



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

Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία

Μελέτη δυναμικής προσρόφησης / εκρόφησης
πολυμερικών αλυσίδων από τήγμα σε στερεό υπόστρωμα

Χαρίτογλου Χρυσή

Επιβλέπων
Καθηγητής Δώρος Ν. Θεοδώρου

Αθήνα, Μάρτιος 2013

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια της ολοκλήρωσης των σπουδών μου στο Διατμηματικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα ‘Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις’ του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Δώρο Θεοδώρου για το θέμα της παρούσας διπλωματικής, την πολύτιμη καθοδήγηση του καθώς και την άψογη συνεργασία μας.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Βογιατζή Γιώργο για την αμέριστη υποστήριξη που μου παρείχε σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας εργασίας, αλλά και τα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου για την συμπαράσταση τους.

Οι ευχαριστίες απευθύνονται επίσης προς τους συμφοιτητές μου και τους διδάσκοντες του μεταπτυχιακού προγράμματος για τη συνεργασία που είχαμε κατά τη διάρκεια των σπουδών μου. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν με οποιονδήποτε τρόπο στην επιτυχή εκπόνηση αυτής της διπλωματικής εργασίας.

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία αναπτύχθηκε μια νέα μεθοδολογία για την εκτίμηση των σταθερών ρυθμού ρόφησης και εκρόφησης μιας αλυσίδας με δεσμευμένα άκρα από πολυμερικό τήγμα σε στερεή επιφάνεια, με βάση τη θεωρία αυτοσυνεπούς πεδίου και τη θεωρία μεταβατικών καταστάσεων. Αναπτύχθηκε επίσης μια μεθοδολογία για την αριθμητική επίλυση του συστήματος των μερικών διαφορικών, ολοκληρωτικών και αλγεβρικών εξισώσεων που προέκυψαν. Η αριθμητική επίλυση εφαρμόστηκε με επιτυχία στο σύστημα τήγματος πολυαιθυλενίου C₁₀₀/γραφίτη. Έγιναν υπολογισμοί για διάφορους βαθμούς διακριτοποίησης και υπολογίστηκαν η τάση συνάφειας, το αυτοσυνεπές πεδίο $W(x)$ και η ανηγμένη πυκνότητα $\phi(x)$ σε κάθε περίπτωση συναρτήσει της απόστασης x από την επιφάνεια του γραφίτη. Στη συνέχεια, επιλέγοντας μια διακριτοποίηση, υπολογίστηκαν οι συναρτήσεις διάδοσης κατά x , $G_x(x_i, x, 0)$ (ανάλογη προς την πιθανότητα μια αλυσίδα, ξεκινώντας από το σημείο x_i , μετά από s το πλήθος βήματα να βρίσκεται στο σημείο x), η ανηγμένη συνάρτηση μερισμού $Z(x)/Z_{\text{bulk}}$ ώστε το πλησιέστερο προς την επιφάνεια τμήμα μιας αλυσίδας με δεδομένα άκρα να βρίσκεται στη θέση x , η μερική παράγωγος του $Z(x)/Z_{\text{bulk}}$ ως προς x , καθώς και το φράγμα ελεύθερης ενέργειας που απαιτείται να ξεπεραστεί για να περάσει ένα στατιστικό τμήμα της αλυσίδας από την ελεύθερη κατάσταση στη ροφημένη. Τέλος υπολογίστηκαν οι σταθερές των ρυθμών ρόφησης και εκρόφησης του τήγματος του πολυαιθυλενίου στη στερεή επιφάνεια του γραφίτη και μελετήθηκαν συναρτήσει της απόστασης των άκρων απ' αυτήν.

Abstract

Many physicochemical, materials, and biological systems whose dynamics is too slow to be addressed via conventional molecular dynamics (MD) simulations can be considered as evolving in time through infrequent transitions in a network of discrete states, each state providing a coarse-grained description of a domain in multidimensional configuration space. In this thesis, a transition state theory (TST)-based approach has been developed for the theoretical estimation of adsorption and desorption rates of a chain with fixed ends from the melt onto a flat solid substrate, after locating a dividing surface between the adsorbed and free states of the chain. Inputs to the theory are the chain length, the unperturbed radius of gyration of the chain, which defines its conformational stiffness, the melt density and isothermal compressibility, the potential of interaction between the solid and a segment of the chain, and the positions of the two ends of the chain relative to the solid surface. The requisite configurational integrals have been calculated from a self-consistent field (SCF) theory of melt chains near an adsorbing solid wall. The SCF theory has been successfully applied to a polyethylene melt in the presence of a graphite surface, yielding structural and thermodynamic results in good agreement with experimental findings and more detailed simulations. Subsequently, the rate constants for adsorption and desorption of an end-constrained chain have been studied as functions of the distance of the constrained ends from the graphite surface.

Περιεχόμενα

I.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	13
II.	ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	19
1.	Εισαγωγή - Θεωρία αυτό-συνεπούς πεδίου (Self Consistent Field Theory)	19
2.	Αλυσίδες Gauss στο συνεχή χώρο	20
3.	Κατάστρωση της θεωρίας αυτο-συνεπούς πεδίου στο μεγάλο κανονικό στατιστικό σύνολο 25	
	Προσέγγιση σαγματικού σημείου	30
	Θερμοδυναμικές ιδιότητες από τη λύση του προβλήματος αυτο-συνεπούς πεδίου	35
4.	Σύνδεση της θεωρίας αυτο-συνεπούς πεδίου με τη θεωρία σπινίων συμβάντων.....	35
5.	Εκτίμηση των ρυθμών ρόφησης - εκρόφησης από την επίλυση του SCF μέσω της θεωρίας σπινίων συμβάντων.....	41
6.	Αριθμητική επίλυση.....	45
	Διατύπωση του προβλήματος SCF	45
	Διακριτοποίηση.....	46
	Εναλλακτική μέθοδος διακριτοποίησης	51
	Αριθμητική εκτίμηση της συνάρτησης διάδοσης κατά x	53
III.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	56
1.	Συστήματα που μελετήθηκαν	56
2.	Υπολογιστική απόδοση της επίλυσης SCF.....	57
IV.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	71
V.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	74

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1 Μοντέλο διεπιφάνειας τήγματος πολυμερούς/στερεού σε πλέγμα σταθερής πυκνότητας. Φαίνονται δύο ροφημένες αλυσίδες που ανήκουν στην ίδια «διαμόρφωση» κατά Scheutjens και Fleer, καθώς καταλαμβάνουν τον ίδιο αριθμό θέσεων σε κάθε στρώμα του πλέγματος. Με τη θεωρία αυτο-συνεπούς πεδίου η περιγραφή του διεπιφανειακού συστήματος ανάγεται σ' αυτήν μιας αλυσίδας υποκείμενης σε ένα πεδίο εξαρτώμενο από τη θέση (στο προκείμενο παράδειγμα τη συντεταγμένη z). Το πεδίο ενσωματώνει τις επιδράσεις του στερεού και των υπόλοιπων αλυσίδων.	19
Σχήμα 2 (α) Σχηματική επεξήγηση της εξίσωσης (2.9) (β) Σχήμα για την εξαγωγή της εξίσωσης διάχυσης για τη συνάρτηση Green μιας αλυσίδας Gauss μέσα σε ένα πεδίο.	23
Σχήμα 3 Σχηματική αναπαράσταση ροφημένης αλυσίδας με τα άκρα της σε σταθερές θέσεις $r(0)$ και $r(1)$. Τα άκρα μπορεί να είναι σταθεροποιημένα λόγω διαπλοκών (δεξιά) ή σταυροδεσμών (αριστερά).	41
Σχήμα 4 Διακριτοποίηση των μεταβλητών για την αριθμητική λύση του προβλήματος του SCF	46
Σχήμα 5 Σφάλμα συναρτήσεων των επαναλήψεων	57
Σχήμα 6 Τοπική πυκνότητα $\phi(x)$ συναρτήσεων του x σε μονάδες R_g για διαφορετικούς βαθμούς διακριτοποίησης n_x, n_s	59
Σχήμα 7 Το πεδίο $W(x)$ συναρτήσεων του x σε μονάδες R_g για διαφορετικούς βαθμούς διακριτοποίησης n_x, n_s . Για σύγκριση, με τη γκρι γραμμή, δίνεται και το δυναμικό αλληλεπίδρασης με το γραφίτη, $U_s(x)$, αναπαριστώμενο σ' αυτήν την εργασία ως ένα απλό δυναμικό τύπου τετραγωνικού πηγαδιού.	60
Σχήμα 8 Συνάρτηση διάδοσης $G_{>x,x'}(x(0), x', s)$ συναρτήσεων του x' για διάφορα s και x	61
Σχήμα 9 $Z(x)/Z_{\text{bulk}}$ αλυσίδας με σταθερά άκρα για διάφορες τιμές του l	63
Σχήμα 10 Ελεύθερη ενέργεια μίας αλυσίδας με πακτωμένα άκρα ως συνάρτηση της απόστασης από το στερεό υπόστρωμα	64
Σχήμα 11 Ελεύθερη ενέργεια να βρίσκεται μία αλυσίδα στη ροφημένη ή στην ελεύθερη κατάσταση ως συνάρτηση της απόστασης των άκρων της από τη στερεή επιφάνεια. Η απόσταση των προβολών των άκρων της αλυσίδας στη στερεή επιφάνεια είναι $l = 0.5R_g$	66
Σχήμα 12 Σταθερά ρυθμού ρόφησης μίας αλυσίδας με πακτωμένα άκρα, ως συνάρτηση της απόστασης των άκρων από τη στερεή επιφάνεια, η οποία θεωρείται ίδια και για τα δύο.	70
Σχήμα 13 Σταθερά Ρυθμού εκρόφησης μίας αλυσίδας με πακτωμένα άκρα, ως συνάρτηση της απόστασης των άκρων από τη στερεή επιφάνεια, η οποία θεωρείται ίδια και για τα δύο.	70

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1 Τιμές διακριτοποίησης που χρησιμοποιήθηκαν και οι αντίστοιχοι χρόνοι εκτέλεσης.	58
Πίνακας 2 Τάση συνάφειας που προέκυψε για κάθε ζεύγος τιμών διακριτοποίησης.	58
Πίνακας 3 Εκτίμηση χαρακτηριστικών φράγματος ελεύθερης ενέργειας για την εκτίμηση ρυθμών ρόφησης-εκρόφησης. Η απόσταση της προβολής των άκρων της αλυσίδας στο επίπεδο είναι $l = 0.35 R_g$	68

Κατάλογος συμβόλων

a	μήκος στατιστικού τμήματος. Επίσης, συνολική επιφάνεια επαφής
A_a	Ελεύθερη ενέργεια Helmholtz μιας αλυσίδας με περιορισμένα άκρα στη ροφημένη κατάσταση
A_f	Ελεύθερη ενέργεια Helmholtz μιας αλυσίδας με περιορισμένα άκρα σε ελεύθερη κατάσταση.
C_N	Χαρακτηριστικός λόγος του Flory
D	Αριθμός διάχυσης
f	Δυναμικός παράγοντας διόρθωσης κατά Kramers
$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; n)$	Συνάρτηση διάδοσης, ανάλογη της πυκνότητας πιθανότητας μια αλυσίδα η οποία ξεκίνησε στο \mathbf{r}_0 να βρίσκεται στο \mathbf{r} μετά από n το πλήθος βήματα.
$H[w]$	Χαμιλτονιανή συνάρτηση.
k_B	Σταθερά του Boltzmann
$k_{a \rightarrow f}$	σταθερά ρυθμού (δεσμευμένη πιθανότητα ανά μονάδα χρόνου) εκρόφησης της αλυσίδας.
$k_{f \rightarrow a}$	σταθερά ρυθμού (δεσμευμένη πιθανότητα ανά μονάδα χρόνου) ρόφησης της αλυσίδας.
\mathbf{l}_i	Διάνυσμα δεσμού
m	φαινόμενη μάζα για ένα στατιστικό τμήμα πολυμερούς, σε θερμοκρασία T
n	Αριθμός των αλυσίδων στο σύστημα
N	Μήκος της αλυσίδας (σε στατιστικά τμήματα)
\tilde{N}	Παράγοντας κανονικοποίησης ανά αλυσίδα
P_a, P_f	Πιθανότητες, στην ισορροπία, η αλυσίδα να είναι ελεύθερη ή ροφημένη, αντίστοιχα
$Q(iw + U_s)$	Συνάρτηση μερισμού μίας ανεξάρτητης αλυσίδας που υπόκειται στο πεδίο $iw + U_s$, το οποίο δρα πάνω στα τμήματα της, σε σχέση με τη συνάρτηση μερισμού μιας αλυσίδας εκτός της επίδρασης του πεδίου
$q(\mathbf{r}, n)$	Περιορισμένη συνάρτηση μερισμού
\mathbf{r}	Διάνυσμα θέσης στον τρισδιάστατο χώρο
R_g	Γυροσκοπική ακτίνα
$\mathbf{r}_\alpha(s)$	Συνεχής καμπύλη που αντιπροσωπεύει μια πολυμερική αλυσίδα α , από την αρχή ($s = 0$) ως το τέλος ($s = 1$), $0 \leq s \leq 1$.
s	Αδιάστατη θέση κατά μήκος του περιγράμματος της αλυσίδας. Στην αρχή της αλυσίδας $s = 0$, ενώ στο τέλος της $s = N / N = 1$.
T	Θερμοκρασία σε Kelvin

$U_s(\mathbf{r})$	Δυναμικό του στερεού ανά στατιστικό τμήμα που εντοπίζεται στη θέση \mathbf{r}
$\langle v_x \rangle$	μέση θερμική ταχύτητα κατά μήκος του άξονα x (απόλυτη τιμή της x συνιστώσας της ταχύτητας, θεωρώντας κατανομή κατά Boltzmann)
$w(\mathbf{r})$	Αυτο-συνεπές πεδίο ανά τμήμα αλυσίδας στη θέση \mathbf{r}
Z_a, Z_f	Ολοκληρώματα απεικονίσεων της αλυσίδας στη ροφημένη και την ελεύθερη κατάσταση, αντίστοιχα, για δεδομένα $\mathbf{r}(0)$ και $\mathbf{r}(1)$
Z_{free}	Συνάρτηση μερισμού μιας ελεύθερης, ανεξάρτητης αλυσίδας
$Z(x)$	Ολοκλήρωμα απεικονίσεων
Z^\dagger	Ολοκλήρωμα απεικονίσεων ανά μονάδα μήκους κατά μήκος του άξονα x ώστε η αλυσίδα να βρεθεί στη διαχωριστική επιφάνεια
β	$\beta = 1/(k_B T)$
γ_1	επιφανειακή τάση του πολυμερούς
γ_s	επιφανειακή ελεύθερη ενέργεια του στερεού
γ_{sl}	διεπιφανειακή τάση μεταξύ στερεού – πολυμερούς
δ	Πάχος στρώματος ρόφησης
ζ	Παράγοντας τριβής
κ_b	καμπυλότητα του προφίλ ελεύθερης ενέργειας στην κορυφή του φράγματος
κ_T	Ισόθερμη συμπιεστότητα στον κύριο όγκο του τήγματος για θερμοκρασία T και χημικό δυναμικό μN
μ	Χημικό δυναμικό ανά στατιστικό τμήμα αλυσίδας
Ξ	Συνάρτηση μερισμού του συστήματος στο μεγάλο κανονικό στατιστικό σύνολο
ρ_0	Μέση πυκνότητα στατιστικών τμημάτων στον κύριο όγκο του τήγματος για θερμοκρασία T και χημικό δυναμικό μN
$\phi(\mathbf{r})$	Λόγος της μέσης τοπικής πυκνότητας τμημάτων στο σημείο \mathbf{r} προς τη μέση πυκνότητα του τήγματος
$\hat{\phi}(\mathbf{r})$	Τελεστής που δίνει την ανηγμένη τοπική πυκνότητα στο σημείο \mathbf{r} δεδομένης μιας στιγμιαίας απεικόνισης του τήγματος
Ω	Δυναμικό μεγάλου κανονικού στατιστικού συνόλου

I. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

I.1. Το πρόβλημα της δυναμικής πολυμερών σε διεπιφάνειες

Με σκοπό τη βελτιστοποίηση κάποιων ιδιοτήτων όπως η αντοχή σε μηχανική καταπόνηση, ή η ηλεκτρική αγωγιμότητα, οι ερευνητές στράφηκαν στη δημιουργία σύνθετων υλικών όπου η μήτρα είναι ένα πολυμερικό υλικό και το πρόσθετο επιλέγεται κατάλληλα ώστε να εξασφαλίζει την ενίσχυση της επιθυμητής ιδιότητας. Με την πάροδο του χρόνου άρχισαν να χρησιμοποιούνται πρόσθετα όλο και μικρότερης διαμέρισης, καθώς διαπιστώθηκε ότι με αυτόν τον τρόπο οι ιδιότητες των υλικών είναι περισσότερο ενισχυμένες και έτσι προέκυψαν τα νανοδομημένα και νανοςύνθετα υλικά [1]. Τα νανοςύνθετα υλικά διαφέρουν από τα απλά σύνθετα υλικά, καθώς το πρόσθετο υλικό έχει τουλάχιστον μια από τις διαστάσεις του στη νανοκλίμακα, ενώ παράλληλα είναι καταλλήλως διεσπαρμένο στο υλικό-μήτρα. Το γεγονός ότι τα φαινόμενα στη νανοκλίμακα επηρεάζουν τις μακροσκοπικές ιδιότητες του υλικού οδήγησε τους ερευνητές στη μελέτη των φαινομένων αυτών με τη χρήση μεθόδων προσομοίωσης.

Σαν εγκλείσματα σε σύνθετα και νανοςύνθετα υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν μεταλλικά, πολυμερικά ή και κεραμικά υλικά. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα, όμως οι περισσότερες από αυτές έχουν ιδιαίτερα υψηλό κόστος παραγωγής. Για το λόγο αυτό η βιομηχανία έχει στραφεί κυρίως στην εκμετάλλευση του γραφίτη. Στη βιομηχανία ελαστομερών χρησιμοποιείται γραφίτης υπό τη μορφή αιθάλης, συνεπώς κρίνεται ενδιαφέρον να μελετηθεί ένα νανοςύνθετο υλικό με μήτρα πολυαιθυλενίου και πρόσθετο γραφίτη. Το πολυαιθυλένιο επιλέγεται καθώς έχει την απλούστερη χημική σύσταση από την οικογένεια των πολυμερών και έτσι εισάγει τους λιγότερους δυνατούς βαθμούς ελευθερίας στη μελέτη του προβλήματος.

Η ανάπτυξη φυσικών θεωριών έχει διαδραματίσει πολύ σημαντικό ρόλο στην επιστήμη και τεχνολογία των πολυμερών, από την εμφάνισή τους στα μέσα του 20ού αιώνα, μέχρι και σήμερα. Η πρώτη γενιά θεωρητικών της επιστήμης των πολυμερών, όπως οι P.J. Flory [2], E. Guth [3] και W.H. Stockmayer [4], χρησιμοποίησαν το υπόβαθρο και την προοπτική της φυσικοχημείας για να αντιμετωπίσουν τα θεμελιώδη προβλήματα της στατιστικής περιγραφής των διαμορφώσεων των πολυμερικών αλυσίδων, τις προσθετικές ιδιότητες των πολυμερικών διαλυμάτων, καθώς και τις μεταπτώσεις φάσεων και τα διαγράμματα φάσεων πολυμερικών συστημάτων. Στις δεκαετίες του 1960 και 1970, μία δεύτερη γενιά θεωρητικών, με προεξέχοντες τους S.F. Edwards [5] και P.G. de Gennes [6], εισήγαγαν τα εργαλεία της θεωρητικής φυσικής στην επιστήμη των πολυμερών. Τα εργαλεία αυτά περιελάμβαναν τις τεχνικές θεωριών πεδίων (field theory techniques), μεθοδολογίες κλιμάκωσης (scaling methods) και τη θεωρία ομάδων ανακανονικοποίησης (renormalization group). Η σύνδεση της στατιστικής μηχανικής των πολυμερών και των άλλων κλάδων της στατιστικής φυσικής και της θεωρίας συμπτυκνωμένης

ύλης πραγματοποιήθηκε από αυτούς τους ερευνητές και χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση ενός μεγάλου πλήθους προβλημάτων [7, 8].

Η ανάπτυξη συστηματικής θεώρησης των ιδιοτήτων ισορροπίας των ανομοιογενών πολυμερικών υλικών ξεκίνησε στις αρχές της δεκαετίας του 1970 από τους S.F. Edwards, P.G. de Gennes και E. Helfand [9]. Μέχρι το 1975 οι μέθοδοι ολοκλήρωσης συναρτησιακών (functional integral methods), οι προσεγγίσεις σαγματικού σημείου (saddle point approximations) και η προτυποποίηση των αλληλεπιδράσεων (interaction models) ενσωματώθηκαν στη βάση της σύγχρονης θεωρίας αυτο-συνεπούς πεδίου (Self Consistent Field Theory - SCFT). Η δεκαετία του 1980 ήταν μία εντυπωσιακή περίοδος για την περαιτέρω εξέλιξη της θεωρίας, καθώς εισήχθη ένα πλήθος τεχνικών για την προσεγγιστική επίλυση των εξισώσεων της θεωρίας αυτο-συνεπούς πεδίου. Η εφαρμογή των τεχνικών αριθμητικής επίλυσης επέτρεψε τη χρήση της θεωρίας σε ένα μεγάλο πλήθος συστημάτων, τα οποία περιλαμβάνουν συμπολυμερή και επιφανειακά στρώματα μιγμάτων πολυμερών.

Με τη ραγδαία ανάπτυξη, την εκτεταμένη διαθεσιμότητα και την αυξανόμενη ισχύ των ψηφιακών υπολογιστικών συστημάτων, οι αριθμητικές μέθοδοι επίλυσης των εξισώσεων αυτο-συνεπούς πεδίου σταδιακά αυξήθηκαν στις δεκαετίες 1990 και 2000. Η πρώτη εργασία των E. Helfand, J. Noolandi και M.D. Whitmore [10] έκανε χρήση της μεθόδου των πεπερασμένων διαφορών και σφαιρικών προσεγγίσεων για τα μοναδιαία κελιά του πλέγματος που χρησιμοποιούνταν για να περιγράψει τη δομή των μεσοφάσεων των συμπολυμερών σε μία διάσταση. Οι G.J. Fleer και J.M.H.M. Scheutjens [11] ανέπτυξαν παραπλήσιες μεθοδολογίες σε διεπιφάνειες, κάνοντας χρήση υποκείμενου πλέγματος. Ένας σταθμός στην ανάπτυξη μεθοδολογιών επίλυσης των εξισώσεων αυτο-συνεπούς πεδίου υπήρξε το 1994 η εισαγωγή από τους M.W. Matsen και M. Schick [12] μίας ισχυρής φασματικής μεθόδου (spectral method) για την επίλυση των εξισώσεων σε μοναδιαία κελιά πλέγματος σύνθετων μεσοφάσεων συμπολυμερών. Περίπου την ίδια περίοδο, ο J.G.E.M. Fraaije [13] και οι συνεργάτες του ξεκίνησαν την ανάπτυξη αλγορίθμων πεπερασμένων διαφορών στην περίπτωση του χώρου τριών διαστάσεων με περιοδικές οριακές συνθήκες. Με αφορμή αυτή την εργασία ο G.H. Fredrickson [14] και οι συνεργάτες του προσπάθησαν να αναπτύξουν μία αριθμητική μέθοδο για την εξαγωγή της συμπεριφοράς φάσεων αυθαίρετων μορφών πολυμερικών σχηματισμών.

Στην παρούσα εργασία μελετώνται ιδιότητες και φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στη διεπιφάνεια ενός νανοσυνθέτου με μήτρα πολυαιθυλενίου και πρόσθετο γραφίτη. Το υλικό αυτό επιλέχθηκε λόγω της μεγάλης τεχνολογικής και βιομηχανικής αξίας του. Το πολυαιθυλένιο είναι το αποτέλεσμα του πολυμερισμού του αιθυλενίου και έχει από μόνο του ιδιαίτερα καλές μηχανικές ιδιότητες, οι οποίες μεταβάλλονται αναλόγως με τη μέθοδο κατεργασίας στην οποία έχει υποβληθεί το υλικό κατά ή μετά τον πολυμερισμό. Χρησιμοποιείται εκτεταμένα στη βιομηχανία κατασκευής μέσων μεταφοράς, καθώς λόγω του χαμηλού του βάρους βοηθάει στην εξοικονόμηση καυσίμου. 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 [15, 16].

Οι στατικές και δυναμικές ιδιότητες συνθετικών πολυμερών σε στερεές επιφάνειες έχουν ιδιαίτερη σημασία για ένα πλήθος εφαρμογών στην επιστήμη των υλικών, όπως τα λεπτά υμένια ή τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας. Στη μορφοποίηση πολυμερικών τηγμάτων με εκβολή (extrusion) και την παραγωγή πολυμερικών υμενίων με εμφύσηση (film blowing) εμφανίζονται φαινόμενα ολίσθησης στη διεπιφάνεια (wall slip), αστάθειας ροής (flow instability) και μαζικής

παραμόρφωσης του εκβαλλομένου τήγματος (melt fracture) τα οποία περιορίζουν τους ρυθμούς παραγωγής. Τα φαινόμενα αυτά εξαρτώνται κατά πολύπλοκο τρόπο από τη σύσταση του πολυμερούς και του υλικού κατασκευής της μηχανής επεξεργασίας με την οποία το πολυμερές έρχεται σε επαφή και δεν έχουν κατανοηθεί πλήρως μέχρι σήμερα [17-23]. Η δράση των μαλακών συγκολλητικών (pressure-sensitive adhesives) έχει να κάνει με τη δυναμική συμπεριφορά πολυμερικών τμημάτων, συνήθως σταυροδεσμευμένων, σε στερεά υποστρώματα [24]. Φαινόμενα τριβής και φθοράς (friction and wear) σε συνδέσμους πολυμερών – μεταλλικών υποστρωμάτων σχετίζονται άμεσα με τη ρόφηση/εκρόφηση και τη διεπιφανειακή δυναμική των αλυσίδων [25, 26]. Γενικότερα, η συμπεριφορά βιολογικών μακρομορίων κοντά σε στερεά υποστρώματα έχει πολύ μεγάλη σημασία στην κατανόηση της βιολογικής δράσης πρωτεϊνών, ενζύμων και φαρμάκων, στην ανάπτυξη βιοσυμβατών υλικών και βιοαισθητήρων [27]. Για να διερευνηθούν οι μικροσκοπικές αιτίες της μακροσκοπικής συμπεριφοράς σε όλα αυτά τα προβλήματα απαιτείται η λεπτομερής κατανόηση της δυναμικής των πολυμερικών αλυσίδων κοντά σε ένα στερεό υπόστρωμα.

Ένας παράγοντας κλειδί για τη συμπεριφορά των πολυμερών στις επιφάνειες είναι ότι τα μόρια έχουν πολλές πιθανές διαμορφώσεις κατά τη ρόφηση. Επίσης, πρέπει να συνυπολογιστεί το γεγονός ότι τα μονομερή συμμετέχουν σε μια πληθώρα μοριακών κινήσεων που διέπονται από ευρύτατα φάσματα χαρακτηριστικών χρόνων, από 10^{-15} s για τις ταχείες δονήσεις των δεσμών μέχρι 10^{-3} - 10 s για τη διαχυτική κίνηση ολόκληρων των αλυσίδων, που εξαρτάται ισχυρά από το μοριακό βάρος. Για παράδειγμα, ένα μονομερές, το οποίο είναι ροφημένο για μεγάλο χρονικό διάστημα στη στερεή επιφάνεια, είναι πιθανό να κάνει πολλές σύντομες εξόδους από το στρώμα ρόφησης λόγω της δονητικής του κίνησης. Για να υπολογιστούν σωστά οι δυναμικές ιδιότητες είναι απαραίτητο να ληφθεί υπόψη αυτή η πολλαπλότητα των χαρακτηριστικών χρόνων. Αυτό είναι πολύ δύσκολο να γίνει με συμβατικές μεθόδους προσομοίωσης, όπως η μοριακή δυναμική (molecular dynamics), που σήμερα μόλις καταφέρνουν να προσομοιώσουν χρόνους της τάξεως μς σε συνήθεις συστάδες υπολογιστών.

1.2. Παλαιότερες θεωρητικές αναλύσεις και μοριακές προσομοιώσεις ρόφησης και εκρόφησης αλυσίδων από τήγματα πολυμερών σε διεπιφάνειες.

Λόγω της μεγάλης τεχνολογικής σημασίας τους, τα πολυμερή σε διεπιφάνειες έχουν μελετηθεί αρκετά σε μοριακό επίπεδο με θεωρητικές μεθόδους και προσομοιώσεις [28-31]. Οι παλαιότερες εργασίες εστιάζουν κυρίως σε χαρακτηριστικά δομής και διαμόρφωσης και θερμοδυναμικές ιδιότητες και πολύ λιγότερο στη δυναμική των αλυσίδων κοντά στη διεπιφάνεια.

Παραθέτουμε εδώ μια πολύ σύντομη ανασκόπηση εργασιών σχετικών με τους ρυθμούς ρόφησης και εκρόφησης αλυσίδων από πολυμερικά τήγματα σε στερεές επιφάνειες.

Οι Smith, Vladkov και Barrat [32], χρησιμοποιώντας προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής (Molecular Dynamics, MD), μέτρησαν τους ρυθμούς εκρόφησης πολυμερικών αλυσίδων ($N=10$ ως 100 στατιστικών τμημάτων) από τήγμα πολυμερούς σε επαφή με στερεή επιφάνεια, με σκοπό να υπολογιστούν οι χαρακτηριστικοί χρόνοι εκρόφησης. Οι αλυσίδες που μελετήθηκαν θεωρήθηκαν ως σημειακές μάζες ενωμένες με ελατήρια (μοντέλο FENE – Finitely extensible nonlinear elastic). Οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις διέπονται από ένα ανηγμένο δυναμικό Lennard-Jones, με τις παραμέτρους ϵ , σ τα οποία θέτουν τις μονάδες μέτρησης των μεγεθών

ενέργειας και μήκους της προσομοίωσης, αντίστοιχα. Οι προσομοιώσεις τους γίνονται για χρονικό διάστημα το οποίο ισούται με αρκετές φορές το χρόνο χαλάρωσης στο τήγμα. Έγινε διάκριση μεταξύ των αλυσίδων που εκροφούνται ταχύτατα από την επιφάνεια και των αλυσίδων που φθάνουν σε μια κατάσταση χαλάρωσης στην επιφάνεια και έπειτα εκροφούνται με σταθερό ρυθμό. Επίσης, ανέπτυξαν ένα κινητικό μοντέλο με σκοπό την πρόβλεψη των ρυθμών εκρόφησης και των διαμορφώσεων των αλυσίδων.

Οι στατικές διαμορφώσεις που προέκυψαν από τη δουλειά των Smith et al. [17] συμφωνούν με τα αποτελέσματα από τη χρήση μοντέλου τυχαίου περιπάτου για αριθμό βημάτων ίσο με τον αριθμό των συνεχόμενων μονομερών της αλυσίδας τα οποία έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια. Η έκταση των συνεχόμενων προσροφημένων τμημάτων των αλυσίδων είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη που θα προέβλεπε ένα μοντέλο τυχαίου περιπάτου, αντικατοπτρίζοντας την προτίμηση των αλυσίδων να απλώνονται επίπεδα πάνω στην επιφάνεια. Για τις δυναμικές ιδιότητες μετρήθηκε η εξέλιξη των διαμορφώσεων των αλυσίδων μέσω μιας παραμέτρου N_A , που ορίστηκε ως ο αριθμός των προσκολλημένων μονομερών ανά αλυσίδα. Ο πληθυσμός των αλυσίδων φαίνεται να περιέχει ένα πλήθος ασθενώς ροφημένων αλυσίδων με ταχύτατη δυναμική εκρόφησης, καθώς και ισχυρά ροφημένων αλυσίδων που εκροφούνται με πιο αργό ρυθμό. Μετά από σημαντικό μεγάλο χρονικό διάστημα το σύνολο των αλυσίδων που είναι ακόμα ροφημένες έχει μια σταθερή τιμή \bar{N}_A . Με άλλα λόγια, αυτές οι αλυσίδες δεν έχουν μνήμη της αρχικής τους κατάστασης $N_A(0)$ και η μέση διαμόρφωση τους δεν αλλάζει. Παρά το γεγονός αυτό, το μέγεθος του συγκεκριμένου συνόλου μειώνεται συνεχώς, καθώς εκροφούνται όλο και περισσότερες αλυσίδες. Οι ισχυρά ροφημένες αλυσίδες είναι υπεύθυνες για την επιβράδυνση της δυναμικής κοντά στην επιφάνεια.

Ελαφρώς πιο αργή εκρόφηση παρατηρήθηκε για μια ελκτική επιφάνεια, γεγονός που οφείλεται σε αύξηση της τάξης στο ροφημένο στρώμα μονομερών. Ο χρόνος εκρόφησης βρέθηκε να αυξάνεται ανάλογα με το N καθώς επίσης και με την έλξη. Το ελκτικό τμήμα των αλληλεπιδράσεων μονομερούς –επιφάνειας εκτιμήθηκε ότι δε θα εμποδίζει την εκρόφηση των αλυσίδων του τήγματος από την επιφάνεια (σύμφωνα με τους συγγραφείς, τουλάχιστον όχι στον ίδιο βαθμό που αυτό γίνεται σε ένα διάλυμα). Η πιο αργή δυναμική που φαίνεται εδώ οφείλεται πιθανότατα στην υψηλή πυκνότητα του στρώματος ρόφησης κοντά σε μια ελκτική επιφάνεια. Ο χρόνος εκρόφησης φαίνεται να κλιμακώνεται κατά ένα παράγοντα ασθενέστερο από N^2 , ακόμα και για αλυσίδες οι οποίες βρίσκονται στο εύρος της δυναμικής ερπυσμού (reptation dynamics regime).

Οι Smith et al. [17] πρότειναν ένα κινητικό μοντέλο για την εκρόφηση των αλυσίδων για να αιτιολογήσει τη συμπεριφορά και τη διαμόρφωση των ισχυρά ροφημένων αλυσίδων. Αν υιοθετηθεί ένα απλό μοντέλο «διάχυσης» σε όρους της μεταβλητής N_A , θα έχει ως αποτέλεσμα χρόνο εκρόφησης ο οποίος κλιμακώνεται με το N^2 . Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων υποδεικνύουν μια σύνθετη συμπεριφορά των αλυσίδων, η οποία εξαρτάται όχι μόνο από το N_A αλλά επίσης και από το χρονικό διάστημα κατά το οποίο μια αλυσίδα είναι ροφημένη στην επιφάνεια. Αυτό υποδηλώνει ότι για να περιγραφούν επαρκώς οι διαμορφώσεις χρειάζεται τουλάχιστον μια ακόμη παράμετρος, όπως για παράδειγμα η απόσταση του κέντρου μάζας της αλυσίδας από την επιφάνεια. Με τον τρόπο αυτό εισάγεται ένα μέτρο του χρόνου ζωής της διεπιφάνειας που αισθάνεται κάποια αλυσίδα. Μια αλυσίδα μακριά από το υπόστρωμα θα

εξερευνήσει το χώρο κοντά στη στερεή επιφάνεια με μικρότερη συχνότητα από κάποια άλλη που θα βρίσκεται πλησιέστερα στην επιφάνεια.

Οι Klushin et al. [33] μελέτησαν την επίδραση του εύρους του δυναμικού προσρόφησης, για μία πολυμερική αλυσίδα εμφυτευμένη στην επιφάνεια κατά το ένα άκρο, κοντά σε μια στερεή επιφάνεια. Στην εργασία τους παρουσιάζεται μία ακριβής αναλυτική θεωρία για αλυσίδες οι οποίες περιγράφονται ως ιδανικοί περίπατοι οι οποίοι αποφεύγουν εαυτούς (self-avoiding random walks) σε πλέγμα, οι οποίες αλληλεπιδρούν με μια επίπεδη επιφάνεια μέσω δυναμικού το οποίο έχει τη μορφή τετραγωνικού πηγαδιού βάθους U και πλάτους W . Τα αποτελέσματά τους συγκρίνονται με συνεχή μοντέλα και προσομοιώσεις Monte Carlo (MC). Έδειξαν ότι η κρίσιμη τιμή U_c για προσρόφηση σχετίζεται με την κλίμακα μετάβασης προσρόφησης ως $W^{-1/\nu}$, όπου ο εκθέτης $\nu=1/2$ για ιδανικές αλυσίδες και $\nu \approx 3/5$ για self-avoiding walks. Στην έκφραση αυτή μπορούν να ενσωματωθούν και διορθώσεις πλέγματος για πεπερασμένα W . Οι κατανομές ουρών (tails), βρόχων (loops) και προσροφημένων εσωτερικών τμημάτων (trains) στο κρίσιμο σημείο εκτιμήθηκαν από προσομοιώσεις MC για $1 \leq W \leq 10$ και συγκρίθηκαν με αναλυτικά αποτελέσματα για ιδανικές αλυσίδες και με θεωρητικές προβλέψεις από τη θεωρία κλιμάκωσης. Η συμπεριφορά της self-avoiding αλυσίδας είναι από πολλές απόψεις αξιοσημείωτα κοντά σε αυτήν μιας ιδανικής αλυσίδας. Έδειξαν ότι το δεσμευμένο κλάσμα θ και οι σχετικές ιδιότητες των πεπερασμένων ιδανικών και self-avoiding αλυσίδων μπορούν να παρουσιαστούν σε μια γενική συμπτυγμένη μορφή: $\theta(N, U, W) = \theta(NU_c, U/U_c)$. Αξιοποιώντας ακριβείς εκτιμήσεις των κρίσιμων σημείων, διερεύνησαν την εξάρτηση του λόγου των συνιστωσών του τανυστή της γυροσκοπικής ακτίνας από το μήκος της αλυσίδας. Σε αντίθεση με τις συνηθισμένες προσδοκίες αυτός ο λόγος φτάνει μία περιορισμένη γενική τιμή $\langle R_{g\perp}^2 \rangle / \langle R_{g\parallel}^2 \rangle = 0.320 \pm 0.003$ μόνο για $N \sim 5000$.

Χρησιμοποιώντας προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής ενός χημικά ρεαλιστικού μοντέλου του 1,4-πολυβουταδιενίου μεταξύ τοιχωμάτων από γραφίτη, οι Yelash et al [34] έδειξαν ότι η ανταλλαγή μάζας μεταξύ στρωμάτων κοντά στα τοιχώματα είναι μια αργή διεργασία στην κατάσταση του τήγματος. Για την υαλώδη μετάπτωση περιορισμένων πολυμερών, αυτή η διεργασία ανταγωνίζεται την επιβράδυνση λόγω των φαινομένων στρωμάτωσης (packing effects) και των εμποδίων της ενδομοριακής περιστροφής.

Αξίζει να σημειωθεί ότι ενώ η δομή και η θερμοδυναμική κατά τη ρόφηση και εκρόφηση των αλυσίδων έχουν μελετηθεί εκτενώς, οι ρυθμοί αποτελούν ένα θέμα το οποίο μέχρι τώρα παραμένει άλυτο. Για το λόγο αυτό, στην παρούσα εργασία γίνεται μια προσπάθεια υπολογισμού των ρυθμών ρόφησης και εκρόφησης.

1.3. Σκοπός της παρούσας εργασίας

Στην παρούσα εργασία αναπτύσσεται και εφαρμόζεται μια θεωρητική κατάστρωση για την πρόβλεψη των σταθερών ρυθμού ρόφησης και εκρόφησης πολυμερικών αλυσίδων από το τήγμα σε ένα επίπεδο στερεό υπόστρωμα. Χρησιμοποιείται μια αδροποιημένη περιγραφή των αλυσίδων, βασισμένη στο μοντέλο Gauss. Μοριακές παράμετροι που λαμβάνονται υπ' όψη είναι το μήκος των αλυσίδων (μοριακό βάρος), η γυροσκοπική τους ακτίνα (radius of gyration) και το δυναμικό αλληλεπίδρασης ενός πολυμερικού τμήματος με το υπόστρωμα. Επίσης

λαμβάνονται υπ' όψη η πυκνότητα και η ισόθερμη συμπιεστότητα του τήγματος. Οι σταθερές ρυθμού υπολογίζονται για μια αλυσίδα μέσα στο τήγμα της οποίας τα άκρα βρίσκονται σε δεδομένες θέσεις σε σχέση με το υπόστρωμα. Απώτερος στόχος είναι να χρησιμοποιηθούν τα αποτελέσματα της ανάλυσης σε μεσοσκοπικές προσομοιώσεις της δυναμικής, στις οποίες το τήγμα αναπαρίσταται ως δίκτυο διαπλοκών ή/και σταυροδεσμών. Τα ακινητοποιημένα άκρα αντιστοιχούν σε σημεία διαπλοκής ή σταυροδέσμευσης, που επιβάλλουν τοπολογικούς περιορισμούς στην κίνηση των αλυσίδων. Οι σταθερές ρυθμού ρόφησης και εκρόφησης υπολογίζονται ως συναρτήσεις των θέσεων των δύο άκρων της αλυσίδας, λαμβάνοντας υπ' όψη όλες τις διαμορφώσεις που μπορεί να υιοθετήσει, καθώς και τις αλληλεπιδράσεις της με το υπόστρωμα και τις υπόλοιπες αλυσίδες του τήγματος.

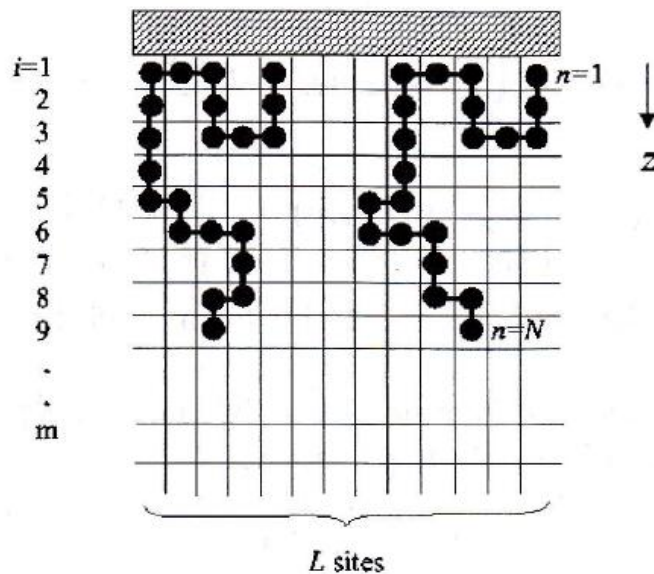
Η θεωρητική κατάστρωση βασίζεται στη θεωρία αυτοσυνεπούς πεδίου (self-consistent field theory, SCF) και τη θεωρία μεταβατικών καταστάσεων (Transition-State Theory, TST) κατά Kramers, στο όριο υψηλών συντελεστών τριβής (high friction limit). Στα πλαίσια της κατάστρωσης SCF μπορούν να υπολογισθούν και δομικά [διαστάσεις και διαμορφώσεις αλυσίδων συναρτήσει της θέσης τους στη διεπιφάνεια, κατανομή μηκών συρμών (trains) – βρόχων (loops) – ουρών (tails)][35] και θερμοδυναμικά [τάση συνάφειας (adhesion tension), ενθαλπία ρόφησης] που επιδέχονται σύγκριση με το πείραμα. Επιλέχθηκαν ως εργαλεία οι θεωρίες SCF και TST διότι εξασφαλίζουν πρόσβαση σε μεγάλους χρόνους με μικρό υπολογιστικό κόστος, σε αντίθεση προς τις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής. Η θεωρητική κατάστρωση, υπό μορφή ενός συστήματος αλγεβρικών, μερικών διαφορικών και ολοκληρωτικών εξισώσεων, επιλύθηκε με δύο αριθμητικά σχήματα βασισμένα στη μέθοδο πεπερασμένων διαφορών και αναλύθηκε η εξάρτηση των αποτελεσμάτων από το βαθμό διακριτοποίησης. Από όσο γνωρίζουμε, η μεθοδολογία που αναπτύχθηκε στην εργασία αυτή είναι πρωτότυπη. Είναι η πρώτη φορά που επιχειρείται συνδυασμός των SCF και TST για αντιμετώπιση της δυναμικής ρόφησης/εκρόφησης πολυμερών από το τήγμα σε στερεό υπόστρωμα.

II. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

1. Εισαγωγή - Θεωρία αυτό-συνεπούς πεδίου (Self Consistent Field Theory)

Το όνομα «θεωρία αυτο-συνεπούς πεδίου» χρησιμοποιείται στην επιστήμη των πολυμερών για την προσέγγιση που ξεκινάει από τα έργα των Edwards[5] και Helfand και Tagami [9, 36, 37]. Εν συντομία, μπορεί να περιγραφεί ως εξής. Οι πολυμερικές αλυσίδες περιγράφονται ως τυχαίες διαδρομές μέσα σε ένα εξαρτώμενο από τη θέση πεδίο χημικού δυναμικού, το οποίο με τη σειρά του εξαρτάται κατά συνεπή τρόπο από τις θέσεις των συστατικών τμημάτων των αλυσίδων. Η βασική ιδέα είναι απλή και ξεκάθαρη. Αυτός είναι ο λόγος που βρίσκει μεγάλη απήχηση σε μεγάλο πεδίο εφαρμογών και ασκεί ισχυρή έλξη στους επιστήμονες των πολυμερών από τη στιγμή που διατυπώθηκε.

Μία διάσημη εκδοχή της θεωρίας αυτο-συνεπούς πεδίου αναπτύχθηκε από τους Scheutjens και Fleer [11] για μοντέλα πλέγματος και εφαρμόζεται σε πολλά προβλήματα στις επιφάνειες και τις διεπιφάνειες πολυμερικών συστημάτων.



Σχήμα 1 Μοντέλο διεπιφάνειας τήγματος πολυμερούς/στερεού σε πλέγμα σταθερής πυκνότητας. Φαίνονται δύο ροφημένες αλυσίδες που ανήκουν στην ίδια «διαμόρφωση» κατά Scheutjens και Fleer, καθώς καταλαμβάνουν τον ίδιο αριθμό θέσεων σε κάθε στρώμα του πλέγματος. Με τη θεωρία αυτο-συνεπούς πεδίου η περιγραφή του διεπιφανειακού συστήματος ανάγεται σ' αυτήν μιας αλυσίδας υποκείμενης σε ένα πεδίο εξαρτώμενο από τη θέση (στο προκειμένο παράδειγμα τη συντεταγμένη z). Το πεδίο ενσωματώνει τις επιδράσεις του στερεού και των υπόλοιπων αλυσίδων.

Στα τέλη της δεκαετίας του 1980 μελετήθηκαν η δομή και οι θερμοδυναμικές ιδιότητες πολυμερικών τμημάτων σε διεπιφάνειες τήγματος - στερεού από τον Δ.Ν. Θεοδώρου με την

ανάπτυξη ενός μοντέλου αυτο-συνεπούς πεδίου σε πλέγμα, χρησιμοποιώντας αρχικά πλέγματα σταθερής πυκνότητας [38-40] , Σχήμα 1, και έπειτα πλέγματα μεταβλητής πυκνότητας. Παρά την απλότητά της η θεωρία αυτο-συνεπούς πεδίου σε πλέγμα σταθερής πυκνότητας είναι επιτυχής στην πρόβλεψη των κυριότερων χαρακτηριστικών της διεπιφανειακής δομής καθώς και των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων της επιφάνειας. Μια πιο ρεαλιστική εικόνα των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων και της δομής της επιφάνειας δίνεται από το μοντέλο αυτο-συνεπούς πεδίου σε πλέγμα μεταβλητής πυκνότητας [41-43]. Τα μοντέλα πλέγματος επιτρέπουν την αποτελεσματική μελέτη συστημάτων επίπεδης γεωμετρίας και χαρακτηρίζονται από μεγάλη ταχύτητα και απλότητα, χωρίς όμως να προσφέρουν πιστή αναπαράσταση των πολυμερικών αλυσίδων στο συνεχή χώρο. Η αντιμετώπιση συστημάτων με ισχυρά καμπυλωμένες διεπιφάνειες και συστημάτων όπου παρατηρούνται έντονα φαινόμενα τοπικού ή ολικού προσανατολισμού της τάξης του πολυμερούς, είναι ακόμα πιο δύσκολη. Ένας τρόπος αντιμετώπισης τέτοιων συστημάτων σε προσομοιώσεις είναι η χρήση ενός πιο περίπλοκου μοντέλου πλέγματος όπως το μοντέλο διακύμανσης δεσμών (bond-fluctuation model) των Carmesin και Kremer [44]. Από την άλλη πλευρά, βέβαια, οι μεθοδολογίες συνεχούς χώρου αντιμετωπίζουν τα προαναφερθέντα συστήματα χωρίς την ανάγκη εισαγωγής δραστικών απλοποιήσεων. Επιτρέπουν τη διακριτοποίηση των διαμορφώσεων των αλυσίδων σε οποιοδήποτε βαθμό, και το χειρισμό συστημάτων οποιασδήποτε γεωμετρίας, με μοναδικό μειονέκτημα τους μεγάλους υπολογιστικούς χρόνους που απαιτούνται.

Η θεωρία αυτο-συνεπούς πεδίου συνεχούς χώρου έχει εφαρμοσθεί με ιδιαίτερη επιτυχία σε διεπιφάνειες πολυμερικού τήγματος – επίπεδου στερεού υποστρώματος από τους Daoulas και συνεργάτες [35]. Σημεία κλειδιά της μεθόδου που χρησιμοποίησαν είναι η αναπαράσταση της αλυσίδας με ένα «σκωληκοειδές» μοντέλο ημιεύκαμπτων αλυσίδων (wormlike chain model) που χρησιμοποιεί δύο χαρακτηριστικά μήκη, το μήκος εμμονής (persistence length) και το μήκος περιγράμματος (contour length) για την περιγραφή των διαμορφώσεων και η αριθμητική προσέγγιση συνεχούς χώρου της θεωρίας αυτο-συνεπούς πεδίου. Με υπολογισμούς αυτο-συνεπούς πεδίου αλλά και με ατομιστικές προσομοιώσεις έδειξαν ότι η διαμόρφωση των πολυμερικών αλυσίδων γίνεται αρκετά πεπλατυσμένη κοντά στην επιφάνεια του γραφίτη. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη θεωρία αυτο-συνεπούς πεδίου και από τις προσομοιώσεις, που δίνουν μια ακριβή λύση του προβλήματος πρόβλεψης της διεπιφανειακής δομής, ήταν αρκετά κοντά μεταξύ τους. Για αλυσίδες μεγάλου μήκους οι Daoulas et al. έδειξαν ότι το απλούστερο μοντέλο αλυσίδας Gauss, το οποίο επικαλείται ένα μόνο χαρακτηριστικό μήκος για τις διαμορφώσεις, τη γυροσκοπική ακτίνα (radius of gyration), δίνει αποτελέσματα κοντά σ' αυτά που λαμβάνονται από το σκωληκοειδές μοντέλο και την προσομοίωση..

2. Αλυσίδες Gauss στο συνεχή χώρο

Αφετηρία για την ανάλυση αυτή είναι η μελέτη των Daoulas και συνεργατών [35] η οποία αφορά τις ιδιότητες τήγματος πολυμερούς ροφημένου σε στερεό υπόστρωμα σε κατάσταση ισορροπίας. Η παρούσα εργασία προχωρεί ένα βήμα παραπέρα ώστε να υπολογίσει τις σταθερές των ρυθμών ρόφησης και εκρόφησης του πολυμερούς στη στερεή επιφάνεια.

Το μοντέλο των αλυσίδων Gauss είναι το απλούστερο μοντέλο για την περιγραφή της στατιστικής των διαμορφώσεων αδιατάρακτων πολυμερικών αλυσίδων σε διάλυμα ή τήγμα.

Είναι λιγότερο ρεαλιστικό από το μοντέλο της ελεύθερα διασυνδεδεμένης αλυσίδας (freely jointed chain model) ή το σκωληκοειδές μοντέλο (wormlike chain model), αλλά ευκολότερο στο μαθηματικό του χειρισμό. Με σκοπό να περιγραφούν οι διαμορφώσεις που μπορεί να πάρει μια γραμμική, εύκαμπτη πολυμερική αλυσίδα στο συνεχές χώρο, την προτυποποιούμε ως μια σειρά στατιστικών τμημάτων στις θέσεις $\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N$, που συνδέονται με τα διανύσματα (ισοδύναμων) δεσμών $\mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2, \dots, \mathbf{l}_N$. Ο αριθμητικός συμβολισμός είναι τέτοιος ώστε ο δεσμός \mathbf{l}_i συνδέει τα τμήματα $i-1$ και i , συνεπώς $\mathbf{l}_i = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1}$. Η πυκνότητα πιθανότητας των διαμορφώσεων της αλυσίδας στο μοντέλο αυτό εμπνέεται από την ασυμπτωτική μορφή του $\Phi(\mathbf{r}; N)$ για μακριές αδιατάρακτες αλυσίδες. Είναι

$$\Psi(\mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2, \dots, \mathbf{l}_N) = \psi(\mathbf{l}_1)\psi(\mathbf{l}_2)\dots\psi(\mathbf{l}_N) \quad (2.1)$$

με $l_i = |\mathbf{l}_i|$, όπου κάθε διάνυσμα δεσμού ακολουθεί κατανομή Gauss:

$$\psi(\mathbf{l}_n) = \left(\frac{3}{2\pi a^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3l_n^2}{2a^2}\right), \quad 1 \leq n \leq N \quad (2.2)$$

Οι δεσμοί έχουν τώρα διάφορα μήκη, με $\langle \mathbf{l}_n \rangle = 0$ και $\langle \mathbf{l}_n^2 \rangle = \langle l_n^2 \rangle = a^2$. Η αλυσίδα παρουσιάζεται σαν μια διαδοχή από «χάντρες» οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με ελατήρια, με σταθερά ελατηρίου $3k_B T / a^2$, με a να είναι το μήκος κάθε στατιστικού τμήματος που συνδέει δύο «χάντρες». Είναι, λοιπόν,

$$\Psi(\mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2, \dots, \mathbf{l}_N) = \left(\frac{3}{2\pi a^2}\right)^{3N/2} \exp\left(-\sum_{n=1}^N \frac{3(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})^2}{2a^2}\right) \quad (2.3)$$

Αυτό είναι ένα ικανοποιητικό μοντέλο για διαμορφώσεις πραγματικών αλυσίδων όταν ισχύουν οι ακόλουθες δύο προϋποθέσεις.

α) τα τμήματα της αλυσίδας που αντιστοιχίζονται με ελατήρια είναι αρκετά μακριά κατά μήκος του περιγράμματος (παρεμβάλλονται, δηλαδή αρκετοί χημικοί δεσμοί μεταξύ τους – ένας ισοδύναμος δεσμός του μοντέλου αντιστοιχεί σε πολλούς χημικούς δεσμούς) ώστε κάθε συνιστώσα του απ' άκρου εις άκρο διανύσματος να έχει τη μορφή καμπύλης Gauss και

β) τα τμήματα που αντιστοιχίζονται με ελατήρια δεν έχουν εκταθεί αρκετά στο χώρο, καθώς η πεπερασμένη εκτασιμότητα των πραγματικών αλυσίδων δεν μπορεί να εκφραστεί με το μοντέλο αυτό.

Η κατανομή του διανύσματος $\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m$, που συνδέει οποιοσδήποτε δύο στατιστικά στοιχεία του πολυμερούς m και n κατά μήκος της αλυσίδας προκύπτει να είναι κατανομή Gauss:

$$\Phi(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m; n-m) = \left(\frac{3}{2\pi |n-m|a^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)^2}{2|n-m|a^2}\right) \quad (2.4)$$

όπου $\langle (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)^2 \rangle = |n-m|a^2$. Ως ειδική περίπτωση μπορεί κανείς να ανακτήσει την κατανομή κατά Gauss για το από άκρο σε άκρο διάνυσμα της αλυσίδας $\mathbf{r} = \mathbf{R}_N - \mathbf{R}_0$, με $\langle \mathbf{r}^2 \rangle = \langle r^2 \rangle = Na^2$. Η πυκνότητα πιθανότητας $\Psi(\mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2, \dots, \mathbf{l}_N)$ για τα διανύσματα δεσμών μπορεί να γραφεί και ως πυκνότητα πιθανότητας για τις θέσεις των στατιστικών τμημάτων 1, 2, ..., N δεδομένης της

θέσης \mathbf{R}_0 της αρχής της αλυσίδας. Αυτό διότι η Ιακωβιανή του μετασχηματισμού από $\mathbf{I}_1, \mathbf{I}_2, \dots, \mathbf{I}_N$ σε $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N$ είναι μονάδα. Μπορεί, λοιπόν, κανείς να γράψει την εξίσωση (2.3) ως

$$\Psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N; \mathbf{R}_0) = \left(\frac{3}{2\pi a^2} \right)^{3N/2} \exp \left(-\frac{3}{2a^2} \sum_{n=1}^N (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})^2 \right) \quad (2.5)$$

Η τελευταία έκφραση οδηγεί σε μια ελεύθερη ενέργεια Helmholtz ως συνάρτηση της απεικόνισης της αλυσίδας με αρχή στο \mathbf{R}_0 , της μορφής:

$$A(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N; \mathbf{R}_0) = \frac{3k_B T}{2a^2} \sum_{n=1}^N (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})^2 + \text{const.} \quad (2.6)$$

Υπό ορισμένες συνθήκες περιβάλλοντος και θερμοκρασίας, μία αλυσίδα μπορεί να συμπεριφέρεται ως να μην αισθάνεται τις μη τοπικές αλληλεπιδράσεις με το περιβάλλον της. Υπό από αυτές τις συνθήκες, η αλυσίδα χαρακτηρίζεται ως αδιατάρακτη. Η ανάλυση των διαμορφώσεων αδιατάρακτων αλυσίδων είναι ιδιαίτερα απλή, καθώς απαιτεί να ληφθούν υπόψη μόνο οι τοπικές αλληλεπιδράσεις. Το 1949 ο P.J. Flory πρότεινε ότι οι διαμορφώσεις των αλυσίδων στο άμορφο συνεχές (amorphous bulk, δηλ. σε υαλώδη κατάσταση ή σε κατάσταση τήγματος) θα πρέπει να είναι αδιατάρακτες, ως αποτέλεσμα ισορροπίας μεταξύ των ενδο- και διαμοριακών αλληλεπιδράσεων αποκλειόμενου όγκου μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων [2].

Το μοντέλο Gauss μπορεί να οδηγηθεί σε μια συνεχή περιγραφή, όπου η αλυσίδα θεωρείται ως μια συνεχής καμπύλη (“Gaussian thread”) στον τρισδιάστατο χώρο, $\mathbf{R}(n)$, με παράμετρο n , όπου $0 \leq n \leq N$. Η καμπύλη $\mathbf{R}(n)$ ονομάζεται και «δρόμος» ή «μονοπάτι» (path) της αλυσίδας. Θεωρούμε μια τέτοια συνεχή αλυσίδα Gauss παρουσία εξωτερικού πεδίου $w(\mathbf{R})$. Οι διαμορφώσεις της αλυσίδας θα υπαγορεύονται από την εξίσωση ελεύθερης ενέργειας [47,48]

$$U[\mathbf{R}(n)] = \frac{3k_B T}{2a^2} \int_0^N dn \left(\frac{\partial \mathbf{R}}{\partial n} \right)^2 + \int_0^N dn w(\mathbf{R}(n)) = U_0[\mathbf{R}(n)] + \int_0^N dn w(\mathbf{R}(n)) \quad (2.7)$$

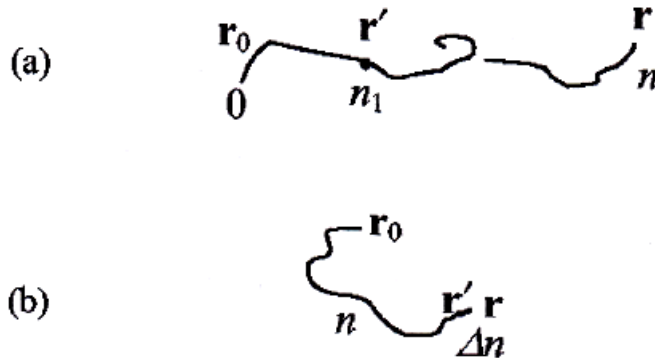
Ο πρώτος όρος $U_0[\mathbf{R}(n)]$ στην εξίσωση (2.7) προέρχεται από τη συνδετικότητα κατά μήκος της αλυσίδας και είναι μια προφανής γενίκευση, για τη συνεχή περιγραφή, της έκφρασης (2.6) για την ενέργεια Helmholtz μιας αλυσίδας Gauss. Ο δεύτερος όρος περιγράφει την αλληλεπίδραση των σημείων κατά μήκος του περιγράμματος της αλυσίδας με το εξωτερικό πεδίο. Η συμβολή $w(\mathbf{R})$ αναφέρεται προφανώς στη μονάδα μήκους περιγράμματος, όπως αυτό μετρείται από την παράμετρο n και, δεδομένου ότι το n κυμαίνεται από 0 έως N , με N το συνολικό αριθμό των «τμημάτων» της συνεχούς αλυσίδας, λέμε ότι το $w(\mathbf{R})$ αναφέρεται σε ένα τμήμα της αλυσίδας. Υπενθυμίζουμε ότι οι ποσότητες U και w που εμφανίζονται στην εξίσωση (2.7) είναι στην πραγματικότητα ελεύθερες ενέργειες, Έχουν, δηλαδή, και ενεργειακή και εντροπική συνεισφορά. Η εντροπική συνεισφορά προέρχεται από την αδροποίηση μιας πραγματικής αλυσίδας προς το μοντέλο Gaussian thread. Οι ποσότητες $U[\mathbf{R}(n)]$ και $U_0[\mathbf{R}(n)]$ είναι συναρτησοειδή (functionals), εξαρτώμενα από το μονοπάτι $\mathbf{R}(n)$. Σύμφωνα με το κανονικό στατιστικό σύνολο της στατιστικής θερμοδυναμικής, η πιθανότητα με την οποία εμφανίζεται ένα

συγκεκριμένο μονοπάτι $\mathbf{R}(n)$ υπό δεδομένη θερμοκρασία T θα πρέπει να είναι ανάλογη του παράγοντα Boltzmann $\exp(-\beta U[\mathbf{R}(n)])$, με $\beta = 1/(k_B T)$ και k_B τη σταθερά του Boltzmann.

Ορίζουμε τη συνάρτηση Green για τη συνεχή αλυσίδα Gauss στο πεδίο ως

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; n) = \frac{\int_{\mathbf{R}(0)=\mathbf{r}_0}^{\mathbf{R}(n)=\mathbf{r}} \mathcal{D}[\mathbf{R}(n_1)] \exp\left[-\beta U_0[\mathbf{R}(n_1)] - \beta \int_0^n dn_1 w(\mathbf{R}(n_1))\right]}{\int d^3r \int_{\mathbf{R}(0)=\mathbf{r}_0}^{\mathbf{R}(n)=\mathbf{r}} \mathcal{D}[\mathbf{R}(n_1)] \exp[-\beta U_0[\mathbf{R}(n_1)]]} \quad (2.8)$$

Από φυσικής άποψης, η συνάρτηση $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; n)$, αποτελεί μία μη ανηγμένη συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας, η οποία εκφράζει την πιθανότητα μία αλυσίδα η οποία ξεκίνησε από το σημείο \mathbf{r}_0 να βρεθεί στο σημείο \mathbf{r} μετά από n το πλήθος βήματα. Στον αριθμητή της εξίσωσης (2.8) έχουμε μια συνάρτηση μερισμού για την αλυσίδα, υποκειμένη στο πεδίο w , υπό την προϋπόθεση ότι αρχίζει στο \mathbf{r}_0 και το n -τμήμα της καταλήγει στο \mathbf{r} . Στον παρονομαστή της εξίσωσης (2.8) έχουμε μια συνάρτηση μερισμού για μια ελεύθερη αλυσίδα (μή υποκειμένη στο πεδίο) που αρχίζει στο \mathbf{r}_0 και το n -τμήμα της μπορεί να καταλήγει οπουδήποτε (ολοκλήρωση πάνω στο r). Από μαθηματική άποψη, τα ολοκληρώματα που εμφανίζονται στη (2.8) είναι συναρτησιακά ολοκληρώματα (functional integrals) πάνω σε όλους τους δρόμους που μπορούν να υιοθετηθούν από μια αλυσίδα μήκους n τμημάτων υποκειμένη στο πεδίο (αριθμητής) ή ελεύθερη πεδίου (παρονομαστής), καθώς πηγαίνει από το \mathbf{r}_0 στο \mathbf{r} . Είναι φανερό ότι η συνάρτηση Green $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; n)$ έχει διαστάσεις αντίστροφου όγκου, λόγω της επιπλέον χωρικής ολοκλήρωσης στον παρονομαστή.



Σχήμα 2 (a) Σχηματική επεξήγηση της εξίσωσης (2.9) (b) Σχήμα για την εξαγωγή της εξίσωσης διάχυσης για τη συνάρτηση Green μιας αλυσίδας Gauss μέσα σε ένα πεδίο.

Όπως αναφέρθηκε, ο παρονομαστής που εμφανίζεται στον ορισμό του $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; n)$ αποτελεί τη συνάρτηση μερισμού μίας μη περιορισμένης και εκτός δράσης του πεδίου αλυσίδας Gauss μήκους n τμημάτων. Η συνάρτηση μερισμού αυτή είναι ανεξάρτητη του σημείου αφετηρίας της αλυσίδας \mathbf{r}_0 και εξαρτάται μόνο από το n και το a . Είναι, λοιπόν, ο παρονομαστής ανεξάρτητος του \mathbf{r}_0 .

Εξ ορισμού, αν κάποιος θεωρήσει ένα ενδιάμεσο σημείο \mathbf{r}' πάνω σε μια αλυσίδα Gauss η οποία βρίσκεται μέσα σε πεδίο, σε πλήθος βημάτων n_1 , η συνάρτηση Green ικανοποιεί την εξίσωση [47,48]:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; n) = \int d^3 r' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; n - n_1) G(\mathbf{r}', \mathbf{r}_0; n_1) \quad (2.9)$$

Επεκτείνουμε τον ορισμό του $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; n)$ και για αρνητικά n , απαιτώντας $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; n) = 0$ για $n < 0$. Με αυτούς τους ορισμούς η συνάρτηση Green μπορεί να δειχτεί [47,48] ότι ικανοποιεί την εξίσωση «διάχυσης»:

$$\left[\frac{\partial}{\partial n} - \frac{a^2}{6} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + \beta w(\mathbf{r}) \right] G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; n) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \delta(n) \quad (2.10)$$

ή σε όρους της ανηγμένης συντεταγμένης κατά μήκος του περιγράμματος, $s = n/N$, όπου $s \leq 1$,

$$\left[\frac{\partial}{\partial s} - R_g^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2 + \beta N w(\mathbf{r}) \right] G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; s) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \delta(s) \quad (2.11)$$

Όπου $R_g^2 = Na^2/6$ είναι η μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα της αλυσίδας Gauss υπό αδιατάρακτες συνθήκες.

Ορίζουμε την περιορισμένη συνάρτηση μερισμού για το μοντέλο αλυσίδας Gauss παρουσία ενός πεδίου $w(\mathbf{r})$ ως

$$q(\mathbf{r}, n) = \int d^3 r_0 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; n) = \frac{\int_{\mathbf{R}(0)=\mathbf{r}_0}^{\mathbf{R}(n)=\mathbf{r}} d^3 r_0 \int D[\mathbf{R}(n_1)] \exp \left[-\beta U_0[\mathbf{R}(n_1)] - \beta \int_0^n dn_1 w(\mathbf{R}(n_1)) \right]}{\int_{\mathbf{R}(0)=\mathbf{r}_0}^{\mathbf{R}(n)=\mathbf{r}} d^3 r \int D[\mathbf{R}(n_1)] \exp \left[-\beta U_0[\mathbf{R}(n_1)] \right]} \quad (2.12)$$

Ο παρανομαστής της εξίσωσης (2.12) αναφέρεται σε μια αλυσίδα ελεύθερη πεδίου και, όπως προαναφέρθηκε, είναι ανεξάρτητος των \mathbf{r} και \mathbf{r}_0 . Εξ ορισμού, το $q(\mathbf{r}, n)$ είναι ανάλογο της πιθανότητας μία αλυσίδα, η οποία μπορεί να έχει ξεκινήσει από οποιοδήποτε σημείο το χώρου, να βρεθεί στη θέση \mathbf{r} μετά από n στατιστικά τμήματα. Εκ κατασκευής το $q(\mathbf{r}, n)$ είναι αδιάστατη ποσότητα και υπακούει στην αρχική συνθήκη

$$q(\mathbf{r}, n) = 1 \quad (2.13)$$

καθώς, για $n = 0$, η επίδραση του πεδίου εξαφανίζεται και ο αριθμητής και ο παρανομαστής της εξίσωσης (2.12) γίνονται ίσοι.

Για $n > 0$, η σχέση (2.10) παίρνει τη μορφή:

$$\left(\frac{\partial}{\partial n} - \frac{a^2}{6} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + \beta w(\mathbf{r}) \right) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; n) = 0 \quad (2.14)$$

Ολοκλήρωση ως προς το \mathbf{r}_0 της εξίσωσης διάχυσης, σχέσης (2.14), που ακολουθείται από την εξίσωση Green οδηγεί σε μια αντίστοιχη εξίσωση για την περιορισμένη συνάρτηση μερισμού:

$$\left[\frac{\partial}{\partial n} - \frac{a^2}{6} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + \beta w(\mathbf{r}) \right] q(\mathbf{r}, n) = 0 \quad (2.15)$$

ή, σε όρους της μεταβλητής $s = n/N$, $0 < s \leq 1$,

$$\left[\frac{\partial}{\partial s} - R_g^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2 + \beta N w(\mathbf{r}) \right] q(\mathbf{r}, s) = 0 \quad (2.16)$$

Εξ άλλου, θεωρώντας ένα τμήμα της αλυσίδας μήκους N που βρίσκεται στη θέση \mathbf{r} ως κοινό πέρασ δύο υποαλυσίδων που μπορεί να έχουν ξεκινήσει από οπουδήποτε, μπορεί κανείς να εξαγάγει [57,58] μια σχέση «ισοζυγίου τμημάτων»,

$$\frac{1}{N} \int_0^N q(\mathbf{r}, n) q(\mathbf{r}, N-n) dn = \frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho_0} \quad (2.17)$$

Όπου $\rho(\mathbf{r})$ είναι η τοπική πυκνότητα τμημάτων της αλυσίδας στο σημείο \mathbf{r} και ρ_0 η αντίστοιχη πυκνότητα για μια αλυσίδα ελεύθερη πεδίου. Σε όρους $s = n/N$, η σχέση αυτή γίνεται

$$\int_0^1 q(\mathbf{r}, s) q(\mathbf{r}, 1-s) ds = \frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho_0} \quad (2.18)$$

3. Κατάστροφη της θεωρίας αυτο-συνεπούς πεδίου στο μεγάλο κανονικό στατιστικό σύνολο

Θεωρούμε ένα πολυμερικό τήγμα σε επαφή με μία στερεά φάση, η οποία ασκεί ένα πεδίο δυνάμεων $U_s(\mathbf{r})$ στα στατιστικά τμήματα από τα οποία αποτελούνται οι αλυσίδες του τήγματος. Κάθε αλυσίδα αναπαρίσταται ως μία ακολουθία N στατιστικών τμημάτων, οι αποστάσεις μεταξύ των οποίων ακολουθούν κατανομή Gauss και $U_s(\mathbf{r})$ είναι η ενέργεια λόγω του στερεού ανά στατιστικό τμήμα που εντοπίζεται στη θέση \mathbf{r} . Εξετάζεται μια περιοχή συνολικού όγκου V που καταλαμβάνεται από τήγμα πολυμερούς θερμοκρασίας T . Τα όρια της περιοχής αυτής καθορίζονται μερικώς από τις επιφάνειες του στερεού. Το πολυμερές στο συγκεκριμένο όγκο ελέγχου βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία με τον κύριο όγκο του πολυμερικού τήγματος, με τον οποίο λαμβάνει χώρα ελεύθερη ανταλλαγή πολυμερικών αλυσίδων. Το χημικό δυναμικό μιας αλυσίδας είναι μN . Αξίζει να σημειωθεί ότι εξ ορισμού το μ αντιστοιχεί στο χημικό δυναμικό ανά τμήμα αλυσίδας.

Η αλληλεπίδραση ανάμεσα στα στατιστικά τμήματα μπορεί να περιγραφεί από μία αδρή (μεσοσκοπική) συνάρτηση ελεύθερης ενέργειας που ενσωματώνει τις αλληλεπιδράσεις πολυμερούς – πολυμερούς και πολυμερούς – υποστρώματος. Επιπρόσθετα προς τον παράγοντα Boltzmann αυτής της ελεύθερης ενέργειας, οι διαμορφώσεις των πολυμερικών μορίων κατανέμονται βάσει ενός εγγενούς (intrinsic) στατιστικού βάρους $\mathcal{P}[\mathbf{r}_\alpha(\bullet)]$, το οποίο ενσωματώνει τη συνεισφορά της εσωτερικής ενέργειας της αλυσίδας και το μέρος της εντροπίας διαμόρφωσης το οποίο πηγάζει από κλίμακες μήκους μικρότερες από το μεσοσκοπικό μήκος (coarse-graining length). Στην ανάπτυξη της μεθόδου οι πολυμερικές αλυσίδες θεωρούνται αλυσίδες τύπου Gauss, οι οποίες αποτελούν συνεχείς χωρικές καμπύλες. Μικρότερες ή περισσότερο άκαμπτες αλυσίδες μπορούν να αναπαρασταθούν με διαφορετικά μοντέλα διαμορφώσεων πολυμερικών αλυσίδων (wormlike, rod-like, κ.α.). Στην περίπτωση των αλυσίδων τύπου Gauss, το στατιστικό βάρος η αλυσίδα α να ακολουθήσει το μονοπάτι $\mathbf{r}_\alpha(\bullet)$

είναι $\exp(-\beta U_0[\mathbf{r}_\alpha(n)])$ με $U_0[\mathbf{R}(n)]$ οριζόμενο από την εξίσωση (2.7), λαμβάνοντας υπ' όψη ότι $R_g^2 = Na^2 / 6$ και $s = n/N$::

$$\mathcal{P}[\mathbf{r}_\alpha(\bullet)] = \exp\left[-\frac{1}{4R_g^2} \int_0^1 \left(\frac{d\mathbf{r}_\alpha}{ds}\right)^2 ds\right] \quad (2.19)$$

Πολύ σημαντική παράμετρος στην περιγραφή αυτή μιας αλυσίδας είναι η μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα στο συνεχές τήγμα, R_g^2 , μέτρο του πόσο εκτείνεται μια αλυσίδα στο χώρο. Σε ένα συνεχές τήγμα οι αλυσίδες προσλαμβάνουν αδιατάρακτες (από μη τοπικές αλληλεπιδράσεις) διαμορφώσεις και το R_g^2 είναι ανάλογο του μήκους της αλυσίδας N .

Σε όλες τις περιπτώσεις που έχουν εξετασθεί μέχρι τώρα, η στατιστική περιγραφή των αλυσίδων καθορίζεται από τοπικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών μονομερών κατά μήκος της αλυσίδας και πηγάζουν από την περιγραφή τυχαίων διαδρομών. Η εισαγωγή ενός τέτοιου μοντέλου μέσα στην προσέγγιση του αυτο-συνεπούς πεδίου καταλήγει στην επίλυση μίας εξίσωσης διάχυσης, με δυναμικό διάχυσης τις τιμές των εξωτερικών μέσων πεδίων. Το γεγονός αυτό κάνει ιδιαίτερα ελκυστική την προσέγγιση αυτή.

Στη συνέχεια θα χρησιμοποιηθεί ο συμβολισμός $\mathcal{D}\mathbf{r}_\alpha(\bullet)\mathcal{P}[\mathbf{r}_\alpha(\bullet)]$ για το σταθμισμένο άθροισμα πάνω σε όλες τις διαμορφώσεις της αλυσίδας α , το οποίο, όπως επισημάναμε σε σχέση με την εξίσωση (2.8), είναι ένα συναρτησιακό ολοκλήρωμα (functional integral, path integral) στην περίπτωση της αναπαράστασής της ως συνεχούς καμπύλης.

Ακολουθώντας τη στατιστική μηχανική ανάπτυξη των Daoulas και συνεργατών [35], και βασιζόμενοι σε μία έκφραση της Χαμιλτονιανής σύμφωνα με τον Helfand για τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ πολυμερών, η συνάρτηση μερισμού του συστήματος στο μεγάλο κανονικό στατιστικό σύνολο (grand canonical ensemble) δίνεται ως:

$$\Xi = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \exp\left[\frac{\mu N n}{k_B T}\right] \tilde{N}^n \int \prod_{\alpha=1}^n \mathcal{D}\mathbf{r}_\alpha(\bullet)\mathcal{P}[\mathbf{r}_\alpha(\bullet)] \exp\left(-\frac{1}{2\kappa_T k_B T} \int [\hat{\phi}(\mathbf{r}) - 1]^2 d^3 r - \frac{\rho_0}{k_B T} \int U_s(\mathbf{r}) \hat{\phi}(\mathbf{r}) d^3 r\right) \quad (2.20)$$

όπου:

N το μήκος της αλυσίδας (σε στατιστικά τμήματα)

μN το χημικό δυναμικό της αλυσίδας

n ο αριθμός των αλυσίδων στο σύστημα

\tilde{N} παράγοντας κανονικοποίησης ανά αλυσίδα

κ_T ισόθερμη συμπιεστότητα στον κύριο όγκο του τήγματος για θερμοκρασία T και χημικό δυναμικό μN .

ρ_0 μέση πυκνότητα στατιστικών τμημάτων στον κύριο όγκο του τήγματος για θερμοκρασία T και χημικό δυναμικό μN .

$\hat{\phi}(\mathbf{r})$ ο λόγος της τοπικής πυκνότητας τμημάτων στο σημείο \mathbf{r} προς τη μέση πυκνότητα του τήγματος:

$$\hat{\phi}(\mathbf{r}) = \frac{N \sum_{\alpha=1}^n \int_0^1 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha(s)) ds}{\rho_0} \quad (2.21)$$

$\mathbf{r}_\alpha(s)$ είναι η συνεχής καμπύλη που αντιπροσωπεύει μια πολυμερική αλυσίδα α , από την αρχή ($s=0$) ως το τέλος της ($s=1$), $0 \leq s \leq 1$.

\mathbf{r} είναι το διάνυσμα θέσης στον τρισδιάστατο χώρο.

Ο συντελεστής N στον αριθμητή της εξίσωσης (2.21) προκύπτει ως αποτέλεσμα της αλλαγής συντεταγμένων από τον πραγματικό αριθμό στατιστικών τμημάτων στη μεταβλητή s .

Στα πλαίσια της χωρικής διακριτοποίησης που χρησιμοποιεί η μέθοδος αυτο-συνεπούς πεδίου, η τιμή της ισόθερμης συμπιεστότητας κ_T υπαγορεύει την ισχύ των διακυμάνσεων πυκνότητας. Στο μεγάλο κανονικό στατιστικό σύνολο οι διακύμανση του αριθμού των σωματιδίων έχει τη μορφή [45]:

$$\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} = \frac{-k_B T \langle N \rangle \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)}{V^2} = k_B T \kappa_T \rho$$

Ο όρος Helfand στην εξίσωση (2.20) αποθαρρύνει αποκλίσεις από τη μέση πυκνότητα τμημάτων. Απουσία των υπολοίπων συνεισφορών στην ισοδύναμη Χαμιλτονιανή, θα έδινε μια Γκαουσιανή κατανομή της τοπικής πυκνότητας με μέση τιμή ρ_0 και διασπορά

$$\langle (\rho - \rho_0)^2 \rangle = \kappa_T \rho_0^2 k_B T / V$$

Μετασηματίζουμε τώρα την εξίσωση (2.2) ακολουθώντας μια κατάστρωση θεωρίας πεδίου, κατά την οποία το σύστημα των αλληλεπιδρωσών αλυσίδων υποκείμενων στο δυναμικό πεδίο του στερεού αντικαθίσταται από ένα σύστημα μη αλληλεπιδρωσών αλυσίδων που υπόκεινται στο δυναμικό πεδίο του στερεού και ένα πρόσθετο διακυμαινόμενο πεδίο (fluctuating field) που αντιπροσωπεύει τις υπόλοιπες αλυσίδες [46]. Θεωρούμε ένα τυχαία μεταβαλλόμενο πεδίο $w(\mathbf{r})$ και σχηματίζουμε το συναρτησιακό ολοκλήρωμα:

$$\int \mathcal{D}[\beta w(\mathbf{r})] \exp \left\{ \int d^3 r \left[-i (\hat{\phi}(\mathbf{r}) - 1) \beta \rho_0 w(\mathbf{r}) - \frac{\kappa_T k_B T}{2} (\beta \rho_0 w(\mathbf{r}))^2 \right] \right\}$$

όπου i είναι η φανταστική μονάδα και $\beta = 1/(k_B T)$.

Το ολοκλήρωμα μπορεί να γραφεί ως εξής :

$$\int \mathcal{D}[\beta w(\mathbf{r})] \exp \left\{ - \int d^3 r \left[\left[\left(\frac{\kappa_T}{2k_B T} \right)^{1/2} \rho_0 w(\mathbf{r}) \right]^2 + 2 \left[\left(\frac{\kappa_T}{2k_B T} \right)^{1/2} \rho_0 w(\mathbf{r}) \right] i \frac{\hat{\phi}(\mathbf{r}) - 1}{(2\kappa_T k_B T)^{1/2}} + i^2 \frac{(\hat{\phi}(\mathbf{r}) - 1)^2}{2\kappa_T k_B T} - i^2 \frac{(\hat{\phi}(\mathbf{r}) - 1)^2}{2\kappa_T k_B T} \right] \right\} =$$

$$\int \mathcal{D}[\beta w(\mathbf{r})] \exp \left\{ - \int d^3 r \left[\left(\frac{\kappa_T}{2k_B T} \right)^{1/2} \rho_0 w(\mathbf{r}) + i \frac{\hat{\phi}(\mathbf{r}) - 1}{(2\kappa_T k_B T)^{1/2}} \right]^2 \right\} \exp \left[- \int \frac{(\hat{\phi}(\mathbf{r}) - 1)^2}{2\kappa_T k_B T} d^3 r \right]$$

Το συναρτησιακό ολοκλήρωμα πάνω στο $w(\mathbf{r})$ στην τελευταία έκφραση είναι ολοκλήρωμα πάνω μιας κατανομής Gauss και έχει ως αποτέλεσμα έναν αριθμό C^{-1} , ο οποίος εξαρτάται από τα ρ_0 , κ_T , και T . Επομένως μπορούμε να γράψουμε:

$$\exp\left[-\int \frac{(\hat{\phi}(\mathbf{r})-1)^2}{2\kappa_T k_B T} d^3 r\right] = C \int \mathcal{D}[\beta w(\mathbf{r})] \exp\left\{\int d^3 r \left[-i(\hat{\phi}(\mathbf{r})-1)\beta\rho_0 w(\mathbf{r}) - \frac{\kappa_T k_B T}{2}(\beta\rho_0 w(\mathbf{r}))^2\right]\right\} \quad (2.22)$$

Από την εξίσωση (2.22) και την εξίσωση (2.20), προκύπτει :

$$\Xi = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \exp\left[\frac{\mu N n}{k_B T}\right] \tilde{N}^n C \int \mathcal{D}[\beta w(\mathbf{r})] \int \prod_{\alpha=1}^n \mathcal{D}\mathbf{r}_\alpha(\cdot) \mathcal{P}[\mathbf{r}_\alpha(\cdot)] \exp\left\{\int d^3 r \left[-i\beta\rho_0 w(\mathbf{r})(\hat{\phi}(\mathbf{r})-1) - \frac{\rho_0}{k_B T} \int U_s(\mathbf{r}) \hat{\phi}(\mathbf{r}) - \frac{\kappa_T k_B T}{2}(\beta\rho_0 w(\mathbf{r}))^2\right]\right\}$$

Και από την εξίσωση (2.21) :

$$\Xi = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \exp\left[\frac{\mu N n}{k_B T}\right] \tilde{N}^n C \int \mathcal{D}[\beta w(\mathbf{r})] \int \prod_{\alpha=1}^n \mathcal{D}\mathbf{r}_\alpha(\cdot) \mathcal{P}[\mathbf{r}_\alpha(\cdot)] \exp\left\{\int d^3 r \left[-i\beta\rho_0 w(\mathbf{r}) \left(\frac{N \sum_{\alpha=1}^n \int_0^1 \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_\alpha(s)) ds}{\rho_0} - 1\right) - \frac{\rho_0}{k_B T} \int U_s(\mathbf{r}) \frac{N \sum_{\alpha=1}^n \int_0^1 \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_\alpha(s)) ds}{\rho_0} - \frac{\kappa_T k_B T}{2}(\beta\rho_0 w(\mathbf{r}))^2\right]\right\}$$

ή

$$\Xi = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \exp\left[\frac{\mu N n}{k_B T}\right] \tilde{N}^n C \int \mathcal{D}[\beta w(\mathbf{r})] \int \prod_{\alpha=1}^n \mathcal{D}\mathbf{r}_\alpha(\cdot) \mathcal{P}[\mathbf{r}_\alpha(\cdot)] \exp\left\{-\sum_{\alpha=1}^n \int d^3 r \int_0^1 ds \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_\alpha(s))(i\beta N w(\mathbf{r})) + \int d^3 r (i\beta\rho_0 w(\mathbf{r})) - \sum_{\alpha=1}^n \int d^3 r \int_0^1 ds \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_\alpha(s))(\beta N U_s(\mathbf{r})) - \frac{\kappa_T k_B T}{2} \int d^3 r (\beta\rho_0 w(\mathbf{r}))^2\right\}$$

ή

$$\Xi = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \exp\left[\frac{\mu N n}{k_B T}\right] \tilde{N}^n C \int \mathcal{D}[\beta w(\mathbf{r})] \prod_{\alpha=1}^n \left\{ \int \mathcal{D}\mathbf{r}_\alpha(\cdot) \mathcal{P}[\mathbf{r}_\alpha(\cdot)] \exp\left[-\int d^3 r \int_0^1 ds \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_\alpha(s))(\beta i N w(\mathbf{r}) + \beta N U_s(\mathbf{r}))\right] \right\} \exp\left\{\int d^3 r \left[(i\beta\rho_0 w(\mathbf{r})) - \frac{\kappa_T k_B T}{2}(\beta\rho_0 w(\mathbf{r}))^2\right]\right\} \quad (2.23)$$

Στην εξίσωση (2.23), η ολοκλήρωση πάνω στο $\mathbf{r}_\alpha(\cdot)$ έχει αναχθεί σε μια συνάρτηση μερισμού n ανεξάρτητων αλυσίδων κατά Gauss, όπου τα στατιστικά τμήματα κάθε αλυσίδας

αλληλεπιδρούν με το πεδίο $iNw(\mathbf{r}) + NU_s(\mathbf{r})$. Η εισαγωγή του μεταβαλλόμενου πεδίου $w(\mathbf{r})$ χρησίμευσε ώστε να αποσυζευχθούν οι αλυσίδες και να αναχθεί το πρόβλημα των n αλληλεπιδρωσών αλυσίδων σε πρόβλημα n ανεξάρτητων αλυσίδων που αλληλεπιδρούν με ένα φαινόμενο πεδίο κατά τον υπολογισμό της συνάρτησης μερισμού.

Ακολουθώντας τον Edwards [47, 48], εισάγουμε το συμβολισμό $Q[iw+U_s]$ για να υποδηλώσουμε τη συνάρτηση μερισμού μίας ανεξάρτητης αλυσίδας που υπόκειται στο πεδίο $iw+U_s$, το οποίο δρα πάνω στα τμήματα της, σε σχέση με τη συνάρτηση μερισμού μιας αλυσίδας εκτός της επίδρασης του πεδίου. Έτσι:

$$\int \mathcal{D}\mathbf{r}_\alpha(\cdot) \mathcal{P}[\mathbf{r}_\alpha(\cdot)] \exp\left[-\int d^3r \int_0^1 ds \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_\alpha(s))(\beta iNw(\mathbf{r}) + \beta NU_s(\mathbf{r}))\right] = \left\{ \int \mathcal{D}\mathbf{r}_\alpha(\cdot) \mathcal{P}[\mathbf{r}_\alpha(\cdot)] \right\} Q[iw+U_s] = Z_{\text{free}} Q[iw+U_s] \quad (2.24)$$

όπου $Z_{\text{free}} = \left\{ \int \mathcal{D}\mathbf{r}_\alpha(\cdot) \mathcal{P}[\mathbf{r}_\alpha(\cdot)] \right\}$ αποτελεί τη συνάρτηση μερισμού μιας ελεύθερης, ανεξάρτητης αλυσίδας. Με το συμβολισμό αυτό,

$$\Xi = C \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \exp\left[\frac{\mu N n}{k_B T}\right] \left(\tilde{N} Z_{\text{free}}\right)^n \int \mathcal{D}[\beta w] (Q[iw+U_s])^n \exp\left\{\int d^3r \left[(i\beta\rho_0 w(\mathbf{r})) - \frac{\kappa_T k_B T}{2} (\beta\rho_0 w(\mathbf{r}))^2 \right]\right\}$$

ή

$$\Xi = C \int \mathcal{D}[\beta w] \exp\left\{-\int d^3r \left[(-i\beta\rho_0 w(\mathbf{r})) + \frac{\kappa_T k_B T}{2} (\beta\rho_0 w(\mathbf{r}))^2 \right]\right\} \times \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \exp\left[\frac{\mu N n}{k_B T}\right] \left(\tilde{N} Z_{\text{free}}\right)^n (Q[iw+U_s])^n \quad (2.25)$$

Τώρα, το άθροισμα πάνω σε διαφορετικές αλυσίδες n μπορεί να πραγματοποιηθεί, δίνοντας

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \exp\left[\frac{\mu N n}{k_B T}\right] \left(\tilde{N} Z_{\text{free}}\right)^n (Q[iw+U_s])^n = \exp\left\{\exp\left[\frac{\mu N}{k_B T}\right] \tilde{N} Z_{\text{free}} Q[iw+U_s]\right\}$$

Η συνάρτηση μερισμού της εξίσωσης (2.25) γράφεται ως

$$\Xi = C \int \mathcal{D}[\beta w] \exp\left\{-\int d^3r \left[(-i\beta\rho_0 w(\mathbf{r})) + \frac{\kappa_T k_B T}{2} (\beta\rho_0 w(\mathbf{r}))^2 \right]\right\} \times \exp\left\{\exp\left[\frac{\mu N}{k_B T}\right] \tilde{N} Z_{\text{free}} Q[iw+U_s]\right\}$$

ή

$$\Xi = C \int \mathcal{D}[\beta w] \exp\{-\beta H[w]\} \quad (2.26)$$

με

$$H[w] = \int d^3r \left[-i\rho_0 w(\mathbf{r}) + \frac{\kappa_T}{2} (\rho_0 w(\mathbf{r}))^2 \right] - \frac{1}{\beta} \exp \left[\frac{\mu N}{k_B T} \right] \tilde{N} Z_{\text{free}} Q[iw + U_s] \quad (2.27)$$

Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι η Χαμιλτονιανή $H[w]$ ενσωματώνει έναν όρο ανάλογο προς το $\exp \left[\frac{\mu N}{k_B T} \right]$ και προς το Q , αντί για μN και το $\ln Q$, λόγω της κατάστρωσης στο μέγα κανονικό στατιστικό σύνολο που χρησιμοποιήθηκε.

Προσέγγιση σαγματικού σημείου

Στο σημείο αυτό γίνεται μια προσέγγιση μέσου πεδίου, μετατρέποντας τη θεωρία μας από θεωρία πεδίου σε θεωρία αυτο-συνεπούς πεδίου. Από όλες τις συναρτήσεις $w(\mathbf{r})$ για το διακυμαινόμενο πεδίο που εμφανίζονται στην έκφραση (2.26) για τη μεγάλη συνάρτηση μερισμού, διαλέγουμε μία, εκείνη για την οποία ο προς ολοκλήρωση όρος $\exp\{-\beta H[w]\}$ βρίσκεται σε στάσιμο σημείο. Η προσέγγιση αυτή είναι γνωστή ως προσέγγιση στάσιμου σημείου (stationary point approximation) ή προσέγγιση σαγματικού σημείου (saddle point approximation) ή προσέγγιση μεγίστου όρου (maximum term approximation). Το συναρτησιακό ολοκλήρωμα που εμφανίζεται στην (2.26) για το Ξ αντικαθίσταται με τον κυρίαρχο όρο του, που λαμβάνουμε θέτοντας

$$\frac{\delta H}{\delta w} = 0 \quad (2.28)$$

Από την εξίσωση (2.27) προκύπτει

$$\frac{\delta H}{\delta w} = -i\rho_0 + \kappa_T \rho_0^2 w(\mathbf{r}) - \frac{1}{\beta} \exp \left[\frac{\mu N}{k_B T} \right] \tilde{N} Z_{\text{free}} \frac{\delta Q}{\delta w} \quad (2.29)$$

Εξ ορισμού [48] καθώς και από την (2.24) ισχύει:

$$Q[iw + U_s] = \frac{\int \mathcal{D}\mathbf{r}_\alpha(\cdot) \mathcal{P}[\mathbf{r}_\alpha(\cdot)] \exp \left[-\int_0^1 ds (\beta i N w(\mathbf{r}_\alpha(s)) + \beta N U_s(\mathbf{r}_\alpha(s))) \right]}{\int \mathcal{D}\mathbf{r}_\alpha(\cdot) \mathcal{P}[\mathbf{r}_\alpha(\cdot)]} \quad (2.30)$$

το οποίο μπορεί να γραφεί και ως:

$$Q[iw + U_s] = \frac{\int \mathcal{D}\mathbf{r}_\alpha(\cdot) \mathcal{P}[\mathbf{r}_\alpha(\cdot)] \exp \left[-\int d^3r \int_0^1 ds \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha(s)) (\beta i N w(\mathbf{r}) + \beta N U_s(\mathbf{r})) \right]}{\int \mathcal{D}\mathbf{r}_\alpha(\cdot) \mathcal{P}[\mathbf{r}_\alpha(\cdot)]} \quad (2.31)$$

Τα συναρτησιακά ολοκληρώματα λαμβάνονται κατά μήκος μίας αλυσίδας, στην οποία αποδίδεται το διακριτικό α . Η τελευταία αυτή μορφή, (2.31), έχει χρησιμοποιηθεί στην εξίσωση (2.24).

Από τη σχέση (2.30),

$$\frac{\delta Q}{\delta w} = \frac{\int \mathcal{D}\mathbf{r}_\alpha(\cdot) \mathcal{P}[\mathbf{r}_\alpha(\cdot)] \left(-\beta i N \int_0^1 ds \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha(s)) \right) \exp \left[-\int_0^1 d^3 r \int_0^1 ds \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha(s)) (\beta i N w(\mathbf{r}) + \beta N U_s(\mathbf{r})) \right]}{\int \mathcal{D}\mathbf{r}_\alpha(\cdot) \mathcal{P}[\mathbf{r}_\alpha(\cdot)]} =$$

$$-\beta i N Q \frac{\int \mathcal{D}\mathbf{r}_\alpha(\cdot) \mathcal{P}[\mathbf{r}_\alpha(\cdot)] \left(\int_0^1 ds \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha(s)) \right) \exp \left[-\int_0^1 d^3 r \int_0^1 ds \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha(s)) (\beta i N w(\mathbf{r}) + \beta N U_s(\mathbf{r})) \right]}{\int \mathcal{D}\mathbf{r}_\alpha(\cdot) \mathcal{P}[\mathbf{r}_\alpha(\cdot)] \exp \left[-\int_0^1 d^3 r \int_0^1 ds \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha(s)) (\beta i N w(\mathbf{r}) + \beta N U_s(\mathbf{r})) \right]} \quad (2.32)$$

Από την (2.21) έχουμε

$$\hat{\phi}(\mathbf{r}) = \frac{N \sum_{\alpha=1}^n \int_0^1 ds \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha(s))}{\rho_0}$$

συνεπώς η (2.32) γίνεται

$$\frac{\delta Q}{\delta w} = -\beta N i Q \frac{\rho_0}{N n} \langle \hat{\phi}(\mathbf{r}) \rangle$$

όπου ο συμβολισμός $\langle \rangle$ εκφράζει τη μέση τιμή της κατανομής η οποία καθορίζεται από τη συνάρτηση μερισμού μεμονωμένης αλυσίδας μέσα στο πεδίο $i w + U_s$, σχέση (2.30). Στον υπολογισμό της μέσης τιμής του $\hat{\phi}(\mathbf{r})$ από τη σχέση (2.21), όλες οι n αλυσίδες συμμετέχουν στο άθροισμα για $\alpha = 1$ έως n παρέχοντας την ίδια συνεισφορά.

Εισάγουμε το συμβολισμό

$$\phi(\mathbf{r}) \equiv \langle \hat{\phi}(\mathbf{r}) \rangle_{n=\bar{n}} = \frac{N \bar{n}}{\rho_0} \left\langle \int_0^1 ds \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha(s)) \right\rangle \quad (2.33)$$

όπου \bar{n} είναι ο συνολικός αριθμός αλυσίδων που υπάρχουν στην υπό μελέτη διεπιφανειακή περιοχή, στο ακρότατο όπου ικανοποιείται η εξίσωση (2.28).

Έτσι η (2.32) δίνει

$$\frac{\delta Q}{\delta w} = -\beta \frac{\rho_0}{\bar{n}} i Q \phi(\mathbf{r}) \quad (2.34)$$

Από της εξισώσεις (2.34) και (2.29) παίρνουμε:

$$\frac{\delta H}{\delta w} = -i \rho_0 + \kappa_T \rho_0^2 w(\mathbf{r}) + i \frac{\rho_0}{\bar{n}} \exp \left[\frac{\mu N}{k_B T} \right] \tilde{N} Z_{\text{free}} Q [i w + U_s] \phi(r) = 0$$

από όπου προκύπτει η έκφραση για το αυτο-συνεπές πεδίο ως:

$$w(\mathbf{r}) = \frac{i}{\kappa_T \rho_0} \left\{ 1 - \frac{1}{\bar{n}} \exp \left[\frac{\mu N}{k_B T} \right] \tilde{N} Z_{\text{free}} Q[iw + U_s] \phi(r) \right\} \quad (2.35)$$

Μακριά από οποιαδήποτε διεπιφάνεια επικρατούν συνθήκες της κύριας μάζας του πολυμερικού τήγματος:

$$w(\mathbf{r}) = 0, \quad \phi(r) = 1 \quad (2.36)$$

Εφαρμόζοντας την εξίσωση (2.35) στην περιοχή αυτή,

$$0 = \frac{i}{\kappa_T \rho_0} \left\{ 1 - \frac{1}{\bar{n}} \exp \left[\frac{\mu N}{k_B T} \right] \tilde{N} Z_{\text{free}} Q[iw + U_s] \right\}$$

από την οποία προκύπτει η συνθήκη:

$$\frac{1}{\bar{n}} \exp \left[\frac{\mu N}{k_B T} \right] \tilde{N} Z_{\text{free}} Q[iw + U_s] = 1 \quad (2.37)$$

Από τις σχέσεις (2.37) και (2.35), προκύπτει το αυτο-συνεπές πεδίο ως:

$$w(\mathbf{r}) = \frac{i}{\kappa_T \rho_0} [1 - \phi(\mathbf{r})] \quad (2.38)$$

Στο στάσιμο σημείο που ορίζει η (2.10),

$$\begin{aligned} \int d^3 r \rho_0 w(\mathbf{r}) &= \frac{i}{\kappa_T} \int d^3 r [1 - \phi(\mathbf{r})] = \frac{i}{\kappa_T} \int d^3 r - \int d^3 r \phi(\mathbf{r}) = \\ &= \frac{i}{\kappa_T} \left(V - \frac{\bar{n} N}{\rho_0} \right) = \frac{i}{\kappa_T} (n_{\text{bulk}} - \bar{n}) \frac{N}{\rho_0} \end{aligned} \quad (2.39)$$

Όπου n_{bulk} ο αριθμός των αλυσίδων μέσα στον κύριο όγκο του πολυμερικού τήγματος V υπό τις θεωρούμενες συνθήκες θερμοκρασίας T και χημικού δυναμικού μN .

Από την άλλη μεριά, χρησιμοποιώντας τη σχέση (2.38) :

$$\int d^3 r \frac{\kappa_T}{2} (\rho_0 w(\mathbf{r}))^2 = -\frac{\kappa_T}{2} \frac{1}{\kappa_T^2} \int d^3 r [1 - \phi(\mathbf{r})]^2 = -\frac{1}{2\kappa_T} \int d^3 r [\phi(\mathbf{r}) - 1]^2 \quad (2.40)$$

Λόγω των σχέσεων (2.39) και (2.40), ο πρώτος όρος της εξίσωσης (2.27) για την εξαρτώμενη από το πεδίο Χαμιλτονιανή παίρνει τη μορφή:

$$\int d^3 r \left[-i \rho_0 w(\mathbf{r}) + \frac{\kappa_T}{2} (\rho_0 w(\mathbf{r}))^2 \right] = \frac{N}{\rho_0 \kappa_T} (n_{\text{bulk}} - \bar{n}) - \frac{1}{2\kappa_T} \int d^3 r [\phi(\mathbf{r}) - 1]^2 \quad (2.41)$$

Επίσης, χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις (2.38), (2.40), και το γεγονός ότι ισχύει $\rho_0 = n_{\text{bulk}} N / V$ παίρνουμε μια εναλλακτική έκφραση της ίδιας ποσότητας, όπως φαίνεται στη συνέχεια:

$$\begin{aligned}
& -\frac{n_{\text{bulk}}N}{V} \int d^3r iw(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) + \frac{1}{2\kappa_T} \int d^3r [1-\phi(\mathbf{r})]^2 = \\
& \frac{n_{\text{bulk}}N}{V} \int d^3r \frac{1}{\kappa_T \rho_0} [1-\phi(\mathbf{r})] \phi(\mathbf{r}) + \frac{1}{2\kappa_T} \int d^3r [1-\phi(\mathbf{r})]^2 = \\
& \frac{1}{\kappa_T} \int d^3r [1-\phi(\mathbf{r})] \phi(\mathbf{r}) + \frac{1}{2\kappa_T} \int d^3r [1-\phi(\mathbf{r})]^2 = \\
& -\frac{1}{\kappa_T} \int d^3r [1-\phi(\mathbf{r})]^2 + \frac{1}{\kappa_T} \int d^3r [1-\phi(\mathbf{r})] + \frac{1}{2\kappa_T} \int d^3r [1-\phi(\mathbf{r})]^2 \\
& -\frac{1}{2\kappa_T} \int d^3r [1-\phi(\mathbf{r})]^2 + \frac{1}{\kappa_T} \int d^3r [1-\phi(\mathbf{r})] = \\
& -\frac{1}{2\kappa_T} \int d^3r [1-\phi(\mathbf{r})]^2 - i \frac{i}{\kappa_T} \int d^3r [1-\phi(\mathbf{r})] = \\
& \int d^3r \frac{\kappa_T}{2} (\rho_0 w(\mathbf{r}))^2 - i \rho_0 \int d^3r w(\mathbf{r}) = \\
& \int d^3r \left[-i \rho_0 w(\mathbf{r}) + \frac{\kappa_T}{2} (\rho_0 w(\mathbf{r}))^2 \right] \tag{2.42}
\end{aligned}$$

Χάρη στην εξίσωση (2.42), η φαινόμενη Χαμιλτονιανή, (2.27), που αντιστοιχεί στην προσέγγιση στάσιμου σημείου (2.10) για τον προς ολοκλήρωση όρο της μεγάλης συνάρτησης μερισμού, μπορεί να γραφεί ως:

$$\bar{H} = -\frac{n_{\text{bulk}}N}{V} \int d^3r iw(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) + \frac{1}{2\kappa_T} \int d^3r [1-\phi(\mathbf{r})]^2 - \frac{1}{\beta} \exp\left[\frac{\mu N}{k_B T}\right] \tilde{N}Z_{\text{free}}Q[iw+U_s] \tag{2.43}$$

Από την (2.37) προκύπτει

$$\frac{1}{\beta} \exp\left[\frac{\mu N}{k_B T}\right] \tilde{N}Z_{\text{free}}Q[iw+U_s] = \frac{\bar{n}}{\beta} \tag{2.44}$$

Θέτουμε

$$w'(\mathbf{r}) = iw(\mathbf{r}) + U_s(\mathbf{r}) \tag{2.45}$$

Όπως φαίνεται από την (2.20), το $w'(\mathbf{r})$ είναι ένα πραγματικό πεδίο.

Η εξίσωση (2.43) μπορεί να γραφεί ως

$$\begin{aligned}
\bar{H} = & -\frac{n_{\text{bulk}}N}{V} \int d^3r w'(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) + \frac{1}{2\kappa_T} \int d^3r [1-\phi(\mathbf{r})]^2 + \frac{n_{\text{bulk}}N}{V} \int d^3r U_s(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) \\
& - \frac{1}{\beta} \exp\left[\frac{\mu N}{k_B T}\right] \tilde{N}Z_{\text{free}}Q[iw+U_s] \tag{2.46}
\end{aligned}$$

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ποσότητα αυτή σχετίζεται με το χημικό δυναμικό και τον αριθμό των αλυσίδων στη διεπιφανειακή περιοχή σύμφωνα με τη σχέση (2.44).

Επίσης συνδυάζοντας τις εξισώσεις (2.38) και (2.45), η έκφραση αυτο-συνεπούς πεδίου για το πραγματικό πεδίο $w'(\mathbf{r})$ παίρνει τη μορφή:

$$w'(\mathbf{r}) = \frac{1}{\kappa_T \rho_0} [\phi(\mathbf{r}) - 1] + U_s(\mathbf{r}) \quad (2.47)$$

Οι εξισώσεις (2.46), (2.47) και (2.44) πρέπει να επιλυθούν μαζί.

Η εξίσωση διάχυσης του Edwards [48] για την περιορισμένη συνάρτηση μερισμού (restricted partition function) $q(\mathbf{r}, s)$, σχέση (2.12), δίνει:

$$\frac{\partial q(\mathbf{r}, s)}{\partial s} = R_g^2 \nabla_r^2 q(\mathbf{r}, s) - \beta N w'(\mathbf{r}) q(\mathbf{r}, s) \quad (2.48)$$

Η σχέση που συνδέει την περιορισμένη συνάρτηση μερισμού $q(\mathbf{r}, s)$ με τη συνάρτηση μερισμού μεμονωμένης αλυσίδας παρουσία του πεδίου, $Q[iw + U_s] \equiv Q[w']$ είναι [47,48]:

$$Q[w'] = \frac{1}{V} \int d^3 r q(\mathbf{r}, 1) \quad (2.49)$$

Η σχέση ισοζυγίου των στατιστικών τμημάτων [47], σχέση (2.18), δίνει:

$$\phi(\mathbf{r}) = \int_0^1 ds q(\mathbf{r}, s) q(\mathbf{r}, 1-s) \quad (2.50)$$

Αν διαιρέσουμε την εξίσωση (2.20) με την αντίστοιχή της για ομογενές τήγμα πολυμερούς σε θερμοκρασία T και χημικό δυναμικό μN ,

$$\frac{1}{n_{\text{bulk}}} \exp \left[\frac{\mu N}{k_B T} \right] \tilde{N} Z_{\text{free}} = 1$$

προκύπτει

$$Q[w'] = \frac{\bar{n}}{n_{\text{bulk}}} = \frac{\bar{n} N}{\rho_0 V} = \frac{1}{V} \int d^3 r \phi(\mathbf{r}) \quad (2.51)$$

Η σχέση (2.51) κάνει ξεκάθαρο το ρόλο του $Q[w']$ ως ενός συντελεστή κατανομής, που δείχνει πόσες αλυσίδες θα βρίσκονται στη διεπιφανειακή περιοχή σε σύγκριση με τον ίδιο όγκο ομογενούς τήγματος του πολυμερούς.

Το πρόβλημα του αυτο-συνεπούς πεδίου, το οποίο πρέπει να λυθεί ώστε να εξαχθούν η δομή και οι θερμοδυναμικές ιδιότητες του συστήματος της διεπιφάνειας, αποτελείται από τη μερική διαφορική εξίσωση «διάχυσης» (2.48), τον ορισμό του αυτο-συνεπούς πεδίου (2.47) και το ισοζύγιο των στατιστικών τμημάτων (2.50). Πρέπει να γίνει αριθμητική επίλυση για την εύρεση της περιορισμένης συνάρτησης μερισμού $q(\mathbf{r}, s)$, του προφίλ της πυκνότητας $\phi(\mathbf{r})$, και του αυτο-συνεπούς πεδίου $w'(\mathbf{r})$. Ισχύει η «αρχική» συνθήκη $q(\mathbf{r}, 0) = 1$, σχέση (2.13). Επιπλέον, πρέπει να χρησιμοποιηθούν οι οριακές συνθήκες που αντιστοιχούν στη γεωμετρία του προβλήματος. Μόλις καθοριστεί η λύση, μπορεί να ληφθεί η συνάρτηση μερισμού για μια αλυσίδα $Q[w']$ μέσω της εξίσωσης (2.51).

Θερμοδυναμικές ιδιότητες από τη λύση του προβλήματος αυτο-συνεπούς πεδίου

Με την προσέγγιση μέγιστου όρου, η οποία οδήγησε στην εξίσωση (2.46) για τη φαινόμενη Χαμιλτονιανή, και έχοντας υπ' όψη τη σχέση (2.44), το δυναμικό μεγάλου κανονικού στατιστικού συνόλου (grand potential), Ω , μπορεί να εκτιμηθεί ως:

$$\begin{aligned} \Omega(V, T, \mu) &= -k_B T \ln \Xi = \bar{H} = \\ &= -\rho_0 \int d^3 r w'(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) + \frac{1}{2\kappa_T} \int d^3 r [1 - \phi(\mathbf{r})]^2 + \rho_0 \int d^3 r U_s(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) - \frac{\bar{n}}{\beta} = \\ &= -\rho_0 \int d^3 r w'(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) + \frac{1}{2\kappa_T} \int d^3 r [1 - \phi(\mathbf{r})]^2 + \rho_0 \int d^3 r U_s(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) - \frac{\rho_0}{N\beta} \int d^3 r \phi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.52)$$

Η σχέση (2.52), αν εφαρμοστεί για τον ίδιο όγκο V ομογενούς πολυμερικού τήγματος, το οποίο περιλαμβάνει n_{bulk} αλυσίδες με χημικό δυναμικό μ και θερμοκρασία T , δίνει

$$\Omega_{\text{bulk}}(V, T, \mu) = -\frac{n_{\text{bulk}}}{\beta} = -\frac{\rho_0 V}{N\beta} \quad (2.53)$$

καθώς $w'(\mathbf{r}) = 0$ και $\phi(\mathbf{r}) = 1$ στο ομογενές πολυμερικό τήγμα.

Θεωρώντας την ειδική περίπτωση ενός πολυμερικού τήγματος δίπλα σε μια μη παραμορφώσιμη στερεή επιφάνεια, έχουμε

$$\Omega(V, T, \mu) - \Omega_{\text{bulk}}(V, T, \mu) = a(\gamma_{\text{sl}} - \gamma_s) \quad (2.54)$$

όπου a είναι το συνολικό εμβαδό της διεπιφάνειας επαφής, γ_{sl} είναι η διεπιφανειακή τάση στερεού-πολυμερούς, γ_s είναι η επιφανειακή τάση του στερεού, και $\gamma_s - \gamma_{\text{sl}}$ είναι η τάση συνάφειας (adhesion tension) μεταξύ του πολυμερικού τήγματος και του στερεού.

Επομένως,

$$a(\gamma_{\text{sl}} - \gamma_s) = -\rho_0 \int d^3 r w'(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) + \frac{1}{2\kappa_T} \int d^3 r [1 - \phi(\mathbf{r})]^2 + \rho_0 \int d^3 r U_s(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) + \frac{\rho_0}{N\beta} \int d^3 r [1 - \phi(\mathbf{r})] \quad (2.55)$$

Θα πρέπει να θυμηθούμε ότι, από την εξίσωση (2.51), ο αριθμός των αλυσίδων στη διεπιφάνεια είναι:

$$\bar{n} = n_{\text{bulk}} Q[w'] = \frac{\rho_0}{N} \int d^3 r \phi(\mathbf{r}) \quad (2.56)$$

4. Σύνδεση της θεωρίας αυτο-συνεπούς πεδίου με τη θεωρία σπανίων συμβάντων

Η θεωρία σπανίων συμβάντων για τη ρόφηση/εκρόφηση μια αλυσίδας με περιορισμένα άκρα μπορεί να συνδεθεί με το μοντέλο αυτο-συνεπούς πεδίου. Το μοντέλο αυτο-συνεπούς πεδίου παρέχει το ολοκλήρωμα απεικονίσεων $Z(x)$, αναφορικά με το οποίο διατυπώνονται οι ελεύθερες

ενέργειες A_a , A_f των ροφημένων (a, adsorbed) και των ελεύθερων (f, free) αλυσίδων και οι σταθερές ρυθμού εκρόφησης $k_{a \rightarrow f}$ και ρόφησης $k_{f \rightarrow a}$.

Εξ ορισμού το $Z(x)$ είναι ένα ολοκλήρωμα απεικονίσεων πάνω σε όλες τις διαμορφώσεις της αλυσίδας με σταθερά άκρα στα $\mathbf{r}(0)$ και $\mathbf{r}(1)$, για τα οποία το στατιστικό τμήμα που είναι πιο κοντά στην επιφάνεια βρίσκεται σε απόσταση x από την επιφάνεια.

Επικαλούμαστε τη συνάρτηση Green ή συνάρτηση διάδοσης (propagator) $G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}, s)$ από τη διατύπωση του αυτο-συνεπούς πεδίου (εξίσωση (2.8) και συνέχεια). Εδώ θα χρησιμοποιήσουμε έναν ελαφρά διαφορετικό συμβολισμό από ό,τι στο Τμήμα 4.2 της εργασίας, κατά τον οποίο μεταξύ των ορισμάτων της G θα προτάσσουμε το σημείο αφετηρίας της αλυσίδας. Εξ ορισμού [47], η $G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}, s)$ είναι μια μη κανονικοποιημένη τρισδιάστατη πυκνότητα πιθανότητας, η οποία αποδίδεται στο ενδεχόμενο το στατιστικό τμήμα μίας αλυσίδας που αντιστοιχεί σε κλασματικό μήκος περιγράμματος s από την αρχή της αλυσίδας (άκρο 0) να βρεθεί σε θέση \mathbf{r} στον τρισδιάστατο χώρο, με δεδομένο ότι η αρχή βρίσκεται στη θέση \mathbf{r}_i . Από την άλλη πλευρά, η περιορισμένη συνάρτηση μερισμού $q(\mathbf{r}, s)$, είναι ανάλογη της πιθανότητας η αλυσίδα, έχοντας ξεκινήσει οπουδήποτε μέσα στο σύστημα, να έχει το στατιστικό τμήμα που βρίσκεται στο σημείο s κατά μήκος του περιγράμματός της, στη θέση \mathbf{r} . Η σχέση που συνδέει τα $G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}, s)$ και $q(\mathbf{r}, s)$ είναι (πρβλ. εξίσωση (2.12)):

$$q(\mathbf{r}, s) = \int d^3 r_i G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}, s) \quad (2.57)$$

Η $G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}, s)$ μπορεί να προσδιοριστεί όταν λυθεί το πρόβλημα αυτο-συνεπούς πεδίου για το μελετώμενο διεπιφανειακό σύστημα. Έχοντας το αυτο-συνεπές πεδίο ανά στατιστικό τμήμα, $w'(\mathbf{r})$, ως αποτέλεσμα της λύσης του προβλήματος του αυτο-συνεπούς πεδίου, η συνάρτηση Green υπακούει στην εξίσωση διάχυσης

$$\frac{\partial G}{\partial s} = R_g^2 \nabla^2 G - \beta N w'(\mathbf{r}) G, \quad s > 0 \quad (2.58)$$

με αρχική συνθήκη:

$$G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (2.59)$$

και οριακή συνθήκη:

$$\lim_{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i| \rightarrow \infty} G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}, 0) = 0 \quad (2.60)$$

Στο πρόβλημά μας, η θέση, \mathbf{r}_i θα είναι είτε $\mathbf{r}(0)$, είτε $\mathbf{r}(1)$. Το γεγονός ότι το πεδίο εξαρτάται μόνον από τη συντεταγμένη x απλοποιεί τη διαδικασία επίλυσης. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος χωριζομένων μεταβλητών. Για δεδομένο \mathbf{r}_i , η συνάρτηση Green θα είναι της μορφής:

$$G(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}, s) = G_x(x_i, x, s) G_y(y_i, y, s) G_z(z_i, z, s) \quad (2.61)$$

με τους τρεις παράγοντες να ικανοποιούν τις μερικές διαφορικές εξισώσεις:

$$\frac{\partial G_x}{\partial s} = R_g^2 \nabla^2 G_x - \beta N w'(x) G_x, \quad 0 < s < 1$$

$$G_x(x_i, x, 0) = \delta(x - x_i)$$

$$G_x(x_i, 0, s) = 0 \quad (2.62)$$

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} G_x(x_i, x, s) = 0$$

$$\frac{\partial G_y}{\partial s} = R_g^2 \nabla^2 G_y, \quad 0 < s < 1$$

$$G_y(y_i, y, 0) = \delta(y - y_i) \quad (2.63)$$

$$\lim_{y \rightarrow \pm\infty} G_y(y_i, y, s) = 0$$

$$\frac{\partial G_z}{\partial s} = R_g^2 \nabla^2 G_z, \quad 0 < s < 1$$

$$G_z(z_i, z, 0) = \delta(z - z_i) \quad (2.64)$$

$$\lim_{z \rightarrow \pm\infty} G_z(z_i, z, s) = 0$$

Σημειωτέον ότι, σε καθεμία από τις (2.62) – (2.64), χρησιμοποιείται μία αρχική συνθήκη (ως προς s) και δύο συνοριακές συνθήκες (ως προς x , y , ή z), όπως επιβάλλεται από την τάξη της μερικής διαφορικής εξίσωσης ως προς τις αντίστοιχες μεταβλητές.

Η εξίσωση (2.62) πρέπει να επιλυθεί αριθμητικά, χρησιμοποιώντας το αυτο-συνεπές πεδίο $w'(x)$ το οποίο προέκυψε από την επίλυση των εξισώσεων (2.47), (2.48), (2.50) οι οποίες στη συγκεκριμένη περίπτωση παρουσιάζουν εξάρτηση μόνον από το x . Οι εξισώσεις (2.63) και (2.64) επιλύονται αναλυτικά. Η λύση είναι:

$$G_y(y_i, y, s) = \frac{1}{\sqrt{4\pi R_g^2 s}} \exp\left[-\frac{(y - y_i)^2}{4R_g^2 s}\right] \quad (2.65)$$

$$G_z(z_i, z, s) = \frac{1}{\sqrt{4\pi R_g^2 s}} \exp\left[-\frac{(z - z_i)^2}{4R_g^2 s}\right]$$

Στο πλαίσιο του συνεχούς μοντέλου αυτο-συνεπούς πεδίου (SCF) ενός τήγματος δίπλα σε μια ροφητική στερεή επιφάνεια, ορίζουμε το $Z(x)$ ως ένα ολοκλήρωμα απεικονίσεων πάνω σε όλες τις αλυσίδες οι οποίες δεν έχουν κανένα στατιστικό τμήμα τους στην περιοχή $0 < x' < x$, διατηρώντας πακτωμένα τα άκρα τους στις θέσεις $\mathbf{r}(0)$ και $\mathbf{r}(1)$. Με $x' = 0$ συμβολίζεται η επιφάνεια του υποστρώματος και με $x' = \delta$ η διαχωριστική επιφάνεια ρόφησης, που διακρίνει ανάμεσα σε ροφημένες (a) και ελεύθερες από την επιφάνεια (f) αλυσίδες. Το $Z(x)$ αναμένεται να είναι μια φθίνουσα συνάρτηση του x . Εξ ορισμού, η παράγωγος $-dZ(x)/dx$ αποτελεί ένα ολοκλήρωμα απεικονίσεων ανά μονάδα μήκους κατά μήκος της διάστασης x για μια αλυσίδα με σταθερά τα άκρα της στις θέσεις $\mathbf{r}(0)$ και $\mathbf{r}(1)$, της οποίας το κοντινότερο προς τη στερεή επιφάνεια τμήμα βρίσκεται σε απόσταση από x ως $x + dx$ από την επιφάνεια.

Ακολουθώντας τον παραπάνω ορισμό, το ολοκλήρωμα απεικονίσεων για τις ροφημένες αλυσίδες, έχοντας πάντα περιορισμένα τα άκρα τους σε σταθερά σημεία, είναι:

$$Z_a = Z(0) - Z(\delta) \quad (2.66)$$

και το ολοκλήρωμα απεικονίσεων για μή ροφημένες αλυσίδες με περιορισμένα άκρα είναι

$$Z_f = Z(\delta) \quad (2.67)$$

Αν $x(0)$ και $x(1)$ είναι οι x -συνιστώσες των θέσεων των άκρων, $\mathbf{r}(0)$ και $\mathbf{r}(1)$, τότε:

$$Z(x) = 0 \quad \text{για κάθε } x \geq \min(x(0), x(1)) \quad (2.68)$$

Επομένως, το $Z(x)$ θα πρέπει να υπολογιστεί μόνο για $0 < x < \min(x(0), x(1))$.

Για τον υπολογισμό του $Z(x)$ ορίζουμε μία συνάρτηση διάδοσης $G_{>x}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}', s)$ για το ενδεχόμενο μια αλυσίδα που έχει ξεκινήσει στη θέση \mathbf{r}_i να βρίσκεται στη θέση \mathbf{r}' μετά από s βήματα, με όλο το μήκος της αλυσίδας από 0 ως s να κείται εξ ολοκλήρου στην περιοχή $x' > x$. Είναι αναμενόμενο για το πρόβλημά μας το $G_x(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}', s)$ να παραγοντοποιείται:

$$G_{>x}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}', s) = G_{>x,x'}(x_i, x', s) G_y(y_i, y', s) G_z(z_i, z', s) \quad (2.69)$$

όπου οι παράγοντες $G_y(y_i, y, s)$, $G_z(z_i, z, s)$ είναι μη περιορισμένες μονοδιάστατες συναρτήσεις Gauss που εκπηγάζουν από τα y_i και z_i , αντίστοιχα, δίνονται από τις αναλυτικές εκφράσεις (2.65) και επομένως είναι ανεξάρτητες του x .

Εξ ορισμού,

$$G_{>x,x'}(x_i, x', s) = 0 \quad \forall x' \text{ για } x > x_i \quad (2.70)$$

και έτσι το $G_{>x,x'}(x_i, x', s)$ πρέπει να υπολογιστεί για $0 < x < x_i$, $x' > x$.

Το $Z(x)$ σχετίζεται με το $G_{>x,x'}(x_i, x', s)$ ως εξής:

$$\frac{Z(x)}{Z_{\text{bulk}}} = \int_{x' > x} dx' \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{+\infty} dz \int_0^1 ds G_{>x,x'}(x(0), x', s) G_{>x,x'}(x(1), x', 1-s) G_y(y(0), y, s) G_y(y(1), y, 1-s) \times \quad (2.71)$$

$$G_z(z(0), z, 1-s) G_z(z(1), z, 1-s)$$

όπου Z_{bulk} είναι το ολοκλήρωμα απεικονίσεων μιας ελεύθερης αλυσίδας μήκους N τμημάτων η οποία ξεκινάει από ένα δεδομένο σημείο στο τήγμα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το Z_{bulk} δεν εξαρτάται από το σημείο από όπου ξεκινά η ελεύθερη αλυσίδα. Επίσης ο λόγος $Z(x)/Z_{\text{bulk}}$ έχει διαστάσεις αντίστροφου όγκου, καθώς το Z_{bulk} στον παρονομαστή έχει μόνο το ένα άκρο περιορισμένο, ενώ το $Z(x)$ έχει και τα δύο άκρα περιορισμένα. Το δεξί μέλος της εξίσωσης (2.71) έχει επίσης διαστάσεις αντίστροφου όγκου, καθώς οι συναρτήσεις διάδοσης σε κάθε διεύθυνση $G_y(y_i, y, s)$, $G_z(z_i, z, s)$, $G_{>x,x'}(x_i, x', s)$ έχουν διαστάσεις αντίστροφου μήκους.

Η συνάρτηση διάδοσης $G_{>x,x'}(x_i, x', s)$, που χρησιμοποιείται στην εξίσωση (2.71) για $x_i = x(0)$ και $x_i = x(1)$, ικανοποιεί την ακόλουθη διαφορική εξίσωση:

$$\frac{\partial G_{>x,x'}}{\partial s} = R_g^2 \frac{\partial^2 G_{>x,x'}}{\partial x'^2} - W(x') G_{>x,x'}, \quad s > 0$$

$$G_{>x,x'}(x_i, x', 0) = \delta(x' - x_i)$$

$$G_{>x,x'}(x_i, x, s) = 0$$

$$\lim_{x' \rightarrow \infty} G_{>x,x'}(x_i, x', s) = 0 \quad (2.72)$$

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι χρειαζόμαστε μια αρχική συνθήκη και δύο οριακές συνθήκες, τις οποίες λαμβάνουμε εδώ στο $x' = x$ και στο $x' \rightarrow \infty$. Η απορροφητική οριακή συνθήκη στο $x' = x$ πηγάζει από την απαίτηση ολόκληρη η θεωρούμενη αλυσίδα να βρίσκεται στην περιοχή $x' > x$. Το αδιαστατοποιημένο πεδίο ανά αλυσίδα $W(x') = \beta N w'(x')$ είναι γνωστό από τη λύση του προβλήματος αυτο-συνεπούς πεδίου. Η εξίσωση (2.72) πρέπει να λυθεί για δεδομένα x_i, x με $0 < x < x_i$ ώστε να προσδιοριστούν οι συναρτήσεις διάδοσης $G_{>x,x}(x_i, x', s)$ για όλα τα $x' > x$.

Τα ολοκληρώματα πάνω στα y και z που εμφανίζονται στην εξίσωση (2.71) μπορούν να υπολογιστούν αναλυτικά. Αρχικά θα πρέπει να αλλάξει η σειρά ολοκλήρωσης κατά y, z και s , βγάζοντας έξω την ολοκλήρωση κατά s . Το ολοκλήρωμα κατά y γίνεται

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} dy G(y(0), y, s) G(y(1), y, 1-s) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dy \frac{1}{4\pi R_g^2 \sqrt{s(1-s)}} \exp \left[-\frac{(y-y(0))^2}{4R_g^2 s} - \frac{(y-y(1))^2}{4R_g^2 (1-s)} \right] = \\ \frac{1}{4\pi R_g^2 [s(1-s)]^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dy \exp \left[-\frac{1}{4R_g^2} \left(\frac{1}{s} + \frac{1}{1-s} \right) y^2 + \frac{1}{2R_g^2} \left(\frac{y(0)}{s} + \frac{y(1)}{1-s} \right) y - \frac{(y-y(0))^2}{4R_g^2 s} - \frac{1}{4R_g^2} \left(\frac{[y(0)]^2}{s} + \frac{[y(1)]^2}{1-s} \right) \right] &= \\ \frac{1}{4\pi R_g^2 [s(1-s)]^{1/2}} \exp \left[-\frac{1}{4R_g^2} \left(\frac{[y(0)]^2}{s} + \frac{[y(1)]^2}{1-s} \right) \right] \int_{-\infty}^{+\infty} dy \exp \left[-\frac{1}{4R_g^2 s(1-s)} y^2 + \frac{1}{2R_g^2} \left(\frac{(1-s)y(0) + sy(1)}{s(1-s)} \right) y \right] & \end{aligned} \quad (2.73)$$

Το ολοκλήρωμα της εξίσωσης (2.73) γίνεται

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} dy \exp \left[-\frac{1}{4R_g^2 s(1-s)} y^2 + \frac{1}{2R_g^2} \left(\frac{(1-s)y(0) + sy(1)}{s(1-s)} \right) y \right] &= \\ \int_{-\infty}^{+\infty} dy \exp \left[-\frac{1}{4R_g^2 s(1-s)} \left(y^2 - 2y \frac{(1-s)y(0) + sy(1)}{2R_g^2 s(1-s)} \frac{4R_g^2 s(1-s)}{2} \right) \right] &= \\ \int_{-\infty}^{+\infty} dy \exp \left[-\frac{1}{4R_g^2 s(1-s)} \left(y^2 - 2y \{ (1-s)y(0) + sy(1) \} + \{ (1-s)y(0) + sy(1) \}^2 \right) \right] \exp \left[+\frac{(1-s)y(0) + sy(1)}{4R_g^2 s(1-s)} \right] &= \\ \exp \left[\frac{(1-s)y(0) + sy(1)}{4R_g^2 s(1-s)} \right] \int_{-\infty}^{+\infty} dy \exp \left[-\frac{1}{4R_g^2 s(1-s)} \left(y - \{ (1-s)y(0) + sy(1) \} \right)^2 \right] &= \\ \exp \left[\frac{(1-s)y(0) + sy(1)}{4R_g^2 s(1-s)} \right] 2R_g \sqrt{s(1-s)} \sqrt{\pi} = 2R_g \sqrt{\pi s(1-s)} \exp \left[\frac{(1-s)y(0) + sy(1)}{4R_g^2 s(1-s)} \right] & \end{aligned} \quad (2.74)$$

Συνδυάζοντας τις σχέσεις (2.73) και (2.74) προκύπτει,

$$\begin{aligned}
& \int_{-\infty}^{+\infty} dy G(y(0), y, s) G(y(1), y, 1-s) = \\
& \frac{1}{4\pi R_g^2 [s(1-s)]^{1/2}} \exp \left[-\frac{1}{4R_g^2} \left(\frac{[y(0)]^2}{s} + \frac{[y(1)]^2}{1-s} \right) \right] 2R_g \sqrt{\pi s(1-s)} \exp \left[\frac{(1-s)y(0) + sy(1)}{4R_g^2 s(1-s)} \right] = \\
& \frac{1}{2\sqrt{\pi} R_g} \exp \left[-\frac{(1-s)[y(0)]^2 + s[y(1)]^2 - (1-s)^2 [y(0)]^2 - s^2 [y(1)]^2 - 2s(1-s)y(0)y(1)}{4R_g^2 s(1-s)} \right] = \\
& \frac{1}{2\sqrt{\pi} R_g} \exp \left[-\frac{[y(1) - y(0)]^2}{4R_g^2} \right] \tag{2.75}
\end{aligned}$$

το οποίο δεν εξαρτάται από το s , όπως είναι αναμενόμενο, καθώς έχουμε μια μη περιορισμένη αλυσίδα στη διεύθυνση y .

Ομοίως,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dz G(z(0), z, s) G(z(1), z, 1-s) = \frac{1}{2\sqrt{\pi} R_g} \exp \left[-\frac{[z(1) - z(0)]^2}{4R_g^2} \right] \tag{2.76}$$

Έτσι, οι συνιστώσες κατά y και κατά z του προβλήματος συνεισφέρουν ένα σταθερό παράγοντα στην έκφραση (2.71) για το $Z(x)/Z_{\text{bulk}}$.

Από τις εξισώσεις (2.71), (2.75) και (2.76) προκύπτει

$$\begin{aligned}
\frac{Z(x)}{Z_{\text{bulk}}} &= \frac{1}{4\pi R_g^2} \exp \left[-\frac{[y(1) - y(0)]^2 + [z(1) - z(0)]^2}{4R_g^2} \right] \times \\
& \int_{x' > x} dx' \int_0^1 ds G_{>x,x'}(x(0), x', s) G_{>x,x'}(x(1), x', 1-s) \tag{2.77}
\end{aligned}$$

Παραγώγιση της (2.77) ως προς x δίνει

$$\begin{aligned}
\frac{1}{Z_{\text{bulk}}} \frac{\partial Z(x)}{\partial x} &= \frac{1}{4\pi R_g^2} \exp \left[-\frac{[y(1) - y(0)]^2 + [z(1) - z(0)]^2}{4R_g^2} \right] \times \\
& \left\{ -\int_0^1 ds G_{>x,x'}(x(0), x, s) G_{>x,x'}(x(1), x, 1-s) + \right. \\
& \left. \int_{x' > x} dx' \int_0^1 ds \left[\frac{\partial}{\partial x} G_{>x,x'}(x(0), x', s) G_{>x,x'}(x(1), x', 1-s) + G_{>x,x'}(x(0), x', s) \frac{\partial}{\partial x} G_{>x,x'}(x(1), x', 1-s) \right] \right\}
\end{aligned}$$

ή

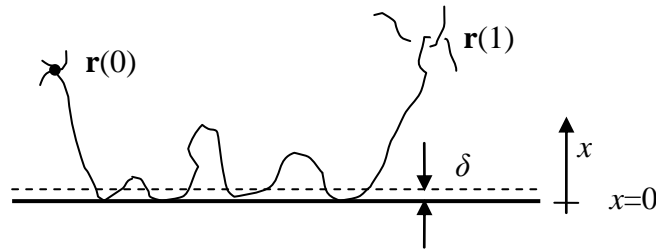
$$\frac{1}{Z_{\text{bulk}}} \frac{\partial Z(x)}{\partial x} = \frac{1}{4\pi R_g^2} \exp\left[-\frac{[y(1)-y(0)]^2 + [z(1)-z(0)]^2}{4R_g^2}\right] \times \int_{x'>x} dx' \int_0^1 ds \left[\frac{\partial}{\partial x} G_{x,x'}(x(0), x', s) G_{x,x'}(x(1), x', 1-s) + G_{x,x'}(x(0), x', s) \frac{\partial}{\partial x} G_{x,x'}(x(1), x', 1-s) \right] \quad (2.78)$$

Ενώ για τη δεύτερη παράγωγο της $Z(x)$ ως προς x προκύπτει

$$\frac{1}{Z_{\text{bulk}}} \frac{\partial^2 Z(x)}{\partial x^2} = \frac{1}{4\pi R_g^2} \exp\left[-\frac{[y(1)-y(0)]^2 + [z(1)-z(0)]^2}{4R_g^2}\right] \times \int_{x'>x} dx' \int_0^1 ds \left\{ \frac{\partial^2 G_{>x,x'}(x(0), x', s)}{\partial x^2} G_{>x,x'}(x(1), x', 1-s) + 2 \frac{\partial G_{>x,x'}(x(0), x', 1-s)}{\partial x} \frac{\partial G_{>x,x'}(x(1), x', 1-s)}{\partial x} + G_{>x,x'}(x(0), x', s) \frac{\partial^2 G_{>x,x'}(x(1), x', 1-s)}{\partial x^2} \right\} \quad (2.79)$$

Η παραγωγή του $G_{x,x'}$ ως προς x θα πρέπει να γίνει αριθμητικά, αφού λυθεί η εξίσωση (2.72) για $G_{>x,x'}(x(1), x', s)$ και $G_{>x,x'}(x(0), x', s)$.

5. Εκτίμηση των ρυθμών ρόφησης - εκρόφησης από την επίλυση του SCF μέσω της θεωρίας σπάνιων συμβάντων



Σχήμα 3 Σχηματική αναπαράσταση ροφημένης αλυσίδας με τα άκρα της σε σταθερές θέσεις $r(0)$ και $r(1)$. Τα άκρα μπορεί να είναι σταθεροποιημένα λόγω διαπλοκών (δεξιά) ή σταυροδεσμών (αριστερά).

Θεωρούμε ένα πολυμερές σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από το σημείο υαλώδους μετάπτωσης, αποτελούμενο από τυχαία διαπλεγμένα τμήματα, τα άκρα των οποίων είναι περιορισμένα από διαπλοκές ή σταυροδεσμούς. Το τήγμα βρίσκεται δίπλα σε μια επίπεδη στερεά επιφάνεια. Σκοπός της παρούσας ενότητας είναι η ποσοτικοποίηση των ρυθμών ρόφησης/εκρόφησης μιας αλυσίδας ευρισκόμενης μέσα σε ένα περιβάλλον από όμοιές της, ως συνάρτηση του μήκους της, N , σε τμήματα (segments), των θέσεων των δύο άκρων της, $r(0)$ και $r(1)$, και του δυναμικού αλληλεπίδρασης ενός στατιστικού τμήματος με την επιφάνεια.

Στη συνέχεια θα χρησιμοποιείται ο όρος «αλυσίδα», είτε αυτός αναφέρεται σε μία ολόκληρη αλυσίδα, είτε σε ένα τμήμα της ανάμεσα σε δύο π.χ. διαπλοκές. Έμμεσα θα εννοείται μία αλυσίδα η οποία είναι μέρος ενός τμήματος γραμμικών αλυσίδων, τα άκρα της οποίας περιορίζονται στις θέσεις $r(0)$ και $r(1)$, όπως μπορεί να γίνει, π.χ., σε μια προσομοίωση

μοριακής δυναμικής. Οι διαμορφώσεις τέτοιων αλυσίδων στη διεπιφάνεια μπορούν να αναλυθούν μέσω του μοντέλου αυτο-συνεπούς πεδίου που ήδη αναφέρθηκε. Το μοντέλο αυτό παρέχει κατανομές πιθανότητας υπό μορφή συναρτήσεων Green (εξίσωση (2.57)) να βρεθούν τα άκρα της αλυσίδας ($s = 0$ και $s = 1$) σε συγκεκριμένες θέσεις στο χώρο.

Βασιζόμενος στον τύπο αλληλεπίδρασης μεταξύ τμήματος – επιφάνειας, $U_s(\mathbf{r})$, μπορεί κανείς να καθορίσει το πάχος δ δίπλα στην επιφάνεια τέτοιο ώστε, αν ένα τμήμα βρίσκεται στην περιοχή $0 < x < \delta$, με $x = 0$ να αναπαριστά το επίπεδο της επιφάνειας, το τμήμα να θεωρείται ως ροφημένο, ενώ αν βρίσκεται στο $x \geq \delta$ να θεωρείται ελεύθερο. Μια αλυσίδα μπορεί να θεωρηθεί ροφημένη (δείκτης “a”) όταν περιέχει τουλάχιστον ένα ροφημένο στατιστικό τμήμα. Σε αντίθετη περίπτωση θα θεωρείται ελεύθερη (δείκτης “f”).

Η αλυσίδα θα παρουσιάζει μια πολύ σύνθετη κίνηση κοντά στην επιφάνεια, η οποία περιλαμβάνει διακυμάνσεις στον αριθμό και το μήκος των συρμών (trains) που κείνται στην επιφάνεια, των βρόχων (loops) και ελεύθερων ουρών (tails) που ξεπροβάλλουν απ’ αυτήν [32]. Εδώ θέλουμε να εξαγάγουμε συνολικές σταθερές ρυθμών για τη ρόφηση και εκρόφηση της αλυσίδας στην επιφάνεια, οι οποίοι να είναι εφαρμόσιμοι στη συμπεριφορά της αλυσίδας σε μεγάλες κλίμακες χρόνου και να έχουν ενσωματώσει όλες αυτές τις διακυμάνσεις. Έχοντας τα άκρα της αλυσίδας σταθερά στις θέσεις $\mathbf{r}(0)$ και $\mathbf{r}(1)$ στην περιοχή $x > \delta$, θεωρούμε τη ρόφηση ως μια μετάβαση από την *ελεύθερη* (f, free, $\mathbf{r}(s) \geq \delta$, $0 \leq s \leq 1$, με s να αποτελεί την ανηγμένη απόσταση κατά μήκος του περιγράμματος της αλυσίδας) σε μια *ροφημένη* κατάσταση (a, adsorbed, $\mathbf{r}(s) < \delta$ για κάποια s με $0 \leq s \leq 1$).

Ονομάζουμε Z_a και Z_f τα ολοκληρώματα απεικονίσεων της αλυσίδας στη ροφημένη και την ελεύθερη κατάσταση, αντίστοιχα, για δεδομένα $\mathbf{r}(0)$ και $\mathbf{r}(1)$. Οι πιθανότητες στην ισορροπία, P_f και P_a , η αλυσίδα να είναι ελεύθερη ή ροφημένη, αντίστοιχα, είναι:

$$P_f = \frac{Z_f}{Z_f + Z_a}, \quad P_a = \frac{Z_a}{Z_f + Z_a} \quad (2.80)$$

Εισάγουμε τις σταθερές ρυθμού (δεσμευμένες πιθανότητες ανά μονάδα χρόνου) για ρόφηση, $k_{f \rightarrow a}$, και εκρόφηση, $k_{a \rightarrow f}$, της αλυσίδας. Αυτές θα πρέπει να ικανοποιούν τη συνθήκη μικροσκοπικής αντιστρεπτότητας,

$$k_{f \rightarrow a} P_f = k_{a \rightarrow f} P_a \quad (2.81)$$

Για να γίνει εκρόφηση από μια ροφημένη κατάσταση ή ρόφηση από μια ελεύθερη, η αλυσίδα θα πρέπει να περάσει από μία μεταβατική κατάσταση κατά την οποία θα έχει τουλάχιστον ένα στατιστικό τμήμα στην επιφάνεια $x = \delta$, αλλά όλα τα υπόλοιπα σε $x > \delta$. Με άλλα λόγια, θεωρούμε ως «συντεταγμένη αντίδρασης» τη χαμηλότερη από όλες τις συντεταγμένες κατά x των στατιστικών τμημάτων της αλυσίδας, και μια «διαχωριστική επιφάνεια» για την αντίδραση αυτή στο $x = \delta$.

Το ολοκλήρωμα απεικονίσεων ανά μονάδα μήκους κατά μήκος του άξονα x ώστε η αλυσίδα να βρεθεί στη διαχωριστική επιφάνεια είναι:

$$Z^\dagger = -\frac{\partial Z_f}{\partial \delta} = \frac{\partial Z_a}{\partial \delta} \quad (2.82)$$

Στην πραγματικότητα, μπορούμε να ορίσουμε ένα ολοκλήρωμα απεικονίσεων $Z(x)$ πάνω σε όλες τις αλυσίδες, με περιορισμένα άκρα στις θέσεις $\mathbf{r}(0)$ και $\mathbf{r}(1)$, για τις οποίες το στατιστικό τμήμα που βρίσκεται πιο κοντά στην επιφάνεια εντοπίζεται στη θέση x (βλ. τμήμα 4 του παρόντος κεφαλαίου). Με τον ορισμό αυτό,

$$\begin{aligned} Z_f &= Z(\delta) \\ Z_a &= Z(0) - Z(\delta) \\ Z^\dagger &= -\left. \frac{\partial Z}{\partial x} \right|_{x=\delta} \end{aligned} \quad (2.83)$$

Με το ολοκλήρωμα απεικονίσεων $Z(x)$ σχετίζεται και ένα δυναμικό μέσης δύναμης (ελεύθερη ενέργεια στο χώρο απεικονίσεων) για μια αλυσίδα, με περιορισμένα άκρα στις θέσεις $\mathbf{r}(0)$ και $\mathbf{r}(1)$, να έχει το (τα) εγγύτερο (εγγύτερα) προς το στερεό υπόστρωμα τμήμα (τμήματά) της σε απόσταση x από το υπόστρωμα. Το δυναμικό μέσης δύναμης είναι:

$$A(x) = -k_B T \ln \left(-\frac{dZ(x)}{dx} C \right) \quad (2.84)$$

Πρόσθεση μιας αυθαίρετης σταθεράς στο δυναμικό μέσης δύναμης αντιστοιχεί σε αλλαγή του επιπέδου αναφοράς για τη μέτρηση των ενεργειών και δεν μεταβάλλει το φυσικό του ρόλο. Έτσι, ο σταθερός παράγοντας C , με κατάλληλες μονάδες, έχει εισαχθεί στην εξίσωση (2.60) προκειμένου να εξασφαλίσει το όρισμα του λογαρίθμου να είναι αδιάστατο. Αναμένουμε το δυναμικό μέσης δύναμης $A(x')$ να παρουσιάζει ένα τοπικό μέγιστο ως προς x' . Η θέση του μεγίστου είναι μια καλή επιλογή για την τιμή της συντεταγμένης αντίδρασης δ στη διαχωριστική επιφάνεια.

Θεωρώντας μια φαινόμενη μάζα m για ένα τμήμα πολυμερούς, σε θερμοκρασία T το τμήμα θα έχει μία μέση θερμική ταχύτητα κατά μήκος του άξονα x (απόλυτη τιμή της x συνιστώσας της ταχύτητας, θεωρώντας κατανομή κατά Boltzmann)

$$\langle |v_x| \rangle = \left(\frac{2k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (2.85)$$

Υποθέτουμε ότι η αλυσίδα περιγράφεται καλά από τη θεωρία του Kramers [49, 50] στο όριο μεγάλης τριβής με το περιβάλλον. Έστω ζ ένας συντελεστής τριβής μεταξύ ενός τμήματος και του υπόλοιπου τμήματος (σταθερά αναλογίας ανάμεσα στη δύναμη τριβής που ασκείται από το περιβάλλον τήγμα και τη σχετική ταχύτητα του τμήματος ως προς το τήγμα, σύμφωνα με το μοντέλο Rouse [48], σε μονάδες μέτρησης kg/s). Σύμφωνα με τη θεωρία του Kramers, ο δυναμικός παράγοντας διόρθωσης (dynamical correction factor) που σχετίζεται με τη διάσχιση της διαχωριστικής επιφάνειας θα είναι:

$$f = \frac{\sqrt{\kappa_b m}}{\zeta} \quad (2.86)$$

όπου κ_b είναι η καμπυλότητα της κατανομής ελεύθερης ενέργειας στην κορυφή του φράγματος:

$$\begin{aligned} \kappa_b &= \left. \frac{\partial^2 A(x)}{\partial x^2} \right|_{x=\delta} = -k_B T \left. \frac{\partial^2 \ln \left(\frac{\partial Z(x)}{\partial x} \right)}{\partial x^2} \right|_{x=\delta} \\ &= -k_B T \frac{1}{\left. \frac{\partial Z(x)}{\partial x} \right|_{x=\delta}} \left[\left. \frac{\partial^3 Z(x)}{\partial x^3} \right|_{x=\delta} - \frac{1}{\left. \frac{\partial Z(x)}{\partial x} \right|_{x=\delta}} \left(\left. \frac{\partial^2 Z(x)}{\partial x^2} \right|_{x=\delta} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (2.87)$$

Αν η θέση $x = \delta$ αντιπροσωπεύει ένα πραγματικό μέγιστο της $A(x)$, και επομένως [εξίσωση (2.84)] και της $\frac{\partial Z}{\partial x}$, τότε η δεύτερη παράγωγος $\left. \frac{\partial^2 Z}{\partial x^2} \right|_{x=\delta}$ του δευτέρου όρου της εξίσωσης (2.87)

θα είναι μηδέν.

Η σταθερά ρυθμού προσρόφησης για την αλυσίδα με σταθερά άκρα προκύπτει σύμφωνα με τους Voter and Doll [51] ως:

$$k_{a \rightarrow f} = f \frac{1}{2} \langle |\nu_x| \rangle \frac{Z^\dagger}{Z_a} = \frac{\sqrt{\kappa_b m}}{\zeta} \frac{1}{2} \left(\frac{2k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{1}{Z(0) - Z(\delta)} \left(- \left. \frac{\partial Z}{\partial x} \right|_{x=\delta} \right)$$

ή

$$k_{a \rightarrow f} = \frac{1}{\zeta} \left(\frac{\kappa_b k_B T}{2\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{Z(0) - Z(\delta)} \left(- \left. \frac{\partial Z}{\partial x} \right|_{x=\delta} \right) \quad (2.88)$$

όπου κ_b δίνεται σε όρους της συνάρτησης $Z(x)$ από τη σχέση (2.87).

Ομοίως, προκύπτει και η σταθερά ρυθμού εκρόφησης ως

$$k_{f \rightarrow a} = f \frac{1}{2} \langle |\nu_x| \rangle \frac{Z^\dagger}{Z_f} = \frac{\sqrt{\kappa_b m}}{\zeta} \frac{1}{2} \left(\frac{2k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{1}{Z(\delta)} \left(- \left. \frac{\partial Z}{\partial x} \right|_{x=\delta} \right)$$

ή

$$k_{f \rightarrow a} = \frac{1}{\zeta} \left(\frac{\kappa_b k_B T}{2\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{Z(\delta)} \left(- \left. \frac{\partial Z}{\partial x} \right|_{x=\delta} \right) \quad (2.89)$$

Οι εκτιμήσεις των σταθερών ρυθμού που παίρνουμε από τις σχέσεις (2.88) και (2.89) ικανοποιούν τη συνθήκη μικροσκοπικής αντιστρεπτότητας, (2.80) και (2.81).

Η ελεύθερη ενέργεια μιας αλυσίδας με περιορισμένα άκρα στη ροφημένη κατάσταση είναι

$$A_a = -k_B T \ln Z_a = -k_B T \ln [Z(0) - Z(\delta)] \quad (2.90)$$

ενώ η ελεύθερη ενέργεια μιας αλυσίδας με περιορισμένα άκρα σε ελεύθερη κατάσταση είναι

$$A_f = -k_B T \ln Z_f = -k_B T \ln Z(\delta) \quad (2.91)$$

Στο όρισμα των λογαρίθμων στις τελευταίες εξισώσεις μπορεί να περιληφθεί ένας σταθερός παράγων για αδιαστατοποίηση, που απλώς αλλάζει το επίπεδο αναφοράς μέτρησης των ελεύθερων ενεργειών.

6. Αριθμητική επίλυση

Διατύπωση του προβλήματος SCF

Ασχολούμαστε με μονοδιάστατο πρόβλημα, όπου $q(\mathbf{r}, s) = q(x, s)$ και $\phi(\mathbf{r}) = \phi(x)$. Εισαγάγουμε τους ορισμούς:

$$W(x) = \beta N w'(x) = \beta N [i w(x) + U_s(x)] \quad (2.92)$$

$$\kappa = \frac{N}{\kappa_T k_B T \rho_0} = \frac{\beta N}{\kappa_T \rho_0} \quad (2.93)$$

$$U(x) = \beta N U_s(x) \quad (2.94)$$

Σημειώνεται πως τόσο τα πεδία $W(x), U(x)$, όσο και η παράμετρος κ είναι αδιάστατα. Θα πρέπει να λυθεί το ακόλουθο σύστημα ως προς τις άγνωστες συναρτήσεις $q(x, s)$, $\phi(x)$, και $W(x)$ στην περιοχή $0 \leq x \leq l_x$, $0 \leq s \leq 1$:

[από την (2.48)]

$$\frac{\partial q(x, s)}{\partial s} = R_g^2 \frac{\partial^2 q(x, s)}{\partial x^2} - W(x) q(x, s) \quad (2.95)$$

[από την (2.50)]

$$\phi(x) = \int_0^1 ds q(x, s) q(x, 1-s) \quad (2.96)$$

[από την (2.47)]

$$W(x) = \kappa [\phi(x) - 1] + U(x) \quad (2.97)$$

Οριακές συνθήκες:

$$q(0, s) = 0 \quad (\text{"απορροφητικές" οριακές συνθήκες στη στερεή επιφάνεια}) \quad (2.98)$$

$$\left. \frac{\partial q(x, s)}{\partial x} \right|_{x=l_x} = 0 \quad (\text{επίπεδο συμμετρίας στο } x=l_x) \quad (2.99)$$

Αρχική συνθήκη:

$$q(x, 0) = 1 \quad (2.100)$$

Το επίπεδο συμμετρίας $x=l_x$ υπονοεί ότι το τήγμα πολυμερούς βρίσκεται ανάμεσα σε δύο πανομοιότυπες στερεές επιφάνειες, με ένα κενό πλάτους $2l_x$ μεταξύ τους. Στην κατάσταση που προηγήθηκε, το πλάτος αυτό θεωρήθηκε πολύ μεγάλο, σε σχέση με το R_g , έτσι ώστε στη μέση περιοχή μεταξύ των δύο επιφανειών να επικρατούν συνθήκες συνεχούς ομογενούς τήγματος. Τότε το πρόβλημα για $0 \leq x \leq l_x$ είναι ισοδύναμο με αυτό ενός ημίαιρου τήγματος πάνω από ένα επίπεδο στερεό υπόστρωμα. Είναι αναμενόμενο ότι $U(l_x) = 0$ και $\phi(l_x) = 1$, συνεπώς $W(l_x) = 0$ επίσης. Επισημαίνουμε, όμως, ότι κατά παρόμοιο τρόπο θα μπορούσαν ν' αντιμετωπιστούν λεπτά υμένα πολυμερούς, στα οποία οι συνθήκες του ομογενούς τήγματος δεν εμφανίζονται πουθενά μέσα στο υμένιο. Η συνάρτηση μερισμού μιας αλυσίδας Q σε σχέση με

τον κύριο όγκο του πολυμερικού τήγματος προκύπτει από τη λύση και δίνεται από την εξίσωση (2.49),

$$Q = \frac{1}{l_x} \int_0^{l_x} q(x,1) dx \quad (2.101)$$

Εναλλακτικά, μπορεί να προκύψει από την κατανομή της απόκλισης της τοπικής πυκνότητας από τη μέση πυκνότητα, $\phi(x)$, μέσω της σχέσης (2.51),

$$Q = \frac{1}{l_x} \int_0^{l_x} \phi(x) dx \quad (2.102)$$

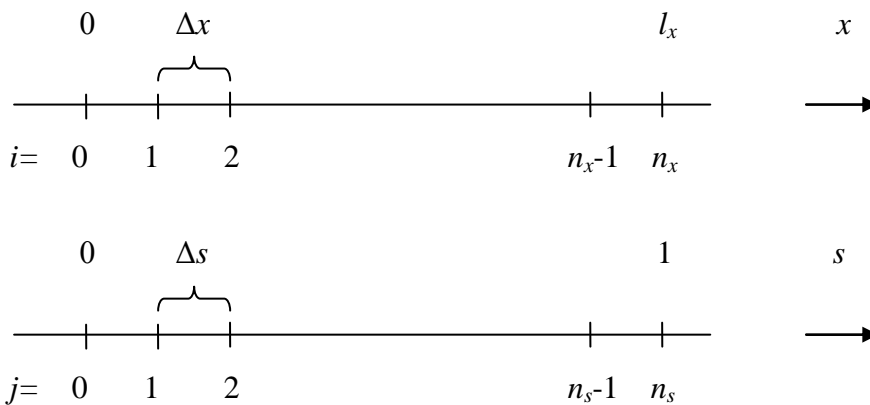
Αν το πρόβλημα επιλυθεί σωστά, οι σχέσεις (2.101) και θα πρέπει να δίνουν το ίδιο αποτέλεσμα.

Η τάση συνάφειας προκύπτει από την εξίσωση (2.55), η οποία απλοποιείται στη μονοδιάστατη περίπτωση σε

$$\begin{aligned} \gamma_{sl} - \gamma_s &= \frac{\rho_0 k_B T}{N} \left\{ - \int_0^{l_x} dx W(x) \phi(x) + \frac{\kappa}{2} \int_0^{l_x} dx [1 - \phi(x)]^2 + \int_0^{l_x} dx U(x) \phi(x) + \int_0^{l_x} dx [1 - \phi(x)] \right\} \text{ ή} \\ \gamma_{sl} - \gamma_s &= \frac{\rho_0 k_B T}{N} \left\{ \int_0^{l_x} dx \left([U(x) - W(x)] \phi(x) + \frac{\kappa}{2} [1 - \phi(x)]^2 + [1 - \phi(x)] \right) \right\} \end{aligned} \quad (2.103)$$

Διακριτοποίηση

Για την αριθμητική επίλυση του συστήματος των εξισώσεων (2.95)-(2.101) διακριτοποιούμε τον άξονα x σε n_x ίσα διαστήματα και τον άξονα s σε n_s ίσα διαστήματα. Θεωρούμε ότι και τα δύο, n_x και n_s , είναι άρτιοι αριθμοί. Προφανώς θα πρέπει να επιλεγεί αρκετά μεγάλο n_x , ώστε να συλλάβει τη χωρική διακύμανση της $U(x)$ με ακρίβεια. Στο Σχήμα 4 απεικονίζεται τόσο η χωρική διακριτοποίηση κατά x , όσο και η διακριτοποίηση κατά μήκος της αλυσίδας, s . Η διακριτοποίηση κατά s είναι ανάλογη της διακριτοποίησης του χρόνου σε προβλήματα διάχυσης. Πρόκειται για το «χρόνο» κατά τον οποίο το περίγραμμα μιας αλυσίδας αφήνεται, με αφετηρία την αρχή της αλυσίδας, να «διαχυθεί» μέσα στο πολυμερικό τήγμα που το περιβάλλει.



Σχήμα 4 Διακριτοποίηση των μεταβλητών για την αριθμητική λύση του προβλήματος του SCF

Επεκτείνοντας την εικόνα της διάχυσης, μπορεί να ορισθεί ως ένας «αριθμός διάχυσης» ο αδιάστατος λόγος:

$$\frac{(\Delta s)R_g^2}{2(\Delta x)^2} \equiv D < \frac{1}{2} \quad (2.104)$$

ο οποίος, όπως θα φανεί παρακάτω, έχει μεγάλη σημασία στους αριθμητικούς υπολογισμούς. Η τιμή του λόγου πρέπει να είναι μικρότερη από $1/2$, ώστε να έχει φυσικό νόημα η επίλυση της εξίσωσης διάχυσης. Σε περίπτωση που η τιμή της είναι μεγαλύτερη, αυτό σημαίνει ότι η εξέλιξη της αλυσίδας στο «χρόνο» (μήκος περιγράμματος s) είναι ταχύτερη από την εξέλιξή της στο χώρο (x) οδηγώντας σε αφύσικες πιθανότητες $q(x, s)$ από την επίλυση του SCF.

Προσεγγίζουμε την παράγωγο ως προς s (~ «χρονική παράγωγο») που εμφανίζεται στην εξίσωση (2.95) με πεπερασμένες διαφορές προς τα εμπρός:

$$\frac{\partial q(x, s)}{\partial s} \approx \frac{q(x, s + \Delta s) - q(x, s)}{\Delta s}$$

Επίσης, υπολογίζουμε την χωρική παράγωγο που εμφανίζεται στην εξίσωση (2.95) με κεντρικές διαφορές, χρησιμοποιώντας το μέσο όρο στα s και $s + \Delta s$:

$$\frac{\partial^2 q(x, s)}{\partial x^2} \approx \frac{1}{2} \left[\frac{q(x + \Delta x, s + \Delta s) - 2q(x, s + \Delta s) + q(x - \Delta x, s + \Delta s)}{(\Delta x)^2} + \frac{q(x + \Delta x, s) - 2q(x, s) + q(x - \Delta x, s)}{(\Delta x)^2} \right]$$

Έτσι, η εξίσωση (2.95) γίνεται:

$$q(x, s + \Delta s) - q(x, s) = D [q(x + \Delta x, s + \Delta s) - 2q(x, s + \Delta s) + q(x - \Delta x, s + \Delta s) + q(x + \Delta x, s) - 2q(x, s) + q(x - \Delta x, s)] - W(x)q(x, s)$$

ή

$$-Dq(x - \Delta x, s + \Delta s) + (1 + 2D)q(x, s + \Delta s) - Dq(x + \Delta x, s + \Delta s) = D[q(x - \Delta x, s) - 2q(x, s) + q(x + \Delta x, s)] + [1 - W(x)\Delta s]q(x, s) \quad (2.105)$$

Χρησιμοποιούμε την εξίσωση (2.105) για $x = \Delta x, 2\Delta x, \dots, l_x - \Delta x$ και για $s = 0, \Delta s, 2\Delta s, \dots, 1 - \Delta s$. Για $x = \Delta x$, οι όροι $q(0, s + \Delta s)$ και $q(0, s)$ που εμφανίζονται στην αριστερή και δεξιά πλευρά της εξίσωσης, αντίστοιχα, τίθενται ίσοι με 0 λόγω της απορροφητικής οριακής συνθήκης, εξίσωσης (2.98).

Για $x = l_x$ και $s = 0, \Delta s, 2\Delta s, \dots, 1 - \Delta s$, στην αριστερή πλευρά χρειαζόμαστε τον όρο $q(l_x + \Delta x, s + \Delta s)$, και μέσα στις πρώτες αγκύλες της δεξιάς πλευράς της εξίσωσης (2.105) χρειαζόμαστε τον όρο $q(l_x + \Delta x, s)$. Λόγω συμμετρικών οριακών συνθηκών (σχέση (2.99), η οποία διακριτοποιείται σε $[q(l_x + \Delta x, s) - q(l_x, s)] / \Delta x = 0$), αντικαθιστούμε αυτούς τους όρους με $q(l_x, s + \Delta s)$ και $q(l_x, s)$, αντίστοιχα. Επομένως, για $x = l_x$ και $s = 0, \Delta s, 2\Delta s, \dots, 1 - \Delta s$, η εξίσωση (2.105) παίρνει μια ελαφρώς διαφορετική μορφή

$$-Dq(l_x - \Delta x, s + \Delta s) + (1 + D)q(l_x, s + \Delta s) = D[q(l_x - \Delta x, s) - q(l_x, s)] + [1 - W(l_x)\Delta s]q(l_x, s)$$

$$\mathbf{W} = \begin{bmatrix} W(\Delta x) \\ W(2\Delta x) \\ \cdot \\ \cdot \\ W(l_x) \end{bmatrix} \quad (2.110)$$

και

$$\text{diag}(\mathbf{W}) = \begin{bmatrix} W(\Delta x) & & & & & \\ & W(2\Delta x) & & & & \\ & & \cdot & & & \\ & & & \cdot & & \\ & & & & W(l_x - \Delta x) & \\ & & & & & W(l_x) \end{bmatrix} \quad (2.111)$$

Με αυτό το συμβολισμό, η διακριτοποιημένη μερική διαφορική εξίσωση μπορεί να γραφεί ως

$$(\mathbf{I} - D\mathbf{T})\mathbf{q}_{j+1} = \mathbf{R}_j = (\mathbf{I} + D\mathbf{T})\mathbf{q}_j - \Delta s \text{diag}(\mathbf{W})\mathbf{q}_j \quad (2.112)$$

Η εξίσωση αυτή θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί για $j=0, 1, \dots, n_s-1$ μαζί με την αρχική συνθήκη που δίνεται στη σχέση (2.100),

$$\mathbf{q}_0 = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ 1 \end{bmatrix} \quad (2.113)$$

Για να εκφράσουμε την εξίσωση του ολοκληρώματος (2.96) καταφεύγουμε στη μέθοδο της αριθμητικής ολοκλήρωσης, χρησιμοποιώντας τη διακριτοποίηση που έχουμε εισαγάγει παραπάνω. Εισάγουμε ένα σύνολο συντελεστών, k_j ($j=0,1,\dots,n_s$) για την αριθμητική ολοκλήρωση κατά μήκος του s . Εδώ θα χρησιμοποιήσουμε ολοκλήρωση κατά Simpson, για την οποία $k_0 = 1/3$, $k_1 = k_3 = \dots = k_{n_s-1} = 4/3$, $k_2 = k_4 = \dots = k_{n_s-2} = 2/3$, και $k_{n_s} = 1/3$.

Το ισοζύγιο μάζας των στατιστικών τμημάτων, εξίσωση (2.96), γράφεται ως

$$\phi(i\Delta x) = \sum_{j=0}^{n_s} k_j \Delta s q(i\Delta x, j\Delta s) q(i\Delta x, 1-j\Delta s)$$

ή, πιο περιληπτικά, εισάγοντας το συμβολισμό $q_{i,j} = q(i\Delta x, j\Delta s)$, $\phi_i = \phi(i\Delta x)$,

$$\phi_i = \Delta s \sum_{j=0}^{n_s} k_j q_{i,j} q_{i,n_s-j} \quad (2.114)$$

Με βάση την οριακή συνθήκη απορρόφησης στη στερεή επιφάνεια, εξίσωση (2.98), περιμένουμε $q_{0,j} = 0$ για κάθε j , επομένως

$$\phi_0 = 0 \quad (2.115)$$

Μια παρόμοια αριθμητική στρατηγική ολοκλήρωσης εισάγεται για τον υπολογισμό του Q μέσω της εξίσωσης (2.101) ή (2.102). Εισάγουμε ξανά ένα σύνολο συντελεστών, k_i^0 ($i = 0, 1, \dots, n_x$) για την αριθμητική ολοκλήρωση κατά x . Θα χρησιμοποιήσουμε και πάλι τη μέθοδο ολοκλήρωσης του Simpson, για την οποία $k_0^0 = 1/3$, $k_1^0 = k_3^0 = \dots = k_{n_x-1}^0 = 4/3$, $k_2^0 = k_4^0 = \dots = k_{n_x-2}^0 = 2/3$, και $k_{n_x}^0 = 1/3$.

Η εξίσωση (2.101) γράφεται

$$Q = \frac{1}{n_x} \sum_{i=0}^{n_x} k_i^0 q_{i,n_x}$$

Θεωρώντας $q_{0,n_x} = 0$ λόγω της συνοριακής συνθήκης ρόφησης, σχέση (2.98), η τελευταία εξίσωση μπορεί να γραφεί ως

$$Q = \frac{1}{n_x} \sum_{i=1}^{n_x} k_i^0 q_{i,n_x} = \frac{1}{n_x} \mathbf{k}^0 \cdot \mathbf{q}_{n_x} \quad (2.116)$$

Από την άλλη μεριά, η εξίσωση (2.102) λαμβάνοντας υπόψη την (2.115), μπορεί να γραφεί ως

$$Q = \frac{1}{n_x} \sum_{i=0}^{n_x} k_i^0 \phi_i = \frac{1}{n_x} \sum_{i=1}^{n_x} k_i^0 \phi_i = \frac{1}{n_x} \mathbf{k}^0 \cdot \boldsymbol{\phi} \quad (2.117)$$

Η έκφραση για το αυτο-συνεπές πεδίο, σχέση (2.97) γίνεται

$$\mathbf{W} = \kappa [\boldsymbol{\phi} - \mathbf{1}] + \mathbf{U} \quad (2.118)$$

όπου έχουμε εισαγάγει τα διανύσματα $\boldsymbol{\phi} = \text{col}(\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{n_x})$, $\mathbf{k}^0 = \text{col}(k_1^0, k_2^0, \dots, k_{n_x}^0)$, $\mathbf{U} = \text{col}(U_1, U_2, \dots, U_{n_x})$ και το μήκους n_x μοναδιαίο διάνυσμα $\mathbf{1} = \text{col}(1, 1, \dots, 1)$.

Στη συνέχεια συγκεντρώνονται οι διακριτοποιημένες εξισώσεις αυτο-συνεπούς πεδίου:

$$(\mathbf{I} - D\mathbf{T}) \mathbf{q}_{j+1} = (\mathbf{I} + D\mathbf{T} - \Delta s \text{diag}(\mathbf{W})) \mathbf{q}_j \quad j = 0, 1, 2, \dots, n_s - 1 \quad (2.112)$$

με

$$\begin{aligned} \mathbf{q}_j &= \text{col}(q_{1j}, q_{2j}, \dots, q_{n_x j}), & \mathbf{q}_0 &= \text{col}(1, 1, \dots, 1) \\ \mathbf{W} &= \text{col}(W_1, W_2, \dots, W_{n_x}), & \boldsymbol{\phi} &= \text{col}(\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{n_x}) \end{aligned} \quad (2.113)$$

$$\mathbf{W} = \kappa [\boldsymbol{\phi} - \mathbf{1}] + \mathbf{U} \quad (2.118)$$

και

$$\phi_i = \Delta s \sum_{j=0}^{n_s} k_j q_{i,j} q_{i,n_x-j}, \quad i = 1, 2, \dots, n_x \quad (2.114)$$

Οι ποσότητες $q_{i,j}$ ορίζονται για $i = 1, 2, \dots, n_x$ και $j = 0, 1, 2, \dots, n_s$, όπου οι τιμές για $j = 0$ δίνονται από τη σχέση (2.113). Οι ποσότητες ϕ_i και W_i ορίζονται για $i = 1, 2, \dots, n_x$.

Αριθμός αγνώστων:

$q_{i,j}$	(Συμπεριλαμβανόμενου του q_0)	$n_x (n_s+1)$
ϕ_i		n_x
W_i		n_x
Σύνολο		$n_x (n_s+3)$

Αριθμός εξισώσεων:

(2.112)	(αναδρ. σχέση περ. συνάρτ. μερισμού)	$n_x n_s$
(2.113)	(ορισμός του q_0)	n_x
(2.118)	(αυτο-συνεπές πεδίο – τοπική πυκνότητα)	n_x
(2.114)	(ισοζύγιο στατιστικών τμημάτων)	n_x
Σύνολο		$n_x (n_s+3)$

Από τη στιγμή που ο αριθμός των αγνώστων ισούται με τον αριθμό των ανεξάρτητων εξισώσεων οι οποίες τους συνδέουν, το πρόβλημα είναι καλά ορισμένο.

Εναλλακτική μέθοδος διακριτοποίησης

Ένας εναλλακτικός τρόπος διακριτοποίησης της μερικής διαφορικής εξίσωσης (2.95) είναι να επικαλεστούμε τις εξισώσεις που προηγούνται της (2.105), έτσι ώστε να εκφραστεί η πρώτη παράγωγος κατά s και η δεύτερη παράγωγος κατά x , αντικαθιστώντας, όμως, τον όρο $q(x,s)$ που εμφανίζεται στο δεξί μέρος της εξίσωσης (2.95) με

$$q(x, s) \approx \frac{1}{2} [q(x, s) + q(x, s + \Delta s)]$$

Κατ' αυτόν τον τρόπο η διακριτοποίηση είναι πιο συνεπής, και αναφέρεται στο σημείο $(x, s + \Delta s/2)$ στο χώρο (x,s) . Με αυτό το σχήμα διακριτοποίησης η εξίσωση (2.95) γίνεται:

$$\begin{aligned} -Dq(x - \Delta x, s + \Delta s) + \left[1 + 2D + \frac{\Delta s}{2} W(x) \right] q(x, s + \Delta s) - Dq(x + \Delta x, s + \Delta s) = \\ Dq(x - \Delta x, s) + \left[1 - 2D - \frac{\Delta s}{2} W(x) \right] q(x, s) + Dq(x + \Delta x, s) \end{aligned} \quad (2.119)$$

Στο διανυσματικό συμβολισμό που έχουμε χρησιμοποιήσει παραπάνω, θέτοντας $\mathbf{\Omega} = \text{diag}(\mathbf{W})$, ίσο με τον πίνακα που ορίστηκε στη σχέση (2.111), η ίδια εξίσωση γίνεται

$$\left(\mathbf{I} - D\mathbf{T} + \frac{\Delta s}{2} \mathbf{\Omega} \right) \mathbf{q}_{j+1} = \left(\mathbf{I} + D\mathbf{T} - \frac{\Delta s}{2} \mathbf{\Omega} \right) \mathbf{q}_j, \quad j = 0, 1, 2, \dots, n_s - 1 \quad (2.120)$$

Σε αυτό το εναλλακτικό σχήμα διακριτοποίησης, η σχέση (2.120) παίζει το ρόλο της (2.112). Η σχέση (2.120) έχει το πλεονέκτημα ότι μένει αμετάβλητη σε περίπτωση αναστροφής της φοράς κατά την οποία μετρούνται τα στατιστικά τμήματα πάνω στην αλυσίδα. Αν αναριθμηθεί το στατιστικό τμήμα n_s ως στατιστικό τμήμα 0, το στατιστικό τμήμα $n_s - 1$ ως στατιστικό τμήμα 1,

..., το στατιστικό τμήμα 0 ως στατιστικό τμήμα n_s , ορίζεται το Δs ίσο με $-\Delta s$, συνεπώς το D ίσο με $-D$, και η περιορισμένη συνάρτηση μερισμού \mathbf{q} μένει ίδια. Όπως επισημάναμε για την (2.88), και η εξίσωση (2.120) μπορεί να λυθεί ώστε να καθοριστούν τα \mathbf{q}_{j+1} όταν είναι γνωστά τα \mathbf{q}_j χρησιμοποιώντας έναν επιλύτη τριδιαγώνιων γραμμικών εξισώσεων.

Ένα σχήμα αριθμητικής επίλυσης

Θεωρούμε την εξίσωση (2.118) ως ένα σύστημα μη γραμμικών εξισώσεων στο πεδίο τιμών \mathbf{W} :

$$\mathbf{f}(\mathbf{W}) = \kappa[\boldsymbol{\phi}(\mathbf{W}) - \mathbf{1}] + \mathbf{U} - \mathbf{W} = \mathbf{0} \quad (2.121)$$

Η συνάρτηση $\boldsymbol{\phi}(\mathbf{W})$ καθορίζεται από την εξίσωση (2.112) ή (2.120), η οποία εκφράζει όλα τα $q_{i,j}$ σε όρους των W_i , την αρχική συνθήκη της σχέσης (2.113), και τη σχέση (2.114), η οποία εκφράζει όλα τα ϕ_i σε όρους $q_{i,j}$. Επιλύουμε το σύστημα των εξισώσεων (2.121) αριθμητικά ως προς \mathbf{W} με τη μέθοδο Newton-Raphson. Το επαναληπτικό σχήμα θα είναι:

$$\mathbf{J}^{(\nu)} [\mathbf{W}^{(\nu+1)} - \mathbf{W}^{(\nu)}] = -\mathbf{f}^{(\nu)} \quad (2.122)$$

όπου ν είναι ο αριθμός των επαναλήψεων και \mathbf{J} είναι ο Ιακωβιανός πίνακας των παραγώγων των υπολοίπων \mathbf{f} ως προς τα άγνωστα \mathbf{W} .

Μια αρχική εκτίμηση για τη λύση είναι $\mathbf{W}^{(0)} = \mathbf{0}$.

Υπολογίζουμε την Ιακωβιανή \mathbf{J} αναλυτικά ως ακολούθως: Από τη σχέση (2.121):

$$J_{il} = \frac{\partial f_i}{\partial W_l} = \kappa \frac{\partial \phi_i}{\partial W_l} - \delta_{il} \quad (2.123)$$

Από την άλλη πλευρά, παραγωγίζοντας την εξίσωση (2.114) ως προς W_l ,

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial W_l} = \Delta s \sum_{j=0}^{n_s} k_j \left(\frac{\partial q_{i,j}}{\partial W_l} q_{i,n_s-j} + q_{i,j} \frac{\partial q_{i,n_s-j}}{\partial W_l} \right) \quad (2.124)$$

Με δεδομένο ότι $q_{i,0} = 1$, επομένως $\frac{\partial q_{i,0}}{\partial W_l} = 0$, η εξίσωση (2.124) μπορεί επίσης να γραφεί ως

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial W_l} = \Delta s \left(\sum_{j=1}^{n_s} k_j \frac{\partial q_{i,j}}{\partial W_l} q_{i,n_s-j} + \sum_{j=0}^{n_s-1} k_j q_{i,j} \frac{\partial q_{i,n_s-j}}{\partial W_l} \right) \quad (2.125)$$

Τώρα, λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι οι συντελεστές ολοκλήρωσης ικανοποιούν τη συνθήκη $k_j = k_{n_s-j}$ ($j = 0, 1, \dots, n_s$), ο δεύτερος όρος μέσα στην παρένθεση της εξίσωσης (2.125) μπορεί να γραφεί

$$\sum_{j=0}^{n_s-1} k_j q_{i,j} \frac{\partial q_{i,n_s-j}}{\partial W_l} = \sum_{j=0}^{n_s-1} k_{n_s-j} q_{i,j} \frac{\partial q_{i,n_s-j}}{\partial W_l} = \sum_{j'=n_s}^1 k_{j'} q_{i,n_s-j'} \frac{\partial q_{i,j'}}{\partial W_l} = \sum_{j=1}^{n_s} k_j \frac{\partial q_{i,j}}{\partial W_l} q_{i,n_s-j}$$

όπου έχουν μεταβληθεί οι δείκτες άθροισης από j σε $j' = n_s - j$ και ακολούθως έχει μετονομαστεί το j' σε j και έχει αντιστραφεί η σειρά της άθροισης. Επομένως, βλέπουμε ότι τα δυο αθροίσματα που εμφανίζονται στη δεξιά παρένθεση της εξίσωσης (2.125) είναι ίσα, και η εξίσωση μπορεί να απλοποιηθεί σε

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial W_l} = 2\Delta s \sum_{j=1}^{n_x} k_j \frac{\partial q_{i,j}}{\partial W_l} q_{i,n_x-j} \quad (2.126)$$

Η λύση σύμφωνα με τη μέθοδο Newton-Raphson χρησιμοποιώντας την εξίσωση (2.120) αντί της (2.112) προχωρεί παρόμοια, όπως προαναφέρθηκε. Κατά τον υπολογισμό της Ιακωβιανής, η εξίσωση (2.126) παραμένει ίδια.

Κατασκευάζουμε αναδρομικές σχέσεις για τον υπολογισμό των παραγώγων $\frac{\partial q_{i,j}}{\partial W_l}$ που βασίζονται στη σχέση (2.120). Παραγωγίζοντας τη γραμμή m της σχέσης (2.120) ως προς W_l ($l=1, 2, \dots, n_x$) προκύπτει:

$$\sum_{i=1}^{n_x} \left(I_{mi} - DT_{mi} + \frac{\Delta s}{2} W_m \delta_{mi} \right) \frac{\partial q_{i,j+1}}{\partial W_l} + \frac{\Delta s}{2} \delta_{ml} q_{l,j+1} = \sum_{i=1}^{n_x} \left(I_{mi} + DT_{mi} - \frac{\Delta s}{2} W_m \delta_{mi} \right) \frac{\partial q_{i,j}}{\partial W_l} - \frac{\Delta s}{2} \delta_{ml} q_{l,j} \quad (2.127)$$

Οι πίνακες που φαίνονται στις εξίσωση (2.127) είναι οι ίδιοι με αυτούς της εξίσωσης (2.120). Η σχέση (2.127) μπορεί να λυθεί με τη χρήση ενός τριδιαγώνιου επιλύτη ώστε να προσδιοριστούν οι $\frac{\partial q_{i,j+1}}{\partial W_l}$ όταν οι $\frac{\partial q_{i,j}}{\partial W_l}$, \mathbf{q}_j , και \mathbf{q}_{j+1} έχουν προσδιοριστεί.

Για να αποφευχθεί η απόκλιση της μεθόδου Newton-Raphson έγινε ανάμιξη παλιάς και νέας λύσης με συντελεστή ανάμειξης της νέας λύσης 1%. Η σύγκλιση της μεθόδου είναι τετραγωνική, γεγονός το οποίο αναλύεται στο κεφάλαιο των Αποτελεσμάτων.

Αριθμητική εκτίμηση της συνάρτησης διάδοσης κατά x

Η συνάρτηση διάδοσης $G_{>x,x'}(x_i, x', s)$, που χρησιμοποιείται στην εξίσωση (2.71) για $x_i = x(0)$ και $x_i = x(1)$, ικανοποιεί την ακόλουθη διαφορική εξίσωση:

$$\begin{aligned} \frac{\partial G_{>x,x'}}{\partial s} &= R_g^2 \frac{\partial^2 G_{>x,x'}}{\partial x'^2} - W(x') G_{>x,x'}, \quad s > 0 \\ G_{>x,x'}(x_i, x', 0) &= \delta(x' - x_i) \\ G_{>x,x'}(x_i, x, s) &= 0 \\ \lim_{x' \rightarrow \infty} G_{>x,x'}(x_i, x', s) &= 0 \end{aligned} \quad (2.72)$$

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι χρειαζόμαστε μια αρχική συνθήκη και δύο οριακές συνθήκες, τις οποίες λαμβάνουμε εδώ στο $x' = x$ και στο $x' \rightarrow \infty$. Η οριακή συνθήκη ρόφησης στο $x' = x$ πηγάζει από την απαίτηση ότι ολόκληρη η θεωρούμενη αλυσίδα πρέπει να βρίσκεται στην περιοχή $x' > x$. Το πεδίο $W(x')$ είναι γνωστό από τη λύση του προβλήματος αυτο-συνεπούς πεδίου. Η εξίσωση (2.72) πρέπει να λυθεί για δεδομένα x_i , x με $0 < x < x_i$ ώστε να προσδιοριστούν οι συναρτήσεις διάδοσης $G_{>x,x'}(x_i, x', s)$ για όλα τα $x' > x$.

Το αυτο-συνεπές πεδίο $W(x)$ είναι γνωστό μέσω την αριθμητικής επίλυσης του προβλήματος αυτο-συνεπούς πεδίου. Ως λύση στο πρόβλημα αυτό, διακριτοποιούμε την περιοχή των x ($0 \leq x \leq l_x$) σε n_x διαστήματα χρησιμοποιώντας τους κόμβους

$x_0 = 0, x_1 = \Delta x, x_2 = 2\Delta x, \dots, x_{n_x} = l_x$. Επίσης διακριτοποιούμε την περιοχή των s ($1 \leq s \leq 1$) σε n_s διαστήματα χρησιμοποιώντας τους κόμβους $s_0 = 0, s_1 = \Delta s, s_2 = 2\Delta s, \dots, s_{n_s} = 1$. Ισχύει $n_x \Delta x = l_x, n_s \Delta s = 1$ (Σχήμα 4).

Για να λυθεί η σχέση (2.72) αριθμητικά για το συγκεκριμένο σύστημα, διακριτοποιούμε την περιοχή x' ($x < x' < l_x$) χρησιμοποιώντας τους ίδιους κόμβους $x'_0 = 0, x'_1 = \Delta x, x'_2 = 2\Delta x, \dots, x'_{n_x} = l_x$ που χρησιμοποιήθηκαν για τη λύση του αυτο-συνεπούς πεδίου. Από τα n_x διαστήματα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στη λύση του αυτο-συνεπούς προβλήματος, τα διαστήματα 1, 2, ως το διάστημα που περιέχει τη θεωρούμενη τιμή του x δεν χρειάζονται. Η επιδιωκόμενη συνάρτηση είναι ίση με μηδέν σε όλα αυτά τα διαστήματα. Επίσης διακριτοποιούμε την περιοχή s ($1 \leq s \leq 1$) σε n_s διαστήματα, χρησιμοποιώντας τους κόμβους $s_0 = 0, s_1 = \Delta s, s_2 = 2\Delta s, \dots, s_{n_s} = 1$. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι $n_x \Delta x = l_x, n_s \Delta s = 1$.

Η αρχική θέση x_i του προβλήματος (2.72) θα είναι τοποθετημένη σε ένα από τα διαστήματα της διακριτοποίησης κατά x' , ας πούμε το διάστημα i , χωρίς να πρέπει απαραίτητα να συμπίπτει με ένα από τα άκρα του διαστήματος. Η θέση x του επιπέδου οριοθέτησης θα βρίσκεται σε ένα άλλο από τα διαστήματα διακριτοποίησης κατά x' , ας πούμε το διάστημα m . Σύμφωνα με τον ορισμό του προβλήματος, $1 \leq m \leq i \ll n_x$.

Διακριτοποιούμε τη μερική διαφορική εξίσωση, σχέση (2.72), με έναν ανάλογο τρόπο με αυτόν που χρησιμοποιήθηκε στο πρόβλημα αυτο-συνεπούς πεδίου. Χρησιμοποιώντας το συμμετρικό σχήμα διακριτοποίησης στη θέση x' και μήκος $s + \Delta s/2$ πάνω στην αλυσίδα, παίρνουμε

$$\begin{aligned} \frac{\partial G_{>x,x'}(x_i, x', s)}{\partial s} &\approx \frac{G_{>x,x'}(x_i, x', s + \Delta s) - G_{>x,x'}(x_i, x', s)}{\Delta s} \\ \frac{\partial^2 G_{>x,x'}(x_i, x', s)}{\partial x'^2} &\approx \frac{1}{2} \left[\frac{G_{>x,x'}(x_i, x' + \Delta x', s + \Delta s) - 2G_{>x,x'}(x_i, x', s + \Delta s) + G_{>x,x'}(x_i, x' - \Delta x', s + \Delta s)}{(\Delta x')^2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{G_{>x,x'}(x_i, x' + \Delta x', s) - 2G_{>x,x'}(x_i, x', s) + G_{>x,x'}(x_i, x' - \Delta x', s)}{(\Delta x')^2} \right] \\ G_{>x,x'}(x_i, x', s) &\approx \frac{1}{2} [G_{>x,x'}(x_i, x', s) + G_{>x,x'}(x_i, x', s + \Delta s)] \end{aligned}$$

Αντικαθιστώντας αυτές τις πεπερασμένες εκφράσεις στη σχέση (2.72), παίρνουμε:

$$\begin{aligned} -DG_{>x,x'}(x_i, x' - \Delta x', s + \Delta s) + \left[1 + 2D + \frac{\Delta s}{2} W(x') \right] G_{>x,x'}(x_i, x', s + \Delta s) - DG_{>x,x'}(x_i, x' + \Delta x', s + \Delta s) = \\ DG_{>x,x'}(x_i, x' - \Delta x', s) + \left[1 - 2D - \frac{\Delta s}{2} W(x') \right] G_{>x,x'}(x_i, x', s) + DG_{>x,x'}(x_i, x' + \Delta x', s) \end{aligned} \quad (2.128)$$

Εισάγοντας το συμβολισμό $G_{i,j} = G_{>x,x'}(x_i, l\Delta x, j\Delta s)$ και θεωρώντας τα διανύσματα $\mathbf{G}_j = \text{col}(G_{m+1,j}, G_{m+2,j}, \dots, G_{n_x,j})$ η εξίσωση αυτή μπορεί να γραφεί ως

$$\left(\mathbf{I}_m - D\mathbf{T}_m + \frac{\Delta s}{2} \mathbf{\Omega}_m \right) \mathbf{G}_{j+1} = \left(\mathbf{I}_m + D\mathbf{T}_m - \frac{\Delta s}{2} \mathbf{\Omega}_m \right) \mathbf{G}_j \quad j = 0, 1, 2, \dots, n_s - 1 \quad (2.129)$$

Ο μοναδιαίος πίνακας \mathbf{I}_m , ο τριδιαγώνιος πίνακας \mathbf{T}_m , και ο διαγώνιος πίνακας $\mathbf{\Omega}_m$ έχουν την ίδια δομή όπως οι πίνακες \mathbf{I} , \mathbf{T} , $\mathbf{\Omega}$ που χρησιμοποιούνται στη λύση του αυτο-συνεπούς πεδίου, με τη διαφορά ότι οι διαστάσεις τους τώρα είναι $(n_x - m) \times (n_x - m)$, αντί για $n_x \times n_x$. Ο πίνακας $\mathbf{\Omega}_m$ περιέχει τις τιμές του πεδίου στα διαστήματα $m+1, m+2, \dots, n_x$ κατά μήκος της διαγωνίου του. Οι πίνακες που θεωρήθηκαν κατά τη λύση του αυτο-συνεπούς πεδίου μπορούν να γραφούν ως $\mathbf{I}_0, \mathbf{T}_0, \mathbf{\Omega}_0$ στο συμβολισμό που χρησιμοποιείται εδώ. Η αρχική τιμή του διανύσματος $\mathbf{G}_j, \mathbf{G}_0$, από τη δεύτερη από τις εξισώσεις (2.72), έχει τη μορφή

$$\mathbf{G}_0 = \text{col} \left(0, 0, 0, \dots, \frac{1}{\Delta x}, \dots, 0 \right) \quad (2.130)$$

Δηλαδή είναι ένα διάνυσμα μήκους $(n_x - m)$ τα στοιχεία του οποίου είναι όλα μηδενικά, εκτός από το στοιχείο $(i - m)$, το οποίο είναι $1/\Delta x$.

Αναδρομική εφαρμογή της εξίσωσης (2.129) μας παρέχει μια διακριτοποιημένη εκτίμηση της συνάρτησης $G_{>x,x'}(x_i, x', s)$ για δεδομένα x_i, x .

Το ολοκλήρωμα που παρουσιάζεται στην εξίσωση (2.77) μπορεί να εκτιμηθεί στη θέση $x' = l\Delta x$ ως

$$\int_0^1 ds G_{>x,x'}(x(0), x', s) G_{>x,x'}(x(1), x', 1 - s) \approx \Delta s \sum_{j=0}^{n_s} G_{x(0);l,j} G_{x(1);l,n_s-j} \quad (2.131)$$

όπου $\mathbf{G}_{x(0);j}$ και $\mathbf{G}_{x(1);j}$ είναι οι διακριτοποιημένες αριθμητικές λύσεις που λαμβάνονται για \mathbf{G}_j αρχίζοντας από $x_i = x(0)$ και $x_i = x(1)$, αντίστοιχα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι για $j=0$ τα στοιχεία αυτών των διανυσμάτων δίνονται από τη διακριτή συνάρτηση δέλτα, σχέση (2.130).

III. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

1. Συστήματα που μελετήθηκαν

Μελετήθηκε σύστημα τήγματος γραμμικού πολυαιθυλενίου, ανάμεσα σε δύο παράλληλες στερεές πλάκες γραφίτη σε μεγάλη απόσταση μεταξύ τους. Η θερμοκρασία του συστήματος διατηρήθηκε σταθερή και ίση με 450 K, αρκετά μεγαλύτερη του σημείου τήξεως του πολυαιθυλενίου (388 K), έτσι ώστε το πολυμερές να είναι σε κατάσταση τήγματος. Επιλέχθηκαν αλυσίδες 100 μεθυλενίων CH_2 , που αντιστοιχούν σε πολυαιθυλένιο μοριακού βάρους 1400 g/mol, και η πυκνότητα στη φάση συνεχούς τήγματος του πολυμερούς ήταν ίση με 0.766 g/cm³. Στη συνέχεια καθορίστηκε η απόσταση μεταξύ των ημιάπειρων επιπέδων γραφίτη ίση με $13 R_g$. Η θεωρητική γυροσκοπική ακτίνα R_g υπολογίζεται ίση με 1.8 nm σύμφωνα με το χαρακτηριστικό λόγο του Flory, C_N :

$$\langle R_g^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{\frac{(N-1)C_N l_{c-c}^2}{6}}$$

όπου N είναι ο αριθμός μεθυλενίων ανά αλυσίδα

C_N είναι ο χαρακτηριστικός λόγος του Flory για το πολυαιθυλένιο και λαμβάνεται ίσος με 8.27

l_{c-c} είναι το μήκος δεσμού άνθρακα-άνθρακα της αλυσίδας και ισούται με 0.154 nm.

Το πάχος του διάκενου επιλέχθηκε να είναι σχετικά μεγάλο, ώστε στο μέσο της απόστασης να επικρατούν ιδιότητες ομογενούς τήγματος πολυαιθυλενίου, το οποίο παραμένει ανεπηρέαστο από την παρουσία του γραφίτη. Έτσι το σύστημα γίνεται συμμετρικό με επίπεδο συμμετρίας παράλληλο στις πλάκες γραφίτη στη μέση του διάκενου και είναι αντιπροσωπευτικό ενός ημιάπειρου τήγματος πολυαιθυλενίου σε επαφή με μια ημιάπειρη φάση γραφίτη.

Το δυναμικό του γραφίτη $U_s(x)$, όπως φαίνεται και στη συνέχεια, Σχήμα 6, αναπαρίσταται απλοποιημένα ως ένα τετράγωνο πηγάδι δυναμικού το οποίο έχει προκύψει από παραμετροποίηση χρησιμοποιώντας δεδομένα ατομιστικών προσομοιώσεων. Τόσο το βάθος όσο και το μήκος του επιλέγονται έτσι ώστε η ενέργεια ανά τμήμα να είναι ίση με την αντίστοιχη που αισθάνεται το ίδιο τμήμα όταν υπακούει στο ατομιστικό δυναμικό αλληλεπίδρασης [35]. Ο παράγοντας τριβής ζ εξαρτάται από το μοριακό βάρος της αλυσίδας πολυαιθυλενίου, οπότε για αλυσίδα 100 μεθυλενίων χρησιμοποιείται η τιμή

$$\zeta = 0.4 \text{ dyn s / cm} = 0.4 \cdot 10^{-3} \text{ N s / m} = 0.4 \text{ g / s} \text{ ανά μεθυλένιο [52].}$$

2. Υπολογιστική απόδοση της επίλυσης SCF

Έγιναν δοκιμές για διάφορα n_s, n_x , ώστε να διερευνηθεί η επίδραση της διακριτοποίησης στο υπολογιζόμενο πεδίο $W(x)$ και την τοπική ανηγμένη πυκνότητα $\phi(x)$. Ο χρόνος εκτέλεσης του κώδικα για την επίλυση του προβλήματος του αυτο-συνεπούς πεδίου κλιμακώνεται γραμμικά με το βαθμό διακριτοποίησης κατά $s (\sim \mathcal{O}(n_s))$, ενώ κλιμακώνεται τετραγωνικά με το βαθμό διακριτοποίησης κατά $x (\sim \mathcal{O}(n_x^2))$. Ενδεικτικές τιμές του χρόνου εκτέλεσης του κώδικα SCF παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Οι μετρήσεις έγιναν σε επεξεργαστή Intel Xeon E5620 ονομαστικής συχνότητας λειτουργίας 2.4 GHz.

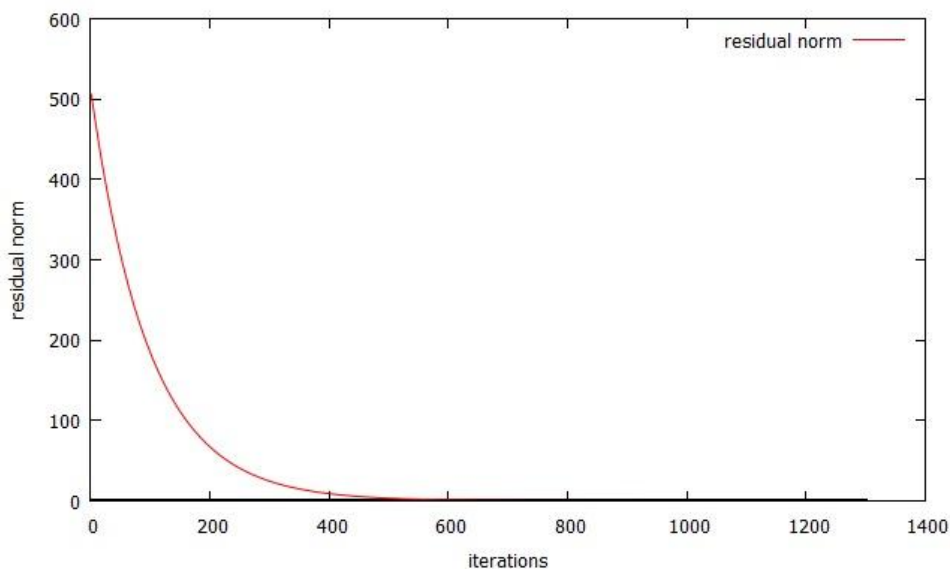
Για να αποφευχθεί η απόκλιση της μεθόδου Newton-Raphson έγινε ανάμιξη παλιάς και νέας λύσης με συντελεστή ανάμειξης της νέας λύσης 0.01 και παρατηρήθηκε τετραγωνική σύγκλιση. Η σύγκλιση της αριθμητικής επίλυσης ελέγχεται με χρήση της Ευκλείδειας νόρμας του διανύσματος των υπολοίπων, η οποία χρησιμοποιείται ως εκτίμηση του σφάλματος, ε :

$$\varepsilon = \|\mathbf{f}(\mathbf{W})\|$$

όπου το διάνυσμα των υπολοίπων ορίζεται στην εξίσωση (2.121):

$$\mathbf{f}(\mathbf{W}) = \kappa[\phi(\mathbf{W}) - \mathbf{1}] + \mathbf{U} - \mathbf{W}$$

Στο Σχήμα 5 απεικονίζεται η νόρμα του διανύσματος των υπολοίπων (residual norm) ως συνάρτηση των επαναλήψεων του αλγορίθμου επίλυσης. Το σφάλμα μειώνεται με τετραγωνικό ρυθμό ως συνάρτηση του αριθμού των βημάτων κατά τη διαδικασία της επίλυσης.



Σχήμα 5 Σφάλμα συναρτήσει των επαναλήψεων

Τα ζεύγη τιμών που χρησιμοποιήθηκαν ώστε να ικανοποιείται ο περιορισμός για $D < \frac{1}{2}$, σχέση (2.104), είναι τα ακόλουθα:

Πίνακας 1 Τιμές διακριτοποίησης που χρησιμοποιήθηκαν και οι αντίστοιχοι χρόνοι εκτέλεσης.

n_x	n_s	D	Χρόνος εκτέλεσης (s)
100	250	0.4733	10.11
200	1000	0.4733	171.74
300	2250	0.4733	877.27
400	4000	0.4733	2787.45
500	6250	0.4733	6804.67
600	9000	0.4733	13110

3. Δομικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες του διεπιφανειακού συστήματος

Λύνοντας το πρόβλημα του αυτο-συνεπούς πεδίου για κάθε ζεύγος τιμών διακριτοποίησης υπολογίστηκαν η τάση συνάφειας $\gamma_s - \gamma_{sl}$, το προφίλ ανηγμένης τοπικής πυκνότητας $\phi(x)$ και το πεδίο $W(x)$

Από τον Πίνακα 2 είναι εμφανές ότι η τιμή της τάσης συνάφειας παρουσιάζει σημαντική εξάρτηση από το βαθμό διακριτοποίησης. Πιο συγκεκριμένα, με την αύξηση του βαθμού διακριτοποίησης αυξάνεται και η τιμή της τάσης συνάφειας η οποία θα έπρεπε να παραμένει σταθερή.

Πίνακας 2 Τάση συνάφειας που προέκυψε για κάθε ζεύγος τιμών διακριτοποίησης.

n_x	n_s	$\gamma_s - \gamma_{sl} (mN / m)$
100	250	60.73
200	1000	66.89
300	2250	70.14
400	4000	71.80
500	6250	72.85
600	9000	73.58

Η τάση συνάφειας υπολογίζεται από βιβλιογραφικά δεδομένα και πειραματικά αποτελέσματα χρησιμοποιώντας τον ορισμό της

$$\gamma_s - \gamma_{sl},$$

όπου $\gamma_s \approx 123 \text{ mN/m}$ είναι η επιφανειακή ελεύθερη ενέργεια του γραφίτη [53]

και γ_{sl} είναι η διεπιφανειακή τάση μεταξύ γραφίτη – πολυαιθυλενίου που εκτιμάται από τη σχέση:

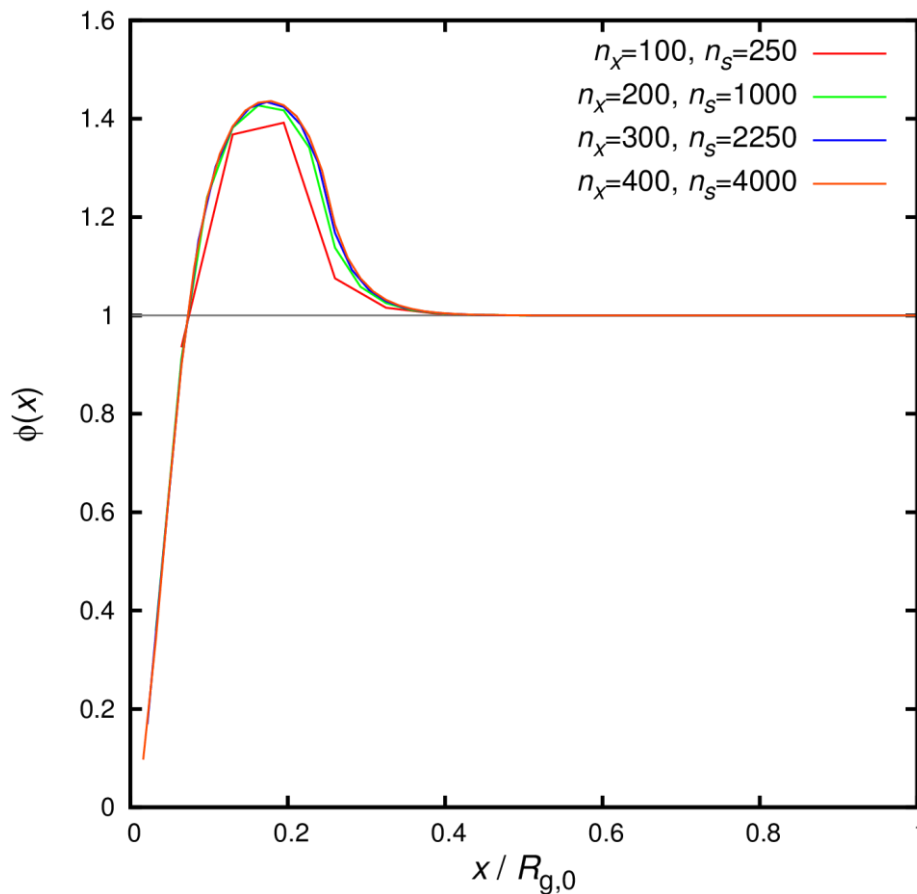
$$\gamma_{sl} = (\gamma_s \gamma_1)^{1/2}$$

όπου $\gamma_1 \approx 28$ mN/m είναι η επιφανειακή τάση του πολυαιθυλενίου στους 425 K [54, 55]

Από τα παραπάνω προκύπτει πειραματική εκτίμηση $\gamma_s - \gamma_{sl} \approx 64.3$ mN/m

Οι εκτιμήσεις της τάσης συνάφειας που προέκυψαν από τη λύση του αυτο-συνεπούς πεδίου είναι στην ίδια τάξη μεγέθους, αν και αποκλίνουν ελαφρά σε σχέση με την τιμή αυτή και παρουσιάζουν σφάλμα 4% ως 14% το οποίο οφείλεται σε αριθμητικές αστάθειες της διακριτής φύσης της λύσης.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται το διάγραμμα της τοπικής πυκνότητας $\phi(x)$ που προέκυψε από τη λύση του προβλήματος αυτο-συνεπούς πεδίου για διαφορετικούς βαθμούς διακριτοποίησης.



Σχήμα 6 Τοπική πυκνότητα $\phi(x)$ συναρτήσει του x σε μονάδες R_g για διαφορετικούς βαθμούς διακριτοποίησης n_x, n_s .

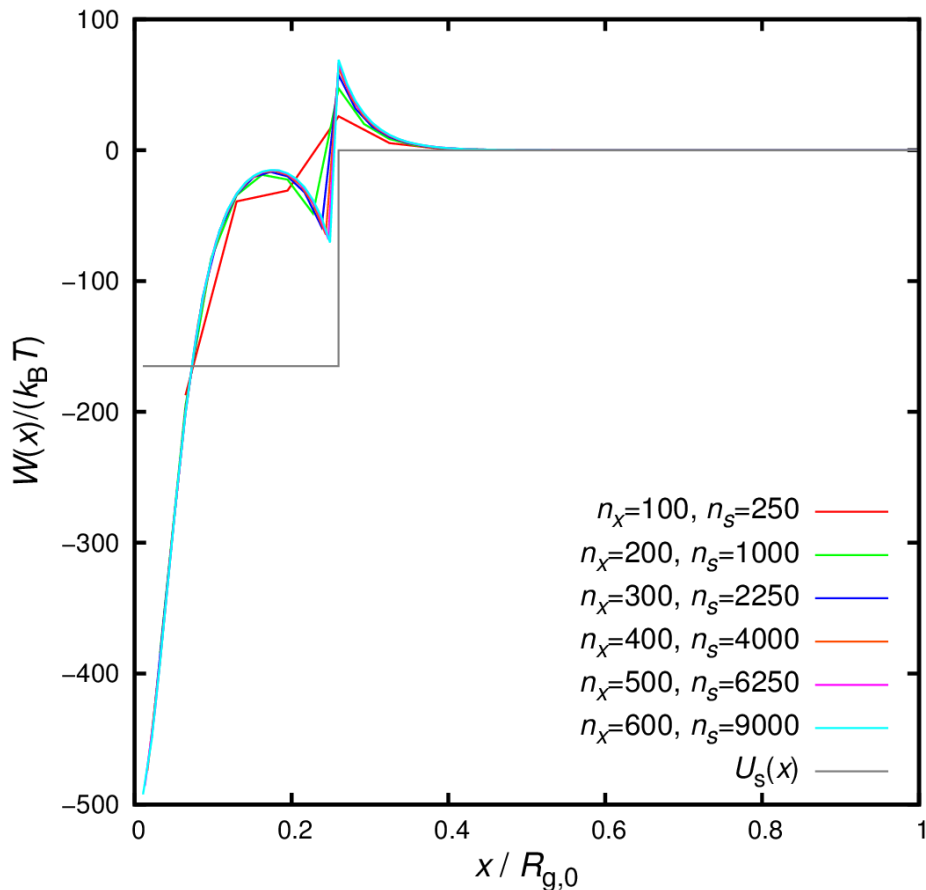
Είναι εμφανές ότι η τοπική πυκνότητα $\phi(x)$ παρουσιάζει ένα μέγιστο στην απόσταση όπου οι αλληλεπιδράσεις με το υπόστρωμα είναι πιο ευνοϊκές. Σε πολύ μικρή απόσταση από το υπόστρωμα, η $\phi(x)$ τείνει στο μηδέν, καθώς, για εντροπικούς λόγους, δεν ευνοείται η παρουσία των πολυμερικών αλυσίδων πολύ κοντά στο υπόστρωμα. Για να μπορέσουν οι αλυσίδες να βρεθούν κοντά στο υπόστρωμα πρέπει να απολέσουν ένα τμήμα της μεταφορικής τους εντροπίας (translational entropy), γεγονός που τις κρατάει σε κάποια απόσταση από αυτό (στρώμα εξάντλησης, depletion layer). Μακριά από το υπόστρωμα (σε απόσταση μεγαλύτερη από το

βεληγεκές του δυναμικού του γραφίτη, αλλά αρκετά μικρότερη από το μήκος μίας γυροσκοπικής ακτίνας), η τοπική πυκνότητα γίνεται ίση με τη μέση πυκνότητα του τήγματος του πολυμερούς, οπότε $\phi(x) \rightarrow 1$ καθώς δεν υπάρχουν πλέον αλληλεπιδράσεις μεταξύ του πολυμερούς και του γραφίτη.

Τα αποτελέσματα βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με αποτελέσματα λεπτομερέστερων (ατομιστικών) προσομοιώσεων, των Daoulas et al [35], στις οποίες όμως διακρίνονται περισσότερα επάλληλα στρώματα αυξημένης πυκνότητας κοντά στη στερεή επιφάνεια, τα οποία στην προσέγγιση του αυτο-συνεπούς πεδίου εξομαλύνονται. Αξίζει επίσης να σημειωθεί το γεγονός ότι αυξάνοντας τη διακριτοποίηση των αλυσίδων η καμπύλη της τοπικής πυκνότητας $\phi(x)$ δεν μεταβάλλεται ισχυρά, επομένως έχει προσεγγιστεί αρκετά καλά η λύση του αυτο-συνεπούς πεδίου.

4. Αυτο-συνεπές πεδίο και συνάρτηση διάδοσης

Στο Σχήμα 7 παρουσιάζεται η κατανομή του πεδίου W που προέκυψε για τους παραπάνω βαθμούς διακριτοποίησης.

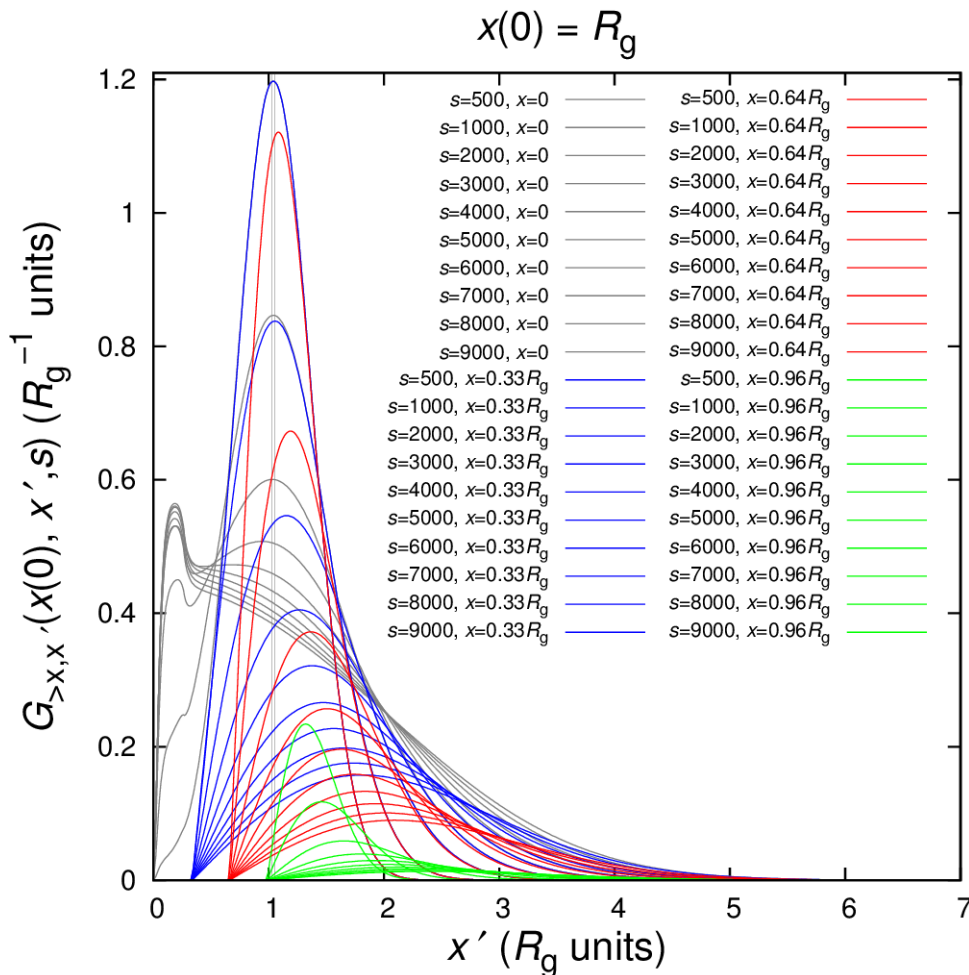


Σχήμα 7 Το πεδίο $W(x)$ συναρτήσει του x σε μονάδες R_g για διαφορετικούς βαθμούς διακριτοποίησης n_x, n_s . Για σύγκριση, με τη γκρι γραμμή, δίνεται και το δυναμικό αλληλεπίδρασης με το γραφίτη, $U_s(x)$, αναπαριστώμενο σ' αυτήν την εργασία ως ένα απλό δυναμικό τύπου τετραγωνικού πηγαδιού.

Το πεδίο W ενσωματώνει δύο συνεισφορές, όπως φαίνεται και από τη σχέση (2.118), μια από το δυναμικό του γραφίτη $U_s(x)$ και μια από την τοπική πυκνότητα $\phi(x)$. Κοντά στην επιφάνεια

του γραφίτη ισχύει $\phi(x) = 0$ και ως εκ τούτου το W παίρνει ισχυρά αρνητικές τιμές. Στο σημείο που η $\phi(x)$ παρουσιάζει μέγιστο παρουσιάζεται τοπικό μέγιστο και στο $W(x)$. Μακριά από το πηγάδι δυναμικού το $W(x)$ προσεγγίζει το μηδέν, όμως, λόγω της ασυνέχειας του δυναμικού στο σημείο μηδενισμού του $U_s(x)$, το $W(x)$ παρουσιάζει έντονη αστάθεια, η μορφή της οποίας παραμένει ίδια για αυξανόμενες τιμές διακριτοποίησης. Για τους υπόλοιπους υπολογισμούς επιλέχθηκε η διακριτοποίηση $n_x=600$, $n_s=9000$. Η μεγάλη διακριτοποίηση κατά x έχει ενδιαφέρον, καθώς δίνει πιο ομαλές καμπύλες, όμως οδηγεί αναπόφευκτα και σε μεγάλη διακριτοποίηση κατά s , ώστε να ικανοποιείται ο περιορισμός για τη “διάχυση” της λύσης του αυτο-συνεπούς πεδίου, σύμφωνα με την εξίσωση (2.104).

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα της συνάρτησης Green (συνάρτησης διάδοσης, propagator), $G_{>x,x'}(x(0), x', s)$. Η συνάρτηση G εκφράζει την πιθανότητα να βρεθεί ένα στατιστικό τμήμα της αλυσίδας μετά από s το πλήθος βήματα σε απόσταση x από το υπόστρωμα, έχοντας ξεκινήσει από το σημείο $x(0)$.



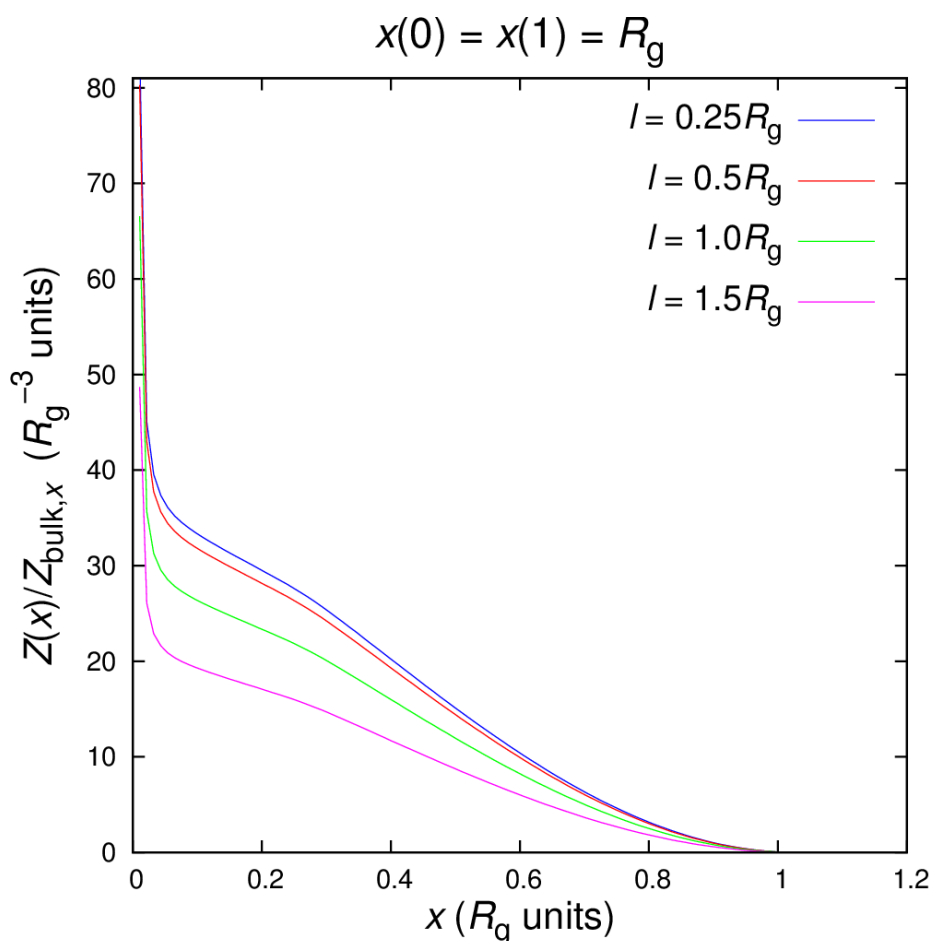
Σχήμα 8 Συνάρτηση διάδοσης $G_{>x,x'}(x(0), x', s)$ συναρτήσει του x' για διάφορα s και x .

Τα άκρα της αλυσίδας έχουν τοποθετηθεί στις θέσεις $x(0) = x(1) = R_g$ και η τιμή της G έχει υπολογιστεί συναρτήσει του x' για διάφορες τιμές του s και του x . Σε μεγάλα x' η $G_{>x,x'}(x(0), x', s)$ μοιάζει με κατανομή Gauss, το ύψος και το εύρος της οποίας αυξάνεται όσο

μειώνεται το x . Σε μικρά x η $G_{>x,x'}(x(0), x', s)$ πέφτει απότομα στο μηδέν, λόγω της απαίτησης $G_{>x,x'}(x(0), x, s) = 0$. Έτσι, η γενική της εμφάνιση είναι ασύμμετρη. Για την ειδική περίπτωση $x=0$, η $G_{>x,x'}(x(0), x', s)$ έχει τη μορφή κατανομής Gauss μέχρι να γίνει αισθητή η παρουσία του ελκτικού στερεού υποστρώματος. Υπό την επίδραση του υποστρώματος, η πιθανότητα να βρεθεί ένα τμήμα κοντά σε αυτό παρουσιάζει τοπικό μέγιστο. Έτσι, για $x=0$ και ενδιάμεσες τιμές του s η κατανομή εμφανίζεται δίλοβη, με ένα μέγιστο κοντά στο $x' = R_g$, όπου είναι δεσμευμένο το άκρο $x(0)$, και ένα δεύτερο στην ελκτική περιοχή δίπλα στο υπόστρωμα. Όσο αυξάνεται η παράμετρος s , δηλαδή η αλυσίδα αναπτύσσεται όλο και περισσότερο, απομακρυνόμενη από το άκρο της, τόσο το πλάτος της κατανομής $G_{>x,x'}$ αυξάνεται. Δηλαδή, εξαπλώνεται ο χώρος των πιθανών θέσεων που μπορεί να βρεθεί ένα τμήμα της αλυσίδας, όπως αυτό είναι αναμενόμενο. Για $x=0$, τα τμήματα της αλυσίδας αρέσκονται να βρίσκονται κοντά στο στρώμα ρόφησης, γεγονός που δικαιολογεί το μέγιστο κοντά στη στερεή επιφάνεια. Στην περίπτωση που η διαχωριστική επιφάνεια τοποθετείται σε απόσταση από το στερεό υπόστρωμα, η συνάρτηση $G_{>x,x'}$ εξαναγκάζεται σε μηδενισμό (λόγω της απορροφητικής οριακής συνθήκης), οπότε και η πιθανότητα να βρεθούν τμήματα κοντά στην επιφάνεια μηδενίζεται.

5. Ολοκλήρωμα απεικονίσεων, προφίλ ελεύθερης ενέργειας και ορισμός ροφημένης και ελεύθερης κατάστασης

Ακολούθως παρουσιάζεται το διάγραμμα της ποσότητας $Z(x)/Z_{\text{bulk}}$, η οποία είναι ανάλογη της πιθανότητας όλα τα τμήματα της αλυσίδας να βρίσκονται σε απόσταση μεγαλύτερη του x από το υπόστρωμα. Εδώ υπεισέρχεται και μια επιπρόσθετη παράμετρος l που είναι η προβολή της απόστασης των άκρων σε ένα επίπεδο παράλληλο προς το $x=0$. Πιο συγκεκριμένα, $l = \sqrt{(y(1) - y(0))^2 + (z(1) - z(0))^2}$, ενώ τα άκρα της αλυσίδας βρίσκονται στις θέσεις $x(0) = x(1) = R_g$. Η $Z(x)$ είναι γνησίως φθίνουσα συνάρτηση του x , καθώς όσο αυξάνεται το x , τόσο μεγαλύτερο όγκο πολυμερούς αφαιρούμε από το ολοκλήρωμα απεικονίσεων. Για τις πιο τεντωμένες αλυσίδες οι τιμές του $Z(x)/Z_{\text{bulk}}$ είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες για τις λιγότερο τεντωμένες αλυσίδες.



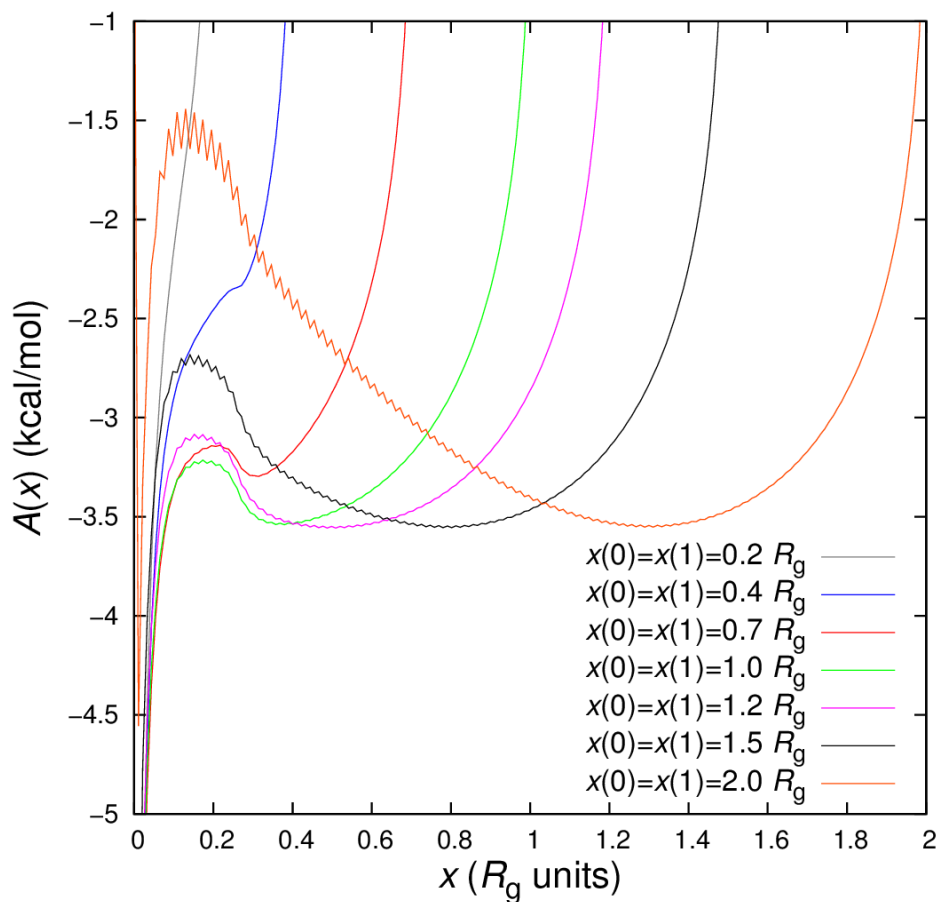
Σχήμα 9 $Z(x)/Z_{\text{bulk}}$ αλυσίδας με σταθερά άκρα για διάφορες τιμές του l

Με το ολοκλήρωμα απεικονίσεων $Z(x)$ σχετίζεται και ένα δυναμικό μέσης δύναμης (ελεύθερη ενέργεια στο χώρο απεικονίσεων) για μια αλυσίδα, με περιορισμένα άκρα στις θέσεις $\mathbf{r}(0)$ και $\mathbf{r}(1)$, να έχει το (τα) εγγύτερο (εγγύτερα) προς το στερεό υπόστρωμα τμήμα (τμήματά) της σε απόσταση x από το υπόστρωμα. Το δυναμικό μέσης δύναμης ορίζεται από τη σχέση (2.84):

$$A(x) = -k_B T \ln \left(-\frac{dZ(x)}{dx} C \right)$$

Η εικόνα της ρόφησης/εκρόφησης που έχει υιοθετηθεί υποθέτει μία αλυσίδα η οποία μεταπίπτει ανάμεσα σε δύο ελάχιστα της ελεύθερης ενέργειάς της ξεπερνώντας ένα ενεργειακό φράγμα. Η καμπυλότητα του φράγματος, καθώς και το ύψος του, είναι τα χαρακτηριστικά του που ελέγχουν τους ρυθμούς ρόφησης/εκρόφησης. Το πρώτο ελάχιστο, το οποίο αντιστοιχεί στη ροφημένη κατάσταση της αλυσίδας (τουλάχιστον ένα τμήμα της αλυσίδας να είναι μέσα στο στρώμα ρόφησης) αναμένεται να βρίσκεται πολύ κοντά στη στερεή επιφάνεια. Σε απόσταση ίση με το πάχος του στρώματος ρόφησης, δ , θα πρέπει να παρουσιάζεται ένα φράγμα ελεύθερης ενέργειας, ενώ σε μεγαλύτερες από δ αποστάσεις θα πρέπει να παρουσιάζεται ένα δεύτερο ελάχιστο ελεύθερης ενέργειας, το οποίο θα αντιστοιχεί στην ελεύθερη (εκροφημένη) κατάσταση της αλυσίδας.

Το δυναμικό μέσης δύναμης που αισθάνεται μία αλυσίδα με πακτωμένα άκρα εξ αιτίας της ύπαρξης της στερεής επιφάνειας παρουσιάζεται στο Σχήμα 10. Αλυσίδες οι οποίες έχουν δεσμευμένα τα άκρα τους πολύ κοντά στο στερεό υπόστρωμα ροφούνται σε αυτό αυθόρμητα. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 10, αλυσίδες με $x(0), x(1) < 0.5R_g$ έχουν μόνο μία κατάσταση ισορροπίας, η οποία αποτελεί τη ροφημένη τους κατάσταση (ένα τουλάχιστον τμήμα τους να βρίσκεται στο στρώμα ρόφησης). Αλυσίδες των οποίων τα άκρα βρίσκονται σε μεγαλύτερες αποστάσεις παρουσιάζουν δύο ευσταθείς καταστάσεις, τόσο τη ροφημένη (πολύ κοντά στην επιφάνεια) όσο και την ελεύθερη (μακριά από την επιφάνεια). Η ροφημένη κατάσταση χαρακτηρίζεται από ένα βαθύ και απότομο ελάχιστο, ενώ η ελεύθερη κατάσταση χαρακτηρίζεται από ένα εκτεταμένο και ρηχό ελάχιστο. Η έκταση του ελαχίστου ελεύθερης ενέργειας για την μη ροφημένη κατάσταση των αλυσίδων αυξάνεται όσο τα πακτωμένα τους άκρα απομακρύνονται από τη στερεή επιφάνεια.



Σχήμα 10 Ελεύθερη ενέργεια μίας αλυσίδας με πακτωμένα άκρα ως συνάρτηση της απόστασης από το στερεό υπόστρωμα

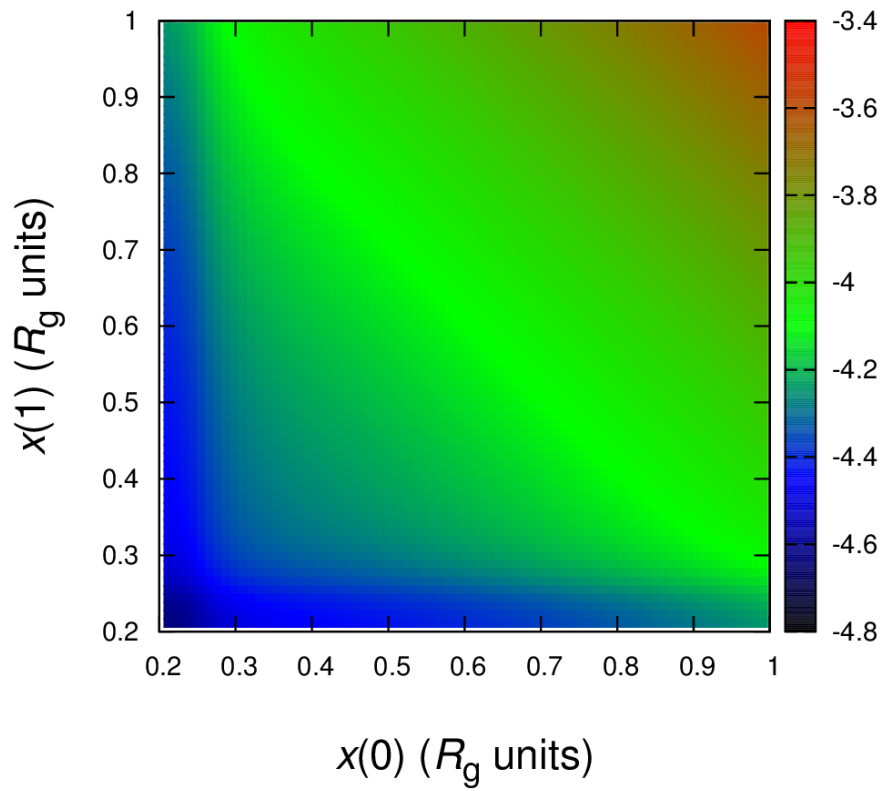
Το φράγμα ελεύθερης ενέργειας που χρειάζεται να υπερκεράσει μία αλυσίδα με πακτωμένα άκρα, ώστε από τη μη ροφημένη κατάσταση να περάσει στη ροφημένη, οριοθετείται από το μέγιστο της ελεύθερης ενέργειας σε απόσταση $\delta \approx 0.17R_g = 0.3 \text{ nm}$, η οποία ορίζει και το πάχος του στρώματος ρόφησης. Το ύψος του ενεργειακού φράγματος για τη ρόφηση μίας αλυσίδας εξαρτάται από την απόσταση των άκρων της από το στερεό υπόστρωμα και κυμαίνεται από 0.1 kcal/mol για $x(0), x(1) = 0.7R_g$ μέχρι 2 kcal/mol για $x(0), x(1) = 2R_g$. Έτσι, η ενέργεια

που χρειάζεται να δαπανήσει μία αλυσίδα ώστε να τοποθετήσει ένα από τα τμήματά της μέσα στο ροφημένο στρώμα είναι περίπου όσο η ενέργεια ενός τμήματός της λόγω της θερμικής του κίνησης, η οποία για 450 K είναι περίπου 0.9 kcal/mol. Ακόμα και για αλυσίδες απομακρυσμένες από το υπόστρωμα, υπάρχει η δυνατότητα να εκθέσουν τμήματα τους στο στρώμα ρόφησης δαπανώντας ενέργεια συγκρίσιμη με αυτή που τους δίνει το περιβάλλον τους.

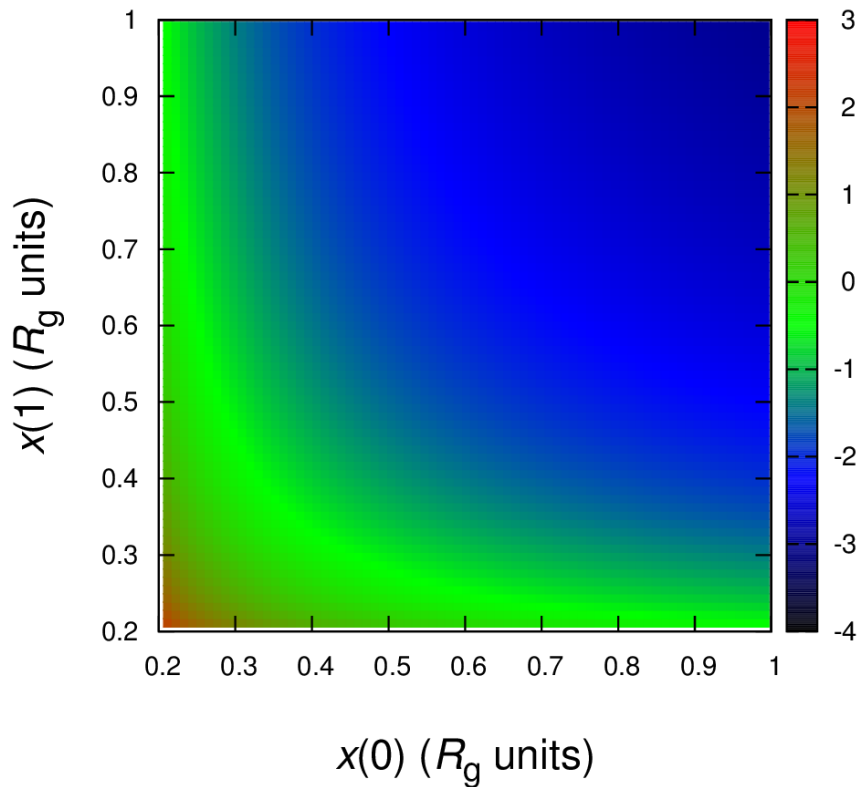
Με βάση το ολοκλήρωμα απεικονίσεων $Z(x)$ των αλυσίδων οι οποίες δεν έχουν κανένα στατιστικό τους τμήμα σε απόσταση ίση ή μικρότερη από x , μπορεί να ορισθεί και η ελεύθερη ενέργεια που αναμένεται να έχει μία αλυσίδα, υπό δεδομένες θέσεις των άκρων της, αν βρίσκεται στη ροφημένη $A_a = -k_B T \ln Z_a$ (εξίσωση (2.90)), ή στη μη ροφημένη της κατάσταση $A_f = -k_B T \ln Z_f$ (εξίσωση (2.91)). Το ολοκλήρωμα απεικονίσεων μία αλυσίδας στη ροφημένη της κατάσταση ορίζεται ως $Z_a = Z(0) - Z(\delta)$, και $Z_f = Z(\delta)$, αντίστοιχα, για την ελεύθερη κατάσταση. Αναμένεται ότι αλυσίδες με άκρα περιορισμένα σε μικρή απόσταση από τη στερεή επιφάνεια θα έχουν μεγαλύτερη πιθανότητα να βρίσκονται στη ροφημένη τους κατάσταση, άρα και η ελεύθερη ενέργεια για να βρεθούν σε ροφημένη κατάσταση θα είναι μικρότερη από την αντίστοιχη να είναι στην ελεύθερη. Καθώς η απόσταση των άκρων από τη στερεή επιφάνεια θα αυξάνεται, όμως, η κατάσταση θα αντιστρέφεται, με τις αλυσίδες να προτιμούν να βρίσκονται στη μη ροφημένη τους κατάσταση.

Οι ελεύθερες ενέργειες A_a και A_f για να βρίσκεται μία αλυσίδα στη ροφημένη και την ελεύθερη κατάσταση αντίστοιχα, παρουσιάζονται στο Σχήμα 11. Θεωρείται ότι τα άκρα της αλυσίδας είναι πακτωμένα σε απόσταση $x(0)$, $x(1)$ από τη στερεή επιφάνεια. Για αποστάσεις μικρότερες από το πάχος του ροφημένου στρώματος $\delta \approx 0.17R_g$ η αλυσίδα είναι εξ ορισμού στη ροφημένη κατάσταση, καθώς το ένα (ή και τα δύο) άκρο (άκρα) της βρίσκονται μέσα στο ροφημένο στρώμα. Στην περίπτωση αυτή, η ελεύθερη ενέργεια της μη ροφημένης κατάστασης θεωρείται άπειρη. Για αποστάσεις των άκρων μεγαλύτερες από δ παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η απόσταση των άκρων από τη στερεή επιφάνεια, τόσο αυξάνεται και η ελεύθερη ενέργεια για να βρεθεί η αλυσίδα στη ροφημένη κατάσταση, καθιστώντας λιγότερο πιθανό το ενδεχόμενο αυτό. Αντίθετα, με αύξηση της απόστασης των άκρων από την επιφάνεια, η μη ροφημένη κατάσταση γίνεται ολοένα και ευνοϊκότερη για την αλυσίδα, καθώς η ελεύθερη ενέργεια που τη χαρακτηρίζει μειώνεται.

$$A_a(x_0, x_1) = -k_B T \ln(Z(0) - Z(\delta)) \quad (\text{kcal/mol})$$



$$A_f(x_0, x_1) = -k_B T \ln(Z(\delta)) \quad (\text{kcal/mol})$$



Σχήμα 11 Ελεύθερη ενέργεια να βρίσκεται μία αλυσίδα στη ροφημένη ή στην ελεύθερη κατάσταση ως συνάρτηση της απόστασης των άκρων της από τη στερεή επιφάνεια. Η απόσταση των προβολών των άκρων της αλυσίδας στη στερεή επιφάνεια είναι $l = 0.5R_g$.

6. Σταθερές ρυθμού ρόφησης και εκρόφησης

Ο ρυθμός ρόφησης μίας αλυσίδας με πακτωμένα τα άκρα της στις θέσεις $x(0)$ και $x(1)$ προκύπτει χρησιμοποιώντας τη γνώση της κατανομής ελεύθερης ενέργειας, $A(x) = -k_B T \ln(-dZ(x)/dx C)$ και των τιμών του ολοκληρώματος απεικονίσεων $Z(0)$ και $Z(\delta)$ στο επίπεδο της στερεής επιφάνειας και το πάχος του στρώματος ρόφησης, αντίστοιχα. Επειδή τα προφίλ ελεύθερης ενέργειας (Σχήμα 10) γίνονται περισσότερο τραχιά, όσο αυξάνεται η απόσταση των άκρων της αλυσίδας από το υπόστρωμα, το φράγμα ελεύθερης ενέργειας προσεγγίζεται από ένα πολυώνυμο ογδού βαθμού. Το πολυώνυμο αυτό μας εξασφαλίζει συνεχή πρώτη παράγωγο (πολυώνυμο εβδόμου βαθμού). Θεωρώντας ότι το πάχος του στρώματος ρόφησης αντιστοιχεί στην απόσταση όπου θα τοποθετούνταν μία διαχωριστική επιφάνεια ανάμεσα στη ροφημένη και την ελεύθερη κατάσταση της αλυσίδας, η έκφραση της παραγώγου της ελεύθερης ενέργειας ως πολυωνύμου εβδόμου βαθμού μας δίνει το πάχος δ ως ρίζα του πολυωνύμου ($dA(x)/dx = 0 \Rightarrow dA/dx|_{x=\delta} = 0$). Η ύπαρξη συνεχούς δεύτερης παραγώγου μας εξασφαλίζει και τον ορισμό της καμπυλότητας στην κορυφή του φράγματος ως:

$$\kappa_b = - \left(\frac{d^2 A(x)}{dx^2} \right) \Big|_{x=\delta} \quad (\text{το αρνητικό πρόσημο προστίθεται ώστε να προκύπτει η παράμετρος } \kappa_b$$

θετική). Τελικά, η έκφραση για το ρυθμό ρόφησης μίας αλυσίδας, με γνωστό προφίλ ελεύθερης ενέργειας, προκύπτει ως

$$\begin{aligned} k_{r \rightarrow a} &= \frac{1}{\zeta} \left(\frac{\kappa_b k_B T}{2\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{Z(\delta)} \exp\left(-\frac{A(\delta)}{k_B T}\right) \\ &= \frac{1}{\zeta} \left(\frac{-\left(\frac{d^2 A(x)}{dx^2}\right)_{x=\delta} k_B T}{2\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{Z(\delta)} \exp\left(-\frac{A(\delta)}{k_B T}\right) \end{aligned}$$

και αντίστοιχα ο ρυθμός εκρόφησης παίρνει τη μορφή:

$$\begin{aligned} k_{a \rightarrow r} &= \frac{1}{\zeta} \left(\frac{\kappa_b k_B T}{2\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{Z(0) - Z(\delta)} \exp\left(-\frac{A(\delta)}{k_B T}\right) \\ &= \frac{1}{\zeta} \left(\frac{-\left(\frac{\partial^2 A(x)}{\partial x^2}\right)_{x=\delta} k_B T}{2\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{Z(0) - Z(\delta)} \exp\left(-\frac{A(\delta)}{k_B T}\right) \end{aligned}$$

Ο Πίνακας 3 περιλαμβάνει τα χαρακτηριστικά του φράγματος ελεύθερης ενέργειας, όπως αυτά εκτιμώνται από την προσαρμογή του προφίλ ελεύθερης ενέργειας σε ένα πολυώνυμο ογδού βαθμού. Επίσης περιλαμβάνονται και οι τιμές του ολοκληρώματος απεικονίσεων, Z , για

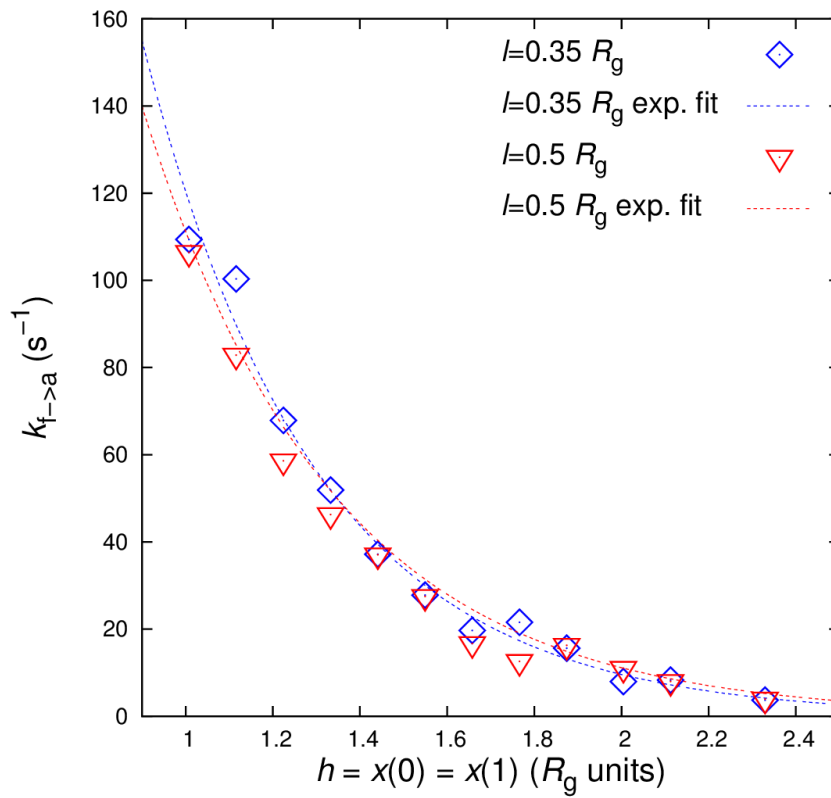
τις αποστάσεις από τη στερεή επιφάνεια $x=0$ και $x=\delta$. Με βάση τα στοιχεία του Πίνακα 3 μπορεί να πραγματοποιηθεί ο υπολογισμός των σταθερών ρυθμού ρόφησης και εκρόφησης μίας αλυσίδας, ως συναρτήσεων των αποστάσεων από τη στερεή επιφάνεια, στις οποίες έχουν πακτωθεί τα άκρα της. Από τα στοιχεία του πίνακα παρατηρείται ότι η θέση της διαχωριστικής επιφάνειας, δ , παρουσιάζει πολύ μικρές διακυμάνσεις, γύρω από μία μέση τιμή περίπου $0.15 R_g$. Η τιμή της ελεύθερης ενέργειας στην κορυφή του φράγματος αυξάνεται, όσο αυξάνεται η απόσταση των άκρων της αλυσίδας από το υπόστρωμα. Αυτό είναι λογικό, καθώς το φράγμα της ελεύθερης ενέργειας μεγαλώνει, τείνοντας προς την τιμή 0. Επίσης, σε γενικές γραμμές η καμπυλότητα του φράγματος, όπως αυτή εκφράζεται από τη δεύτερη παράγωγο της ελεύθερης ενέργειας, είναι μεγαλύτερη για αλυσίδες οι οποίες έχουν τα άκρα τους πακτωμένα σε μεγαλύτερες αποστάσεις. Οι τιμές του Πίνακα 3 αντανακλούν πλήρως τις παρατηρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για τα προφίλ ελεύθερης ενέργειας στο Σχήμα 10.

Πίνακας 3 Εκτίμηση χαρακτηριστικών φράγματος ελεύθερης ενέργειας για την εκτίμηση ρυθμών ρόφησης-εκρόφησης. Η απόσταση της προβολής των άκρων της αλυσίδας στο επίπεδο είναι $l = 0.35 R_g$.

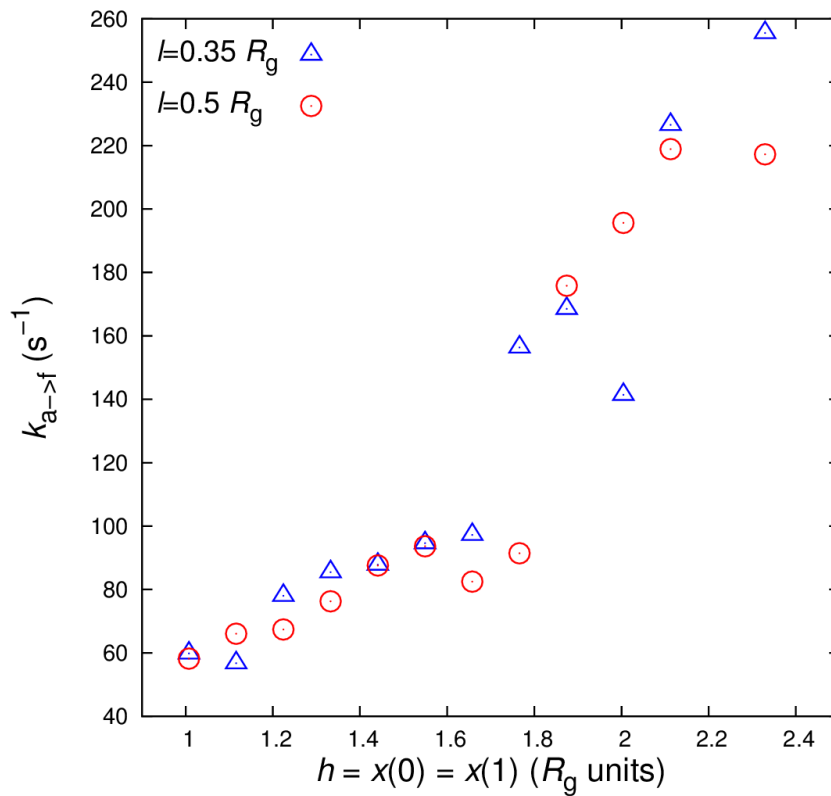
$x(0)/R_g$	$x(1)/R_g$	δ/R_g	$A(\delta)$ (kcal/mol)	$\left. \frac{\partial^2 A(x)}{\partial x^2} \right _{x=\delta}$ (kcal/mol/ R_g^2)	$Z(0)$	$Z(\delta)$
1.0075	1.0075	0.1811	-3.1848335765	-59.7461457559	83.35171	29.4667
1.11583	1.11583	0.1642	-3.1565310645	-57.2692993313	84.35171	30.4667
1.22417	1.22417	0.1598	-3.0697167111	-54.3046858459	74.42399	39.79673
1.3325	1.3325	0.1576	-2.9389351134	-52.3931851408	71.01172	44.19288
1.4408	1.4408	0.1692	-2.7512524357	-48.2109218949	68.26582	47.96662
1.5491	1.5491	0.1597	-2.5914953219	-43.7697112012	66.11889	51.10377
1.6575	1.6575	0.1649	-2.3609956646	-40.4306838393	64.48639	53.63245
1.7658	1.7658	0.1311	-2.1173588956	-89.9528610403	63.27803	55.61043
1.8742	1.8742	0.1285	-1.8559080493	-89.4391707322	62.40651	57.11282
2.0042	2.0042	0.1283	-1.5275300205	-50.7866303324	61.69555	58.40282
2.1125	2.1125	0.1205	-1.0356461361	-168.8558067817	61.30546	59.14347
2.3292	2.3292	0.123	-0.3774266424	-152.1972002084	60.87191	60.00018

Στο Σχήμα 12 παρουσιάζεται ο ρυθμός ρόφησης μίας αλυσίδας, με πακτωμένα άκρα στις θέσεις $x(0)$ και $x(1)$ με $x(0) = x(1)$. Ο ρυθμός για να βρεθεί ένα από τα τμήματα της αλυσίδας σε απόσταση μικρότερη από δ , ώστε να ροφηθεί, είναι φθίνουσα συνάρτηση της απόστασης των άκρων της από το υπόστρωμα. Όλοι οι ρυθμοί, όπως υπολογίζονται με βάση την κατάστροψη της θεωρίας σπανίων συμβάντων, περιγράφουν μεταβάσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα στην κλίμακα χρόνου από 10 ms μέχρι 1 s. Αυτή η κλίμακα χρόνου δεν είναι άμεσα προσβάσιμη από προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής. Μετρήσεις από προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής θα μπορούσαν να γίνουν για μικρότερες αποστάσεις από το υπόστρωμα και αλυσίδες μικρότερου μοριακού βάρους, ώστε οι ρυθμοί ρόφησης/εκρόφησης να είναι συγκρίσιμοι με τους προβλεπόμενους από τη θεωρία σπανίων συμβάντων. Από το Σχήμα 12 παρατηρείται ότι ο ρυθμός ρόφησης μίας αλυσίδας φθίνει εκθετικά με το ύψος στο οποίο διατηρούνται πακτωμένα τα άκρα της. Αυτό μπορεί πιθανά να συσχετισθεί με το γεγονός ότι ο χρόνος που απαιτείται για να προσπελάσει για πρώτη φορά (mean first passage time) ένας τυχαίος περιπατητής (random walker) μία απόσταση x , αυξάνεται εκθετικά με το x . Στο Σχήμα 13 παρουσιάζεται ο ρυθμός εκρόφησης μίας αλυσίδας, ως συνάρτηση της απόστασης των άκρων

της από τη στερεή επιφάνεια. Για μικρές αποστάσεις οι ρυθμοί εκρόφησης είναι μικρότεροι από τους αντίστοιχους ρυθμούς ρόφησης, γεγονός το οποίο αντιστρέφεται όσο αυξάνεται η απόσταση των άκρων από τη στερεή επιφάνεια. Επίσης στα Σχήματα 12 και 13 παρατηρείται ότι οι ρυθμοί ρόφησης/εκρόφησης δεν είναι ισχυρή συνάρτηση της απόστασης των προβολών των άκρων στο επίπεδο, l . Οι αλυσίδες Gauss χαρακτηρίζονται από άπειρη εκτασιμότητα (infinite extensibility). Έτσι η δυνατότητα τους να εκθέσουν τμήματά τους κοντά στη στερεή επιφάνεια είναι πρακτικά ανεξάρτητη από το πόσο τεντωμένες είναι.



Σχήμα 12 Σταθερά ρυθμού ρόφησης μίας αλυσίδας με πακτωμένα άκρα, ως συνάρτηση της απόστασης των άκρων από τη στερεή επιφάνεια, η οποία θεωρείται ίδια και για τα δύο.



Σχήμα 13 Σταθερά Ρυθμού εκρόφησης μίας αλυσίδας με πακτωμένα άκρα, ως συνάρτηση της απόστασης των άκρων από τη στερεή επιφάνεια, η οποία θεωρείται ίδια και για τα δύο.

IV. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία αναπτύχθηκε μια νέα μεθοδολογία για την εκτίμηση των σταθερών ρυθμού ρόφησης και εκρόφησης μιας αλυσίδας με δεσμευμένα άκρα από πολυμερικό τήγμα σε στερεή επιφάνεια, με βάση τη θεωρία αυτοσυνεπούς πεδίου και τη θεωρία μεταβατικών καταστάσεων. Αναπτύχθηκε επίσης μια μεθοδολογία για την αριθμητική επίλυση του συστήματος των μερικών διαφορικών, ολοκληρωτικών και αλγεβρικών εξισώσεων που προέκυψαν. Η αριθμητική επίλυση εφαρμόστηκε με επιτυχία στο σύστημα τήγματος πολυαιθυλενίου C₁₀₀/γραφίτης.

Από τους υπολογισμούς που έγιναν προέκυψαν κάποια ενδιαφέροντα συμπεράσματα για το σύστημα του τήγματος πολυαιθυλενίου σε επαφή με επιφάνεια γραφίτη.

Αρχικά, σχετικά με το βαθμό διακριτοποίησης των εξισώσεων του αυτο-συνεπούς πεδίου, παρατηρήθηκε ότι η μεγάλη διακριτοποίηση κατά x δίνει πιο ομαλές καμπύλες, όμως, λόγω του περιορισμού για τη “διάχυση” της λύσης του αυτο-συνεπούς πεδίου, οδηγεί αναπόφευκτα και σε μεγάλη διακριτοποίηση κατά s , η οποία δεν έχει κατ’ ανάγκη φυσική σημασία.

Η τιμή της τάσης συνάφειας παρουσιάζει σημαντική εξάρτηση από το βαθμό διακριτοποίησης, ενώ θα έπρεπε να παραμένει σταθερή. Οι εκτιμήσεις της τάσης συνάφειας που προέκυψαν από τη λύση του αυτο-συνεπούς πεδίου είναι στην ίδια τάξη μεγέθους, αν και αποκλίνουν ελαφρά σε σχέση με την πειραματική τιμή. Η απόκλιση αυτή οφείλεται σε αριθμητικές αστάθειες της διακριτής φύσης της λύσης.

Αναφορικά με τη δομή, στο διάγραμμα πυκνότητας παρατηρήθηκε ότι η πυκνότητα $\phi(x)$ παρουσιάζει ένα μέγιστο στην απόσταση όπου οι αλληλεπιδράσεις με το υπόστρωμα είναι πιο ευνοϊκές, ενώ σε πολύ μικρή απόσταση από αυτό τείνει στο μηδέν, καθώς, για εντροπικούς λόγους, δεν ευνοείται η παρουσία των πολυμερικών αλυσίδων κοντά στο υπόστρωμα. Μακριά από το υπόστρωμα, η πυκνότητα γίνεται ίση με την πυκνότητα του συνεχούς τήγματος του πολυμερούς, καθώς δεν επηρεάζεται πλέον από την ελκτική δύναμη του γραφίτη.

Στην προσέγγιση του αυτο-συνεπούς πεδίου δε διακρίνονται τα στρώματα αυξημένης πυκνότητας πολυμερούς που προκύπτουν κοντά στη διεπιφάνεια από αντίστοιχες ατομιστικές προσομοιώσεις.

Η συνάρτηση διάδοσης $G_x(x(0), x, s)$ (ανάλογη προς την πιθανότητα να βρεθεί ένα τμήμα της αλυσίδας μετά από έναν αριθμό βημάτων που αντιστοιχεί σε κλάσμα s του περιγράμματός της σε απόσταση x από το υπόστρωμα, έχοντας ξεκινήσει από το σημείο $x(0)$) για σταθερά άκρα της αλυσίδας ακολουθεί κατανομή Gauss ως προς x , το εύρος της οποίας αυξάνεται με το s , μέχρι να γίνει αισθητή η παρουσία του ελκτικού στερεού υποστρώματος. Υπό την επίδραση του υποστρώματος, η πιθανότητα να βρεθεί ένα τμήμα κοντά σε αυτό παρουσιάζει μέγιστο και η

κατανομή πια γίνεται ασύμμετρη. Για ενδιάμεσες τιμές του s η $G_x(x(0), x, s)$ είναι δίλοβη, με ένα ευρύ μέγιστο κοντά στην απόσταση των άκρων από την επιφάνεια και ένα οξύ μέγιστο πολύ κοντά στην επιφάνεια, λόγω του ελκτικού δυναμικού που εκπορεύεται από αυτήν. Από την άλλη μεριά, η συνάρτηση διάδοσης $G_{>x,x'}(x(0), x', s)$ (ανάλογη προς την πιθανότητα να βρεθεί ένα τμήμα της αλυσίδας μετά από έναν αριθμό βημάτων που αντιστοιχεί σε κλάσμα s του περιγράμματός της σε απόσταση x' από το υπόστρωμα, προϋποτιθεμένου ότι η αρχή της αλυσίδας κείται σε απόσταση $x(0)$ από το υπόστρωμα και κανένα από τα τμήματα του αρχικού κλάσματος s του περιγράμματός της δεν βρίσκεται πλησιέστερα από x προς την επιφάνεια) μοιάζει με συνάρτηση Gauss σε μεγάλα x' αλλά πέφτει ραγδαία στο 0 καθώς το x' προσεγγίζει το x εκ των άνω, επιδεικνύοντας έτσι ένα ισχυρά ασύμμετρο σχήμα με μέγιστο κοντά στο $x(0)$. Για τιμές του x κοντά στο $x(0)$, το ύψος της $G_{>x,x'}(x(0), x', s)$ και το εμβαδό κάτω από αυτήν είναι πολύ περιορισμένα.

Από τη μερική παράγωγο του $Z(x)/Z_{\text{bulk}}$ ως προς x για σταθερές θέσεις των άκρων της αλυσίδας $x(0) = x(1) = R_g$, μπορεί να υπολογιστεί η ελεύθερη ενέργεια από την οποία προκύπτουν το όριο του στρώματος ρόφησης δ καθώς και το φράγμα ελεύθερης ενέργειας που απαιτείται για να περάσει ένα στατιστικό τμήμα της αλυσίδας από την ελεύθερη κατάσταση στη ροφημένη. Η θέση του μεγίστου του φράγματος ελεύθερης ενέργειας παρουσιάζεται πολύ κοντά στην απόσταση όπου σταματάει η επίδραση του ελκτικού δυναμικού του γραφίτη.

Με το ολοκλήρωμα απεικονίσεων $Z(x)$ σχετίζεται και ένα δυναμικό μέσης δύναμης (ελεύθερη ενέργεια στο χώρο απεικονίσεων) για μια αλυσίδα, με περιορισμένα άκρα στις θέσεις $\mathbf{r}(0)$ και $\mathbf{r}(1)$, να έχει το (τα) εγγύτερο (εγγύτερα) προς το στερεό υπόστρωμα τμήμα (τμήματά) της σε απόσταση x από το υπόστρωμα.

Η καμπυλότητα του ενεργειακού φράγματος, που πρέπει να ξεπεράσει μία αλυσίδα η οποία μεταπίπτει ανάμεσα σε δύο ελάχιστα της ελεύθερης ενέργειάς της (ελεύθερη – ροφημένη κατάσταση), καθώς και το ύψος του είναι τα χαρακτηριστικά του που ελέγχουν τους ρυθμούς ρόφησης/εκρόφησης.

Αλυσίδες οι οποίες έχουν δεσμευμένα τα άκρα τους πολύ κοντά στο στερεό υπόστρωμα ροφούνται σε αυτό αυθόρμητα, ενώ αλυσίδες με $x(0), x(1) < 0.5R_g$ έχουν μόνο μία κατάσταση ισορροπίας, η οποία αποτελεί τη ροφημένη τους κατάσταση (ένα τουλάχιστον τμήμα τους να βρίσκεται στο στρώμα ρόφησης). Αλυσίδες των οποίων τα άκρα βρίσκονται σε μεγαλύτερες αποστάσεις, παρουσιάζουν δύο ευσταθείς καταστάσεις, τόσο τη ροφημένη (πολύ κοντά στην επιφάνεια) όσο και την ελεύθερη (μακριά από την επιφάνεια). Η ροφημένη κατάσταση χαρακτηρίζεται από ένα βαθύ και απότομο ελάχιστο, ενώ η ελεύθερη κατάσταση χαρακτηρίζεται από ένα εκτεταμένο και ρηχό ελάχιστο. Η έκταση του ελαχίστου ελεύθερης ενέργειας για την μη ροφημένη κατάσταση των αλυσίδων αυξάνεται όσο τα πακτωμένα τους άκρα απομακρύνονται από τη στερεή επιφάνεια.

Το πάχος του στρώματος ρόφησης οριοθετείται από το μέγιστο της ελεύθερης ενέργειας σε απόσταση $\delta \approx 0.15R_g = 0.3 \text{ nm}$, ενώ η ενέργεια που χρειάζεται να δαπανήσει μία αλυσίδα ώστε να τοποθετήσει ένα από τα τμήματά της μέσα στο ροφημένο στρώμα είναι περίπου όσο η ενέργεια ενός τμήματός της λόγω της θερμικής του κίνησης.

Για αποστάσεις των άκρων μεγαλύτερες από δ παρατηρείται ότι, όσο αυξάνεται η απόσταση των άκρων από τη στερεή επιφάνεια, τόσο αυξάνεται και η ελεύθερη ενέργεια για να βρεθεί η αλυσίδα στη ροφημένη κατάσταση, καθιστώντας λιγότερο πιθανό το ενδεχόμενο αυτό. Αντίθετα, με αύξηση της απόστασης των άκρων από την επιφάνεια, η μη ροφημένη κατάσταση γίνεται ολοένα και ευνοϊκότερη για την αλυσίδα, καθώς η ελεύθερη ενέργεια που τη χαρακτηρίζει μειώνεται.

Επίσης, υπολογίστηκαν οι σταθερές ρυθμοί ρόφησης ($k_{f \rightarrow a}$) και εκρόφησης ($k_{a \rightarrow f}$) για απόσταση των άκρων της αλυσίδας από $1 R_g$ έως $2 R_g$ από τη στερεή επιφάνεια. Οι σταθερές ρυθμού βρίσκονται στην κλίμακα χρόνου των δεκάδων μιλλιδευτερολέπτων έως δευτερολέπτων. Ο ρυθμός ρόφησης είναι μεγαλύτερος κοντά στο υπόστρωμα, όπου η ελκτική δύναμη του γραφίτη είναι έντονη, ενώ μειώνεται ταχύτατα (2 τάξεις μεγέθους) όσο απομακρυνόμαστε από αυτό. Αντίστοιχα ο ρυθμός εκρόφησης αυξάνεται κατά την απομάκρυνση από το υπόστρωμα καθώς η ελκτική δύναμη του υποστρώματος εξασθενεί και έτσι είναι πιο εύκολο κάποια ροφημένη αλυσίδα να εκροφηθεί.

Μελλοντικά προτείνεται να γίνει περαιτέρω έρευνα, διεξαγωγή προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής και ανάλυση των αποτελεσμάτων για απ' ευθείας προσδιορισμό των σταθερών ρυθμού.

V. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Gogotsi, Y., *Nanomaterials Handbook*. 2006: Taylor & Francis.
2. Flory, P., *Principles of Polymer Chemistry*. 1953: Cornell University Press.
3. Mark, J.E. and B. Erman, *Elastomeric polymer networks*. 1992: Prentice Hall.
4. Fixman, M., H. Yu, and J.E.G. Lipson, *Walter Hugo Stockmayer*. *Physics Today*, 2004. **57**(12): p. 84-84.
5. Edwards, S.F., *The statistical mechanics of polymers with excluded volume*. *Proceedings of the Physical Society*, 1965. **85**(4): p. 613.
6. De Gennes, P.G., *Scaling Concepts in Polymer Physics*. 1979: Cornell University Press.
7. Fradkin, E., *Field Theories of condensed matter systems*. *Frontiers in Physics*. 1991: Perseus Books (Sd).
8. Ataland, A. and B.D. Simons, *Condensed Matter Field Theory*. 2006: Cambridge University Press.
9. Helfand, E. and Y. Tagami, *Theory of the interface between immiscible polymers*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 1971. **9**(10): p. 741-746.
10. Whitmore, M.D. and J. Noolandi, *Theory of phase equilibria in block copolymer-homopolymer mixtures*. *Polymer Engineering & Science*, 1985. **25**(17): p. 1120-1121.
11. Scheutjens, J.M.H.M. and G.J. Fleer, *Statistical theory of the adsorption of interacting chain molecules. 1. Partition function, segment density distribution, and adsorption isotherms*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1979. **83**(12): p. 1619-1635.
12. Matsen, M.W. and M. Schick, *Stable and unstable phases of a diblock copolymer melt*. *Physical Review Letters*, 1994. **72**(16): p. 2660-2663.
13. Altevogt, P.E., O. A. Fraaije, J. G. E. M. Maurits, N. M. van Vlimmeren, B. A. C., *The MesoDyn project: software for mesoscale chemical engineering*. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 1999. **463**(1-2): p. 139-143.
14. Ganesan, V. and G.H. Fredrickson, *Field-theoretic polymer simulations*. *EPL (Europhysics Letters)*, 2001. **55**(6): p. 814.
15. Kresser, T.O.J., *Polyethylene*. 1957: Reinhold Pub. Corporation.

16. Peacock, A., *Handbook of Polyethylene: Structures: Properties, and Applications*. 2000: Taylor & Francis.
17. Kalika, D.S. and M.M. Denn, *Wall Slip and Extrudate Distortion in Linear Low-Density Polyethylene*. *Journal of Rheology*, 1987. **31**(8): p. 815-834.
18. Ramamurthy, A.V., *Wall Slip in Viscous Fluids and Influence of Materials of Construction*. *Journal of Rheology*, 1986. **30**(2): p. 337-357.
19. Schowalter, W.R., *The behavior of complex fluids at solid boundaries*. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 1988. **29**(0): p. 25-36.
20. Lau, H.C. and W.R. Schowalter, *A Model for Adhesive Failure of Viscoelastic Fluids During Flow*. *Journal of Rheology*, 1986. **30**(1): p. 193-206.
21. Atwood, B.T. and W.R. Schowalter, *Measurements of slip at the wall during flow of high-density polyethylene through a rectangular conduit*. *Rheologica Acta*, 1989. **28**(2): p. 134-146.
22. Rastogi, S.L., Dirk R. Peters, Gerrit W. M. Graf, Robert Yao, Yefeng Spiess, Hans W., *Heterogeneity in polymer melts from melting of polymer crystals*. *Nat Mater*, 2005. **4**(8): p. 635-641.
23. Balzano, L.K., Nileshkumar Rastogi, Sanjay Peters, Gerrit W. M. Chadwick, John C., *Crystallization and Dissolution of Flow-Induced Precursors*. *Physical Review Letters*, 2008. **100**(4): p. 048302.
24. Creton, C., *Materials Science of Pressure-Sensitive Adhesives*, in *Materials Science and Technology*. 2006, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
25. Hirz, S.J.H., A. M. Hadziioannou, G. Frank, C. W., *Effect of substrate on shearing properties of ultrathin polymer films*. *Langmuir*, 1992. **8**(1): p. 328-333.
26. Bohme, T.R. and J.J. de Pablo, *Evidence for size-dependent mechanical properties from simulations of nanoscopic polymeric structures*. *The Journal of Chemical Physics*, 2002. **116**(22): p. 9939-9951.
27. Fang and I. Szleifer, *Effect of Molecular Structure on the Adsorption of Protein on Surfaces with Grafted Polymers*. *Langmuir*, 2002. **18**(14): p. 5497-5510.
28. Scheutjens, J.M.H.M., *Macromolecules at Interfaces: A Flexible Theory for Hard Systems*. 1985: Landbouwhogeschool te Wageningen.
29. Fler, G.J., *Polymers at Interfaces*. 1993: Springer.
30. Dünweg, B.L., D.P. Milchev, A.I. North Atlantic Treaty Organization. Scientific Affairs Division, *Computer Simulations of Surfaces and Interfaces*. 2003: Kluwer Academic Publ.

31. Sanchez, I., *Physics of polymer surfaces and interfaces*. Butterworth-Heinemann(UK), 1992, 1992: p. 336.
32. Smith, K.A., M. Vladkov, and J.-L. Barrat, *Polymer Melt near a Solid Surface: A Molecular Dynamics Study of Chain Conformations and Desorption Dynamics*. *Macromolecules*, 2005. **38**(2): p. 571-580.
33. Klushin, L.I.P., Alexey A. Hsu, Hsiao-Ping Markelov, Denis A. Binder, Kurt Skvortsov, Alexander M., *Adsorption of a single polymer chain on a surface: Effects of the potential range*. *Physical Review E*, 2013. **87**(2): p. 022604.
34. Yelash, L.V., P. Binder, K. Paul, W., *Slow process in confined polymer melts: Layer exchange dynamics at a polymer solid interface*. *Physical Review E*, 2010. **82**(5): p. 050801.
35. Daoulas, K.C.T., Doros N. Harmandaris, Vagelis A. Karayiannis, Nikos Ch Mavrantzas, Vlasis G., *Self-Consistent-Field Study of Compressible Semiflexible Melts Adsorbed on a Solid Substrate and Comparison with Atomistic Simulations*. *Macromolecules*, 2005. **38**(16): p. 7134-7149.
36. Helfand, E. and Y. Tagami, *Theory of the Interface between Immiscible Polymers. II*. *The Journal of Chemical Physics*, 1972. **56**(7): p. 3592-3601.
37. Helfand, E. and Y. Tagami, *Theory of the Interface Between Immiscible Polymers*. *The Journal of Chemical Physics*, 1972. **57**(4): p. 1812-1813.
38. Theodorou, D.N., *Lattice models for bulk polymers at interfaces*. *Macromolecules*, 1988. **21**(5): p. 1391-1400.
39. Theodorou, D.N., *Structure and thermodynamics of bulk homopolymer solid interfaces: a site lattice model approach*. *Macromolecules*, 1988. **21**(5): p. 1400-1410.
40. Theodorou, D.N., *Microscopic structure and thermodynamic properties of bulk copolymers and surface-active polymers at interfaces. 2. Results for some representative chain architectures*. *Macromolecules*, 1988. **21**(5): p. 1422-1436.
41. Theodorou, D.N., *Variable-density model of polymer melt surfaces: structure and surface tension*. *Macromolecules*, 1989. **22**(12): p. 4578-4589.
42. Theodorou, D.N., *Variable-density model of polymer melt/solid interfaces: structure, adhesion tension, and surface forces*. *Macromolecules*, 1989. **22**(12): p. 4589-4597.
43. Theodorou, D.N., *Microscopic structure and thermodynamic properties of bulk copolymers and surface-active polymers at interfaces. 1. Theory*. *Macromolecules*, 1988. **21**(5): p. 1411-1421.

44. Carmesin, I. and K. Kremer, *The bond fluctuation method: a new effective algorithm for the dynamics of polymers in all spatial dimensions*. *Macromolecules*, 1988. **21**(9): p. 2819-2823.
45. Reichl, L.E., *A Modern Course in Statistical Physics*. 2009: Wiley.
46. Fredrickson, G.H., V. Ganesan, and F. Drolet, *Field-Theoretic Computer Simulation Methods for Polymers and Complex Fluids*. *Macromolecules*, 2001. **35**(1): p. 16-39.
47. Theodorou, D.N., *Polymers at Surfaces and Interfaces*, in *Computer Simulations of Surfaces and Interfaces*, B.L. Dünweg, D.P.; Milchev, A., Editor. 2003, Kluwer Academic Publishers Dordrecht. p. 329-419.
48. Doi, M. and S.F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics* 1989, Oxford: Clarendon Press.
49. Weiner, J.H., *Statistical Mechanics of Elasticity*. 1983: Dover.
50. Kramers, H.A., *Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions*. *Physica*, 1940. **7**(4): p. 284-304.
51. Doll, J. and A. Voter, *Recent developments in the theory of surface diffusion*. *Annual Review of Physical Chemistry*, 1987. **38**(1): p. 413-431.
52. Harmandaris, V.A., V.G. Mavrantzas, and D.N. Theodorou, *Atomistic Molecular Dynamics Simulation of Polydisperse Linear Polyethylene Melts*. *Macromolecules*, 1998. **31**(22): p. 7934-7943.
53. Fowkes, F.M., *ATTRACTIVE FORCES AT INTERFACES*. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1964. **56**(12): p. 40-52.
54. Roe, R.-J., *Surface tension of polymer liquids*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1968. **72**(6): p. 2013-2017.
55. Wu, S., *Surface and interfacial tensions of polymer melts: I. Polyethylene, polyisobutylene, and polyvinyl acetate*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1969. **31**(2): p. 153-161.