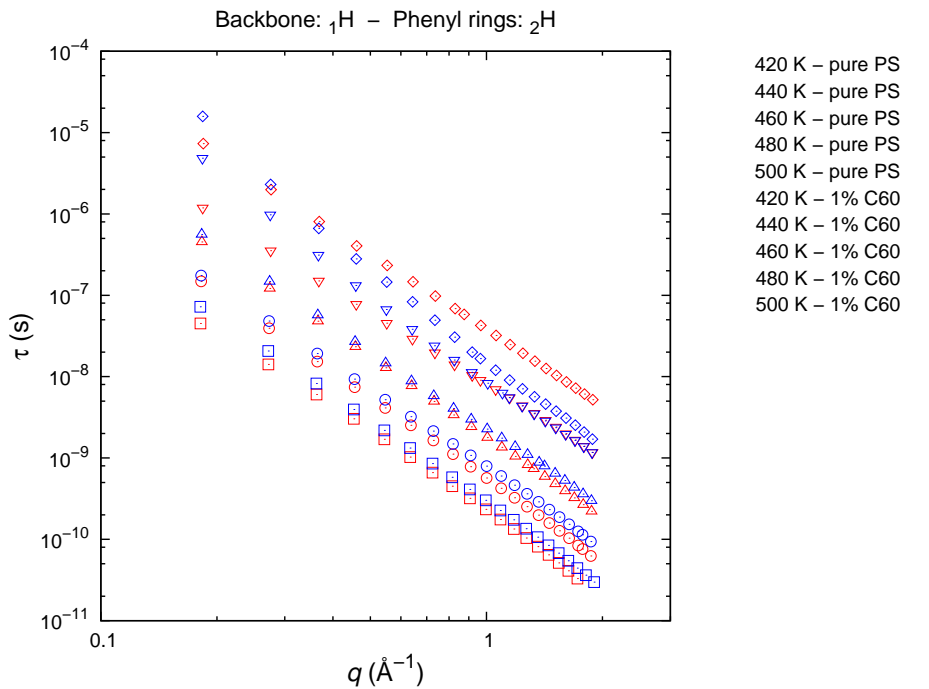
σε τοπικό όσο και σε συνολικό επίπεδο. Η κίνηση των δεσμών περιορίζεται λόγω του περιορισμένου χώρου και η κίνηση ολόκληρης της αλυσίδας ανακόπτεται. Καθώς η θερμοκρασία μειώνεται και οι γρήγορες κινήσεις του πολυμερούς παγώνουν, η ύπαρξη εγκλεισμάτων δε γίνεται αισθητή σε μικρές κλίμακες μήκους, καθώς το εύρος των ατομικών ταλαντώσεων είναι μικρότερο από την απόσταση ανάμεσα στα φουλερένια και τα άτομα του πολυστυρενίου. Στο εύρος θερμοκρασιών από 420 μέχρι 440 K, η δυναμική συμπεριφορά του υλικού σε μικρές κλίμακες μήκους είναι ίδια. Κατόπιν, όμως, με περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας, η δυναμική του σύνθετου για  $q = 1.09 \text{ \AA}^{-1}$  επιβραδύνεται ξανά. Αυτή τη φορά, όμως, η παρατηρούμενη μεταβολή αντανακλά τον περιορισμό της κίνησης σε μεγαλύτερες κλίμακες μήκους. Σε κλίμακες μήκους δεκάδων  $\text{\AA}$ ,  $q = 0.18 \text{ \AA}^{-1}$ , η δυναμική του σύνθετου συστήματος είναι πάντα βραδύτερη για όλο το εύρος των θερμοκρασιών που εξετάζονται.

Η παραπάνω εξήγηση για τη μη μονότονη επιβράδυνση της δυναμικής του νανοςύνθετου υλικού ενισχύεται από τον υπολογισμό του χαρακτηριστικού χρόνου χαλάρωσης για κάθε κυματόνισμα. Η ενδιάμεση συνάρτηση σκέδασης μπορεί να προσεγγισθεί με μία εξίσωση mKWW, καθώς αποτελεί μία γενικευμένη συνάρτηση χρονικής αποσυσχέτισης. Η αναλυτική έκφραση της mKWW παρέχει ευχερή υπολογισμό του χρόνου χαλάρωσης του μηχανισμού που περιγράφει. Στο Σχήμα 3.11 απεικονίζεται η εξάρτηση των χρόνων χαλάρωσης από την κλίμακα μήκους της παρατήρησης. Όσο η θερμοκρασία μειώνεται, η δυναμική μεταβάλλεται σε όλο και μεγαλύτερες κλίμακες μήκους (μικρότερα  $q$ ). Επίσης, συγκρίνοντας τα Σχήματα 3.12 και 3.13, μπορεί να τεκμηριωθεί ο ισχυρισμός ότι ανάλογα με τη θερμοκρασία, η ύπαρξη των φουλερενίων επιδρά σε διαφορετικά τμήματα της πολυμερικής μήτρας. Στο Σχήμα 3.12, όπου ο σκελετός των αλυσίδων είναι σημασμένος με δευτέρια ενώ οι φαινυλικοί δακτύλιοι φέρουν υδρογόνα, παρατηρείται διαφοροποίηση της δυναμικής σε υψηλές θερμοκρασίες και μικρές κλίμακες μήκους (μεγάλα  $q$ ). Αντίθετα, σε χαμηλές θερμοκρασίες, η ύπαρξη εγκλεισμάτων επιδρά κυρίως στις μικροσκοπικές κινήσεις χαλάρωσης του σκελετού της αλυσίδας, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.13, όπου οι φαινυλικοί δακτύλιοι είναι σημασμένοι με δευτέρια. Σε θερμοκρασία 420 K, οι κινήσεις των σκελετικών υδρογόνων φαίνεται να επιταχύνονται παρουσία των φουλερενίων σε μικρές κλίμακες μήκους, ενώ επιβραδύνονται σε μεγάλες κλίμακες.

Στο σημείο αυτό πρέπει, να τονισθεί η αβεβαιότητα που επικρατεί και από τις πειραματικές μετρήσεις τέτοιων συστημάτων. Από τη μία πλευρά, οι Κορκα και συνεργάτες,<sup>16</sup> ισχυρίζονται ότι στο σύνθετο υλικό παρατηρείται επιβράδυνση της τοπικής δυναμικής, βασιζόμενοι σε πειράματα οιονεί ελαστικής σκέδασης νετρονίων



Σχήμα 3.12: Χρόνοι αποσυσχέτισης της ενδιάμεσης συνάρτησης ασύμφωνης σκέδασης,  $I_{\text{inc}}(q, t)$ , για το εύρος των κυματανυσμάτων  $q$  και θερμοκρασιών που μελετώνται. Κατά τον υπολογισμό της σκέδασης τα υδρογόνα που ανήκουν στους φαινυλικούς δακτυλίους σκεδιάζουν ως υδρογόνα, ενώ ο σκελετός της αλυσίδας έχει σημανθεί με δευτέρια.



Σχήμα 3.13: Χρόνοι αποσυσχέτισης της ενδιάμεσης συνάρτησης ασύμφωνης σκέδασης,  $I_{\text{inc}}(q, t)$ , για το εύρος των κυματανυσμάτων  $q$  και θερμοκρασιών που μελετώνται. Κατά τον υπολογισμό της σκέδασης τα υδρογόνα του σκελετού της πολυμερικής αλυσίδας σκεδιάζουν ως υδρογόνα, ενώ οι φαινυλικοί δακτύλιοι είναι σημασμένοι με δευτέρια.

(Quasi Elastic Neutron Scattering, QENS). Από την άλλη πλευρά, οι Cabral και συνεργάτες<sup>18</sup> ισχυρίζονται ότι τα φουλερένια δρουν σαν πλαστικοποιητές για το πολυστυρένιο, στηρίζοντας τα συμπεράσματά τους σε πειράματα ασύμφωνης σκέδασης νετρονίων (Inelastic Neutron Scattering). Τα πράγματα γίνονται ακόμη πιο περίπλοκα, όταν, σε νεότερη εργασία τους, οι Cabral και συνεργάτες,<sup>19</sup> ισχυρίζονται ότι παρά την επιτάχυνση της δυναμικής, το νανοσύνθετο υλικό παρουσιάζει αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης κατά 6 K. Σε σύστημα ίδιων προδιαγραφών, οι Kropka και συνεργάτες<sup>16</sup> παρατήρησαν αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης κατά 1 K.

## Κεφάλαιο 4

# Συμπεράσματα

Τα νανοσύνθετα πολυστερενίου - φουλερενίων έχουν συγκεντρώσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας εξαιτίας του μειωμένου ιξώδους που παρουσιάζουν τα τήγματά τους, σε σχέση με το πολυστερενίο. Παρά τις έντονες προσπάθειες, η μικροσκοπική τους δυναμική παραμένει ανεξερεύνητη με εργασίες να υποστηρίζουν τόσο το σενάριο της επιβράδυνσής της παρουσία φουλερενίων, όσο και το αντίθετο.

Στην παρούσα εργασία αναπτύχθηκε σε βάθος η μεθοδολογία για τη δημιουργία ατομιστικών απεικονίσεων πολυστερενίου, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για την εκτίμηση της δυναμικής συμπεριφοράς νανοσυνθέτων πολυστερενίου-φουλερενίων. Αξιοποιώντας μία ιεραρχική προσέγγιση σε πολλές κλίμακες μήκους, έγινε εφικτή η προετοιμασία ρεαλιστικών ατομιστικών απεικονίσεων πολυστερενίου με αλυσίδες μεγάλου μοριακού βάρους, σε πλήρη αντιστοιχία προς τα συστήματα που έχουν μελετηθεί πειραματικά. Ισχυρές μέθοδοι εξισορρόπησης Monte Carlo σε αδροποιημένο επίπεδο και ένας καινούργιος αλγόριθμος αποκατάστασης της ατομιστικής λεπτομέρειας, υπήρξαν τα βασικά εργαλεία στην προσπάθεια αυτή. Κατόπιν, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής για το μεγαλύτερο δυνατό υπολογιστικό χρόνο με σκοπό την απ' ευθείας μέτρηση της μικροσκοπικής δυναμικής.

Η διασπορά φουλερενίων επιδρά στην τοπική δυναμική του πολυστερενίου. Το γεγονός αυτό εμφανίζεται με διαφορετικούς μηχανισμούς οι οποίοι εξαρτώνται ισχυρά από τη θερμοκρασία και την κλίμακα μήκους. Σε μεγάλες θερμοκρασίες, η ύπαρξη των εγκλεισμάτων, επιβραδύνει τη δυναμική τόσο σε μικρή (της τάξης του χημικού δεσμού), όσο και σε μεγαλύτερη κλίμακα μήκους (της τάξης των μερικών μονομερών). Όσο η θερμοκρασία μειώνεται και οι ατομικές κινήσεις περιορίζονται, η επίδραση των φουλερενίων μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες κλίμακες μήκους. Σε θερμοκρασίες πλησίον της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, η δυναμική σε μικρές κλίμακες μήκους είναι όμοια ανάμεσα στα καθαρά και τα σύνθετα συστήματα, παρά το γεγονός ότι η δυναμική σε μεγάλες κλίμακες αποκλίνει παρατηρήσιμα. Τέλος, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες η παρουσία εγκλεισμάτων επηρεάζει την κίνηση των πλευρικών ομάδων (φαινυλικών δακτυλίων) του πολυστερενίου, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες επιβραδύνεται η κίνηση των ατόμων του σκελετού της πολυμερικής αλυσίδας.

Η ύπαρξη ποικίλων μηχανισμών οι οποίοι δρουν σε διαφορετικές θερμοκρασίες και κλίμακες μήκους, πιθανώς να είναι το κλειδί στην εξήγηση των φαινομενικά αντικρουόμενων πειραματικών ευρημάτων. Συνήθης πρακτική σε εργασίες μέτρησης σκέδασης νετρονίων,<sup>16,18,19</sup> είναι η άθροιση των μετρήσεων ακτινοβολίας σε όλα τα κυματανύσματα για μία δεδομένη θερμοκρασία. Αφού η επίδραση των εγκλεισμάτων εξαρτάται ισχυρά από την κλίμακα μήκους, η παραπάνω τακτική μπορεί να αποβαίνει παραπλανητική για την εκτίμηση της τοπικής δυναμικής.



# Βιβλιογραφία

- [1] Einstein, A. *Ann. Phys.* **1906**, 324, 289--306.
- [2] Einstein, A. *Ann. Phys.* **1911**, 339, 591--592.
- [3] Batchelor, G. K.; Green, J. T. *J. Fluid Mech.* **1972**, 56, 375--400.
- [4] Batchelor, G. K.; Green, J. T. *J. Fluid Mech.* **1972**, 56, 401--427.
- [5] Mackay, M. E.; Dao, T. T.; Tuteja, A.; Ho, D. L.; Van Horn, B.; Kim, H.-C.; Hawker, C. J. *Nat. Mater.* **2003**, 2, 762--766.
- [6] Tuteja, A.; Mackay, M. E.; Hawker, C. J.; Van Horn, B. *Macromolecules* **2005**, 38, 8000--8011.
- [7] Tuteja, A.; Duxbury, P. M.; Mackay, M. E. *Macromolecules* **2007**, 40, 9427--9434.
- [8] Merkel, T. C.; Freeman, B. D.; Spontak, R. J.; He, Z.; Pinnau, I.; Meakin, P.; Hill, A. J. *Science* **2002**, 296, 519--522.
- [9] Kharchenko, S. B.; Douglas, J. F.; Obrzut, J.; Grulke, E. A.; Migler, K. B. *Nat. Mater.* **2004**, 3, 564--568.
- [10] Krishnamoorti, R.; Ren, J.; Silva, A. S. *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 4968--4973.
- [11] Roberts, C.; Cosgrove, T.; Schmidt, R. G.; Gordon, G. V. *Macromolecules* **2001**, 34, 538--543.
- [12] Kopesky, E. T.; Haddad, T. S.; Cohen, R. E.; McKinley, G. H. *Macromolecules* **2004**, 37, 8992--9004.
- [13] Jain, S.; Goossens, J. G. P.; Peters, G. W. M.; van Duin, M.; Lemstra, P. J. *Soft Matter* **2008**, 4, 1848--1854.
- [14] Wang, M.; Hill, R. J. *Soft Matter* **2009**, 5, 3940--3953.
- [15] Brochard Wyart, F.; de Gennes, P. *Eur. Phys. J. E: Soft Matter Biol. Phys.* **2000**, 1, 93--97.
- [16] Kropka, J. M.; Garcia Sakai, V.; Green, P. F. *Nano Lett.* **2008**, 8, 1061--1065, PMID: 18355055.
- [17] Kropka, J. M.; Putz, K. W.; Pryamitsyn, V.; Ganesan, V.; Green, P. F. *Macromolecules* **2007**, 40, 5424--5432.
- [18] Sanz, A.; Ruppel, M.; Douglas, J. F.; Cabral, J. T. *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, 20, 104209.
- [19] Wong, H. C.; Sanz, A.; Douglas, J. F.; Cabral, J. T. *J. Mol. Liq.* **2010**, 153, 79 -- 87.
- [20] Theodorou, D. N. *Chem. Eng. Sci.* **2007**, 62, 5697 -- 5714.
- [21] Milano, G.; Müller-Plathe, F. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 18609--18619, PMID: 16853395.
- [22] Karayiannis, N. C.; Mavrantzas, V. G.; Theodorou, D. N. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 88, 105503.
- [23] Spyriouni, T.; Tzoumanekas, C.; Theodorou, D.; Müller-Plathe, F.; Milano, G. *Macromolecules* **2007**, 40, 3876--3885.
- [24] Fetters, L. J.; Lohse, D. J.; Richter, D.; Witten, T. A.; Zirkel, A. *Macromolecules* **1994**, 27, 4639--4647.

- [25] Liu, C.; He, J.; van Ruymbeke, E.; Keunings, R.; Bailly, C. *Polymer* **2006**, *47*, 4461 -- 4479.
- [26] Girifalco, L. A. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 858--861.
- [27] Abramo, M. C.; Coppolino, G. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 2372--2375.
- [28] Monticelli, L. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 1370--1378.
- [29] Theodorou, D. N.; Suter, U. W. *Macromolecules* **1985**, *18*, 1467--1478.
- [30] Nelder, J. A.; Mead, R. *The Computer Journal* **1965**, *7*, 308--313.
- [31] Lagarias, J. C.; Reeds, J. A.; Wright, M. H.; Wright, P. E. *SIAM J. Optim.* **1998**, *9*, 112--147.
- [32] Plimpton, S. J. *Comp. Phys.* **1995**, *117*, 1 -- 19.
- [33] Karayiannis, N. C.; Giannousaki, A. E.; Mavrantzas, V. G.; Theodorou, D. N. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 5465--5479.
- [34] Dodd, L.; Boone, T.; Theodorou, D. *Molecular Physics* **1993**, *78*, 961--996.
- [35] Pant, P. V. K.; Theodorou, D. N. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7224--7234.
- [36] de Pablo, J. J.; Laso, M.; Suter, U. W. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 2395--2403.
- [37] Mondello, M.; Yang, H.-J.; Furuya, H.; Roe, R.-J. *Macromolecules* **1994**, *27*, 3566--3574.
- [38] Lyulin, A. V.; Michels, M. A. J. *Macromolecules* **2002**, *35*, 1463--1472.
- [39] Destree, M.; Laupretre, F.; Lyulin, A.; Ryckaert, J.-P. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 9632--9644.
- [40] Nosé, S. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 511--519.
- [41] Hoover, W. G. *Phys. Rev. A* **1985**, *31*, 1695--1697.
- [42] Shinoda, W.; Shiga, M.; Mikami, M. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 134103.
- [43] Ahumada, O.; Theodorou, D. N.; Triolo, A.; Arrighi, V.; Karatasos, C.; Ryckaert, J.-P. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7110--7124.
- [44] Kohlrausch, R. *Annalen der Physik* **1854**, *167*, 56--82.
- [45] Williams, G.; Watts, D. C. *Trans. Faraday Soc.* **1970**, *66*, 80--85.
- [46] Vogel, H. *Z. Phys.* **1921**, *22*, 645.
- [47] Tammann, G.; Hesse, W. *Z. Anorg. Allg. Chemie* **1926**, *156*, 245--257.
- [48] Fulcher, G. S. *J. Am. Ceram. Soc.* **1925**, *8*, 789--794.
- [49] Adam, G.; Gibbs, J. H. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 139--146.
- [50] Williams, M. L.; Landel, R. F.; Ferry, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3701--3707.
- [51] van Krevelen, D. W. *Properties of Polymers, Their Estimation and Correlation with Chemical Structure*, 2nd ed.; Elsevier Scientific Publishing Company, 1976.
- [52] Van Hove, L. *Phys. Rev.* **1954**, *95*, 249--262.
- [53] Hansen, J.; McDonald, I. *Theory of simple liquids*, 3rd ed.; Elsevier, 2006.
- [54] Allen, M.; Tildesley, D. *Computer Simulation of Liquids*; Clarendon Press, 1989 -reprint 2004.
- [55] Berne, B. J.; Harp, G. D. In *On the Calculation of Time Correlation Functions*; 1970; Vol. 17, pp 63--227.



- 
- [56] Frigo, M.; Johnson, S. G. *Proc. IEEE* **2005**, *93*, 216--231, Special issue on "Program Generation, Optimization, and Platform Adaptation".
- [57] Doxastakis, M.; Kitsiou, M.; Fytas, G.; Theodorou, D. N.; Hadjichristidis, N.; Meier, G.; Frick, B. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 8687--8694.
- [58] Bée, M. *Quasielastic Neutron Scattering*, 1st ed.; Taylor and Francis, 1988.
- [59] Auhl, R.; Everaers, R.; Grest, G. S.; Kremer, K.; Plimpton, S. J. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12718--12728.
- [60] Cotton, J. P.; Decker, D.; Benoit, H.; Farnoux, B.; Higgins, J.; Jannink, G.; Ober, R.; Picot, C.; des Cloizeaux, J. *Macromolecules* **1974**, *7*, 863--872.
- [61] Boothroyd, A. T.; Rennie, A. R.; Wignall, G. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 9135--9144.
- [62] Flory, P. *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Reprint edition (April 1989) ed.; Interscience Publishers, 1969.
- [63] Höcker, H.; Blake, G. J.; Flory, P. J. *Trans. Faraday Soc.* **1971**, *67*, 2251--2257.
- [64] Adams, G. B.; O'Keeffe, M.; Ruoff, R. S. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 9465--9469.
- [65] *Physical Properties of Polymers Handbook*, 2nd ed.; E. Mark, J., Ed.; Springer, 2006; p 67.
- [66] Hintermeyer, J.; Herrmann, A.; Kahlau, R.; Goiceanu, C.; Rössler, E. A. *Macromolecules* **2008**, *41*, 9335--9344.
- [67] Flory, P. J.; Sundararajan, P. R.; DeBolt, L. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5015--5024.
- [68] Robyr, P.; Tomaselli, M.; Grob-Pisano, C.; Meier, B. H.; Ernst, R. R.; Suter, U. W. *Macromolecules* **1995**, *28*, 5320--5324.
- [69] Ghanbari, A.; Bohm, M. C.; Muller-Plathe, F. *Macromolecules* **2011**, *44*, 5520--5526.
- [70] Bharadwaj, R. K.; Boyd, R. H. *Macromolecules* **2000**, *33*, 5897--5905.
- [71] Smith, G. D.; Borodin, O.; Paul, W. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 10350--10359.
- [72] Harmandaris, V. A.; Floudas, G.; Kremer, K. *Macromolecules* **2011**, *44*, 393--402.



# Κατάλογος σχημάτων

2.1	(a) Μέσο και ρακέμο δυάδες πολυστυρενίου (τα υδρογόνα των φαινυλικών δακτυλίων παραλείπονται για λόγους ευκρίνειας). (b) Αναπαράσταση του σχήματος αδροποίησης για το πολυστυρένιο: κάθε αδροποιημένο κέντρο αντιστοιχεί σε μία δυάδα m ή r. Τα κέντρα μάζας των υπερ-ατόμων, όπως υποδεικνύονται με τα σκουρόχρωμα τετράγωνα είναι τα άτομα άνθρακα των μεθυλενίων. . . . .	6
2.2	Κινήσεις Monte Carlo που χρησιμοποιούνται για την εξισορρόπηση αδροποιημένων αλυσίδων πολυστυρενίου. Στο (α) απεικονίζεται η τυχαία περιστροφή ενός εσωτερικού υπερ-ατόμου, στο (β) η περιστροφή ενός ακραίου υπερ-ατόμου, στο (γ) η κίνηση συντονισμένης περιστροφής (ConRot), (δ) η οφιοειδής κίνηση, (ε) η ανακατασκευή τμήματος της αλυσίδας με μεροληψία απεικονίσεων και (στ) η διπλή αναγεφύρωση. <sup>33</sup> . . . . .	9
2.3	Σύμβαση αρίθμησης ατόμων άνθρακα στο μονομέρες του στυρενίου. Με μαύρο χρώμα γραμματοσειράς σημειώνονται οι τύποι των ατόμων άνθρακα, ενώ με γαλάζιο η αρίθμηση τους στο επίπεδο του μονομερούς. . . . .	10
2.4	Απεικόνιση ενός σύνθετου συστήματος σε αδροποιημένο (α) και ατομιστικό (β) επίπεδο. Στο αδροποιημένο επίπεδο, διακρίνονται δύο είδη κέντρων αλληλεπίδρασης με διαφορετικό χρώμα και τα φουλερένια απεικονίζονται ως σφαίρες. Το σύστημα αποτελείται από 10 αλυσίδες μοριακού βάρους 152 kg/mol (1460 αδροποιημένα κέντρα αλληλεπίδρασης) και 20 διεσπαρμένα φουλερένια. Η ακμή του κυβικού κουτιού προσομοίωσης είναι 13.85 nm. . . . .	14
2.5	Διαδικασία ανακατασκευής ατόμων υδρογόνου. Στο (α) απεικονίζονται οι θέσεις των ενοποιημένων ατόμων, στα (β)-(ε) η ανακατασκευή των διαφόρων μονάδων ενώ στο (στ) απεικονίζεται η τελική απεικόνιση μετά την προσθήκη όλων των ατόμων υδρογόνων. . . . .	15
2.6	Διανύσματα των οποίων μελετάται η χρονική αποσυσχέτιση του προσανατολισμού τους. Με λευκό χρώμα απεικονίζεται το διάνυσμα το οποίο συνδέει το κέντρο μάζας του φαινυλικού δακτυλίου με το σκελετό της πολυμερικής αλυσίδας, με ιώδες το κάθετο στο επίπεδο του φαινυλικού δακτυλίου διάνυσμα, με ερυθρό το μοναδιαίο διάνυσμα κατά μήκος των σκελετικών δεσμών άνθρακα-άνθρακα, με κίτρινο χρώμα το μοναδιαίο διάνυσμα κατά μήκος του δεσμού άνθρακα - υδρογόνου που ανήκουν στο σκελετό της πολυμερικής αλυσίδας και με πράσινο το μοναδιαίο διάνυσμα κατά μήκος του δεσμού άνθρακα - υδρογόνου των φαινυλικών δακτυλίων. . . . .	16
3.1	Η μέση τετραγωνική απόσταση ανάμεσα στα άκρα υποαλυσίδων μεταβλητού μήκους, ως συνάρτηση του αριθμού των δομικών μονάδων οι οποίες παραμβάλλονται μεταξύ τους. . . . .	22
3.2	Κατανομές ισοδύναμων γωνιών κάμψης αδροποιημένου πολυστυρενίου . . . . .	23
3.3	Τετραγωνική ρίζα της μέσης γυροσκοπικής ακτίνας, $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ , των αλυσίδων πολυστυρενίου στο αδροποιημένο επίπεδο προσομοίωσης, ως συνάρτηση του μοριακού τους βάρους. Τα σύμβολα κόκκινου χρώματος αποτελούν τα αποτελέσματα προσομοιώσεων MC σε θερμοκρασία 500K, ενώ τα γαλάζιου χρώματος αποτελούν πειραματικές παρατηρήσεις σκέδασης νετρονίων. <sup>60</sup> . . . .	24
3.4	Χαρακτηριστικός λόγος, $C_N$ , ως συνάρτηση του αριθμού των επαναλαμβανόμενων δομικών μονάδων των αδροποιημένων αλυσίδων πολυστυρενίου. Με συνεχή γραμμή απεικονίζεται η θεωρητική πρόβλεψη για ελεύθερα περιστρεφόμενες αλυσίδες (3.2), ενώ οι διάστικες γραμμές αντιστοιχούν στο εύρος των πειραματικών παρατηρήσεων. <sup>61</sup> . . . . .	25

3.5	Σύμβαση υπολογισμού διεδρων γωνιών. Στο Σχήμα απεικονίζονται με τον ίδιο τρόπο όλες οι σκελετικές διέδρες γωνίες (οι οποίες καθορίζονται από τις θέσεις τεσσάρων διαδοχικών ατόμων άνθρακα). Η κατεύθυνση θέασης που υιοθετείται ξεκινάει πάντα από μία μονάδα $\text{CH}_2$ : $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ και ο θετικός προσανατολισμός ορίζεται έτσι ώστε στερεοχημικά ισοδύναμες διαμορφώσεις να χαρακτηρίζονται από την ίδια διέδρη γωνία. . . . .	27
3.6	Κατανομές διεδρων γωνιών που ανήκουν σε meso δυάδες, στο ατομιστικό επίπεδο. Στα (α) απεικονίζεται η κατανομή των τιμών των διεδρων γωνιών κατά μήκος των πολυμερικών αλυσίδων, ενώ στα (β) - (δ) οι χάρτες πιθανότητες για τις τιμές δύο διαδοχικών διεδρων γωνιών οι οποίες ανήκουν σε meso δυάδες. . . . .	28
3.7	Κατανομές διεδρων γωνιών που ανήκουν σε racemo δυάδες, στο ατομιστικό επίπεδο. Στα (α) απεικονίζεται η κατανομή των τιμών των διεδρων γωνιών κατά μήκος των πολυμερικών αλυσίδων, ενώ στα (β) - (δ) οι χάρτες πιθανότητες για τις τιμές δύο διαδοχικών διεδρων γωνιών οι οποίες ανήκουν σε racemo δυάδες. . . . .	29
3.8	Θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου χαλάρωσης του διανύσματος που συνδέει το σκελετό της πολυμερικής αλυσίδας με το κέντρο μάζας του φαινυλικού δακτυλίου. Στο (α) απεικονίζονται οι συναρτήσεις $P_1(t) = \langle \cos \theta(t) \rangle$ (2.7) για έξι θερμοκρασίες (400, 420, 440, 460, 480 και 500 K) από τις προσομοιώσεις MD (με έντονες γραμμές), και η προσαρμογή αυτών στην εξίσωση mKWW (2.9) (με αχνές γραμμές). Στο (β) παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικοί χρόνοι, $\tau_c$ , όπως αυτοί προκύπτουν από το ολοκλήρωμα κάτω από τις καμπύλες $P_1(t)$ . . . . .	30
3.9	Συναρτήσεις χρονικής αποσυσχέτισης χαρακτηριστικών προσανατολισμών στο ατομιστικό επίπεδο προσομοίωσης. Στα (α), (γ) και (ε) απεικονίζονται οι συναρτήσεις χρονικής αποσυσχέτισης από τις προσομοιώσεις MD (με έντονες γραμμές) και οι προσαρμογές τους στην εξίσωση mKWW (2.9) (με αχνές γραμμές), ενώ στα (β), (δ) και (στ) παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση των χαρακτηριστικών χρόνων και η προσαρμογή τους στην εξίσωση WLF (2.13). . . . .	31
3.10	Ενδιάμεση συνάρτηση ασύμφωνης σκέδασης, $I_{inc}(q, t)$ , σε δύο διάνυσματα σκέδασης, όπως προέκυψε από τις προσομοιώσεις MD για έξι θερμοκρασίες (400, 420, 440, 460, 480 και 500K). Όλα τα άτομα υδρογόνου σκεδάζουν με το ασύμφωνο μήκος σκέδασης του υδρογόνου. . . . .	33
3.11	Χρόνοι αποσυσχέτισης της ενδιάμεσης συνάρτησης ασύμφωνης σκέδασης, $I_{inc}(q, t)$ , για το εύρος των κυματανυσμάτων $q$ και θερμοκρασιών που μελετώνται. Κατά τον υπολογισμό της σκέδασης όλα τα άτομα υδρογόνου σκεδάζουν ως υδρογόνα. . . . .	34
3.12	Χρόνοι αποσυσχέτισης της ενδιάμεσης συνάρτησης ασύμφωνης σκέδασης, $I_{inc}(q, t)$ , για το εύρος των κυματανυσμάτων $q$ και θερμοκρασιών που μελετώνται. Κατά τον υπολογισμό της σκέδασης τα υδρογόνα που ανήκουν στους φαινυλικούς δακτυλίους σκεδάζουν ως υδρογόνα, ενώ ο σκελετός της αλυσίδας έχει σημειωθεί με δευτέρια. . . . .	35
3.13	Χρόνοι αποσυσχέτισης της ενδιάμεσης συνάρτησης ασύμφωνης σκέδασης, $I_{inc}(q, t)$ , για το εύρος των κυματανυσμάτων $q$ και θερμοκρασιών που μελετώνται. Κατά τον υπολογισμό της σκέδασης τα υδρογόνα του σκελετού της πολυμερικής αλυσίδας σκεδάζουν ως υδρογόνα, ενώ οι φαινυλικοί δακτύλιοι είναι σημειωμένοι με δευτέρια. . . . .	35

# Κατάλογος πινάκων

2.1	Παράμετροι IBI δυναμικού ισοδύναμων δεσμών . . . . .	5
2.2	Παράμετροι IBI δυναμικού ισοδύναμων γωνιών . . . . .	6
2.3	Παράμετροι δυναμικού αλληλεπίδρασης φουλερενίων - πολυστυρενίου . . . . .	7
2.4	Μοντέλο πολυστυρενίου σε επίπεδο ενοποιημένων ατόμων (united atoms) . . . . .	13
2.5	Μήκη σκέδασης νετρονίων (barn = $10^{-28}$ m <sup>2</sup> ) . . . . .	19
3.1	Πυκνότητα και συντελεστής ισόθερμης συμπίεστικότητας από ατομικές προσομοιώσεις . . . . .	26