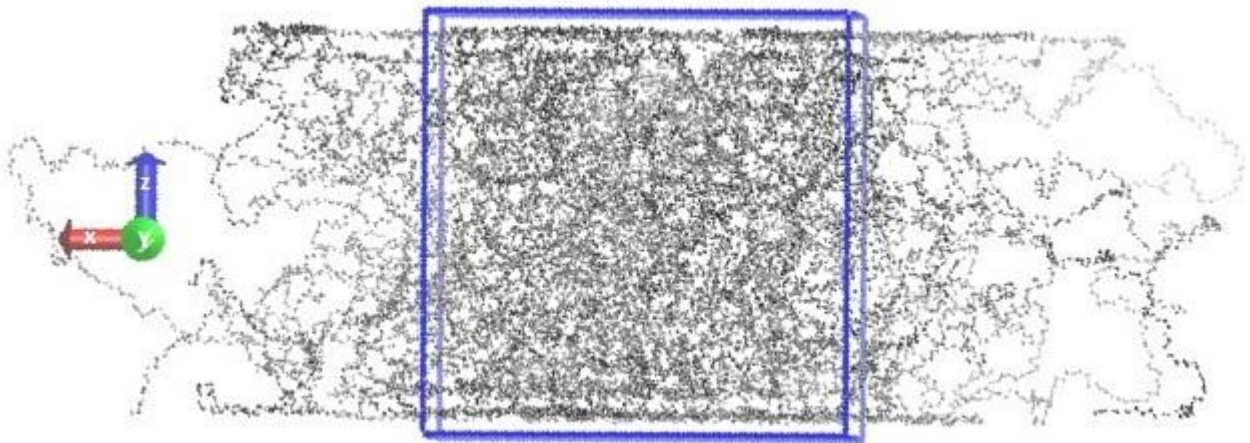




ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Προσομοίωση Monte Carlo νανοσυνθέτου υλικού πολυαιθυλενίου - γραφίτη



Όνοματεπώνυμο φοιτητή : Πετσαγκουράκης Ιωάννης

Α.Μ. φοιτητή: 05107003

Επιβλέπων καθηγητής : Δώρος Ν. Θεοδώρου

Ευχαριστίες

Μια διπλωματική εργασία δεν είναι απλά το τελευταίο στάδιο των προπτυχιακών σπουδών ενός φοιτητή, αλλά και η πρώτη επαφή του με τον κόσμο της έρευνας . Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου και από την οποία ο υποφαινόμενος δεν κέρδισε μόνο γνώσεις, αλλά και εμπειρίες καθοριστικές για το υπόλοιπο της καριέρας του. Με την ολοκλήρωση αυτής της εργασίας θα ήθελα αποδώσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον καθ. Δώρο Ν. Θεοδώρου, τον οποίο γνωρίζω καθ όλη τη διάρκεια των σπουδών μου και ο οποίος πέρα από το γεγονός ότι έδειξε εμπιστοσύνη στο πρόσωπο μου αναθέτοντας μου ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα, πέρα από τις καθοριστικές υποδείξεις του στα σημεία καμπής της εργασίας μου, μου μεταλαμπάδευσε την άσβεστη φλόγα που χρειάζεται να έχει ένας επίδοξος νέος ερευνητής, αλλά και μου δίδαξε την αρετή και την ευθύνη που συνεπάγονται την παραγωγή, κατοχή και μετάδοση της γνώσης. Ήταν πραγματικά τιμή μου που συνεργάστηκα μαζί του.

Όπως και ήταν τιμή μου που συνεργάστηκα στη διεξαγωγή της εργασίας μου με τον υποψήφιο διδάκτορα Γιώργο Βογιατζή, έναν ικανότατο νέο ερευνητή. Με τον Γιώργο είχα μια παραπάνω από άριστη συνεργασία και ο οποίος καθ όλη τη διάρκεια της εργασίας μου με υποστήριξε και αφιέρωσε πολύτιμο και σημαντικό μέρος από το χρόνο του σε συζητήσεις μαζί μου πάνω στη διεξαγωγή της εργασίας, ενώ ταυτόχρονα η άμεση βοήθεια του και οι πολύτιμες συμβουλές του στα προβλήματα που συνάντησα στην πορεία της εργασίας ήταν καίριες για την ολοκλήρωση της εργασίας.

Παράλληλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Ανδρέα Μόρφη, από τον οποίο έλαβα τον κώδικα που τροποποιήθηκε στην εργασία μου, όπως και έλαβα υποδείξεις όποτε χρειαζόταν, αλλά και να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της ομάδας του καθ. Θεοδώρου για τη συμπαράσταση τους στην εργασία μου.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου, τον αδερφό μου και τα υπόλοιπα κοντινά μου πρόσωπα για την ψυχική υποστήριξη που μου έδειξαν σε όλη τη διάρκεια αυτής της εργασίας.

Η εργασία αφιερώνεται σε κάθε ανθρώπινο όν που απλά δεν μπορεί να παρατάει τα όνειρα του και συνεχίζει να προσπαθεί ακάθεκτο για την πραγματοποίησή τους άσχετα με τα πόσα εμπόδια συναντήσει.

Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια έχει παρουσιαστεί μια ραγδαία αύξηση ερευνητικού ενδιαφέροντος για τα νανοσύνθετα υλικά, λόγω των καινοτόμων ιδιοτήτων τους. Βασικός παράγοντας για τον έλεγχο των ιδιοτήτων αυτών είναι η κατανόηση των φαινομένων που πραγματοποιούνται στη διεπιφάνεια μεταξύ του πρόσθετου υλικού και της μήτρας του νανοσυνθέτου. Στην παρούσα εργασία προσομοιώθηκαν συστήματα νανοσυνθέτου πολυαιθυλενίου-γραφίτη, με σκοπό να μελετηθούν τα χαρακτηριστικά των διεπιφανειών του υλικού. Αρχικά το πολυμερές περιορίστηκε κατά τον άξονα z κάθετο προς τις επιφάνειες του γραφίτη, ώστε να μην παρουσιάζει μοριακή επικάλυψη με τις πλάκες του γραφίτη. Στη συνέχεια, ενσωματώθηκαν οι πλάκες γραφίτη, χρησιμοποιώντας ένα λεπτομερές δυναμικό αλληλεπίδρασης με το πολυμερές και πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις Monte Carlo μεταβλητής συνδετικότητας για να επιτευχθεί εξισορρόπηση των διεπιφανειακών συστημάτων. Εν τέλει, όταν τα συστήματα εξισορρόπησαν, υπολογίστηκαν τα δομικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά του πολυμερούς, όπως η πυκνότητα του πολυμερούς κατά τον άξονα z και εξήχθησαν σημαντικά αποτελέσματα για τη δομή του νανοσύνθετου υλικού.

Abstract

Interfaces are very important in composite and nanocomposite material science and engineering, because interfacial phenomena play a key role for the aggregation or dispersion of the reinforcing materials in the matrix and dictate the mechanical, rheological, electrical, permeability, and other properties of the resulting composite or nanocomposite system. Therefore, if one can explain and control these interfacial phenomena, one can tailor the properties of the composite/ nanocomposite. In this thesis detailed molecular simulations are undertaken in order to study the interface between a polymer melt (polyethylene) and graphite plates. The simulations have been conducted using a Monte Carlo algorithm. Initially, the polymer melt was confined in the z -direction of the simulation box, normal to the graphite surfaces, so that it would not overlap with the plates. Then explicit graphite plates were placed at the lower and upper boundaries of the polymeric system, using a detailed force field to represent graphite – polymer interactions. After extensive equilibration of the model system via efficient connectivity-altering Monte Carlo moves, the structural properties of the graphite-confined polymer were studied and conclusions about the structure of the polymer - graphite nanocomposites were extracted. The molecular configurations obtained from the work reported in this thesis can serve as a starting point for conducting molecular dynamics simulations, in order to calculate the dynamic properties of the nanocomposite.

Πίνακας περιεχομένων

Περίληψη.....	1
Πίνακας περιεχομένων	2
Πίνακας σχημάτων και πινάκων.....	3
1.Εισαγωγικές έννοιες.....	10
1.1.Μοριακές Προσομοιώσεις.....	10
1.2.Προσομοιώσεις Monte Carlo	11
1.3.Περιοδικές Οριακές Συνθήκες	16
1.4. Το υλικό προσομοίωσης.....	17
2.Υπολογιστικά στοιχεία	20
2.1.Το μοντέλο του πολυαιθυλενίου.	20
2.2 Η ενέργεια του συστήματος	21
2.2.1 Δεσμική και μη δεσμική ενέργεια του πολυαιθυλενίου	21
2.2.2 Το δυναμικό του γραφίτη	23
2.3 Ο λόγος χρήσης της προσομοίωσης Monte Carlo.....	26
2.4 Οι κινήσεις Monte Carlo	27
2.4.1.Flip.....	28
2.4.2.End-Rotation.....	29
2.4.3.Reptation	30
2.4.4. Το πρόβλημα της γεφύρωσης.....	30
3.Διαδικασία και αποτελέσματα.....	36
3.1 Η πραγματοποιηθείσα διαδικασία.....	36
3.2 Τα συστήματα που προσομοιώθηκαν.....	38
3.3 Αποτελέσματα προσομοιώσεων.....	42
3.3.1 Υπολογιστική απόδοση προσομοιώσεων	43
3.3.2. Δομικά και ενεργειακά χαρακτηριστικά.....	53
4.Συμπεράσματα.....	88
5.Βιβλιογραφία.....	90

Πίνακας σχημάτων και πινάκων

Σχήμα 1: Βασική λειτουργία μοριακών προσομοιώσεων [3].....	10
Σχήμα 2: Υπολογισμός του εμβαδού κύκλου με χρήση στοχαστικού πειράματος "Hit or miss"[1].....	11
Σχήμα 3: Το πείραμα του Buffon με τη βελόνα[6]	12
Σχήμα 4: Σχηματική απεικόνιση ενός εικονικού πειράματος υπολογισμού του βάθους του Νείλου, ώστε να συγκριθούν πρακτικά οι μέθοδοι Monte Carlo και Metropolis Monte Carlo. Με την απλή μέθοδο Monte Carlo πρέπει να ληφθούν μετρήσεις από κάθε κουκίδα του αριστερού σχήματος, ενώ με τη μέθοδο Metropolis Monte Carlo η μέτρηση του βάθους γίνεται απευθείας στον Νείλο [2]	14
Σχήμα 5: Αλγόριθμος Metropolis Monte Carlo	15
Σχήμα 6: Περιοδικές οριακές συνθήκες [7]	16
Σχήμα 7: Γραμμικό πολυαιθυλένιο [10].....	17
Σχήμα 8: Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα. Το (α) είναι ο γραφίτης, το (β) το διαμάντι, το (γ) το φουλερένιο και το (δ) ο νανοσωλήνας άνθρακα [13]	18
Σχήμα 9: Εικόνα STM γραφίτικου πλέγματος [14].....	18
Σχήμα 10:Σχηματική απεικόνιση πολυαιθυλενίου με χρήση μοντέλου ενοποιημένων ατόμων	20
Σχήμα 11: Χρήση μοντέλου ενοποιημένων ατόμων για πολυαιθυλένιο [17]	20
Σχήμα 12: Τυπική μορφή δυναμικού Lennard-Jones [19]	22
Σχήμα 13: Το μοναδιαίο κελί ενός γραφίτικου πλέγματος. Με A σημειώνονται τα άτομα άνθρακα που υπάρχουν στο θεωρημένο πλεγματοειδές κελί, SP τα σαγματικά σημεία του δυναμικού της επιφάνειας και S τα σημεία όπου το δυναμικό της επιφάνειας παρουσιάζει ελάχιστα και όπου θα προτιμούσε να προσροφηθεί κάποιο άτομο. [21]	24
Σχήμα 14: Τέσσερα μοναδιαία κελιά κατά Steele, όπου αναδεικνύεται η εξαγωνική κυψελοειδής διάταξη των ατόμων γραφίτη. Με A σημειώνονται τα άτομα άνθρακα που υπάρχουν στο θεωρημένο πλεγματοειδές κελί, SP τα σαγματικά σημεία του δυναμικού της επιφάνειας και S τα σημεία όπου το δυναμικό της επιφάνειας παρουσιάζει ελάχιστα και όπου θα προτιμούσε να προσροφηθεί κάποιο άτομο. [21].....	25
Σχήμα 15: Ένα φύλλο γραφενίου όπου παρουσιάζεται το κυψελοειδές εξαγωνικό κελί του γραφίτη[22]	25
Σχήμα 16: Το δυναμικό αλληλεπίδρασης αλληλεπίδρασης με μια ημίαιρη φάση γραφίτη ενός τμήματος πολυαιθυλενίου (μεθυλενίου ή μεθυλίου) τοποθετημένου ακριβώς πάνω από το κέντρο ενός εξάγωνου ατόμων άνθρακα ($s_1=s_2=0$) του πρώτου στρώματος, συναρτήσει της απόστασης z από το πρώτο στρώμα [23].....	26
Σχήμα 17: Σχηματική αναπαράσταση της κίνησης Flip.....	29
Σχήμα 18: Σχηματική αναπαράσταση της rotation. Με μαύρο είναι οι αρχικές θέσεις των επαναλαμβανόμενων μονάδων ενώ με μπλέ οι νέες συντεταγμένες της ουράς.	29
Σχήμα 19: Σχηματική αναπαράσταση του Reptation. Με μαύρο είναι οι αρχικές συντεταγμένες επαναλαμβανόμενων μονάδων και με μπλε οι νέες συντεταγμένες.	30
Σχήμα 20: Σχηματική αναπαράσταση της Concerted Rotation [24]	31
Σχήμα 21: Γεωμετρική αναπαράσταση της γεφύρωσης σε μια αλυσίδα, όπου επισημαίνεται η αναλογία με το πρόβλημα επίλυσης του βραχίονα ενός ρομπότ [24]	33
Σχήμα 22: Σχηματική αναπαράσταση της κίνησης Double Bridge	34

Σχήμα 23: Σχηματική αναπαράσταση ενδομοριακής διπλής γεφύρωσης. Αριστερά: Η αλυσίδα πριν την κίνηση. Δεξιά : Δύο δυνατές αναδιαμορφώσεις της αλυσίδας.	35
Σχήμα 24: Απεικόνιση του συστήματος 79×200 όπου φαίνεται ο περιορισμός του συστήματος κατά τον άξονα z. Το σχήμα παράχθηκε με τη βοήθεια του λογισμικού VMD.	37
Σχήμα 25: Μέση τετραγωνική μετατόπιση του κέντρου μάζας των αλυσίδων (MSD) ανηγμένη με τη μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα αδιατάρακτου συστήματος συναρτήσει αριθμού επιχειρουμένων κινήσεων Monte Carlo ανηγμένων ανά τμήμα nN για συστήματα με 200 ενοποιημένες μονάδες ανά αλυσίδα	44
Σχήμα 26: Μέση τετραγωνική μετατόπιση του κέντρου μάζας των αλυσίδων (MSD) ανηγμένη με τη μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα αδιατάρακτου συστήματος συναρτήσει αριθμού επιχειρουμένων κινήσεων Monte Carlo ανηγμένων ανά τμήμα nN για συστήματα με 700 ενοποιημένες μονάδες ανά αλυσίδα	45
Σχήμα 27: Μέση τετραγωνική μετατόπιση του κέντρου μάζας των αλυσίδων (MSD) ανηγμένη με τη μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα αδιατάρακτου συστήματος συναρτήσει αριθμού επιχειρουμένων κινήσεων Monte Carlo ανηγμένων ανά τμήμα nN για συστήματα με 2000 ενοποιημένες μονάδες ανά αλυσίδα	45
Σχήμα 28: Μέση τετραγωνική μετατόπιση του κέντρου μάζας των αλυσίδων (MSD) ανηγμένη με τη μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα αδιατάρακτου συστήματος συναρτήσει αριθμού επιχειρουμένων κινήσεων Monte Carlo ανηγμένων ανά τμήμα nN για συστήματα που έχουν λόγο ακτίνας κουτιού συστήματος προς γυροσκοπική ακτίνα συστήματος ίσο με 1.....	46
Σχήμα 29: Μέση τετραγωνική μετατόπιση του κέντρου μάζας των αλυσίδων (MSD) ανηγμένη με τη μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα αδιατάρακτου συστήματος συναρτήσει αριθμού επιχειρουμένων κινήσεων Monte Carlo ανηγμένων ανά τμήμα nN για συστήματα που έχουν λόγο ακτίνας κουτιού συστήματος προς γυροσκοπική ακτίνα συστήματος ίσο με 1.5.....	47
Σχήμα 30: Μέση τετραγωνική μετατόπιση του κέντρου μάζας των αλυσίδων (MSD) ανηγμένη με τη μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα αδιατάρακτου συστήματος συναρτήσει αριθμού επιχειρουμένων κινήσεων Monte Carlo ανηγμένων ανά τμήμα nN για συστήματα που έχουν λόγο ακτίνας κουτιού συστήματος προς γυροσκοπική ακτίνα συστήματος ίσο με 3.....	47
Σχήμα 31: Μέση τετραγωνική μετατόπιση κέντρων μάζας αλυσίδων καθαρού πολυαιθυλενίου[24].....	48
Σχήμα 32: Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης απ' άκρο σε άκρο διανύσματος συναρτήσει υπολογιστικού χρόνου για συστήματα 200 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα	49
Σχήμα 33: Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης απ' άκρο σε άκρο διανύσματος συναρτήσει υπολογιστικού χρόνου για συστήματα 500 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα	50
Σχήμα 34: Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης απ' άκρο σε άκρο διανύσματος συναρτήσει υπολογιστικού χρόνου για συστήματα 700 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα	50
Σχήμα 35: Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης απ' άκρο σε άκρο διανύσματος συναρτήσει υπολογιστικού χρόνου για συστήματα με λόγο $h/Rg = 1.5$	51
Σχήμα 36: Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης απ' άκρο σε άκρο διανύσματος συναρτήσει υπολογιστικού χρόνου για συστήματα με λόγο $h/Rg = 3$	52
Σχήμα 37: Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης απ' άκρο σε άκρο διανύσματος συναρτήσει υπολογιστικού χρόνου για καθαρό πολυαιθυλένιο[24].....	52
Σχήμα 38: Διαγράμματα κατανομής πυκνοτήτων πιθανοτήτων για τις δεσμικές (αριστερά) και τις διέδρες (δεξιά) γωνίες	53
Σχήμα 39: Ενέργεια ανά τμήμα συναρτήσει υπολογιστικού χρόνου για σύστημα 23×200	54

Σχήμα 40: Ενέργεια ανά τμήμα συναρτήσει υπολογιστικού χρόνου για σύστημα 79×200	54
Σχήμα 41: Συνολική ενέργεια συστήματος ανά τμήμα συναρτήσει υπολογιστικού χρόνου για συστήματα 200 ενοποιημένων μονάδων ανά αλυσίδα.....	55
Σχήμα 42: Μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις L-J ανά τμήμα συναρτήσει υπολογιστικού χρόνου για συστήματα 200 ενοποιημένων μονάδων ανά αλυσίδα	56
Σχήμα 43: Ενέργεια λόγω αλληλεπιδράσεων γραφίτη - πολυμερούς ανά τμήμα συναρτήσει υπολογιστικού χρόνου για συστήματα 200 ενοποιημένων μονάδων ανά αλυσίδα	56
Σχήμα 44: Περιτροφική ενέργεια συστήματος ανά τμήμα συναρτήσει υπολογιστικού χρόνου για συστήματα 200 ενοποιημένων μονάδων ανά αλυσίδα	57
Σχήμα 45: Δεσμική ενέργεια συστήματος ανά τμήμα συναρτήσει υπολογιστικού χρόνου για συστήματα 200 ενοποιημένων μονάδων ανά αλυσίδα.....	57
Σχήμα 46: Πυκνότητα συναρτήσει συντεταγμένης z για συστήματα 200 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα.....	58
Σχήμα 47: Πυκνότητα συναρτήσει συντεταγμένης z για συστήματα 400 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα.....	59
Σχήμα 48: Πυκνότητα συναρτήσει συντεταγμένης z για συστήματα 500 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα.....	59
Σχήμα 49: Πυκνότητα συναρτήσει συντεταγμένης z για συστήματα 700 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα.....	60
Σχήμα 50: Πυκνότητα συναρτήσει συντεταγμένης z για συστήματα 1000 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα.....	60
Σχήμα 51: Πυκνότητα συναρτήσει συντεταγμένης z για συστήματα 2000 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα.....	61
Σχήμα 52: Πυκνότητα συναρτήσει συντεταγμένης z συστήματος 16x500. Με τα βέλη υποδεικνύονται οι κορυφές.	62
Σχήμα 53: Πυκνότητα συναρτήσει συντεταγμένης z για συστήματα πολυαιθυλενίου με ένα φύλλο γραφίτη [28]	63
Σχήμα 54: Πυκνότητα συναρτήσει συντεταγμένης z για συστήματα πολυπροπυλενίου με ένα φύλλο γραφίτη [23]	63
Σχήμα 55: Γωνία μεταξύ δεσμού και άξονα z.....	64
Σχήμα 56: Second rank bond order parameter συναρτήσει συντεταγμένης z για τα συστήματα με 200 ενοποιημένα άτομα ανά αλυσίδα.....	65
Σχήμα 57: Second rank bond order parameter συναρτήσει συντεταγμένης z για τα συστήματα με 500 ενοποιημένα άτομα ανά αλυσίδα.....	65
Σχήμα 58: Second rank bond order parameter συναρτήσει συντεταγμένης z για τα συστήματα με 700 ενοποιημένα άτομα ανά αλυσίδα.....	66
Σχήμα 59: Second rank bond order parameter συναρτήσει συντεταγμένης z για τα συστήματα με 1000 ενοποιημένα άτομα ανά αλυσίδα.....	66
Σχήμα 60: Second rank bond order parameter συναρτήσει συντεταγμένης z για τα συστήματα με 2000 ενοποιημένα άτομα ανά αλυσίδα.....	67
Σχήμα 61: Συγκριτική παρουσίαση μορφής διαγραμμάτων πυκνότητας και προσανατολισμού δεσμών για το σύστημα 23×200.....	68
Σχήμα 62: Second rank bond order συναρτήσει συντεταγμένης z για συστήματα πολυαιθυλενίου με ένα φύλλο γραφίτη [28].....	68
Σχήμα 63: Παρουσίαση ταυστή γυροσκοπικής ακτίνας για μια αλυσίδα. Με βέλη ορίζονται τα ιδιοδιανύσματα για τις 2 διαστάσεις.....	69
Σχήμα 64: Υπολογισμός ιδιοτιμών ταυστή γυροσκοπικής ακτίνας για μια πολυμερική αλυσίδα.....	70

Σχήμα 65: Ανηγμένες ιδιοτιμές τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας για το σύστημα 10×200	70
Σχήμα 66: Ανηγμένες ιδιοτιμές τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας για το σύστημα 23×200	71
Σχήμα 67: Ανηγμένες ιδιοτιμές τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας για το σύστημα 46×200	71
Σχήμα 68: Ανηγμένες ιδιοτιμές τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας για το σύστημα 79×200	72
Σχήμα 69: Ανηγμένες ιδιοτιμές τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας για το σύστημα 14×400	72
Σχήμα 70: Ανηγμένες ιδιοτιμές τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας για το σύστημα 112×400 ...	73
Σχήμα 71: Ανηγμένες ιδιοτιμές τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας για το σύστημα 5×500	73
Σχήμα 72: Ανηγμένες ιδιοτιμές τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας για το σύστημα 37×500	74
Σχήμα 73: Ανηγμένες ιδιοτιμές τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας για το σύστημα 22×1000 ...	74
Σχήμα 74: Ανηγμένες ιδιοτιμές τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας για το σύστημα 5×2000	75
Σχήμα 75: Ανηγμένες ιδιοτιμές τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας για το σύστημα 9×2000	75
Σχήμα 76: Προσανατολισμός τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας ως προς z για το σύστημα 23×200	77
Σχήμα 77: Προσανατολισμός τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας ως προς z για το σύστημα 79×200	77
Σχήμα 78: Προσανατολισμός τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας ως προς z για το σύστημα 14×400	78
Σχήμα 79: Προσανατολισμός τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας ως προς z για το σύστημα 5×500	78
Σχήμα 80: Προσανατολισμός τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας ως προς z για το σύστημα 37×500	79
Σχήμα 81: Προσανατολισμός τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας ως προς z για το σύστημα 125×500	79
Σχήμα 82: Προσανατολισμός τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας ως προς z για το σύστημα 5×2000	80
Σχήμα 83: Μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα συναρτήσει λόγου μήκους κουτιού προς γυροσκοπική ακτίνα	85
Σχήμα 84: Μέσο τετραγωνικό απ' άκρο σε άκρο διάνυσμα συναρτήσει λόγου μήκους κουτιού προς γυροσκοπική ακτίνα.....	86
Πίνακας 1: Παράμετροι υπολογισμού δεσμικής και στροφικής ενέργειας.....	21
Πίνακας 2: Οι μεταβλητέ g_n και οι συναρτήσεις Fourier f_n	25
Πίνακας 3: Σύστημα για διάκενο ίσο με 0.8 της γυροσκοπικής ακτίνας του συστήματος	39
Πίνακας 4: Συστήματα για διάκενο ίσο με τη γυροσκοπική ακτίνα των συστημάτων	40
Πίνακας 5: Συστήματα για διάκενο ίσο με 1.5 της γυροσκοπικής ακτίνας των συστημάτων	40
Πίνακας 6: Συστήματα για διάκενο ίσο με το διπλάσιο της γυροσκοπικής ακτίνας των συστημάτων.....	40
Πίνακας 7: Συστήματα για διάκενο ίσο με 2.5 της γυροσκοπικής ακτίνας των συστημάτων	40
Πίνακας 8: Συστήματα για διάκενο ίσο με το τριπλάσιο της γυροσκοπικής ακτίνας των συστημάτων.....	40
Πίνακας 9: Ποσοστά εγχειρήματος κινήσεων.....	41
Πίνακας 10: Ποσοστά αποδοχής κινήσεων.....	41
Πίνακας 11: Χρωματική αντιστοιχία καμπυλών για σχήματα ιδιοτήτων συστημάτων με ίδιο μοριακό βάρος ανά αλυσίδα.....	42
Πίνακας 12: Χρωματική αντιστοίχιση καμπυλών για σχήματα ιδιοτήτων συστημάτων ίδιου λόγου h/R_g	42

Πίνακας 13: Μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα, μέσο τετραγωνικό απ' άκρο σε άκρο διάνυσμα, οι τυπικές αποκλίσεις τους και ο λόγος τους για συστήματα 200 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα.....	81
Πίνακας 14: Μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα, μέσο τετραγωνικό απ' άκρο σε άκρο διάνυσμα, οι τυπικές αποκλίσεις τους και ο λόγος τους για συστήματα 400 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα.....	81
Πίνακας 15: Μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα, μέσο τετραγωνικό απ' άκρο σε άκρο διάνυσμα, οι τυπικές αποκλίσεις τους και ο λόγος του για συστήματα 500 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα.....	82
Πίνακας 16: Μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα, μέσο τετραγωνικό απ' άκρο σε άκρο διάνυσμα, οι τυπικές αποκλίσεις τους και ο λόγος του για συστήματα 700 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα.....	82
Πίνακας 17: Μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα, μέσο τετραγωνικό απ' άκρο σε άκρο διάνυσμα, οι τυπικές αποκλίσεις τους και ο λόγος του για συστήματα 1000 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα.....	82
Πίνακας 18: Μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα, μέσο τετραγωνικό απ' άκρο σε άκρο διάνυσμα, οι τυπικές αποκλίσεις τους και ο λόγος του για συστήματα 2000 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα.....	82
Πίνακας 19: Μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα, μέσο τετραγωνικό απ' άκρο σε άκρο διάνυσμα και ο για αδιατάρακτα συστήματα 200 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα και ο λόγος τους με τα αντίστοιχα μετρούμενα στις προσομοιώσεις.....	83
Πίνακας 20: Μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα, μέσο τετραγωνικό απ' άκρο σε άκρο διάνυσμα και ο για αδιατάρακτα συστήματα 400 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα και ο λόγος τους με τα αντίστοιχα μετρούμενα στις προσομοιώσεις.....	83
Πίνακας 21: Μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα, μέσο τετραγωνικό απ' άκρο σε άκρο διάνυσμα και ο για αδιατάρακτα συστήματα 500 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα και ο λόγος τους με τα αντίστοιχα μετρούμενα στις προσομοιώσεις.....	84
Πίνακας 22: Μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα, μέσο τετραγωνικό απ' άκρο σε άκρο διάνυσμα και ο για αδιατάρακτα συστήματα 700 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα και ο λόγος τους με τα αντίστοιχα μετρούμενα στις προσομοιώσεις.....	84
Πίνακας 23: Μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα, μέσο τετραγωνικό απ' άκρο σε άκρο διάνυσμα και ο για αδιατάρακτα συστήματα 1000 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα και ο λόγος τους με τα αντίστοιχα μετρούμενα στις προσομοιώσεις.....	84
Πίνακας 24: Μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα, μέσο τετραγωνικό απ' άκρο σε άκρο διάνυσμα και ο για αδιατάρακτα συστήματα 2000 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα και ο λόγος τους με τα αντίστοιχα μετρούμενα στις προσομοιώσεις.....	84
Πίνακας 25: Ανηγγμένη συνεκτική ενέργεια και παράγοντας διαλυτότητας για συστήματα 200 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα.....	87

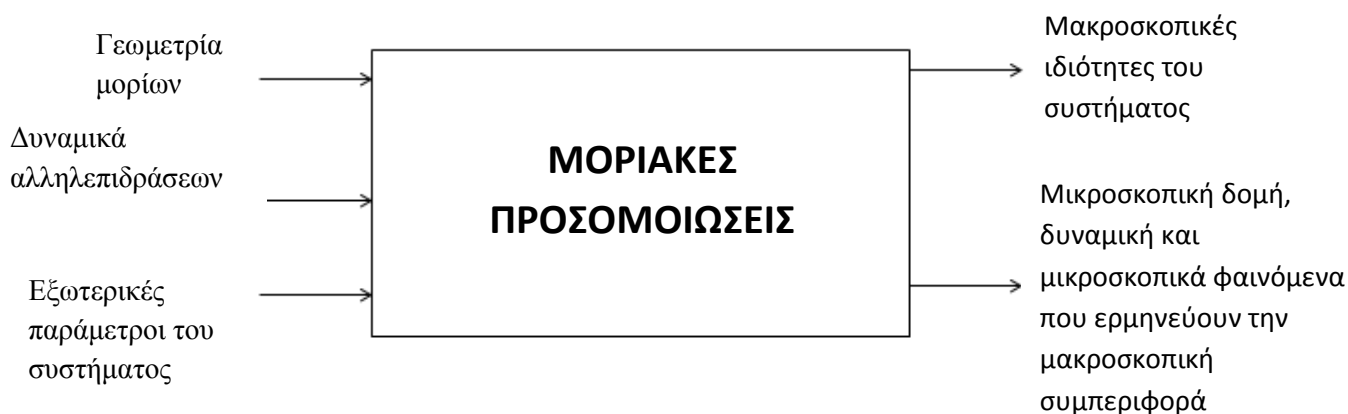
Από όλα τα συστήματα, επιλέχθηκαν να παρουσιαστούν αυτά με 200 ενοποιημένες μονάδες ανά αλυσίδα. Στον Πίνακα 26 παρατηρείται ότι οι ανηγμένες συνεκτικές ενέργειες αυξάνονται με αύξηση των αλυσίδων (άρα και του διάκενου), αν και αυτή η αύξηση είναι σχετικά μικρή, με εξαίρεση το πιο περιορισμένο σύστημα 10×200. Παράλληλα, διαπιστώνεται ότι στο πιο περιορισμένο σύστημα απαιτείται ίδια ενέργεια ανά τμήμα για να διαχωριστούν οι μονάδες με το λιγότερο περιορισμένο σύστημα. Συνεπώς, στο πιο περιορισμένο σύστημα ενδέχεται οι αλυσίδες να έχουν διαταχθεί με πιο ευνοϊκό τρόπο μεταξύ των επιπέδων γραφίτη. Αξίζει να σχολιαστεί ότι τα εξαχθέντα αποτελέσματα συνεκτικής ενέργειας για τα περιορισμένα συστήματα είναι σχετικά συγκρίσιμα με τα αποτελέσματα για bulk πολυαιθυλένιο για τα αντίστοιχα συστήματα. Αντίστοιχο αποτέλεσμα

παρατηρείται και για την παράμετρο διαλυτότητας, η οποία όμως είναι αρκετά μεγαλύτερη της παραμέτρου διαλυτότητας για το καθαρό πολυαιθυλένιο στους 450 K ($6.7 \text{ (cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2})$) [27]. 87

1.Εισαγωγικές έννοιες

1.1.Μοριακές Προσομοιώσεις

Η χρήση υπολογιστικών τεχνικών για επίλυση επιστημονικών προβλημάτων άνοιξε με την ανάπτυξη των ηλεκτρονικών υπολογιστών, δεδομένου ότι με ταχύτερους υπολογιστές, καθίσταται δυνατή η προσομοίωση πολύπλοκων συστημάτων σε μεγάλες κλίμακες χώρου και χρόνου. Οι πρώτες μοριακές προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν το 1957 στο Los Alamos με τον υπολογιστή MANIAC για τις μελέτες πυρηνικών δοκιμών, ώστε να προβλεφθούν οι κινήσεις των νετρονίων[1,2]. Με το πέρασμα του χρόνου, οι μοριακές προσομοιώσεις άρχισαν να χρησιμοποιούνται σε ένα ευρύτερο φάσμα εφαρμογών. Το βασικό κίνητρο χρήσης τους είναι ότι σε πεπερασμένο χρόνο μπορεί να γίνει η πρόβλεψη δομικών, θερμοδυναμικών και δυναμικών ιδιοτήτων ορισμένων τεχνολογικών υλικών, οι οποίες πειραματικά θα ήταν δύσκολο να μετρηθούν. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι τα σύνθετα και μη πολυμερικά τήγματα, των οποίων οι ιδιότητες είναι αναγκαίο να προβλεφθούν για να αξιοποιηθούν στη βιομηχανία των πλαστικών. Τεχνικά, οι μέθοδοι μοριακής προσομοίωσης δεν είναι τίποτα άλλο παρά ένα εργαλείο στα χέρια ενός επίδοξου ερευνητή. Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται απλοποιημένα η βασική λειτουργία των μοριακών προσομοιώσεων[3].



Σχήμα 1: Βασική λειτουργία μοριακών προσομοιώσεων [3]

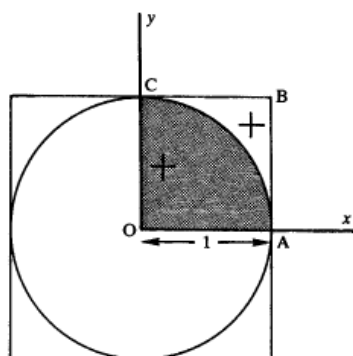
Οι μέθοδοι μοριακής προσομοίωσης χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες: τη μοριακή μηχανική (molecular mechanics), τη μοριακή δυναμική (Molecular Dynamics, MD) και τις μοριακές προσομοιώσεις Monte Carlo (MC). Η μοριακή μηχανική μοντελοποιεί τα μόρια αξιοποιώντας κλασικά δυναμικά αλληλεπίδρασης, και συχνά χρησιμοποιείται στις προσομοιώσεις πολυμερικών τμημάτων για τη δημιουργία μιας μηχανικά εξισορροπημένης αρχικής απεικόνισης του πολυμερικού τμήματος μέσω ελαχιστοποίησης της δυναμικής ενέργειας. Η μέθοδος μοριακής

δυναμικής στηρίζεται στην αριθμητική επίλυση των εξισώσεων κίνησης του Νεύτωνα για την εξέλιξη του συστήματος συναρτήσει του χρόνου και χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των δυναμικών χαρακτηριστικών του συστήματος, όπως οι ιδιότητες μεταφοράς (διάχυση). Τέλος, οι μοριακές προσομοιώσεις Monte Carlo αποτελούν στοχαστικές μεθόδους με σκοπό τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών και δομικών ιδιοτήτων του συστήματος ως στατιστικών μέσων όρων ενός μεγάλου αριθμού απεικονίσεων χαρακτηριστικών του συστήματος σε ισορροπία.

Η ατομιστική μοριακή δυναμική (MD) είναι από τις πλέον εύκολες μεθόδους για τη σύνδεση μικροσκοπικών με μακροσκοπικές ιδιότητες για απλά συστήματα. Όμως, αν και η ατομιστική MD μπορεί να ακολουθήσει τη χρονική εξέλιξη ενός συστήματος, αδυνατεί να την παρακολουθήσει για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Συνεπώς δεν είναι δυνατόν να παρατηρηθεί η χαλάρωση (relaxation) των πολυμερικών τηγμάτων, καθώς ο χρόνος ολοκλήρωσης της ατομιστικής μοριακής δυναμικής είναι κατά πολύ μικρότερος των χρόνων χαλάρωσης των πολυμερών. Για αυτό το λόγο, χρειάζονται τεχνικές προσομοίωσης, οι οποίες να εξισορροπούν το πολυμέρες πιο αποτελεσματικά απ' ό,τι η ατομιστική μοριακή δυναμική. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες τεχνικές προσομοίωσης για αυτό το σκοπό, είναι οι προσομοιώσεις Monte Carlo [1,2,4,5].

1.2.Προσομοιώσεις Monte Carlo

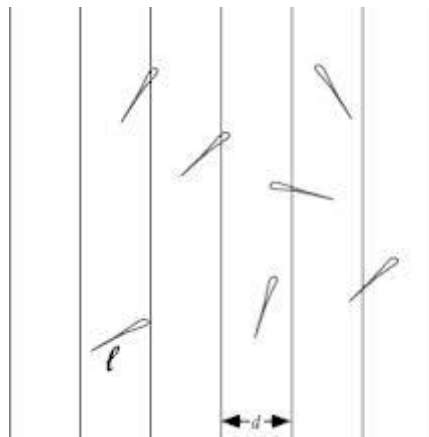
Οι προσομοιώσεις Monte Carlo εφευρέθηκαν από τον Metropolis και τους συνεργάτες του το 1953 στο Los Alamos για την πρόβλεψη σκέδασης νετρονίων που παράγονται από πυρηνική σχάση [1,2,4,5]. Οι μέθοδοι Monte Carlo αξιοποιούν αλγορίθμους παραγωγής τυχαίων αριθμών, με σκοπό τον υπολογισμό ενός ορισμένου επιθυμητού μεγέθους. Στην απλούστερη μορφή τους είναι στοχαστικά πειράματα "Hit or miss".



Σχήμα 2: Υπολογισμός του εμβαδού κύκλου με χρήση στοχαστικού πειράματος "Hit or miss"[1]

Χαρακτηριστικό παράδειγμα ενός πειράματος αυτού του είδους, είναι το πείραμα του Lazzarini το 1901, ο οποίος έστριβε και πέταγε μια βελόνα σε επιφάνεια με χαραγμένες γραμμές με σκοπό να υπολογίσει προσεγγιστικά, αξιοποιώντας το θεώρημα του Buffon, την πιθανότητα μια βελόνα μήκους l που επιρρίπτεται τυχαία, να διασταυρώσει μια γραμμή σε ένα σύνολο παράλληλων γραμμών που απέχουν μεταξύ τους κατά d ($d > l$). Η πιθανότητα αυτή υπολογίζεται σε $\frac{2 \cdot l}{\pi \cdot d}$. Αυτό το πείραμα ο Lazzarini το πραγματοποίησε 3407 φορές, παράλληλα μετρώντας τον αριθμό των φορών που η βελόνα διασταύρωνε κάποια γραμμή. Συνεπώς υπολογίστηκε ότι το:

$$\pi \approx \frac{2l}{d} \cdot \frac{N_{\text{trials}}}{N_{\text{hits}}} \quad (1)$$



Σχήμα 3: Το πείραμα του Buffon με τη βελόνα[6]

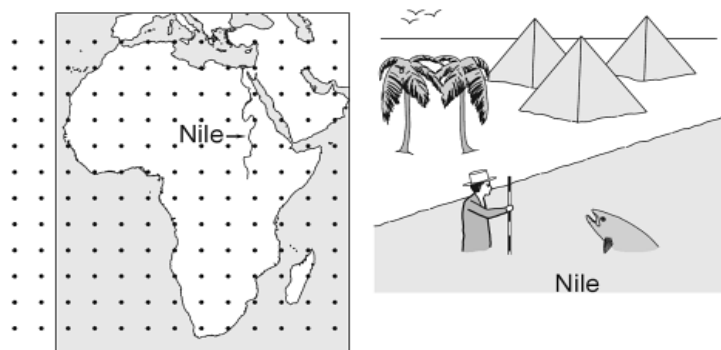
Παρόμοιος τρόπος σκέψης χρησιμοποιείται και στις τεχνικές Monte Carlo. Οι τυχαίοι αριθμοί που δειγματοληπτούνται χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό του επιθυμητού μεγέθους. Για να είναι ικανοποιητικός ο υπολογισμός λαμβάνεται ένα ευρύ δείγμα των τυχαίων αριθμών (N_{trials}) (αντικειμενική δειγματοληψία) ώστε να υπολογιστεί η τιμή του μεγέθους ως ένας μέσος όρος. Συνεπώς, για να υπολογιστεί, έστω το ολοκλήρωμα μιας συνάρτησης $f(x)$ στο διάστημα $[x_1, x_2]$ τα βήματα που ακολουθούνται είναι:

1. Επιλογή τυχαίου αριθμού $R_m \in [0, 1)$
2. Υπολογισμός του σημείου $x_m = x_1 + R_m \cdot (x_2 - x_1)$
3. Υπολογισμός της τιμής $f(x_m)$
4. Συσσώρευση του αθροίσματος $\sum_m f(x_m)$
5. Επανάληψη της διαδικασίας για N_{trials}

Ως αποτέλεσμα, η τιμή του ολοκληρώματος θα είναι $I \approx \frac{(x_2 - x_1)}{N_{trials}} \cdot \sum_{m=1}^{N_{trials}} f(x_m)$

Όμως, οι μέθοδοι Monte Carlo στην περίπτωση ενός απλού υπολογισμού (π.χ. ενός ολοκληρώματος μιας συνάρτησης μιας μεταβλητής) υστερούν σε σύγκριση με άλλες μεθόδους (λόγου χάρη, της μεθόδου Simpson για υπολογισμό ολοκληρώματος. Οι μέθοδοι Monte Carlo αξιοποιούνται ιδιαίτερα αποτελεσματικά σε υπολογισμούς συστημάτων με πολλούς βαθμούς ελευθερίας, όπως τα πολυδιάστατα ολοκληρώματα, οι υπολογισμοί αβεβαιότητας σε οικονομικές επιστήμες και οι μοριακές προσομοιώσεις υλικών και ρευστών. Για την περίπτωση μοριακής προσομοίωσης υλικού, η μέθοδος Monte Carlo λειτουργεί ως ένα 'υπολογιστικό πείραμα' στο οποίο δειγματοληπτείται ένας πολύ μεγάλος αριθμός απεικονίσεων των μορίων του υλικού. Έπειτα αυτές οι απεικονίσεις χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων του υλικού. Ουσιαστικά, η μέθοδος Monte Carlo έχει σκοπό να δειγματοληπτήσει το ολοκλήρωμα απεικονίσεων στις περιοχές του χώρου φάσεων του συστήματος, οι οποίες είναι αντιπροσωπευτικές της ισορροπίας, ώστε έπειτα να είναι εφικτός ο υπολογισμός των ιδιοτήτων του συστήματος[3].

Για να πραγματοποιηθεί εξέλιξη των μοριακών απεικονίσεων ενός συστήματος στην ισορροπία με χρήση μιας απλής μεθόδου Monte Carlo, θα χρειαζόταν ένα πάρα πολύ μεγάλο δείγμα τυχαίων αριθμών. Άρα, για έναν ικανοποιητικό υπολογισμό όπου θα σαρώνονται όλες οι πιθανές περιοχές, θα χρειαζόταν τρομακτικά μεγάλος υπολογιστικός χρόνος. Οι Metropolis και συνεργάτες τροποποίησαν την απλή μέθοδο Monte Carlo, αξιοποιώντας το γεγονός ότι, όπως μας διδάσκει η στατιστική θερμοδυναμική, ορισμένες περιοχές του χώρου απεικονίσεων συνεισφέρουν περισσότερο στη διαμόρφωση των ιδιοτήτων από ό,τι άλλες. Εισήγαγαν τη μέθοδο Metropolis Monte Carlo, όπου πραγματοποιείται δειγματοληψία των απεικονίσεων του συστήματος χαρακτηριστικών της θερμοδυναμικής ισορροπίας υπό δεδομένη θερμοκρασία «κατά σημασία» (importance sampling). Μοριακές απεικονίσεις, δηλαδή, που έχουν μεγαλύτερο στατιστικό βάρος δειγματοληπτούνται συχνότερα. Η επιτυχία του αλγόριθμου Metropolis έγκειται στην αξιοποίηση της θεωρίας αλυσίδων Markov για τον υπολογισμό των απεικονίσεων[1-3].



Σχήμα 4: Σχηματική απεικόνιση ενός εικονικού πειράματος υπολογισμού του βάθους του Νείλου, ώστε να συγκριθούν πρακτικά οι μέθοδοι Monte Carlo και Metropolis Monte Carlo. Με την απλή μέθοδο Monte Carlo πρέπει να ληφθούν μετρήσεις από κάθε κουκίδα του αριστερού σχήματος, ενώ με τη μέθοδο Metropolis Monte Carlo η μέτρηση του βάθους γίνεται απευθείας στον Νείλο [2]

Οι αλυσίδες Markov είναι ακολουθίες στοχαστικών δοκιμών, όπου το αποτέλεσμα κάθε δοκιμής ανήκει σε ένα πεπερασμένο σύνολο δυνατών εκβάσεων (χώρος απεικονίσεων) και εξαρτάται μόνο από την έκβαση της αμέσως προηγούμενης δοκιμής. Συνεπώς, άμεσα σχηματίζεται η έννοια του πίνακα της πιθανότητας μεταπτώσεως P , όπου P_{nm} η πιθανότητα ότι μια δοκιμή οδηγεί στην κατάσταση n , δεδομένου ότι η αμέσως προηγούμενη δοκιμή έχει οδηγήσει στην κατάσταση m . Ο παραπάνω πίνακας P είναι εξ ορισμού στοχαστικός δεδομένου ότι $\sum_n P_{nm} = 1$ για κάθε

m . Ακολούθως, ορίζεται το ιδιοδιάνυσμα Π του στοχαστικού πίνακα P για ιδιοτιμή 1, ως η οριακή κατανομή πιθανοτήτων καταστάσεων. Ο αλγόριθμος Metropolis θεωρεί μια κατανομή πιθανοτήτων καταστάσεων στο χώρο απεικονίσεων του συστήματος. Αρχικά δημιουργείται ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα σημείων υπό τη μορφή αλυσίδας Markov, όπου η πιθανότητα εμφάνισης μιας κατάστασης m είναι ίση με Π_m . Εν συνεχεία, ο πίνακας μεταπτώσεως της αλυσίδας Markov ορίζεται ως

$$P_{nm} = C_{nm} \text{ αν } \Pi_n \geq \Pi_m \quad (2)$$

$$C_{nm} \cdot \frac{\Pi_n}{\Pi_m} \text{ αν } \Pi_n < \Pi_m$$

$$P_{nm} = 1 - \sum_{n \neq m} P_{nm} \quad (3)$$

ενώ C_{nm} ορίζεται η πιθανότητα να επιχειρηθεί μια κίνηση από την κατάσταση m στην κατάσταση n .

Συνεπώς, ορίζεται ως κριτήριο Metropolis, η πιθανότητα αποδοχής μιας κίνησης η οποία είναι $\min\left(1, \frac{\Pi_n}{\Pi_m}\right)$, άρα

$$P_{nm} = C_{nm} \cdot \min\left(1, \frac{\Pi_n}{\Pi_m}\right) \quad (4)$$

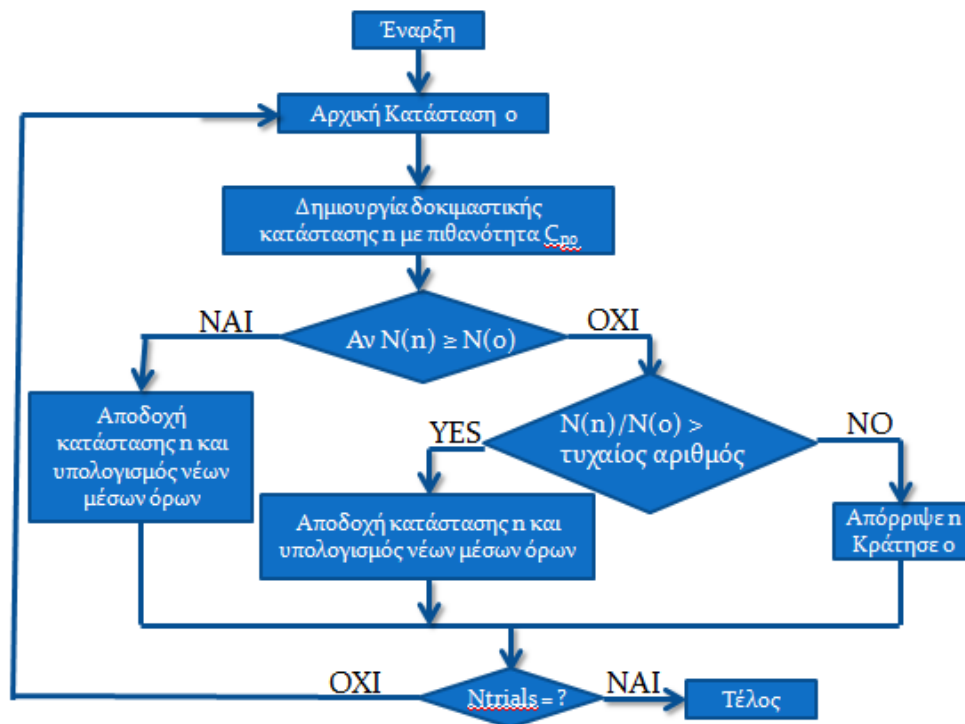
Αν η επιχειρούμενη κίνηση οδηγεί σε νέα κατάσταση n πιθανότερη από την παλιά κατάσταση m , τότε η n γίνεται αποδεκτή ως κατάσταση της αλυσίδας Markov. Αν όμως, η νέα κατάσταση n είναι λιγότερο πιθανή από την πρότερη κατάσταση m , τότε αν ο λόγος $\Pi_n / \Pi_m < 1$, η κίνηση απορρίπτεται και επιλέγεται μια νέα τυχαία κατάσταση n με αρχική ξανά την m . Αξιοπρόσεκτο είναι το γεγονός ότι η ισχύς της ορθότητας του κριτηρίου Metropolis βασίζεται κυρίως στο γεγονός ότι ο πίνακας P ικανοποιεί τη συνθήκη μικροσκοπικής αντιστρεπτότητας: Η πιθανότητα να επιτελεστεί μια κίνηση από την κατάσταση n στην κατάσταση m είναι ίση με την πιθανότητα κίνησης από την κατάσταση n στην κατάσταση m (εξίσωση 5).

$$\Pi_m P_{mn} = \Pi_n P_{nm} \quad (5)$$

Εύλογα δημιουργείται το ερώτημα πώς ο παραπάνω αλγόριθμος εφαρμόζεται στις μοριακές προσομοιώσεις. Στις μοριακές προσομοιώσεις, απώτερος σκοπός είναι η δημιουργία απεικονίσεων χαρακτηριστικών της θερμοδυναμικής ισορροπίας υπό δεδομένη θερμοκρασία. Συνεπώς, αξιοποιώντας τις κινήσεις Monte Carlo, δημιουργούνται νέες καταστάσεις του συστήματος όπου η πιθανότητα αποδοχής της κίνησης από την παλιά κατάσταση στην νέα δίδεται ως:

$$P_{acc}(m \rightarrow n) = \min\left(1, \frac{N(n)}{N(m)}\right) = \min\left(1, \exp\left[-\beta(U(n) - U(m))\right]\right) \quad (6)$$

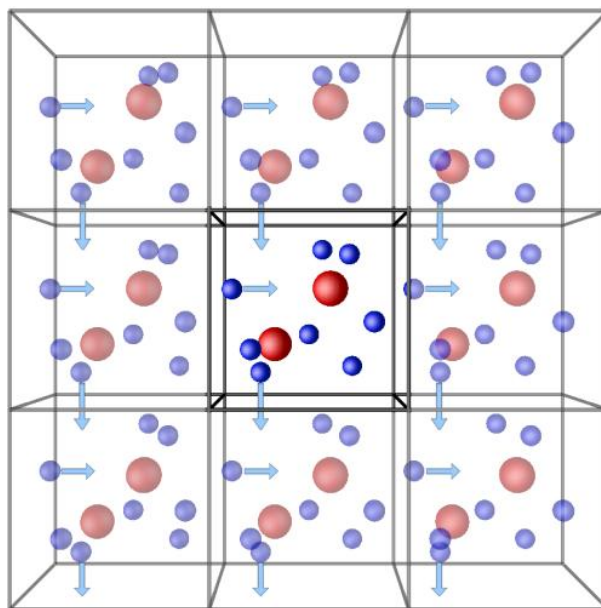
με $N(n)$ η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας και $U(n)$ τη δυναμική ενέργεια του συστήματος στην κατάσταση n [3].



Σχήμα 5: Αλγόριθμος Metropolis Monte Carlo

1.3.Περιοδικές Οριακές Συνθήκες

Οι μοριακές προσομοιώσεις πραγματοποιούνται σε ένα χώρο που ονομάζεται πρωταρχικό κουτί προσομοίωσης. Για την προσομοίωση ενός μόνο μορίου, αρκεί η ύπαρξη απλώς του κουτιού προσομοίωσης στο οποίο είναι περιορισμένες οι κινήσεις του μορίου. Όμως, στην περίπτωση περίπλοκων συστημάτων (λ.χ. ρευστά), η χρήση ενός περιορισμένου κουτιού προσομοίωσης είναι αναποτελεσματική, καθώς μόρια του ρευστού θα συσσωρεύονται στις γωνίες του κουτιού, εμφανίζοντας αφύσικες ασυνέχειες στην ενέργεια του συστήματος. Για αυτό τον λόγο εισήχθη η ιδέα των περιοδικών οριακών συνθηκών για τα πολύπλοκα συστήματα. Βασική αρχή τους είναι ότι αν ένα σωματίδιο εξέλθει από μια πλευρά του κουτιού, εισάγεται πάλι πίσω στο κουτί από την απέναντι πλευρά. Συνεπώς, στο δισδιάστατο χώρο δημιουργούνται άλλα 8 εικονικά κουτιά προσομοίωσης, γειτονικά του πρωταρχικού. Στον τρισδιάστατο χώρο ο αριθμός των γειτόνων είναι 26 (Σχήμα 6) [3].



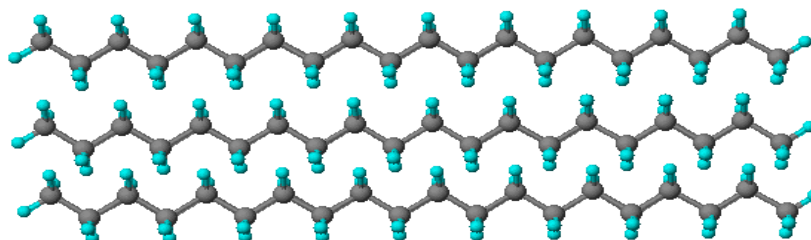
Σχήμα 6: Περιοδικές οριακές συνθήκες [7]

1.4. Το υλικό προσομοίωσης

Η επιδίωξη μιας καλύτερης ποιότητας ζωής οδήγησε τους ερευνητές στην ανάπτυξη καινοτόμων υλικών, αλλά και σε αναβάθμιση των ιδιοτήτων ήδη αναπτυχθέντων υλικών. Με άλλα λόγια, για να μπορούν να βελτιστοποιήσουν ιδιότητες όπως η ελαστικότητα ή η ηλεκτρική αγωγιμότητα, οι ερευνητές στράφηκαν στη δημιουργία σύνθετων υλικών όπου η μήτρα είναι ένα ήδη υπάρχον υλικό, και πρόσθετο είναι ένα διεσπαρμένο στη μήτρα υλικό, το οποίο εξασφαλίζει ενίσχυση της επιθυμητής ιδιότητας. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η εισαγωγή ινών άνθρακα σε μήτρα πολυπροπυλενίου για υλικά υψηλής αντοχής. Όμως, με την πάροδο των χρόνων, η ανάγκη για ακόμα πιο αποδοτικά υλικά αυξήθηκε με αποτέλεσμα οι ερευνητές να αρχίσουν στρέφονται σε πρόσθετα μικρότερου μεγέθους, όπου οι ιδιότητες των υλικών διαπιστώθηκε ότι είναι πιο ενισχυμένες. Για αυτό το λόγο δημιουργήθηκαν νανοδομημένα και νανοσύνθετα υλικά[8].

Τα νανοσύνθετα υλικά, διαφέρουν από τα απλά σύνθετα υλικά, ως προς το ότι το πρόσθετο υλικό έχει τουλάχιστον μια από τις διαστάσεις του στη νανοκλίμακα, ενώ παράλληλα είναι καταλλήλως διεσπαρμένο στο υλικό-μήτρα. Ένα τέτοιο παράδειγμα νανοσύνθετου υλικού είναι το υψηλού μοριακού βάρους πολυαιθυλένιο με διεσπαρμένους νανοσωλήνες άνθρακα, το οποίο αγγίζει ελαστικότητα τάξης μερικών GPa [9]. Παράλληλα άρχισε να γίνεται αντιληπτό ότι τα φαινόμενα στην νανοκλίμακα, επηρεάζουν τις μακροσκοπικές ιδιότητες του υλικού. Για αυτό το λόγο ξεκίνησαν να γίνονται μελέτες των φαινομένων νανοκλίμακας, και να εφαρμόζονται μοριακές προσομοιώσεις για να μελετηθούν αυτά τα φαινόμενα.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε το νανοσύνθετο με μήτρα πολυαιθυλενίου και πρόσθετο γραφίτη. Μεταξύ άλλων, αυτό το υλικό επιλέχθηκε διότι έχει μεγάλη τεχνολογική και βιομηχανική αξία, και στη συνέχεια θα παρουσιαστούν οι αιτίες επιλογής της συγκεκριμένης μήτρας και του συγκεκριμένου προσθέτου. Το πολυαιθυλένιο είναι το αποτέλεσμα του πολυμερισμού του αιθυλενίου και έχει πυκνότητα $0,78\text{g/cm}^3$.

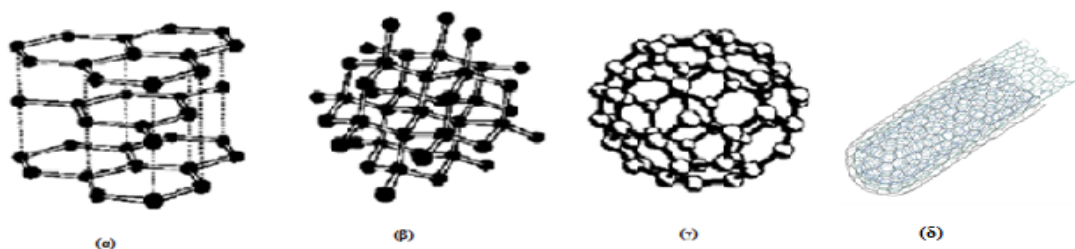


Σχήμα 7: Γραμμικό πολυαιθυλένιο [10]

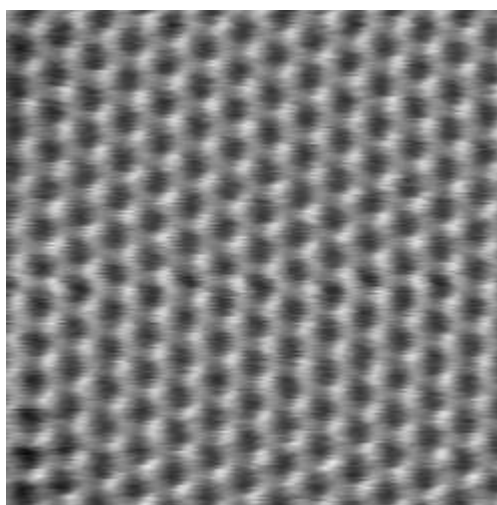
Το πολυαιθυλένιο από μόνο του έχει ιδιαίτερα καλές μηχανικές ιδιότητες, οι οποίες μεταβάλλονται αναλόγως με τη μέθοδο κατεργασίας στην οποία έχει υποβληθεί το υλικό κατά ή μετά τον πολυμερισμό. Με άλλα λόγια, κατά ή μετά τον πολυμερισμό, το πολυαιθυλένιο μπορεί να υποβληθεί σε κατεργασία με σκοπό την

παρασκευή παραγώγων του με διαφορετική πυκνότητα και μοριακό βάρος. Χαρακτηριστικά αναφέρονται το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE), το πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE) και το πολυαιθυλένιο πολύ υψηλού μοριακού βάρους (UHMWPE). Σε όποια μορφή και να βρίσκεται, το πολυαιθυλένιο είναι ελαφρύτερο των μεταλλικών υλικών και παράλληλα έχει καλές μηχανικές ιδιότητες. Για αυτό το λόγο, το πολυαιθυλένιο χρησιμοποιείται κατά κόρον στην βιομηχανία παραγωγής μέσων μεταφοράς, αφού λόγω του χαμηλού του βάρους, εξοικονομείται καύσιμο δεδομένου ότι το όχημα θα είναι ελαφρύτερο. Όμως, είναι επιθυμητό να ενισχυθούν ακόμα περισσότερο οι ιδιότητες της μήτρας πολυαιθυλενίου, με σκοπό τα πλαστικά τμήματα του οχήματος να αντικαταστήσουν τα περισσότερα μεταλλικά τμήματα [11,12].

Σαν πρόσθετα υλικά σε σύνθετα και νανοσύνθετα υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν μεταλλικά υλικά, πολυμερικά υλικά (πιο σπάνιο) και κεραμικά υλικά. Μεταξύ αυτών, ιδιαίζουσα θέση κατέχουν οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα. Ο άνθρακας στη φύση μπορεί να βρεθεί σε πάρα πολλές αλλοτροπικές μορφές, όπως ο γραφίτης, το διαμάντι, τα φουλερένια, τα γραφένια, οι νανοσωλήνες άνθρακα, τα νανοδιαμάντια, οι νανοκρυσταλλικοί γραφίτες, οι νανοταινίες γραφενίου, καθώς και άλλες νανοδομές γραφίτη[8].



Σχήμα 8: Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα. Το (α) είναι ο γραφίτης, το (β) το διαμάντι, το (γ) το φουλερένιο και το (δ) ο νανοσωλήνας άνθρακα [13]



Σχήμα 9: Εικόνα STM γραφιτικού πλέγματος [14]

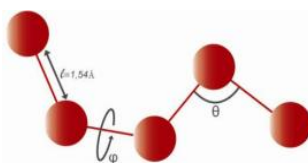
Αυτές οι αλλοτροπικές μορφές διαφέρουν μεταξύ τους στον τρόπο με τον οποίο διατάσσονται τα άτομα του άνθρακα στο χώρο. Λόγου χάρη, στο γραφίτη, τα άτομα άνθρακα είναι κατανομημένα σε κυψελοειδή φύλλα, ενώ στο διαμάντι η διάταξη τους είναι πολύ πιο σύνθετη. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον εμφανίζει το γεγονός ότι κάθε αλλοτροπική μορφή έχει και διαφορετικές ιδιότητες, π.χ. ο γραφίτης έχει χαμηλότερη σκληρότητα από το διαμάντι, ενώ κάποιες άλλες δομές, όπως τα γραφένια, έχουν σκληρότητα συγκρίσιμη του διαμαντιού. Όμως, οι περισσότερες από αυτές τις αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα έχουν ιδιαίτερα υψηλό κόστος παραγωγής (λ.χ. ένα γραμμάριο νανοσωλήνων άνθρακα κοστίζει 100 \$). Για αυτό το λόγο, η βιομηχανία έχει στραφεί κυρίως στην εκμετάλλευση του γραφίτη, ο οποίος διαπιστώθηκε ότι όσο μειώνεται το μέγεθος του σαν πρόσθετο υλικό, τόσο πιο καλές ιδιότητες έχει, εξ ου και η ανακάλυψη του γραφενίου, που είναι τεχνικά ένα φύλλο γραφίτη. Παράλληλα, ο γραφίτης χρησιμοποιείται υπό τη μορφή αιθάλης (carbon black) στη βιομηχανία των ελαστομερών. Συνεπώς, κρίθηκε ενδιαφέρον να μελετηθεί ένα νανοςύνθετο υλικό με μήτρα πολυαιθυλενίου και πρόσθετο γραφίτη. Να σχολιαστεί ότι με αντίστοιχη μελέτη μπορεί να γίνει αναγωγή σε νανοςύνθετα γραφενίου με πολυαιθυλένιο [8,15].

2. Υπολογιστικά στοιχεία

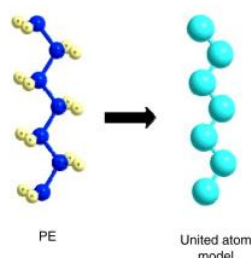
2.1. Το μοντέλο του πολυαιθυλενίου.

Το πολυαιθυλένιο που προσομοιώθηκε κατασκευάστηκε αξιοποιώντας τη θεωρία περιστροφικών ισομερικών καταστάσεων (Rotational Isomeric State, RIS). Η θεωρία RIS αναφέρει ότι το πολυμερές αποτελείται από υποθετικά περιστροφικά ισομερή, τα οποία στο σύνολο τους απαρτίζουν τη διαμόρφωση του πολυμερούς στο χώρο. Σε ένα περιστροφικό ισομερές οι τιμές των διεδρων γωνιών έχουν μια συγκεκριμένη 'προτίμηση', αναλόγως με το είδος του πολυμερούς. Στην περίπτωση του πολυαιθυλενίου οι διακριτές καταστάσεις των διεδρων γωνιών είναι $-120^{\circ}, 0^{\circ}$ και 120° [16].

Όλα τα στάδια της προσομοίωσης βασίζονται στο μοντέλο των ενοποιημένων ατόμων (united atoms). Το πολυμερές αντί να αποτελείται από αλληλουχίες μεθυλενίων με διακριτά τα άτομα άνθρακα και υδρογόνου, θεωρείται ότι αποτελείται από αλληλουχία ανθράκων που έχουν απορροφήσει τα άτομα υδρογόνου. Ως αποτέλεσμα, κάθε ενοποιημένο άτομο είναι στην ουσία μια 'χάντρα' στο πολυμερές. Η συγκεκριμένη προσέγγιση έγινε για τη μείωση των βαθμών ελευθερίας του συστήματος. Αρχικά, δημιουργείται μια τυχαία αρχική τριάδα συντεταγμένων του πολυμερούς και έπειτα χτίζεται το υπόλοιπο πολυαιθυλένιο, δεσμό προς δεσμό. Παράλληλα, στο χτίσιμο του πολυαιθυλενίου διατηρείται σταθερή η τιμή των δεσμών μεταξύ των ενοποιημένων ατόμων (1.54 \AA), ενώ το παραγόμενο πολυμερές έχει προδιαγεγραμμένη τιμή πυκνότητας (0.78 g/cm^3). Αξίζει να σχολιαστεί το γεγονός, ότι το πολυμερές αφότου χτιστεί, με χρήση του πακέτου LAMMPS περιορίζεται στον άξονα z με ένα δυναμικό σκληρού τοίχου (hard wall), ώστε έπειτα στον αλγόριθμο Monte Carlo να εισαχθεί στο σύστημα η επίδραση του γραφίτη στο πολυμερές με ένα λεπτομερέστερο δυναμικό.



Σχήμα 10: Σχηματική απεικόνιση πολυαιθυλενίου με χρήση μοντέλου ενοποιημένων ατόμων



Σχήμα 11: Χρήση μοντέλου ενοποιημένων ατόμων για πολυαιθυλένιο [17]

2.2 Η ενέργεια του συστήματος

Η δυναμική ενέργεια του νανοσυνθέτου απαρτίζεται από δυο συνιστώσες, τη δεσμική και τη μη δεσμική ενέργεια του συστήματος. Ακολούθως παρουσιάζεται ο τύπος υπολογισμού της συνολικής ενέργειας του συστήματος.

$$U_{\text{tot}} = U_{L\text{jinter}} + U_{L\text{jintra}} + U_{\text{bend}} + U_{\text{tor}} + U_{\text{graph}} \quad (7)$$

2.2.1 Δεσμική και μη δεσμική ενέργεια του πολυαιθυλενίου

Ως δεσμική ενέργεια του πολυαιθυλενίου χαρακτηρίζεται η ενέργεια των γωνιών των δεσμών και η ενέργεια των διέδρων γωνιών του πολυμερούς. Οι συνεισφορές αυτές περιγράφονται από τις συναρτησιακές εκφράσεις:

$$\frac{U_{\text{bend}}(\theta)}{k_B} = \frac{1}{2} k_{\theta} (\theta - \theta_0)^2 \quad (8)$$

$$\frac{U_{\text{tor}}(\varphi)}{k_B} = \sum_{i=0}^8 c_i \cos^i \varphi \quad (9)$$

όπου $U_{\text{bend}}(\theta)$ και $U_{\text{tor}}(\theta)$ οι ενέργειες γωνιών δεσμών και διέδρων αντίστοιχα. Οι παράμετροι k_{θ} , θ_0 και c_i ($i = 1-8$) λαμβάνονται από υπολογισμούς των Mavrantzas et al [18] και παρατίθενται στον πίνακα :

Πίνακας 1: Παράμετροι υπολογισμού δεσμικής και στροφικής ενέργειας

$k_{\theta} = 62500 \text{ Krad}^{-2}$	$c_4 = 2227\text{K}$
$\theta_0 = 114^{\circ}$	$c_5 = 1966\text{K}$
$c_1 = 1001\text{K}$	$c_6 = -4489\text{K}$
$c_2 = -303\text{K}$	$c_7 = -1736\text{K}$
$c_3 = -3612\text{K}$	$c_8 = 2817\text{K}$

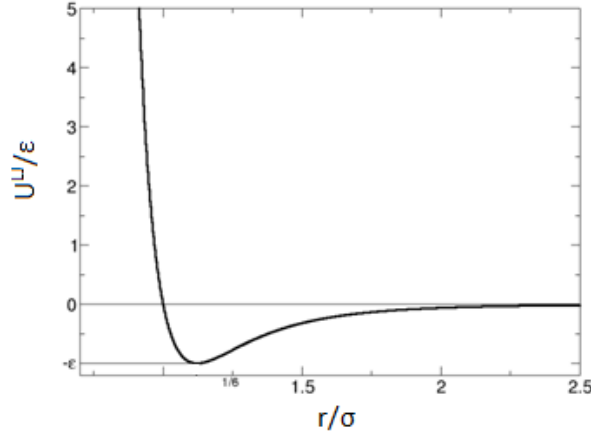
Η μη δεσμική συνιστώσα της ενέργειας του συστήματος διακρίνεται ανάλογα με τις αλληλεπιδράσεις του πολυμερούς. Συνεπώς, υπάρχει το δυναμικό αλληλεπίδρασης μεταξύ ενοποιημένων ατόμων ίδιας αλυσίδας, το δυναμικό αλληλεπίδρασης μεταξύ ενοποιημένων ατόμων διαφορετικών αλυσίδων και το δυναμικό του γραφίτη.

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ ενοποιημένων ατόμων ίδιων ή διαφορετικών αλυσίδων πολυμερούς υπακούουν στο δυναμικό Lennard - Jones, συνεπώς :

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (10)$$

$i, j = \text{CH}_2, \text{CH}_3$

όπου $\sigma_{ij} = 3.950 \text{ \AA}$, η μέση ακτίνα ατόμων
και $\varepsilon_{ij} = 0.09141 \text{ kcal/mol}$ το βάθος πηγαδιού του δυναμικού.



Σχήμα 12: Τυπική μορφή δυναμικού Lennard-Jones [19]

Να τονιστεί ότι για άτομα ίδιας αλυσίδας η (10) εφαρμόζεται για άτομα που απέχουν μεταξύ τους κατά τουλάχιστον 4 δεσμούς. Για χάρη υπολογιστικής ταχύτητας, χρησιμοποιήθηκαν τρεις υπολογιστικές τεχνικές, δυο εκ των οποίων προτάθηκαν από τον Allen [1] : το δυναμικό αλληλεπίδρασης του πολυαιθυλενίου έχει πινακοποιηθεί, ενώ έχουν αξιοποιηθεί λίστες γειτόνων για τον υπολογισμό των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων. Η τρίτη υπολογιστική τεχνική που αξιοποιήθηκε για εξοικονόμηση υπολογιστικού χρόνου ήταν ότι το δυναμικό ζευγών L-J, αποκόπηκε σε απόσταση $r_c=r_2=2.2\sigma$, δηλαδή λαμβάνονται υπόψη μόνον οι αλληλεπιδράσεις ατόμων που απέχουν λιγότερο από r_2 . Για την εξάλειψη των ασυνεχειών που σχετίζονται με την αποκοπή του δυναμικού, χρησιμοποιείται ένα πολυώνυμο πέμπτου βαθμού (*quintic spline*) για αποστάσεις μεταξύ $r_1=1.45\sigma$ και $r_2=2.2\sigma$ [20], συνεπώς η εξίσωση (10) τροποποιείται ως εξής:

$$U(r) = \begin{cases} U_{LJ}(r), & r < r_1 \\ \varepsilon(1-\xi)^3 \left[\frac{U_1}{\varepsilon} + \left(3\frac{U_1}{\varepsilon} + \Delta \frac{U_1'}{\varepsilon/\sigma} \right) \xi + \left(6\frac{U_1}{\varepsilon} + 3\Delta \frac{U_1'}{\varepsilon/\sigma} + \frac{\Delta^2}{2} \frac{U_1''}{\varepsilon/\sigma^2} \right) \xi^2 \right], & r_1 \leq r < r_2 \\ 0, & r \geq r_2 \end{cases} \quad (11)$$

όπου $\xi=(r-r_1)/(r_2-r_1)$, $\Delta=(r_2-r_1)/\sigma$, και U_1, U_1', U_1'' η τιμή, η πρώτη και η δεύτερη παράγωγος του δυναμικού L-J για $r=r_1$.

Να σημειωθεί επίσης ότι στο δυναμικό που χρησιμοποιήθηκε δεν συμπεριλήφθηκαν οι συνεισφορές ουράς του δυναμικού.

2.2.2 Το δυναμικό του γραφίτη

Το δυναμικό του γραφίτη που χρησιμοποιείται στον κώδικα για την προσομοίωση των πλακών γραφίτη είναι μορφής Lennard-Jones και προτάθηκε από τον Steele[21]. Αξιοποιεί τη συμμετρία του κρυσταλλικού υποστρώματος του γραφίτη, ενσωματώνοντας στο δυναμικό μετασχηματισμό Fourier και συναρτήσεις Bessel.

$$V_w(\mathbf{r}) = V_0(z) + \sum_{n>0} V_n(z) f_n(s_1, s_2) \quad (12)$$

$$V_0(z) = \frac{4\pi\sigma_{pe}^2 \varepsilon_{pe}}{a_s} \sum_{a=0}^{\infty} \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma_{pe}}{z + \alpha d} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{pe}}{z + \alpha d} \right)^4 \right] \quad (13)$$

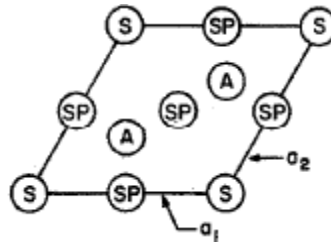
$$V_n(z) = \frac{2\pi\sigma_{pe}^6 \varepsilon_{pe}}{a_s} \left[\frac{\sigma_{pe}^6}{30} \left(\frac{g_n}{2z} \right)^5 K_5(g_n z) - 2 \left(\frac{g_n}{2z} \right)^2 K_2(g_n z) \right] \quad (14)$$

Το $V_w(\mathbf{r})$ είναι το δυναμικό του γραφίτη και $V_0(z)$ και $\sum_{n>0} V_n(z) f_n(s_1, s_2)$ οι δύο βασικές συνιστώσες του, ενώ οι μεταβλητές s_1, s_2 , καθώς και τα g_n και οι συναρτήσεις f_n , K_5 , K_2 ορίζονται στη συνέχεια του κειμένου.

Η συνιστώσα $V_0(z)$ του δυναμικού είναι μορφής 10-4 (καθώς εξαρτάται από την αντίστροφη 10^η και 4^η δύναμη της απόστασης) και είναι άθροισμα όρων καθένας από τους οποίους εξαρτάται μόνο από τη z συντεταγμένη του τμήματος πολυμερούς (μεθυλενίου ή μεθυλίου) του οποίου η αλληλεπίδραση με το γραφίτη υπολογίζεται. Κάθε όρος αντιστοιχεί στην αλληλεπίδραση του θεωρούμενου τμήματος του με ένα ολόκληρο στρώμα γραφίτη, μέσα στο οποίο η πυκνότητα ατόμων άνθρακα έχει ομογενοποιηθεί. Το δεύτερο μέρος του δυναμικού είναι μια σειρά Fourier. Κάθε όρος της σειράς εξαρτάται από τις τρεις καρτεσιανές συντεταγμένες θεωρούμενου τμήματος (z , συντεταγμένη κάθετα προς την επιφάνεια του γραφίτη και s_1, s_2 , ανηγμένες συντεταγμένες εντός μιας επιφανειακής μοναδιαίας κυψελίδας του πρώτου στρώματος). Με d συμβολίζεται η απόσταση μεταξύ διαδοχικών στρωμάτων γραφενίου στο γραφίτη. Μέσω της σειράς αυτής λαμβάνεται υπ' όψη η λεπτομερής επιφανειακή τοπογραφία του πρώτου στρώματος. Οι πρώτοι πέντε όροι της σειράς Fourier υπολογίζονται σύμφωνα με τις υποδείξεις του Steele [21]. Οι Mansfield και Θεοδώρου εφάρμοσαν το άθροισμα 10-4 για τα 64 πρώτα στρώματα του γραφίτη. Για τα υπόλοιπα, μέχρι το άπειρο, προέβησαν σε ομογενοποίηση της πυκνότητας των ατόμων άνθρακα και στις τρεις διαστάσεις, πράγμα που οδήγησε σε έναν όρο δυναμικού 9-3. Έτσι, υπολόγισαν το $V_0(z)$ μέσω της έκφρασης 15.

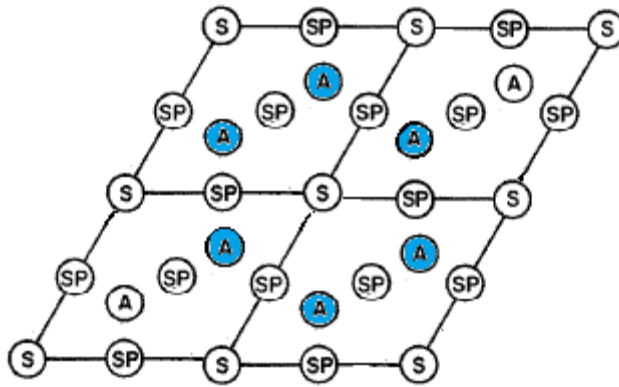
$$V_0(z) = \frac{4\pi\sigma_{pe}^2 \varepsilon_{pe}}{a_s} \sum_{a=0}^{64} \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma_{pe}}{z + \alpha d} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{pe}}{z + \alpha d} \right)^4 \right] + \frac{4\pi\sigma_{pe}^3 \varepsilon_{pe}}{3a_s d} \left[\frac{2}{15} \left(\frac{\sigma_{pe}}{z + 64d} \right)^9 - \left(\frac{\sigma_{pe}}{z + 64d} \right)^3 \right] \quad (15)$$

Τα σ_{pe} και ε_{pe} είναι το βάθος πηγαδιού (well depth) και η μέση μοριακή διάμετρος (collision diameter) κατά Lennard-Jones για το σύστημα γραφίτη-τμήματος πολυαιθυλενίου και υπολογίζονται ως $\sigma_{pe} = \sigma_{\text{πολυμερές}} + \sigma_{\text{γραφίτη}} / 2$ (αριθμητικός μέσος), και $\varepsilon_{pe} = (\varepsilon_{\text{πολυμερές}} \cdot \varepsilon_{\text{γραφίτη}})^{1/2}$ (γεωμετρικός μέσος), σύμφωνα με το συνδυαστικό κανόνα Lorentz-Berthelot. Για το παρόν σύστημα χρησιμοποιήθηκαν για το γραφίτη $\sigma_{\text{γραφίτη}} = 3.4 \text{ \AA}$ και $\varepsilon_{\text{γραφίτη}} / k = 28 \text{ K}$, ενώ για το πολυαιθυλένιο, $\sigma_{\text{πολυμερές}} = 3.95 \text{ \AA}$ και $\varepsilon_{\text{πολυμερές}} / k = 46 \text{ K}$, όπου το k είναι η σταθερά Boltzmann και ισούται με $0.0019872041 \text{ kcal/mol/K}$. Η παράμετρος a_s είναι το εμβαδό της μοναδιαίας κυψελίδας (surface unit cell area) του γραφίτη στρώματος (γραφενίου), που έχει σχήμα ρόμβου. Υπολογίζεται ως το μέτρο του εξωτερικού γινομένου των πλεγματικών διανυσμάτων a_1, a_2 . Τα πλεγματικά διανύσματα σχηματίζουν γωνία 120° , ενώ σύμφωνα με το μοναδιαίο κελί του πλέγματος που παρουσιάζεται στο Σχήμα 13 τα μήκη τους αποδεικνύεται ότι ισούται με $\sigma_{ss}\sqrt{3} = 2.46 \text{ \AA}$, όπου σ_{ss} η απόσταση μεταξύ 2 γειτονικών ατόμων γραφίτη στο κελί (με A στο Σχήμα 13). Συνεπώς, το εμβαδόν a_s ισούται με 10.48 \AA^2 [21].

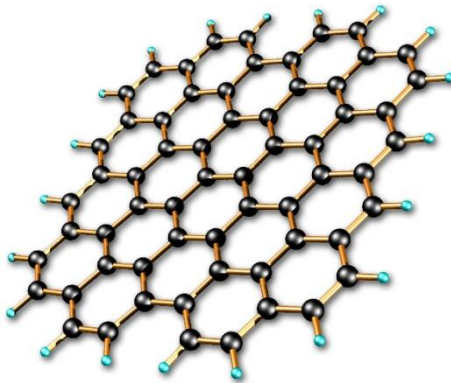


Σχήμα 13: Το μοναδιαίο κελί ενός γραφίτη πλέγματος. Με A σημειώνονται τα άτομα άνθρακα που υπάρχουν στο θεωρημένο πλεγματικό κελί, SP τα σαγματικά σημεία του δυναμικού της επιφάνειας και S τα σημεία όπου το δυναμικό της επιφάνειας παρουσιάζει ελάχιστα και όπου θα προτιμούσε να προσροφηθεί κάποιο άτομο. [21]

Στο Σχήμα 13 παρατηρείται ότι στο μοναδιαίο κελί του πλέγματος υπάρχουν 2 άτομα γραφίτη, κάτι διαφορετικό από το κλασσικό εξαγωνικό κελί ενός γραφίτη πλέγματος (Σχήμα 15). Στο Σχήμα 14 παρουσιάζονται τέσσερα μοναδιαία κελιά ενός γραφίτη επιπέδου, σύμφωνα με τη θεώρηση του Steele, ώστε να αναδειχθεί ότι ικανοποιείται την εξαγωνική διάταξη των ατόμων άνθρακα στο επίπεδο γραφίτη. Με μπλέ χρώμα παρουσιάζονται τα άτομα γραφίτη που συνιστούν μια εξαγωνική κυψέλη στο γραφίτη επίπεδο.



Σχήμα 14: Τέσσερα μοναδιαία κελιά κατά Steele, όπου αναδεικνύεται η εξαγωνική κυψελοειδής διάταξη των ατόμων γραφίτη. Με Α σημειώνονται τα άτομα άνθρακα που υπάρχουν στο θεωρημένο πλεγματοκικό κελί, SP τα σαγματικά σημεία του δυναμικού της επιφάνειας και S τα σημεία όπου το δυναμικό της επιφάνειας παρουσιάζει ελάχιστα και όπου θα προτιμούσε να προσροφηθεί κάποιο άτομο. [21]



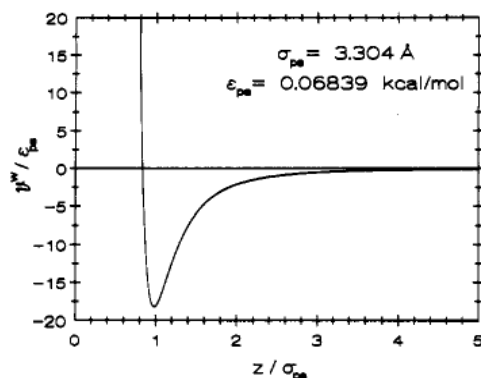
Σχήμα 15: Ένα φύλλο γραφενίου όπου παρουσιάζεται το κυψελοειδές εξαγωνικό κελί του γραφίτη[22]

Οι μεταβλητές g_n είναι τα μήκη των διανυσμάτων που προκύπτουν από την άθροιση των ακέραιων πολλαπλάσιων των διανυσμάτων του πλέγματος στον αντίστροφο χώρο, ενώ K_2 και K_5 είναι οι τροποποιημένες συναρτήσεις Bessel δεύτερης τάξης. Οι τιμές των παραμέτρων g_n και των συναρτήσεων f_n λαμβάνονται από τον Πίνακα 2, σύμφωνα με τους υπολογισμούς του Steele.

Πίνακας 2: Οι μεταβλητέ g_n και οι συναρτήσεις Fourier f_n

n	$g_n \cdot a/(2\pi)$	$f_n(s_1, s_2)/2$
1	$2/\sqrt{3}$	$-\ [\cos(2\pi s_1) + \cos(2\pi s_2) + \cos(2\pi(s_1+s_2))]$
2	2	$2[\cos(2\pi(s_1+2s_2)) + \cos(2\pi(2s_1+s_2)) + \cos(2\pi(s_1-s_2))]$
3	$4/\sqrt{3}$	$-\ [\cos(4\pi s_1) + \cos(4\pi s_2) + \cos(4\pi(s_1+s_2))]$
4	$2\sqrt{7/3}$	$-\ [\cos(2\pi(3s_1+s_2)) + \cos(2\pi(s_1+3s_2)) + \cos(2\pi(3s_1+2s_2)) + \cos(2\pi(2s_1+3s_2)) + \cos(2\pi(s_1-2s_2)) + \cos(2\pi(2s_1-s_2))]$
5	$6/\sqrt{3}$	$2[\cos(6\pi s_1) + \cos(6\pi s_2) + \cos(6\pi(s_1+s_2))]$

Με a = το μέτρο των πλεγματοκικών διανυσμάτων $a_1, a_2 = 2.46 \text{ \AA}$



Σχήμα 16: Το δυναμικό αλληλεπίδρασης αλληλεπίδρασης με μια ημιάπειρη φάση γραφίτη ενός τμήματος πολυαιθυλενίου (μεθυλενίου ή μεθυλίου) τοποθετημένου ακριβώς πάνω από το κέντρο ενός εξάγωνου ατόμων άνθρακα ($s_1=s_2=0$) του πρώτου στρώματος, συναρτήσει της απόστασης z από το πρώτο στρώμα [23]

2.3 Ο λόγος χρήσης της προσομοίωσης Monte Carlo

Αξιοποιώντας τη θεωρία RIS, το πολυμερές που κατασκευάζεται βρίσκεται σε μια μοριακή απεικόνιση υψηλής ενέργειας, καθώς δεν έχουν ληφθεί υπ' όψη λεπτομερώς οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις. Στη συνέχεια, η απεικόνιση υποβάλλεται σε ενεργειακή ελαχιστοποίηση, χρησιμοποιώντας τις ρουτίνες ελαχιστοποίησης του LAMMPS (minimizer) και το σύστημα πέφτει σε μια κατάσταση τοπικού ελαχίστου της δυναμικής ενέργειας. Τονίζεται ότι αυτό το ελάχιστο είναι τοπικό και όχι ολικό ελάχιστο, ενώ η ελαχιστοποίηση πραγματοποιείται για μηδενική θερμοκρασία.

Για να γίνει δειγματοληψία απεικονίσεων αντιπροσωπευτικών του πραγματικού συστήματος υπό πεπερασμένη θερμοκρασία, η απεικόνιση που λαμβάνεται από την ενεργειακή ελαχιστοποίηση υποβάλλεται σε προσομοίωση Monte Carlo. Ουσιαστικά οι κινήσεις Monte Carlo, λόγω του ότι υπακούουν στο κριτήριο Metropolis, οδηγούν το σύστημα προς τη σωστή περιοχή του χώρου απεικονίσεων, που συνεισφέρει στις ιδιότητές του. Συνεπώς, όσο περισσότερες αποτελεσματικές κινήσεις Monte Carlo πραγματοποιηθούν, τόσο πιο κοντά στη σωστή θερμοδυναμική κατάσταση ισορροπίας (ελάχιστο της ενέργειας Helmholtz υπό δεδομένο όγκο και θερμοκρασία) θα βρεθεί το σύστημα και άρα τόσο πιο κοντά στην πραγματικότητα.

Ασφαλώς, όπως και σε κάθε πείραμα, έτσι και στο υπολογιστικό είναι αναγκαίο να υπάρχουν ορισμένες ενδείξεις που να υποδεικνύουν ότι η διαδικασία είναι επιτυχημένη. Στην περίπτωση του παρόντος υπολογιστικού πειράματος Monte Carlo αυτές οι ενδείξεις είναι:

η ενέργεια του συστήματος
τα δομικά χαρακτηριστικά του συστήματος.

Ως δομικά χαρακτηριστικά του συστήματος εξετάζονται στην παρούσα διπλωματική, η μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα των αλυσίδων πολυμερούς, οι ιδιοτιμές του τανυστή της γυροσκοπικής ακτίνας και ο προσανατολισμός των ιδιοδιανυσμάτων του, ο μέσος όρος του τετραγώνου της απόστασης του διανύσματος απ' άκρο σε άκρο των αλυσίδων, η κατανομή πυκνότητας του πολυμερούς και ο προσανατολισμός των δεσμών των αλυσίδων.

2.4 Οι κινήσεις Monte Carlo

Οι κινήσεις MC που επιστρατεύονται εδώ για πολυμερικά τήγματα διακρίνονται σε δύο κατηγορίες. Στην πρώτη κατηγορία μεταβάλλεται η θέση ενός μόνο μονομερούς τμήματος της αλυσίδας, ενώ στη δεύτερη κατηγορία μεταβάλλονται οι θέσεις περισσότερων πολυμερών τμημάτων μιας ή και περισσότερων αλυσίδων του τήγματος. Οι κινήσεις στην πρώτη κατηγορία είναι κυρίως τοπικές κινήσεις του μονομερούς στην αλυσίδα και κύριος σκοπός είναι να λιπάνουν το σύστημα για να διευκολυνθεί η πραγματοποίηση των κινήσεων της δεύτερης κατηγορίας, οι οποίες και μεταβάλλουν αποτελεσματικότερα τις απεικονίσεις του συστήματος.

Στην παρούσα εργασία επιχειρούνται έξι κινήσεις. Οι τρεις πρώτες ανήκουν στην κατηγορία των απλών κινήσεων και είναι οι flip και rotation ενώ οι υπόλοιπες τέσσερις είναι μεταβλητής συνδετικότητας, και είναι οι ερπυσμός (reptation), συντονισμένη περιστροφή (concerted rotation), διπλή γεφύρωση (double-rebridging) και ενδομοριακή διπλή αναγεφύρωση (intramolecular double rebridging). Αν και είναι διαφορετικά είδη προσομοιώσεων MC, αυτές οι κινήσεις διέπονται από ορισμένα κοινά χαρακτηριστικά. Καταρχάς, σε όλες αυτές τις κινήσεις ελέγχεται αν η νέα (ή οι νέες) θέσεις του πολυμερούς συμπίπτουν με άτομα τα οποία ανήκουν σε άλλες αλυσίδες ή την ίδια αλυσίδα, αλλά και με το τείχος του γραφίτη που βρίσκεται στον άξονα z , στις θέσεις $z = 0$ και $z = L$, με L τη διάσταση του κουτιού της προσομοίωσης. Παράλληλα σε όλες τις κινήσεις πραγματοποιείται έλεγχος για αποδοχή ή απόρριψη τους σύμφωνα με το κριτήριο Metropolis. Συνεπώς, σύμφωνα με την εξίσωση 6, για την πιθανότητα αποδοχής της κίνησης, υπολογίζεται η διαφορά μεταξύ της νέας (μετά την επιχειρούμενη κίνηση) και της παλαιάς ενέργειας (πριν από την επιχειρούμενη κίνηση) του συστήματος, και αυτή η διαφορά πολλαπλασιάζεται με τον συντελεστή β (με $\beta = 1/kT$). Το εκθετικό του γινομένου (ο παράγοντας Boltzmann) συγκρίνεται με ένα τυχαίο αριθμό και αν το εκθετικό είναι μεγαλύτερο, τότε η κίνηση γίνεται αποδεκτή και γίνεται καταγραφή των νέων χαρακτηριστικών του συστήματος. Φορμαλιστικά, η παραπάνω διαδικασία αποτυπώνεται ακολούθως.

Έστω:

ΔE η μεταβολή της συνολικής ενέργειας του συστήματος, συνέπεια της επιχειρούμενης κίνησης

$$\beta=1/kT$$

$rand$ ο τυχαίος αριθμός

Αν $\exp(\beta \cdot \Delta E) > rand$, τότε η κίνηση γίνεται αποδεκτή και καταγράφονται οι αλλαγές στις συντεταγμένες και την ενέργεια του συστήματος. Αλλιώς αν $\exp(\beta \cdot \Delta E) < rand$ τότε η συγκεκριμένη κίνηση απορρίπτεται και πραγματοποιείται η επόμενη κίνηση[24].

2.4.1.Flip

Η κίνηση flip, είναι η πιο απλή κίνηση που συναντάται στο συγκεκριμένο σύστημα. Επιλέγεται τυχαίως ένα άτομο σε μια αλυσίδα του συστήματος, και αυτό το άτομο περιστρέφεται κατά γωνία τυχαία επιλεγμένη με ίση πιθανότητα στο διάστημα $[-\Delta\phi_{\max}, \Delta\phi_{\max})$ με ϕ_{\max} εδώ ίση με 10^0 , στο μεσοκάθετο επίπεδο που ορίζουν το άτομο αυτό και τα δύο γειτονικά δεσμικά του άτομα, διατηρώντας παράλληλα σταθερή τη γωνία που σχηματίζει με τα δύο γειτονικά δεσμικά του άτομα. Έπειτα ελέγχεται αν αυτή η νέα θέση του μονομερούς (ή ακριβέστερα επαναλαμβανόμενης μονάδας) επικαλύπτει κάποιο από τα υπόλοιπα ενοποιημένα άτομα που είναι παρόντα στο σύστημα. Επιπρόσθετα, εξετάζεται αν η νέα αυτή θέση συμπίπτει με το τοίχωμα του γραφίτη. Αν οι δυο παραπάνω συνθήκες δεν ικανοποιούνται, τότε η κίνηση απορρίπτεται. Εφόσον η κίνηση δεν έχει απορριφθεί ως τώρα, υπολογίζεται ο παράγοντας Boltzmann και ελέγχεται αν τελικά πρέπει να γίνει δεκτή η κίνηση ή όχι. Όμως, επειδή η κίνηση μεταβάλλει δυο γωνίες δεσμών και μέχρι τέσσερις διέδρες γωνίες, ο παράγοντας Boltzmann τροποποιείται ως :

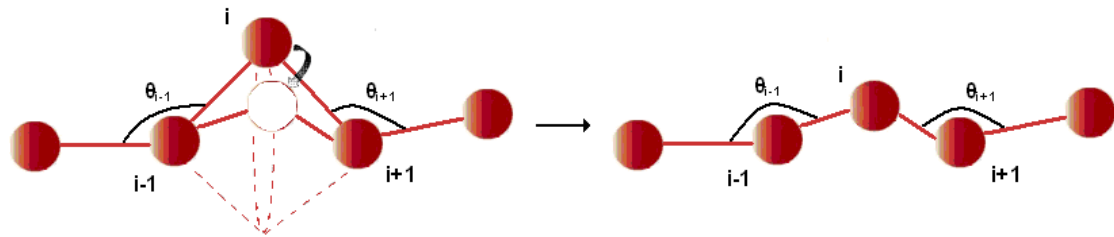
$$P_{acc}(m \rightarrow n) = \min \left(1, \frac{\sin \theta_{i-1}^{(n)} \sin \theta_{i+1}^{(n)}}{\sin \theta_{i-1}^{(m)} \sin \theta_{i+1}^{(m)}} e^{-\Delta U_{m \rightarrow n}} \right) \quad (16)$$

όπου m η αρχική κατάσταση

n η νέα κατάσταση

$\theta_{i-1}, \theta_{i+1}$ οι δεσμικές γωνίες

Τέλος αν η κίνηση είναι δεκτή, ανανεώνονται οι συντεταγμένες και η ενέργεια του συστήματος [24]. Στο Σχήμα 17 παρουσιάζεται η κίνηση :



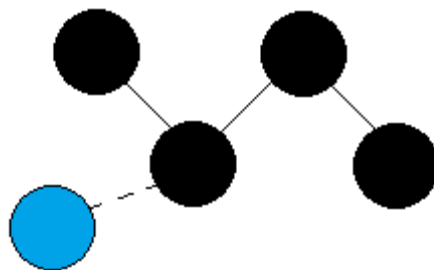
Σχήμα 17: Σχηματική αναπαράσταση της κίνησης Flip.

2.4.2. End-Rotation

Η κίνηση end rotation είναι η περιστροφή του τελευταίου μονομερούς της πολυμερικής αλυσίδας (του άκρου του πολυμερούς) κατά μια τυχαία γωνία. Όπως και στη flip επιλέγεται τυχαία μια αλυσίδα και ένα από τα δύο άκρα της αλυσίδας. Επιλέγοντας το ένα άκρο μιας αλυσίδας, πραγματοποιείται η περιστροφή του γύρω από τον προηγούμενο δεσμό κατά μία δίεδρη γωνία φ που επιλέγεται τυχαία με ίση πιθανότητα στο διάστημα $[-\pi, \pi)$. Ταυτόχρονα, μεταβάλλεται και η γωνία θ δεσμού σύμφωνα με την κατανομή Boltzmann της δυναμικής ενέργειας κάμψης της γωνίας δεσμών U_{bend} που ευνοεί τις διαμορφώσεις χαμηλής ενέργειας :

$$P(\theta) \propto e^{-\beta U_{\text{bend}}} \quad (17)$$

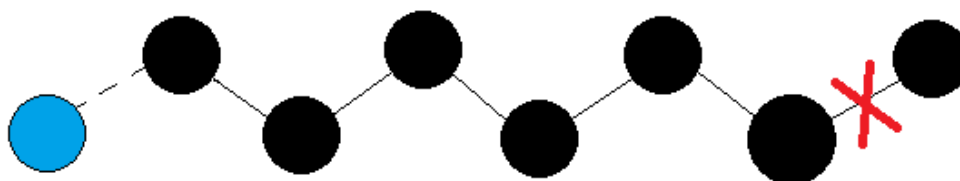
Τέλος, ελέγχεται αν οι νέες της συντεταγμένες συμπίπτουν με τις συντεταγμένες κάποιου άλλου ατόμου ίδιας ή διαφορετικής αλυσίδας, καθώς και αν οι νέες συντεταγμένες συμπίπτουν με τον γραφικό τοίχο. Εφόσον μετά από αυτό τον έλεγχο επικάλυψης (screening) η κίνηση δεν έχει απορριφθεί, υπολογίζεται ο παράγοντας Boltzmann και εξετάζεται αν είναι η κίνηση αποδεκτή σύμφωνα με το κριτήριο Metropolis [24]. Ακολούθως παρίσταται σχηματικά η κίνηση :



Σχήμα 18: Σχηματική αναπαράσταση της rotation. Με μαύρο είναι οι αρχικές θέσεις των επαναλαμβανόμενων μονάδων ενώ με μπλέ οι νέες συντεταγμένες της ουράς.

2.4.3.Reptation

Το reptation ή ερπυσμός είναι μια κίνηση η οποία θεωρείται μη φυσική για την αλυσίδα. Ουσιαστικά λαμβάνεται από μια τυχαία επιλεγείσα αλυσίδα του συστήματος μια από τις δύο ακραίες μονάδες της αλυσίδας, απόκόπτεται από την αλυσίδα και προστίθεται στο άλλο άκρο της αλυσίδας, διατηρώντας πάντα τον αριθμό των επαναλαμβανόμενων μονάδων σταθερό. Αυτή η κίνηση ονομάστηκε ερπυσμός διότι μπορεί να παρομοιαστεί με την κίνηση ενός ερπετού στο έδαφος. Όμοια με τις δύο προηγούμενες κινήσεις, εξετάζεται το εφικτό της κίνησης[24]. Στο Σχήμα 19 παρουσιάζεται, η κίνηση όπως γίνεται σε ένα ολιγομερές.



Σχήμα 19: Σχηματική αναπαράσταση του Reptation. Με μαύρο είναι οι αρχικές συντεταγμένες επαναλαμβανόμενων μονάδων και με μπλε οι νέες συντεταγμένες.

2.4.4. Το πρόβλημα της γεφύρωσης

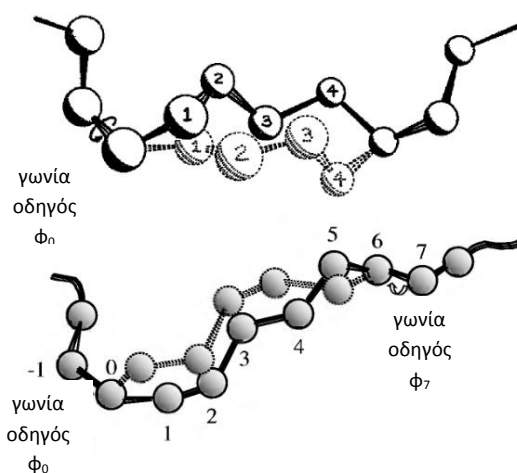
Οι τρεις επόμενες κινήσεις, η συντονισμένη περιστροφή (concerted rotation - CONROT), η διπλή γεφύρωση (double bridging - DB) και η ενδομοριακή διπλή αναγεφύρωση (intramolecular double rebridging - IDR) επικαλούνται τη λύση του προβλήματος της γεφύρωσης αλυσίδας/αλυσίδων. Η γεφύρωση είναι ένα γεωμετρικής φύσεως πρόβλημα, στο οποίο μεταβάλλεται η συνδετικότητα των μονομερών μιας αλυσίδας (concerted rotation, i.d.r.) ή περισσότερων αλυσίδων (double bridging). Το πρόβλημα της γεφύρωσης μπορεί να διατυπωθεί ως εξής: «Δεδομένων δύο διμερών στο χώρο, να κατασκευαστεί τριμερές που να τα συνενώνει κατά τέτοιο τρόπο ώστε το επταμερές που προκύπτει να έχει προκαθορισμένα μήκη και γωνίες δεσμών». Το πρόβλημα ανάγεται στο ακόλουθο γεωμετρικό πρόβλημα: «Δεδομένων τριών κύκλων στον τρισδιάστατο χώρο, να προσδιοριστούν τρία σημεία, ένα στον κάθε κύκλο, ώστε οι αποστάσεις μεταξύ των σημείων αυτών να έχουν προκαθορισμένες τιμές».

Στο Σχήμα 20 παρουσιάζεται ένα πρόβλημα γεφύρωσης στο οποίο καταστρέφεται η συνδετικότητα μεταξύ των δεσμών 01 και 56, οι οποίες προσπαθούν να γεφυρωθούν ξανά με το τμήμα 'B'. Αξίζει να σχολιαστεί ότι οι κινήσεις concerted rotation και double bridging λειτουργούν συνεργατικά με τις κινήσεις flip, rotate και reptate, και συχνά για να μπορούν να πραγματοποιηθούν χρειάζεται να προηγηθεί τουλάχιστον μια από αυτές τις τρεις κινήσεις [24, 25].

2.4.4.1 Concerted Rotation

Η συντονισμένη περιστροφή (concerted rotation) είναι μια κίνηση γεφύρωσης που πραγματοποιείται εσωτερικά σε μια αλυσίδα. Η συντονισμένη περιστροφή βασίζεται στην αποκοπή ενός τυχαίου τριμερούς {2,3,4} που απέχει τουλάχιστον τέσσερις δεσμούς από τα άκρα μιας αλυσίδας, τη μετατόπιση των γειτονικών του ατόμων 1 και 5 μέσω της αντίστοιχης περιστροφής των 'οδηγών' διεδρων γωνιών φ_0 και φ_7 κατά μία τυχαία γωνία επιλεγμένη ισοπίθανα στο διάστημα $[-\Delta\varphi_{\max}, \Delta\varphi_{\max}]$ όπου $\Delta\varphi_{\max}=10^\circ$, και τέλος την ανακατασκευή του τριμερούς {2',3',4'} που ενώνει τα διμερή {0,1'} και {6,5'}. Η κίνηση προκαλεί τοπικές αλλαγές στη διαμόρφωση των αλυσίδων, μετατοπίζοντας 5 γειτονικά άτομα και αλλάζοντας 8 διαδοχικές διεδρες γωνίες. Αυτή η διαδικασία καταδεικνύεται στο Σχήμα 20.

Στη συνέχεια για την επανασυνδεδεμένη αλυσίδα πραγματοποιείται έλεγχος του κατά πόσο οι νέες θέσεις επικαλύπτουν κάποιο τμήμα ή πέφτουν στο τοίχωμα. Εφόσον η κίνηση ως τώρα είναι αποδεκτή, προτού χρησιμοποιηθεί το κριτήριο Metropolis, διεξάγεται η αντίστροφη κίνηση με μια νέα περιστροφική γωνία οδηγό φ_7 . Εάν η γεφύρωση είναι ορθή, θα έπρεπε με πραγματοποίηση της αντίστροφης κίνησης να βρεθεί η αλυσίδα στην αρχική της κατάσταση[24].



Σχήμα 20: Σχηματική αναπαράσταση της Concerted Rotation [24]

Δεδομένου ότι εξακριβώνεται και αυτή η συνθήκη, υπολογίζεται ο παράγοντας Boltzmann και χρησιμοποιείται το κριτήριο Metropolis. Όμως, για το κριτήριο Metropolis, ώστε να αποφασισθεί αν η κίνηση πρέπει να γίνει αποδεκτή, ο παράγοντας Boltzmann τροποποιείται ως :

$$P_{accept}(i \rightarrow j) = \min \left[1, \frac{a(j \rightarrow i) \exp[-\beta V(j)] J(j)}{a(i \rightarrow j) \exp[-\beta V(i)] J(i)} \right] \quad (18)$$

όπου :

$\exp(-\beta V(i))$ είναι ο παράγοντας Boltzmann της ενέργειας της αρχικής κατάστασης $\exp(-\beta V(j))$ είναι ο παράγοντας Boltzmann της ενέργειας της τελικής κατάστασης $\alpha(i \rightarrow j)$ και αντίστοιχα $\alpha(j \rightarrow i)$ ορίζονται ως :

$$\alpha(i \rightarrow j) = W_{\theta}(j)W_{bridge}(i \rightarrow j)$$

$J(i), J(j)$ είναι οι Ιακωβιανές μετασχηματισμού από το σύστημα γενικευμένων συντεταγμένων που χρησιμοποιείται στην κίνηση σε σύστημα Καρτεσιανών συντεταγμένων.

Το W_{θ} είναι το στατιστικό βάρος με το οποίο διαλέγονται οι δεσμικές γωνίες που χρησιμοποιούνται στην κίνηση και το και W_{bridge} είναι το στατιστικό βάρος με το οποίο διαλέγεται μία από τις πολλές (μέχρι 16) λύσεις του προβλήματος γεφύρωσης. Πιο αναλυτικά:

$$W_{\theta} = \prod_{k=1}^5 w_{\theta}(\theta_k) \quad (19)$$

όπου :

$$w_{\theta}(\theta_k) = \frac{\sin(\theta_k) \exp[-\beta V_{\theta}(\theta_k)]}{\int_0^{\pi} \sin(\theta_k) \exp[-\beta V_{\theta}(\theta_k)] d\theta_k} \quad (20)$$

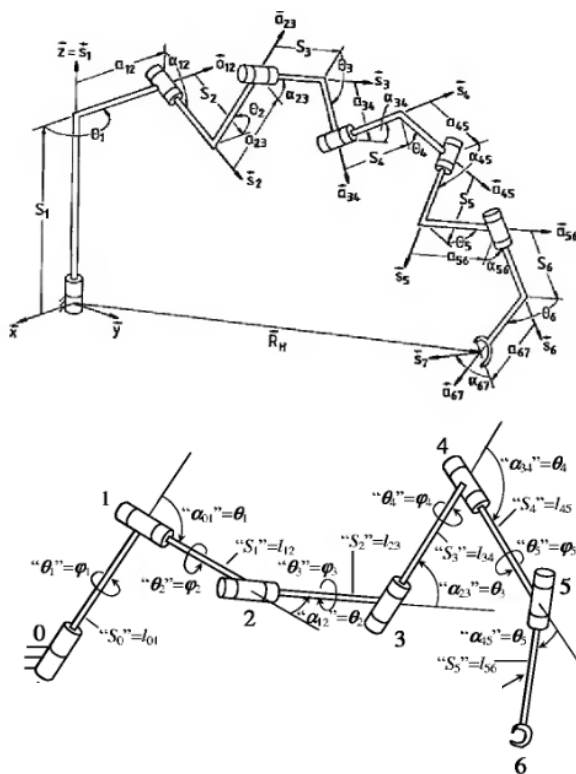
ενώ

$$W_{bridge}(i \rightarrow j) = \frac{\exp[-\beta V_{bridge}(j)]}{\sum_{k=1}^{N_{mo \ln(i \rightarrow)}} \exp[-\beta V_{bridge}(k)]} \quad (21)$$

Οι Ιακωβιανές $J(i)$ και $J(j)$ δίνονται από την έκφραση :

$$J = \left| \frac{\partial(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_5)}{\partial(l_{12}, l_{23}, l_{34}, l_{45}, \theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_4, \theta_5)} \right| \quad (22)$$

όπου τα $\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_5$ είναι οι φυσιολογικοί (καρτεσιανοί) βαθμοί ελευθερίας που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή του χώρου φάσεων, $l_{12}, l_{23}, l_{34}, l_{45}$ τα μήκη των δεσμών και θ_1 έως θ_5 οι γωνίες των δεσμών, δηλαδή οι τοπικοί βαθμοί ελευθερίας που χρησιμοποιούνται στο εγχείρημα μιας κίνησης γεφύρωσης [24]. Στο Σχήμα 21 αυτές οι γεωμετρικές μεταβλητές διακρίνονται καλύτερα:



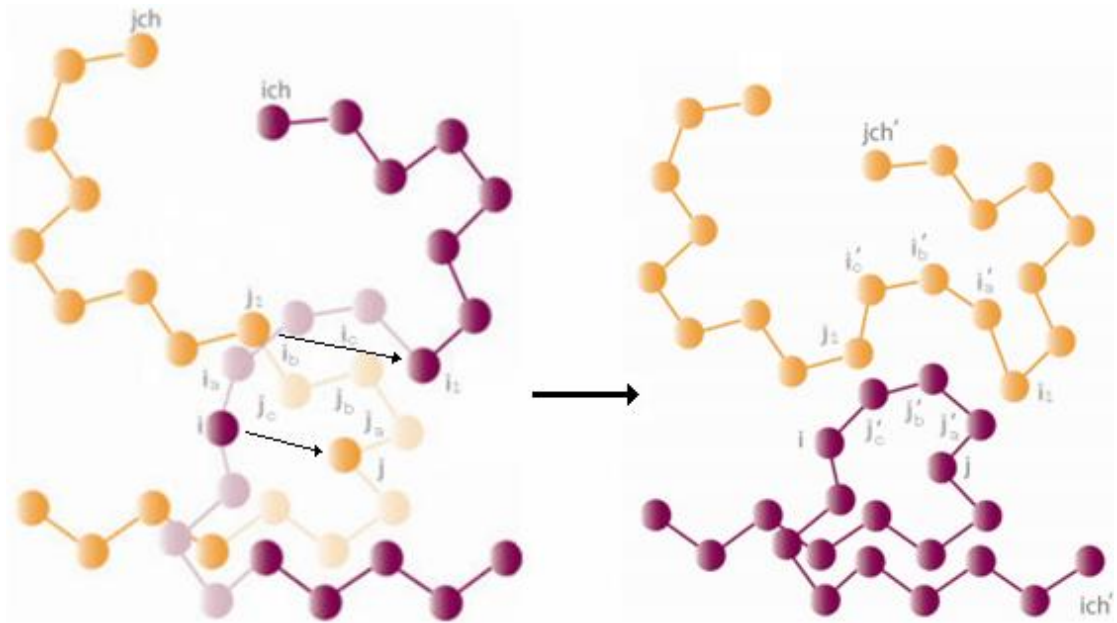
Σχήμα 21: Γεωμετρική αναπαράσταση της γεφύρωσης σε μια αλυσίδα, όπου επισημαίνεται η αναλογία με το πρόβλημα επίλυσης του βραχίονα ενός ρομπότ [24]

2.4.4.2 .Double Bridging και Intramolecular Double Rebridging

Ο πρώτος αλγόριθμος αλλαγής της συνδετικότητας των αλυσίδων που εφαρμόστηκε σε ατομιστικά μοντέλα πολυμερικών συστημάτων ήταν η κίνηση της γεφύρωσης μέσω άκρου (*End Bridging – EB*), ενώ αργότερα αναπτύχθηκε και μία κατευθυνόμενη έκδοσή της (*Directed End Bridging – DEB*). Παρά την αποτελεσματικότητα της τελευταίας στην εξισορρόπηση συστημάτων με αλυσίδες μεγάλου μήκους, η κίνηση προϋποθέτει πολυδιάσπαρτα συστήματα [26]. Η διπλή γεφύρωση (*DB*) αναπτύχθηκε και εφαρμόστηκε στην προσομοίωση αυστηρά μονοδιάσπαρτων συστημάτων προκειμένου να ξεπεραστεί αυτός κυρίως ο περιορισμός των προηγούμενων κινήσεων. Η κίνηση της διπλής γεφύρωσης δημιουργήθηκε από Karayiannis et al [18,24,25] με σκοπό την αποτελεσματική εξισορρόπηση του συστήματος.

Η κίνηση *DB* είναι εφαρμόσιμη σε ένα μονοδιάσπαρτο σύστημα και πραγματοποιείται μεταξύ δύο διαφορετικών αλυσίδων, ενώ υπάρχει και ενδομοριακή έκδοσή της που εφαρμόζεται σε μία μόνον αλυσίδα και είναι γνωστή ως διπλή ενδομοριακή γεφύρωση (*intramolecular double rebridging -IDR*). Για την πρώτη περίπτωση η διαδικασία είναι ως εξής : Έστω η αλυσίδα *ich* , η οποία έχει το τμήμα *i*. Το τμήμα *i* 'επιτίθεται' στην αλυσίδα *jch* στο τμήμα *j*, προκαλώντας μετατόπιση της γειτονικής τριάδας του τμήμα *j* $\{j_a, j_b, j_c\}$ σε νέες θέσεις $\{j'_a, j'_b, j'_c\}$, οι οποίες συνδέουν πλέον τα τμήματα *i* και *j*. Ταυτόχρονα, το άτομο j_2 της αλυσίδας *jch* 'επιτίθεται' στο άτομο i_2 της αλυσίδας *ich* προκαλώντας μετατόπιση της γειτονικής

στο i_2 τριάδας $\{i_a, i_b, i_c\}$ στις νέες θέσεις $\{i'_a, i'_b, i'_c\}$, ενώνοντας τα units i_2 και j_2 . Συνεπώς από αυτή τη διαδικασία παράγονται δυο νέες αλυσίδες ich' και jch' . Στο Σχήμα 22 φαίνεται η παραπάνω διαδικασία:



Σχήμα 22: Σχηματική αναπαράσταση της κίνησης Double Bridge

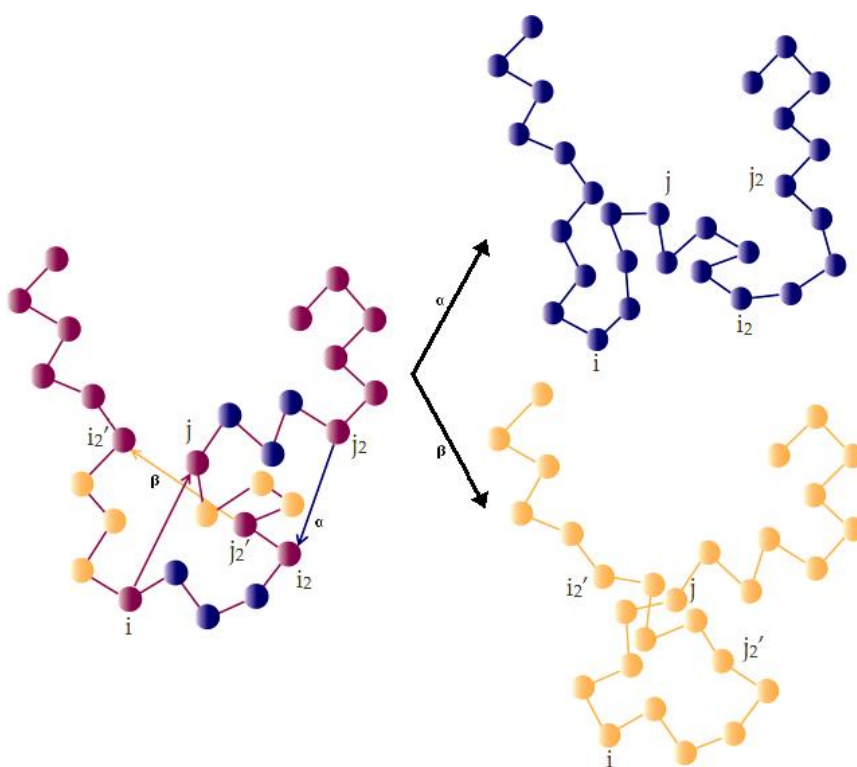
Έπειτα, αυτές οι νεοδημιουργηθείσες συντεταγμένες υποβάλλονται σε ελέγχους μήπως συμπίπτουν με κάποιο ήδη προϋπάρχον στοιχείο (αλυσίδα ή τοίχος), και ακολούθως διεξάγεται η αντίστροφη κίνηση όπως και στην concerted rotation ώστε να εξακριβωθεί η ορθότητα της γεφύρωσης. Επιπλέον, όπως και η concerted rotation, έτσι και η double bridging δεν χρησιμοποιεί στο κριτήριο Metropolis αυτούσιο τον παράγοντα Boltzmann, αλλά τροποποιημένο με τον παράγοντα μεροληψίας (bias) η οποία επιβλήθηκε στο σύστημα κατά τη διαδικασία της γεφύρωσης [24].

Για την ακρίβεια:

$$P_{accept}(i \rightarrow j) = \min \left[1, \frac{\frac{1}{N_{bridge}(j \rightarrow i)} a(j \rightarrow i) \rho(j) J(j)}{\frac{1}{N_{bridge}(i \rightarrow j)} a(i \rightarrow j) \rho(i) J(i)} \right] \quad (23)$$

όπου τα $a(i \rightarrow j)$ και $a(j \rightarrow i)$, όπως και οι Ιακωβιανές $J(i)$ και $J(j)$ είναι αντίστοιχα με εκείνα της concerted rotation. Τα $N_{bridge}(j \rightarrow i)$ και $N_{bridge}(i \rightarrow j)$ είναι οι αριθμοί των γειτονικών ατόμων στα i και j , και i_2 και j_2 , τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη γεφύρωση. Με $\rho(i)$ συμβολίζεται η πυκνότητα πιθανότητας ισορροπίας στο προσομοιούμενο στατιστικό σύνολο, στο παρόν πρόβλημα το κανονικό (NVT).

Αντίστοιχη είναι η διαδικασία για την Intramolecular Double Rebridging, μόνο που οι τριάδες i και j ανήκουν στην ίδια αλυσίδα. Κατά την ενδομοριακή διπλή ανάγεφύρωση μπορούν να δημιουργηθούν δυο πιθανές λύσεις, από τις οποίες επιλέγεται μια σύμφωνα με το κριτήριο Metropolis που αξιοποιείται στην διπλή γεφύρωση. Ακολούθως στο Σχήμα 23 παρουσιάζεται ένα παράδειγμα διπλής ενδομοριακής γεφύρωσης. Να σχολιαστεί το γεγονός ότι με την αναδιαμόρφωση της αλυσίδας που πραγματοποιείται με την ενδομοριακή διπλή γεφύρωση, είναι δυνατόν να δημιουργηθούν νέες θέσεις για την πραγματοποίηση επιτυχημένων διπλών γεφυρώσεων μεταξύ διαφορετικών αλυσίδων[24, 25].



Σχήμα 23: Σχηματική αναπαράσταση ενδομοριακής διπλής γεφύρωσης.
 Αριστερά: Η αλυσίδα πριν την κίνηση.
 Δεξιά : Δύο δυνατές αναδιαμορφώσεις της αλυσίδας.

3. Διαδικασία και αποτελέσματα

3.1 Η πραγματοποιηθείσα διαδικασία

Το αρχικό πρόγραμμα που λήφθηκε από την Ομάδα Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ πραγματοποιούσε προσομοίωση Monte Carlo σε καθαρό τήγμα πολυαιθυλενίου, δίχως κάποιο περιορισμό στις συντεταγμένες. Όμως, το ζητούμενο είναι το τελικό πρόγραμμα να προσομοιώνει πολυαιθυλένιο το οποίο να είναι περιορισμένο μεταξύ δυο ημιάπειρων φάσεων γραφίτη κατά τον άξονα z . Οι δυο επιφάνειες του γραφίτη (πλάκες) τοποθετούνται στις θέσεις $z=0$ και για $z=L$ με L το μέγεθος του κουτιού προσομοίωσης σε Å. Ενώ να τονιστεί ότι τα δυο ημιάπειρα επίπεδα τοποθετήθηκαν περιοδικά. Το κουτί της προσομοίωσης (L) είναι κυβικό και υποδιαιρείται σε μικρότερα κυβικά κελιά, ανάλογα με το μέγεθός του. Συγκεκριμένα, για την ομαλή λειτουργία του προγράμματος, επιλέγεται ο αριθμός των κελιών ανά κουτί προσομοίωσης να είναι το 1/10 του μεγέθους του κουτιού. Όμως, για να είναι ικανοποιητική η υποδιαίρεση του κουτιού σε κελιά, πρέπει ανά ακμή κουτιού να υπάρχουν πάνω από 3 κελιά.

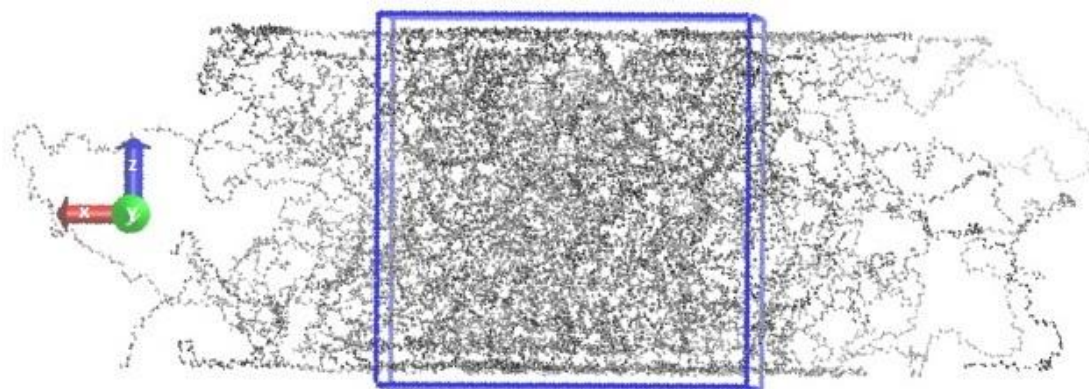
Κάθε ένα από αυτά τα κελιά του κουτιού διαθέτει ένα συγκεκριμένο αριθμό γειτονικών κελιών στο χώρο. Αυτοί οι 'γείτονες' ενός κελιού, δεν είναι τίποτα άλλο παρά τα κελιά που περιβάλλουν αυτό το κελί. Αν το κελί (έστω κελί 1) έχει διάσταση a , τότε οι γείτονες του είναι τα κελιά που περιλαμβάνονται στον κύβο με ακμή $3a$, ο οποίος έχει κέντρο του το κελί 1. Συνεπώς, αν δεν υπάρχει κάποιος περιορισμός στο χώρο, τότε το κάθε κελί έχει 26 γείτονες.

Να σημειωθεί ότι με την υπόθεση ότι το κουτί της προσομοίωσης έχει διαχωριστεί σε επιμέρους κελιά, φαίνεται ότι το κουτί αυτό καθ' αυτό να είναι πεπερασμένο στο χώρο. Αυτό όμως είναι μερικώς αληθές. Λόγω της ύπαρξης των περιοδικών οριακών συνθηκών, όταν ένα τμήμα του πολυμερούς βρεθεί λόγω μιας κίνησης Monte Carlo εκτός κουτιού από μια πλευρά, επανατοποθετείται στο κουτί της προσομοίωσης από την απέναντι πλευρά του κουτιού. Συνεπώς, τα κελιά που βρίσκονται στα όρια του κουτιού προσομοίωσης έχουν ως «πλασματικούς» γείτονες, εκτός των ορίων του κουτιού, είδωλα των κελιών που βρίσκονται στο απέναντι όριο[3].

Όμως, όταν το κουτί της προσομοίωσης περιορίζεται στον χώρο, δεν είναι δυνατόν να υπάρχουν 26 γείτονες ανά κελί και να συνεχίζουν να υφίστανται οι περιοδικές οριακές συνθήκες. Συγκεκριμένα, στην υπό εξέταση περίπτωση, το κουτί περιορίζεται μεταξύ 2 πλακών γραφίτη στα επίπεδα $z=0$ και $z=L$. Να αναφερθεί ότι κατά την υποδιαίρεση του κουτιού σε κελιά, εμφανίζονται λωρίδες κελιών ανά κατεύθυνση. Συνεπώς, τα κελιά που ανήκουν στην πρώτη λωρίδα στον άξονα z δεν πρέπει να έχουν από κάτω τους άλλους πλασματικούς γείτονες, ενώ τα κελιά στην τελευταία λωρίδα του άξονα z είναι αφύσικο να έχουν από πάνω τους κελιά. Με άλλα

λόγια, δεν μπορούν να υφίστανται πλασματικά κελιά για $z < 0$ και $z > L$. Αυτή η τροποποίηση του κώδικα πραγματοποιείται στην υπορουτίνα formcells.F.

Αφότου πραγματοποιήθηκε η τροποποίηση του αριθμού των γειτόνων των κελιών, ακολούθησε η οριστική αναίρεση των περιοδικών οριακών συνθηκών κατά την κατεύθυνση z από κάθε σημείο του κώδικα. Αυτή η διαδικασία θέλει χειρουργική ακρίβεια, καθώς μπορεί να υποκρύπτονται περιοδικές οριακές συνθήκες ακόμα και σε ελάσσονος σημασίας υπορουτίνες του κώδικα. Ουσιαστικά αυτό που πραγματοποιήθηκε ήταν ότι, σε περίπτωση που ένα νεομετακινηθέν τμήμα ξεπεράσει (κατά την πραγματοποίηση μιας κίνησης Monte Carlo) τα όρια του κουτιού, αυτό ΝΑ ΜΗΝ επανατοποθετηθεί στο κουτί. Όμως, μετά από κάθε κίνηση υπάρχει μια υπορουτίνα screening, η οποία ελέγχει αν το νέο τμήμα επικαλύπτει κάποια προυπάρχουσα θέση ή ξεπερνάει τα όρια του κουτιού κατά άξονα τον z . Στο δοθέντα κώδικα, ο έλεγχος για αλληλοεπικάλυψη πραγματοποιείται ήδη, και απλώς προστέθηκε μια υπορουτίνα που ελέγχει για το αν η νέα θέση του τμήματος ξεπερνάει τα όρια του κουτιού κατά τον άξονα z .



Σχήμα 24: Απεικόνιση του συστήματος 79×200 όπου φαίνεται ο περιορισμός του συστήματος κατά τον άξονα z . Το σχήμα παράχθηκε με τη βοήθεια του λογισμικού VMD.

Τέλος, αφού τροποποιήθηκαν οι γείτονες των κελιών του κουτιού, αναιρέθηκαν οι περιοδικές οριακές συνθήκες κατά z και τροποποιήθηκαν οι υπορουτίνες για το screening, ήταν αναγκαίο να προστεθεί στο σύστημα ο 'παράγοντας' του γραφίτη. Δεδομένου ότι το σύστημα πλέον είναι περιορισμένο από δυο πλάκες στον άξονα z , για να μπορούν να αναγνωριστούν αυτές οι πλάκες ως 'γραφίτης', πρέπει στη θέση τους να τοποθετηθεί ένα δυναμικό αλληλεπίδρασης γραφίτη - πολυαιθυλενίου. Ο συγκεκριμένη συνεισφορά ενέργειας τοποθετείται σε κάθε σημείο του κώδικα όπου γίνεται ένας υπολογισμός ενέργειας, αφού πλέον οι πλάκες γραφίτη αποτελούν μέρος του συστήματος. Στο τέλος κάθε κίνησης Monte Carlo πραγματοποιείται έλεγχος για το κατά πόσο έχει αποθηκευθεί και υπολογιστεί σωστά η ενέργεια του συστήματος. Ουσιαστικά, ελέγχεται η συνέπεια των υπολογισμών. Αν σε κάποιο σημείο του κώδικα δεν έχει γίνει σωστός υπολογισμός της ενέργειας ή το δυναμικό του γραφίτη δεν έχει προστεθεί σωστά στο σύστημα, τότε ο κώδικας σταματάει. Αν το νεοτοποθετηθέν τμήμα στο πέρας μιας κινήσεως Monte Carlo παραδείγματος χάρη, έχει πολύ μεγάλο μήκος δεσμού από το αμέσως

προηγούμενο και αμέσως επόμενο τμήμα, συνεπώς έχει τοποθετηθεί λανθασμένα, τότε η συνολική ενέργεια του συστήματος αλλάζει δραματικά, και σύμφωνα με το παραπάνω κριτήριο σταματάει ο κώδικας. Για το συγκεκριμένο παράδειγμα με το μήκος δεσμού χρησιμοποιείται αποτελεσματικότερα το εν λόγω κριτήριο ως προς την ενέργεια φ των γωνιών του συστήματος.

3.2 Τα συστήματα που προσομοιώθηκαν

Αξιοποιώντας τον αρχικό κώδικα μοριακής μηχανικής amorphous builder, κατασκευάστηκαν μονοδιάσπαρτα αδιατάρακτα συστήματα πολυαιθυλενίου. Τα συστήματα αυτά μελετήθηκαν στο κανονικό NVT στατιστικό σύνολο, συνεπώς είχαν σταθερή τη θερμοκρασία τους, σταθερό τον αριθμό μορίων στο κουτί προσομοίωσης και σταθερό τον όγκο του κουτιού προσομοίωσης. Η θερμοκρασία σε όλα τα συστήματα διατηρήθηκε σταθερή και ίση με 450 K, αρκετά μεγαλύτερη του σημείου τήξεως του πολυαιθυλενίου (388 K), ώστε το πολυμερές να είναι σε κατάσταση τήγματος. Το κουτί προσομοίωσης ήταν κυβικό, ενώ σε όλα τα συστήματα η πυκνότητα στη φάση συνεχούς τήγματος του πολυμερούς ήταν ίση με 0.78 g/cm^3 .

Για τη δημιουργία των συστημάτων επιλέχθηκε αρχικά ο αριθμός των τμημάτων που θα περιέχει κάθε αλυσίδα του συστήματος. Έτσι, επιλέχθηκαν να προσομοιωθούν συστήματα με 200, 400, 500, 700, 1000 και 2000 τμήματα ανά αλυσίδα. Η επόμενη μεταβλητή που καθορίστηκε ήταν η απόσταση μεταξύ των ημιάπειρων επιπέδων γραφίτη. Αυτή η απόσταση χρησιμοποιείται μέσα στο δυναμικό του γραφίτη ικανοποιώντας την περιοδικότητα του πλέγματος του γραφίτη. Το πάχος του διάκενου βρίσκεται σύμφωνα με τη θεωρητική γυροσκοπική ακτίνα κάθε συστήματος. Γνωρίζοντας τον αριθμό των τμημάτων ανά αλυσίδα, υπολογίζεται η θεωρητική γυροσκοπική ακτίνα κάθε συστήματος σύμφωνα με τον τύπο του Flory για αδιατάρακτες πολυμερικές αλυσίδες που προσεγγίζουν την πραγματικότητα στα τήγματα:

$$\langle R_g^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{\frac{(N-1) \cdot C_\infty \cdot l^2}{6}} \quad (24)$$

όπου: N είναι ο αριθμός τμημάτων ανά αλυσίδα

C_∞ είναι ο χαρακτηριστικός λόγος του πολυμερούς, ο οποίος λαμβάνεται ίσος με 8.55 [27]

l είναι το μήκος των δεσμών του πολυμερούς και ισούται με 1.54 \AA

Έτσι, το διάκενο του συστήματος τίθεται πολλαπλάσιο/υποπολλαπλάσιο της τετραγωνικής ρίζας της μέσης τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας. Ως αποτέλεσμα, γίνεται μια δεύτερη κατηγοριοποίηση των συστημάτων, αυτή τη φορά ως προς το λόγο h/R_g . Αυτή η κατηγοριοποίηση πραγματοποιείται για το λόγο ότι έχει

ενδιαφέρον να παρατηρηθεί πως επηρεάζονται τα χαρακτηριστικά του πολυμερούς από την απόσταση των δυο πλακών γραφίτη, οι οποίες έχουν τοποθετηθεί στις δυο απέναντι πλευρές του κουτιού κατά τον άξονα z, και ανεξάρτητα του μοριακού βάρους. Επειδή όμως τα κουτιά προσομοίωσης τίθενται κυβικά, αυτόματα ο όγκος του κουτιού προσομοίωσης είναι η τρίτη δύναμη της ακμής του κουτιού. Έπειτα, γνωρίζοντας τον αριθμό τμημάτων ανά αλυσίδα, την απόσταση μεταξύ των δυο ημιάπειρων επίπεδων γραφίτη και την πυκνότητα υπολογίζεται ο αριθμός αλυσίδων ανά σύστημα. Σε αυτό το σημείο να σημειωθεί ότι τόσο οι αλυσίδες όσο και τα κελιά του κουτιού προσομοίωσης που υπολογίζονται είναι στρογγυλοποιημένοι ακέραιοι αριθμοί, κάτι που οδηγεί σε ένα μικρό σφάλμα στην πυκνότητα συνεχούς μέσου μακριά από το γραφίτη των παραχθέντων συστημάτων. Ο υπολογισμός των αλυσίδων γίνεται ως εξής :

$$n = \left[\frac{\rho V N_A}{M_{r.U.A.} N} \right] \quad (25)$$

όπου : ρ είναι η πυκνότητα του συστήματος

V είναι ο όγκος του συστήματος

N_A είναι ο αριθμός Avogadro

$M_{r.U.A.}$ είναι το μοριακό βάρος ενός τμήματος της αλυσίδας και ισούται με 14

g/mol δεδομένου ότι κάθε τμήμα (unit) είναι ένα μεθυλένιο (αγνοείται η μικρή διαφορά μάζας των μεθυλίων στα άκρα κάθε αλυσίδας)

N είναι ο αριθμός τμημάτων ανά αλυσίδα

ενώ, ο όγκος V ισούται με :

$$V = A \cdot \lambda \cdot R_g \quad (26)$$

όπου R_g η γυροσκοπική ακτίνα του πολυμερούς και λ ο επιλεγόμενος βαθμός αναλογίας της ακμής του κουτιού με τη γυροσκοπική ακτίνα του πολυμερούς. Το λ κυμαίνεται σε 0.8, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0. Επειδή το κουτί που χρησιμοποιήθηκε είναι κυβικό, η επιφάνεια A είναι ίση με το τετράγωνο της ακμής του κουτιού, άρα $(\lambda \cdot R_g)^2$. Ακολούθως παρουσιάζονται πίνακες με τη διαδικασία υπολογισμού:

Πίνακας 3: Σύστημα για διάκενο ίσο με 0.8 της γυροσκοπικής ακτίνας του συστήματος

United Atoms per chain	$0,8 \cdot R_g$ (Å)	Edge length in units of R_g	Box volume (Å ³)	United atoms	Number of chains	Mass (g/mol)	Mass (g)
2000	65,56	0.8	281807,68	9516	5	133221,23	2,2E-19

Πίνακας 4: Συστήματα για διάκενο ίσο με τη γυροσκοπική ακτίνα των συστημάτων

United Atoms per chain	R_g (Å)	Edge length in units of R_g	Box volume (Å ³)	United atoms	Number of chains	Mass (g/mol)	Mass (g)
500	40,95	1	68645,88	2318	5	32451,52	5,4E-20
700	48,46	1	113809,74	3843	5	53802,20	8,9E-20
1000	57,93	1	194451,77	6566	7	91924,76	1,5E-19
2000	81,95	1	550405,63	18586	9	260197,71	4,3E-19

Πίνακας 5: Συστήματα για διάκενο ίσο με 1.5 της γυροσκοπικής ακτίνας των συστημάτων

United Atoms per chain	$1.5 \cdot R_g$ (Å)	Edge length in units of R_g	Box volume (Å ³)	United atoms	Number of chains	Mass (g/mol)	Mass (g)
200	38,79	1.5	58346,80	1970	10	27582,76	4,6E-20
400	54,92	1.5	165652,04	5594	14	78310,03	1,3E-19
500	61,42	1.5	231679,85	7823	16	109523,89	1,8E-19
700	72,69	1.5	384107,88	12970	19	181582,43	3,0E-19
1000	86,90	1.5	656274,73	22160	22	310246,07	5,2E-19
2000	122,93	1.5	1857619,00	62726	31	878167,26	1,5E-18

Πίνακας 6: Συστήματα για διάκενο ίσο με το διπλάσιο της γυροσκοπικής ακτίνας των συστημάτων

United Atoms per chain	$2 \cdot R_g$ (Å)	Edge length in units of R_g	Box volume (Å ³)	United atoms	Number of chains	Mass (g/mol)	Mass (g)
200	51,71	2	138303,53	4670	23	65381,35	1,1E-19
400	73,23	2	392656,69	13259	33	185623,78	3,1E-19
500	81,89	2	549167,06	18544	37	259612,19	4,3E-19
700	96,92	2	910477,94	30744	44	430417,60	7,1E-19
1000	115,87	2	1555614,19	52528	53	735398,08	1,2E-18

Πίνακας 7: Συστήματα για διάκενο ίσο με 2.5 της γυροσκοπικής ακτίνας των συστημάτων

United Atoms per chain	$2.5 \cdot R_g$ (Å)	Edge length in units of R_g	Box volume (Å ³)	United atoms	Number of chains	Mass (g/mol)	Mass (g)
200	64,64	2.5	270124,09	9121	46	127697,95	2,1E-19
400	91,53	2.5	766907,61	25896	65	362546,44	6,0E-19
500	102,36	2.5	1072591,92	36218	72	507055,06	8,4E-19
700	121,15	2.5	1778277,22	60047	86	840659,38	1,4E-18

Πίνακας 8: Συστήματα για διάκενο ίσο με το τριπλάσιο της γυροσκοπικής ακτίνας των συστημάτων

United Atoms per chain	$3 \cdot R_g$ (Å)	Edge length in units of R_g	Box volume (Å ³)	United atoms	Number of chains	Mass (g/mol)	Mass (g)
200	77,57	3	466774,43	15762	79	220662,05	3,7E-19
400	109,84	3	1325216,34	44749	112	626480,24	1,0E-18
500	122,84	3	1853438,83	62585	125	876191,14	1,5E-18

Παρατηρείται ότι σε κάθε κατηγορία μεγέθους κουτιού ενδέχεται να μην υπάρχουν και τα 6 είδη αλυσίδων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα συστήματα περιορίζονται από υπολογιστικές παραμέτρους (λ.χ. χρόνος προσομοίωσης, μέγεθος μνήμης).

Στη συνέχεια, επιλέχθηκαν τα ποσοστά εγχειρήματος (πιθανότητες ή σχετικές συχνότητες - attempt probabilities) των κινήσεων Monte Carlo, τα οποία εισήχθησαν στο σύστημα με την υπορουτίνα mover.F. Στον πίνακα παρουσιάζονται τα ποσοστά αυτά.

Πίνακας 9: Ποσοστά εγχειρήματος κινήσεων

rotation	2%
flip	5%
reptation	8%
double rebridging	10%
intramolecular double rebridging	10%
concerted rotation	65%

Οι κινήσεις όπως η rotation, flip και reptation έχουν χαμηλό ποσοστό διότι χρησιμοποιούνται κυρίως για «λίπανση» του συστήματος, ώστε να μπορούν να είναι αποτελεσματικότερες οι υπόλοιπες τρεις κινήσεις, οι οποίες φέρνουν το σύστημα σε μια χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση αποδοτικότερα. Αν και για όλα τα συστήματα τα αρχικά επιλεγμένα ποσοστά πραγματοποίησης κινήσεων είναι ίδια, κάθε σύστημα εμφανίζει διαφορετικό ποσοστό επιτυχίας των κινήσεων. Ακολουθώς εμφανίζονται τα ποσοστά επιτυχίας για τα συστήματα των 200 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα.

Πίνακας 10: Ποσοστά αποδοχής κινήσεων

moves\United Atoms per chain x number of chains	10×200	23×200	46×200	79×200
edge length in units of R_g	1.5	2	2.5	3
reptations	4,3	4,8	5,5	6,0
rotations	14,4	15,0	15,7	16,1
flips	78,3	77,9	77,9	77,9
intrachain bridges	6,6	7,2	7,3	7,4
double bridges	0,000122	0,000265	0,000277	0,000289
intra double bridges	0,000105	0,000232	0,000242	0,000251

Αξίζει να τονιστεί ότι το ποσοστό εγχειρήματος και το ποσοστό επιτυχίας μιας κίνησης είναι εξαρτώμενα μεταξύ τους, αλλά όχι ίδια. Το ποσοστό επιτυχίας μιας κίνησης εξαρτάται από το είδος του συστήματος (μήκος αλυσίδων, αριθμός αλυσίδων).

3.3 Αποτελέσματα προσομοιώσεων

Προτού παρουσιαστούν τα εξαγόμενα αποτελέσματα χρειάζεται να σημειωθεί ο τρόπος αναφοράς ενός συστήματος στο κείμενο. Όποτε γίνεται αναφορά στο κείμενο ενός συστήματος, θα είναι υπό τη μορφή 'αριθμός αλυσίδων' × 'αριθμός ενοποιημένων μονάδων ανά αλυσίδα' ($n \times N$). Έτσι, το σύστημα με 2000 ενοποιημένες μονάδες ανά αλυσίδα και 5 αλυσίδες θα αναγράφεται 5×2000 , για χάρη ευκολίας. Επιπλέον, οι καμπύλες των διαγραμμάτων ακολουθούν μια χρωματική εναλλαγή, ανάλογα με το λόγο h/R_g . Αυτή η χρωματική αντιστοίχιση παρουσιάζεται στον Πίνακα 11. Επίσης, υπάρχει χρωματική αντιστοίχιση και για σχήματα όπου ο λόγος h/R_g είναι κοινός και αλλάζει το μοριακό βάρος ανά αλυσίδα. Στον Πίνακα 12 παρουσιάζεται αυτή η αντιστοίχιση.

Πίνακας 11: Χρωματική αντιστοιχία καμπυλών για σχήματα ιδιοτήτων συστημάτων με ίδιο μοριακό βάρος ανά αλυσίδα

h/R_g	χρώμα
0.8	μαύρο
1	κόκκινο
1.5	πράσινο
2	γκρι
2.5	μπλε
3	μοβ

Πίνακας 12: Χρωματική αντιστοίχιση καμπυλών για σχήματα ιδιοτήτων συστημάτων ίδιου λόγου h/R_g

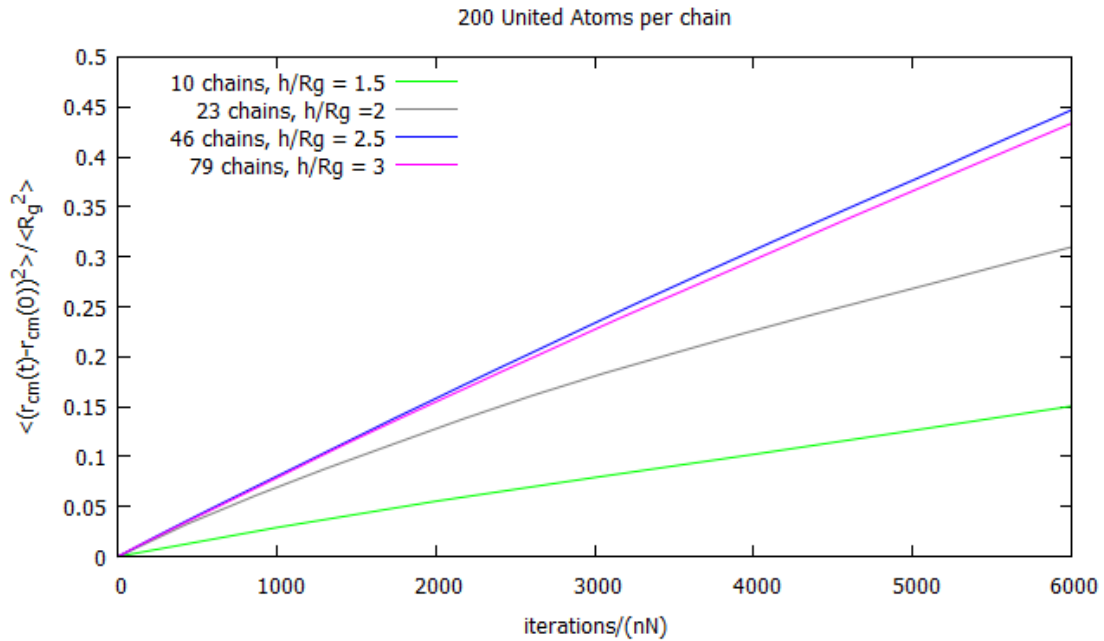
United atoms per chain	χρώμα
200	μαυρο
400	κόκκινο
500	πράσινο
700	γκρι
1000	μπλε
2000	μοβ

3.3.1 Υπολογιστική απόδοση προσομοιώσεων

Η υπολογιστική απόδοση και ταχύτητα των προσομοιώσεων χαρακτηρίζεται από τη μέση τετραγωνική μετατόπιση των κέντρων μάζας των πολυμερικών αλυσίδων (Mean Square Displacement) και τη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης προσανατολισμού των από άκρο σε άκρο μοναδιαίων διανυσμάτων των αλυσίδων.

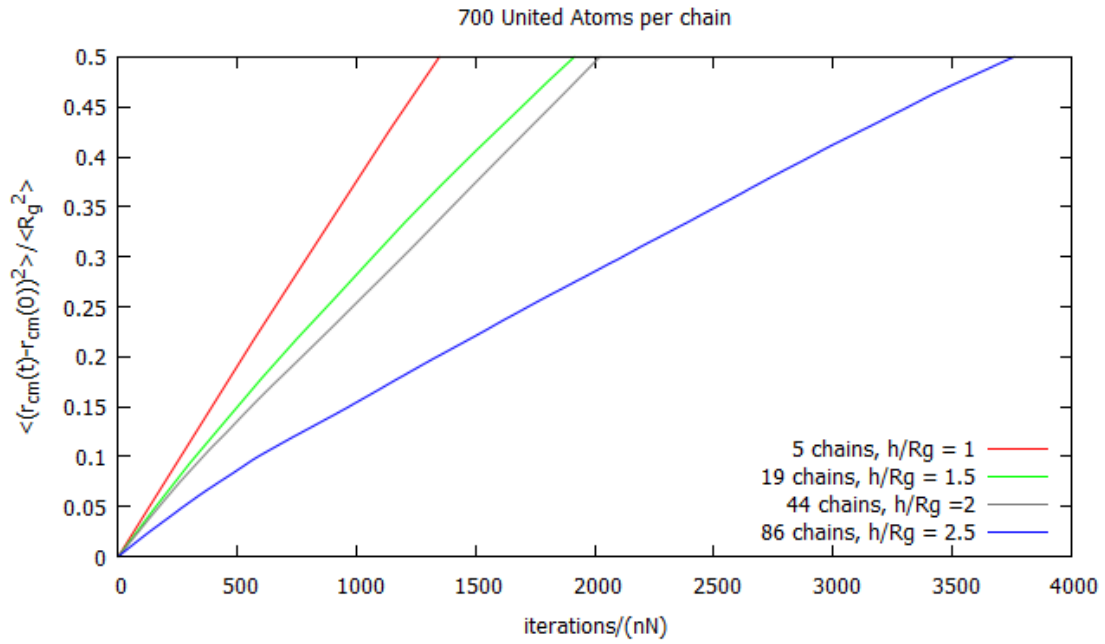
3.3.1.1. Μέση τετραγωνική μετατόπιση

Πρόκειται για το μέτρο του ρυθμού απομάκρυνσης των πολυμερικών αλυσίδων από μια αρχική θέση. Υπολογίζεται ως ο μέσος όρος $\langle (\mathbf{r}_{cm}(t) - \mathbf{r}_{cm}(0))^2 \rangle$ και λαμβάνεται πάνω σε όλες τις αλυσίδες του συστήματος και σε όλα τα στιγμιότυπα που απέχουν μεταξύ τους χρονικό διάστημα t . Για να εξεταστεί η μεταβολή της μέσης τετραγωνικής μετατόπισης των κέντρων μάζας στα εξεταζόμενα συστήματα, κατασκευάστηκαν δύο διαφορετικών ειδών διαγράμματα. Αρχικά, δημιουργήθηκαν τα διαγράμματα $\langle (\mathbf{r}_{cm}(t) - \mathbf{r}_{cm}(0))^2 \rangle$ ανηγμένα ως προς την μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα συστήματος αδιατάρακτων αλυσίδων N ενοποιημένων μονάδων ανά αλυσίδα (εξίσωση 24) συναρτήσει των επαναλήψεων ανηγμένων με τον αριθμό των ενοποιημένων μονάδων στο κουτί ($n \cdot N$) για κάθε είδος πολυμερικής αλυσίδας, ώστε να μελετηθεί πως επηρεάζεται η μέση τετραγωνικής μετατόπιση των κέντρων μάζας από το πάχος του διάκενου, διατηρώντας σταθερό το μοριακό βάρος κάθε αλυσίδας. Επί πρόσθετα, το ίδια διαγράμματα κατασκευάστηκαν για διαφορετικά συστήματα N ενοποιημένων μονάδων ανά αλυσίδα, ως προς το λόγο της απόστασης των ημιάπειρων επιπέδων γραφίτη προς την γυροσκοπική ακτίνα αδιατάρακτου συστήματος. Με αυτό το είδος διαγραμμάτων προσδοκείται να εξεταστεί η επίδραση του μεγέθους των αλυσίδων στη διάχυση των κέντρων μάζας.

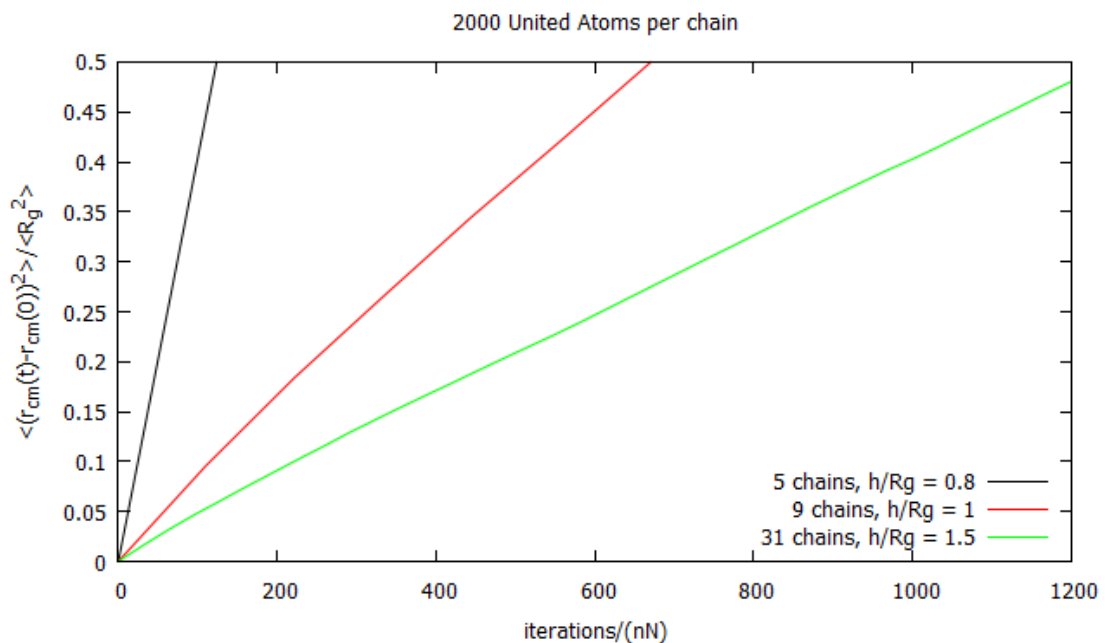


Σχήμα 25: Μέση τετραγωνική μετατόπιση του κέντρου μάζας των αλυσίδων (MSD) ανηγμένη με τη μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα αδιατάρακτου συστήματος συναρτήσει αριθμού επιχειρουμένων κινήσεων Monte Carlo ανηγμένων ανά τμήμα nN για συστήματα με 200 ενοποιημένες μονάδες ανά αλυσίδα

Στο Σχήμα 25 παρουσιάζεται η μέση τετραγωνική μετατόπιση του κέντρου μάζας των αλυσίδων συναρτήσει του αριθμού των επιχειρούμενων κινήσεων MC ανηγμένων ανά τμήμα nN για τα συστήματα, με το μικρότερο μοριακό βάρος ανά αλυσίδα. Παρατηρείται ότι στο πιο περιορισμένο σύστημα 10×200 τα κέντρα μάζας διαχέονται πιο αργά απ' ό,τι στα υπόλοιπα συστήματα, ενώ με αύξηση του λόγου h/R_g τα κέντρα μάζας κινούνται πιο γρήγορα. Αξίζει να σημειωθεί ότι στα συστήματα 46×200 και 79×200 το MSD των κέντρων μάζας σχεδόν ταυτίζεται. Η μετατόπιση των κέντρων μάζας εξαρτάται τόσο από το ποσοστό πραγματοποίησης των κινήσεων MC όσο και από το ποσοστό επιτυχίας τους. Συγκεκριμένα, η μετατόπιση των κέντρων μάζας επηρεάζεται πολύ από την MC κίνηση DB, η οποία αλλάζει τη συνδετικότητα δύο διαφορετικών αλυσίδων και επηρεάζει ιδιαίτερα τις θέσεις των κέντρων μάζας των αλυσίδων. Συνεπώς, συμπεραίνεται ότι στο πολύ περιορισμένο σύστημα, η διάχυση των κέντρων μάζας οφείλεται κυρίως σε απλές κινήσεις MC και λιγότερο στην DB, λόγω του περιορισμού του πολυμερούς από τα ημιάπειρα επίπεδα γραφίτη. Ποσοτικά μετρήθηκε ότι στο σύστημα 10×200 η κίνηση μεταβλητής συνδετικότητας DB έχει μικρό ποσοστό επιτυχίας 1.22e-4 % σε σύγκριση με το σύστημα 23×200 όπου το ποσοστό επιτυχίας είναι 2.65e-4 %. Επιπλέον να τονιστεί ότι επειδή οι αλυσίδες είναι μικρού μοριακού βάρους, επιτυχημένες κινήσεις DB δεν οδηγούν σε μεγάλες μετατοπίσεις κέντρων μάζας.



Σχήμα 26: Μέση τετραγωνική μετατόπιση του κέντρου μάζας των αλυσίδων (MSD) ανηγμένη με τη μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα αδιατάρακτου συστήματος συναρτήσει αριθμού επιχειρουμένων κινήσεων Monte Carlo ανηγμένων ανά τμήμα nN για συστήματα με 700 ενοποιημένες μονάδες ανά αλυσίδα

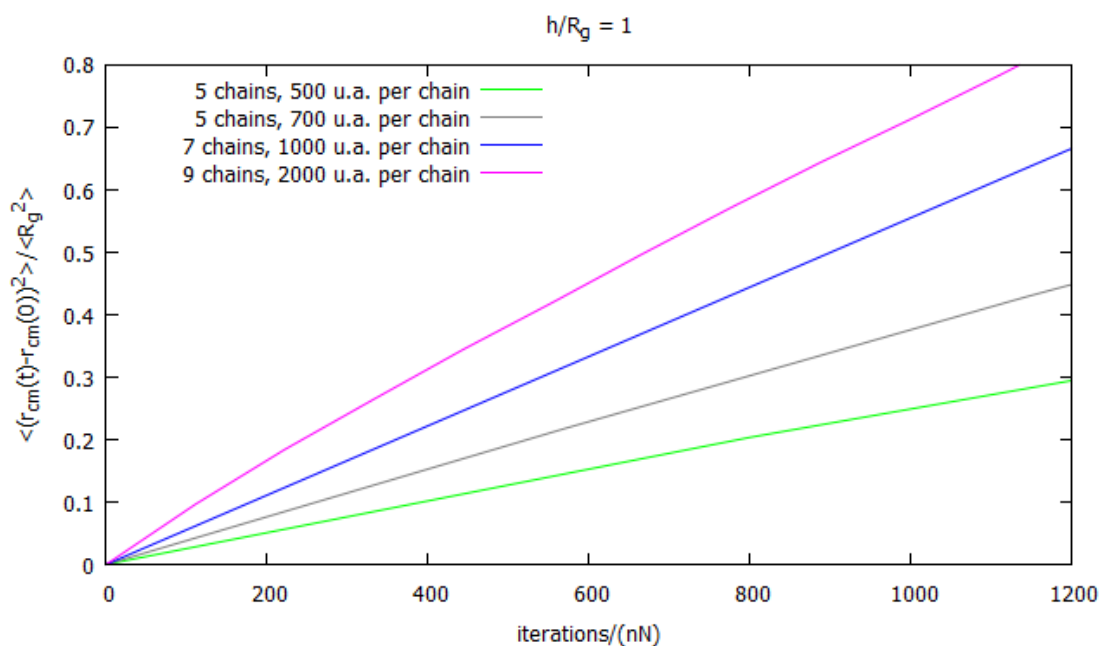


Σχήμα 27: Μέση τετραγωνική μετατόπιση του κέντρου μάζας των αλυσίδων (MSD) ανηγμένη με τη μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα αδιατάρακτου συστήματος συναρτήσει αριθμού επιχειρουμένων κινήσεων Monte Carlo ανηγμένων ανά τμήμα nN για συστήματα με 2000 ενοποιημένες μονάδες ανά αλυσίδα

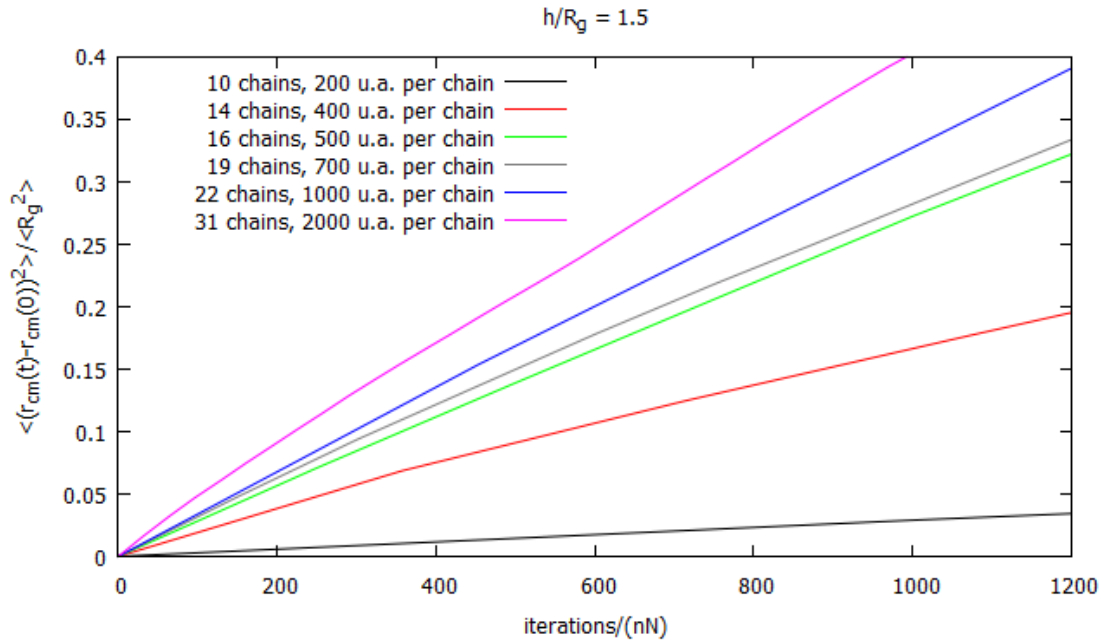
Το Σχήμα 26 και το Σχήμα 27 αν και παρουσιάζουν τα ίδια μεγέθη με το Σχήμα 25, παρατηρείται ότι οι καμπύλες τους ακολουθούν μια ακριβώς αντίστροφη πορεία. Εμφανίζεται ότι στα πιο περιορισμένα συστήματα, τα κέντρα μάζας

διαχέονται πολύ πιο γρήγορα απ' ότi στα συστήματα που οι πλάκες γραφίτη έχουν μεγαλύτερη απόσταση. Όμως, από την προσομοίωση των συστημάτων βρίσκεται ότi τα ποσοστά επιτυχίας της DB πχ για το σύστημα 5×700 είναι 2.09e-4 % , μικρότερο του συστήματος 86×700, που είναι 3.71e-4%. Συνεπώς, συμπεραίνεται ότi στα περιορισμένα συστήματα, η κίνηση DB αν και έχει μικρότερο ποσοστό επιτυχίας, οδηγεί σε μεγαλύτερη μετατόπιση των κέντρων μάζας των συστημάτων. Αυτό θα μπορούσε να δικαιολογηθεί αν οι αλυσίδες είναι πεπλατυσμένες κατά δύο διευθύνσεις ή επιμηκυμένες κατά μια διεύθυνση, συνεπώς η κίνηση DB πραγματοποιείται μόνο προς συγκεκριμένη κατεύθυνση και στα μικρά συστήματα οδηγεί σε ταχεία διάχυση των κέντρων μάζας. Η μελέτη του σχήματος της αλυσίδας πραγματοποιείται στην πορεία της παρούσας εργασίας. Φαίνεται λοιπόν, ότi στα περιορισμένα συστήματα με μοριακό βάρος μεγαλύτερο των 200 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα, τα κέντρα μάζας ακολουθούν μια δισδιάστατη κίνηση μέσα στο κουτί της προσομοίωσης.

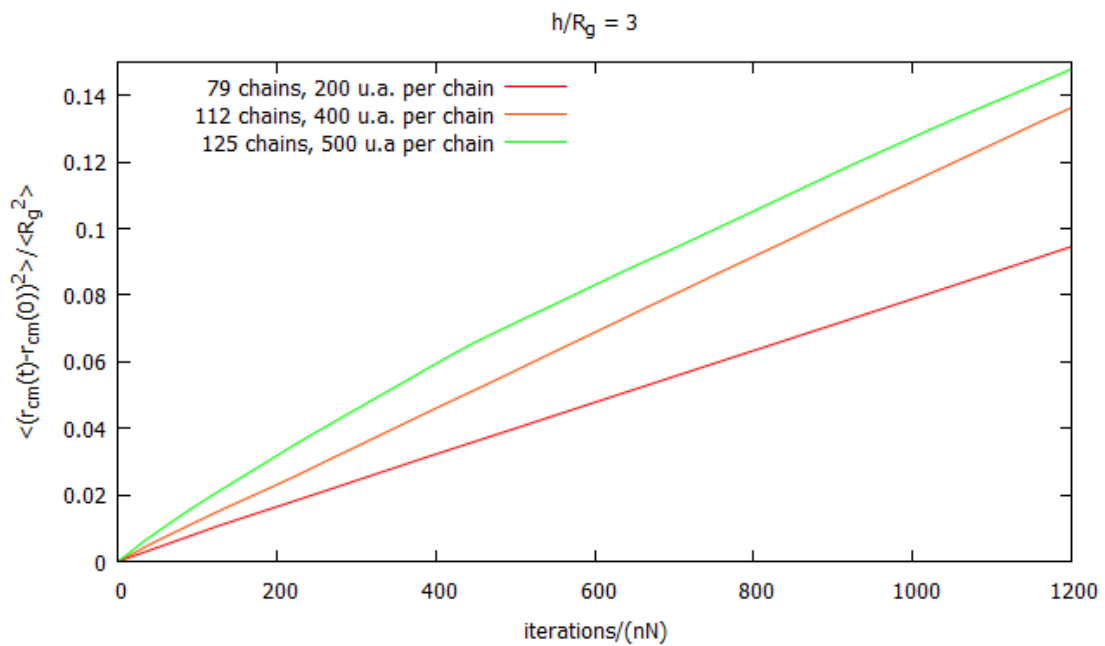
Για να μελετηθεί αναλυτικότερα η επίδραση του μεγέθους του συστήματος στην μετατόπιση των κέντρων μάζας κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα του λόγου της μέσης τετραγωνικής μετατόπισης προς τη μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα αδιατάρακτης αλυσίδας, συναρτήσει του αριθμού των επιχειρουμένων κινήσεων MC, για κάθε τιμή του λόγου h/R_g .



Σχήμα 28: Μέση τετραγωνική μετατόπιση του κέντρου μάζας των αλυσίδων (MSD) ανηγμένη με τη μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα αδιατάρακτου συστήματος συναρτήσει αριθμού επιχειρουμένων κινήσεων Monte Carlo ανηγμένων ανά τμήμα nN για συστήματα που έχουν λόγο ακτίνας κουτιού συστήματος προς γυροσκοπική ακτίνα συστήματος ίσο με 1



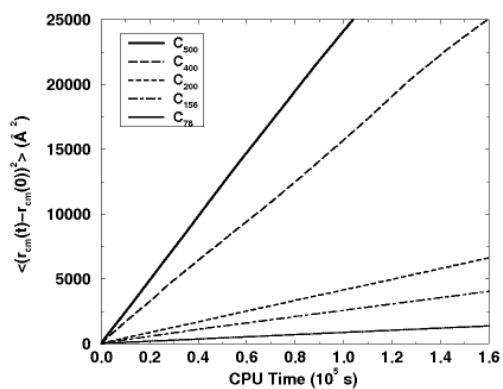
Σχήμα 29: Μέση τετραγωνική μετατόπιση του κέντρου μάζας των αλυσίδων (MSD) ανηγμένη με τη μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα αδιατάρακτου συστήματος συναρτήσει αριθμού επιχειρουμένων κινήσεων Monte Carlo ανηγμένων ανά τμήμα nN για συστήματα που έχουν λόγο ακτίνας κουτιού συστήματος προς γυροσκοπική ακτίνα συστήματος ίσο με 1.5



Σχήμα 30: Μέση τετραγωνική μετατόπιση του κέντρου μάζας των αλυσίδων (MSD) ανηγμένη με τη μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα αδιατάρακτου συστήματος συναρτήσει αριθμού επιχειρουμένων κινήσεων Monte Carlo ανηγμένων ανά τμήμα nN για συστήματα που έχουν λόγο ακτίνας κουτιού συστήματος προς γυροσκοπική ακτίνα συστήματος ίσο με 3

Από τα σχήματα Σχήμα 28, Σχήμα 29, Σχήμα 30 διαπιστώνεται ότι για δεδομένο λόγο h/R_g στα συστήματα, όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος ανά αλυσίδα, τόσο πιο γρήγορα διαχέονται τα κέντρα μάζας. Αυτό το αποτέλεσμα είναι αναμενόμενο, καθώς

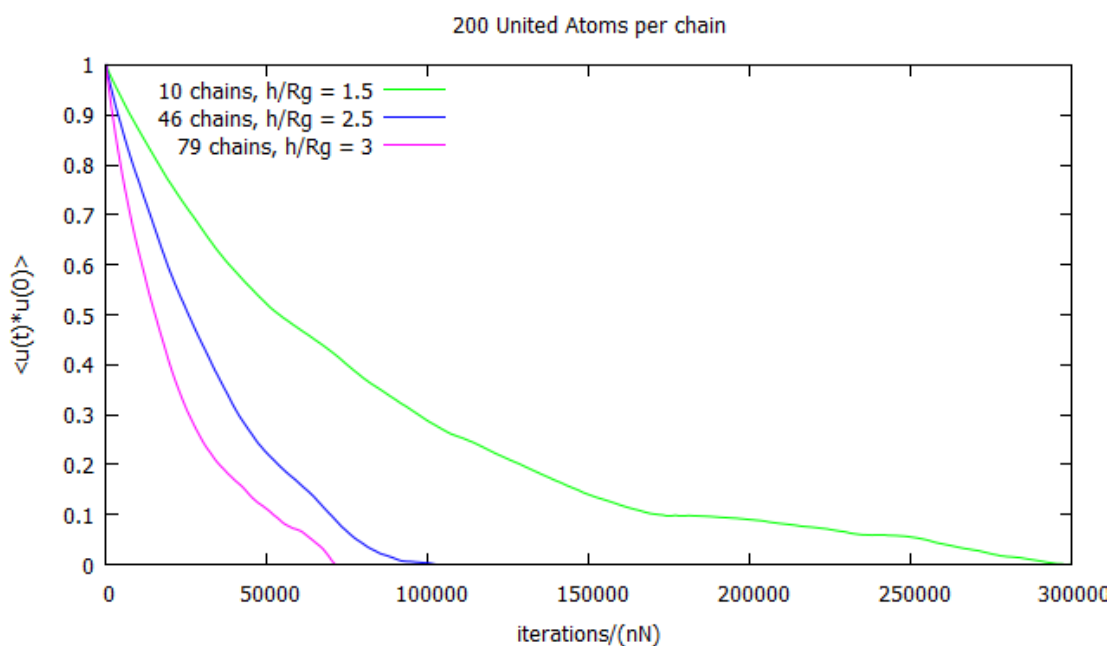
οι επιτυχημένες κινήσεις DB οδηγούν σε μεγαλύτερες «αναδιατάξεις» τμημάτων αλυσίδων και μεγαλύτερες μετατοπίσεις των κέντρων μάζας τους. Επιπλέον αυτό το αποτέλεσμα, συμπίπτει με το αντίστοιχο για καθαρό πολυαιθυλένιο, όπως παρατηρείται στο Σχήμα 31, όπου για συστήματα πολυαιθυλενίου υψηλότερου μοριακού βάρους, τα κέντρα μάζας διαχέονται ταχύτερα [24].



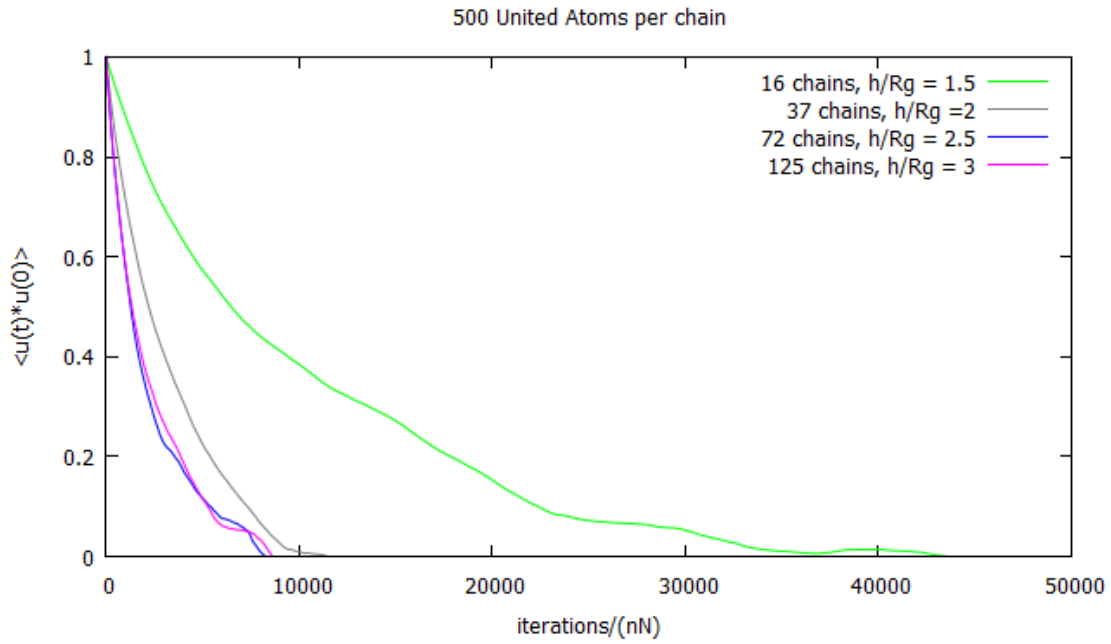
Σχήμα 31: Μέση τετραγωνική μετατόπιση κέντρων μάζας αλυσίδων καθαρού πολυαιθυλενίου[24]

3.3.1.2 Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης απ' άκρου σε άκρο διανύσματος πολυμερικών αλυσίδων

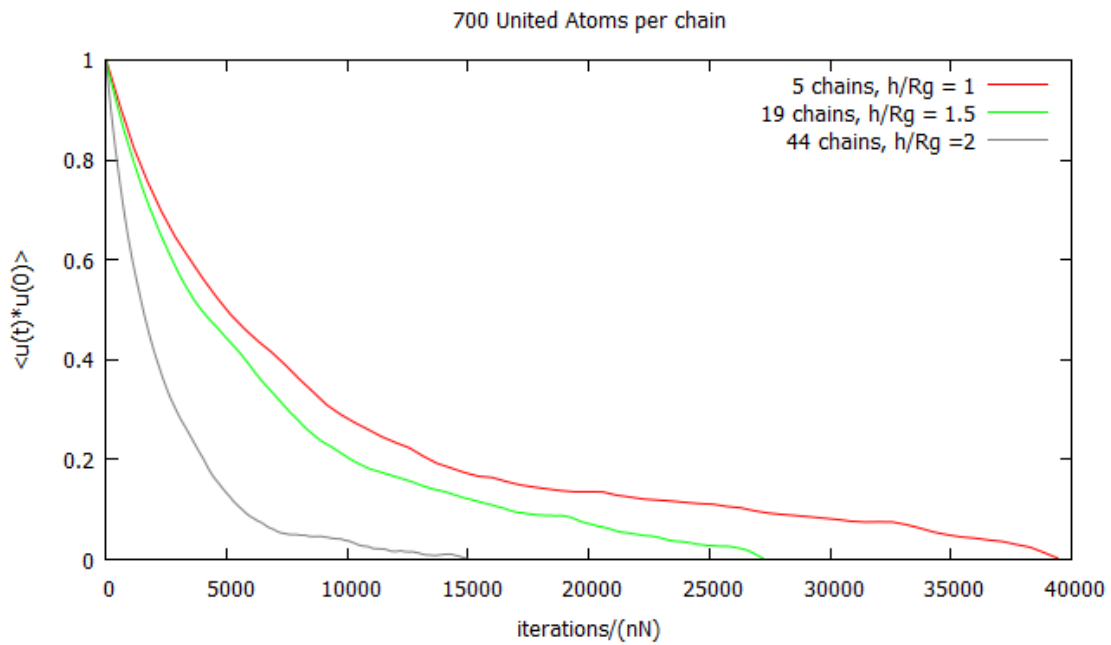
Ένα άλλο μέτρο της υπολογιστικής απόδοσης είναι η μεταβολή της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης του μοναδιαίου απ' άκρο σε άκρο διανύσματος (end-to-end autocorrelation function). Υπολογίζεται ως ο μέσος όρος $\langle \mathbf{u}(t) \cdot \mathbf{u}(0) \rangle$ και λαμβάνεται σε κάθε στιγμιότυπο της προσομοίωσης. Η χρονική εξέλιξη αυτού του μεγέθους αποτελεί μέτρο της ταχύτητας με την οποία αποσυσχετίζεται το από άκρο σε άκρο διάνυσμα μιας αλυσίδας, ενώ είναι και μέτρο της εξισορρόπησης των χαρακτηριστικών διαμορφώσεων. Ο υπολογισμός των συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης πραγματοποιείται μετά την ολοκλήρωση κάθε προσομοίωσης από τα στιγμιότυπα των συντεταγμένων των αντίστοιχων διανυσμάτων που καταγράφονται ανά προκαθορισμένο αριθμό κινήσεων MC, αφού πρώτα 'ξετυλιχθούν' οι αλυσίδες με βάση τις περιοδικές οριακές συνθήκες. Ο μέσος όρος $\langle \mathbf{u}(t) \cdot \mathbf{u}(0) \rangle$ λαμβάνεται πάνω σε όλα τα στιγμιότυπα που απέχουν μεταξύ τους μέσο χρονικό διάστημα t που απαιτείται για τον προκαθορισμένο αριθμό κινήσεων της δειγματοληψίας σε όλες τις αλυσίδες του συστήματος στη δεύτερη.



Σχήμα 32: Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης απ' άκρο σε άκρο διανύσματος συναρτήσει υπολογιστικού χρόνου για συστήματα 200 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα



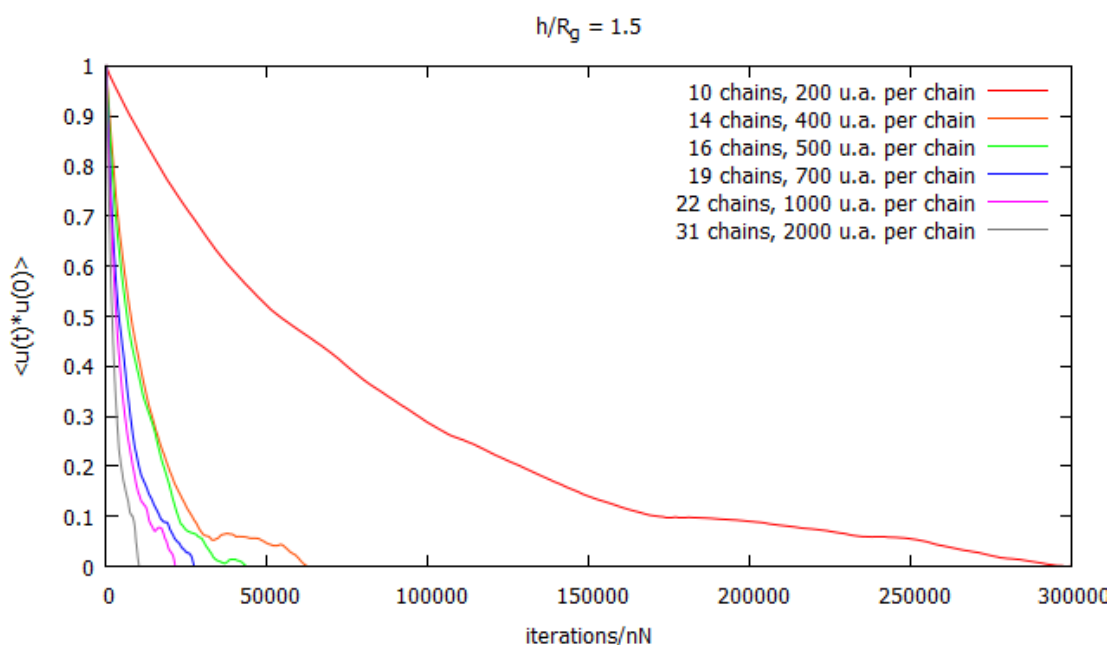
Σχήμα 33: Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης απ' άκρο σε άκρο διανύσματος συναρτήσκει υπολογιστικού χρόνου για συστήματα 500 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα



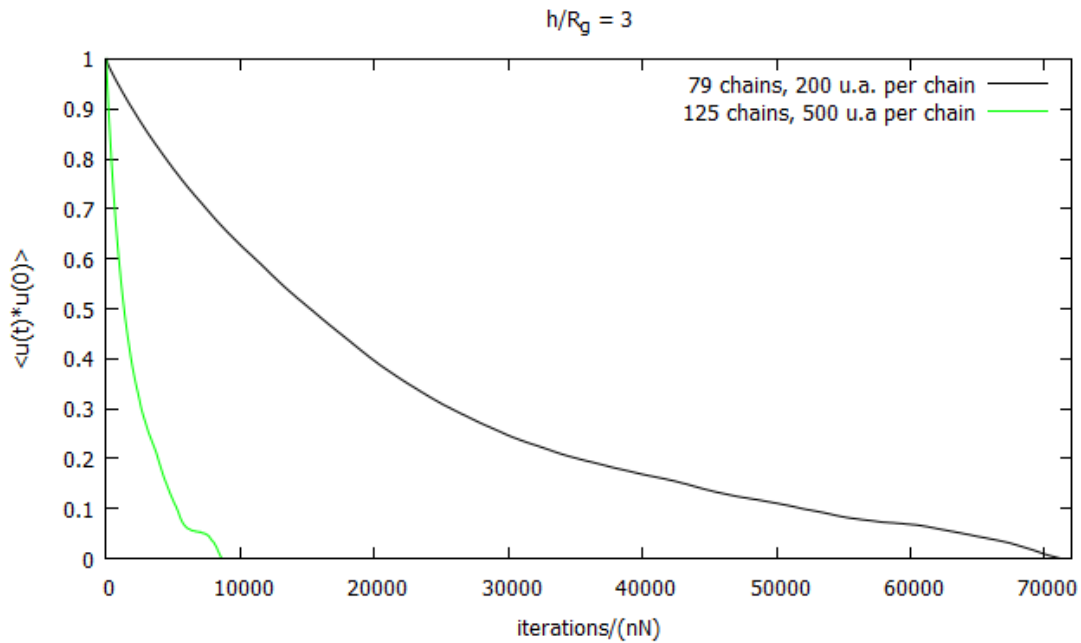
Σχήμα 34: Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης απ' άκρο σε άκρο διανύσματος συναρτήσκει υπολογιστικού χρόνου για συστήματα 700 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα

Στα Σχήματα 32 - 34 παρίσταται η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης του απ' άκρο σε άκρο διανύσματος συναρτήσεως του υπολογιστικού χρόνου, ανάλογα με το μοριακό βάρος ανά αλυσίδα. Από όλα τα συστήματα, επιλέχθηκαν να παρουσιαστούν τα διαγράμματα για 200, 500 και 700 ενοποιημένες μονάδες ανά αλυσίδα, ως πιο αντιπροσωπευτικά. Η εξισορρόπηση των συστημάτων διαπιστώνεται από την τομή της καμπύλης της χρονικής εξέλιξης της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης με τον οριζόντιο άξονα του αριθμού των βημάτων (όταν ο μέσος όρος $\langle \mathbf{u}(t) \cdot \mathbf{u}(0) \rangle$ ταυτίζεται με το μηδέν). Παρατηρείται ότι για δεδομένο μοριακό βάρος ανά αλυσίδα, όσο αυξάνεται το διάκενο, τόσο πιο γρήγορα αποσυσχετίζεται το σύστημα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι για δεδομένο μοριακό βάρος ανά αλυσίδα, όσο αυξάνεται το διάκενο, αυξάνονται και τα ποσοστά των κινήσεων DB και IDR. Παραδείγματος χάρη, στο σύστημα 19×700 το ποσοστό αποδοχής της DB είναι 2.52e-4% ενώ στο μεγαλύτερο σύστημα 44×700 το ποσοστό αποδοχής είναι 3.64e-4%. Επειδή αυτή η κίνηση μεταβάλλει δραστικά τις αλυσίδες και αλλάζει ταυτόχρονα τα απ' άκρο σε άκρο διανύσματα των αλυσίδων, όσο πιο μεγάλο είναι το ποσοστό επιτυχίας τους, τόσο πιο πολύ αποσυσχετίζονται οι αλυσίδες από την αρχική τους θέση.

Για να μελετηθεί περαιτέρω η αποσυσχέτιση των απ' άκρο σε άκρο διανυσμάτων των αλυσίδων, σχεδιάστηκαν οι μέσοι όροι της $\langle \mathbf{u}(t) \cdot \mathbf{u}(0) \rangle$, συναρτήσεως των επιχειρούμενων κινήσεων MC για κάθε τιμή του λόγου h/R_g .

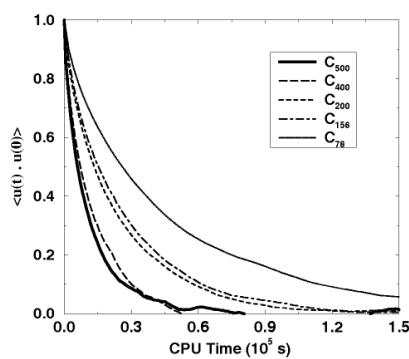


Σχήμα 35: Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης απ' άκρο σε άκρο διανύσματος συναρτήσεως υπολογιστικού χρόνου για συστήματα με λόγο $h/R_g = 1.5$



Σχήμα 36: Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης απ' άκρο σε άκρο διανύσματος συναρτήσει υπολογιστικού χρόνου για συστήματα με λόγο $h/R_g = 3$

Στα σχήματα 35,36 παρατηρείται ότι για δεδομένο λόγο h/R_g η αποσυσχέτιση του απ' άκρο σε άκρο διανύσματος είναι ταχύτερη όσο αυξάνεται το μέσο μοριακό βάρος ανά αλυσίδα. Αυτό είναι αρκετά αναμενόμενο δεδομένου ότι όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος ανά αλυσίδα, οι επιτυχημένες κινήσεις DB αλλάζουν δραστικότερα τη μορφή των αλυσίδων. Έτσι αποσυσχετίζονται ταχύτερα τα απ' άκρο σε άκρο διανύσματα των αλυσίδων. Αυτό το συμπέρασμα συνάδει και με τις μετρήσεις σε καθαρό πολυαιθυλένιο, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 37.

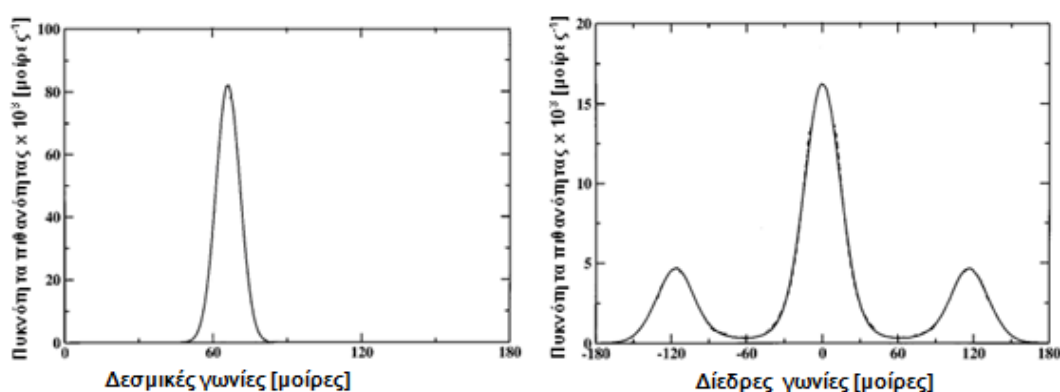


Σχήμα 37: Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης απ' άκρο σε άκρο διανύσματος συναρτήσει υπολογιστικού χρόνου για καθαρό πολυαιθυλένιο[24]

3.3.2. Δομικά και ενεργειακά χαρακτηριστικά

3.3.2.1 Συναρτήσεις πυκνότητας πιθανότητας γωνιών δεσμών και διέδρων γωνιών

Σε κάθε σύστημα υπολογίζονται ανά κάθε στιγμιότυπο οι δεσμικές και οι διέδρες γωνίες των αλυσίδων. Πρακτικά, αυτά τα διαγράμματα είναι ένα μέτρο της ορθότητας των προσομοιωμένων συστημάτων, αφού αποδεικνύουν ότι τα συστήματα ικανοποιούν τις προκαθορισμένες δεσμικές και διέδρες γωνίες. Επειδή αυτά τα διαγράμματα είναι πρακτικά ίδια για όλα τα συστήματα, εμφανίζονται χαρακτηριστικά μόνο για το σύστημα 79x200.

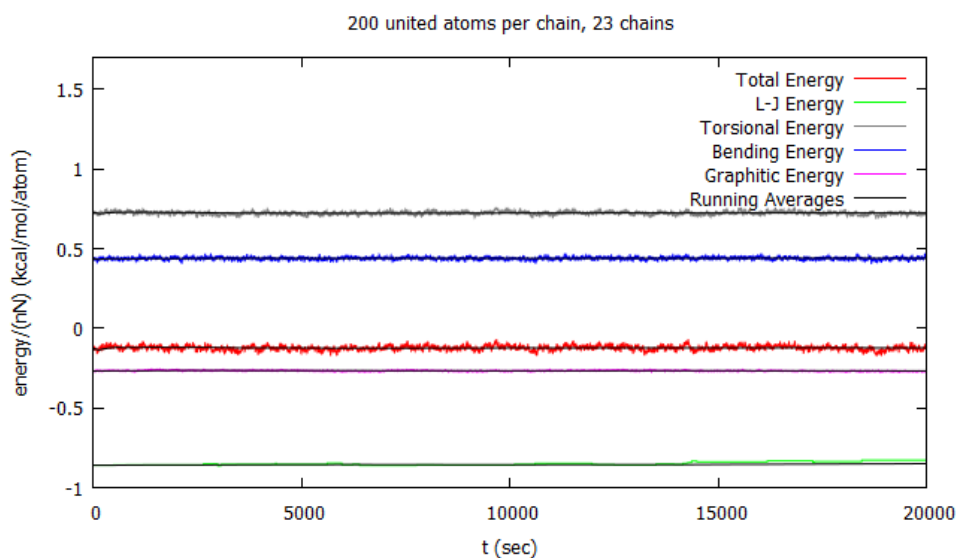


Σχήμα 38: Διαγράμματα κατανομής πυκνοτήτων πιθανοτήτων για τις δεσμικές (αριστερά) και τις διέδρες (δεξιά) γωνίες

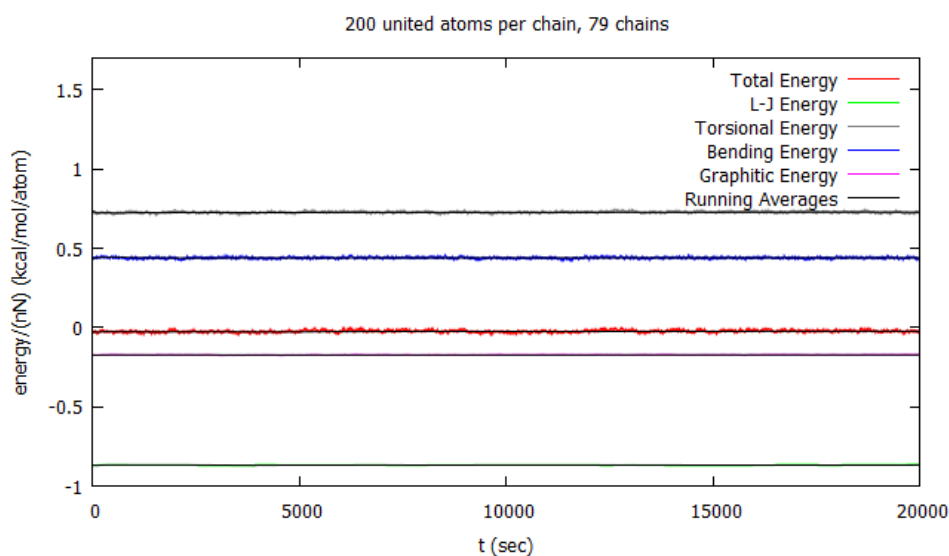
Στο Σχήμα 38 παρατηρείται ότι οι πιο πιθανές γωνίες είναι: για τις δεσμικές γωνίες οι 66° και για τις διέδρες οι -120° , 0° , 120° , τιμές αναμενόμενες για τα συστήματα πολυαιθυλενίου. Η δεσμική γωνία εδώ ορίζεται ως η γωνία που σχηματίζουν δύο διαδοχικά διανύσματα δεσμών κατά μήκος της αλυσίδας και επομένως είναι το παραπλήρωμα της γωνίας μεταξύ δεσμών, όπως ορίζεται συνήθως. Η διέδρη γωνία είναι 0 στην περιστροφική κατάσταση trans και 120° στις περιστροφικές καταστάσεις gauche.

3.3.2.2 Ενέργεια

Στη συνέχεια σχεδιάστηκε η ανηγμένη ανά τμήμα ενέργεια το συστήματος συναρτήσει του χρόνου. Η ενέργεια ενός συστήματος αναλύεται σε ενδομοριακή, διαμοριακή, δεσμική, στρωφική και ενέργεια λόγω γραφίτη, και είναι ένα μέγεθος με το οποίο μπορεί να διαπιστωθεί αν ένα σύστημα έχει εξισορροπήσει. Δεδομένου ότι τα διαγράμματα αυτά είναι ίδιας μορφής για όλα τα συστήματα, παρατίθενται μόνο τα διαγράμματα της ενέργειας για τα συστήματα 23×200 και 79×200 .



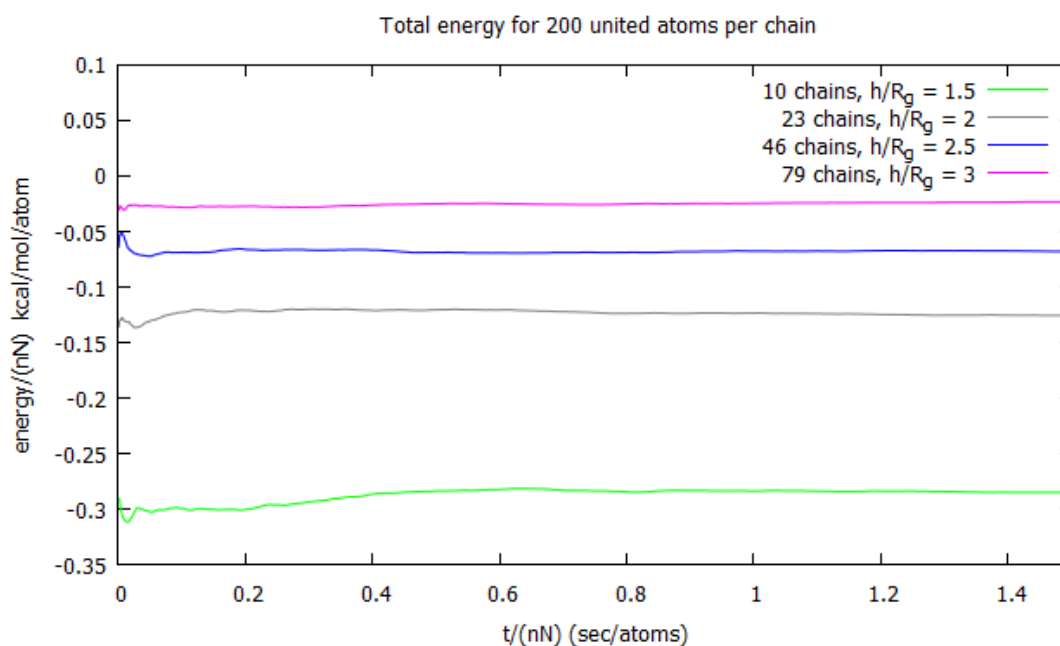
Σχήμα 39: Ενέργεια ανά τμήμα συναρτήσει υπολογιστικού χρόνου για σύστημα 23×200



Σχήμα 40: Ενέργεια ανά τμήμα συναρτήσει υπολογιστικού χρόνου για σύστημα 79×200

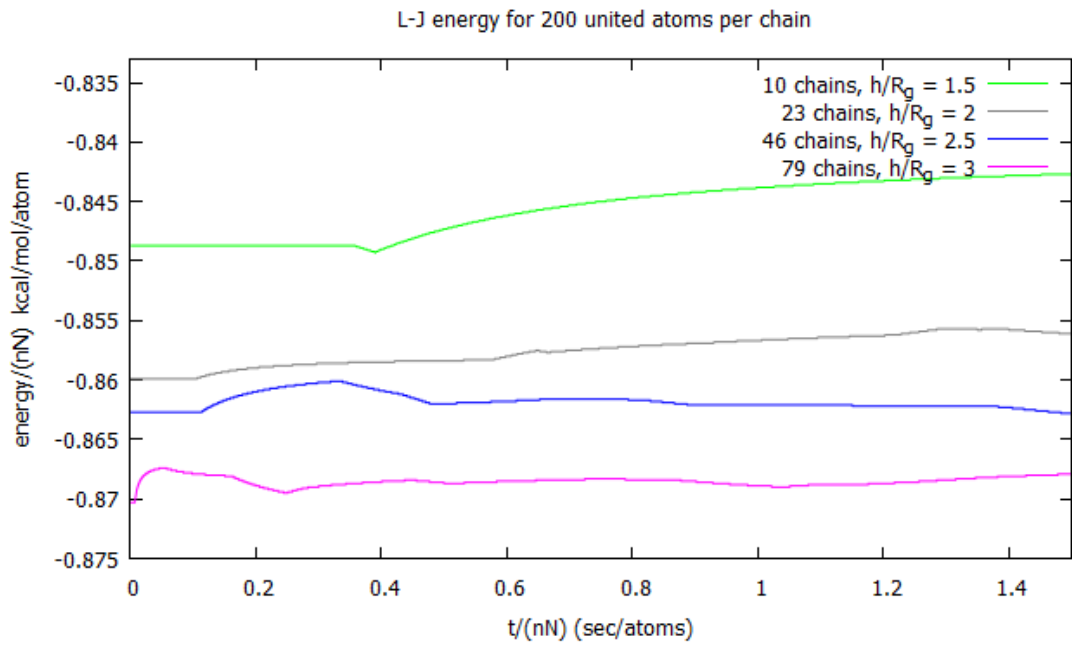
Αξίζει να σχολιαστεί ότι στα Σχήματα Σχήμα 39 και Σχήμα 40 παρατηρείται σταθερότητα όλων των συνεισφορών της ενέργειας, κάτι που είναι μια ένδειξη της

εξισορρόπησης των συστημάτων. Επιπλέον, φαίνεται ότι για τα διαφορετικού μεγέθους συστήματα ουσιαστική διαφορά έχουν οι ενέργειες λόγω της συνεισφοράς του γραφίτη, η οποία διαφορά και επηρεάζει τη δραστικά την τιμή της συνολικής ενέργειας. Αν και βέβαια φαίνονται οι υπόλοιπες συνεισφορές ενέργειας σταθερές για τα διαφορετικά συστήματα, στην πραγματικότητα διαφέρουν και αυτές μεταξύ τους, όμως αυτή η διαφορά είναι μικρή συγκριτικά με εκείνη λόγω της παρουσίας γραφίτη. Αυτό παρατηρείται καλύτερα ακολούθως, όπου σχεδιάστηκαν και οι ανηγμένες συνεισφορές των ενεργειών ανά τμήμα, συναρτήσει του υπολογιστικού χρόνου για κάθε σύστημα, και επιλέχθηκαν να παρουσιαστούν για τα συστήματα των 200 ενοποιημένων μονάδων ανά αλυσίδα.

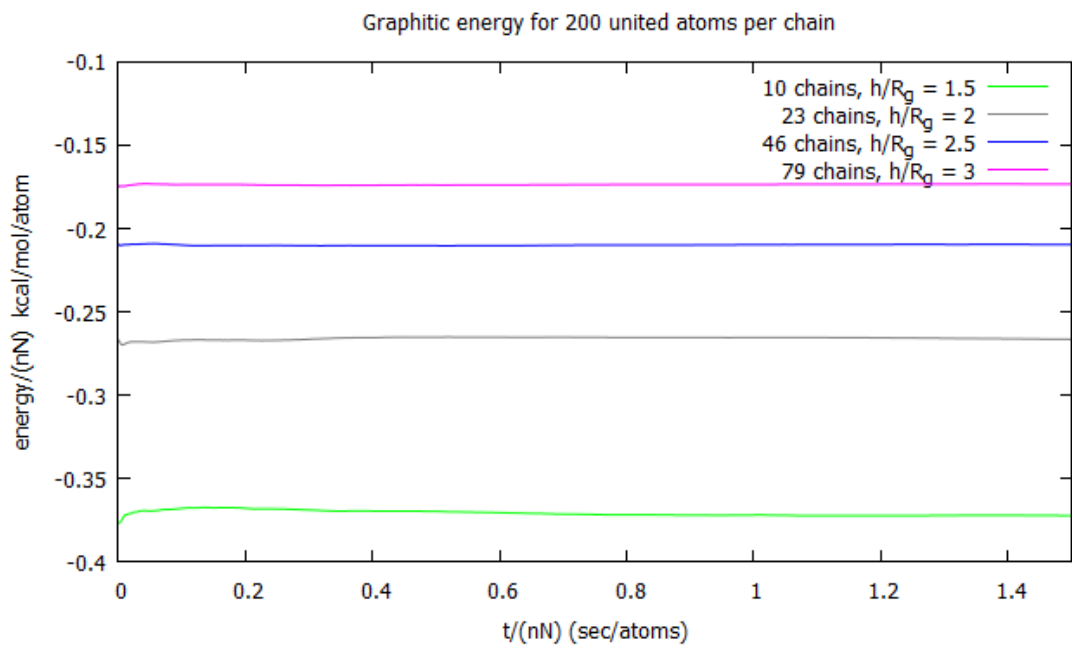


Σχήμα 41: Συνολική ενέργεια συστήματος ανά τμήμα συναρτήσει υπολογιστικού χρόνου για συστήματα 200 ενοποιημένων μονάδων ανά αλυσίδα

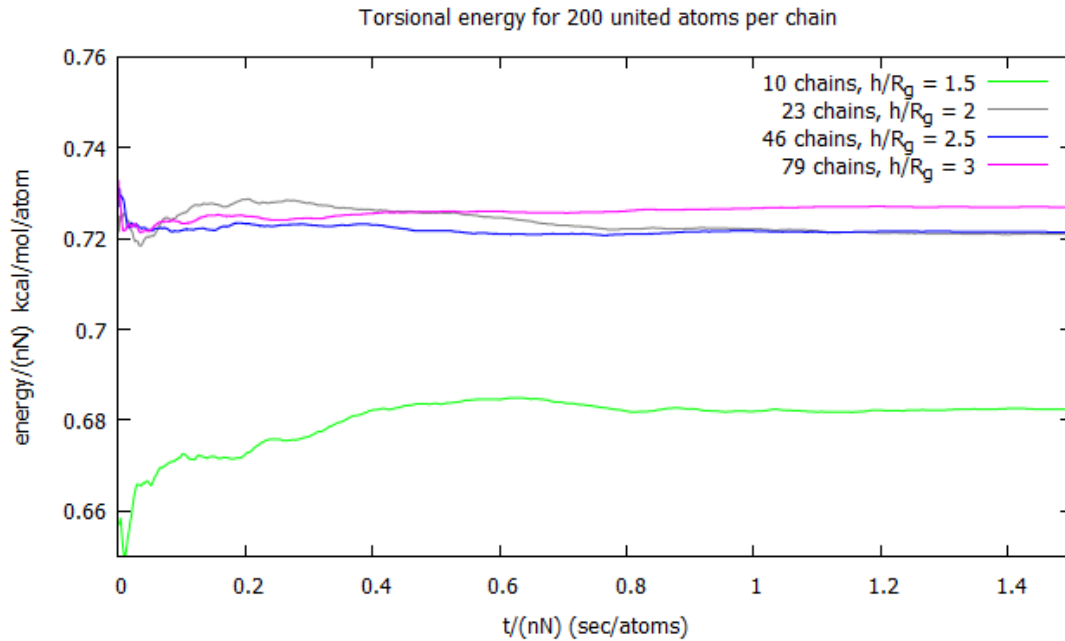
Στο Σχήμα 41 παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται το διάκενο, άρα αυξάνεται και αριθμός των αλυσίδων ανά σύστημα, τόσο αυξάνεται και η συνολική ενέργεια του συστήματος, κάτι αναμενόμενο. Ακολούθως, στις συνεισφορές των ενεργειών ανά τμήμα, διαπιστώνεται ότι η ενέργεια είναι αντιστρόφως ανάλογη του διακένου (Σχήμα 43). Αντιθέτως, η ενέργεια L-J των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων του πολυμερούς (Σχήμα 42) αυξάνεται κατά απόλυτη τιμή με αύξηση του διακένου. Αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς η συνεκτική ενέργεια του πολυμερούς αυξάνεται όσο το πολυμερές βρίσκει πολυμερές γύρω του και όχι τα τοιχώματα του γραφίτη.



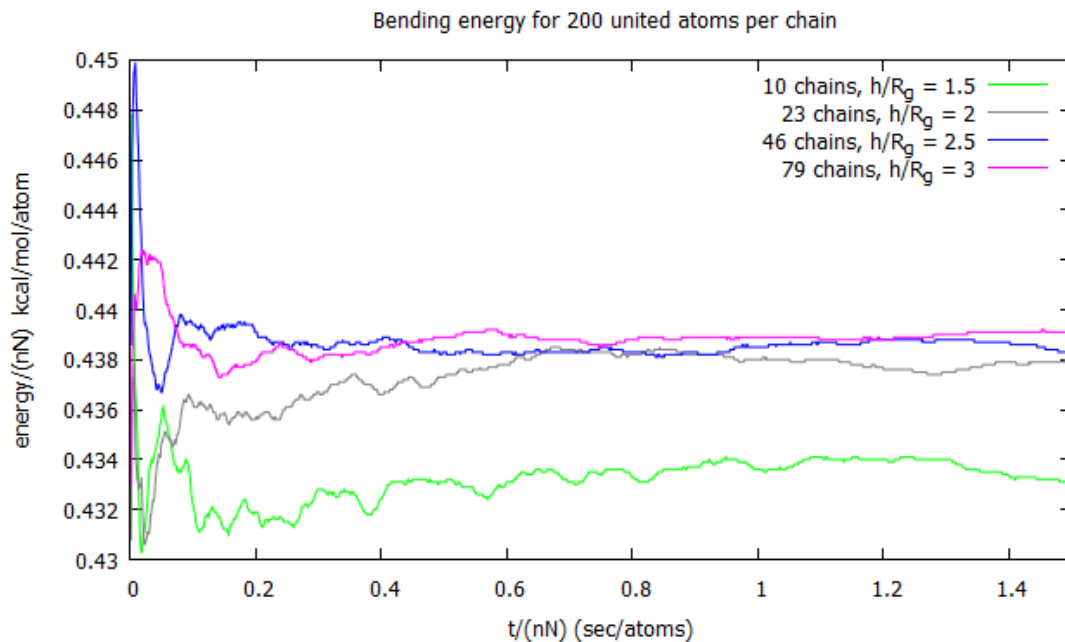
Σχήμα 42: Μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις L-J ανά τμήμα συναρτήσε υπολογιστικού χρόνου για συστήματα 200 ενοποιημένων μονάδων ανά αλυσίδα



Σχήμα 43: Ενέργεια λόγω αλληλεπιδράσεων γραφίτη - πολυμερούς ανά τμήμα συναρτήσε υπολογιστικού χρόνου για συστήματα 200 ενοποιημένων μονάδων ανά αλυσίδα



Σχήμα 44: Περιστροφική ενέργεια συστήματος ανά τμήμα συναρτήσει υπολογιστικού χρόνου για συστήματα 200 ενοποιημένων μονάδων ανά αλυσίδα



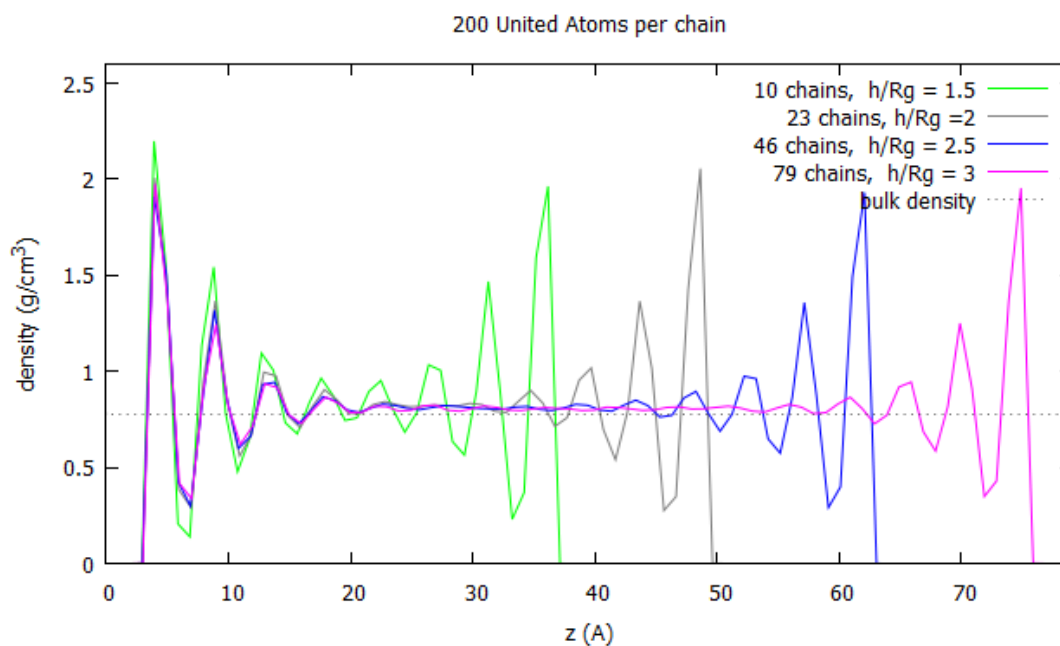
Σχήμα 45: Δεσμική ενέργεια συστήματος ανά τμήμα συναρτήσει υπολογιστικού χρόνου για συστήματα 200 ενοποιημένων μονάδων ανά αλυσίδα

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον εμφανίζουν οι συνεισφορές λόγω γωνιών δεσμών και λόγω διέδρων γωνιών. Από τα σχήματα διαπιστώνεται ότι για το ιδιαίτερα περιορισμένο σύστημα 10×200, η ενέργεια λόγω διέδρων γωνιών και η ενέργεια λόγω γωνιών δεσμών είναι πολύ μικρότερες των υπολοίπων συστημάτων. Για την ενέργεια διέδρων, αυτό σημαίνει ότι στο περιορισμένο σύστημα, στο πολυμερές ευνοείται περισσότερο η διαμόρφωση trans έναντι των διαμορφώσεων gauche. Επιπλέον, αυτή

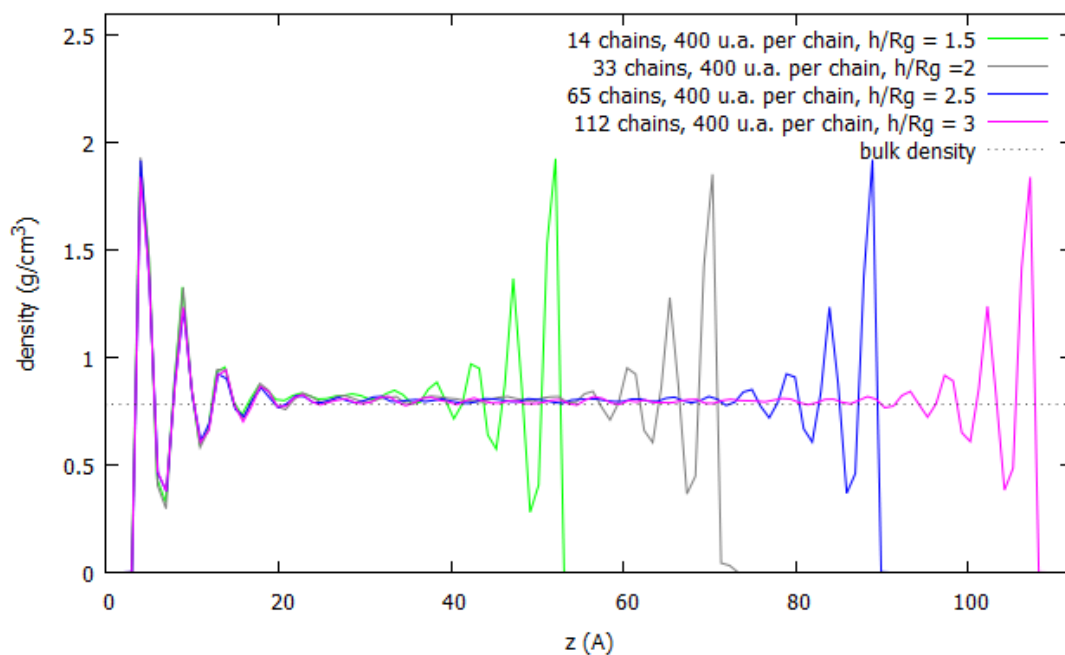
η διαφορά (έστω και μικρή) για την ενέργεια γωνιών δεσμών, θα μπορούσε να ερμηνευθεί ως: ότι κοντά στα επίπεδα γραφίτη το πολυμερές έχει πάρει τέτοια διαμόρφωση (όντας προσροφημένο πάνω στο γραφίτη), που δεν είναι ευνοϊκή ή δόνηση μεταξύ των δεσμών, στην οποία αποδίδεται αυτή η ενέργεια.

3.3.2.3 Πυκνότητα συστημάτων

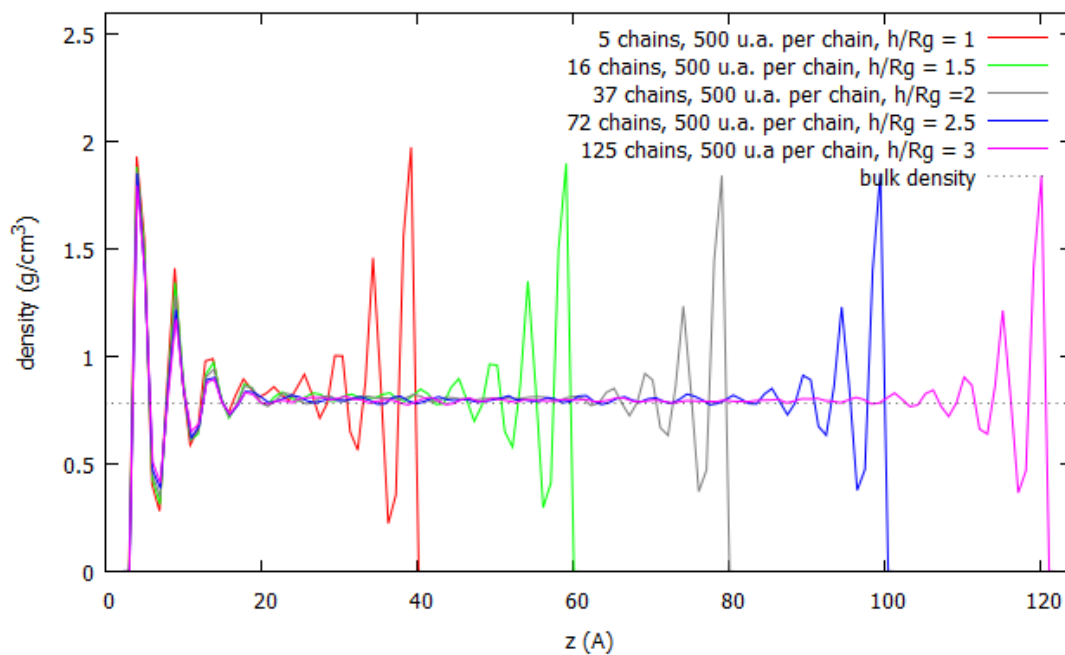
Βασικό δομικό χαρακτηριστικό των συστημάτων είναι η πυκνότητά τους. Να αναφερθεί σε αυτό το σημείο ότι τα συστήματα προσομοιώθηκαν με σταθερή μέση πυκνότητα 0.78 g/ml. Συνεπώς, όταν παρουσιάζεται η πυκνότητα των συστημάτων, ουσιαστικά μελετώνται οι διακυμάνσεις της πυκνότητας των συστημάτων από τα 0.78 g/ml. Διακυμάνσεις της τοπικής πυκνότητας κατά τους άξονες x και y εμφανίζονται μόνον πολύ κοντά στις γραφιτικές επιφάνειες, λόγω της τοπογραφίας τους (εξάγωνα ατόμων άνθρακα). Μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η τοπική πυκνότητα ως συνάρτηση της θέσης κατά τον άξονα z , κάθετο προς τις γραφιτικές επιφάνειες. Εδώ υπολογίζονται τα προφίλ τοπικής πυκνότητας συναρτήσει του z και μελετάται η μεταβολή τους με το πάχος του διάκενου h για δεδομένο μοριακό βάρος αλυσίδων. Για τον υπολογισμό αυτό ακολουθήθηκε ο εξής αλγόριθμος: το κουτί της προσομοίωσης χωρίστηκε σε ίσου όγκου φέτες και έπειτα σε κάθε φέτα μετρήθηκε ο αριθμός των υπαρχόντων ενοποιημένων ατόμων και διαιρέθηκε με τον όγκο της κάθε φέτας, ώστε να υπολογιστεί η τοπική πυκνότητα.



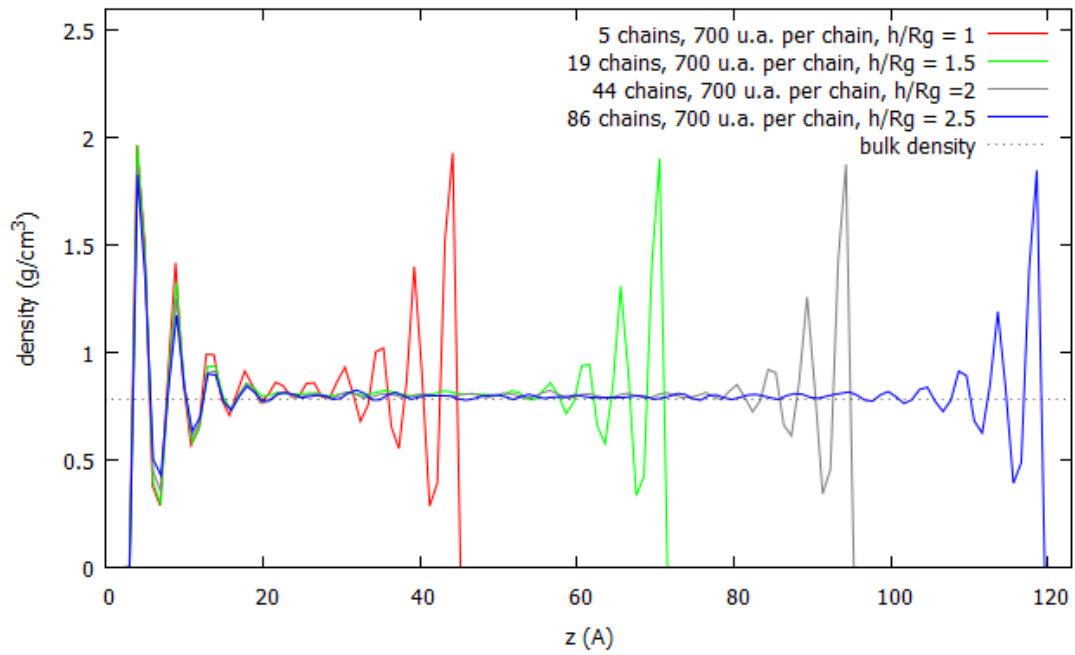
Σχήμα 46: Πυκνότητα συναρτήσει συντεταγμένης z για συστήματα 200 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα



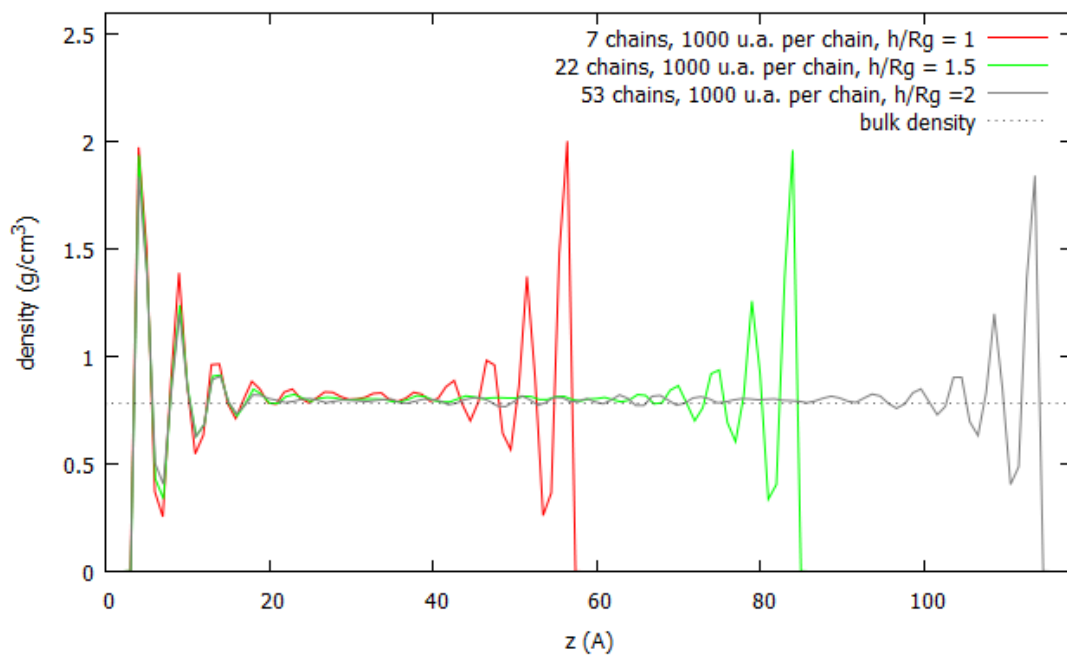
Σχήμα 47: Πυκνότητα συναρτήσει συντεταγμένης z για συστήματα 400 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα



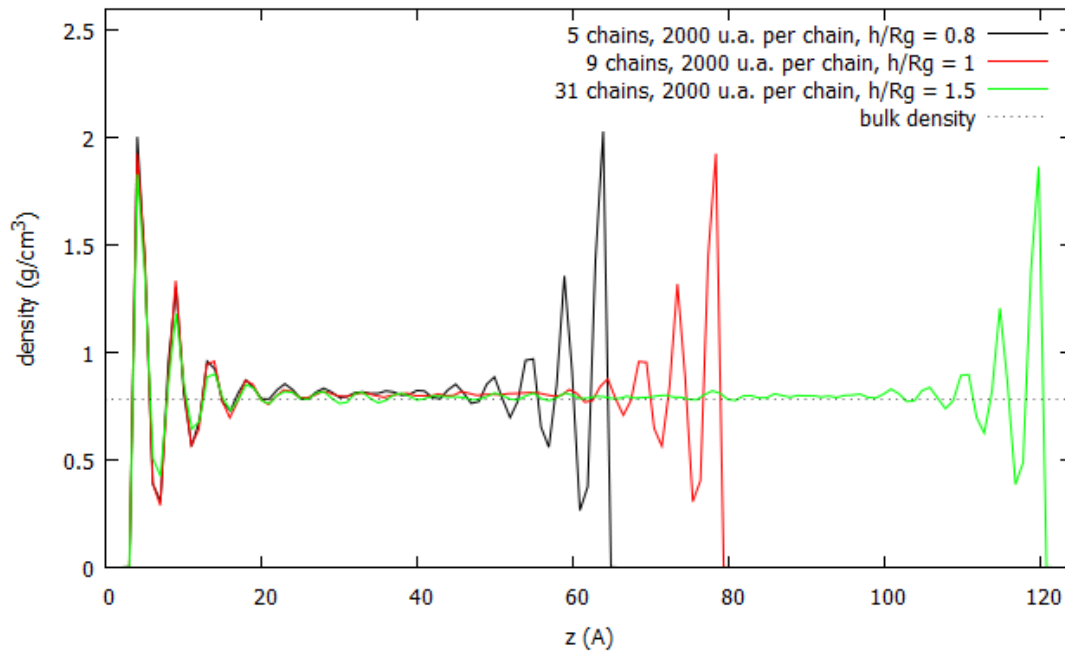
Σχήμα 48: Πυκνότητα συναρτήσει συντεταγμένης z για συστήματα 500 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα



Σχήμα 49: Πυκνότητα συναρτήσει συντεταγμένης z για συστήματα 700 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα

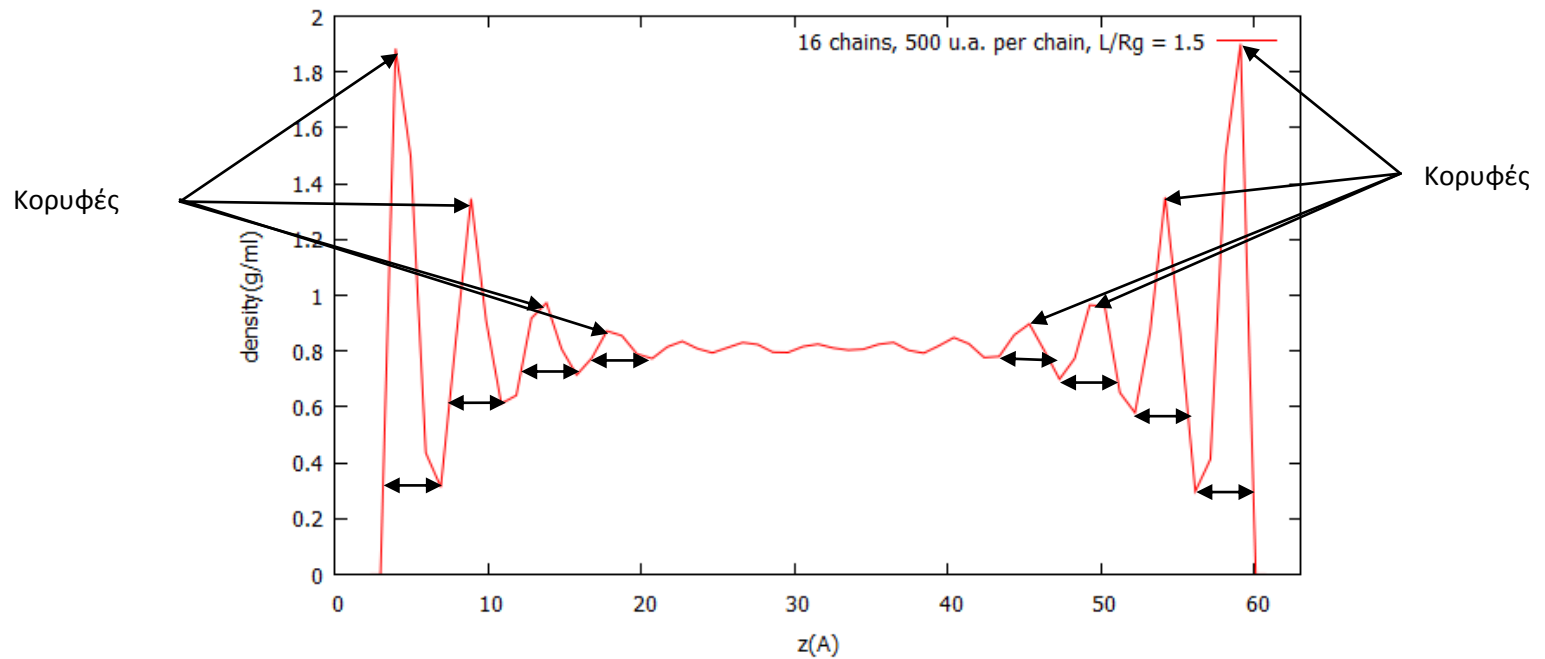


Σχήμα 50: Πυκνότητα συναρτήσει συντεταγμένης z για συστήματα 1000 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα



Σχήμα 51: Πυκνότητα συναρτήσει συντεταγμένης z για συστήματα 2000 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα

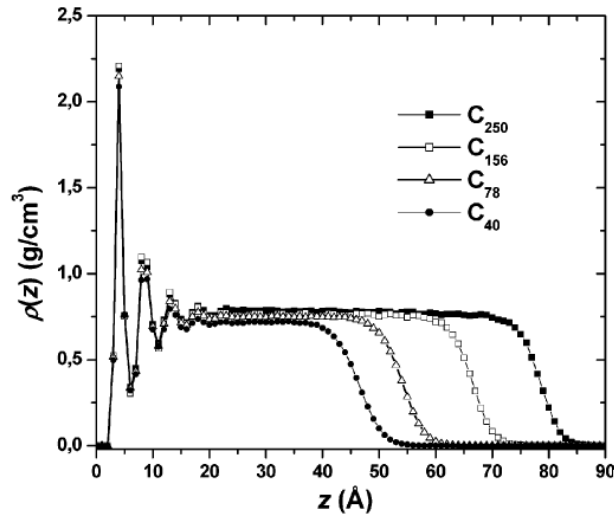
Καταρχάς, παρατηρείται ότι τα παραγόμενα διαγράμματα είναι πλήρως συμμετρικά ως προς κέντρο του κουτιού, κάτι που αποτελεί μια ένδειξη καλής εξισορρόπησης των αυτών των συστημάτων. Επιπλέον, στα σχηματιζόμενα διαγράμματα παρατηρείται ότι το πολυμερές μακριά από τις πλάκες του γραφίτη (στο κέντρο του κυβικού κουτιού), προσεγγίζει την επιθυμητή πυκνότητα των 0.78 g/ml. Όμως, η πυκνότητα του πολυμερούς μεταβάλλεται από αυτή την τιμή όταν το πολυμερές προσεγγίζει τις πλάκες του γραφίτη (τα άκρα του κουτιού). Για την ακρίβεια παρατηρείται ότι τα συστήματα κοντά στις πλάκες του γραφίτη σχηματίζουν «στρώματα υλικού», τα οποία εμφανίζονται υπό τη μορφή κορυφών στα διαγράμματα της πυκνότητας. Χαρακτηριστικά, παρατίθεται το διάγραμμα του συστήματος 16×500 .



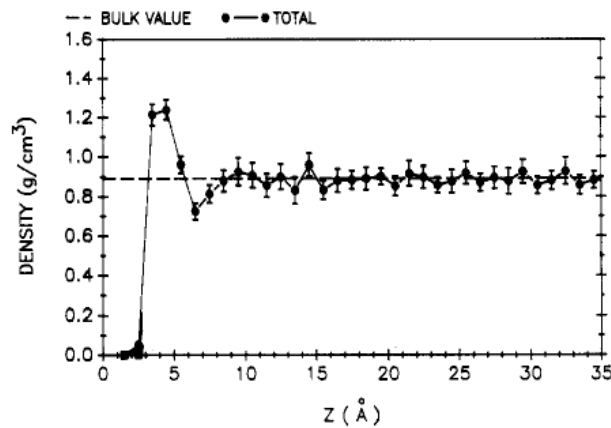
Σχήμα 52: Πυκνότητα συναρτήσει συντεταγμένης z συστήματος 16x500. Με τα βέλη υποδεικνύονται οι κορυφές.

Στο Σχήμα 52 παρουσιάζονται αυτές οι κορυφές της πυκνότητας όπου υποδεικνύεται ο σχηματισμός στρωμάτων υλικού. Αυτό το φαινόμενο στρωματοποίησης είναι ακόμα πιο έντονο στο πολύ περιορισμένο σύστημα των 10×200 , όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 46, όπου το πολυμερές εμφανίζεται καθαρά πλήρως διατεταγμένο σε 8 διακριτές στιβάδες μονομερικών τμημάτων, ενώ φαίνεται να εμφανίζεται πυκνότητα προσεγγιστικά ίση με 0.78 g/ml μόνο στο γεωμετρικό κέντρο του κουτιού. Επιπλέον θα μπορούσε να γίνει η υπόθεση ότι το εύρος κάθε μέγιστου της πυκνότητας θα ήταν δυνατό να αντιστοιχηθεί με το πάχος του στρώματος που αντικατοπτρίζεται από το μέγιστο στην πυκνότητα. Στο Σχήμα 46 παρουσιάζονται με βέλη τα μήκη των ευρών των μεγίστων για τα τέσσερα πρώτα στρώματα. Δεδομένου ότι τα σχήματα είναι συμμετρικά, τα αντίστοιχα πάχη θα προκύπτουν και για το πολυμερές που είναι κοντά στην πάνω πλάκα γραφίτη, ενώ σύμφωνα με τα σχήματα 46-51, όλα τα συστήματα για τα αντίστοιχα στρώματά τους έχουν ίσου εύρους μέγιστα. Με άλλα λόγια, το πρώτο μέγιστο στο σύστημα 10×200 έχει ίδιο εύρος με το πρώτο μέγιστο του συστήματος 31×2000 κ.ο.κ. Μετρώντας τα εύρη των κορυφών, διαπιστώνεται ότι όλα τα εύρη είναι ίσα με 4 \AA περίπου, ίσα με σ της μη δεσμικής αλληλεπίδρασης του μονομερικού τμήματος, κάτι αναμενόμενο.

Παράλληλα, διαπιστώθηκε ότι η μορφή των διαγραμμάτων της πυκνότητας είναι παρόμοια για τις μετρήσεις των Mansfield και Theodorou [23] για συστήματα πολυπροπυλενίου και τις μετρήσεις των Harmandaris et al [28] για συστήματα πολυαιθυλενίου, όπου υπάρχει μια πλάκα γραφίτη μόνο στη μία πλευρά του κουτιού.



Σχήμα 53: Πυκνότητα συναρτήσει συντεταγμένης z για συστήματα πολυαιθυλενίου με ένα φύλλο γραφίτη [28]



Σχήμα 54: Πυκνότητα συναρτήσει συντεταγμένης z για συστήματα πολυπροπυλενίου με ένα φύλλο γραφίτη [23]

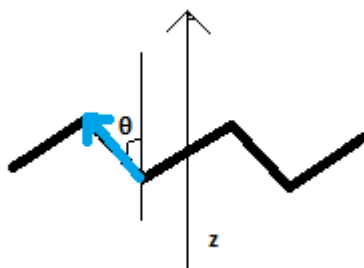
3.3.2.4 Προσανατολισμός δεσμών

Ένα άλλο σημαντικό δομικό χαρακτηριστικό των συστημάτων που μελετήθηκαν είναι ο προσανατολισμός των δεσμών των πολυμερών (bond orientation). Μεταξύ δύο ενοποιημένων ατόμων ορίζεται το διάνυσμα του δεσμού τους. Το ηλίκο του εσωτερικού γινόμενου του διανύσματος του δεσμού με το μοναδιαίο διάνυσμα στη z κατεύθυνση, προς το γινόμενο των μέτρων του διανύσματος του δεσμού και του μοναδιαίου κατά z δίνει ως αποτέλεσμα το συνημίτονο της γωνίας μεταξύ του δεσμού και του άξονα z . Στη συνέχεια, λαμβάνεται ο μέσος όρος των τετραγώνων αυτών των συνημίτονων για όλους τους

δεσμούς του συστήματος για όλα τα στιγμιότυπα του συστήματος. Ο μέσος όρος πολλαπλασιάζεται με το 1.5 και αφαιρείται 0.5 . Το μέγεθος που προκύπτει ονομάζεται παράμετρος τάξης προσανατολισμού δεσμών δεύτερης τάξης P_2 (second rank bond order parameter) ή δεύτερο πολυώνυμο Legendre.

$$P_2 = 1.5 \cdot \langle \cos^2(\theta) \rangle - 0.5 \quad (27)$$

Στο Σχήμα 55 παρουσιάζεται το διάνυσμα των δεσμών που είναι απαραίτητο για τον υπολογισμό αυτού του μεγέθους.

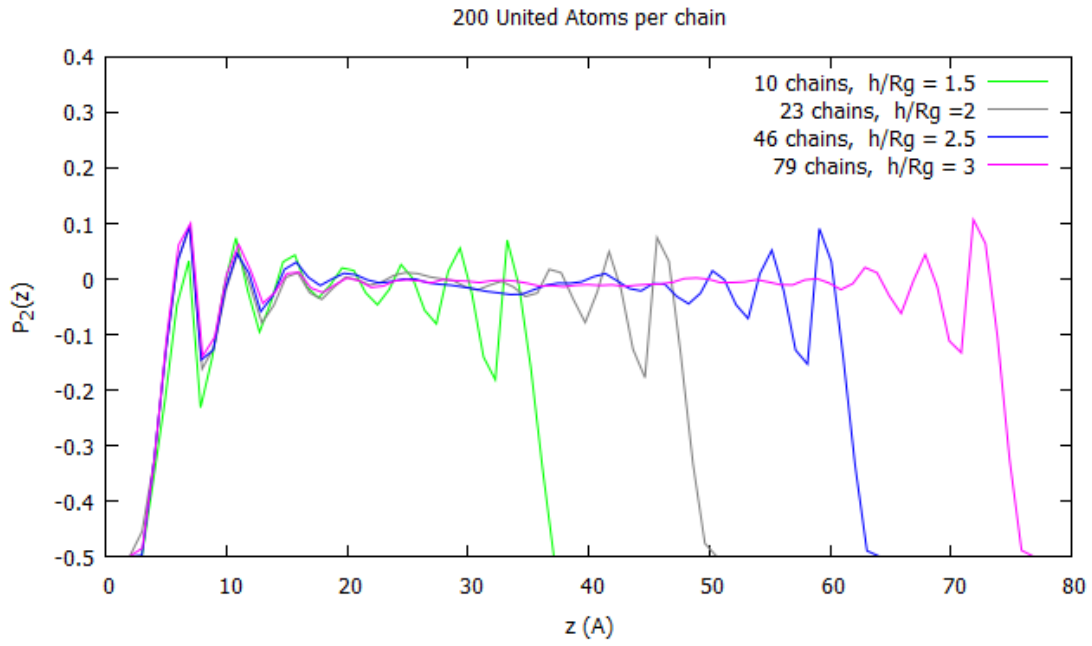


Σχήμα 55: Γωνία μεταξύ δεσμού και άξονα z

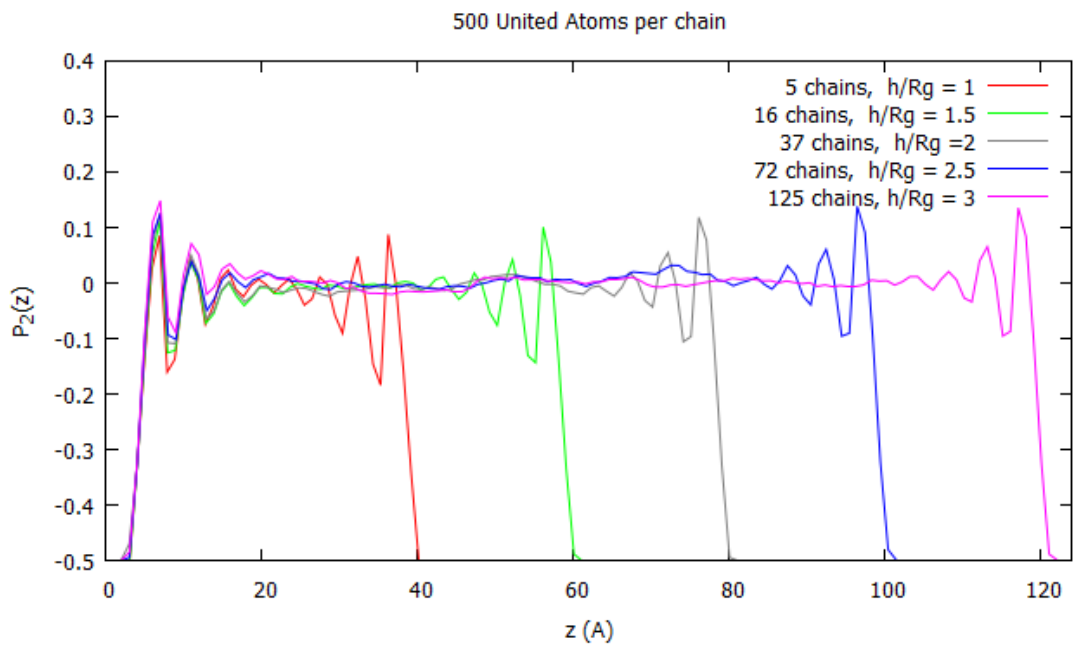
Στην περίπτωση που οι δεσμοί είναι προσανατολισμένοι παράλληλα στον άξονα z, ο μέσος όρος των συνημίτονων τους θα είναι ίσος με 1, άρα το P_2 ισούται με 1. Αντίστοιχα, αν οι δεσμοί είναι προσανατολισμένοι κάθετα στον άξονα z, το P_2 ισούται με -0.5 . Ενώ, αν οι δεσμοί είναι τυχαία προσανατολισμένοι, όπως σε μια αλυσίδα στο αδιατάρακτο πολυαιθυλενίου, αποδεικνύεται ότι το P_2 είναι ίσο με 0. Αυτό αποδεικνύεται ακολούθως: τα άκρα των δεσμών κατανέμονται ομοιόμορφα στην επιφάνεια μιας μοναδιαίας σφαίρας. Η επιφάνεια της σφαίρας έχει στοιχειώδες εμβαδόν $dS = r^2 \cdot \sin\theta \cdot d\theta \cdot d\phi$ και ο μέσος όρος υπολογίζεται:

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\iint \cos^2 \theta dS}{\iint dS} = \frac{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin \theta \cos^2 \theta d\theta}{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta} = \frac{1}{3}$$

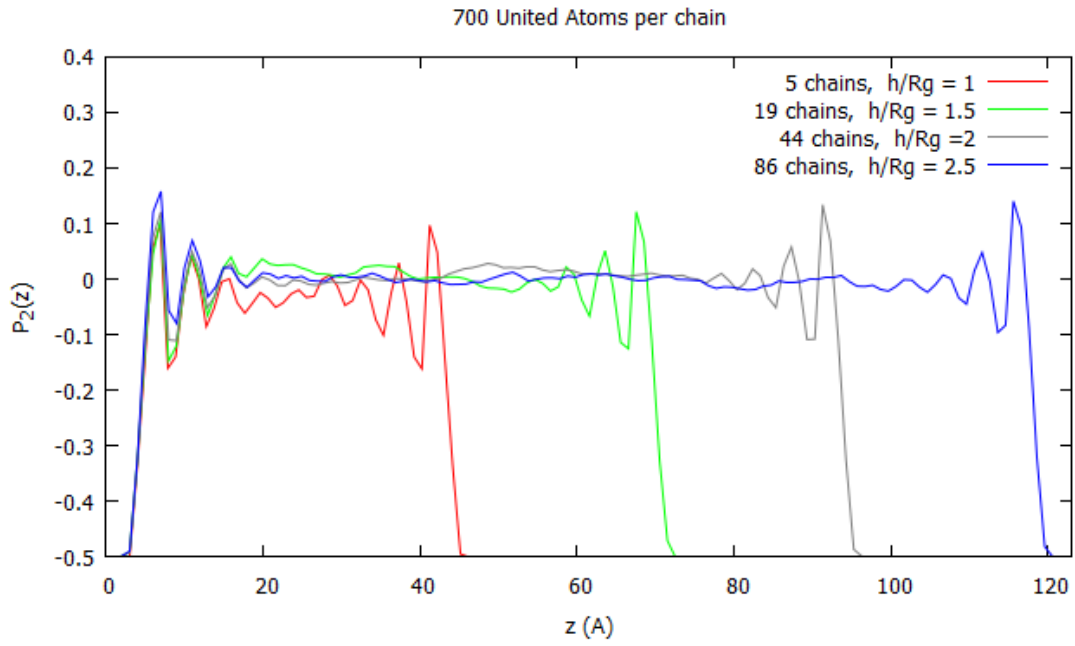
Συνεπώς για τυχαίο προσανατολισμό δεσμών, το P_2 ισούται με το 0.



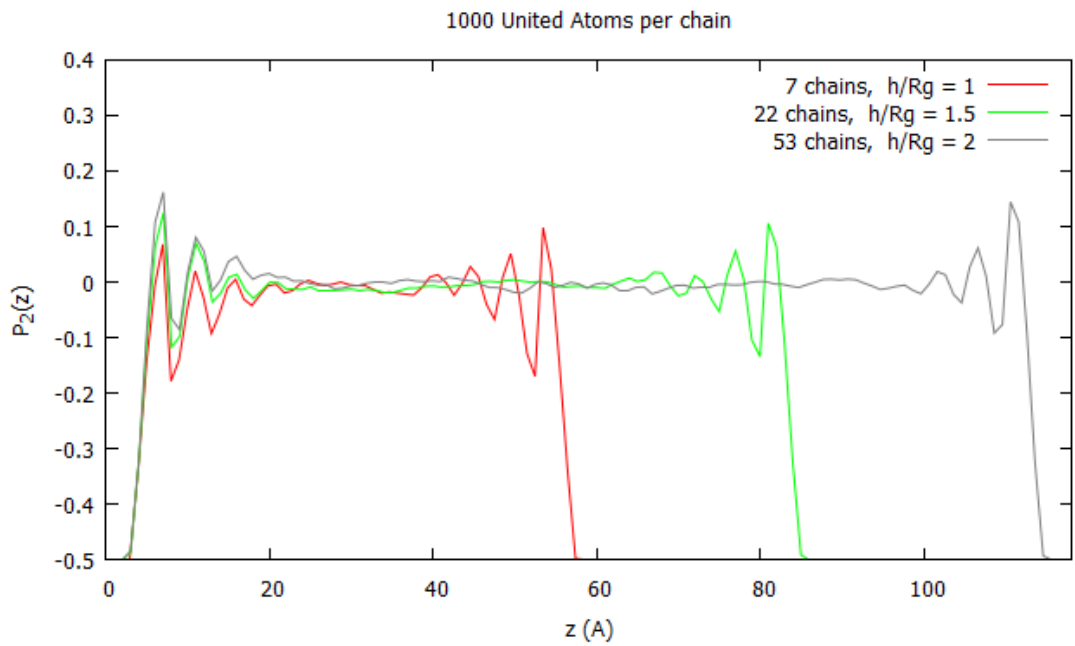
Σχήμα 56: Second rank bond order parameter συναρτήσεως συντεταγμένης z για τα συστήματα με 200 ενοποιημένα άτομα ανά αλυσίδα



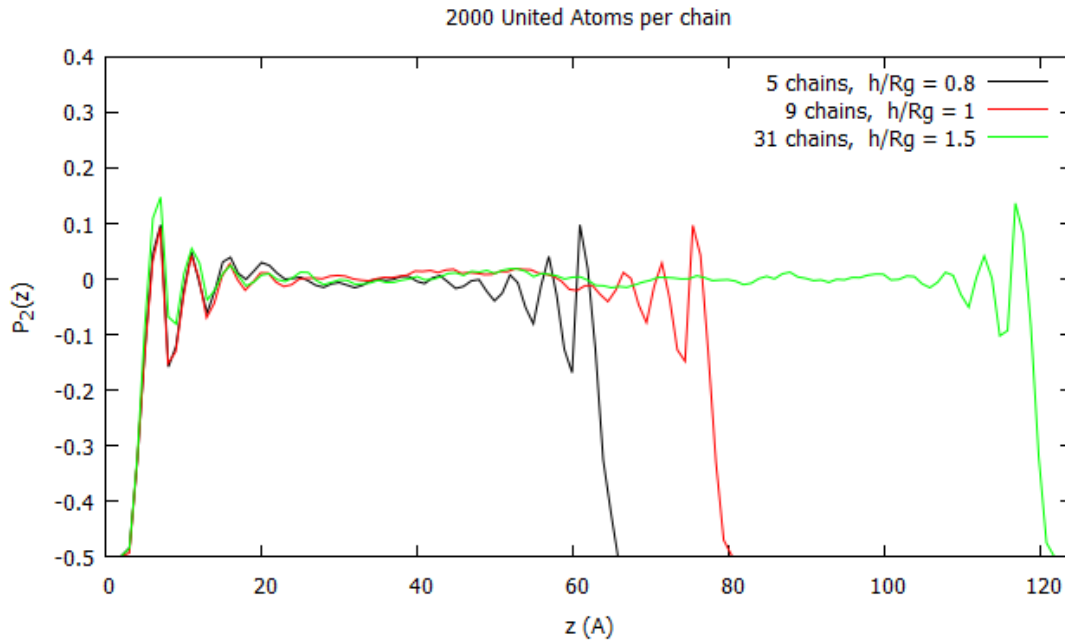
Σχήμα 57: Second rank bond order parameter συναρτήσεως συντεταγμένης z για τα συστήματα με 500 ενοποιημένα άτομα ανά αλυσίδα



Σχήμα 58: Second rank bond order parameter συναρτήσεις συντεταγμένης z για τα συστήματα με 700 ενοποιημένα άτομα ανά αλυσίδα

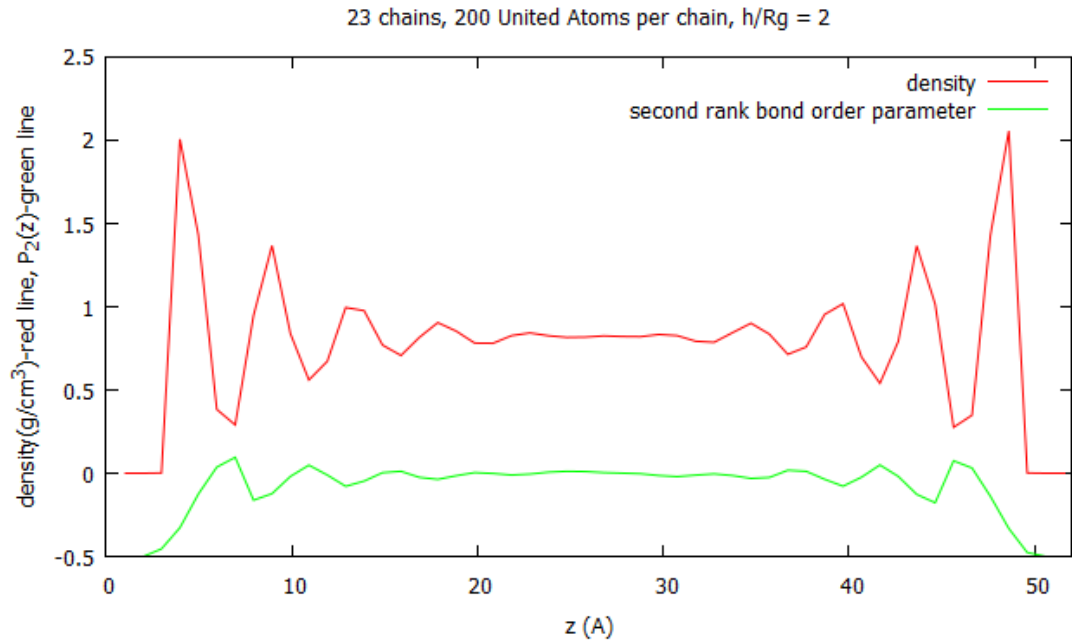


Σχήμα 59: Second rank bond order parameter συναρτήσεις συντεταγμένης z για τα συστήματα με 1000 ενοποιημένα άτομα ανά αλυσίδα



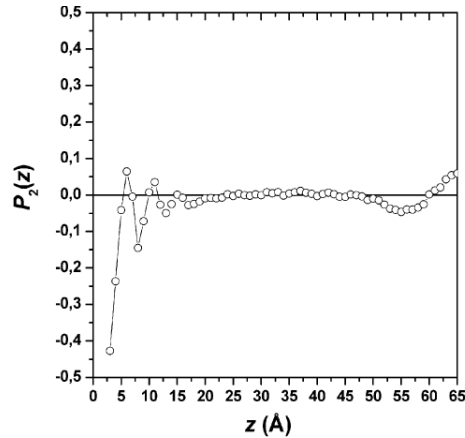
Σχήμα 60: Second rank bond order parameter συναρτήσει συντεταγμένης z για τα συστήματα με 2000 ενοποιημένα άτομα ανά αλυσίδα

Αρχικά, διαπιστώνεται ότι τα σχηματιζόμενα διαγράμματα είναι συμμετρικά ως προς το κέντρο του κουτιού, κάτι που αναδεικνύει ότι τα συστήματα έχουν εξισορροπήσει. Επιπρόσθετα, παρατηρείται ότι όταν το πολυμερές είναι κοντά στις πλάκες γραφίτη, οι δεσμοί τείνουν να είναι κάθετοι στον άξονα z , ενώ κοντά στο κέντρο του κουτιού, οι δεσμοί είναι τυχαία προσανατολισμένοι. Παράλληλα, διαφαίνεται η στρωματοποίηση του πολυμερούς που παρατηρήθηκε στα διαγράμματα της πυκνότητας. Για την ακρίβεια, διαπιστώνεται ότι τα τοπικά ελάχιστα των διαγραμμάτων προσανατολισμού δεσμού, συμπίπτουν με τα τοπικά μέγιστα των διαγραμμάτων πυκνότητας. Όταν οι δεσμοί των αλυσίδων είναι κάθετοι στον άξονα z ή τείνουν να είναι κάθετοι στον άξονα z , οι αλυσίδες είναι παράλληλες στις πλάκες του γραφίτη. Επομένως, είναι αναμενόμενο ο σχηματισμός των στρωμάτων υπό τη μορφή τοπικών μεγίστων στα διαγράμματα της πυκνότητας, να εμφανίζεται υπό τη μορφή τοπικών ελαχίστων στα διαγράμματα προσανατολισμού των δεσμών. Αντιστρόφως, τα τοπικά ελάχιστα του διαγράμματος της πυκνότητας, συμπίπτουν με τα τοπικά μέγιστα του διαγράμματος προσανατολισμού δεσμών. Στο Σχήμα 61 παρουσιάζονται ενωμένα τα διαγράμματα πυκνότητας και προσανατολισμού δεσμών για το σύστημα 23×200 , όπου φαίνεται ότι τα τοπικά ελάχιστα του διαγράμματος προσανατολισμού δεσμών, συμπίπτουν με τα τοπικά μέγιστα του διαγράμματος πυκνότητας.



Σχήμα 61: Συγκριτική παρουσίαση μορφής διαγραμμάτων πυκνότητας και προσανατολισμού δεσμών για το σύστημα 23×200

Επιπλέον, διαπιστώνεται ότι η μορφή των παραγόμενων διαγραμμάτων P_2 είναι παρόμοια με τα διαγράμματα που παρήγαγαν οι Harmandaris et al για συστήματα πολυαιθυλενίου με μια πλάκα γραφίτη (Σχήμα 62)[28].



Σχήμα 62: Second rank bond order συναρτήσει συντεταγμένης z για συστήματα πολυαιθυλενίου με ένα φύλλο γραφίτη [28]

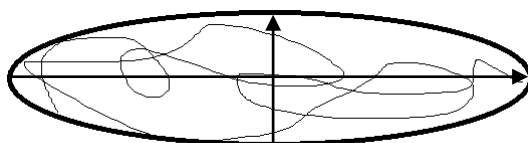
3.3.2.5 Οι ιδιοτιμές του τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας

Ένα μέγεθος με το οποίο μπορεί να χαρακτηριστεί η μορφή των αλυσίδων είναι ο τανυστής της γυροσκοπικής ακτίνας. Για τον ορισμό της γυροσκοπικής ακτίνας μπορεί να θεωρηθεί το σύνολο («νέφος») μονομερικών τμημάτων που αποτελούν μια αλυσίδα ως περικλειόμενο από ένα ελλειψοειδές. Ο τανυστής της γυροσκοπικής ακτίνας ακολούθως ορίζεται ως εξής: Έστω ότι μια αλυσίδα έχει N δεσμούς και αντίστοιχα $N+1$ ενοποιημένες μονάδες. Το κέντρο βάρους της αλυσίδας υπολογίζεται ως $\sum_{i=0}^N s_i = 0$ όπου $s_i = \text{col}(x_i, y_i, z_i)$ το διάνυσμα θέσης της ενοποιημένης μονάδας i σε σχέση με το κέντρο βάρους της αλυσίδας. Ακολούθως λαμβάνεται ο δυαδικός τάσης $s_i s_i^T$ και ορίζεται ως τανυστής της γυροσκοπικής ακτίνας S του πολυμερούς ο μέσος όρος αυτού του δυαδικού πάνω σε όλες της ενοποιημένες μονάδες της αλυσίδας.

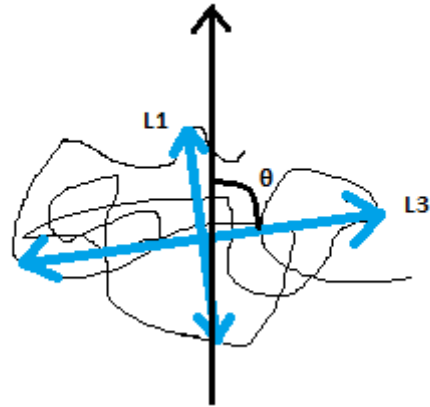
$$S = \frac{1}{N+1} \sum_{i=0}^N s_i s_i^T = \overline{ss^T} = \begin{bmatrix} \overline{x^2} & \overline{xy} & \overline{xz} \\ \overline{yx} & \overline{y^2} & \overline{yz} \\ \overline{zx} & \overline{zy} & \overline{z^2} \end{bmatrix} \quad (28)$$

Διαγωνοποιώντας τον τανυστή S προκύπτει ο πίνακας $S = \begin{bmatrix} \overline{X^2} & 0 & 0 \\ 0 & \overline{Y^2} & 0 \\ 0 & 0 & \overline{Z^2} \end{bmatrix}$, όπου τα

στοιχεία $\overline{X^2}, \overline{Y^2}, \overline{Z^2}$ είναι οι ιδιοτιμές του τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας και οι τρεις κάθετες στήλες του τανυστή είναι τα ιδιοδιανύσματα του. Το άθροισμα των ιδιοτιμών του τανυστή της γυροσκοπικής ακτίνας είναι η τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα της αλυσίδας [29].



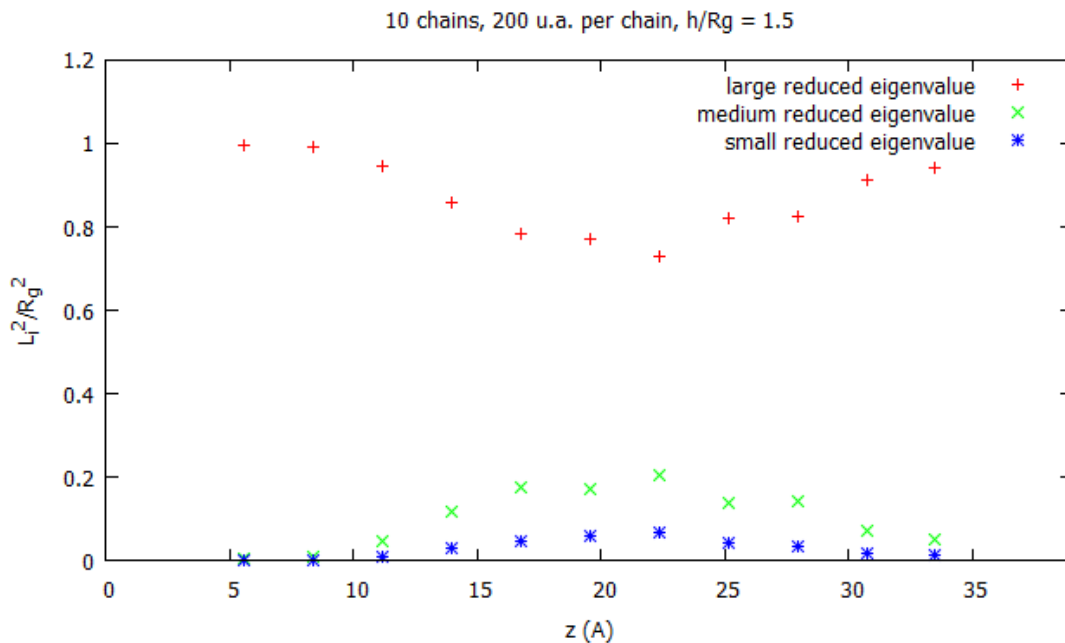
Σχήμα 63: Παρουσίαση τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας για μια αλυσίδα. Με βέλη ορίζονται τα ιδιοδιανύσματα για τις 2 διαστάσεις



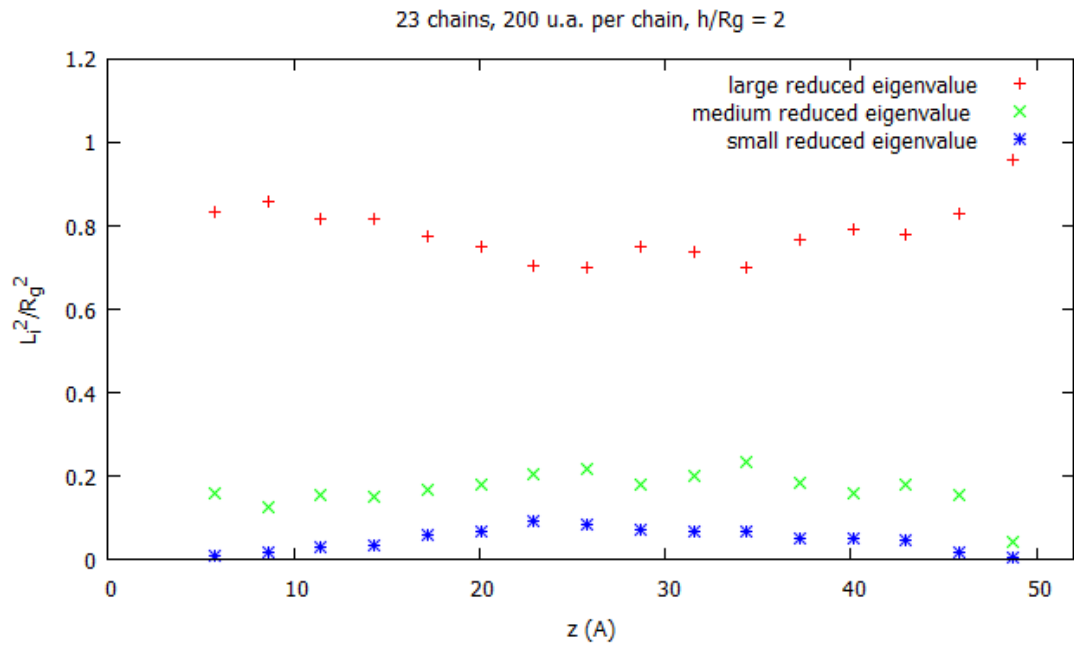
Σχήμα 64: Υπολογισμός ιδιοτιμών τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας για μια πολυμερική αλυσίδα

Η μεγάλη ιδιοτιμή του τανυστή είναι προς την κατεύθυνση παράλληλα προς τον μέγιστο κύριο άξονα του ελλειψοειδούς, ενώ οι άλλες δυο είναι στις υπόλοιπες δυο είναι κάθετες σε αυτόν τον άξονα.

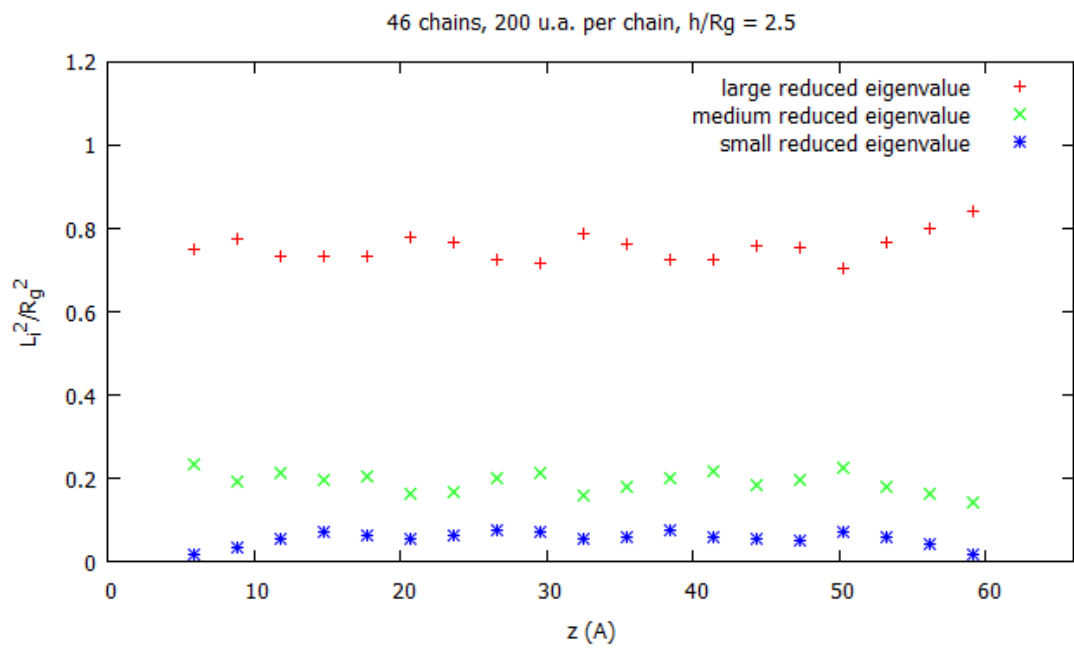
Σχεδιάστηκαν διαγράμματα των ανηγμένων τετραγωνικών ιδιοτιμών του τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας, προς το άθροισμα του τετραγώνου τους. Από όλα τα συστήματα επιλέχθηκαν να παρουσιαστούν σχηματικά για τα συστήματα με 200 ενοποιημένα άτομα ανά αλυσίδα, 14×400, 112×400, 5×500, 37×500, 22×1000, 5×2000, 9×2000.



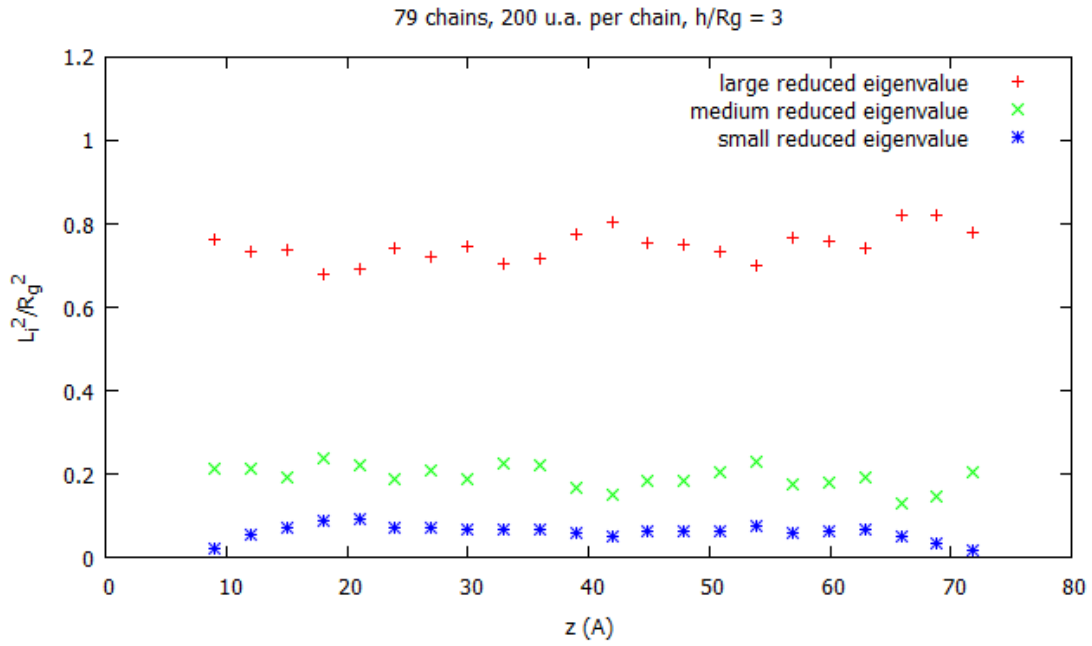
Σχήμα 65: Ανηγμένες ιδιοτιμές τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας για το σύστημα 10×200



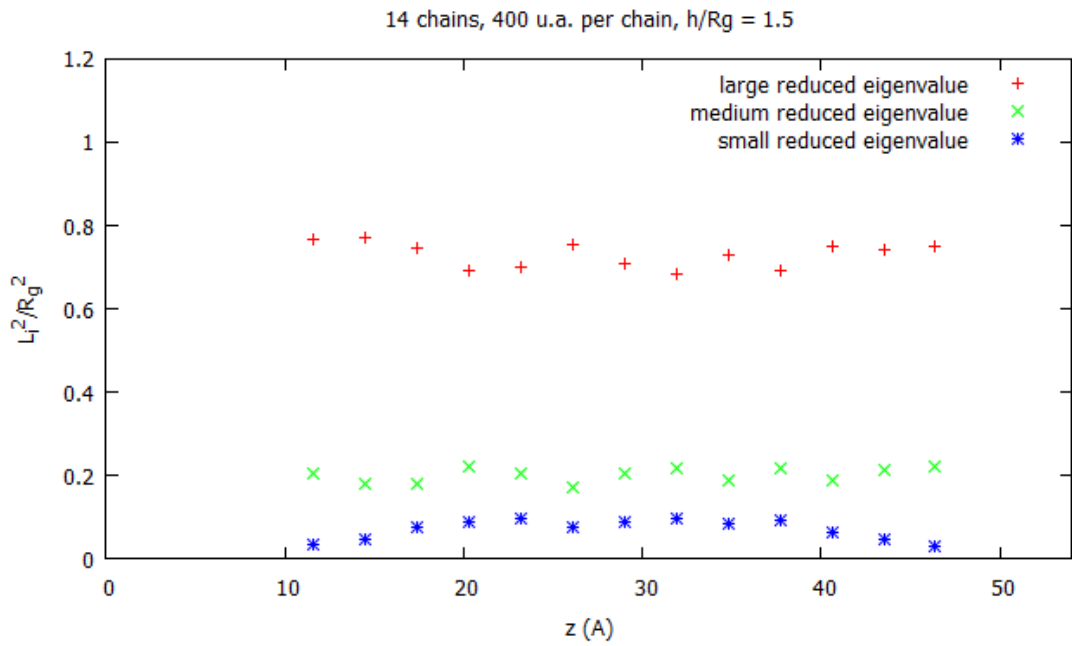
Σχήμα 66: Ανηγμένες ιδιοτιμές τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας για το σύστημα 23×200



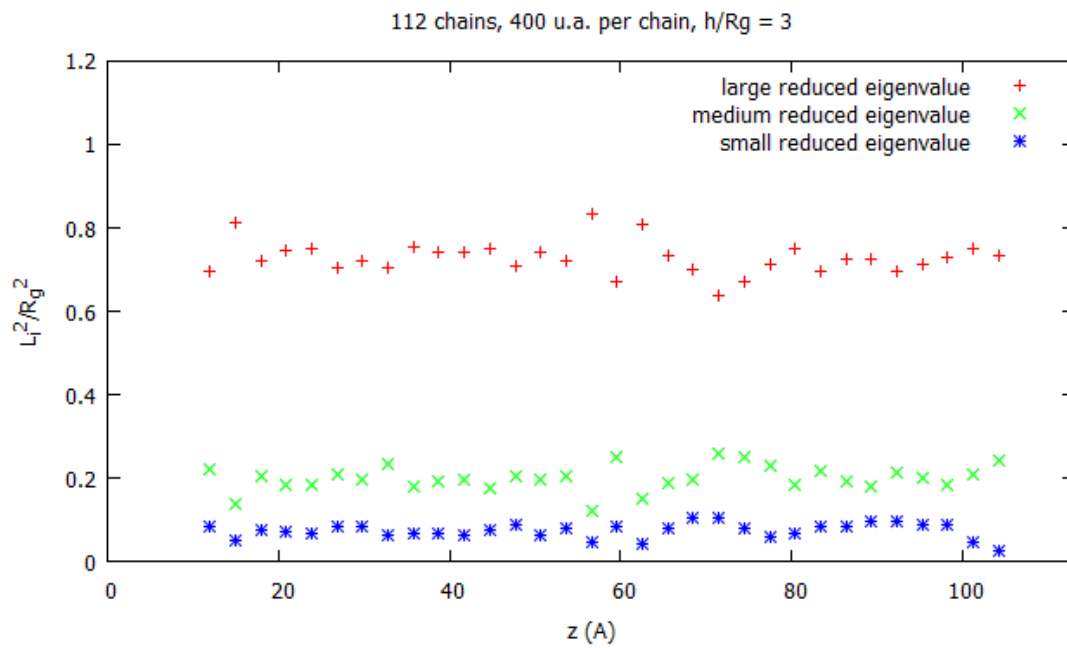
Σχήμα 67: Ανηγμένες ιδιοτιμές τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας για το σύστημα 46×200



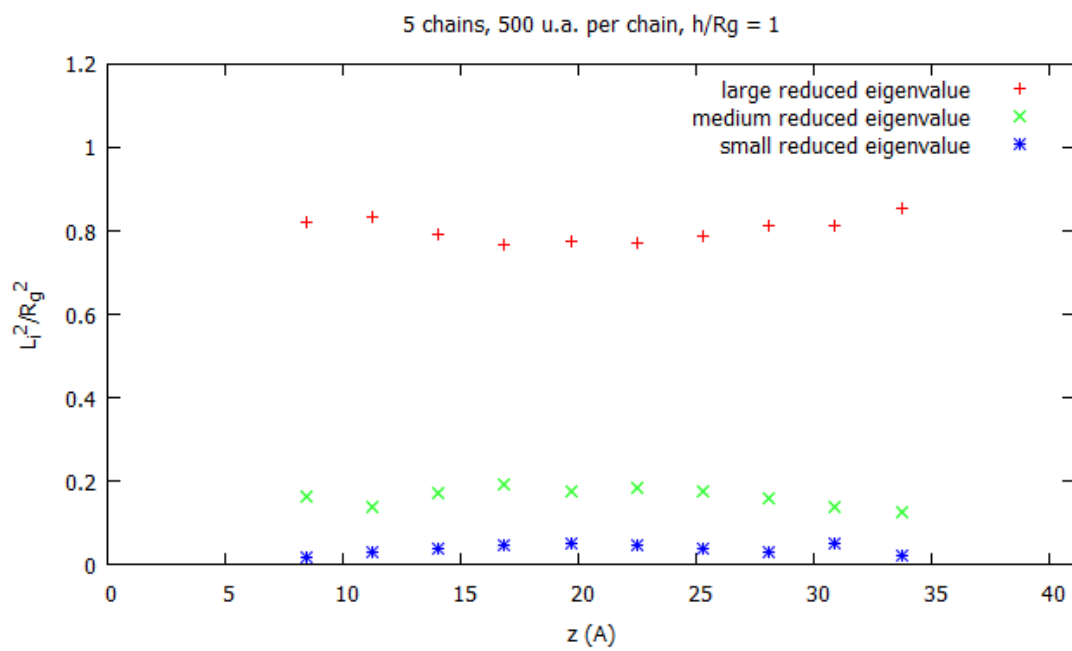
Σχήμα 68: Ανηγμένες ιδιοτιμές τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας για το σύστημα 79×200



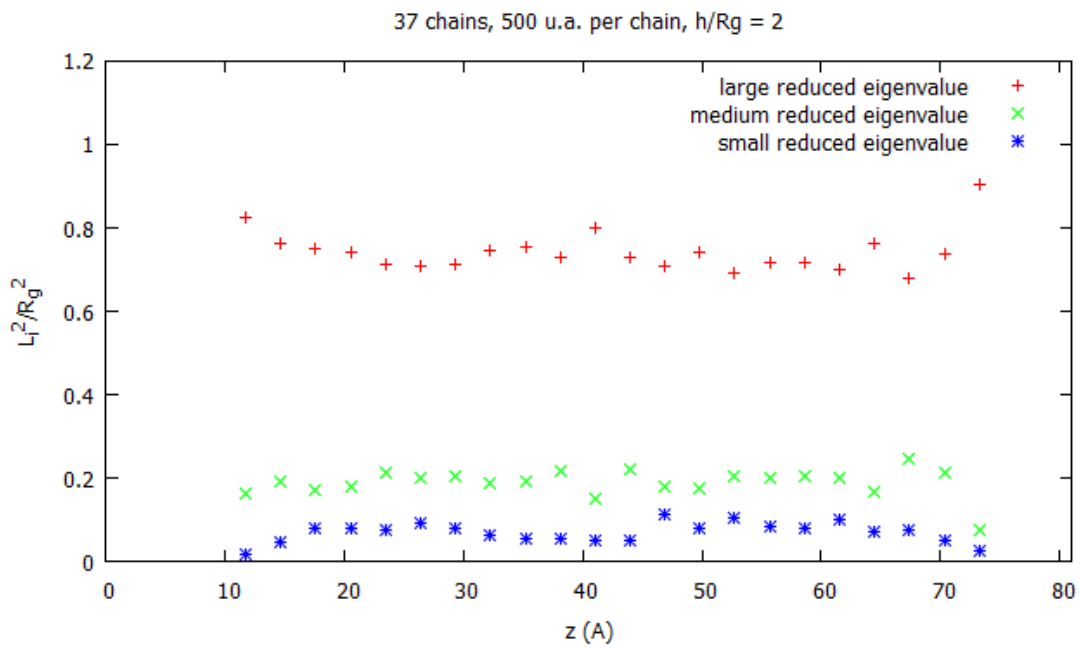
Σχήμα 69: Ανηγμένες ιδιοτιμές τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας για το σύστημα 14×400



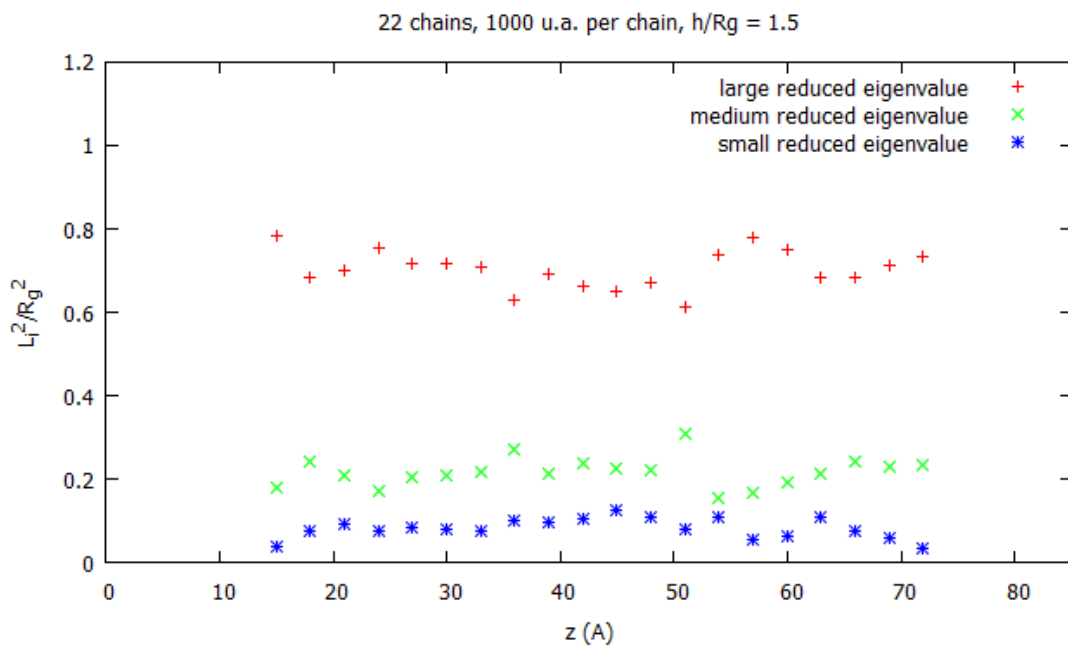
Σχήμα 70: Ανηγμένες ιδιοτιμές τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας για το σύστημα 112×400



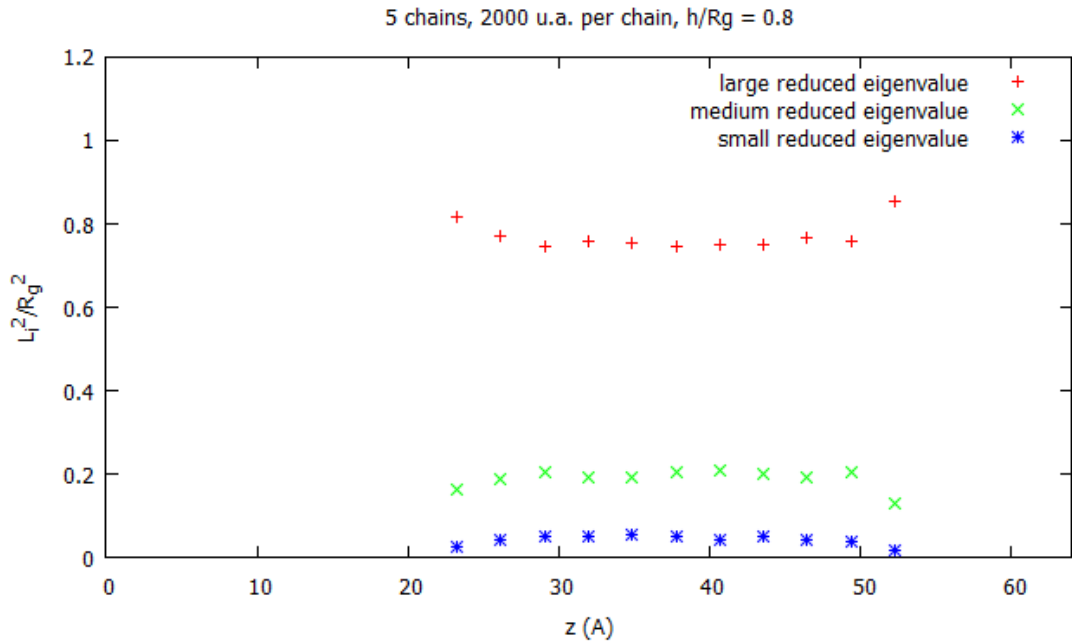
Σχήμα 71: Ανηγμένες ιδιοτιμές τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας για το σύστημα 5×500



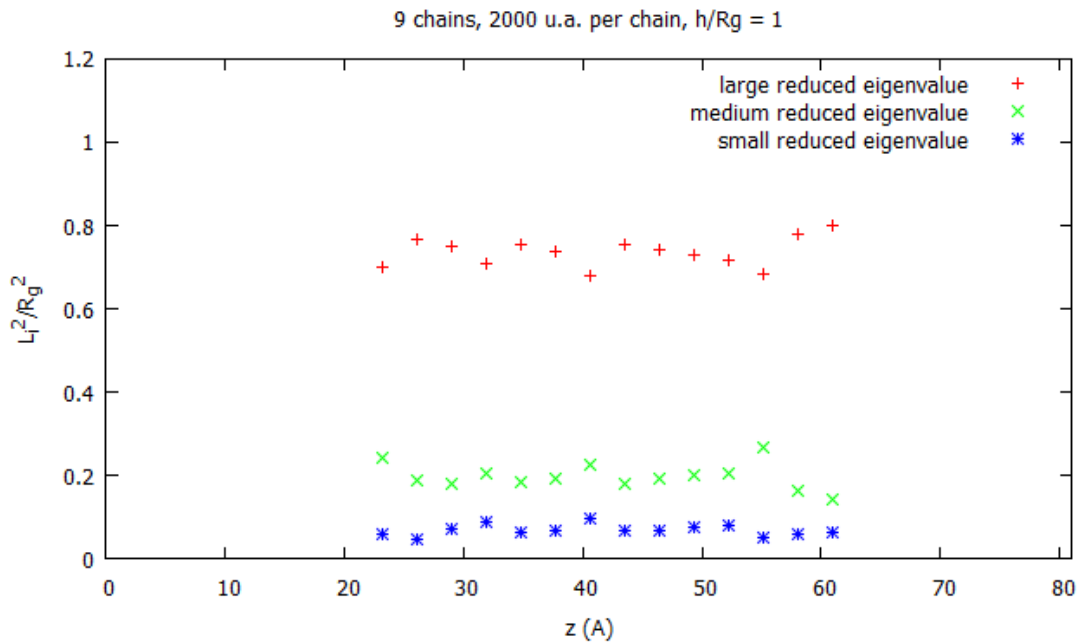
Σχήμα 72: Ανηγμένες ιδιοτιμές τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας για το σύστημα 37×500



Σχήμα 73: Ανηγμένες ιδιοτιμές τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας για το σύστημα 22×1000



Σχήμα 74: Ανηγμένες ιδιοτιμές τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας για το σύστημα 5×2000



Σχήμα 75: Ανηγμένες ιδιοτιμές τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας για το σύστημα 9×2000

Καταρχάς να σχολιαστεί ότι στα παραχθέντα διαγράμματα δεν εμφανίζεται η πλήρως συμμετρική δομή (ως προς το κουτί της προσομοίωσης) που είχε παρατηρηθεί στα διαγράμματα προσανατολισμού δεσμών και στα διαγράμματα πυκνότητας. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα διαγράμματα των ιδιοτιμών σχηματίζονται από μικρότερο δείγμα, λόγω του γεγονότος ότι βασίζονται στην ανάλυση ολόκληρων αλυσίδων και όχι τμημάτων ή δεσμών. Επιπρόσθετα,

διαπιστώνεται ότι στα περιορισμένα συστήματα όπως το 10×200 και το 5×2000 η μορφή των αλυσίδων μεταβάλλεται ανάλογα με την απόσταση από τις πλάκες. Για την ακρίβεια, παρατηρείται ότι κοντά στις πλάκες η μεγάλη ιδιοτιμή προσεγγίζει τη μονάδα, που αντιστοιχεί σε πολύ επιμηκυμένες αλυσίδες, ενώ μακριά από τις πλάκες οι αλυσίδες φαίνεται να έχουν μια σταθερή μορφή, αφού οι ιδιοτιμές διατηρούνται σταθερές. Όμως, για μεγαλύτερα συστήματα διαπιστώνεται ότι οι ιδιοτιμές δεν ακολουθούν ένα ορισμένο μοτίβο, αλλά κυμαίνονται γύρω από ορισμένες τιμές. Για την ακρίβεια, η μεγάλη ανηγμένη ιδιοτιμή κυμαίνεται γύρω από το 0.73, η μεσαία γύρω από το 0.2 και μικρή γύρω από το 0.07. Συνεπώς, συμπεραίνεται ότι η μορφή της αλυσίδας για τα συστήματα που δεν είναι τόσο περιορισμένα, είναι ανεξάρτητη της απόστασης από το γραφίτη (ανεξάρτητη της συντεταγμένης z). Αυτό το αποτέλεσμα, συμπίπτει με τη μελέτη των Mansfield και Theodorou για συστήματα πολυπροπυλενίου περιορισμένα σε γραφίτη[23].

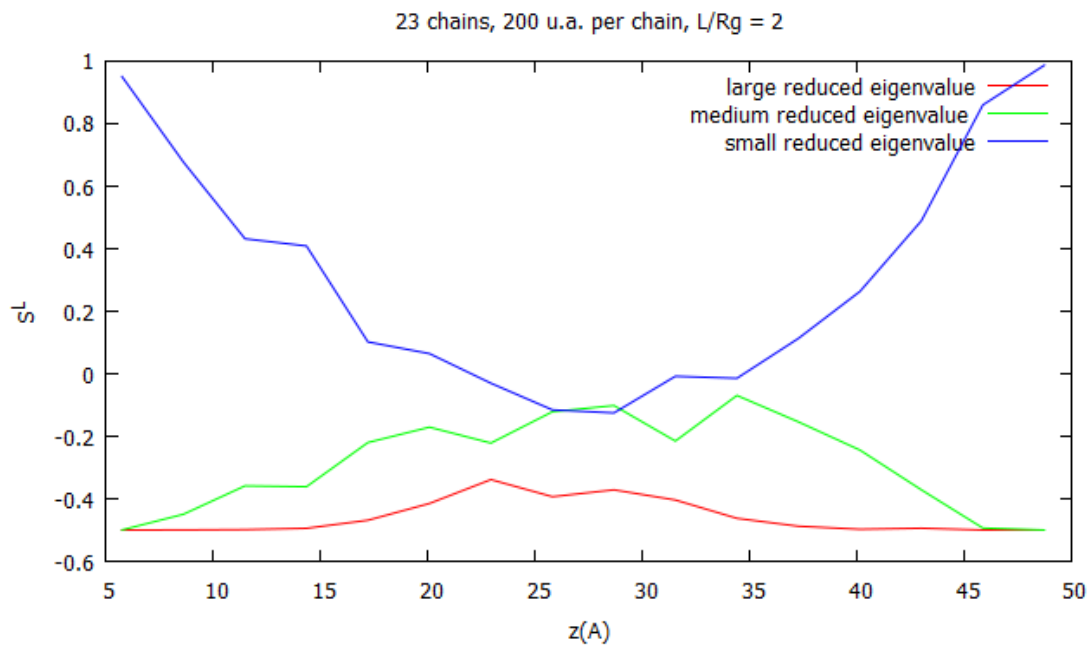
3.3.2.6 Προσανατολισμός του τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας

Όπως καταδεικνύεται στο Σχήμα 63, ο τανυστής της γυροσκοπικής ακτίνας μπορεί αναλυθεί σε 3 ιδιοδιανύσματα στις τρεις κατευθύνσεις στο χώρο, τα οποία αντιστοιχούν στις τρεις ιδιοτιμές του τανυστή. Η γωνία των ιδιοδιανυσμάτων ως προς τον άξονα z με τον άξονα z είναι το μέγεθος με το οποίο υποδεικνύεται ο προσανατολισμός των αλυσίδων κατά z . Για τη μελέτη αυτού του προσανατολισμού χρησιμοποιήθηκε το δεύτερο πολυώνυμο Legendre όπως για τη μελέτη του προσανατολισμού των δεσμών. Συνεπώς ορίζεται το :

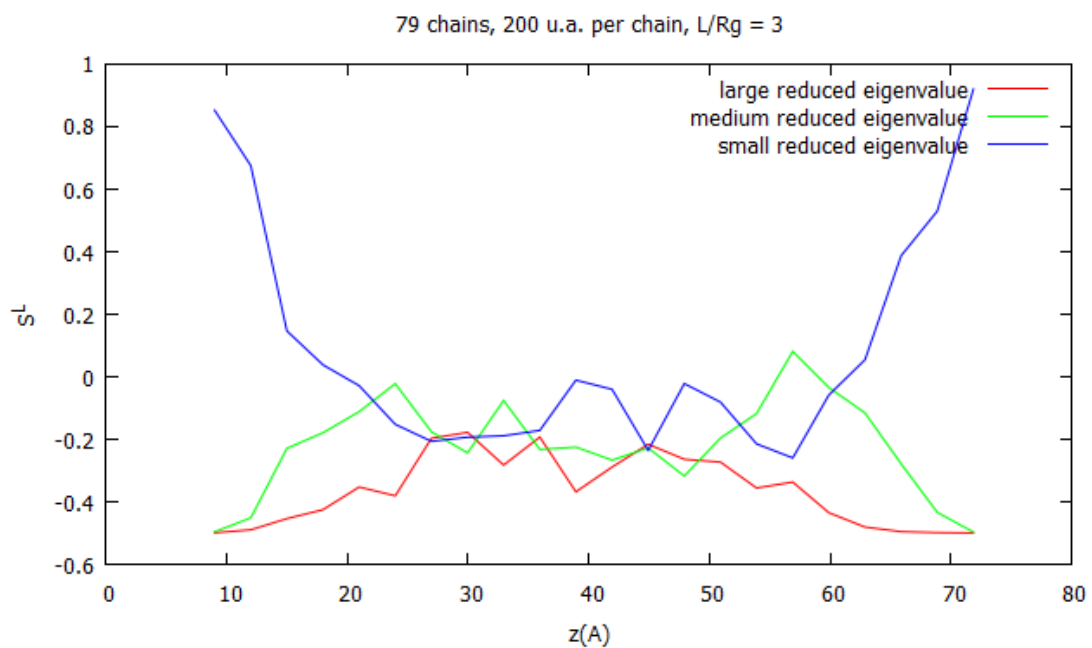
$$S_L = 1.5 \cdot \langle \cos^2(\theta) \rangle - 0.5 \quad (29)$$

όπου θ η γωνία μεταξύ του ιδιοδιανύσματος κατά z του τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας με τον άξονα z .

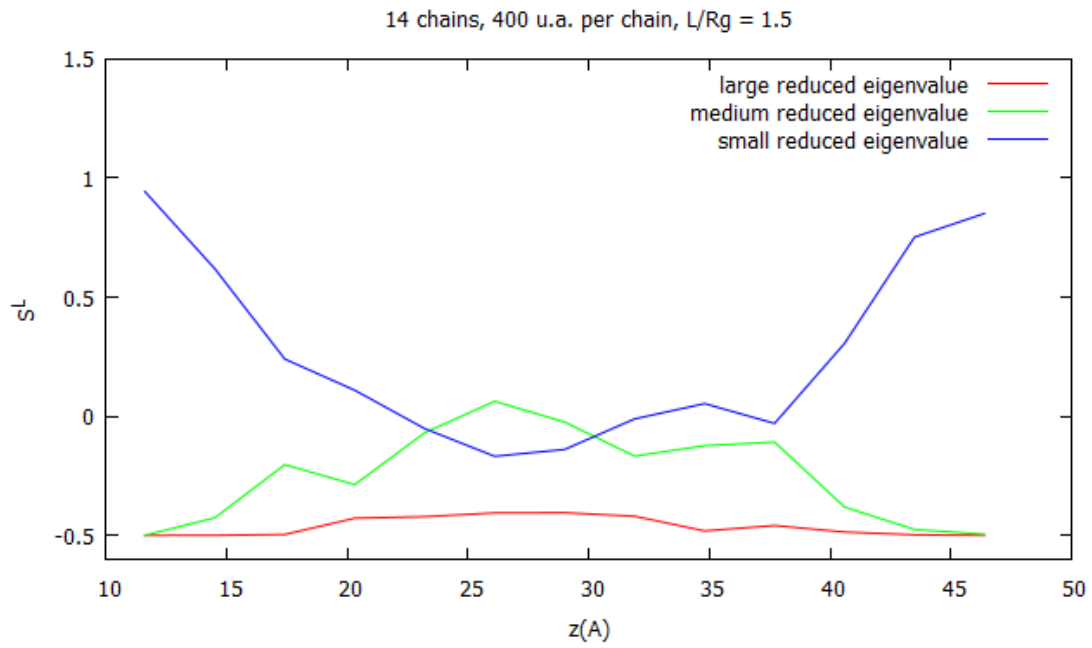
Στο Σχήμα 64 είναι ευκρινής η γωνία θ . Ακολούθως αναπαρίστανται σχηματικά τα διαγράμματα για τα συστήματα 23×200, 79×200, 14×400, 5×500, 37×500, 125×500, 5×2000.



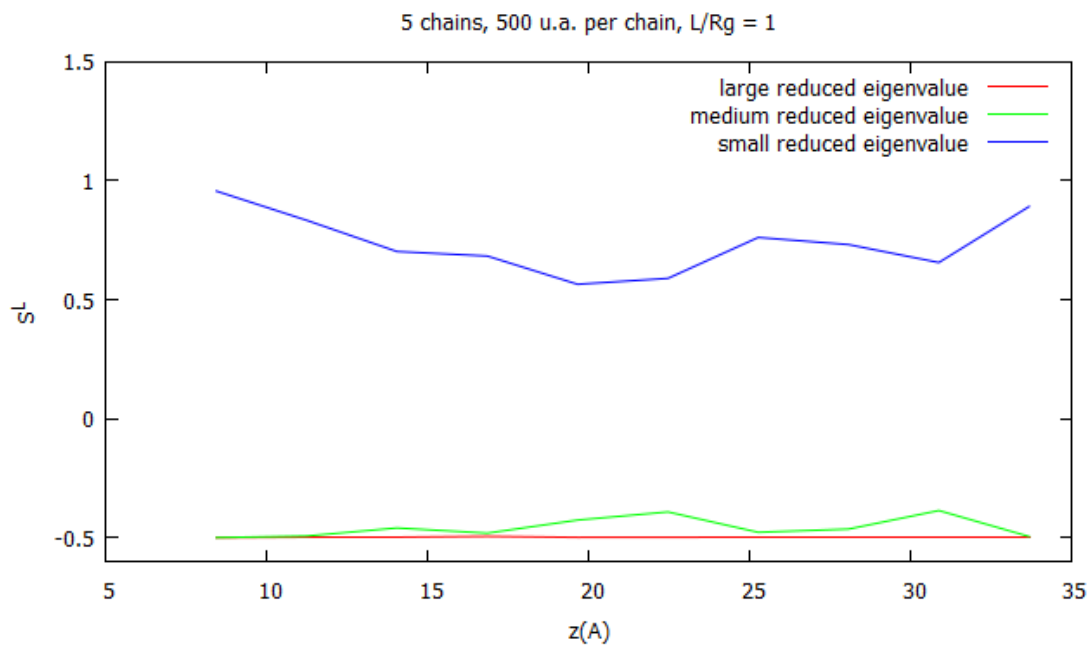
Σχήμα 76: Προσανατολισμός τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας ως προς z για το σύστημα 23×200



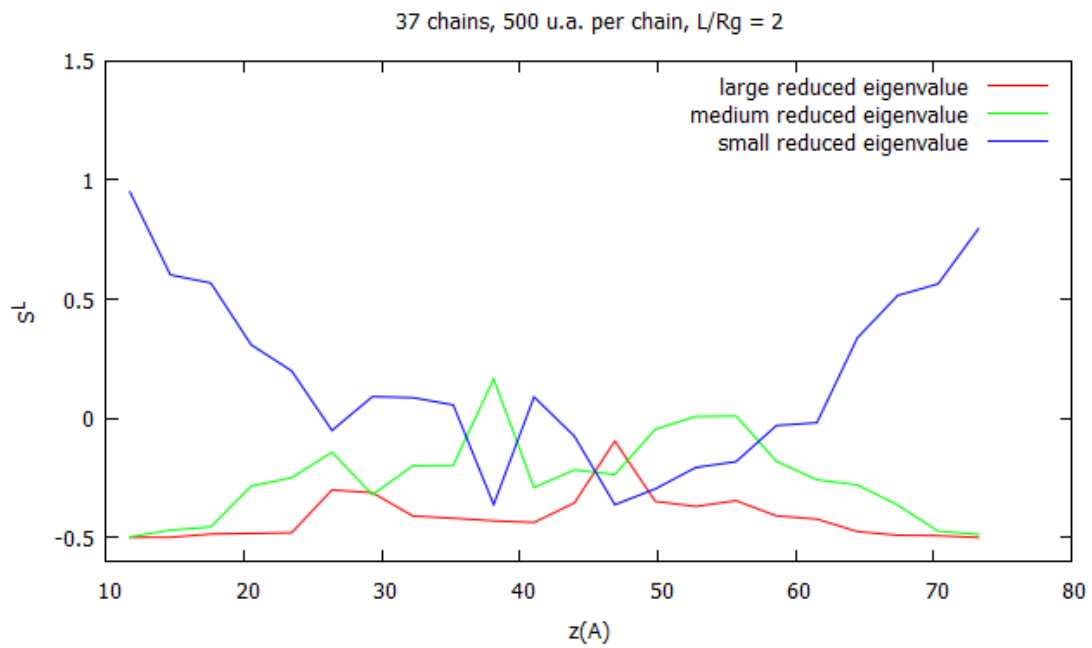
Σχήμα 77: Προσανατολισμός τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας ως προς z για το σύστημα 79×200



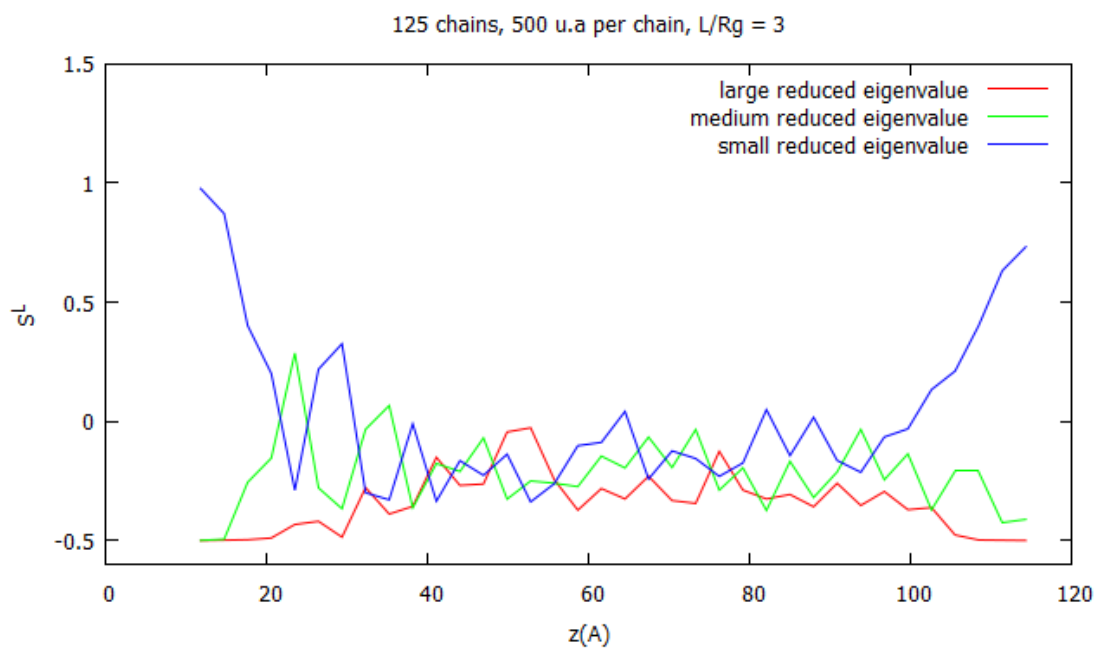
Σχήμα 78: Προσανατολισμός τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας ως προς z για το σύστημα 14×400



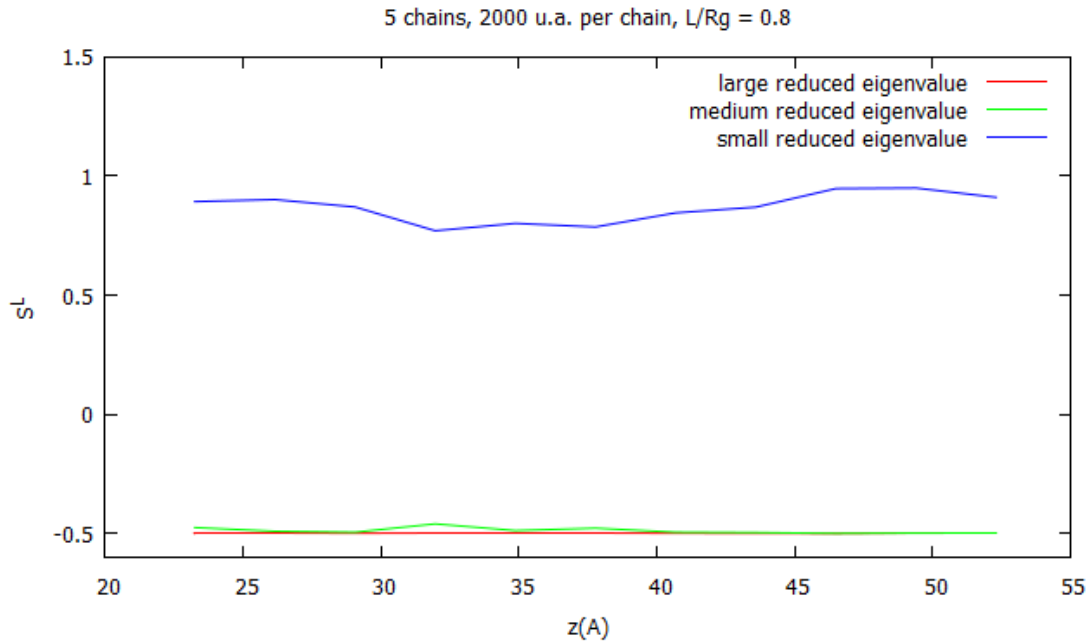
Σχήμα 79: Προσανατολισμός τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας ως προς z για το σύστημα 5×500



Σχήμα 80: Προσανατολισμός τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας ως προς z για το σύστημα 37×500



Σχήμα 81: Προσανατολισμός τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας ως προς z για το σύστημα 125×500



Σχήμα 82: Προσανατολισμός τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας ως προς z για το σύστημα 5×2000

Για αρχή, να σχολιαστεί ότι όπως και στα διαγράμματα των ιδιοτιμών, έτσι και σε αυτά τα διαγράμματα, το δείγμα είναι μικρό, και για αυτό το λόγο δεν παρατηρείται η απόλυτη συμμετρία που εμφανίζεται στα διαγράμματα πυκνότητας και προσανατολισμού δεσμών. Στα διαγράμματα που παράχθηκαν παρατηρείται ότι όταν το πολυμερές είναι κοντά στις πλάκες γραφίτη, τα ιδιοδιανύσματα που αντιστοιχούν στη μεσαία και τη μικρή ιδιοτιμή είναι κάθετα στον άξονα z , ενώ το ιδιοδιάνυσμα που αντιστοιχεί στη μεγάλη ιδιοτιμή είναι παράλληλο στον άξονα z . Επιπλέον, κοντά στο κέντρο του κουτιού προσομοίωσης, παρατηρείται ότι ο προσανατολισμός ως προς z τείνει να είναι τυχαίος. Αναμενόταν μακριά από τις πλάκες το S_L να μηδενιζόταν, αλλά φαίνεται ότι είναι μικρότερο του μηδενός. Αυτό ερμηνεύεται στο ότι το δείγμα από το οποίο έγιναν οι υπολογισμοί ήταν μικρό.

Αξίζει να αναφερθεί ότι στα συστήματα που είναι πολύ περιορισμένα, όπως το 5×500 ή 5×2000 , φαίνεται ότι οι αλυσίδες είναι αυστηρώς διατεταγμένες στο χώρο οριζοντίως, καθώς ο προσανατολισμός τους παρατηρείται ότι διατηρείται σταθερός, με το ιδιοδιάνυσμα της μεγάλης ιδιοτιμής να είναι παράλληλο στις πλάκες, αφού το δεύτερο πολώνυμο Legendre της γωνίας του ιδιοδιανύσματος με τον άξονα z προσεγγίζει τη μονάδα.

3.3.2.7 Μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα και μέσο τετραγωνικό απ' άκρο σε άκρο διάνυσμα

Πέρα από τις ιδιοτιμές και τα ιδιοδιανύσματα των γυροσκοπικών ακτίνων των αλυσίδων, υπολογίστηκαν και οι μέσες τετραγωνικές γυροσκοπικές ακτίνες. Αυτές είναι στην ουσία το άθροισμα των τετραγώνων των ιδιοτιμών. Όμως, πέρα από αυτόν τον ορισμό της μέσης τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας, αυτή μπορεί να υπολογιστεί και ως ο μέσος όρος του τετραγώνου της απόστασης κάθε μονομερούς της αλυσίδας από το κέντρο μάζας της αλυσίδας. Διαπιστώθηκε ότι με όποιο τρόπο και να γίνει ο υπολογισμός της γυροσκοπικής ακτίνας, η τιμή είναι ίδια.

Στη συνέχεια, υπολογίστηκε το μέτρο του από άκρο σε άκρο διανύσματος. Αυτό το μέγεθος υπολογίζεται, όπως αναφέρει και το όνομα του, υπολογίζοντας την απόσταση της αρχής της αλυσίδας με το τέλος της αλυσίδας. Ο λόγος του μέσου τετραγωνικού από άκρο σε άκρο διανύσματος προς τη μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα αποκτά χαρακτηριστική τιμή αν οι αλυσίδες είναι αδιατάρακτες. Για αδιατάρακτες αλυσίδες μεγάλου μήκους ο λόγος αυτός γίνεται περίπου ίσος με 6.

Πίνακας 13: Μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα, μέσο τετραγωνικό απ' άκρο σε άκρο διάνυσμα, οι τυπικές αποκλίσεις τους και ο λόγος τους για συστήματα 200 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα

h/R_g	Chains	United atoms per chain	$\langle R_g^2 \rangle$ (\AA^2)	σ (\AA^2)	$\langle R_e^2 \rangle$ (\AA^2)	σ (\AA^2)	$\frac{\langle R_e^2 \rangle}{\langle R_g^2 \rangle}$
1,5	10	200	1171,97	10,32	8700,97	50,20	7,42
2	23	200	678,71	13,09	3934,75	61,03	5,80
2,5	46	200	647,43	11,70	3871,29	94,00	5,98
3	79	200	615,47	3,36	3586,21	34,49	5,83

Πίνακας 14: Μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα, μέσο τετραγωνικό απ' άκρο σε άκρο διάνυσμα, οι τυπικές αποκλίσεις τους και ο λόγος τους για συστήματα 400 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα

h/R_g	Chains	United atoms per chain	$\langle R_g^2 \rangle$ (\AA^2)	σ (\AA^2)	$\langle R_e^2 \rangle$ (\AA^2)	σ (\AA^2)	$\frac{\langle R_e^2 \rangle}{\langle R_g^2 \rangle}$
1,5	14	400	1205,39	76,11	7030,33	249,33	5,83
2	33	400	1158,66	28,10	5950,51	282,47	5,14
2,5	65	400	1117,13	6,30	5897,80	50,66	5,28
3	112	400	1031,21	10,60	5602,64	105,63	5,43

Πίνακας 15: Μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα, μέσο τετραγωνικό απ' άκρο σε άκρο διάνυσμα, οι τυπικές αποκλίσεις τους και ο λόγος του για συστήματα 500 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα

h/R_g	Chains	United atoms per chain	$\langle R_g^2 \rangle$ (\AA^2)	σ (\AA^2)	$\langle R_c^2 \rangle$ (\AA^2)	σ (\AA^2)	$\frac{\langle R_c^2 \rangle}{\langle R_g^2 \rangle}$
1	5	500	1967,89	74,80	12474,03	336,96	6,34
1,5	16	500	1561,45	39,90	9315,34	259,90	5,97
2	37	500	1474,82	29,72	8693,42	112,60	5,89
2,5	72	500	1237,93	12,48	6939,86	96,90	5,61
3	125	500	1295,24	23,92	8038,95	123,33	6,21

Πίνακας 16: Μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα, μέσο τετραγωνικό απ' άκρο σε άκρο διάνυσμα, οι τυπικές αποκλίσεις τους και ο λόγος του για συστήματα 700 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα

h/R_g	Chains	United atoms per chain	$\langle R_g^2 \rangle$ (\AA^2)	σ (\AA^2)	$\langle R_c^2 \rangle$ (\AA^2)	σ (\AA^2)	$\frac{\langle R_c^2 \rangle}{\langle R_g^2 \rangle}$
1	5	700	2827,95	152,57	18690,61	1015,83	6,61
1,5	19	700	2363,75	110,09	14291,34	366,93	6,05
2	44	700	1888,44	60,71	11073,82	392,87	5,86
2,5	86	700	1805,68	16,22	10704,83	105,22	5,93

Πίνακας 17: Μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα, μέσο τετραγωνικό απ' άκρο σε άκρο διάνυσμα, οι τυπικές αποκλίσεις τους και ο λόγος του για συστήματα 1000 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα

h/R_g	Chains	United atoms per chain	$\langle R_g^2 \rangle$ (\AA^2)	σ (\AA^2)	$\langle R_c^2 \rangle$ (\AA^2)	σ (\AA^2)	$\frac{\langle R_c^2 \rangle}{\langle R_g^2 \rangle}$
1	7	1000	3304,39	95,70	17688,57	589,35	5,35
1,5	22	1000	2353,62	20,02	12923,64	255,63	5,49
2	53	1000	2342,24	66,83	12194,32	456,92	5,21

Πίνακας 18: Μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα, μέσο τετραγωνικό απ' άκρο σε άκρο διάνυσμα, οι τυπικές αποκλίσεις τους και ο λόγος του για συστήματα 2000 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα

h/R_g	Chains	United atoms per chain	$\langle R_g^2 \rangle$ (\AA^2)	σ (\AA^2)	$\langle R_c^2 \rangle$ (\AA^2)	σ (\AA^2)	$\frac{\langle R_c^2 \rangle}{\langle R_g^2 \rangle}$
0,8	5	2000	6872,66	86,65	41266,82	923,82	6,00
1	9	2000	5760,23	44,45	34040,43	538,38	5,91
1,5	31	2000	5127,20	25,76	27515,12	447,23	5,37

Όπως διαπιστώνεται από τους Πίνακες 13 - 18, για σταθερό μοριακό βάρος ανά αλυσίδα, τα $\langle R_g^2 \rangle$ και $\langle R_c^2 \rangle$ είναι αντιστρόφως ανάλογα του διάκενου, συνεπώς οι αλυσίδες όσο μειώνεται το διάκενο, φαίνεται να επιμηκύνονται. Επιπλέον, διαπιστώνεται ότι

οι περισσότερες αλυσίδες έχουν λόγο $\frac{\langle R_e^2 \rangle}{\langle R_g^2 \rangle}$ από 5 ως 6, ενώ είναι αξιοσημείωτο ότι

στα συστήματα με το μικρότερο μοριακό βάρος, των 200 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα ο λόγος αυτός είναι πολύ μεγαλύτερος του 6. Αυτό ενδεχομένως ερμηνεύεται από το γεγονός ότι το μήκος των αλυσίδων σ' αυτά τα συστήματα δεν είναι αρκετά μεγάλο, ώστε ο λόγος μέσης τετραγωνικής απ' άκρου εις άκρο απόστασης προς μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα να φθάσει την τιμή του 6 [27]. Όμως, για να γίνει συγκριθούν αποτελεσματικότερα τα συστήματα με τα αντίστοιχα αδιατάρακτα

καθαρού πολυαιθυλενίου χρειάζεται να υπολογιστούν οι λόγοι $\frac{\langle R_g^2 \rangle}{\langle R_g^2 \rangle_{theory}}$ και

$\frac{\langle R_e^2 \rangle}{\langle R_e^2 \rangle_{theory}}$, όπου η $\langle R_g^2 \rangle_{theory}$ και η $\langle R_e^2 \rangle_{theory}$ είναι η μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα

και το μέσο τετραγωνικό απ' άκρου ως άκρου διάνυσμα για τα αδιατάρακτα συστήματα.

Πίνακας 19: Μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα, μέσο τετραγωνικό απ' άκρου σε άκρου διάνυσμα και ο για αδιατάρακτα συστήματα 200 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα και ο λόγος τους με τα αντίστοιχα μετρούμενα στις προσομοιώσεις

h/R_g	Chains	$\langle R_g^2 \rangle_{theory}$ (\AA^2)	$\langle R_e^2 \rangle_{theory}$ (\AA^2)	$\frac{\langle R_g^2 \rangle}{\langle R_g^2 \rangle_{theory}}$	$\frac{\langle R_e^2 \rangle}{\langle R_e^2 \rangle_{theory}}$
1,5	10	672,53	4035,16	1,74	2,16
2	23	672,53	4035,16	1,01	0,98
2,5	46	672,53	4035,16	0,96	0,96
3	79	672,53	4035,16	0,92	0,89

Πίνακας 20: Μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα, μέσο τετραγωνικό απ' άκρου σε άκρου διάνυσμα και ο για αδιατάρακτα συστήματα 400 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα και ο λόγος τους με τα αντίστοιχα μετρούμενα στις προσομοιώσεις

h/R_g	Chains	$\langle R_g^2 \rangle_{theory}$ (\AA^2)	$\langle R_e^2 \rangle_{theory}$ (\AA^2)	$\frac{\langle R_g^2 \rangle}{\langle R_g^2 \rangle_{theory}}$	$\frac{\langle R_e^2 \rangle}{\langle R_e^2 \rangle_{theory}}$
1,5	14	1348,43	8090,59	0,89	0,87
2	33	1348,43	8090,59	0,86	0,85
2,5	65	1348,43	8090,59	0,83	0,74
3	112	1348,43	8090,59	0,76	0,70

Πίνακας 21: Μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα, μέσο τετραγωνικό απ' άκρο σε άκρο διάνυσμα και ο για αδιατάρακτα συστήματα 500 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα και ο λόγος τους με τα αντίστοιχα μετρούμενα στις προσομοιώσεις

h/R_g	Chains	$\langle R_g^2 \rangle_{theory}$ (\AA^2)	$\langle R_e^2 \rangle_{theory}$ (\AA^2)	$\frac{\langle R_g^2 \rangle}{\langle R_g^2 \rangle_{theory}}$	$\frac{\langle R_e^2 \rangle}{\langle R_e^2 \rangle_{theory}}$
1	5	1686,39	10118,31	1,17	1,23
1,5	16	1686,39	10118,31	0,93	0,92
2	37	1686,39	10118,31	0,87	0,86
2,5	72	1686,39	10118,31	0,73	0,69
3	125	1686,39	10118,31	0,77	0,79

Πίνακας 22: Μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα, μέσο τετραγωνικό απ' άκρο σε άκρο διάνυσμα και ο για αδιατάρακτα συστήματα 700 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα και ο λόγος τους με τα αντίστοιχα μετρούμενα στις προσομοιώσεις

h/R_g	Chains	$\langle R_g^2 \rangle_{theory}$ (\AA^2)	$\langle R_e^2 \rangle_{theory}$ (\AA^2)	$\frac{\langle R_g^2 \rangle}{\langle R_g^2 \rangle_{theory}}$	$\frac{\langle R_e^2 \rangle}{\langle R_e^2 \rangle_{theory}}$
1	5	2362,29	14173,75	1,20	1,32
1,5	19	2362,29	14173,75	1,00	1,01
2	44	2362,29	14173,75	0,80	0,78
2,5	86	2362,29	14173,75	0,76	0,76

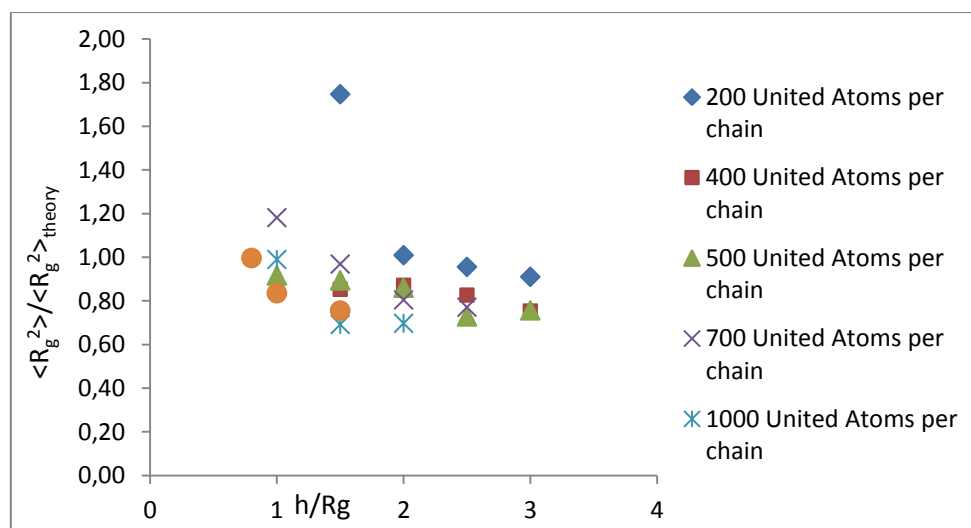
Πίνακας 23: Μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα, μέσο τετραγωνικό απ' άκρο σε άκρο διάνυσμα και ο για αδιατάρακτα συστήματα 1000 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα και ο λόγος τους με τα αντίστοιχα μετρούμενα στις προσομοιώσεις

h/R_g	Chains	$\langle R_g^2 \rangle_{theory}$ (\AA^2)	$\langle R_e^2 \rangle_{theory}$ (\AA^2)	$\frac{\langle R_g^2 \rangle}{\langle R_g^2 \rangle_{theory}}$	$\frac{\langle R_e^2 \rangle}{\langle R_e^2 \rangle_{theory}}$
1	7	3376,15	20256,90	0,98	0,87
1,5	22	3376,15	20256,90	0,70	0,64
2	53	3376,15	20256,90	0,69	0,60

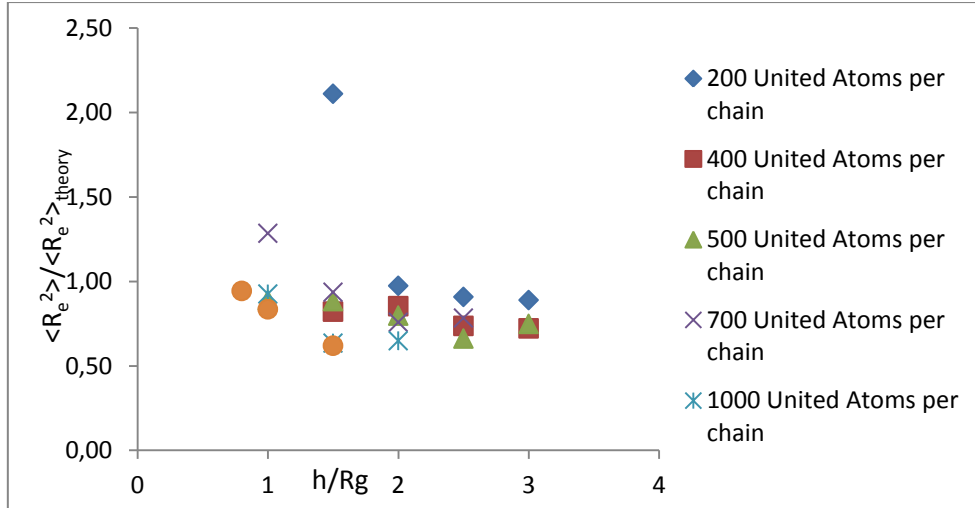
Πίνακας 24: Μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα, μέσο τετραγωνικό απ' άκρο σε άκρο διάνυσμα και ο για αδιατάρακτα συστήματα 2000 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα και ο λόγος τους με τα αντίστοιχα μετρούμενα στις προσομοιώσεις

h/R_g	Chains	$\langle R_g^2 \rangle_{theory}$ (\AA^2)	$\langle R_e^2 \rangle_{theory}$ (\AA^2)	$\frac{\langle R_g^2 \rangle}{\langle R_g^2 \rangle_{theory}}$	$\frac{\langle R_e^2 \rangle}{\langle R_e^2 \rangle_{theory}}$
0,8	5	6755,68	40534,08	1,02	1,02
1	9	6755,68	40534,08	0,85	0,84
1,5	31	6755,68	40534,08	0,76	0,68

Στους Πίνακες 19 -24 υπολογίζονται η τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα και το τετραγωνικό απ' άκρο σε άκρο διάνυσμα αδιατάρακτου πολυαιθυλενίου. Η $\langle R_g^2 \rangle_{\text{theory}}$ του αδιατάρακτου υπολογίζεται σύμφωνα με την εξίσωση 24 και το τετραγωνικό απ' άκρο σε άκρο διάνυσμα εξαπλάσιο αυτή της γυροσκοπικής ακτίνας. Ακολούθως, υπολογίζονται οι λόγοι των υπολογιζόμενων από την προσομοίωση προς των αδιατάρακτων τετραγωνικών γυροσκοπικών ακτινών και απ' άκρο σε άκρο διανυσμάτων, ώστε να γίνει σύγκριση μεταξύ αδιατάρακτου πολυμερούς και προσομοιωμένων συστημάτων. Αυτό που διαπιστώνεται από τους πίνακες είναι ότι για δεδομένο αριθμό ενοποιημένων μονάδων όσο μειώνεται ο αριθμός των αλυσίδων (άρα όσο το σύστημα περιορίζεται), τόσο το σύστημα προσεγγίζει το αδιατάρακτο πολυαιθυλένιο. Όμως, θα έπρεπε να συμβαίνει το ακριβώς αντίθετο, καθώς όταν το διάκενο είναι μεγαλύτερο, το σύστημα θα έπρεπε να προσεγγίζει περισσότερο την αδιατάρακτη κατάσταση, αφού το σύστημα είναι λιγότερο περιορισμένο. Αυτό θα μπορούσε να εξηγηθεί ως ότι τα συστήματα που έχουν λόγο μικρότερο του 0.9 δεν έχουν εξισορροπήσει πλήρως, αλλά χρειάζονται περαιτέρω εξισορρόπηση. Τα δεδομένα των πινάκων 20 -25 παρουσιάζονται και διαγραμματικά:



Σχήμα 83: Μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα συναρτήσει λόγου μήκους κουτιού προς γυροσκοπική ακτίνα



Σχήμα 84: Μέσο τετραγωνικό απ' άκρο σε άκρο διάνυσμα συναρτήσει λόγου μήκους κουτιού προς γυροσκοπική ακτίνα

Στο Σχήμα 83 και στο Σχήμα 84 παρατηρείται ότι τόσο η ανηγμένη μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα όσο και το ανηγμένο μέσο τετραγωνικό απ' άκρο σε άκρο διάνυσμα με την αύξηση του διάκενου προσεγγίζουν μια τιμή μικρότερη της μονάδας (περίπου 0.8). Επιπλέον, διαπιστώνεται ότι και στα δυο διαγράμματα, για ίδιο λόγο ακμής κουτιού με γυροσκοπική ακτίνα, η ανηγμένη $\langle R_g^2 \rangle$ και το ανηγμένο $\langle R_e^2 \rangle$, μειώνονται με αύξηση των ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα, κάτι που δεν είναι αναμενόμενο, καθώς θα έπρεπε η αύξηση του μήκους της αλυσίδας να οδηγεί σε πιο αδιατάρακτα συστήματα. Αυτό ερμηνεύεται ως ότι αρκετά συστήματα δεν έχουν εξισορροπήσει πλήρως.

3.3.2.8 Συνεκτική ενέργεια και παράγοντας διαλυτότητας

Συνεκτική ενέργεια είναι η ενέργεια που απαιτείται για να διαχωριστούν τα μέρη μεταξύ τους.

$$|E_{\text{coh}}| = E_{\text{LJ,intra}} - E_{\text{LJ}} - E_{\text{tails}} = -E_{\text{LJ,inter}} \quad (30)$$

Η συνεκτική ενέργεια υπολογίζεται ως η διαφορά μεταξύ της ενδομοριακής συνιστώσας της μη δεσμικής ενέργειας του συστήματος, με το άθροισμα της μη δεσμικής Lennard-Jones ενέργειας και των συνεισφορών λόγω ουράς των δυναμικών (tail corrections). Για αυτόν τον υπολογισμό, αρχικά καταγράφηκε η μη δεσμική Lennard-Jones ενέργεια λόγω αλληλεπιδράσεων μεταξύ πολυμερούς των συστημάτων, στο τέλος κάθε προσομοίωσης. Επιπλέον, στο τέλος της προσομοίωσης υπολογίζεται και η ενδομοριακή συνιστώσα της μη δεσμικής ενέργειας. Να σχολιαστεί όμως ότι στην προσομοίωση MC δεν υπολογίστηκαν οι συνεισφορές ουράς του δυναμικού (tail corrections), συνεπώς αυτές λήφθηκαν μέσω του προγράμματος LAMMPS, και έτσι υπολογίστηκε η συνεκτική ενέργεια των

συστημάτων. Για να είναι δυνατή η σύγκριση μεταξύ των ενεργειών, αυτές διαιρέθηκαν με το γινόμενο του αριθμού των αλυσίδων επί τον αριθμό των ενοποιημένων ατόμων.

Γνωρίζοντας τη συνεκτική ενέργεια του συστήματος, μπορεί να υπολογιστεί και η παράμετρος διαλυτότητας, σύμφωνα με τον Hildebrand [30]. Για να διαλυθεί ένα υλικό πρέπει αρχικά να υπερνικηθούν οι συνεκτικές δυνάμεις και τα μόρια να διαχωριστούν από τον διαλύτη, συνεπώς η παράμετρος διαλυτότητας είναι ένα μέτρο διαλυτότητας του υλικού. Αυτή η παράμετρος υπολογίζεται ως η τετραγωνική ρίζα της πυκνότητας της συνεκτικής ενέργειας (εξίσωση 31).

$$\delta = \sqrt{\frac{|E_{\text{coh}}|}{V_m}} \quad (31)$$

Πίνακας 25: Ανηγγμένη συνεκτική ενέργεια και παράγοντας διαλυτότητας για συστήματα 200 ενοποιημένων ατόμων ανά αλυσίδα

Chains	Ενοποιημένα άτομα ανά αλυσίδα (N)	$E_{\text{coh}}/(\text{nN})$ (Kcal/mol/atom)	δ (cal ^{1/2} /cm ^{3/2})
10	200	1,06	8,32
23	200	1,04	8,22
46	200	1,05	8,24
79	200	1,06	8,31

Από όλα τα συστήματα, επιλέχθηκαν να παρουσιαστούν αυτά με 200 ενοποιημένες μονάδες ανά αλυσίδα. Στον Πίνακα 26 παρατηρείται ότι οι ανηγμένες συνεκτικές ενέργειες αυξάνονται με αύξηση των αλυσίδων (άρα και του διάκενου), αν και αυτή η αύξηση είναι σχετικά μικρή, με εξαίρεση το πιο περιορισμένο σύστημα 10×200. Παράλληλα, διαπιστώνεται ότι στο πιο περιορισμένο σύστημα απαιτείται ίδια ενέργεια ανά τμήμα για να διαχωριστούν οι μονάδες με το λιγότερο περιορισμένο σύστημα. Συνεπώς, στο πιο περιορισμένο σύστημα ενδέχεται οι αλυσίδες να έχουν διαταχθεί με πιο ευνοϊκό τρόπο μεταξύ των επιπέδων γραφίτη. Αξίζει να σχολιαστεί ότι τα εξαχθέντα αποτελέσματα συνεκτικής ενέργειας για τα περιορισμένα συστήματα είναι σχετικά συγκρίσιμα με τα αποτελέσματα για bulk πολυαιθυλένιο για τα αντίστοιχα συστήματα. Αντίστοιχο αποτέλεσμα παρατηρείται και για την παράμετρο διαλυτότητας, η οποία όμως είναι αρκετά μεγαλύτερη της παραμέτρου διαλυτότητας για το καθαρό πολυαιθυλένιο στους 450 K (6.7 (cal^{1/2}/cm^{3/2})) [27].

4.Συμπεράσματα

Από τις πραγματοποιηθείσες προσομοιώσεις εξήχθησαν αρκετά συμπεράσματα για τη δομή του πολυμερούς που είναι περιορισμένο μεταξύ δυο πλακών γραφίτη. Διαπιστώθηκε ότι για συστήματα που έχουν περιοριστεί μεταξύ δυο πλακών γραφίτη, η προσομοίωση Monte Carlo μεταβλητής συνδετικότητας μετατοπίζει τα κέντρα μάζας των αλυσίδων τόσο ταχύτερα όσο πιο πολύ περιορισμένο είναι το σύστημα. Εξαιτίας της πολύ ταχείας μετατόπισης των κέντρων μάζας των πολύ περιορισμένων συστημάτων, μπορεί να γίνει η υπόθεση ότι αυτά τα κέντρα μάζας διαχέονται σε δισδιάστατο επίπεδο, και όχι στις τρεις διαστάσεις. Φαίνεται λοιπόν, ότι στα περιορισμένα συστήματα οι κινήσεις που μεταβάλλουν δραστικά τη συνδετικότητα του συστήματος είναι πιο αποτελεσματικές. Εξαιρέση αυτών είναι τα συστήματα με το μικρότερο μοριακό βάρος ανά αλυσίδα (200 ενοποιημένες μονάδες) όπου διαπιστώνεται ότι όσο πιο περιορισμένο είναι το σύστημα, τόσο πιο αργά διαχέονται οι αλυσίδες, καθώς οι κινήσεις που μεταβάλλουν τη συνδετικότητα των αλυσίδων, δεν επιφέρουν σημαντικές αλλαγές στις θέσεις των κέντρων μάζας λόγω του μικρού μοριακού βάρους ανά αλυσίδα. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης του απ' άκρου σε άκρο διανύσματος μηδενίζεται τόσο ταχύτερα όσο λιγότερο περιορισμένο είναι το σύστημα.

Αναφορικά με τη δομή, στα διαγράμματα πυκνότητας παρατηρήθηκε ότι το πολυμερές κοντά στο γραφίτη σχηματίζει 4 στρώματα υλικού πάχους 4 Å για κάθε πλάκα γραφίτη (άρα 4 πάνω και 4 κάτω), ενώ μακριά από τις πλάκες γραφίτη το πολυμερές έχει πυκνότητα προσεγγιστικά ίση με αυτή του συνεχούς τήγματος (0.78g/ml). Αυτή η στρωματοποίηση του πολυμερούς παρατηρήθηκε και στα διαγράμματα προσανατολισμού των δεσμών, όπου διαπιστώθηκε ότι κοντά στις πλάκες οι δεσμοί του πολυμερούς είναι παράλληλοι προς το μήκος των πλακών. Συνεπώς, μπορεί να υποθεθεί ότι αυτά τα στρώματα είναι οριζοντιωμένα κοντά στις πλάκες. Μακριά από τις πλάκες, οι δεσμοί του πολυμερούς είναι τυχαία προσανατολισμένοι. Αξίζει να σημειωθεί ότι τόσο τα διαγράμματα πυκνότητας, όσο και τα διαγράμματα προσανατολισμού δεσμών εμφανίζουν συμμετρία ως προς το κέντρο του κουτιού. Αυτά είναι ενδείξεις εξισορρόπησης των συστημάτων αλλά και ορθότητας του αλγορίθμου και των προσομοιώσεων.

Επίσης μελετήθηκε το σχήμα των αλυσίδων στο χώρο. Σχεδιάστηκαν τα διαγράμματα ανηγμένων ιδιοτιμών και προσανατολισμού ιδιοδιανυσμάτων του τανυστή της γυροσκοπικής ακτίνας των αλυσίδων. Από τα παραγόμενα διαγράμματα προέκυψε ότι τα οι αλυσίδες κοντά στις πλάκες είναι επιμηκυμένες, ενώ μακριά από τις πλάκες διατηρούν μια σχετικά σταθερή μορφή, κάτι που αναδεικνύεται από τη διακύμανση των ιδιοτιμών του τανυστή γύρω από ορισμένες τιμές. Παράλληλα, από τον προσανατολισμό των ιδιοδιανυσμάτων του τανυστή γυροσκοπικής ακτίνας, προκύπτει ότι κοντά στις πλάκες οι αλυσίδες είναι οριζοντιωμένες.

Επιπλέον, υπολογίστηκαν η μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα, το μέσο απ' άκρο σε άκρο διάνυσμα, η συνεκτική ενέργεια και η παράμετρος διαλυτότητας των συστημάτων. Διαπιστώθηκε ότι ο περιορισμός από τις πλάκες γραφίτη οδηγεί σε αύξηση της μέσης τετραγωνικής γυροσκοπική ακτίνας και το μέσου απ' άκρο σε άκρο διανύσματος για σταθερό μοριακό βάρος ανά αλυσίδα - άλλη μια ένδειξη ότι όταν οι αλυσίδες τείνουν να επιμηκύνονται όσο πιο περιορισμένες είναι. Τέλος, η συνεκτική ενέργεια μεταξύ των αλυσίδων μειώνεται όταν το τήγμα περιορίζεται μεταξύ πλακών γραφίτη, καθώς απουσιάζουν πολυμερικές αλυσίδες από τις περιοχές του χώρου που καταλαμβάνονται από γραφίτη, ενώ η παράμετρος διαλυτότητας ακολουθεί αντίστοιχη συμπεριφορά.

5.Βιβλιογραφία

1. Allen, M.P. and D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*. First ed. 1991, New York: Oxford University Press.
2. Frenkel, D. and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*. Second ed. 2002, San Diego: Academic Press.
3. Theodorou, D.N., *Applied Molecular Theory for Engineers*. 2004, Athens: National Technical University of Athens.
4. Leach, A., *Molecular modelling : principles and applications*. Second ed. 2001, Harlow: Pearson Education.
5. Field, M., *A practical introduction to the simulation of molecular systems* 2nd ed. 2007, Cambridge: Cambridge University Press.
6. <http://mathworld.wolfram.com/BuffonsNeedleProblem.html>.
7. <http://isaacs.sourceforge.net/phys/pcb.html>.
8. Y.Gogotsi, ed. *Nanomaterials Handbook*. 2006, CRC Press: New York.
9. S.R. Bakshi, K.B., T. Laha, J. Tercero, A. Agarwal *The Nanomechanical and Nanoscratch Properties of MWNT Reinforced Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene Coatings* JOM, 2007
10. <http://faculty.uscupstate.edu/llever/Polymer%20Resources/Tendency.htm>.
11. Kresser, T., *Polyethylene*. Reinhold plastics applications series. 1957, New York: Reinhold plastics applications series
12. Peacock, A.J., ed. *Handbook of polyethylene: Structures, Properties and applications*. 2000, Marcel Dekker: New York, .
13. Χαριτίδης, Χ.Α., *Ναυοδομές και Ναυολικά*. 2007, Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
14. http://www.exphys.jku.at/aop/frames/Develop/STM_MD.htm.
15. Gogotsi, Y., ed. *Carbon Nanomaterials*. 2006, CRC Press: New York.
16. Suter, U.W. and W.L. Mattice, *Conformational Theory of Large Molecules: The Rotational Isomeric State Model in Macromolecular Systems*. 1994, New York: Wiley-Interscience.
17. Lifeng Ding, R.L.D., Jingzhe Pana, *A molecular dynamics study of Young's modulus change of semi-crystalline polymers during degradation by chain scissions*. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2012. **5**(1): p. 224–230.
18. N. C. Karayiannis, A.E.G., V. G. Mavrantzas, and D. N. Theodorou, *Atomistic Monte Carlo simulation of strictly monodisperse long polyethylene melts through a generalized chain bridging algorithm*. J. Chem. Phys. , 2002. **117**(5465).
19. <http://de.academic.ru/dic.nsf/dewiki/840173>.
20. Theodorou, D.N., *A reversible minimum-to-minimum mapping method for the calculation of free-energy differences*. J. Chem. Phys., 2006(124).
21. Steele, W.A., *The physical interaction of gases with crystalline solids* Surface Science, 1973. **36**: p. 317-352.
22. <http://www.quirkyscience.com/graphene-isolation-characterization-application-and-production/>.
23. Mansfield, K.F. and D.N. Theodorou, *Atomistic simulation of a glassy polymer/graphite interface*. Macromolecules, 1991. **24**(15): p. 4295-4309.
24. Nielaba, P., P. Mareschal, and P. Ciccotti, eds. *Bridging time scales : molecular simulations for the next decade*. Lecture notes in physics. 2002, Springer: Berlin.
25. N.C. Karayiannis, V.G.M., D.N. Theodorou, *A Novel Monte Carlo Scheme for the Rapid Equilibration of Atomistic Model Polymer Systems of Precisely Defined Molecular Architecture*. Physical Review Letters, 2002. **88**(10): p. 4.

26. A. Uhlherr, M.D., V. G. Mavrantzas, D. N. Theodorou, S. J. Leak, N. E. Adam and P. E. Nyberg, '*Atomic structure of a high polymer melt*'. Europhys. Lett. , 2002. **57**(506).
27. Μόρφης, Α., *Υπολογιστικά αποτελεσματικές μοριακές προσομοιώσεις πολυμερικών τμημάτων*, in *ΔΠΜΣ Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις*. 2012, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο: Αθήνα.
28. Daoulas, K.C., V.A. Harmandaris, and V.G. Mavrantzas, *Detailed Atomistic Simulation of a Polymer Melt/Solid Interface: Structure, Density, and Conformation of a Thin Film of Polyethylene Melt Adsorbed on Graphite*. Macromolecules, 2005. **38**(13): p. 5780-5795.
29. Theodorou, D.N. and U.W. Suter, *Shape of unperturbed linear polymers: polypropylene*. Macromolecules, 1985. **18**(6): p. 1206-1214.
30. Van Krevelen, D.W., '*Properties of polymers*'. 1976: Elsevier.