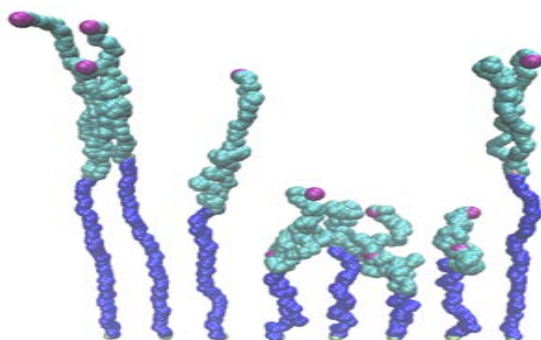




**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΣΕ ΨΗΚΤΡΕΣ  
ΠΟΥ ΣΧΗΜΑΤΙΖΟΝΤΑΙ ΑΠΟ ΑΣΤΕΡΟΕΙΔΕΙΣ  
ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ ΣΕ ΘΗΤΑ ΔΙΑΛΥΤΕΣ**



**ΜΗΛΙΟΥ ΚΑΛΛΙΟΠΗ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΒΛΑΧΟΣ ΚΩΝ/ΝΟΣ**

**ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2017**

## Περίληψη

Χρησιμοποιώντας προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής μελετήσαμε ψήκτρες που σχηματίζονται από μερικώς ή πλήρως φορτισμένα αστεροειδή πολυμερή εμβολιασμένα σε μια επίπεδη επιφάνεια σε Θ διαλύτες. Το διάγραμμα των καταστάσεων κατασκευάστηκε για διαλύματα δίχως άλας και χαρακτηρίζεται από το διαφορετικό ποσοστό των συμπυκνωμένων αντισταθμιστικών ιόντων μέσα στον όγκο της ψήκτρας, την επέκταση της αλυσίδας και την πυκνότητα εμβολιασμού ανά αλυσίδα. Γενικά, υπάρχει μια καλή συμφωνία με το αντίστοιχο θεωρητικό διάγραμμα των Borisov και Zhulina, διαφέρει όμως όσον αφορά τον εντοπισμό της ωσμωτικής κατάστασης (OB). Σε αντίθεση με το θεωρητικό διάγραμμα, οι προσομοιώσεις υποδεικνύουν ότι η ωσμωτική κατάσταση εντοπίζεται για τιμές μεγαλύτερες από την οριακή γραμμή του εντοπισμού των αντισταθμιστικών ιόντων. Αυτό συμβαίνει λόγω του ότι το μήκος Gouy-Charman παίρνει μεγάλες τιμές, υποδεικνύοντας την δυσκολία να κρατηθούν τα αντισταθμιστικά ιόντα συμπυκνωμένα μέσα στην ψήκτρα. Για την φορτισμένη κατάσταση τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων υποστηρίζουν πλήρως τις θεωρητικές τιμές των εκθετών στη σχέση κλιμάκωσης που δίνει το ύψος της ψήκτρας. Υπάρχει καλή συμφωνία για τους εκθέτες του κλάσματος φόρτισης των αλυσίδων, του μήκους Bjerrum, του μήκους του κλάδου και του εμβαδού εμβολιασμού ανά αλυσίδα, αλλά υπάρχει μια απόκλιση από την θεωρητική τιμή για τον εκθέτη του αριθμού διακλάδωσης. Για την ωσμωτική κατάσταση υπάρχει καλή συμφωνία με τον θεωρητικό εκθέτη του μήκους του κλάδου. Όλοι οι εκθέτες στις προσομοιώσεις υπολογίστηκαν από ψήκτρες που περιέχουν παρόμοιο ποσοστό αντισταθμιστικών ιόντων μέσα στον όγκο τους. Τέλος, μελετήσαμε την εσωτερική διαστρωμάτωση της ψήκτρας στις διάφορες μακροσκοπικές καταστάσεις.

## **Abstract**

Using molecular dynamics simulations we have studied polyelectrolyte brushes formed by partially or fully charged star polymers tethered on a planar surface under theta solvent conditions. The diagram of states was constructed for salt free solutions and is characterized by different percentage of condensed counterions inside the brush volume, by the spacer stretching, and the grafting density per star. In general there is an agreement with the respective state diagram of Borisov and Zhulina but differs in the location of osmotic regime (OB). In contrast with the theoretical state diagram, the results from the simulation dictate that the OB regime appears for values larger than the threshold of counterion localization. This happens because the Gouy-Chapman length has large values indicating a difficulty to keep the counterions condensed inside the brush volume. For the charged brush regime the results from the simulation fully support the theoretical values for the scaling exponents which predict the height of the brush. There is a good agreement with the exponents of the charged units fraction, the Bjerrum length, the spacer length and the grafted area per star chain, but there is a deviation from the theoretical value of the star chains functionality exponent. For the osmotic regime a good agreement with the scaling results was obtained for the exponent of the star chain spacer length. All exponents in our simulations were obtained from star brushes having the same percentage of condensed counterions inside the brush volume. Finally, we studied the internal stratification for brushes in different states.

# Περιεχόμενα

<b>Πρόλογος</b> .....	1
<b>1. Εισαγωγικές Έννοιες</b> .....	3
1.1. Η χημική δομή του πολυμερούς.....	3
1.2. Αρχιτεκτονική πολυμερικής αλυσίδας.....	5
1.3. Συμπολυμερή.....	7
1.4. Μοντελοποίηση ουδέτερης πολυμερικής αλυσίδας.....	10
1.4.1. Βασικές έννοιες της θεωρίας πολυμερών.....	10
1.4.2. Οι διαστάσεις της πολυμερικής αλυσίδας.....	12
1.4.3. Ιδανική αλυσίδα.....	13
1.4.4. Μήκος στατιστικού τμήματος Kuhn.....	16
1.4.5. Χαρακτηριστικός λόγος $C_{\infty}$ .....	18
1.4.6. Πραγματική αλυσίδα.....	19
1.4.6.1. Το φαινόμενο του εξαιρούμενου όγκου.....	20
1.4.6.2. Διαστάσεις πραγματικής αλυσίδας.....	21
1.4.6.3. Η επίδραση του διαλύτη.....	23
<b>2. Πολυηλεκτρολύτες</b> .....	25
2.1. Εισαγωγή.....	25
2.2. Το μοντέλο του Flory.....	28
2.3. Συμπύκνωση των αντισταθμιστικών ιόντων.....	32
2.4. Προσέγγιση Poisson-Boltzmann.....	35
2.5. Προσέγγιση Debye-Hückel.....	38
2.5.1. Διαμόρφωση πολυηλεκτρολυτικής αλυσίδας με προσέγγιση Debye-Hückel.....	41

<b>3. Μοριακή Δυναμική, Δυναμική Brown</b> .....	45
3.1. Εισαγωγή.....	45
3.2. Προβολικοί τελεστές και η γενικευμένη εξίσωση Langevin.....	45
3.3. Προσομοιώσεις Δυναμικής Brown.....	47
3.4. Δυναμικά FENE και Lennard-Jones.....	49
3.4.1. Δυναμικό Lennard-Jones.....	50
3.4.2. Δυναμικό FENE.....	51
3.5. Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις.....	52
3.5.1. Προσεγγιστική μέθοδος υπολογισμού ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων : μέθοδος Particle-Particle Particle-Mesh (PPPM).....	52
3.5.2. Γεωμετρία πλάκας (slab geometry).....	56
3.6. Προσομοιωτής Μοριακής Δυναμικής LAMMPS.....	58
<b>4. Πολυμερικές ψήκτρες</b> .....	60
4.1. Εμβολιασμένες αλυσίδες.....	60
4.2. Αφόρτιστες πολυμερικές ψήκτρες.....	62
4.2.1. Μελέτη κλιμάκωσης (scaling) πολυμερικής ψήκτρας που σχηματίζεται από γραμμικά πολυμερή.....	62
4.2.2. Δενδριτικές αφόρτιστες ψήκτρες.....	65
4.3. Πολυηλεκτρολυτικές ψήκτρες.....	69
4.3.1. Ψήκτρες που σχηματίζονται από γραμμικές φορτισμένες αλυσίδες.....	69
<b>5. Μελέτη συμπεριφοράς αστεροειδών πολυηλεκτρολυτικών ψηκτρών σε <math>\Theta</math> διαλύτη με προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής</b> .....	76
5.1. Εισαγωγή.....	76
5.2. Το μοντέλο.....	78
5.3. Αποτελέσματα και συζήτηση.....	83
5.3.1. Το διάγραμμα των καταστάσεων.....	83

5.3.2. Συμπεριφορά κλιμάκωσης του ύψους της ψήκτρας.....	87
5.3.3. Εσωτερική διαστρωμάτωση της πολυηλεκτρολυτικής ψήκτρας σε διαφορετικές περιοχές.....	96
<b>6. Γενικά συμπεράσματα.....</b>	<b>123</b>
<b>7. Βιβλιογραφία.....</b>	<b>126</b>
<b>8. Ευχαριστίες.....</b>	<b>134</b>

## Πρόλογος

Στην παρούσα εργασία έγινε προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής με σκοπό την μελέτη πολυηλεκτρολυτικών ψηκτρών που σχηματίζονται από αστεροειδείς αλυσίδες σε  $\theta$  διαλύτη. Οι πολυηλεκτρολυτικές ψήκτρες αποτελούν αντικείμενο μελέτης για αρκετά χρόνια λόγω της σπουδαιότητάς τους. Η βασική εφαρμογή τους εστιάζει στη διαχείριση διεπιφανειών. Ο έλεγχος τέτοιων διεπιφανειών έχει αποδειχθεί σημαντικό εργαλείο για πολλές εφαρμογές όπως ο καθαρισμός του νερού, η αναγέννηση ιστών και η αντιρρυπαντική προστασία. Έτσι, χρησιμοποιώντας πολυηλεκτρολυτικές ψήκτρες μπορούμε να τροποποιούμε τέτοιες διεπιφάνειες ανάλογα με τους στόχους μας. Αυτή η τροποποίηση μπορεί να γίνει αλλάζοντας διάφορες παραμέτρους όπως το μήκος των αλυσίδων, την πυκνότητα εμβολιασμού κ.α. Μέχρι στιγμής, οι μελέτες προσομοίωσης έχουν εστιάσει κυρίως στις πολυηλεκτρολυτικές ψήκτρες που σχηματίζονται από γραμμικές φορτισμένες αλυσίδες. Η παρούσα εργασία επεκτείνει την μελέτη, εστιάζοντας στις πολυηλεκτρολυτικές ψήκτρες που αποτελούνται από αστεροειδείς φορτισμένες αλυσίδες (ή αλλιώς, πρώτης γενεάς δέντρα), εισάγοντας έτσι περισσότερους βαθμούς ελευθερίας στο σύστημα. Μεταβάλλοντας το ποσοστό φόρτισης των κλάδων, τον αριθμό, το μήκος και τη γενεά τους, μπορούμε να πάρουμε διαφορετικά χρήσιμα ύψη ψηκτρών ανάλογα με τις ανάγκες μας.

Η παρούσα εργασία οργανώνεται ως εξής: αρχικά, στο κεφάλαιο 1 δίνονται γενικές πληροφορίες περί πολυμερών, όπως η χημική δομή και η αρχιτεκτονική τους. Επίσης, παρουσιάζονται και οι τρόποι μοντελοποίησης τους. Στο κεφάλαιο 2 εισάγουμε την έννοια των πολυηλεκτρολυτών. Εδώ αναλύεται το μοντέλο του Flory, η συμπύκνωση Manning, η προσέγγιση Poisson-Boltzmann και Debye-Hückel. Στη συνέχεια, στο κεφάλαιο 3 αναλύεται η προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής. Εδώ, περιγράφεται η δυναμική Brown, η έννοια του θερμοστάτη Langevin, καθώς και οι τρόποι υπολογισμού ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Έτσι, αναλύονται η μέθοδος PPPM (Particle-Particle Particle-Mesh) και η γεωμετρία πλάκας. Στο κεφάλαιο 4 περιγράφουμε τις πολυμερικές ψήκτρες. Αρχικά γίνεται ανάλυση σε αφόρτιστες πολυμερικές ψήκτρες που σχηματίζονται α) από γραμμικές αλυσίδες και β) από δενδριτικές αλυσίδες. Στη συνέχεια περιγράφονται πολυηλεκτρολυτικές ψήκτρες που σχηματίζονται από φορτισμένες γραμμικές αλυσίδες. Στο κεφάλαιο 5 παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα της μελέτης μας. Εδώ, αρχικά διακρίνουμε τις διάφορες μακροσκοπικές περιοχές-καταστάσεις (φορτισμένη, ωσμωτική κ.α.) των

υπό μελέτη ψηκτρών και κατασκευάζουμε το διάγραμμα των καταστάσεων. Επίσης, περιγράφουμε την εσωτερική διαμόρφωση των αστεροειδών ψηκτρών στις διάφορες περιοχές. Τέλος, συγκρίνουμε τα αποτελέσματά μας με τις υπάρχουσες θεωρητικές σχέσεις κλιμάκωσης που δίνουν το ύψος της ψήκτρας.



## 1. Εισαγωγικές Έννοιες

Η μελέτη των πολυμερών έχει αυξηθεί τα τελευταία χρόνια και παρουσιάζει τεράστιο ενδιαφέρον λόγω των ποικίλων ιδιοτήτων τους. Είναι ελαφριά, μονωτικά υλικά, ανθεκτικά, ελαστικά και φθηνά. Διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τα φυσικά πολυμερή και τα συνθετικά πολυμερή. Τα φυσικά πολυμερή αποτελούν βασικά δομικά υλικά (κυτταρίνη, κερατίνη, γλυκογόνο κλπ) και λειτουργικά στοιχεία (πρωτεΐνες, πολυσακχαρίτες, DNA, RNA) των ζωντανών οργανισμών. Τα συνθετικά πολυμερή βρίσκουν πληθώρα εφαρμογών σε όλους σχεδόν τους τομείς όπως στη βιομηχανία, στη βιοϊατρική, στη νανοτεχνολογία αλλά και στην καθημερινή ζωή. Χρησιμοποιούνται σε λιπαντικά, απορρυπαντικά, ελαστικά, σωλήνες, βαλβίδες καρδιάς, μεταμοσχεύσεις κ.α.

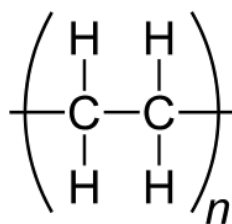
### 1.1. Η χημική δομή του πολυμερούς

Πολυμερές ή μακρομόριο ονομάζεται ένα μεγάλο μόριο που δημιουργείται από την επανάληψη μικρών χημικών ενώσεων, τις δομικές μονάδες (repeating units), οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς (Σχήμα 1.1) <sup>1,2,3</sup>.



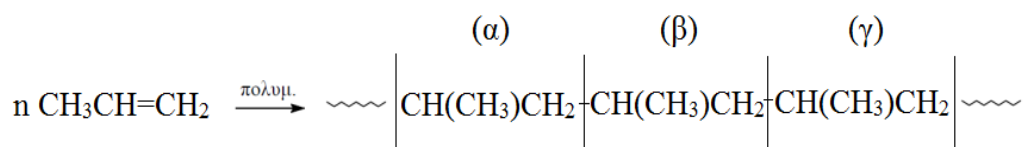
**Σχήμα 1.1.** Πολυμερική αλυσίδα: Με X αναπαρίστανται τα μονομερή.

Η πιο απλή πολυμερική δομή είναι αυτή του πολυαιθυλενίου (PE), του οποίου ο σκελετός αποτελείται από μία σειρά ατόμων άνθρακα συνδεδεμένων μεταξύ τους. Το PE συμβολίζεται όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.2.



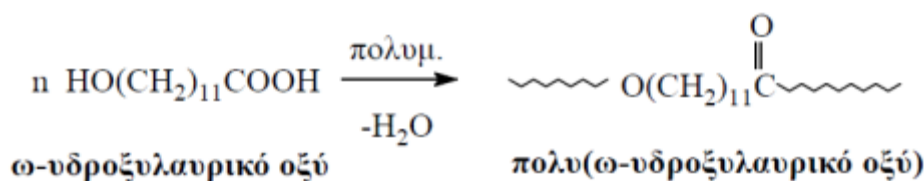
**Σχήμα 1.2.** Δομική μονάδα πολυαιθυλενίου.

Συνήθως με τον όρο “πολυμερές” ή ”μακρομόριο” εννοούμε μόρια που αποτελούνται από δέκα δομικές μονάδες ή περισσότερες. Τα μόρια που αποτελούνται από λιγότερες των δέκα δομικών μονάδων ονομάζονται ολιγομερή. Οι ενώσεις από τις οποίες δημιουργούνται τα πολυμερή ονομάζονται μονομερή (monomers) και διαφέρουν από τις δομικές μονάδες είτε στον αριθμό των ατόμων τους είτε στον τρόπο σύνδεσης αυτών. Αυτό γίνεται σαφές με τα παραδείγματα που παρουσιάζονται παρακάτω (Σχήματα 1.3 και 1.4). Στο Σχήμα 1.3 παρατηρούμε πως το μονομερές περιέχει έναν διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα ο οποίος κατά τη δημιουργία του πολυμερούς σπάει με αποτέλεσμα το πολυμερές που προκύπτει από τη σύνδεση των μονομερών να αποτελείται εξ' ολοκλήρου από απλούς (μονούς) δεσμούς.



**Σχήμα 1.3.** Αντίδραση σχηματισμού πολυπροπυλενίου.

Στο Σχήμα 1.4 παρατηρούμε διαφορά μεταξύ τού αριθμού των ατόμων του μονομερούς ( $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_3$ ) και της δομικής μονάδας του πολυμερούς η οποία έχει ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$ ), δηλαδή 2 υδρογόνα (H) και ένα οξυγόνο (O) λιγότερα, τα οποία λαμβάνονται ως νερό κατά τη διαδικασία πολυμερισμού.



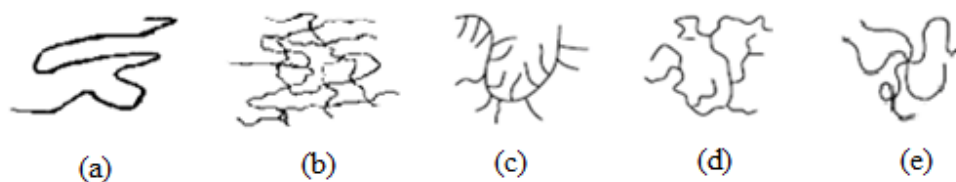
**Σχήμα 1.4.** Αντίδραση σχηματισμού πολυ(ω-υδροξυλαυρικό οξύ).

Ο αριθμός των μονομερών ενός πολυμερούς καλείται βαθμός πολυμερισμού, συμβολίζεται με  $X$  (Σχήμα 1.1) και ισούται με το λόγο του μοριακού βάρους του πολυμερούς προς το μοριακό βάρος του μονομερούς. Ο  $X$  συνήθως παίρνει τιμές της τάξεως των  $10^4$  με  $10^5$  μονομερών. Επειδή ακριβώς ο βαθμός πολυμερισμού είναι μεγάλος σε όλα τα πολυμερή, πολλές από τις ιδιότητές τους είναι κοινές αλλά απέχουν από αυτές των μικρών μορίων, ενώ δευτερεύοντα ρόλο παίζει η διαφοροποίηση στη χημική δομή των μονομερών. Αυτή η διαφοροποίηση εκφράζεται συνήθως με διάφορες παραμέτρους της εκάστοτε φυσικής ιδιότητας.

## 1.2. Αρχιτεκτονική πολυμερικής αλυσίδας

Τα πολυμερή μπορούν να βρεθούν σε ποικίλες μορφές βάσει της αρχιτεκτονικής που τα διέπει<sup>2,3</sup>. Τρεις μεγάλες κατηγορίες είναι τα γραμμικά (linear), τα διακλαδισμένα (branched) και τα δικτυωμένα (cross-linked) πολυμερή (Σχήμα 1.5). Ωστόσο αυτές οι κατηγορίες περιέχουν υποκατηγορίες που παρουσιάζουν ξεχωριστό ενδιαφέρον η κάθε μία. Τα γραμμικά πολυμερή αποτελούνται από μονομερή που είναι διατεταγμένα το ένα μετά το άλλο σχηματίζοντας μία συνεχή, χωρίς διασταυρώσεις αλυσίδα. Αυτές οι μακριές αλυσίδες είναι εύκαμπτες. Τα διακλαδισμένα ή διακλαδωμένα πολυμερή διαφέρουν από τα γραμμικά διότι περιέχουν μονομερή τα οποία ενώνονται χημικά, πλευρικά στα μονομερή της κύριας πολυμερικής αλυσίδας (σημεία διακλάδωσης) σχηματίζοντας διακλαδώσεις (Σχήμα 1.5d), ενώ τα δικτυωμένα πολυμερή, τα οποία εμφανίζουν πολύ μεγάλα μοριακά βάρη, αποτελούν ξεχωριστή κατηγορία διότι σε αυτά παρατηρούνται διασταυρώσεις (σταυροδεσμοί) μίας ή περισσοτέρων αλυσίδων σχηματίζοντας κλειστούς βρόχους (Σχήμα 1.5b). Τα σημεία ένωσης των αλυσίδων καλούνται σημεία διασταύρωσης.

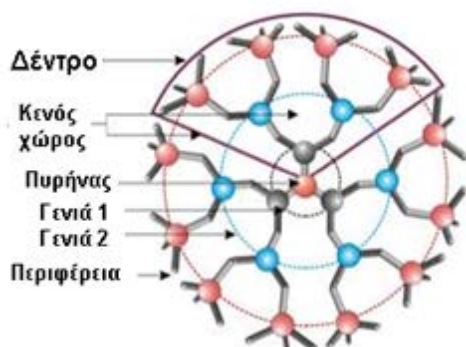
Δίνοντας έμφαση στην κατηγορία των διακλαδισμένων πολυμερών μπορούμε να αναφερθούμε σε κάποιες σημαντικές υποκατηγορίες. Μία εξ αυτών είναι η αστεροειδής δομή (star) (Σχήμα 1.5e), η οποία αποτελείται από γραμμικές αλυσίδες (κλάδοι αστεριού) που έχουν κοινό σημείο αφετηρίας το οποίο ονομάζουμε κέντρο του αστεριού<sup>4,7</sup>. Οι ιδιότητες των πολυμερών αυτών εξαρτώνται άμεσα από το πλήθος και το μοριακό βάρος των κλάδων τους. Για παράδειγμα, στην περίπτωση που τα αστεροειδή πολυμερή αποτελούνται από πολλούς κλάδους με μικρό μοριακό βάρος (κοντοί κλάδοι) έχουμε δομές με πολλά ελεύθερα άκρα αλλά με ένα κινητικά αργό κέντρο που παρουσιάζει υψηλή πυκνότητα γύρω του, ενώ στην αντίθετη περίπτωση, των μακριών αλλά λίγων κλάδων, ο πυρήνας του πολυμερούς δεν παίζει μεγάλο ρόλο στις ιδιότητές του<sup>4,6</sup>. Άλλη δομή είναι αυτή των κτενωτών πολυμερών, όπου μια γραμμική αλυσίδα είναι σαν σκελετός και ενώνονται σε αυτή πλευρικώς άλλες αλυσίδες<sup>8</sup> (Σχήμα 1.5c).



**Σχήμα 1.5.** Σχηματικές αναπαραστάσεις πολυμερών: (a) γραμμικό, (b) δικτυωμένο, (c) κτενωτό, (d) διακλαδισμένο και (e) αστεροειδές.

Η πρόοδος στην σύνθεση των πολυμερών έχει επιτρέψει την κατασκευή αρκετών σύνθετων δομών που εμπίπτουν στην κατηγορία των διακλαδισμένων πολυμερών όπως αυτή των δενδριμερών (dendrimers)<sup>9,10</sup>. Τα δενδριμερή είναι μόρια που σχηματίζονται με μια διαδικασία πολλών συνθετικών βημάτων στην νανοκλίμακα (Σχήμα 1.6). Κάθε συνθετικό βήμα έχει ως αποτέλεσμα μια νέα «γενιά» (generation,  $G$ ). Κάθε νέα γενιά παρουσιάζει μοριακό βάρος πολλαπλάσιο της προηγούμενης ανάλογα με τον αριθμό διακλάδωσης (functionality,  $F$ ) του δενδριμερούς (π.χ. για  $F=2$ , το μοριακό βάρος κάθε γενιάς είναι διπλάσιο της προηγούμενης, για  $F=3$ , τριπλάσιο κ.ο.κ). Όσο οι γενεές αυξάνονται τόσο πιο απαιτητική είναι η συνθετική διαδικασία αφού αυξάνεται κατά πολύ η πολυπλοκότητα του μορίου. Ένα

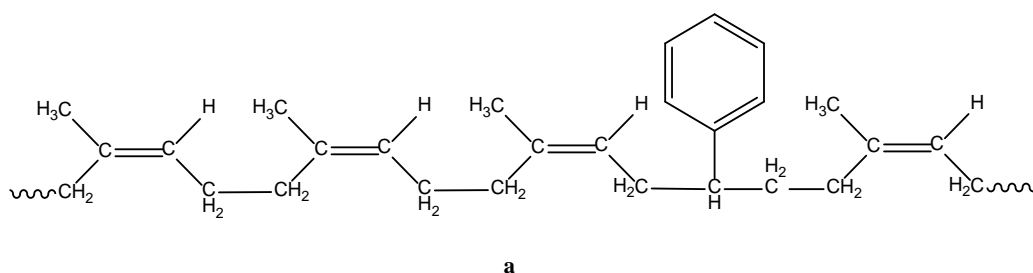
δενδριμερές πρώτης γενεάς είναι το πιο απλό στη σύνθεση ενώ ένα δέκατης είναι τόσο σύνθετο που μπορεί να χρειαστεί μήνες για να παρασκευαστεί.

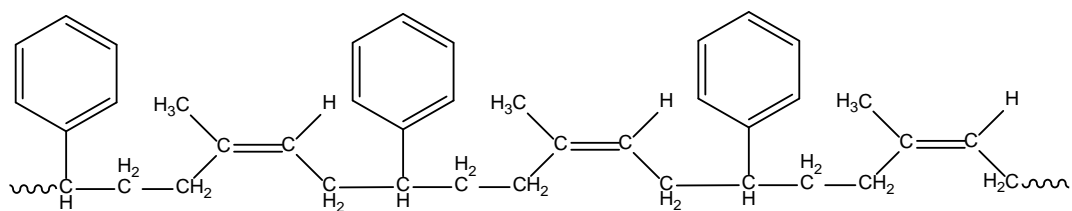


Σχήμα 1.6. Σκαρίφημα δενδριμερούς 2ης γενιάς.

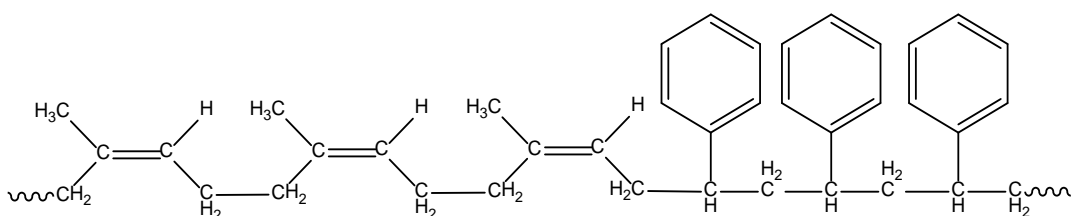
### 1.3. Συμπολυμερή

Όταν ένα πολυμερές, όπως αυτά που αναφέραμε πιο πάνω, αποτελείται από ένα είδος μονομερών ονομάζεται ομοπολυμερές, ενώ όταν υπάρχουν δύο είδη μονομερών στην πολυμερική αλυσίδα τότε έχουμε το συμπολυμερές<sup>11-14</sup>. Ανάλογα με τη διαδικασία πολυμερισμού και τα σχετικά κλάσματα του είδους των ομάδων μονομερών, είναι δυνατές διαφορετικές διευθετήσεις στην αλληλουχία κατά μήκος των πολυμερικών αλυσίδων. Στο Σχήμα 1.7 φαίνονται μερικές από αυτές τις διευθετήσεις.

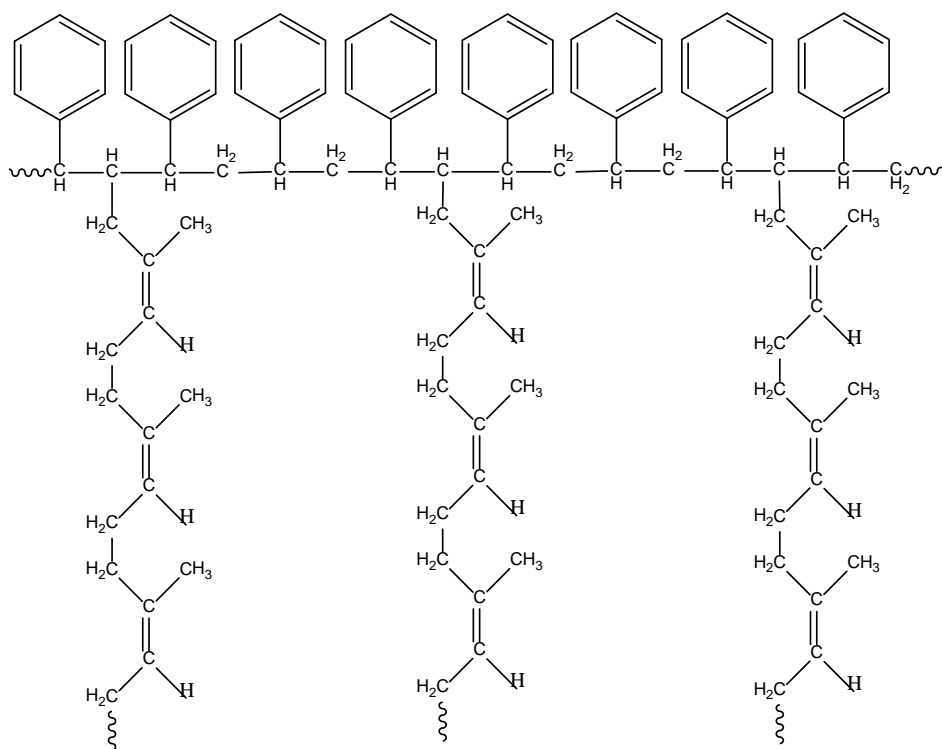




**b**



**c**

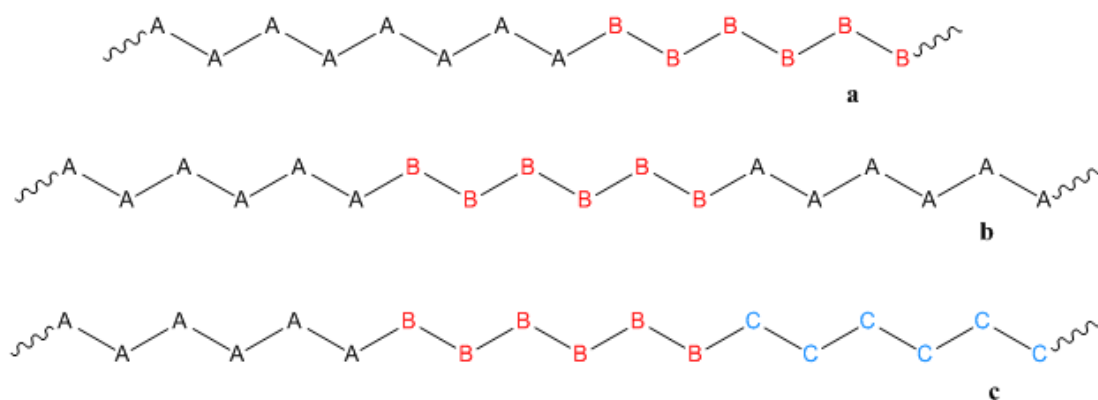


**d**

**Σχήμα 1.7.** Χημική φόρμουλα συμπολυμερούς **(a)** τυχαίας δομής πολυ(ισοπρένιο-co-στυρένιο), **(b)** εναλλασσόμενης δομής πολυ(ισοπρένιο – alt – στυρένιο), **(c)** κατά συστάδες πολυ(ισοπρένιο – b – στυρένιο) και **(d)** εμβολιασμού πολυ(στυρένιο – g – ισοπρένιο).

Όταν τα δύο διαφορετικά μονομερή διασπείρονται τυχαία κατά μήκος της αλυσίδας το συμπολυμερές που προκύπτει ονομάζεται συμπολυμερές τυχαίας δομής ή στατιστικό συμπολυμερές (Σχήμα 1.7a). Σε ένα εναλλασσόμενο συμπολυμερές, όπως υποδηλώνει και το όνομα, έχουμε απόλυτη εναλλαγή των μονομερών κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας (Σχήμα 1.7b). Ένα κατά συστάδες συμπολυμερές (block copolymer) είναι εκείνο στο οποίο ομοειδείς ομάδες μονομερών συντάσσονται μαζί σε μεγάλα ομοιογενή τμήματα κατά μήκος της αλυσίδας (Σχήμα 1.7c). Ακόμη, πλευρικές αλυσίδες ενός είδους πολυμερούς μπορούν να εμβολιαστούν σε μια κύρια αλυσίδα αποτελούμενη από διαφορετικό είδος μονομερών. Το συμπολυμερές αυτό ονομάζεται εμβολιασμένο ή ενοφθαλμισμένο συμπολυμερές (grafted) (Σχήμα 1.7d).

Από τα κατά συστάδες συμπολυμερή μπορούμε να ξεχωρίσουμε τα δισυσταδικά συμπολυμερή (diblock copolymers). Μια αλυσίδα θεωρείται A-B diblock copolymer όταν αποτελείται από δύο διακριτά μέρη, κάθε ένα με διαφορετικά μονομερή A και B (Σχήμα 1.8a). Ομοίως, ένα τρισυσταδικό συμπολυμερές (triblock copolymer) A-B-A είναι αυτό του οποίου οι αλυσίδες αποτελούνται από τρεις διακριτές συστάδες (blocks) στη σειρά, αποτελούμενες από A, B και A μονομερή αντιστοίχως (Σχήμα 1.8b).



**Σχήμα 1.8.** Σχηματική αναπαράσταση: **(a)** diblock copolymer, **(b)** triblock copolymer, και **(c)** terpolymer.

Οι αρχιτεκτονικές αυτές έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον αφού όταν βρεθούν σε συνθήκες εκλεκτικού διαλύτη, ένας διαλύτης που π.χ. μπορεί να είναι καλός για την συστάδα A αλλά κακός για τη B, παρουσιάζουν ομοιότητες με τις επιφανειοδραστικές ουσίες (surfactants) και αυτοργανώνονται (self-assemble)

δημιουργώντας μεσοσκοπικά αντικείμενα (mesoscopic objects) τα οποία ονομάζουμε μικκύλια. Τέλος μπορούμε να ξεχωρίσουμε τις δομές των τριπολυμερών (terpolymers), που όπως φανερώνει και η ονομασία, είναι πολυμερικές δομές αποτελούμενες από τρία διαφορετικά είδη μονομερών (π.χ A-B-C, Σχήμα 1.8c) και παρουσιάζουν και αυτά, μεταξύ άλλων, φαινόμενα αυτοργάνωσης κάτω από κατάλληλες συνθήκες διαλύτη.

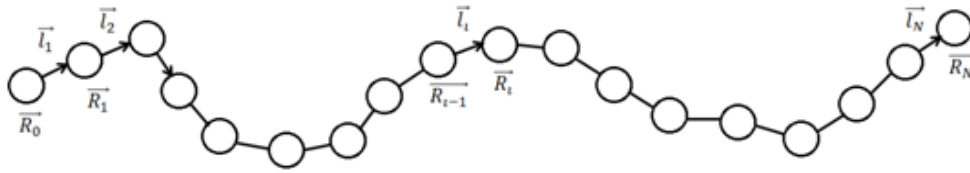
#### 1.4. Μοντελοποίηση ουδέτερης πολυμερικής αλυσίδας

Τα εύκαμπτα πολυμερή μπορούν να περιγραφούν ικανοποιητικά από μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί τα οποία δεν βασίζονται σε λεπτομέρειες της χημικής τους δομής, αλλά ωστόσο περιγράφουν πολύ καλά τόσο τις φυσικές όσο και τις μηχανικές τους ιδιότητες. Σε αυτές τις ιδιότητες μεταξύ άλλων μπορούν να περιληφθούν οι θερμοδυναμικές, οι ρεολογικές, οι ελαστικές – θερμοελαστικές και ιδιότητες διαμόρφωσης – δομικές<sup>2,15,16,17</sup>. Παρόλο που φαίνεται λογικό ότι η χημική δομή, η οποία είναι ιδιαίτερη για κάθε πολυμερές, είναι σημαντική στα φυσικοχημικά φαινόμενα, μια πιο γενική φυσική προσέγγιση βασισμένη στην ανάπτυξη γενικών ιδεών πάνω σε νόμους κλίμακας θεωρεί ότι ένα μεγάλο μέρος των βασικών ιδιοτήτων μπορεί να κατανοηθεί από μια γενική προσέγγιση στην οποία οι λεπτομέρειες της αλυσίδας έχουν παραληφθεί. Έτσι, ως άμεσο αποτέλεσμα, υπάρχουν σχέσεις απλές και γενικές, οι οποίες είναι κατάλληλες για να περιγράψουν πολυάριθμες ομάδες μακρομορίων. Κατά αυτό τον τρόπο, προέκυψαν τα διάφορα αδροποιημένα μοντέλα αλυσίδας (coarse grained polymer chain models) τα οποία περιγράφουν επιτυχώς τις μακροσκοπικές ιδιότητες των πολυμερικών αλυσίδων.

##### 1.4.1. Βασικές έννοιες της θεωρίας πολυμερών

Μια πολυμερική αλυσίδα έχει ένα τεράστιο αριθμό πιθανών διαμορφώσεων αν ληφθούν υπόψη τα πολύ υψηλά μοριακά βάρη της και συνεπώς ο υψηλός αριθμός των βαθμών ελευθερίας της. Έτσι είναι απαραίτητη η ανάπτυξη μιας στατιστικής περιγραφής. Στο Σχήμα 1.9 απεικονίζεται ένα μοντέλο αλυσίδας αποτελούμενο από  $N$  σκελετικά τμήματα, όπου  $\vec{R}_0, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N$  είναι τα διανύσματα θέσης των σκελετικών τμημάτων και  $\vec{l}_1, \vec{l}_2, \dots, \vec{l}_N$  τα διανύσματα δεσμών που τους ενώνουν.



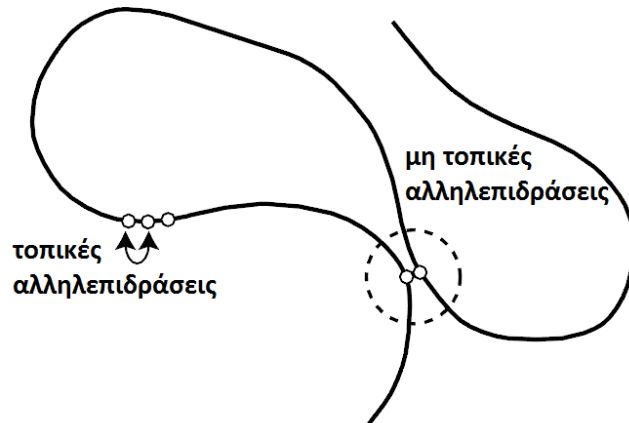


**Σχήμα 1.9.** Μοντέλο πολυμερικής αλυσίδας αποτελούμενο από  $N$  σκελετικά τμήματα.

Οι δεσμοί αυτοί είναι «ισοδύναμοι δεσμοί» που χρησιμοποιούνται ώστε να περιγράψουν προσεγγιστικά την μακρομοριακή αλυσίδα. Η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας για τις διαμορφώσεις της πολυμερικής αλυσίδας δίνεται ως εξής:

$$\Psi(\vec{l}_1, \vec{l}_2, \dots, \vec{l}_N) = \Psi(\{\vec{l}_i\}) \quad (1.1)$$

Οι αλληλεπιδράσεις που διέπουν την αλυσίδα χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη αφορά στις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις (intermolecular), δηλαδή σε αυτές της αλυσίδας με το περιβάλλον της (π.χ διαλύτης) αλλά και με άλλες πολυμερικές αλυσίδες. Η δεύτερη κατηγορία είναι οι ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις (intramolecular), δηλαδή οι αλληλεπιδράσεις της πολυμερικής αλυσίδας με τον εαυτό της. Είναι οι αλληλεπιδράσεις δηλαδή, μεταξύ των δομικών μονάδων – μονομερών που ανήκουν στην ίδια πολυμερική αλυσίδα. Οι ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις διακρίνονται στις τοπικές ή μικρής εμβέλειας (local ή short-range) και στις μη τοπικές ή μακράς εμβέλειας (nonlocal ή long-range). Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.10, ως μικρής εμβέλειας λογίζονται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ τοπολογικά γειτονικών σκελετικών τμημάτων (π.χ χωριζόμενων με  $\leq 4$  δεσμών) ενώ ως μακράς εμβέλειας αυτές μεταξύ τοπολογικά απομακρυσμένων σκελετικών τμημάτων τα οποία πλησιάζουν στον χώρο. Συνηθίζεται η επίδραση του περιβάλλοντος να χρησιμοποιείται ώστε να σχηματισθεί ένα δυναμικό «ισοδύναμων ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων» (potential of mean force) που διέπει την αλυσίδα.



**Σχήμα 1.10.** Τα δύο είδη ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων: τοπικές και μη τοπικές.

Υπό ορισμένες συνθήκες περιβάλλοντος, μια αλυσίδα μπορεί να συμπεριφέρεται σαν να μην «αισθάνεται» καθόλου μη τοπικές αλληλεπιδράσεις. Υπό αυτές τις συνθήκες η αλυσίδα ονομάζεται αδιατάρακτη (unperturbed). Η διαμόρφωση μιας αδιατάρακτης αλυσίδας υπαγορεύεται μόνο από τις τοπικές αλληλεπιδράσεις και η μαθηματική της περιγραφή είναι ιδιαίτερα απλή. Για μια τέτοια αλυσίδα περιμένουμε μια συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητα της μορφής:

$$\Psi(\{\vec{l}_i\}) = \prod_{n=1}^N \Psi(\vec{l}_n, \vec{l}_{n+1}, \dots, \vec{l}_{i+n}) \quad (1.2)$$

#### 1.4.2. Οι διαστάσεις της πολυμερικής αλυσίδας

Ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο μέγεθος το οποίο περιγράφει τις διαστάσεις της αλυσίδας στο χώρο είναι η απ' άκρο εις άκρο απόσταση ή διάνυσμα (end-to-end distance or vector)  $\vec{r}$ . Βάσει της γραμμικής αλυσίδας του Σχήματος 1.9 είναι βολικό να ορίσουμε την απ' άκρο εις άκρο απόσταση ως:

$$\vec{r} = \vec{R}_N - \vec{R}_0 \quad (1.3)$$

Η απόσταση  $\vec{r}$  είναι διαφορετική για κάθε διαμόρφωση της αλυσίδας και παρά το γεγονός ότι δεν αντιπροσωπεύει πάντα το μέγιστο μήκος που λαμβάνει στο χώρο, το μέσο μήκος της είναι ένα καλό μέτρο για το συνολικό μέγεθος της αλυσίδας. Το μέσο ( $\langle \rangle$ ) τετράγωνο της απ' άκρο εις άκρο απόστασης ορίζεται ως εξής:

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = \langle (\vec{R}_N - \vec{R}_0)^2 \rangle \quad (1.4)$$

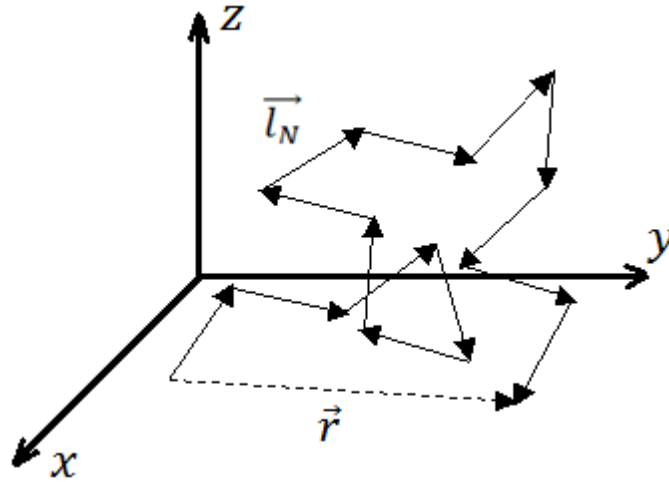
Ένα άλλο, ευρέως χρησιμοποιούμενο, μέτρο της διάστασης της αλυσίδας είναι η μέση τετραγωνική ακτίνα περιστροφής ή γυροσκοπική ακτίνα  $\langle S^2 \rangle$  και ορίζεται ως η μέση τετραγωνική απόσταση μεταξύ κάθε μονομερούς από το κέντρο μάζας,  $\vec{R}_{cm}$ , του μορίου. Το κέντρο μάζας της αλυσίδας και η γυροσκοπική ακτίνα δίνονται από τις ακόλουθες σχέσεις αντιστοίχως <sup>16</sup>:

$$\vec{R}_{cm} = \frac{1}{1+N} \sum_{i=0}^N \vec{R}_i \quad (1.5)$$

$$\langle S^2 \rangle = \frac{1}{1+N} \sum_{i=0}^N \langle (\vec{R}_i - \vec{R}_{cm})^2 \rangle \quad (1.6)$$

### 1.4.3. Ιδανική αλυσίδα

Η ιδανική αλυσίδα<sup>2,15,16</sup> (Ideal chain) είναι, όπως προαναφέρθηκε, η αλυσίδα στην οποία απουσιάζουν οι μακράς εμβέλειας αλληλεπιδράσεις. Για αυτό το συγκεκριμένο λόγο η μοντελοποίησή της είναι η απλούστερη δυνατή. Στο Σχήμα 1.11 απεικονίζεται μια ιδανική αλυσίδα αποτελούμενη από δεσμούς ίδιου μήκους,  $|\vec{l}_n| = l$ , με τις διευθύνσεις τους να είναι τυχαίες στο χώρο (πλήρης απουσία συσχέτισης μεταξύ των διευθύνσεων δεσμών). Αυτή η αλυσίδα ονομάζεται και αλυσίδα ελευθέρων συνδέσμων (freely jointed chain). Γίνεται, λοιπόν, σαφές ότι μια διαμόρφωση αλυσίδας ελευθέρων συνδέσμων είναι ένας τυχαίος περίπατος (random walk) μήκους βήματος  $l$ .



**Σχήμα 1.11.** Σχηματική απεικόνιση της διαμόρφωσης μιας ιδανικής αλυσίδας ελευθέρων συνδέσμων με σταθερό μήκος σκελετικών δεσμών,  $l$ . Διακρίνεται το απ' άκρο εις άκρο διάνυσμα  $\vec{r}$ .

Η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας για μια ιδανική πολυμερική αλυσίδα δίνεται από την σχέση:

$$\Psi(\{\vec{l}_n\}) = \prod_{n=1}^N \Psi(\vec{l}_n) \quad (1.7)$$

Η μέση τετραγωνική απ' άκρο εις άκρο απόσταση υπολογίζεται από τη σχέση <sup>16</sup>:

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = Nl^2 \quad (1.8)$$

Η σχέση κλιμάκωσης (scaling)  $\langle \vec{r}^2 \rangle \sim N^1$ , προέρχεται από την απουσία μη τοπικών αλληλεπιδράσεων και είναι χαρακτηριστική όλων των αδιατάρακτων αλυσίδων για μεγάλο αριθμό μονομερών ( $N \gg 1$ ). Ακόμη να σημειώσουμε πως οποιαδήποτε αδιατάρακτη αλυσίδα με κατανομή διαμορφώσεων όπως της εξ. 1.1 χαρακτηρίζεται από μια ασυμπτωτική κατανομή του απ' άκρου εις άκρο διανύσματος το οποίο είναι γκαουσιανής (Gaussian) μορφής για αλυσίδες άπειρου μοριακού βάρους, δηλαδή:

$$\Phi(\vec{r}, N) = \left( \frac{3}{2\pi\langle \vec{r}^2 \rangle} \right)^{3/2} \exp\left( -\frac{3r^2}{2\langle \vec{r}^2 \rangle} \right) \quad \text{για } N \gg 1 \quad (1.9)$$

Να σημειώσουμε στο σημείο αυτό πως η πολυμερική αλυσίδα μπορεί να αποτελείται από δεσμούς που δεν έχουν σταθερό μήκος, όπως πιο πάνω, αλλά ακολουθούν μία γκαουσιανή κατανομή (Gaussian distribution) που έχει την ακόλουθη μορφή:

$$\Psi(\vec{l}_n) = \left(\frac{3}{2\pi l^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3\vec{l}_n^2}{2l^2}\right) \quad (1.10)$$

με τα  $\langle \vec{l}_n \rangle = 0$  και  $\langle \vec{l}_n^2 \rangle = l^2$  και συνεπώς

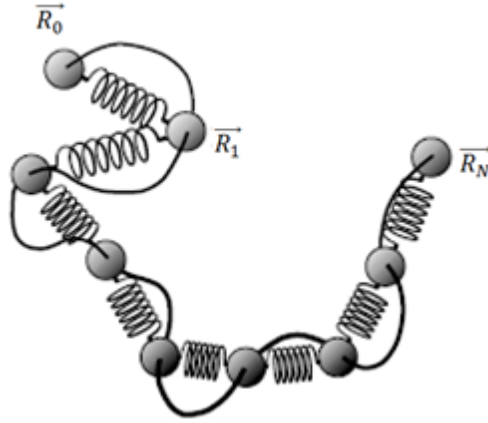
$$\Psi(\{\vec{l}_n\}) \prod_{n=1}^N \Psi(\vec{l}_n) = \left(\frac{3}{2\pi l^2}\right)^{3N/2} \exp\left(-\sum_{n=1}^N \frac{3(\vec{R}_n - \vec{R}_{n-1})^2}{2l^2}\right) \quad (1.11)$$

Πολλές φορές, στην κατανομή  $\Psi\{\vec{l}_n\}$  μιας γκαουσιανής αλυσίδας, το  $n$  λαμβάνεται ως συνεχής μεταβλητή κι έτσι το περίγραμμα (contour) της αλυσίδας γίνεται μιας συνεχής καμπύλη  $\vec{R}(n)$  και η ποσότητα  $\vec{R}_n - \vec{R}_{n-1}$  αντικαθίσταται από τη μερική παράγωγο  $\partial \vec{R} / \partial n$ . Η κατανομή πυκνότητας πιθανότητας της διαμόρφωσης γίνεται

$$\Psi(\vec{R}(n)) = A \exp\left[-\frac{3}{2l^2} \int_0^N \left(\frac{\partial \vec{R}}{\partial n}\right)^2\right] \quad (1.12)$$

η οποία δεν είναι άλλη από τη γνωστή κατανομή Wiener στην οποία ο όρος  $A$  είναι μια σταθερά.

Μια ισοδύναμη φυσική αναπαράσταση (μηχανικό ανάλογο) της γκαουσιανής αλυσίδας είναι το μηχανικό μοντέλο ελατηρίων (bead-spring model) και για αυτό το λόγο χρησιμοποιείται συχνά στις προσομοιώσεις των πολυμερικών αλυσίδων σε ηλεκτρονικό υπολογιστή. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.12, η bead-spring αλυσίδα αποτελείται από  $N$  σκελετικά τμήματα που ενώνονται μέσω  $N_S = N - 1$  αρμονικών ελατηρίων, τα οποία έχουν σταθερά ελατηρίου  $k_{sp} = \frac{3K_B T}{l^2}$ , είναι δηλαδή εντροπικά ελατήρια (entropic springs).



**Σχήμα 1.12.** Σχηματική αναπαράσταση του μηχανικού μοντέλου ελατηρίων.

Η ολική δυναμική ενέργεια της αλυσίδας, που προέρχεται από στην ελαστική ενέργεια των επιμέρους διαδοχικών ελατηρίων, δίνεται από την σχέση που ακολουθεί:

$$U(\{\vec{r}_n\}) = \frac{3k_B T}{2l^2} \sum_{n=1}^N (\vec{R}_n - \vec{R}_{n-1})^2 \quad (1.13)$$

Μια σημαντική ιδιότητα αυτού του μοντέλου είναι πως η κατανομή του διανύσματος  $\vec{R}_n - \vec{R}_m$  μεταξύ δύο οποιονδήποτε μονομερικών τμημάτων (π.χ μονομερές  $n$  και μονομερές  $m$ ) είναι γκαουσιανής μορφής, δηλαδή,

$$\Phi(\vec{R}_n - \vec{R}_m, n - m) = \left(\frac{3}{2\pi l^2 |n-m|}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3(\vec{R}_n - \vec{R}_m)^2}{2l^2 |n-m|}\right) \quad (1.14)$$

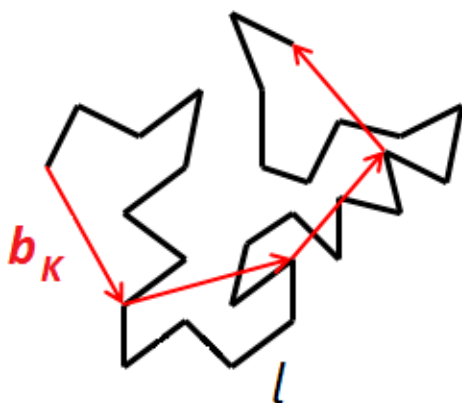
και επομένως,

$$\langle (\vec{r}_n - \vec{r}_m)^2 \rangle = |n - m| l^2 \quad (1.15)$$

#### 1.4.4. Μήκος στατιστικού τμήματος Kuhn

Το στατιστικό μήκος Kuhn (Kuhn length) αποτελεί μια πολύ χρήσιμη θεωρητική έννοια-κατασκευή στη μοντελοποίηση των πολυμερών<sup>2,15,17</sup>. Οι τοπικές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες εξαρτώνται από τις χημικές λεπτομέρειες μιας αλυσίδας, δημιουργούν συσχετίσεις ανάμεσα στις διευθύνσεις γειτονικών δεσμών. Οι

συσχετίσεις αυτές φθίνουν γρήγορα καθώς αυξάνεται η απόσταση μεταξύ των δεσμών κατά μήκος του περιγράμματος, έτσι ώστε για αρκετά μακριές αλυσίδες έχουμε  $\langle \vec{r}^2 \rangle \propto N^1$ . Ορίζοντας, λοιπόν, έναν ισοδύναμο τυχαίο περίπατο (ισοδύναμη αλυσίδα ελευθέρων τμημάτων) που ομαδοποιεί τα πραγματικά σκελετικά τμήματα της αλυσίδας σε ισοδύναμα στατιστικά τμήματα, τα Kuhn segments, πετυχαίνουμε την πλήρη απουσία συσχέτισης μεταξύ των στατιστικών τμημάτων αυτών. Έτσι κάθε τμήμα Kuhn μπορεί να ακολουθήσει μια οποιαδήποτε κατεύθυνση στο χώρο, απαλλαγμένο από την επίδραση οποιασδήποτε δύναμης και ανεξάρτητο από την κατεύθυνση την οποία ακολουθούν τα υπόλοιπα τμήματα Kuhn. Επομένως μια πραγματική πολυμερική αλυσίδα αποτελούμενη από  $N$  σκελετικούς δεσμούς με μήκος  $l$ , μπορεί να περιγραφεί από  $N_K$  στατιστικά τμήματα (Kuhn segments), μήκους  $b_K$  (Σχήμα 1.13).



**Σχήμα 1.13.** Στο κομμάτι αυτής της πολυμερικής αλυσίδας διακρίνονται τα στατιστικά μήκη Kuhn ( $b_K$ ) και οι πραγματικοί σκελετικοί δεσμοί μήκους  $l$ .

Βάσει των προαναφερθέντων μπορούμε να υπολογίσουμε το μήκος  $L$  μιας πλήρως εκτεταμένης αλυσίδας το οποίο θα είναι

$$L = N_K b_K \quad (1.16)$$

και η σχέση 1.8, που εκφράζει το μέσο τετράγωνο της απ' άκρο εις άκρο απόστασης, για την αλυσίδα που ικανοποιεί το μοντέλο του τυχαίου περιπάτου, πλέον μπορεί να γραφεί χρησιμοποιώντας το στατιστικό μήκος Kuhn και ως εξής:

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = N_K b_K^2 \quad (1.17)$$

Συνοψίζοντας, η δημιουργία μιας αλυσίδας που αποτελείται από στατιστικά τμήματα Kuhn μας δίνει τη δυνατότητα να περιγράψουμε σύνθετες πολυμερικές αλυσίδες με απλά μαθηματικά μοντέλα όπως αυτό του τυχαίου περιπάτου.

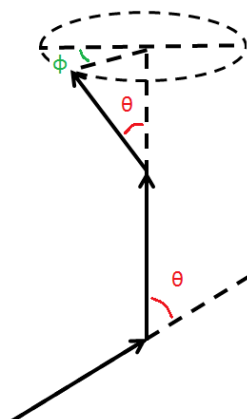
### 1.4.5. Χαρακτηριστικός λόγος $C_\infty$

Το μέσο τετράγωνο της απ' άκρο εις άκρο απόστασης για μια αλυσίδα με ανεξάρτητες περιστροφές,  $N$  σκελετικών δεσμών μήκους  $l$  και γωνία μεταξύ τους  $\theta$ , όπως του Σχήματος 1.14, μπορεί να υπολογισθεί από την εξής σχέση<sup>15</sup>:

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = Nl^2 \left( \frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta} \right) \left( \frac{1+\langle \cos\phi \rangle}{1-\langle \cos\phi \rangle} \right) \quad (1.18)$$

όπου το  $\langle \cos\phi \rangle$  είναι το μέσο συνημίτονο της γωνίας στροφής  $\phi$ . Το μήκος μιας πλήρως εκτεταμένης αλυσίδας θα είναι

$$L = Nl \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (1.19)$$



**Σχήμα 1.14.** Σχηματική αναπαράσταση αλυσίδας  $N$  σκελετικών δεσμών μήκους  $l$ . Διακρίνονται οι γωνίες μεταξύ των δεσμών ( $\theta$ ) αλλά και η γωνία περιστροφής τους ( $\phi$ ).



Όπως είδαμε πιο πάνω, για μια αδιατάρακτη αλυσίδα ισχύει  $\langle \vec{r}^2 \rangle \sim N$  όταν  $N \gg 1$ .  
Θέτουμε

$$C_\infty = \left( \frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta} \right) \left( \frac{1+\langle \cos\bar{\varphi} \rangle}{1-\langle \cos\bar{\varphi} \rangle} \right) \quad (1.20)$$

όπου το  $C_\infty$  ονομάζεται χαρακτηριστικός λόγος (characteristic ratio) και η σχέση 1.18 γίνεται

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = C_\infty N l^2 \quad (1.21)$$

Ο χαρακτηριστικός λόγος  $C_\infty$  είναι ένα πολύ σημαντικό μέτρο της δυσκαμψίας της αλυσίδας και εξαρτάται από τη φύση των τοπικών αλληλεπιδράσεων, δηλαδή από τις μοριακές λεπτομέρειες της αλυσίδας (χημική σύσταση, τακτικότητα κλπ). Συνδυάζοντας τη μέση απ' άκρο εις άκρο απόσταση και το μήκος της πλήρως εκτεταμένης αλυσίδας για την πραγματική και την ισοδύναμη αλυσίδα παίρνουμε τις εξής σχέσεις:

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = C_\infty N l^2 = N_K b_K^2 \quad (1.22)$$

και

$$L = N l \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) = N_K b_K \quad (1.23)$$

Από τις σχέσεις αυτές αλλά και τις τιμές του  $C_\infty$ , που έχουν υπολογισθεί πειραματικά σε αδιατάρακτες συνθήκες για τα διάφορα πολυμερή, μπορούμε να υπολογίσουμε τον αριθμό και το μήκος των τμημάτων Kuhn που αντιστοιχούν σε μια πραγματική πολυμερική αλυσίδα έτσι ώστε να προβούμε στην μοντελοποίησή της στον ηλεκτρονικό υπολογιστή.

#### 1.4.6. Πραγματική αλυσίδα

Όπως είδαμε στην Παράγραφο 1.4.3 από την ιδανική αλυσίδα απουσιάζουν οι αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας και ακολουθείται η σχέση κλίμακωσης  $\langle \vec{r}^2 \rangle \sim N^1$ . Από πολύ νωρίς, με πρώτο τον Kuhn και στη συνέχεια ο Flory, αναγνώρισαν πως οι αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας αλλάζουν ποιοτικά τις στατιστικές ιδιότητες μιας

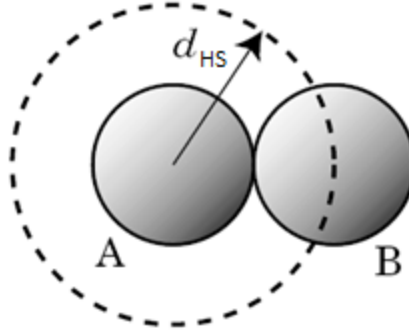
πολυμερικής αλυσίδας. Εφόσον οι αλληλεπιδράσεις αυτές λαμβάνονται υπόψη ακολουθούμε τη σχέση κλιμάκωσης  $\langle \bar{r}^2 \rangle \sim N^{2\nu}$  (όπου το  $\nu$  είναι ο εκθέτης του Flory) και μπορούμε να μιλάμε πλέον για πραγματικές αλυσίδες<sup>15,16,17</sup>.

#### 1.4.6.1. Το φαινόμενο του εξαιρούμενου όγκου

Μέρος της μη τοπικής αλληλεπίδρασης είναι η στερεοχημική άπωση που αναπτύσσεται όταν δύο μονομερικά τμήματα έρθουν πολύ κοντά μεταξύ τους. Αυτού του είδους η αλληλεπίδραση είναι γνωστή σαν φαινόμενο του εξαιρούμενου όγκου (excluded volume effect) και υπαγορεύει πως τα δύο τμήματα αυτά δεν μπορούν να καταλαμβάνουν την ίδια θέση στο χώρο. Έτσι λόγω των απωστικών μη τοπικών αλληλεπιδράσεων προκαλείται η διόγκωση (swelling) της αλυσίδας συγκριτικά με τις αδιατάρακτες συνθήκες.

Όπως είδαμε, το φαινόμενο του εξαιρούμενου όγκου είναι αυτό που κάνει την αλυσίδα να συμπεριφέρεται ως μη ιδανική (άρα ως πραγματική). Για να γίνει πιο κατανοητό το φαινόμενο αυτό, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε μία απλή γεωμετρική προσέγγιση. Θεωρούμε δύο ίδιες επαπτόμενες συμπαγείς σφαίρες (hard spheres), A και B (Σχήμα 1.15). Η απόσταση που χωρίζει τα δύο κέντρα (των A και B) δεν μπορεί να είναι μικρότερη από  $d_{HS}$ . Έτσι η σφαίρα B “αποκλείεται” από την A και ο κενός χώρος μέχρι το κέντρο της πρώτης είναι μία άλλη σφαίρα με ακτίνα  $d_{HS}$ . Παρατηρούμε πως ο όγκος που εξαιρείται είναι οκτώ φορές μεγαλύτερος από αυτόν της αρχικής σφαίρας, δηλαδή,

$$V_e = \frac{4\pi}{3} d_{HS}^3 \quad (1.24)$$



**Σχήμα 1.15.** Το κέντρο της σφαίρας B δεν επιτρέπεται να διεισδύσει στην σφαιρική περιοχή (διακεκομμένη γραμμή) με ακτίνα  $d_{HS}$ , λόγω της σφαίρας A.

#### 1.4.6.2. Διαστάσεις πραγματικής αλυσίδας

Οι αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας δεν είναι κατ' ανάγκην απωστικές αλλά εξαρτώνται από διάφορους και διαφορετικούς παράγοντες όπως η φύση της αλυσίδας, ο διαλύτης και η θερμοκρασία. Παραμένοντας σε απλούς ποιοτικούς συλλογισμούς θεωρούμε πως η αλληλεπίδραση μακράς εμβέλειας επενεργεί μεταξύ δύο μονομερικών τμημάτων  $m$  και  $n$  όταν αυτά συμπίπτουν στο χώρο<sup>15,18,19,20</sup>. Η ενέργεια μιας τέτοιας αλληλεπίδρασης εκφράζεται ως<sup>18</sup>

$$uk_B T \delta(\vec{R}_n - \vec{R}_m) \quad (1.25)$$

όπου  $u$  είναι η σταθερά του εξαιρούμενου όγκου (με διαστάσεις όγκου), η οποία εξαρτάται από τις συνθήκες που προαναφέρθηκαν, και  $\delta$  είναι η συνάρτηση Dirac. Για τη διερεύνηση της φυσικής σημασίας της  $u$  είναι χρήσιμο να θεωρήσουμε την ολική δυναμική ενέργεια των αλληλεπιδράσεων μακράς εμβέλειας σύμφωνα με αυτό το μοντέλο. Χρησιμοποιώντας μια συνεχή αναπαράσταση για το δείκτη  $n$  των μονομερικών τμημάτων έχουμε,

$$U = \frac{1}{2} uk_B T \int_0^N dn \int_0^N dm \delta(\vec{R}_n - \vec{R}_m) \quad (1.26)$$

Η τοπική συγκέντρωση μονομερών είναι

$$C(\vec{R}') = \langle \int_0^N dn \delta(\vec{R}' - \vec{R}_m) \rangle \quad (1.27)$$

όπου  $\vec{R}'$  είναι η θεωρούμενη θέση των τμημάτων και επομένως περιμένουμε η εξ. 1.27 να οδηγήσει σε μία συνεισφορά στην ελεύθερη ενέργεια

$$A = \int d^3R' \frac{1}{2} u k_B T [C(\vec{R}')]^2 \quad (1.28)$$

Τα τμήματα της αλυσίδας μπορούν να παρομοιασθούν με ένα αραιό αέριο μέσα στο διαλύτη. Η εξ. 1.28 μοιάζει με την έκφραση που δίνει την ενέργεια Helmholtz ενός αραιού αερίου εν αναφορά προς την ελεύθερη ενέργεια Helmholtz ενός ιδανικού αερίου της ίδιας πυκνότητας, που από την καταστατική εξίσωση virial, είναι

$$A = NB(T)k_B T \rho = \int R' B(T)k_B T \rho^2 \quad (1.29)$$

Υπάρχει, λοιπόν, μια αντιστοιχία ανάμεσα στην ποσότητα  $u$  και την ποσότητα  $2B(T)$ , όπου  $B(T)$  είναι ο δεύτερος συντελεστής virial, που χαρακτηρίζει το αραιό «αέριο» μονομερικών τμημάτων μέσα στο διαλύτη. Σύμφωνα με τα όσα έχουμε πει για το συντελεστή  $B(T)$ , περιμένουμε λοιπόν:

$$u = \int d^3r \left[ 1 - \exp\left(-\frac{U(r)}{k_B T}\right) \right] \quad (1.30)$$

όπου το  $U(r)$  είναι ένα ισοδύναμο δυναμικό αλληλεπίδρασης ζεύγους μονομερικών τμημάτων μέσα στο διαλύτη (potential of mean force). Παρατηρούμε πως αν το δυναμικό αυτό συνίσταται απλώς σε μία άπωση τύπου σκληρών σφαιρών διαμέτρου  $d_{HS}$ , η εξ. 1.30 δίνει:

$$u = \int_0^{d_{HS}} r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{4\pi}{3} d_{HS}^3 = u_e \quad (1.31)$$

Παρατηρούμε πως καταλήγουμε στην σχέση 1.24 που είναι ο αποκλειόμενος όγκος από μία σκληρή σφαίρα όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.15. Πιο γενικά, περιμένουμε το δυναμικό  $U(r)$  να έχει ένα σκληρό απωστικό τμήμα  $U_{HS}(r)$  και μια σχετικά ασθενή ελκτική «ουρά»  $U_{attr}(r)$ , επομένως η Εξ. 1.30 δίνει:

$$\begin{aligned}
u_e &= \int d^3r \left[ 1 - \exp\left(-\frac{U_{HS}(r)}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{U_{attr}(r)}{k_B T}\right) \right] \cong \\
&\int d^3r \left[ 1 - \exp\left(-\frac{U_{HS}(r)}{k_B T}\right) \left(1 - \frac{U_{attr}(r)}{k_B T}\right) \right] = \\
&\int d^3r \left[ 1 - \exp\left(-\frac{U_{HS}(r)}{k_B T}\right) \right] - \int d^3r \frac{U_{attr}(r)}{k_B T} \exp\left(-\frac{U_{HS}(r)}{k_B T}\right) = \\
&\frac{4\pi}{3} d_{HS}^3 - \frac{1}{k_B T} \int d\vec{r} U_{attr}(r),
\end{aligned}$$

$$|\vec{r}| > d_{HS} \quad (1.32)$$

ή

$$u = A - \frac{B}{T} = u_{HS} \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) \quad (1.33)$$

όπου  $u_{HS}$  και  $\theta$  είναι παράμετροι εξαρτώμενες από το μονομερές και το διαλύτη αλλά όχι από τη θερμοκρασία.

### 1.4.6.3. Η επίδραση του διαλύτη

Όταν οι πολυμερικές αλυσίδες βρίσκονται σε διάλυμα, κάθε μία περιτριγυρίζεται από μόρια του διαλύτη. Για ένα δεδομένο πολυμερές, υπάρχουν διαλύτες που το διαλύουν καλά, μέτρια ή καθόλου. Οι πρώτοι ονομάζονται καλοί διαλύτες (good solvents) ενώ οι τελευταίοι μη-διαλύτες (nonsolvents). Στην πρώτη περίπτωση, οι πολυμερικές αλυσίδες είναι τεντωμένες προκειμένου να μεγιστοποιήσουν τις επαφές των μονομερών με τα μόρια του διαλύτη ενώ στην περίπτωση του κακού διαλύτη έρχονται πολύ κοντά για να τα αποφύγουν. Στα όρια του μη-διαλύτη η αλυσίδα συρρικνώνεται σχηματίζοντας μία σκληρή σφαίρα. Αναλυτικότερα όταν το πολυμερές βρίσκεται σε έναν καλό διαλύτη η αλληλεπίδραση  $U(r)$  είναι ισχυρά απωστική και ο αποκλειόμενος όγκος θετικός και μεγάλος, με τιμή κοντά στο  $u_{HS}$ . Στον καλό διαλύτη η τιμή του  $\nu$  (στην κλιμάκωση  $\langle \vec{r}^2 \rangle \sim N^{2\nu}$ ) έχει υπολογισθεί

θεωρητικά και είναι περίπου ίση με 0.59. Προσεγγιστικά χρησιμοποιούμε την τιμή 0.6 που είναι ακριβώς  $3/5$ . Οπότε σε αυτή την περίπτωση διαλύτη ισχύει

$$\langle \vec{r}^2 \rangle \sim N^{6/5} \quad (1.34)$$

Όταν το πολυμερές βρίσκεται σε έναν κακό διαλύτη τα μονομερικά τμήματα έχουν την τάση να προσκολλώνται το ένα στο άλλο και να αποφεύγουν τα μόρια του διαλύτη. Η ελκτική αλληλεπίδραση είναι σημαντική και η τιμή του  $U(r)$  μικρή. Σε αυτή την περίπτωση διαλύτη ισχύει ότι  $\nu = 1/3$  άρα

$$\langle \vec{r}^2 \rangle \sim N^{2/3} \quad (1.35)$$

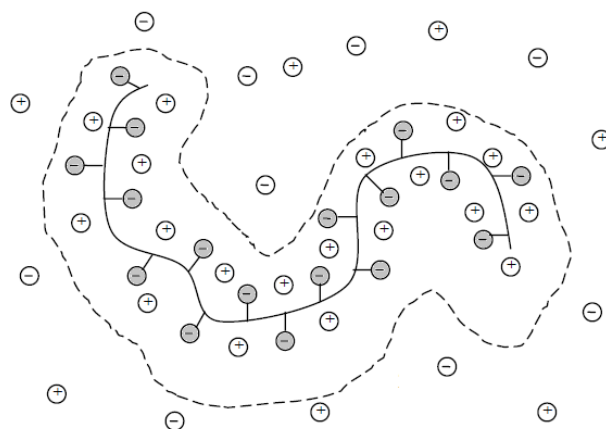
Για μια ειδική περίπτωση κακού διαλύτη οι ελκτικές και απωστικές συνεισφορές στο δυναμικό  $U(r)$  αλληλοαναιρούνται και έχουμε  $U(r) = 0$ . Η συνθήκη για να συμβαίνει αυτό, από την εξ. 1.33, είναι  $T = \Theta$ . Σε αυτή την περίπτωση λέγεται ότι οι αλυσίδες βρίσκονται σε συνθήκες  $\Theta$  και ο διαλύτης ονομάζεται  $\Theta$ -διαλύτης υπό την επικρατούσα  $T$ . Όταν μία πολυμερική αλυσίδα βρίσκεται σε συνθήκες  $\Theta$  διαλύτη, οι διαστάσεις της περιγράφονται από το μοντέλο του τυχαίου περιπάτου (αδιατάρακτες συνθήκες) και ισχύει  $\nu = 1/2$  άρα

$$\langle \vec{r}^2 \rangle \sim N^1 \quad (1.36)$$

## 2. Πολυηλεκτρολύτες

### 2.1. Εισαγωγή

Με τον όρο πολυηλεκτρολύτες<sup>29-32</sup> (PELs) δηλώνεται μια ξεχωριστή κατηγορία μακρομορίων, η οποία έχει την ιδιότητα σε κατάλληλο πολικό διαλύτη, συνήθως νερό, να αποκτά ένα πλήθος στοιχειωδών φορτίων κατανεμημένων κατά μήκος της μακρομοριακής αλυσίδας (Σχήμα 2.1)<sup>25,27</sup>. Στη φύση οι πολυηλεκτρολύτες διακρίνονται σε πολυανιόντα (αρνητικά φορτισμένες μονάδες) και πολυκατιόντα (θετικά φορτισμένες μονάδες). Όταν ο πολυηλεκτρολύτης περιέχει ταυτόχρονα αρνητικές και θετικές φορτισμένες ομάδες τότε ονομάζεται πολυαμφολύτης<sup>21</sup>. Ένας επαρκής αριθμός κινούμενων ιόντων, αντίθετα φορτισμένων από τα μόρια του μακρομορίου είναι παρών, έτσι ώστε να υπάρχει ηλεκτρική ουδετερότητα στο σύστημα. Αυτά τα ιόντα ονομάζονται αντισταθμιστικά ιόντα (counterions).



**Σχήμα 2.1.** Πρότυπο πολυηλεκτρολύτη σε διάλυμα.

Τα ιονισμένα πολυμερή λόγω της θεμελιώδους σημασίας τους στην βιολογία, την βιοχημεία και σε πολλούς άλλους τομείς, είναι αντικείμενο με πολύ μεγάλο ενδιαφέρον. Βρίσκουν εφαρμογή στην τεχνολογία τροφίμων, την φαρμακολογία, τις ηλεκτρονικές συσκευές και τα υλικά<sup>33-36</sup>. Μια χαρακτηριστική τους ιδιότητα είναι η διαλυτότητά τους στο νερό, σε σχέση με άλλα συνθετικά πολυμερή τα οποία είναι αδιάλυτα στο νερό λόγω του υδροφοβικού τους χαρακτήρα<sup>25</sup>. Αυτό το συγκεκριμένο

χαρακτηριστικό τους κάνει φιλικούς στο περιβάλλον και με πολλές πρακτικές εφαρμογές. Εκτός από τον υδροφιλικό χαρακτήρα των πολυηλεκτρολυτών, ένα ακόμα σημαντικό φαινόμενο που πρέπει να ληφθεί υπόψη προέρχεται από την πολύ ευνοϊκή εντροπική συνεισφορά των αντισταθμιστικών ιόντων στην ελεύθερη ενέργεια ανάμιξης του πολυμερούς με το διαλύτη<sup>37,25</sup>. Η διαλυτότητα στο νερό, σε συνδυασμό με την τάση που έχουν οι πολυηλεκτρολύτες να διασυνδέονται με αντίθετα φορτισμένους πολυηλεκτρολύτες και να σχηματίζουν σύμπλοκα, έχει οδηγήσει σε μεγάλο αριθμό χρήσεων, όπως τα "έξυπνα" υλικά που χρησιμοποιούνται σαν μεταφορείς φαρμακευτικών ουσιών στον ανθρώπινο οργανισμό. Έτσι υπάρχει η δυνατότητα επιλογής της περιοχής που θα απελευθερωθεί η φαρμακευτική ουσία. Επίσης, χρησιμοποιούνται για την κατασκευή εμφυτευμάτων με αυξημένη βιοσυμβατότητα, για την δημιουργία μεμβρανών για διαπίδυση και διήθηση, σε επιχρίσματα για φιλμ και στην εξόρυξη πετρελαίου<sup>25</sup>.

Οι πολυηλεκτρολύτες κατηγοριοποιούνται ανάλογα με την προέλευσή τους σε συνθετικά πολυμερή, φυσικά μακρομόρια ή αλλιώς βιοπολυμερή, και σε χημικά τροποποιημένα βιοπολυμερή<sup>26</sup>. Στους φυσικούς πολυηλεκτρολύτες ανήκουν πολλά βιολογικά μόρια όπως τα πολυπεπίδια (π.χ. κατιονική πολυ(L-λυσίνη), το ανιονικό πολυ(L-γλουταμικό οξύ))<sup>27</sup>, το DNA, τα νουκλεϊκά οξέα, οι πολυσακχαρίτες και όλες οι πρωτεΐνες. Οι συνθετικοί πολυηλεκτρολύτες περιλαμβάνουν συνθετικά πολυμερή τα οποία μπορούν να συντεθούν με διάφορες μεθόδους, οι κυριότερες των οποίων είναι οι αλυσωτές αντιδράσεις<sup>25</sup>. Παραδείγματα είναι το πολυακρυλικό οξύ και το πολυμεθακρυλικό οξύ.

Επιπλέον, οι πολυηλεκτρολύτες μπορούν να χωριστούν ανάλογα με την ισοδύναμη ποσότητα των αντισταθμικών ιόντων μικρού μοριακού βάρους σε ασθενείς και ισχυρούς<sup>38</sup>. Όταν σε καθαρό διαλύτη το πλήρες φορτίο αποκτάται στιγμιαία, πρόκειται για ισχυρούς πολυηλεκτρολύτες, ενώ οι ασθενείς πολυηλεκτρολύτες είναι μόνο μερικά φορτισμένοι. Ενώ οι ισχυροί πολυηλεκτρολύτες αναμένεται να ιοντιστούν για συνήθεις τιμές του pH, οι ασθενείς συμπεριφέρονται διαφορετικά ανάλογα με αυτό. Το φορτίο τους μπορεί να αλλάζει με την αλλαγή του pH, της συγκέντρωσης των ιόντων ή της ιοντικής ισχύος<sup>25</sup>. Οι φυσικές ιδιότητες των διαλυμάτων των πολυηλεκτρολυτών, συνήθως επηρεάζονται έντονα από το βαθμό της φόρτισης<sup>26</sup>.

Σε σύγκριση με τα μη ιοντικά πολυμερή, οι ιδιότητες και η συμπεριφορά των πολυηλεκτρολυτών απορρέουν από δύο βασικά χαρακτηριστικά. Αρχικά από την



παρουσία σταθερών φορτίων στην αλυσίδα του πολυμερούς και στη συνέχεια από την παρουσία των ελεύθερων ή λιγότερο ελεύθερων αντίθετα φορτισμένων συζυγών ιόντων στη μάζα του διαλύματος. Η μεγαλύτερη διαλυτότητα που παρουσιάζουν οι πολυηλεκτρολύτες, σε σύγκριση με τα ουδέτερα πολυμερή, συνδέεται με τον υδρόφιλό τους χαρακτήρα<sup>27</sup>. Επίσης, οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των φορτίων οδηγούν σε μια συμπεριφορά των πολυηλεκτρολυτικών διαλυμάτων ποιοτικά διαφορετική από εκείνη των αφόρτιστων πολυμερών<sup>39,17,40</sup>. Για παράδειγμα, η ωσμωτική πίεση των πολυηλεκτρολυτών σε διαλύματα χωρίς άλας, υπερβαίνει την ωσμωτική πίεση των ουδέτερων πολυμερών σε παρόμοιες συγκεντρώσεις. Επίσης, το ιξώδες των πολυηλεκτρολυτικών διαλυμάτων είναι ανάλογο με την τετραγωνική ρίζα της πολυμερικής συγκέντρωσης  $\eta \sim c^{1/2}$  (νόμος του Fuoss)<sup>41</sup>, ενώ για διαλύματα αφόρτιστων πολυμερών της ίδιας συγκέντρωσης το ιξώδες είναι ανάλογο με την συγκέντρωση<sup>48</sup>.

Εν συντομία, η προέλευση αυτής της διαφοράς με τα ουδέτερα πολυμερή μπορεί να ανιχνευτεί στην δυσκολία να εφαρμοστούν θεωρίες κανονικοποίησης και ιδέες κλιμάκωσης σε συστήματα στα οποία είναι παρούσες μακράς εμβέλειας δυνάμεις (coulomb). Η επιτυχία των θεωριών των ουδέτερων πολυμερικών διαλυμάτων βασίζεται στο γεγονός ότι, το εύρος των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων είναι πολύ μικρότερο από την κλίμακα που καθορίζει τις φυσικές ιδιότητες του διαλύματος, όπως για παράδειγμα το μέγεθος της πολυμερικής αλυσίδας. Οι θεωρίες που αναπτύχθηκαν<sup>39,17,42</sup> σε αυτό το πλαίσιο έχουν αποδειχτεί αρκετά ισχυρές για την ερμηνεία πειραματικών δεδομένων για τα ουδέτερα πολυμερικά διαλύματα. Τα πολυηλεκτρολυτικά διαλύματα είναι πιο πολύπλοκα. Εδώ και οι μικρής εμβέλειας (εξαιρούμενος όγκος) και οι μακράς εμβέλειας (coulomb) αλληλεπιδράσεις είναι ταυτόχρονα παρούσες. Επίσης, οι λεπτομέρειες της τοπικής δομής της αλυσίδας είναι σημαντικές και ελέγχουν τα φαινόμενα των συμπυκνωμένων αντισταθμιστικών ιόντων<sup>43</sup>. Αυτή η συμπύκνωση με τη σειρά της, τροποποιεί τις μακράς εμβέλειας αλληλεπιδράσεις. Οι μακράς εμβέλειας αλληλεπιδράσεις επίσης επηρεάζουν την τοπική δομή (ακαμψία) της πολυμερικής αλυσίδας<sup>44-46,24</sup>.

Αυτό το θεωρητικό πρόβλημα κάνει πιο δύσκολη την σύγκριση των πειραμάτων με την θεωρία για τα πολυηλεκτρολυτικά διαλύματα. Στους πολυηλεκτρολύτες, οι "μικροσκοπικοί" παράμετροι μπορούν να επηρεάσουν περισσότερο, και ένα πιο ακριβές μοντέλο χρειάζεται με σκοπό να ερμηνευτούν τα πειραματικά αποτελέσματα.

## 2.2. Το μοντέλο του Flory

Στο θεωρητικό όριο άπειρης αραιώσης και χωρίς άλας, μια πολυηλεκτρολυτική αλυσίδα μπορεί να μοντελοποιηθεί σαν ενωμένη ακολουθία από φορτισμένα και αφόρτιστα μονομερή σε ένα "διηλεκτρικό κενό" το οποίο αντιπροσωπεύει το διαλύτη. Αυτό το μοντέλο δεν είναι πολύ ρεαλιστικό για να περιγράψει πραγματικά πολυηλεκτρολυτικά διαλύματα, διότι υπάρχει η ιοντική συμύκνωση και το screening (στην φυσική, screening είναι η απόσβεση των ηλεκτρικών πεδίων που προκύπτει από την παρουσία κινούμενων φορτισμένων φορέων), αλλά εξυπηρετεί εδώ την εισαγωγή μερικών σημαντικών εννοιών σχετικά με τις φορτισμένες πολυμερικές αλυσίδες. Η ενέργεια για μια τέτοια απομονωμένη πολυμερική αλυσίδα, αποτελούμενη από  $N$  μονομερή γράφεται ως:

$$H = H_0 + \frac{1}{2} k_B T \sum_{i=1, N} \sum_{j \neq i} \frac{l_B z_i z_j}{|r_i - r_j|} \quad (2.1)$$

όπου  $H_0$  είναι η ενέργεια της ουδέτερης πολυμερικής αλυσίδας η οποία λαμβάνεται με την "απενεργοποίηση" των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, και το διπλό άθροισμα στο δεξί μέρος περιλαμβάνει όλα τα ζεύγη των μονομερών. Εδώ  $z_i$  είναι το φορτίο του μονομερούς  $i$ ,  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία και  $l_B = e^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T)$  είναι το μήκος Bjerrum, στο οποίο η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ δύο στοιχειωδών φορτίων γίνεται ίση με την θερμική ενέργεια  $k_B T$ , και χαρακτηρίζει την ισχύ των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων στο διαλύτη. Εδώ,  $k_B$  είναι η σταθερά Boltzmann,  $e$  το στοιχειώδες φορτίο,  $\epsilon_0$  η ηλεκτρική διαπερατότητα του κενού και  $\epsilon_r$  η διηλεκτρική σταθερά του μέσου.

Η ενέργεια  $H_0$  του ουδέτερου πολυμερούς περιλαμβάνει όρους που περιγράφουν τον χημικό δέσιμο των μονομερών και μικρής εμβέλειας όρους εξαιρούμενου όγκου. Εδώ εστιάζουμε στην πιο απλή περίπτωση, όπου η  $H_0$  είναι η ελεύθερη ενέργεια μιας γκαουσιανής ή bead-spring αλυσίδας (μηχανικό μοντέλο ελατηρίου).

$$H_0 = \frac{3k_B T}{2b^2} \sum_{i=1, N-1} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i+1})^2 \quad (2.2)$$

Το "μέγεθος του μονομερούς"  $b$  είναι τέτοιο ώστε η μέση τετραγωνική απ' άκρο εις άκρο απόσταση για την ουδέτερη αλυσίδα να είναι  $R_0^2 = Nb^2$ . Η φυσική κατάσταση που περιγράφεται από αυτό το μοντέλο είναι εκείνη μιας αδύναμα φορτισμένης,

εύκαμπτης αλυσίδας. Επίσης, η απουσία των αλληλεπιδράσεων του εξαιρούμενου όγκου υπονοεί  $\Theta$  συνθήκες για την ουδέτερη αλυσίδα. Αν και αυτές οι συνθήκες είναι μάλλον απίθανο να επιτευχθούν στα πειράματα, το μοντέλο περιλαμβάνει δύο συστατικά "κλειδιά" τα οποία ελέγχουν την ασυμπτωτική συμπεριφορά των φορτισμένων πολυμερών στην απουσία της απόσβεσης των ηλεκτρικών πεδίων (screening), ονομαστικά οι μακράς εμβέλειας αλληλεπιδράσεις και η συνδεσιμότητα των μονομερών. Αυτές είναι οι μόνες σχετικές συνεισφορές όπως μπορεί να φανεί από την μορφή της ελεύθερης ενέργειας Flory για μια αλυσίδα με  $N$  μονομερή έχοντας ολικό φορτίο  $aNe$  ( $a$  είναι το κλάσμα φορτίου των μονομερών και  $(1-a)N$  τα αφόρτιστα μονομερή). Η ενέργεια Flory<sup>47</sup> για μια αλυσίδα με μέγεθος  $R$  είναι το άθροισμα της ελαστικής ενέργειας  $k_B T R^2 / Nb^2$  και της ενέργειας Coulomb  $k_B T (Na)^2 l_B / R$ ,

$$E_{Flory} = k_B T \left( \frac{R^2}{Nb^2} + \frac{l_B (Na)^2}{R} \right) \quad (2.3)$$

Η ανάλυση της εξ. 2.3 δείχνει ότι το διαμορφωτικό κομμάτι της ελεύθερης ενέργειας της αλυσίδας (πρώτος όρος) αυξάνει όσο αυξάνει και το  $R$ . Αυτή η αύξηση στο διαμορφωτικό κομμάτι της ελεύθερης ενέργειας της αλυσίδας σχετίζεται με την εντροπική της φύση. Ο αριθμός των διαθέσιμων διαμορφώσεων μειώνεται με την αύξηση της άκρου εις άκρου απόστασης οδηγώντας έτσι σε μείωση της διαμορφωτικής εντροπίας της αλυσίδας και σε μια αύξηση του διαμορφωτικού κομματιού της ελεύθερης ενέργειας. Σε αντίθεση, το ηλεκτροστατικό μέρος (δεύτερος όρος) μειώνεται με την αύξηση του μεγέθους της αλυσίδας  $R$ . Τα φορτισμένα μονομερή κινούνται απομακρυσμένα το ένα από το άλλο με την αύξηση του μεγέθους της αλυσίδας, οδηγώντας έτσι σε πιο αδύναμη ηλεκτροστατική άπωση μεταξύ τους<sup>48</sup>. Ελαχιστοποιώντας και λύνοντας την εξ. 2.3 ως προς  $R$  παίρνουμε ένα μέγεθος ισορροπίας

$$R \sim Na^{2/3} (l_B b^2)^{1/3} \quad (2.4)$$

Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις τείνουν να διογκώσουν την αλυσίδα, έτσι η ακτίνα ισορροπίας μιας αδύναμη φορτισμένης πολυηλεκτρολυτικής αλυσίδας πρέπει να είναι μεγαλύτερη από την γκαουσιανή ακτίνα  $R_0$ . Αυτή η προϋπόθεση ορίζει ένα ελάχιστο κλάσμα φορτίου  $a_G \cong N^{-3/4} (b/l_B)^{1/2}$  πάνω από το οποίο οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις είναι σχετικές και η ακτίνα δίνεται από την 2.4. Για κλάσμα  $a$

μικρότερο από το  $a_G$  η πολυηλεκτρολυτική αλυσίδα κατ' ουσίαν συμπεριφέρεται σαν ουδέτερη αλυσίδα και έχει ακτίνα  $R_0$ .

Σε αντίθεση με τους υπολογισμούς του Flory, η προσέγγιση του Katchalsky δίνει μια πιο ακριβή σχέση κλιμάκωσης. Ένας πιο λεπτομερής υπολογισμός της ηλεκτροστατικής ενέργειας, βασισμένος στο γεγονός ότι το σχήμα της αλυσίδας μοιάζει περισσότερο με μια ράβδο παρά με σφαίρα, οδηγεί στην σχέση

$$R \sim N\alpha^{2/3} (l_B b^2 \ln(N))^{1/3} \quad (2.5)$$

Λόγω αυτού του ραβδόμορφου χαρακτήρα, η πολυηλεκτρολυτική αλυσίδα συχνά περιγράφεται σαν ένα αντικείμενο "πλήρως εκτεταμένο". Η μικρής εμβέλειας μοριακή ευκαμψία δεν χρειάζεται να είναι παγωμένη σε μια τοπική τεντωμένη διαμόρφωση για να παρατηρηθούν τέτοιες σχέσεις.

Για να κατανοηθεί καλύτερα αυτό το σκεπτικό, είναι χρήσιμο να εισαχθεί η έννοια της ηλεκτροστατικής σφαιρικής περιοχής που περιέχει τμήμα της αλυσίδας ή αλλιώς σφαιρικός θύλακας (blob)<sup>47</sup> (Σχήμα 2.2). Ένας ηλεκτροστατικός σφαιρικός θύλακας είναι μια υπομονάδα της αλυσίδας εντός της οποίας οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μπορούν να θεωρηθούν σαν μια αδύναμη διατάραξη. Το μέγεθος του θύλακα  $\xi_e$  και ο αριθμός των μονομερών μέσα σε αυτό  $g$  σχετίζονται με την σχέση

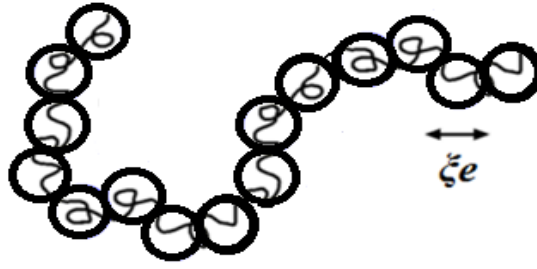
$$\frac{(\alpha g)^2 l_B}{\xi_e} \approx 1 \quad (2.6)$$

Μια άλλη σχέση μεταξύ  $\xi_e$  και  $g$  παρατηρείται από την γκαουσιανή στατιστική  $\xi_e^2 \cong g b^2$  ( $\Theta$  διαλύτη). Αυτό δίνει

$$\xi_e \sim b \left( \alpha^2 \frac{l_B}{b} \right)^{-1/3} \quad (2.7)$$

$$g \sim \left( \alpha^2 \frac{l_B}{b} \right)^{-2/3}$$

Το μέγεθος της αλυσίδας (εξ. 2.4) είναι  $(N/g)\xi_e$ , και η αλυσίδα μπορεί να παρουσιαστεί σαν μια γραμμική σειρά από "ηλεκτροστατικούς θύλακες" (Σχήμα 2.2).



**Σχήμα 2.2.** Σχηματική αναπαράσταση φορτισμένης πολυμερικής αλυσίδας με την αρχιτεκτονική σφαιρικού θύλακα, με μέγεθος  $\xi_e$ .

Η εικόνα των σφαιρικών θυλάκων είναι χρήσιμη για την συζήτηση της δομής μιας φορτισμένης αλυσίδας σε έναν καλό ή κακό διαλύτη. Η μόνη τροποποίηση σε σχέση με τις  $\Theta$  συνθήκες είναι ότι στην περίπτωση του καλού διαλύτη πρέπει να χρησιμοποιηθεί ένας εκθέτης  $\nu \neq 1/2$  στη σχέση που σχετίζει το μέγεθος του θύλακα με τον αριθμό των μονομερών σε αυτό,  $\xi_e \sim g^\nu$ . Το αποτέλεσμα είναι ακόμα μια γραμμική σειρά από θύλακες,  $R \sim Na^\nu$ , αλλά ο εκθέτης  $\nu$  είναι τώρα  $(2-2\nu)/(2-\nu)$ . Σε έναν κακό διαλύτη, το πρόβλημα είναι μεγαλύτερο και έχει αναλυθεί λεπτομερώς από τον Khokhlov<sup>49</sup>. Σε αυτήν την περίπτωση, η αλυσίδα θα είχε "καταρρεύσει" σε μια σφαιρική κατάσταση στην απουσία των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Η επίδραση αυτών των αλληλεπιδράσεων, είναι να σπάνε αυτήν την σφαιρική δομή σε μια γραμμή από σφαιρικούς θύλακες. Το κριτήριο το οποίο καθορίζει το μέγεθος του θύλακα είναι τώρα ότι, η ηλεκτροστατική ενέργεια μέσα σε αυτό είναι επαρκής για να υπερσχύσει της διεπιφανειακής ενέργειας η οποία πρέπει να δαπανηθεί όταν τα μονομερή είναι εκτεθειμένα στον διαλύτη

$$\frac{(\alpha g)^2 l_B}{\xi_e} \sim \Gamma \frac{\xi_e^2}{k_B T} \quad (2.8)$$

όπου  $\Gamma$  είναι η διεπιφανειακή τάση μεταξύ της φάσης κατάρρευσης και του καθαρού διαλύτη. Μια δεύτερη έκφραση παρατηρείτε, εκφράζοντας ότι ο θύλακας έχει την ίδια δομή με ένα μικρό κομμάτι του πολυμερούς που έχει καταρρεύσει

$$g \sim n \xi_e^3 \quad (2.9)$$

Εδώ,  $n$  είναι η πυκνότητα της αλυσίδας που έχει καταρρεύσει. Στην απλή περίπτωση όπου ο δεύτερος και ο τρίτος συντελεστής virial μεταξύ των μονομερών είναι αντίστοιχα  $b^3(T-\theta)/T = -b^3\tau$  και  $b^6$ ,  $n \sim \tau b^{-3}$  και  $\Gamma = k_B T \tau^2 b^{-2}$ , οι εξισώσεις 2.7 και 2.4 αντικαθιστούνται από

$$\xi_e \sim b \left( \alpha^2 \frac{l_B}{b} \right)^{-1/3}$$

$$g \sim \tau \left( \alpha^2 \frac{l_B}{b} \right)^{-1} \quad (2.10)$$

$$R \sim (N/g) \xi_e \sim N \tau^{-1} \left( \alpha^2 \frac{l_B}{b} \right)^{2/3}$$

Τέλος, εκτός από την προσέγγιση Flory υπάρχουν και άλλες παρόμοιες προσεγγίσεις όπως το μοντέλο αλυσίδας υπό τάση ('chain under tension')<sup>47,50</sup> και η γκαουσιανή μεταβολική μέθοδος ('gaussian variational method')<sup>42,50,51,52,24</sup>.

### 2.3. Συμπύκνωση των αντισταθμιστικών ιόντων

Το μοντέλο του Flory, που παρουσιάστηκε παραπάνω, λαμβάνει υπόψη μόνο τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ φορτισμένων μονομερών κατά μήκος της πολυηλεκτρολυτικής αλυσίδας και αγνοεί τον ρόλο των αντισταθμιστικών ιόντων τα οποία ουδετεροποιούν την πολυηλεκτρολυτική αλυσίδα. Όταν ο πολυηλεκτρολύτης είναι ισχυρά φορτισμένος, το ηλεκτροστατικό δυναμικό στην αλυσίδα είναι μεγάλο και κάποια από τα αντισταθμιστικά ιόντα παραμένουν "ενωμένα" στην αλυσίδα. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται συμπύκνωση των αντισταθμιστικών ιόντων ή συμπύκνωση Manning<sup>53</sup>. Το αποτελεσματικό φορτίο είναι μικρότερο από το ονομαστικό φορτίο των μονομερών. Η συμπύκνωση των αντισταθμιστικών ιόντων μπορεί να είναι αποτελεσματική ακόμα και σε πολύ αραιά διαλύματα και μειώνει τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μονομερών. Η συμπύκνωση των αντισταθμιστικών ιόντων γύρω από την πολυηλεκτρολυτική αλυσίδα επίσης μπορεί να προκαλέσει ελκτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ πολυηλεκτρολυτικών αλυσίδων<sup>24</sup>.

Χάριν απλότητας, θεωρούμε μια αρνητικά φορτισμένη πολυηλεκτρολυτική αλυσίδα σε διάλυμα χωρίς άλας, η οποία έχει τοπικά μια ραβδόμορφη διαμόρφωση και μπορεί έτσι να θεωρηθεί σαν μια ράβδος μήκους  $L$  πολύ μεγαλύτερο από το μέγεθος του μονομερούς  $b$ . Η απόσταση μεταξύ των φορτίων κατά μήκος της αλυσίδας είναι  $A$  και

το κλάσμα του φορτίου των μονομερών είναι  $a=b/A$ . Εάν αγνοήσουμε την συνεισφορά των αντισταθμιστικών ιόντων, το ηλεκτροστατικό δυναμικό σε απόσταση  $r \ll L$  από την αλυσίδα λαμβάνεται από το θεώρημα Gauss ως  $\psi(r)=2l_B/A \ln(r)$  (εδώ  $k_B T/e=1$ ). Η κατανομή των αντισταθμιστικών ιόντων γύρω από την αλυσίδα δίνεται από την στατιστική Boltzmann, για μονοθενή αντισταθμιστικά ιόντα,  $n(r)=n_0 \exp(-\psi(r)) \approx r^{-(2l_B/A)}$  όπου  $n_0$  μια σταθερά. Ο ολικός αριθμός των αντισταθμιστικών ιόντων ανά μονάδα μήκους μέσα στην απόσταση  $r$  από την αλυσίδα είναι

$$p(r) = \int_0^r 2\pi r' dr' n(r') = \int_0^r 2\pi n_0 r'^{(1-2l_B/A)} dr' \quad (2.11)$$

Όταν η παράμετρος φορτίου  $u=l_B/A$  είναι μικρότερη από την μονάδα, το ολοκλήρωμα που δίνει το  $p(r)$  κυριαρχείται από το πάνω όριο και το  $p(r)$  μειώνεται στο μηδέν όσο μικραίνει η απόσταση  $r$ . Σε αυτήν την περίπτωση όπου το κλάσμα φορτίου είναι μικρό  $a < b/l_B$ , δεν υπάρχει συμπύκνωση αντισταθμιστικών ιόντων στην πολυηλεκτρολυτική αλυσίδα. Στο αντίθετο όριο όπου  $u=l_B/A > 1$ , το ολοκλήρωμα που δίνει το  $p(r)$  πηγαίνει στο χαμηλότερο όριο υποδεικνύοντας μια ισχυρή συμπύκνωση αντισταθμιστικών ιόντων στην πολυηλεκτρολυτική αλυσίδα. Η συμπύκνωση των αντισταθμιστικών ιόντων σταματά όταν η παράμετρος φορτίου είναι ίση με την μονάδα. Η πολυηλεκτρολυτική αλυσίδα και η περιοχή των συμπυκνωμένων αντισταθμιστικών ιόντων είναι τότε ισοδύναμα με έναν πολυηλεκτρολύτη με απόσταση μεταξύ φορτίων  $A=l_B$  ή με ένα κλάσμα φορτίου  $a=b/l_B$ . Τα εναπομείναντα μονομερικά φορτία ουδετεροποιούνται από τα συμπυκνωμένα αντισταθμιστικά ιόντα.

Μία από τις μετρήσιμες ποσότητες που εξαρτώνται αρκετά από την συμπύκνωση των αντισταθμιστικών ιόντων, είναι η ωσμωτική πίεση του πολυηλεκτρολυτικού διαλύματος. Ωσμωτική πίεση διαλύματος ονομάζεται η ελάχιστη πίεση που πρέπει να ασκηθεί εξωτερικά στο διάλυμα, ώστε να εμποδίσουμε το φαινόμενο της ώσμωσης, χωρίς να μεταβληθεί ο όγκος του διαλύματος. Σε πολλές περιπτώσεις η ωσμωτική πίεση του πολυηλεκτρολυτικού διαλύματος κυριαρχείται από τα αντισταθμιστικά ιόντα και η συνεισφορά της πολυηλεκτρολυτικής αλυσίδας είναι πολύ μικρή. Κάτω από το όριο της συμπύκνωσης Manning τα αντισταθμιστικά ιόντα δεν συμπυκνώνονται και είναι κατά κάποιο τρόπο ελεύθερα. Το διάλυμα μπορεί να

θεωρηθεί σαν ένα ιδανικό αέριο από αντισταθμιστικά ιόντα συγκέντρωσης  $ac$  όπου  $c$  είναι η ολική συγκέντρωση μονομερών και η ωσμωτική πίεση είναι <sup>54</sup>

$$\pi = k_B T a c \quad (2.12)$$

Η πρώτη διόρθωση στην ιδανική συμπεριφορά του αερίου οφείλεται στην πόλωση του αερίου των αντισταθμιστικών ιόντων από την πολυηλεκτρολυτική αλυσίδα. Η ενέργεια πόλωσης υπολογίζεται από την προσέγγιση Debye-Hückel για το αέριο των αντισταθμιστικών ιόντων<sup>55</sup>. Η απόσβεση των ηλεκτρικών πεδίων (screening) οφείλεται στα αντισταθμιστικά ιόντα και  $\kappa^2 = 4\pi l_B a c$ . Το μήκος screening  $\kappa^{-1} = \lambda_D$  ονομάζεται και μήκος Debye, και είναι το μέτρο των ηλεκτροστατικών επιδράσεων ενός φορτισμένου φορέα σε διάλυμα, και πόσο μακριά υπάρχουν αυτές οι ηλεκτροστατικές επιδράσεις. Η ελεύθερη ενέργεια πόλωσης ανά μονάδα όγκου είναι

$$F_{pol} = -k_B T a c u \ln(\kappa) = -\frac{k_B T}{2} c \left(\frac{b l_B}{A^2}\right) \ln\left(\frac{4\pi l_B c b}{A}\right) \quad (2.13)$$

και η ωσμωτική πίεση του διαλύματος είναι

$$\pi = k_B T a c (1 - u/2) \quad (2.14)$$

Σε πολλές περιπτώσεις, για αδύναμα φορτισμένους πολυηλεκτρολύτες  $l_B \approx b$  και έτσι  $u \approx a$ , και η διόρθωση είναι μικρή. Παρακάτω, χρησιμοποιούμε την έκφραση του ιδανικού αερίου για την ωσμωτική πίεση των αντισταθμιστικών ιόντων σε αδύναμα φορτισμένα πολυηλεκτρολυτικά διαλύματα.

Πάνω από το όριο συμπύκνωσης Manning  $u > 1$ , τα δεσμευμένα αντισταθμιστικά ιόντα δεν συνεισφέρουν στην ωσμωτική πίεση. Τα αντισταθμιστικά ιόντα που απομένουν, σε συγκέντρωση  $cb/l_B = ac/u$ , συμπεριφέρονται σαν ένα αέριο Debye-Hückel, το οποίο είναι πολωμένο από μια αλυσίδα η οποία έχει παράμετρο φορτίου ίση με 1. Η ωσμωτική πίεση δίνεται από την 2.14 όπου το  $ac$  αντικαταστάθηκε από το  $cb/l_B$  και το  $u$  με το 1

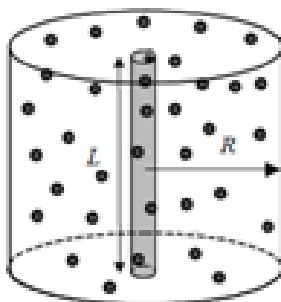
$$\pi = k_B T c b / (2 l_B) = k_B T a c / (2 u) \quad (2.15)$$

Πολλές άλλες φυσικές ποσότητες όπως η ηλεκτρική αγωγιμότητα του διαλύματος εξαρτώνται από τα συμπυκνωμένα και τα ελεύθερα αντισταθμιστικά ιόντα<sup>24</sup>.



## 2.4. Προσέγγιση Poisson-Boltzmann

Οι Fuoss, Lifson και άλλοι<sup>56</sup> έχουν μελετήσει την αλληλεπίδραση μεταξύ πολυηλεκτρολυτικών αλυσίδων και των σύννεφων τους από αντισταθμιστικά ιόντα χρησιμοποιώντας την πολύ γνωστή εξίσωση Poisson-Boltzmann. Θεωρούν ένα διάλυμα από άπειρα ραβδόμορφα μόρια, τα οποία είναι όλα παράλληλα. Ο αριθμός των μορίων ανά μονάδα εμβαδού είναι  $\Gamma$ . Γύρω από κάθε ένα από αυτά τα μόρια, υπάρχει μια ισοδυναμική επιφάνεια όπου το ηλεκτρικό πεδίο εξαφανίζεται. Αυτή η επιφάνεια μπορεί να προσεγγιστεί με ένα κύλινδρο παράλληλο με τις πολυηλεκτρολυτικές αλυσίδες με ακτίνα  $R$  και ορίζεται έτσι ώστε  $\Gamma\pi R^2=1$ . Η μέση πυκνότητα των αντισταθμιστικών ιόντων μέσα στον κύλινδρο είναι  $c_i=ac=1/(\pi R^2 A)$ , όπου  $A$  είναι η απόσταση μεταξύ των φορτίων κατά μήκος της αλυσίδας. Από ηλεκτροστατικής άποψης, κάθε μία αλυσίδα με τα αντισταθμιστικά ιόντα της στο κύλινδρο ακτίνας  $R$  είναι ανεξάρτητη από τις άλλες αλυσίδες. Το ηλεκτροστατικό πρόβλημα που πρέπει να λυθεί είναι αυτό μιας άπειρης αλυσίδας, με τα αντισταθμιστικά ιόντα της ενσωματωμένα σε κύλινδρο ακτίνας  $R$  με την οριακή συνθήκη ότι το ηλεκτρικό πεδίο εξαφανίζεται στην επιφάνεια του κυλίνδρου (Σχήμα 2.3)<sup>48</sup>.



**Σχήμα 2.3.** Σχηματική αναπαράσταση ραβδόμορφου μακρομορίου μήκους  $L$ , με ισοδυναμική κυλινδρική επιφάνεια ακτίνας  $R$ , όπου το ηλεκτρικό πεδίο εξαφανίζεται, και πυκνότητα αντισταθμιστικών ιόντων μέσα στον κύλινδρο  $c_i$ .

Το ηλεκτρικό δυναμικό σε αυτό το χώρο ικανοποιεί την εξίσωση Poisson  $\Delta\psi=-4\pi l_B c_i(r)$  όπου  $c_i(r)$  είναι η τοπική συγκέντρωση των αντισταθμιστικών ιόντων σε

απόσταση  $r$  από την αλυσίδα. Η τοπική συγκέντρωση αντισταθμιστικών ιόντων λαμβάνεται από τη στατιστική Boltzmann  $c_i(r) = c_i \exp(-\psi(r))$ . Αυτό οδηγεί στην εξίσωση Poisson-Boltzmann

$$\Delta\psi(r) = -\kappa^2 \exp(-\psi(r)) \quad (2.16)$$

Το μήκος Debye εδώ ορίζεται ως  $\kappa^2 = 4\pi l_B c_i$ , και είναι τέτοιο ώστε  $\kappa^2 R^2 = 4u$ . Η εξίσωση Poisson-Boltzmann έχει λυθεί επακριβώς για αυτήν την γεωμετρία στην αναφορά 56. Η έκφραση του δυναμικού εξαρτάται από την τιμή της παραμέτρου φορτίου  $u$ . Κάτω από το όριο της συμπίκνωσης Manning, όπου  $u < 1$ , το ηλεκτροστατικό δυναμικό είναι

$$\psi = \ln \left\{ \frac{\kappa^2 r^2}{2\beta^2} \sinh^2 \left( -\operatorname{arctanh} \beta + \beta \ln \left( \frac{r}{R} \right) \right) \right\} \quad (2.17)$$

όπου  $\beta$  είναι μια σταθερά ολοκλήρωσης που σχετίζεται με το  $u$  και

$$u = (1 - \beta^2) \left( 1 - \beta / \tanh \left( \beta \ln \left( \frac{b}{R} \right) \right) \right)^{-1} \quad (2.18)$$

Πάνω από το όριο της συμπίκνωσης Manning το ηλεκτροστατικό δυναμικό είναι

$$\psi = \ln \left\{ \frac{\kappa^2 r^2}{2\beta^2} \sin^2 \left( -\operatorname{arctan} \beta + \beta \ln \left( \frac{r}{R} \right) \right) \right\} \quad (2.19)$$

με

$$u = (1 - \beta^2) \left( 1 - \beta / \tan \left( \beta \ln \left( \frac{b}{R} \right) \right) \right)^{-1} \quad (2.20)$$

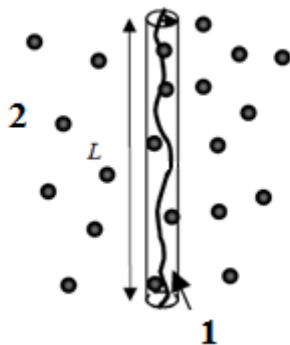
Η κατανομή των αντισταθμιστικών ιόντων γύρω από κάθε πολυϊόν μπορεί τότε να καθοριστεί από τη στατιστική Boltzmann.

Σε κάθε σημείο του διαλύματος, η πίεση έχει δύο συνεισφορές: την συνεισφορά του ιδανικού αερίου και την ηλεκτροστατική συμπεριφορά. Στο όριο του κυλίνδρου ( $r=R$ ), το ηλεκτρικό πεδίο εξαφανίζεται και υπάρχει μόνο η συνεισφορά του ιδανικού αερίου. Η πίεση είναι ομοιόμορφη σε όλο το διάλυμα και μπορεί να υπολογιστεί σε αυτό το σημείο από την σχέση

$$\pi = k_B T c_i(r=R) = k_B T c_i \exp - (\psi(r=R)) \quad (2.21)$$

Η θεωρία του Manning περιγράφει την συμπίκνωση των αντισταθμιστικών ιόντων σαν μια αλλαγή μεταξύ δύο καταστάσεων, την δεσμευμένη και την ελεύθερη

κατάσταση (Σχήμα 2.4)<sup>48</sup>. Τα ελεύθερα ιόντα οδηγούνται στο άπειρο μέσω της εντροπίας ανάμιξης ενώ τα συμπυκνωμένα, όπου η εντροπία ανάμιξης τους υπερνικείται από την ηλεκτροστατική έλξη της πολυηλεκτρολυτικής αλυσίδας, βρίσκονται κοντά σε αυτή. Η επεξεργασία για τα ιόντα που δεν είναι συμπυκνωμένα αλλά ελεύθερα, μπορεί να γίνει με την προσέγγιση του Debye-Hückel<sup>57</sup>.



**Σχήμα 2.4.** Σχηματική αναπαράσταση της συμπύκνωσης Manning. Η δεσμευμένη κατάσταση 1 και η ελεύθερη κατάσταση 2.

Στην προσέγγιση των Poisson-Boltzmann η κατανομή των αντισταθμιστικών ιόντων είναι συνεχής και δεν υπάρχει δεσμευμένη κατάσταση. Ωστόσο, κοντά στην πολυηλεκτρολυτική αλυσίδα, η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ ενός αντισταθμιστικού ιόντος και της πολυηλεκτρολυτικής αλυσίδας γίνεται πιο μεγάλη από  $k_B T$  (στην περιοχή όπου  $\psi \gg 1$ ). Έτσι κάποιος μπορεί να χωρίσει το χώρο σε δύο περιοχές, μια περιοχή κοντά στην αλυσίδα όπου η ενέργεια αλληλεπίδρασης είναι μεγαλύτερη από  $k_B T$ , και όπου τα αντισταθμιστικά ιόντα μπορούν να θεωρηθούν δεσμευμένα, και σε μια περιοχή μακριά από την αλυσίδα όπου η αλληλεπίδραση μεταξύ ενός αντισταθμιστικού ιόντος και της αλυσίδας είναι μικρότερη από  $k_B T$ , όπου τα αντισταθμιστικά ιόντα μπορούν να θεωρηθούν αδέσμευτα.

Τέλος, τα αντισταθμιστικά ιόντα που είναι συμπυκνωμένα στην πολυηλεκτρολυτική αλυσίδα, κινούνται ελεύθερα κατά μήκος της αλυσίδας. Η πυκνότητα φορτίου κατά μήκος της αλυσίδας δεν είναι μια παγωμένη μεταβλητή, και παρουσιάζει θερμικές διακυμάνσεις εξαιτίας της κινητικότητας των αντισταθμιστικών ιόντων. Όταν δύο αλυσίδες είναι αρκετά κοντά, οι διακυμάνσεις της πυκνότητας φορτίου στις δύο αλυσίδες συνδυάζονται από τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Αυτό οδηγεί σε

έλξεις μεταξύ των πολυμερών οι οποίες είναι παρόμοιες με τις αλληλεπιδράσεις Van der Waals<sup>24</sup>.

## 2.5. Προσέγγιση Debye-Hückel

Όπως αναφέραμε παραπάνω, το θεμελιώδες μοντέλο μιας πολυηλεκτρολυτικής αλυσίδας σε διάλυμα περιλαμβάνει μια αλυσίδα με  $N$  μονομερή με μήκος δεσμού  $b$  και απόσταση μεταξύ φορτίων  $A^{21}$ . Πολλοί αναλυτικοί υπολογισμοί για τους πολυηλεκτρολύτες σε διάλυμα ξεκινούν από την εξίσωση Poisson στην ηλεκτροστατική

$$\nabla^2 \varphi(\mathbf{r}) = -\frac{\rho(\mathbf{r})}{\varepsilon_0 \varepsilon(\mathbf{r})} \quad (2.22)$$

όπου  $\varphi(\mathbf{r})$  είναι το δυναμικό στο σημείο  $r$ ,  $\rho(\mathbf{r})$  είναι η τοπική πυκνότητα φορτίου,  $\varepsilon_0$  είναι η ηλεκτρική διαπερατότητα του κενού, και  $\varepsilon(\mathbf{r})$  είναι η διηλεκτρική συνάρτηση του μέσου. Υπό την προϋπόθεση ότι  $\varepsilon(\mathbf{r}) = \varepsilon = \text{σταθ.}$  η εξ.2.22 μπορεί να λυθεί για διάφορες κατανομές φορτίου το οποίο δείχνει μια σχέση με τους πολυηλεκτρολύτες. Για ένα σημειακό φορτίο που έχει πυκνότητα φορτίου  $\rho(\mathbf{r}) = Q_1 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)$ , το οποίο είναι εντοπισμένο στο  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1$  και έχει συνολικό φορτίο  $Q_1 = z_1 e$ , όπου  $e$  είναι το στοιχειώδες φορτίο, το δυναμικό είναι

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon} \frac{Q_1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} \quad (2.23)$$

Ωστόσο, σε ένα σύστημα που περιέχει  $M$  σημειακά φορτία όταν το σύστημα είναι πεπερασμένο ή ανομοιογενές, η αξιολόγηση του δυναμικού γίνεται πιο πολύπλοκη εξαιτίας της ύπαρξης των περιοδικών συνθηκών. Λαμβάνοντας υπόψη ότι ο πολυηλεκτρολύτης είναι ομοιόμορφα φορτισμένος, και μοιάζει με απείρου μήκους δύσκαμπτη ράβδος (κύλινδρος) η λύση της εξ. 2.22 είναι

$$\varphi(r) = -\frac{q}{2\pi\varepsilon_0 \varepsilon} \ln\left(\frac{r}{R_0}\right) \quad (2.24)$$

όπου η απόσταση  $r$  μετρήθηκε κάθετα στον κυλινδρικό άξονα,  $r_0$  είναι η κυλινδρική ακτίνα,  $q$  είναι η γραμμική πυκνότητα φορτίου κατά μήκος της ράβδου και  $R_0$  είναι ένα αυθαίρετο cut-off (αποκοπή) όπου  $\varphi(r) = 0$ . Λαμβάνοντας υπόψη ένα σύστημα

από αρκετά ιοντικά είδη το καθένα με σθένος  $z_i$  και με τοπική συγκέντρωση  $c_i$ , η τοπική πυκνότητα φορτίου είναι

$$\rho(\mathbf{r}) = e \sum_i z_i c_i(\mathbf{r}) \quad (2.25)$$

όπου  $e$  το ηλεκτρικό φορτίο. Στην περιγραφή mean-field δηλ. όπου δεν λαμβάνουμε υπόψη τις διακυμάνσεις, το  $c_i(\mathbf{r})$  υπακούει την κατανομή Boltzmann

$$c_i(\mathbf{r}) = c_i^{(0)} \exp\left(-\frac{z_i e \varphi(\mathbf{r})}{k_B T}\right) \quad (2.26)$$

όπου τώρα  $\varphi(\mathbf{r})$  είναι η μέση χρονική τιμή και  $c_i^{(0)}$  είναι η κύρια συγκέντρωση τέτοια ώστε η απαίτηση της ηλεκτροουδετερότητας να δίνει  $\sum_i z_i c_i^{(0)} = 0$ . Χρησιμοποιώντας τις εξ. 2.25, 2.26 και 2.22 η εξίσωση Poisson-Boltzmann (PB) είναι

$$\nabla^2 \varphi(\mathbf{r}) = -\frac{e}{\epsilon_0 \epsilon} \sum_i z_i c_i^{(0)} \exp\left(-\frac{z_i e \varphi(\mathbf{r})}{k_B T}\right) \quad (2.27)$$

Σαφείς γενικές λύσεις για αυτήν την εξίσωση δεν είναι διαθέσιμες και έτσι καταφεύγουμε σε προσεγγίσεις. Η πιο σημαντική συνεισφορά έγινε από τους Debye και Hückel<sup>58</sup> οι οποίοι πρότειναν να προσεγγίσουν τη μη-γραμμική εξίσωση PB με μια γραμμικοποιημένη μορφή. Διευρύνοντας την εξ. 2.27 η γραμμικοποιημένη εξίσωση PB γίνεται

$$\nabla^2 \varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\lambda_D} \varphi(\mathbf{r}) \quad (2.28)$$

Όπου  $\lambda_D$  είναι το μήκος Debye και ορίζεται ως

$$\lambda_D \equiv \kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon k_B T}{e^2 \sum_i z_i^2 c_i^{(0)}}} \quad (2.29)$$

Στους πολυηλεκτρολύτες το  $\lambda_D$  είναι το μέτρο της καθαρής ηλεκτροστατικής επίδρασης ενός φορέα σε ένα διάλυμα και δείχνει πόσο μακριά μπορούν να φτάσουν αυτές οι αλληλεπιδράσεις.

Η προσέγγιση Debye-Hückel (DH) χρησιμοποιείται στα ασθενή δυναμικά

$$\varphi(\mathbf{r}) \ll k_B T / z_i e \quad (2.30)$$

Υποθέτοντας το φορτίο όλων των υπόλοιπων ιόντων να είναι συνεχώς κατανεμημένο γύρω από ένα δοκιμαστικό φορτίο, η σφαιρική συμμετρική λύση της εξ.2.28 είναι

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \frac{z_i e}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{e^{-r/\lambda_D}}{r} \quad (2.31)$$

Και η αντίστοιχη ενέργεια αλληλεπίδρασης ζεύγους είναι

$$U_{ij}(r) = z_i z_j k_B T \frac{l_B}{r} e^{-r/\lambda_D} \quad (2.32)$$

Είναι φανερό από την εξ. 2.31 ότι το φορτισμένο νέφος γύρω από ένα δοκιμαστικό ιόν οδηγεί σε μια απόσβεση (screening) της αλληλεπίδρασης Coulomb λόγω της παρουσίας κινούμενων φορτισμένων φορέων. Το μήκος Debye δίνει το εύρος της απόσβεσης του αποτελεσματικού δυναμικού που προκύπτει<sup>21</sup>.

Οι υποθέσεις της προσέγγισης Debye-Hückel είναι αμφισβητήσιμες για τους πολυηλεκτρολύτες για πολλούς λόγους. Για μια αλληλεπίδραση ζεύγους η εξ. 2.30 είναι ισοδύναμη με  $l_B \ll r$ , όπου το  $r$  είναι η απόσταση μεταξύ των σωματιδίων του ζεύγους. Έτσι, αυτή η προσέγγιση είναι πιο έγκυρη σε πολύ αραιωμένες συγκεντρώσεις όπου ο διαχωρισμός σωματιδίων είναι πολύ μεγαλύτερος από το  $l_B$  ή όταν η ενέργεια αλληλεπίδρασης Coulomb είναι πολύ μικρότερη από  $k_B T$ . Για κοντές ευέλικτες αλυσίδες, αποδείχτηκε από προσομοίωση Monte Carlo (MC) ότι η κατανομή φορτίου σε μια αλυσίδα είναι πολύ διαφορετική από εκείνη που είναι γύρω από ένα σημειακό φορτίο<sup>59</sup>. Από την άλλη μεριά, οι κατανομές των αντισταθμιστικών ιόντων σε ένα φορτισμένο κύλινδρο που λήφθηκαν από προσομοιώσεις MC<sup>60</sup> συμφωνούν απροσδόκητα καλά με τις ακριβείς λύσεις της εξίσωσης PB χωρίς την προσθήκη άλατος στο όριο των σημειακών αντισταθμιστικών ιόντων<sup>56</sup>.

Παρά αυτά τα σοβαρά προβλήματα, οι περισσότερες θεωρητικές μελέτες όπως και πολλές προσομοιώσεις έχουν γίνει εντός ενός πηκτού-τύπου μοντέλο όπου όλα τα ιόντα χαμηλού μοριακού βάρους (πχ αντισταθμιστικά ιόντα) υποτίθεται ότι είναι ομοιόμορφα κατανεμημένα στο διάλυμα. Η προκύπτουσα αποσβενόμενη αλληλεπίδραση μπορεί να περιγραφεί από το δυναμικό DH της εξ. 2.32. Πολλές θεωρητικές δουλειές ξεκίνησαν από μια άκαμπτη ράβδο ή τουλάχιστον από μια

τοπικά άκαμπτη αλυσίδα για την μοντελοποίηση των πολυηλεκτρολυτών. Προφανώς ο ρόλος της εντροπίας έχει παραμεληθεί ή υποτιμάται σε τέτοια μοντέλα.

### 2.5.1. Διαμόρφωση πολυηλεκτρολυτικής αλυσίδας με προσέγγιση Debye-Hückel

Η θεωρία του Flory μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της απ' άκρη εις άκρη απόστασης  $R$ . Υποθέτοντας ότι όλα τα μονομερή είναι φορτισμένα (λόγος φορτίου  $\alpha=1$ , έτσι  $b=A$ ) η ελεύθερη ενέργεια γράφεται

$$\frac{F}{k_B T} \cong \frac{R^2}{N b^2} + l_B \frac{N^2}{R} \quad (2.33)$$

όπου ο πρώτος όρος είναι η ελαστική ελεύθερη ενέργεια της Γκαουσιανής αλυσίδας, και ο δεύτερος όρος αντιπροσωπεύει την ελεύθερη ελαστική ενέργεια των φορτισμένων μονομερών. Ελαχιστοποιώντας την εξ. 2.33 ως προς το  $R$  έχουμε<sup>47</sup>

$$R \cong l_B^{1/3} b^{2/3} N \quad (2.34)$$

Η γραμμική εξάρτηση του  $R$  ως προς το  $N$  κάνει την πολυηλεκτρολυτική αλυσίδα σαν ράβδο.

Η απόκλιση από την απόλυτη δομή της ράβδου περιγράφεται με όρους του persistence length  $L_p$ . Το persistence length είναι μια βασική μηχανική ιδιότητα που ποσοτικοποιεί την ακαμψία ενός πολυμερούς. Το βασικό για πολλές θεωρίες πολυηλεκτρολυτών είναι ο υπολογισμός του  $L_p$  της αλυσίδας. Αυτό έχει γίνει χρησιμοποιώντας την προσέγγιση DH, εξ. 2.32, όταν η αλυσίδα είναι ελαφρώς διαταραγμένη από την κατάσταση της ράβδου<sup>44,45</sup>. Αυτή η θεωρία των Odijk-Skolnick-Fixman (OSF) μεταχειρίζεται το πολυμερές σαν μια αλυσίδα που μοιάζει με 'σκουλήκι' με persistence length  $L_p = L_i + L_e$  όπου  $L_i$  είναι το ουσιαστικό persistence length του αφόρτιστου πολυμερούς, και  $L_e$  είναι το ηλεκτροστατικό persistence length. Υποθέτοντας μια άκαμπτη ράβδο, δηλ. έχουμε αγνοήσει την εντροπία της αλυσίδας, ασυμπτωτικά ( $L_p \gg \lambda_D$ )

$$L_{e,OSF} \cong \lambda_D^2 l_B / 4b^2 \quad (2.35)$$

Αυτό σημαίνει ότι το  $L_e$  μπορεί να είναι πολύ μεγαλύτερο από το  $\lambda_D$ , ένα γεγονός που είναι πολύ γνωστό για εγγενώς δύσκαμπτους πολυηλεκτρολύτες όπως π.χ. DNA. Ωστόσο, υπάρχουν διαφορετικές προβλέψεις σχετικά με την σχέση μεταξύ του persistence length  $L_p$  και του  $\lambda_D$ <sup>61,47</sup>. Οι παραπάνω εκφράσεις μπορούν να τροποποιηθούν έτσι ώστε να περιλαμβάνουν τα φαινόμενα εξαιρούμενου όγκου<sup>46</sup>.

Για να επεκταθούμε παραπέρα από το όριο OSF για τις ευλύγιστες αλυσίδες (όπου η εντροπία δεν μπορεί να παραληφθεί) οι Khokhlon και Khachaturian (KK)<sup>62</sup> θεωρούν ηλεκτροστατικούς θύλακες (άμορφες μάζες) ως τα μονομερή μιας αλυσίδας που μοιάζει με 'σκουλήκι'. Αντικαθιστώντας την απόσταση  $b$  μεταξύ γειτονικών φορτίων με το μέγεθος του θύλακα  $\xi_e$  το ηλεκτροστατικό persistence length της αλυσίδας - θύλακα σε θερμοκρασία  $\Theta$  γίνεται

$$L_{e,KK} \cong \frac{\lambda_D^2}{\xi_e} = \frac{\lambda_D^2}{b} \left(\frac{l_B}{b}\right)^{1/3} \quad (2.36)$$

Πρόσφατες θεωρητικές όπως και μελέτες με προσομοιώσεις, υποστηρίζουν ισχυρά την εικόνα KK<sup>63,64</sup>.

Άλλη μια θεωρητική δουλειά ασχολείται με την κατανομή των αντισταθμιστικών ιόντων γύρω από την πολυηλεκτρολυτική αλυσίδα<sup>57,65,66,67</sup>. Για μια άκαμπτη ευθύγραμμη πολυηλεκτρολυτική αλυσίδα (υποθέτουμε ότι είναι απείρου μήκους και κυλινδρική) με γραμμική πυκνότητα φορτίου  $\tau = \alpha/b$  μεγαλύτερο από μία τιμή κατωφλιού

$$l_B \tau = 1 \quad (2.37)$$

Τα αντισταθμιστικά ιόντα συμπυκνώνονται στη γραμμή του πολυμερούς. Αυτό το φαινόμενο καλείται συμπύκνωση Manning και παρατηρείται όταν  $l_B > b$ <sup>65,66</sup>. Αυτό είναι ένα αποτέλεσμα το οποίο δεν έχει φανεί από την θεωρία DH. Ένας απλός τρόπος για να ενσωματώσουμε τη μη-γραμμική συμπύκνωση Manning είναι να αντικαταστήσουμε τη γυμνή γραμμική πυκνότητα φορτίου με την ξανακανονικοποιημένη  $\tau_{\text{renorm}} = 1/l_B$  για  $l_B \tau > 1$ . Ωστόσο, αυτή η διαδικασία δεν είναι εξ ολοκλήρου ικανοποιητική σε υψηλές συγκεντρώσεις άλατος<sup>68,69</sup>. Επίσης, τα πραγματικά πολυμερή έχουν πεπερασμένο μήκος, και δεν είναι ούτε απόλυτα ευθεία ούτε επ' άπειρον διαλυτά<sup>70</sup>. Ακόμα, η συμπύκνωση Manning έχει μια πειραματική σημασία για τα πολυμερικά διαλύματα<sup>71</sup>, επειδή θερμοδυναμικές ποσότητες όπως οι



δραστηριότητες των αντισταθμιστικών ιόντων και οι ωσμωτικοί συντελεστές, δείχνουν την ύπαρξη της συμπίκνωσης Manning<sup>72,73</sup>.

Με την προσθήκη άλατος σε ένα διαλυτό διάλυμα από πολυηλεκτρολύτες οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των φορτισμένων μονομερών γίνονται μακράς εμβέλειας και για το μήκος Debye με προσθήκη άλατος 1:1 γίνεται

$$\lambda_D = \frac{1}{\sqrt{4\pi l_B(2c_s + c_{ci})}} \quad (2.38)$$

όπου  $c_s$  και  $c_{ci}$  είναι οι συγκεντρώσεις του άλατος και των αντισταθμιστικών ιόντων αντίστοιχα. Το δυναμικό Debye-Hückel χρησιμοποιείται σε πολλές θεωρητικές μελέτες για πολυηλεκτρολυτικά διαλύματα. Η εισαγωγή ενός τέτοιου αποτελεσματικού δυναμικού ζεύγους απαιτεί ωστόσο δύο συνθήκες. Αρχικά, το ιοντικό διάλυμα πρέπει να είναι αραιωμένο, και δεύτερον, η διατάραξη που προκαλείται από το μακροϊόν πρέπει να είναι αδύναμη. Για ισχυρά φορτισμένους πολυηλεκτρολύτες, η δεύτερη συνθήκη μπορεί να είναι μάλλον κρίσιμη π.χ. η συμπίκνωση των αντισταθμιστικών ιόντων δεν μπορεί να περιγράφεται σε αυτό το πλαίσιο δουλειάς, αλλά πρέπει να προστίθεται με το χέρι. Σε φυσιολογικές συνθήκες η συγκέντρωση άλατος είναι  $c_s = 0.1\text{M}$  και επομένως  $\lambda_D = 1\text{nm}$ . Ανάλογα με την ιοντική ισχύ, το  $\lambda_D$  μπορεί να ποικίλει από λιγότερο από 1nm μέχρι περισσότερο από 100nm. Ενώ σε μεγάλα  $\lambda_D$  η απόσβεση μπορεί να αγνοηθεί, και υποθέτοντας για ευέλικτες αλυσίδες ότι η ηλεκτροστατική άπωση είναι η κύρια συνεισφορά στο δεύτερο συντελεστή virial μπορεί κανείς να παρατηρήσει<sup>46</sup>

$$u_e \cong L_e^2 \lambda_D \quad (2.39)$$

το οποίο ονομάζεται ηλεκτροστατικός εξαιρούμενος όγκος. Έτσι, λόγω της μείωσης της μακράς εμβέλειας αλληλεπίδρασης Coulomb σε μια αλληλεπίδραση εξαιρούμενου όγκου, οι φορτισμένες αλυσίδες παρουσιάζουν την ίδια συμπεριφορά με μια αφόρτιστη αλυσίδα σε ένα καλό διαλύτη. Το μόνο φαινόμενο είναι η μετακίνηση της θερμοκρασίας  $\theta$  λόγω του αυξημένου αποτελεσματικού εξαιρούμενου όγκου. Για παραπέρα αύξηση άλατος, ο ηλεκτροστατικός εξαιρούμενος όγκος τροποποιείται ως<sup>62</sup>

$$u_e \cong \alpha^2 l_B \lambda_D^2 \quad (2.40)$$

Έτσι, διαφορετικές συγκεντρώσεις άλατος είναι ένα απλό εργαλείο για την επιβεβαίωση των πολυηλεκτρολυτών<sup>74,21</sup>.

### 3. Μοριακή Δυναμική, Δυναμική Brown

#### 3.1. Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφεται η τεχνική προσομοίωσης η οποία απαντά στο ζήτημα που προκύπτει όταν μία ή περισσότερες μορφές κίνησης, στο σύστημα που μελετάται, είναι αρκετά γρηγορότερες από κάποιες άλλες. Αυτό το ζήτημα ονομάζεται διαχωρισμός κλίμακας χρόνου (timescale separation) και μπορεί να προκαλέσει πολλές δυσκολίες στις προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής και Monte Carlo. Τα μικρά χρονικά βήματα (time-steps)<sup>75</sup> που απαιτούνται ώστε να διαχειριστούμε τις γρήγορες κινήσεις (fast motion), και η μεγάλη διάρκεια της προσομοίωσης (long run) ώστε να είναι εφικτή η εξέλιξη και των πιο αργών «τμημάτων» του συστήματος, οδηγούν σε ασύμφορους υπολογιστικούς χρόνους. Το πρόβλημα αυτό γίνεται ακόμη πιο ενοχλητικό αν το τμήμα του συστήματος που κινείται γρήγορα δεν παρουσιάζει κάποιο ενδιαφέρον. Για να γίνει κατανοητό το πρόβλημα, ας αναλογιστούμε την προσομοίωση ενός μεγάλου μορίου (π.χ μελέτη διαμορφώσεων μιας πρωτεΐνης ή ενός πολυμερούς) μέσα σε διαλύτη. Αν και η κίνηση των σωματιδίων του διαλύτη παρουσιάζει ελάχιστο ενδιαφέρον, αυτά θα είναι παρόντα στο σύστημα σε μεγάλους αριθμούς, καθιστώντας μια προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής υπολογιστικά πολυδάπανη. Σε μια τέτοια περίπτωση, μπορούμε να υιοθετήσουμε μια προσεγγιστική αντιμετώπιση. Τα σωματίδια του διαλύτη θα εξαιρεθούν από την προσομοίωση και η επίδρασή τους στη διαλυμένη ουσία μπορεί να αναπαρασταθεί από ένα συνδυασμό τυχαίων δυνάμεων (random forces) και όρων τριβής (frictional terms). Μπορούμε λοιπόν να πούμε πως, σε μια προσομοίωση Brownian δυναμικής, τα σωματίδια του διαλύτη αντιμετωπίζονται με έναν στατιστικό τρόπο<sup>76</sup>.

#### 3.2. Προβολικοί τελεστές και η γενικευμένη εξίσωση Langevin

Η θεωρητική βάση για την απλοποίηση των εξισώσεων της κίνησης και την απομάκρυνση των βαθμών ελευθερίας που αλλάζουν ταχέως, δόθηκε από τους Zwanzig<sup>77,78,79</sup> και Mori<sup>80,81</sup>. Αυτοί οι δύο ερευνητές εισήγαγαν τους προβολικούς τελεστές ή τελεστές προβολής (projection operators) στις εξισώσεις κίνησης έτσι ώστε να πάρουν μία πιο συνοπτική περιγραφή. Η μεθοδολογία του Mori ξεκινά με

την θεώρηση ενός πίνακα γραμμής  $A=(A_1,A_2,\dots,A_n)^T$ , όπου το  $A_i$  αναπαριστά μία δυναμική μεταβλητή που μας ενδιαφέρει. Ο  $A$  είναι υποσύνολο όλων των πιθανών δυναμικών μεταβλητών. Για παράδειγμα, ο  $A$  μπορεί να αποτελείται από τις συντεταγμένες του χώρου των φάσεων όλων των μορίων που μας ενδιαφέρουν, παραλείποντας με αυτό τον τρόπο τα σωματίδια του διαλύτη. Σκοπός είναι η ύπαρξη μιας εξίσωσης κίνησης που να εμπλέκει μόνο το σύνολο  $A$  και όχι άλλες μεταβλητές. Κάθε μία από αυτές τις μεταβλητές εξελίσσεται χρονικά με βάση την εξίσωση κίνησης Liouville<sup>75</sup>:

$$\dot{A}(t) = iLA(t) \quad (3.1)$$

όπου  $L$  είναι ο γνωστός από την κλασική μηχανική τελεστής Liouville

$$iL = \sum_{j=1}^n \left[ \frac{\partial H}{\partial p_j} \frac{\partial}{\partial r_j} - \frac{\partial H}{\partial r_j} \frac{\partial}{\partial p_j} \right] \quad (3.2)$$

και  $H$  η χαμιλτονιανή του συστήματος.

Ο Mori εισάγει τους τελεστές  $P$  και  $Q$ , με  $P + Q = I$ , ώστε να εξάγει από οποιαδήποτε δυναμική μεταβλητή μέρη της οποίας είναι ορθογώνια στο χώρο που ορίζεται από τον πίνακα  $A$ . Η ακριβής εξίσωση της χρονικής εξέλιξης για τον πίνακα  $A$  είναι

$$\dot{A}(t) = iLA(t) = PiLA(t) + QiLA(t) \quad (3.3)$$

Μετά από διαδοχικά βήματα<sup>82</sup> καταλήγουμε σε μία εξίσωση κίνησης, για τις δυναμικές μεταβλητές  $A(t)$ , που συχνά καλείται και «Γενικευμένη Εξίσωση Langevin» και είναι η εξής:

$$\dot{A}(t) = i\Omega A(t) - \int_0^t M(t')A(t)dt' + A(t) \quad (3.4)$$

όπου  $i\Omega$  είναι ένας πίνακας συχνοτήτων (frequency matrix), που συνήθως καλείται πίνακας μνήμης (memory matrix) και ισούται με

$$i\Omega = \langle \dot{A}A \rangle \langle AA \rangle^{-1} \quad (3.5)$$

και η ποσότητα  $A(t)$  καλείται «τυχαία δύναμη» (random force) και είναι το μέρος της  $\dot{A}$  που είναι αρχικά ορθογώνιο στο  $A$

$$\mathbf{A}(0) = QiLA(0) = Q\dot{\mathbf{A}}(0) \quad (3.6)$$

και εξελίσσεται σαν

$$\mathbf{A}(t) = \exp(QiLt)\mathbf{A}(0) = \exp(QiLt)QiLA(0) \quad (3.7)$$

ώστε να παραμείνει ορθογώνια στο  $\mathbf{A}(0)$  σε όλες τις χρονικές στιγμές

$$\langle \mathbf{A}(t)\mathbf{A}(0) \rangle = 0 \quad (3.8)$$

Η ποσότητα  $\mathbf{M}(t)$  είναι ο κανονικοποιημένος πίνακας αυτοσυσχέτισης αυτής της προβεβλημένης τυχαίας δύναμης και συνήθως καλείται πίνακας μνήμης (memory matrix) και είναι

$$\mathbf{M}(t) = \langle \mathbf{A}(t)\mathbf{A}(0) \rangle \langle \mathbf{A}\mathbf{A} \rangle^{-1} \quad (3.9)$$

Πολλαπλασιάζοντας την Εξ. 3.4 με  $\mathbf{A}(0)$  και βρίσκοντας τη μέση τιμή επί του στατιστικού συνόλου (ensemble averaging), καταλήγουμε σε μία σχέση που εμπλέκει το  $\mathbf{M}(t)$  και τον πίνακα αυτοσυσχέτισης  $\mathbf{C}(t) = \langle \mathbf{A}(t)\mathbf{A}(0) \rangle$

$$\dot{\mathbf{C}}(t) = i\Omega\mathbf{C}(t) - \int_0^t \mathbf{M}(t')\mathbf{C}(t-t')dt' \quad (3.10)$$

Η Εξ. 3.10 καθορίζει με έναν απλό τρόπο τις ιδιότητες της  $\mathbf{A}(t)$  και  $\mathbf{M}(t)$  βάσει των ποσοτήτων  $\mathbf{A}(t)$  και  $\mathbf{C}(t)$ . Οι εξισώσεις αυτές μπορούν να μοντελοποιήσουν την  $\mathbf{A}(t)$  με ένα απλό τρόπο, σαν στοχαστική διαδικασία με συγκεκριμένες στατιστικές ιδιότητες, καταλήγοντας με αυτό τον τρόπο σε μία προσεγγιστική εξίσωση κίνησης για την  $\mathbf{A}(t)$ .

### 3.3. Προσομοιώσεις Δυναμικής Brown

Η εφαρμογή των τελεστών προβολής παρουσιάζει ενδιαφέρον για εμάς όταν το  $\mathbf{A}$  αποτελείται από μία συνιστώσα της ορμής,  $p_{ix}(t)$ , ενός σωματιδίου  $i$ . Σε καρτεσιανές συντεταγμένες, για απλοποίηση, οι προβεβλημένες εξισώσεις κίνησης παίρνουν τη μορφή

$$\dot{p}_{ix}(t) = \frac{p_{ix}(t)}{m} \quad (3.11)$$

$$\dot{p}_{ix}(t) = \int_0^t M(t')p_{ix}(t-t')dt' + F_{ix}(t) \quad (3.12)$$

Στην προσέγγιση με τη συνάρτηση  $\delta$  του Dirac έχουμε

$$\langle F_{ix}(t)F_{ix}(0) \rangle = M(t)\langle p_{ix}^2 \rangle = 2\xi\delta(t)\langle p_{ix}^2 \rangle = 2mk_B T\xi\delta(t) \quad (3.13)$$

όπου  $\xi$  είναι ο συντελεστής τριβής. Παίρνοντας την Εξ. 3.12 και ολοκληρώνοντας, καταλήγουμε στην κλασική εξίσωση Langevin

$$\dot{p}_{ix}(t) = -\xi p_{ix}(t) + F_{ix}(t) \quad (3.14)$$

και στην εκθετική μείωση της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης της ορμής

$$\langle p_{ix}(t)p_{ix}(0) \rangle = \langle p_{ix}^2 \rangle \exp(-\xi t) \quad (3.15)$$

Ο όρος  $-\xi p_{ix}(t)$  στην Εξ. 3.14 είναι μια δύναμη τριβής και ο  $F_{ix}(t)$  είναι η “τυχαία δύναμη”. Η Εξ. 3.14, λοιπόν, απεικονίζει την κλασική κίνηση Brown, όπως αναμένεται για ένα σωματίδιο σε ένα υγρό υπό την επίδραση της γρήγορης, τυχαίας, δύναμης που ασκείται πάνω του από τα γειτονικά σωματίδια<sup>83</sup>. Η δυναμική σε μικρούς χρόνους είναι αφύσικη γιατί η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης της ορμής δεν αποσβένει εκθετικά στο μηδέν σε ένα πραγματικό ρευστό. Επιπροσθέτως μία ρεαλιστική συνάρτηση μνήμης δεν είναι μικρής χρονικής διάρκειας<sup>84</sup>.

Να σημειώσουμε εδώ πως οι μοριακές τροχιές που προκύπτουν από τις Εξ. 3.11-3.15 ικανοποιούν την εξίσωση Einstein

$$2tD = \frac{1}{3}\langle |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \rangle \quad (3.16)$$

όπου ο συντελεστής τριβής  $\xi$  σχετίζεται με το συντελεστή διάχυσης  $D$  ως

$$\xi = \frac{k_B T}{mD} \quad (3.17)$$

Για να αντιληφθούμε την εξίσωση κίνησης (Εξ. 3.14) σε μία προσομοίωση, οι στατιστικές ιδιότητες της τυχαίας δύναμης  $F_{ix}(t)$  που επιδρά στο σωματίδιο  $i$  πρέπει να είναι πλήρως ορισμένες. Σχεδόν πάντα η  $p_{ix}(t)$  θεωρείται πως είναι μια στοχαστική διαδικασία Gauss και οι ροπές της ορίζονται από την  $\langle F_{ix}(t)F_{ix}(0) \rangle$ <sup>85</sup>. Η γραμμική μορφή των Εξ. 3.11 και 3.12 οδηγεί άμεσα σε μία κατανομή ταχυτήτων τύπου Maxwell. Υπάρχουν κάποιες κρυφές δυσκολίες στην Εξίσωση Langevin οι οποίες μπορούν να παρακαμφθούν χρησιμοποιώντας χρονικά ολοκληρώματα των  $F_{ix}$  αντί

των ίδιων των  $F_{ix}$ . Για μία στοχαστική διαδικασία τύπου Gauss, και για οποιαδήποτε συνάρτηση  $f(t)$ , η μεταβλητή

$$\delta p_{ia}^G = \int_t^{t+\delta t} f(t') f_{ia}(t') dt' \quad (a = x, y, z) \quad (3.18)$$

είναι μια τυχαία μεταβλητή που ακολουθεί την κατανομή Gauss με συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας

$$\rho(\delta p_{ia}^G) = \frac{1}{\sigma_p (2\pi)^{\frac{1}{2}}} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{\delta p_{ia}^G}{\sigma_p} \right)^2 \right] \quad (3.19)$$

με μηδενική μέση τιμή, και διακύμανση που δίνεται από τη σχέση:

$$\sigma_p^2 = 2\xi m k_B T \int_t^{t+\delta t} f^2(t') dt' \quad (3.20)$$

Για την προσομοίωση ενός συστήματος  $N$  ανεξάρτητων σωματιδίων με την τεχνική της δυναμικής Brown μπορούμε να ακολουθήσουμε την πιο απλή προσέγγιση και να προσθέσουμε της δυνάμεις αλληλεπίδρασης απευθείας στην Εξ.3.14. Ξαναγράφοντας την Εξ. 3.14 σαν διανυσματική εξίσωση  $3N$  διαστάσεων έχουμε

$$\dot{\mathbf{p}}(t) = -\xi \mathbf{p}(t) + \mathbf{f}(t) + \mathbf{F}(t) \quad (3.21)$$

όπου η δύναμη  $\mathbf{f}$  εκπηγάζει από ένα δυναμικό. Ο συντελεστής τριβής μπορεί να διαφέρει για μόρια διαφορετικού τύπου αλλά είναι ανεξάρτητος από τις θέσεις και τις ορμές τους. Οι επιδράσεις λόγω των τριβών θεωρούνται ισότροπες και έτσι το  $\xi$  είναι βαθμωτό μέγεθος, ενώ οι τυχαίες δυνάμεις  $\mathbf{F}(t)$  που ασκούνται σε διαφορετικά μόρια θεωρούνται ανεξάρτητες μεταξύ τους. Κάθε συνιστώσα των τυχαίων αυτών δυνάμεων πρέπει να υπακούει τις Εξ. 3.13, 3.18, 3.19 και 3.21.

### 3.4. Δυναμικά FENE και Lennard Jones

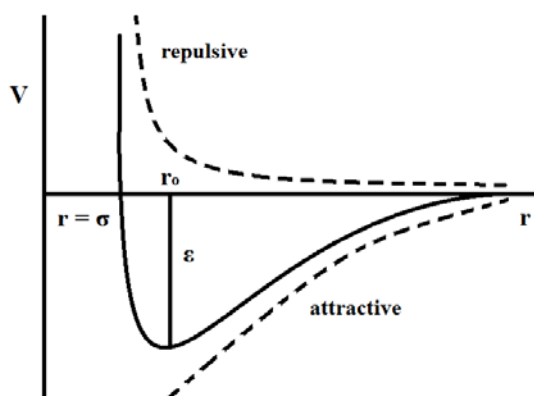
Όπως αναφέραμε παραπάνω για ένα σύστημα με  $N$  ανεξάρτητα σωματίδια, εισάγουμε μια επιπλέον δύναμη  $f$  στην κλασική εξίσωση Langevin (εξ. 3.14), η οποία εκπηγάζει από ένα δυναμικό. Στην συγκεκριμένη περίπτωση που μελετάμε, αυτά τα δυναμικά είναι το δυναμικό Lennard-Jones και το δυναμικό FENE.

### 3.4.1. Δυναμικό Lennard-Jones

Το δυναμικό Lennard-Jones είναι ένα απλό μαθηματικό μοντέλο το οποίο προσεγγίζει την αλληλεπίδραση μεταξύ ενός ζεύγους ουδέτερων ατόμων ή μορίων. Η πιο κοινή έκφραση του δυναμικού L-J είναι <sup>86</sup>

$$V_{LJ} = 4\varepsilon\left\{\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right\} \quad (3.22)$$

όπου  $\varepsilon$  είναι το βάθος του πηγαδιού δυναμικού Lennard-Jones σε απόσταση  $r_0=2^{1/6}\sigma$  και  $\sigma$  είναι η πεπερασμένη απόσταση στην οποία το δυναμικό μεταξύ των σωματιδίων είναι μηδέν (Σχήμα 3.1).



Σχήμα 3.1. Δυναμικό αλληλεπίδρασης Lennard-Jones.

Ο απωστικός όρος  $r^{-12}$  περιγράφει την άπωση κατά Pauli σε μικρές αποστάσεις λόγω της επικάλυψης των τροχιών των ηλεκτρονίων, ενώ ο όρος  $r^{-6}$  είναι ελκτικός και περιγράφει την έλξη των σωματιδίων σε μεγάλες αποστάσεις (δύναμη van der Waals). Λόγω της υπολογιστικής απλότητας, το δυναμικό Lennard-Jones χρησιμοποιείται εκτενώς στις προσομοιώσεις ηλεκτρονικού υπολογιστή, αν και έχουν αναπτυχθεί και πιο ακριβείς μορφές του.

Για να εξοικονομήσουμε υπολογιστικό χρόνο το δυναμικό L-J πολύ συχνά κόβεται σε μια απόσταση αποκοπής  $r_c=2.5\sigma$ , δηλαδή, σε απόσταση μεγαλύτερη από  $2.5\sigma$  το δυναμικό είναι μηδενικό. Αυτή η τιμή ικανοποιεί την ελάχιστη σύμβαση. Για να αποφύγουμε μια απότομη μετάβαση (ασυνέχεια) στην απόσταση  $r_c$ , το δυναμικό πρέπει να μετατοπιστεί προς τα πάνω λίγο έτσι ώστε το καινούργιο αποκομμένο και



μετατοπισμένο δυναμικό να είναι μηδέν ακριβώς στην απόσταση αποκοπής. Έτσι, αντί για την εξ. 3.22 έχουμε<sup>144,145</sup>

$$V_{LJ}(r) = \begin{cases} 4\varepsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r_c}\right)^{12} + \left(\frac{\sigma}{r_c}\right)^6 \right], & r \leq r_c \\ 0, & r > r_c \end{cases} \quad (3.23)$$

### 3.4.2. Δυναμικό FENE

Προκειμένου να μελετήσουμε μακριές πολυμερικές αλυσίδες, αναπαριστούμε ένα σύνολο ατόμων σαν μια δομική μονάδα. Αυτές οι δομικές μονάδες συνδέονται με δεσμούς τύπου FENE (finite extended non-elastic bonds)<sup>87</sup>. Το δυναμικό FENE απλοποιεί την αλυσίδα, συνδέοντας μια ακολουθία από δομικές μονάδες με μη-γραμμικά ελατήρια. Το δυναμικό FENE είναι αρμονικό στο ελάχιστο της απόστασης μεταξύ των διαδοχικών μονομερών, ενώ οι δεσμοί δεν μπορούν να επεκταθούν πέραν ενός μέγιστου μήκους που καθορίζεται από ένα  $R_0$ . Το δυναμικό FENE εκφράζεται ως εξής:

$$V_{Bond}(r_{ij}) = \begin{cases} -0.5kR_0^2 \ln \left[ 1 - \left(\frac{r_{ij}}{R_0}\right)^2 \right], & r_{ij} \leq R_0 \\ \infty, & r_{ij} > R_0 \end{cases} \quad (3.24)$$

όπου το  $r_{ij}$  είναι η απόσταση ανάμεσα στα σωματίδια  $i$  και  $j$ ,  $k$  είναι μια σταθερά και  $R_0$  είναι η μέγιστη επιμήκυνση του δεσμού.

Έτσι, αντικαθιστώντας στην εξίσωση Langevin (εξ.3.21) την δύναμη  $f$  με το άθροισμα των παραπάνω ( $\mathbf{F} = -\nabla V$ ) έχουμε για ένα σωματίδιο  $i$

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i(t) = -\nabla \sum_j [V_{LJ}(r_{ij}) + V_{Bond}(r_{ij})] - m_i \xi \dot{\mathbf{r}}_i(t) + \mathbf{F}_i(t) \quad (3.25)$$

Η δυναμική Langevin επιτρέπει τον έλεγχο της θερμοκρασίας σαν ένας θερμοστάτης και έτσι προσεγγίζει το κανονικό σύνολο (ensemble). Στη στατιστική μηχανική το κανονικό ensemble είναι ένα στατιστικό σύνολο το οποίο αντιπροσωπεύει τις πιθανές

καταστάσεις ενός μηχανικού συστήματος σε θερμική ισορροπία με ένα θερμό λουτρό σε σταθερή θερμοκρασία. Η δυναμική Langevin αν και μιμείται τον διαλύτη, δεν λαμβάνει υπόψη την ηλεκτροστατική απόσβεση (screening)<sup>88</sup>.

### 3.5. Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις

Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ δύο φορτισμένων σωματιδίων  $q_i$  και  $q_j$  καθορίζονται από το δυναμικό Coulomb

$$V(r_{ij}) = k_B T l_B \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (3.26)$$

όπου  $r_{ij}$  είναι η απόσταση των κέντρων μεταξύ των φορτισμένων σωματιδίων. Ο υπολογισμός των μακράς εμβέλειας αλληλεπιδράσεων Coulomb απαιτούν ειδική μεταχείριση. Όταν προστίθεται ένας όρος απόσβεσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος PPPM. Αυτή η αποκοπή σημαίνει ότι οι αλληλεπιδράσεις μέσα σε αυτή υπολογίζονται απευθείας, ενώ έξω από αυτή υπολογίζονται σε αμοιβαίο χώρο<sup>89</sup>.

#### 3.5.1. Προσεγγιστική μέθοδος υπολογισμού ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων : μέθοδος Particle-Particle Particle-Mesh (PPPM)

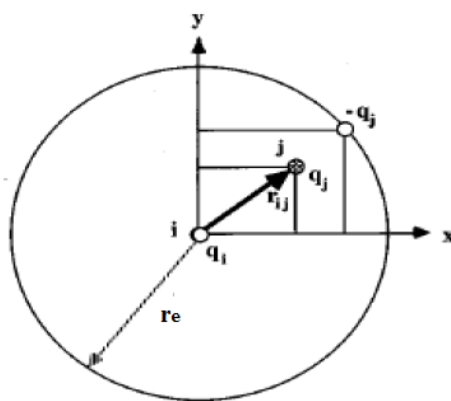
Η προσεγγιστική μέθοδος PPPM προτάθηκε από τους Hockney και Eastwood<sup>90,91</sup> και αποτελεί προσέγγιση της μεθόδου Ewald. Η βασική διαφορά των δύο μεθόδων είναι ότι η PPPM είναι πολύ πιο γρήγορη από την Ewald, λόγω της αντικατάστασης των μετασχηματισμών Fourier, οι οποίοι είναι κεντρικής σημασίας στην μέθοδο Ewald, με τους γρήγορους μετασχηματισμούς Fourier (Fast Fourier Transforms, FFT), παρεμβάλλοντας τα φορτία σε ένα πλέγμα τριών διαστάσεων<sup>22</sup>.

Στην μέθοδο PPPM, η συνολική ηλεκτροστατική δύναμη η οποία ασκείται σε ένα άτομο  $i$  αποτελεί άθροισμα των παρακάτω επιμέρους δυνάμεων

$$\mathbf{F}_i^{tot} = \mathbf{F}_{short-range} + \mathbf{F}_{long-range} \quad (3.27)$$

Η δύναμη  $\mathbf{F}_{short-range}$  υπολογίζεται απευθείας από τις αλληλεπιδράσεις των φορτίων τα οποία περιέχονται σε μια σφαίρα με κέντρο τη θέση του φορτίου  $i$  και ακτίνα  $r_c$ , και είναι μηδενική πέρα από αυτή την ακτίνα. Στις αλληλεπιδράσεις, συνεπώς,

μικρής εμβέλειας εισάγεται η έννοια της σφαιρικής αποκοπής του ηλεκτροστατικού δυναμικού, κάτι που δεν εφαρμόζεται στην μέθοδο Ewald, όπου οι αλληλεπιδράσεις ενός φορτίου  $i$  αφορούν σε όλα τα φορτία του συστήματος. Η κεντρική ιδέα της μεθόδου σφαιρικής αποκοπής, είναι ότι επιτυγχάνει ηλεκτρική ουδετερότητα με την εισαγωγή μιας σφαιρικής αποκοπής του ηλεκτροστατικού όρου, και την εισαγωγή ενός διορθωτικού όρου ουδετεροποίησης, ο οποίος προστίθεται στο συνολικό ηλεκτροστατικό δυναμικό<sup>22</sup>. Σύμφωνα με την μέθοδο, κάθε φορτίο  $q_i$  αλληλεπιδρά μόνο με ουδέτερα ζεύγη φορτίων. Επεξηγηματικά, σε κάθε φορτίο  $q_i$  το οποίο βρίσκεται σε απόσταση  $r_{ij}$  από ένα κεντρικό φορτίο  $q_i$ , αντιστοιχεί ένα αντίγραφο φορτίο ίδιου μεγέθους αλλά αντίθετου πρόσημου επάνω στην ακτίνα αποκοπής (Σχήμα 3.2)<sup>22</sup>.



**Σχήμα 3.2.** Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου σφαιρικής αποκοπής.

Οι Luty, Rajagopal<sup>95</sup> και άλλοι, χρησιμοποίησαν για την κατανομή φορτίου μια σφαίρα με ομοιόμορφα μειωμένη πυκνότητα (συνάρτηση S2). Η S2 δίνεται από

$$\lambda(r) = \begin{cases} 48/\pi\alpha^4(\frac{1}{2}\alpha - r), & r < \frac{1}{2}\alpha \\ 0, & \text{αλλιώς} \end{cases} \quad (3.28)$$

όπου  $\alpha$  μια παράμετρος που ρυθμίζει την κατανομή S2.

Το μικρής εμβέλειας δυναμικό μεταξύ δύο σωματιδίων, καθένα από αυτά με μια κατανομή φορτίου S2, υπολογίζεται με μια ακτίνα αποκοπής  $r_{cutoff} \approx 0.7a$ , και δίνεται με όρους  $\zeta_{ij} = 2r_{ij}/a$  από τη σχέση

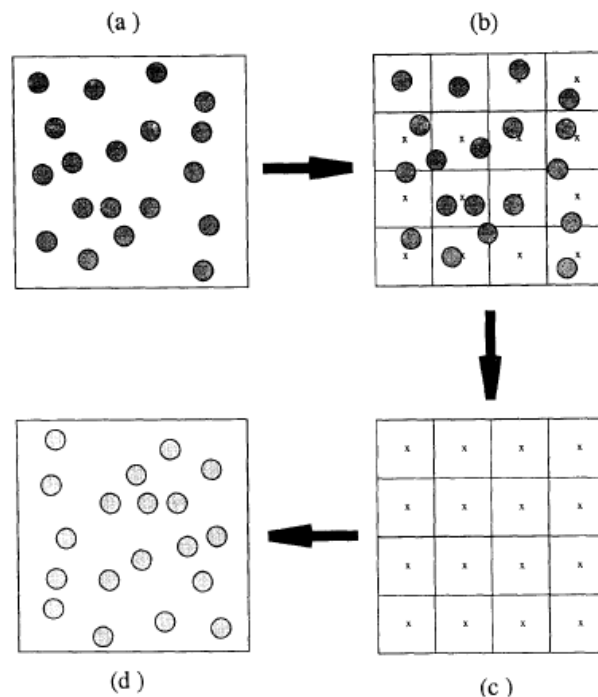
$$\psi(\zeta_{ij})_{short} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{70a} \sum_{n=-1}^7 C_n \zeta_{ij}^n \right) \quad 0 \leq \zeta_{ij} < 2 \quad (3.29)$$

όπου

$$C_{-1, \dots, 7} = (0, 208, 0, -112, 0, 56, -14, -8, 3) \quad 0 \leq \zeta_{ij} < 1$$

$$= (12, 128, 224, -448, 280, -56, -14, 8, -1) \quad 1 \leq \zeta_{ij} < 2$$

Η σημαντικότερη διαφορά της μεθόδου Ewald με την PPPM έγκειται στον τρόπο υπολογισμού των αλληλεπιδράσεων μεγάλης εμβέλειας  $F_{long-range}$ , όπου ειδικά για την μέθοδο PPPM χρησιμοποιούνται μετασχηματισμοί FFT για τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων σωματιδίου-πλέγματος (particle-mesh)<sup>22</sup>. Το μακράς εμβέλειας δυναμικό υπολογίζεται χρησιμοποιώντας τα ακόλουθα βήματα (Σχήμα 3.3)<sup>23</sup>.



**Σχήμα 3.3.** Δισδιάστατη σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής PPPM. (a) ένα σύστημα με φορτισμένα σωματίδια. (b) τα φορτία παρεμβάλλονται σε ένα

δισδιάστατο πλέγμα. (c) χρησιμοποιούμε FFT, το δυναμικό και οι δυνάμεις υπολογίζονται σε σημεία του πλέγματος. (d) παρεμβάλλουμε τις δυνάμεις πίσω σε σωματίδια και ανανεώνουμε τις συντεταγμένες.

Αρχικά, αναθέτουμε το φορτίο σε ένα τρισδιάστατο πλέγμα το οποίο γεμίζει όλο τον χώρο προσομοίωσης. Αυτό το βήμα δίνει την κατανομή φορτίου  $\rho$ . Το μακράς εμβέλειας δυναμικό υπολογίζεται από την σχέση

$$\hat{\psi}_{long}(k) = \hat{\rho}(k)\hat{G}(k) \quad (3.30)$$

όπου  $\hat{\cdot}$  υποδεικνύει τον μετασχηματισμό Fourier μιας συνάρτησης. Η συνάρτηση  $\hat{G}(k)$  δίνεται συνήθως από την σχέση

$$\hat{G}(k) = \frac{\hat{\lambda}(k)}{\epsilon_0 k^2} \quad (3.31)$$

Δεύτερον, χρησιμοποιώντας μετασχηματισμό Fourier πάνω στο πλέγμα, λαμβάνουμε το  $\hat{\rho}$  και υπολογίζουμε το  $\hat{\psi}_{long}(k)$  χρησιμοποιώντας την εξ 3.30. Εφαρμόζουμε τον αντίστροφο μετασχηματισμό Fourier για να πάρουμε το  $\psi_{long}(r)$  που αξιολογείται στα σημεία του πλέγματος. Στην συνέχεια, παίρνουμε αριθμητικά τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις που καθορίζονται στο πλέγμα από διαφοροποίηση των δυναμικών. Τέλος, παρεμβάλλουμε τα ηλεκτροστατικά πεδία (δυναμικά) από το πλέγμα σε τοποθεσίες σωματιδίων χρησιμοποιώντας την ίδια συνάρτηση του βήματος 1<sup>23</sup>.

Ακριβέστερα, στην μέθοδο PPPM επιλύεται η εξίσωση Poisson χρησιμοποιώντας μετασχηματισμούς FFT για τον υπολογισμό των ηλεκτροστατικών δυναμικών και των δυνάμεων κάθε σημείου του πλέγματος και στη συνέχεια με την μέθοδο της παρεμβολής υπολογίζονται οι ενέργειες και οι δυνάμεις που ασκούνται σε κάθε άτομο<sup>22</sup>.

Η αποτελεσματικότητα και η ακρίβεια μεθόδων οι οποίες βασίζονται σε αλγόριθμους πλέγματος, εξαρτάται σημαντικά από τον τρόπο με τον οποίο ορίζεται η κατανομή των φορτίων στο πλέγμα. Οι Deserno & Holms<sup>92,93</sup> έχουν συνεισφέρει σημαντικά στην ανάπτυξη της μεθόδου PPPM. Σύμφωνα με αυτούς, αρχικά γίνεται ο προσδιορισμός της κατανομής πυκνότητας φορτίων  $\rho_M$ , σε κάθε σημείο  $r_p$  του πλέγματος ως εξής:

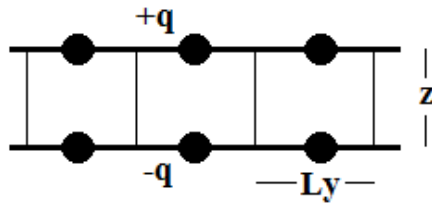
$$\rho_M(\mathbf{r}_p) = \frac{1}{h^3} \sum_{i=1}^N q_i W(\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_i) \quad (3.32)$$

όπου η παράμετρος  $h$  υποδηλώνει το διάστημα μεταξύ των σημείων του πλέγματος, ενώ ο αριθμός των σημείων του πλέγματος είναι  $N_M=L/h$ . Η συνάρτηση φορτίου  $W$  εισάγεται προκειμένου να τοποθετηθούν τα φορτία του συστήματος στο πλέγμα και ταξινομείται ανάλογα με την τάξη της (P), δηλαδή ανάμεσα σε πόσα σημεία του πλέγματος κατανέμεται κάθε φορτίο. Σε άρθρο τους, οι Deserno & Holms αναφέρουν όλες τις ιδιότητες που πρέπει να έχει η συνάρτηση κατανομής φορτίου  $W$ . Επιπλέον, σύμφωνα με τον Darden και τους συνεργάτες του<sup>94</sup> η μέθοδος PPPM γίνεται πολύ όμοια με την αυθεντική μέθοδο Ewald, εάν σε αυτή χρησιμοποιηθούν γκαουσιανές κατανομές φορτίου<sup>22</sup>.

Συμπερασματικά, η αντικατάσταση των μετασχηματισμών Fourier με τους FFT, οδηγεί σε σημαντική μείωση του υπολογιστικού χρόνου και επίσης, εάν η παράμετρος της ηλεκτροστατικής αποκοπής  $r_e$  επιλεγεί να είναι αρκετά μικρή, τότε ο απαιτούμενος χρόνος υπολογισμού των αλληλεπιδράσεων μικρής εμβέλειας κλιμακώνεται ως  $O(N)$ . Ο απαιτούμενος χρόνος υπολογισμού των αλληλεπιδράσεων μεγάλης εμβέλειας με χρήση μετασχηματισμών FFT είναι τάξης  $O(N \log N)$ , συνεπώς ο συνολικός χρόνος του αλγορίθμου κλιμακώνεται με βάση τον υπολογιστικό χρόνο ως  $O(N \log N)$ <sup>22</sup>.

### 3.5.2. Γεωμετρία πλάκας (slab geometry)

Τα συστήματα που είναι περιοδικά σε δύο κατευθύνσεις και όχι στην τρίτη, αντιμετωπίζουν κάποιες δυσκολίες όσον αφορά τον υπολογισμό των μακράς εμβέλειες δυνάμεων. Έτσι χρησιμοποιούμε την γεωμετρία πλάκας. Ο Shohr και άλλοι συνεργάτες του, θεωρούν ένα απλό παράδειγμα δύο σημειακών φορτίων, ένα φορτίο  $+q$  στη θέση  $(0,0,z)$  και ένα φορτίο  $-q$  στην θέση  $(0,0,0)$ . Το σύστημα είναι πεπερασμένο στην διεύθυνση  $z$  και περιοδικό στις διευθύνσεις  $x$  και  $y$  με μέγεθος κουτιού  $L_x, L_y$  αντίστοιχα (Σχήμα 3.4)<sup>96</sup>. Λόγω της περιοδικότητας το σύστημα σχηματίζει δύο "φύλλα" με αντίθετο φορτίο.

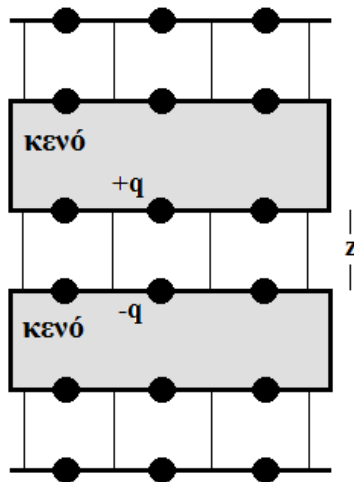


**Σχήμα 3.4.** Λόγω των περιοδικών συνθηκών στις κατευθύνσεις  $x$  και  $y$  σχηματίζονται δύο αντίθετα φορισμένα "φύλλα". Δεν υπάρχει περιοδικότητα στην κατεύθυνση  $z$ .

Στο όριο  $z \rightarrow \infty$  η απόσταση μεταξύ των περιοδικών εικόνων των φορτίων είναι μικρή σε σχέση με την απόσταση μεταξύ των φύλλων. Έτσι, μπορούμε να υποθέσουμε μια ομοιόμορφη πυκνότητα φορτίου σε κάθε φύλο  $q/(LxLy)$ . Σε αυτό το όριο η δύναμη που ενεργεί ανάμεσα σε δύο σωματίδια είναι

$$Fz = 2\pi q^2 / LxLy \quad (3.33)$$

Αν και υπάρχουν πολλές προσεγγίσεις, εμείς χρησιμοποιούμε την προσέγγιση όπου εισάγεται ένα στρώμα κενού ανάμεσα στις πλάκες (Σχήμα 3.5)<sup>96</sup>.



**Σχήμα 3.5.** Το σύστημα της εικόνας 3.4 με περιοδικές συνθήκες στον άξονα  $z$  με την βοήθεια της εισαγωγής της πλάκας κενού.

Επομένως, το συνολικό σύστημα (κενό και πλάκα) αντιμετωπίζεται πλέον σαν ένα κανονικό περιοδικό σύστημα σε τρεις κατευθύνσεις, στο οποίο χρησιμοποιούμε το 3D άθροισμα Ewald για να βρούμε την δυναμική ενέργεια

$$\begin{aligned}
 U_{coul} = & \frac{1}{2V} \sum_{k \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} |\rho(k)|^2 \exp\left(-\frac{k^2}{4a}\right) \\
 & - (a/\pi)^{1/2} \sum_{i=1}^N q_i^2 \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{q_i q_j \operatorname{erfc}(\sqrt{a} r_{ij})}{r_{ij}}
 \end{aligned} \tag{3.34}$$

Οι διπολικές αλληλεπιδράσεις μέσα στην πλάκα έχουν αφαιρεθεί, και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πλακών έχουν απενεργοποιηθεί. Η προτεινόμενη τιμή που δίνει την αναλογία της εκτεταμένης κατεύθυνσης  $z$  που διαιρείται με την πραγματική διάσταση του  $z$  είναι 3. Μικρότερη τιμή εισάγει ανεπιθύμητες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πλακών<sup>89</sup>.

### 3.6. Προσομοιωτής Μοριακής Δυναμικής LAMMPS

Οι προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής Brown των συστημάτων που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση του προγράμματος LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)<sup>89,97</sup>. Το LAMMPS είναι ένα λογισμικό προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής ανοιχτού πηγαίου κώδικα (open-source software) που παρέχεται δωρεάν κατόπιν ακαδημαϊκής άδειας χρήσης από τα εργαστήρια Sandia (Sandia National Laboratories)<sup>89</sup>. Επιλέχθηκε το συγκεκριμένο πρόγραμμα, διότι παλαιότερες μελέτες στη βιβλιογραφία έχουν αποδείξει την υψηλή αποδοτικότητά του στην μελέτη των πολυμερών.

Για την εκκίνηση της προσομοίωσης το LAMMPS δέχεται δύο αρχεία εισόδου (input files). Το πρώτο περιέχει μία αρχική διαμόρφωση του συστήματος, δηλαδή τις αρχικές θέσεις των δομικών μονάδων των πολυμερικών αλυσίδων, και των αντισταθμιστικών ιόντων, τοποθετημένες σε ένα πρωταρχικό κυβικό πλέγμα, και τους δεσμούς που τα συνδέουν. Το δεύτερο αρχείο εισόδου περιέχει όλες τις παραμέτρους της προσομοίωσης. Σε αυτό το αρχείο, ορίζονται με ακρίβεια τα δυναμικά αλληλεπίδρασης μεταξύ των δομικών μονάδων, ο ρυθμός ανανέωσης των λιστών

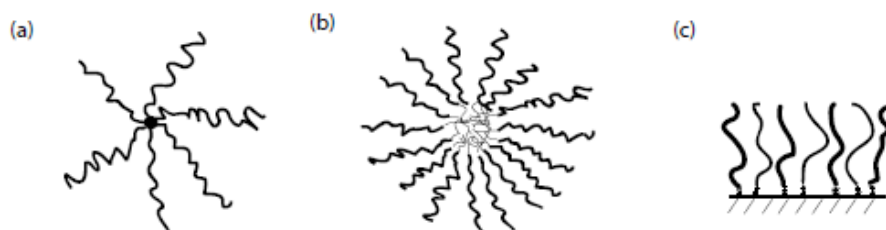


γειτόνων (neighbor lists), η θερμοκρασία του συστήματος, ο συντελεστής τριβής  $\xi$ , το μήκος Bjerrum ( $l_B$ ), γίνεται ο καθορισμός του χρονικού βήματος (timestep) της προσομοίωσης και ο αριθμός των βημάτων (simulation steps) και των στιγμιότυπων (snapshots) των τροχιών του συστήματος που θα εξαχθούν κατά τη διάρκειά της. Τα αρχεία εξόδου του LAMMPS είναι αρχεία καταγραφών που περιέχουν τις τροχιές (trajectories) όλων των δομικών μονάδων του συστήματος για διάφορες χρονικές στιγμές. Θα πρέπει να αναφέρουμε στο σημείο αυτό πως τα αρχεία αυτά θα χρησιμοποιηθούν ως είσοδος για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων των πολυμερικών συστημάτων που μας ενδιαφέρουν.

## 4. Πολυμερικές ψήκτρες

### 4.1. Εμβολιασμένες αλυσίδες

Οι εμβολιασμένες αλυσίδες αναφέρονται σε μακρομοριακές αλυσίδες οι οποίες εμβολιάζονται σε μικροδομές από τα άκρα τους. Πολυμερή με πολλές διακλαδώσεις, μικκύλια και εμβολιασμένες αλυσίδες σε επιφάνειες είναι μερικά παραδείγματα (Σχ. 4.1)<sup>21</sup>

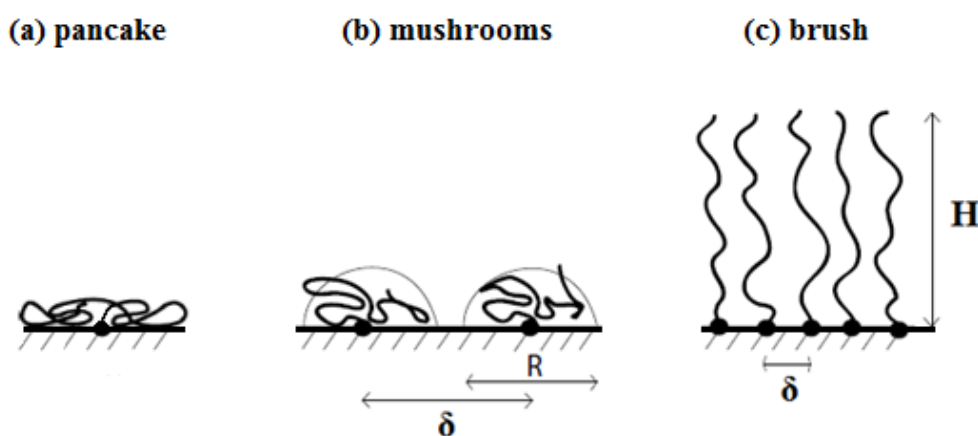


**Σχήμα 4.1.** Εμβολιασμένες αλυσίδες (a) αστέρια, (b) μικκύλια, (c) εμβολιασμένες αλυσίδες σε επιφάνεια.

Ο εμβολιασμός μπορεί να είναι αναστρέψιμος ή μη και μπορεί να γίνει σε διάφορες γεωμετρίες (π.χ επίπεδες και καμπύλες επιφάνειες) και σε διάφορες πυκνότητες συνωστισμού αλυσίδων. Στο σχήμα 4.1(a) το εμβολιασμένο σημείο είναι το κεντρικό ενώ στο 4.1(c) είναι η μαύρη γραμμή, η οποία είναι μια επιφάνεια στην οποία τα πολυμερή μπορούν να απορροφώνται ή να εμβολιάζονται από τα άκρα τους. Στα συμπολυμερή η εμβολιασμένη μεριά είναι η διεπιφάνεια μεταξύ κομματιών διαφορετικού αμφίφιλου χαρακτήρα (σχ.4.1(b)). Οι βιομηχανικές εφαρμογές, προέρχονται από το γεγονός ότι τα εμβολιασμένα πολυμερή μπορούν να βοηθήσουν στην σταθεροποίηση κολλοειδών σωματιδίων σε διάλυμα εναντίον της κροκίδωσης<sup>98</sup>. Για τις πολυμερικές δομές με εμβολιασμένο άκρο, η σταθεροποίηση είναι πιο ισχυρή σε σχέση με τις αλυσίδες που απορροφώνται σε διάφορα στρώματα, όπου κάθε μονομερές έχει την τάση να έλκεται από το υπόστρωμα. Αυτό δεν συμβαίνει εάν το πολυμερές εμβολιαστεί από ένα από τα άκρα του στην επιφάνεια και τα μονομερή είναι επιλεγμένα έτσι ώστε να μην απορροφώνται από την επιφάνεια. Για παράδειγμα δισυσταδικά συμπολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν έτσι ώστε το ένα είδος

πολυμερών να απορροφάται από την επιφάνεια και το άλλο να απωθείται. Τεχνολογικές εφαρμογές των εμβολιασμένων πολυμερικών αλυσίδων συναντάμε κυρίως σε λιπαντικές ουσίες<sup>99</sup>, οι οποίες χρησιμοποιούνται για να μειώσουν την τριβή μεταξύ επιφανειών. Μπορούν να διακριθούν δύο βασικοί τρόποι προετοιμασίας ενός πολυμερικού εμβολιασμένου στρώματος, οι τεχνικές grafting-from και grafting-to<sup>21</sup>. Όταν απαιτείται μεγάλη πυκνότητα εμβολιασμού η τεχνική grafting-from είναι περισσότερο προτιμητέα.

Ανάλογα με την πυκνότητα εμβολιασμού  $d$ , η οποία είναι αντιστρόφως ανάλογη του εμβαδού εμβολιασμού για κάθε αλυσίδα, διακρίνονται δύο διαφορετικές περιοχές (Σχ.4.2)<sup>21</sup>. Σε περιοχές χαμηλής πυκνότητας  $d < d^*$  η απόσταση εμβολιασμού  $\delta = d^{-1/2}$  είναι μεγαλύτερη σε σχέση με το μέγεθος της αλυσίδας και έτσι η αλυσίδες μετά βίας αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Ανάλογα με την ποιότητα του διαλύτη υπάρχουν δύο κατηγορίες. Αρχικά, οι μονές, ξεχωριστές αλυσίδες που σχηματίζονται στην επιφάνεια έχουν μια μορφή που μοιάζει με ‘μανιτάρια’ (mushrooms), αλλά εάν μειωθεί η ποιότητα του διαλύτη τα μονομερή σχηματίζουν μια επίπεδη διαμόρφωση (pancake) για να ελαχιστοποιήσουν τις επαφές τους με αυτόν. Η πυκνότητα εμβολιασμού  $d^* \sim R^2$ , είναι η πυκνότητα στην οποία οι αλυσίδες ξεκινούν να επικαλύπτονται και  $R$  είναι η τυπική ακτίνα ή η διάσταση της αλυσίδας. Σε ένα καλό διαλύτη  $R \sim bN^{3/5}$ , όπου  $N$  είναι ο αριθμός των μονομερών και  $b$  η διάσταση του μονομερούς. Επομένως η κρίσιμη πυκνότητα είναι  $d^* \sim b^{-2} N^{-6/5}$



**Σχήμα 4.2.** Σχηματική αναπαράσταση εμβολιασμένων αλυσίδων. (a) pancake, (b) περιοχή mushroom, (c) πολυμερική ψήκτρα.

Για μεγαλύτερες πυκνότητες  $d > d^*$  οι αλυσίδες είναι ισχυρά επικαλυπτόμενες. Σε έναν καλό διαλύτη τα μονομερή απωθούν το ένα το άλλο. Εφόσον ένα άκρο είναι σταθερό στην επιφάνεια, τα πολυμερή επεκτείνονται από αυτήν με σκοπό να αποφεύγουν το ένα το άλλο. Αυτή η δομή που προκύπτει, ονομάζεται πολυμερική ψήκτρα (brush), με κατακόρυφο ύψος  $H$ .

Στην περίπτωση των πολυηλεκτρολυτικών αλυσίδων, η πολυμερική αλυσίδα έχει και ιονισμένες ομάδες. Οι εμβολιασμένες πολυηλεκτρολυτικές αλυσίδες μοιράζονται πολλά από τα χαρακτηριστικά που συζητήθηκαν παραπάνω, αλλά έχουν και νέες ιδιότητες λόγω της ύπαρξης των φορτισμένων μονομερών και των αντισταθμιστικών ιόντων. Από άποψη εφαρμογών οι εμβολιασμένοι πολυηλεκτρολύτες αποτρέπουν κολλοειδή σωματίδια σε πολικά μέσα (π.χ. υγρά διαλύματα) να κροκιδώσουν και να καταβυθιστούν σε διαλύματα<sup>98</sup>. Επίσης έχουν ενδιαφέρον σε διάφορα βιολογικά συστήματα π.χ. το προστατευτικό κάλυμμα των κυττάρων.

## 4.2. Αφόρτιστες πολυμερικές ψήκτρες

Οι πολυμερικές ψήκτρες αποτελούνται από ένα σύνολο πολυμερικών αλυσίδων οι οποίες είναι πυκνά εμβολιασμένες από ένα άκρο σε μια επιφάνεια ή διεπιφάνεια<sup>100</sup>. Εξαιτίας διαφόρων δυνάμεων, οι εμβολιασμένες αλυσίδες αναγκάζονται να πάρουν μια επιμηκυμένη μορφή (σχ 4.2(c)). Οι πολυμερικές ψήκτρες έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον με πολλές θεωρητικές προσπάθειες σχετικά με την μελέτη της δομής τους και της φασικής συμπεριφοράς όταν βρίσκονται σε κάποιο διαλύτη. Γενικά η συμπεριφορά των πυκνών πολυμερικών αλυσίδων σε μια επίπεδη ή κυρτή επιφάνεια είναι αρκετά διαφορετική από εκείνη των ελεύθερων αλυσίδων σε διάλυμα. Ωστόσο, η θεωρία είναι σήμερα αρκετά ανεπτυγμένη.

### 4.2.1. Μελέτη κλιμάκωσης (scaling) πολυμερικής ψήκτρας που σχηματίζεται από γραμμικά πολυμερή

Το πάχος (ή ύψος) της ουδέτερης ψήκτρας μεταβάλλεται γραμμικά με το μήκος της αλυσίδας  $N$ , το οποίο είναι εμφανές ότι είναι σε αντίθεση με τα γνωστά χαρακτηριστικά της ελεύθερης αλυσίδας σε καλό ή σε κακό διαλύτη όπου η από άκρη εις άκρη απόσταση είναι  $\langle r^2 \rangle \sim N^{6/5}$  και  $\langle r^2 \rangle \sim N^{2/3}$  αντίστοιχα. Για

ουδέτερες ψήκτρες οι πιο απλοί νόμοι κλιμάκωσης συνδέουν την πυκνότητα εμβολιασμού και το μοριακό βάρος με το ύψος της ψήκτρας που προήρθε αρχικά από τους Alexander<sup>101</sup> και de Gennes<sup>102,103</sup>. Η κλιμάκωση μπορεί να αναλυθεί χρησιμοποιώντας την θεωρία του Flory, η οποία είναι μια πιο απλή εκδοχή της αρχικής θεωρίας του Alexander για πολυμερικές ψήκτρες<sup>101</sup>. Η κύρια συνεισφορά στην πολυμερική ελεύθερη ενέργεια προέρχεται από την ελαστική απόκριση λόγω του τεντώματος των αλυσίδων, το οποίο οδηγεί σε μια εντροπική απώλεια ελεύθερης ενέργειας

$$F_{elastic} \cong \frac{dH^2}{Nb^2} \quad (4.1)$$

όπου  $d$  είναι η πυκνότητα εμβολιασμού,  $H$  το ύψος της ψήκτρας και  $b$  είναι το μήκος της δομικής μονάδας.  $F_{v2}$  είναι η συνεισφορά του δεύτερου συντελεστή virial στην ελεύθερη ενέργεια, που προκύπτει από την στερική άπωση μεταξύ των μονομερών

$$F_{v2} \cong u_2 H \left(\frac{dN}{H}\right)^2 \quad (4.2)$$

Όπου  $u_2$  ο δεύτερος συντελεστής virial. Η ολική ελεύθερη ενέργεια  $F$  μπορεί να γραφεί τώρα ως το άθροισμα των ελκτικών (εξ.4.1) και των απωστικών (εξ.4.2) συνεισφορών για την αλυσίδα

$$F = F_{elastic} + F_{v2} \quad (4.3)$$

Αξιολογώντας τις μερικές πιέσεις που δίνονται από την θερμοδυναμική σχέση  $\pi = -(\partial F / \partial H)_{T,N}$  οι δύο όροι στην εξ 4.3 δίνουν

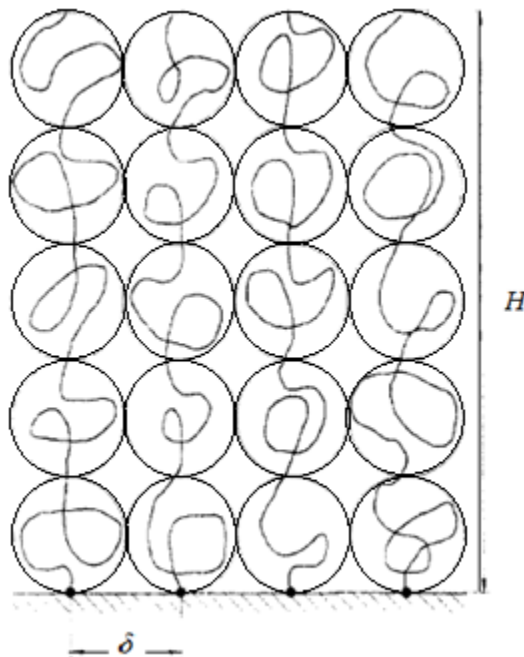
$$\pi_{elastic} \cong - \frac{dH}{(Nb^2)} \quad (4.4)$$

$$\pi_{v2} \cong u_2 \left(\frac{dN}{H}\right)^2 \quad (4.5)$$

Ελαχιστοποιώντας το  $F$  ως προς  $H$  ή εξισορροπώντας τις μερικές πιέσεις ( $\pi_{elastic} = -\pi_{v2}$ ) έχουμε

$$H \cong Nb \left(\frac{u_2 d}{b}\right)^{1/3} \quad (4.6)$$

Η γραμμική σχέση μεταξύ του ύψους  $H$  και του βαθμού πολυμερισμού  $N$  φανερώνει μια ισχυρή επέκταση των πολυμερικών αλυσίδων, όπως είχε παρατηρήσει ο Alexander<sup>101</sup>. Για την κρίσιμη πυκνότητα  $d^* \sim b^{-2} N^{-6/5}$  το ύψος γίνεται  $H \sim N^{3/5}$ . Αυτό το αποτέλεσμα είναι σε συμφωνία με την πιο λεπτομερή ανάλυση που έγινε από τον de Gennes, που προβάλλει την ψήκτρα σαν έναν σωρό από σφαιρικούς θύλακες<sup>103</sup>, (Σχήμα 4.3)<sup>28</sup> στο οποίο θεωρούμε ένα θύλακα διαστάσεων  $\xi$ , με  $\xi \sim \alpha g^\nu$ , όπου  $g$  είναι ο αριθμός των μονάδων μέσα στον θύλακα,  $\alpha$  είναι το μήκος Kuhn, ο αριθμός των θυλάκων είναι  $N_b = N/g$  και ο εκθέτης  $\nu$  είναι ο εκθέτης του Flory για την ποιότητα του διαλύτη.



**Σχήμα 4.3.** Σχηματική αναπαράσταση του μοντέλου των σφαιρικών θυλάκων. Εδώ  $\xi = \delta$

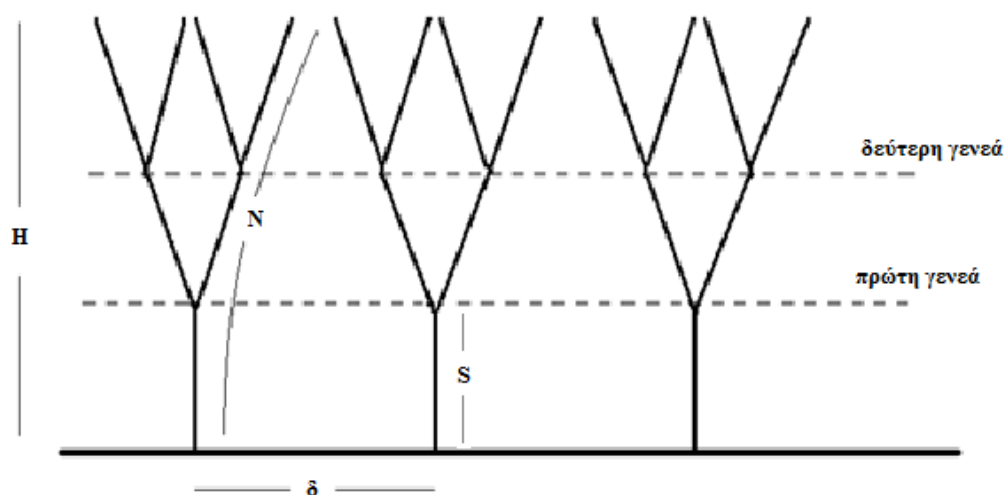
Γενικά, για μεγάλη κάλυψη αλυσίδων έχουμε

$$H \cong N(d)^{(1-\nu)/2\nu} \quad (4.7)$$

Έτσι έχουμε, με  $s=1/d$  το εμβαδό της επιφάνειας εμβολιασμού,  $H \sim Ns^{-1/3}$  για καλό διαλύτη,  $H \sim Ns^{-1/2}$  για  $\Theta$  διαλύτη και  $H \sim Ns^{-1}$  για κακό διαλύτη.

#### 4.2.2. Δενδριτικές αφόρτιστες ψήκτρες

Οι ψήκτρες που σχηματίζονται από δενδριτικά διακλαδισμένα μακρομόρια τα οποία είναι εμβολιασμένα από ένα άκρο σε ένα επίπεδο υπόστρωμα ή επιφάνεια (Σχήμα 4.4), έχουν προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον την τελευταία δεκαετία. Μπορούν να λειτουργήσουν ως πάρα πολύ λεπτά προστατευτικά στρώματα αποτρέποντας την προσρόφηση πρωτεϊνών και την συσσωμάτωση σωματιδίων<sup>104-108</sup>, παρέχουν αντιρρυπαντική προστασία και έχει προβλεφτεί ότι τα δενδριτικά κύτταρα μπορούν να βελτιώσουν διάφορες ιδιότητες των κολλοειδών σωματιδίων σε σχέση με τα γραμμικά μακρομόρια<sup>109</sup>. Η θεωρία των αφόρτιστων ψηκτρών έχει αναπτυχθεί σε διάφορες μελέτες<sup>110-118</sup>. Έχει δειχθεί ότι η προσέγγιση κλιμάκωσης που προτάθηκε από τους Alexander<sup>101</sup> και de Gennes<sup>103</sup> για ψήκτρες με γραμμικές αλυσίδες μπορεί να επεκταθεί για να περιγράψει τις ιδιότητες της δομής των ψηκτρών που σχηματίζονται από δέντρα. Αυτή η επέκταση βασίζεται σε μια αξιόπιστη υπόθεση σχετικά με την τεντωμένη κατανομή στα εκτεταμένα δέντρα<sup>118</sup>. Ένα πολύ καλό μοντέλο για δενδριτικές ψήκτρες αρχικά σχηματίστηκε από τον Pickett<sup>110</sup> και αργότερα επεκτάθηκε από τον Polotsky<sup>114</sup>.



Σχήμα 4.4. Σχηματική αναπαράσταση δενδριτικής ψήκτρας.

Ο Polotsky και οι συνεργάτες του<sup>119</sup> συνδύασαν την θεωρητική προσέγγιση των Scheutjens-Fleer<sup>99</sup> με την ανάλυση τύπου Flory βασισμένη στο απλό μοντέλο των Alexander-de Gennes<sup>103</sup>. Ο σκοπός ήταν να μελετήσουν την διαμορφωτική οργάνωση

πολυμερικών ψηκτρών που σχηματίζονται από δενδριτικά μόρια σε καλό διαλύτη, τα οποία είναι εμβολιασμένα από ένα τερματικό άκρο σε μια επίπεδη επιφάνεια. Βρήκαν ότι σε υψηλές πυκνότητες εμβολιασμού τα δένδρα έτσι όπως κατανέμονται οδηγούν σε μια σχετικά ομοιόμορφη κατανομή της πυκνότητας των μονομερικών μονάδων. Αυτό υπονοεί ότι υπάρχει ένας διαχωρισμός δένδρων μέσα στην ψήκτρα, δηλαδή, διαφορετικοί υποπληθυσμοί δένδρων. Για ψήκτρες που σχηματίζονται από πρώτης γενεάς δένδρα, βρέθηκαν δύο τύποι από δένδρα. Η επίπεδη επιφάνεια είναι εμπλουτισμένη από μονάδες δένδρων με αδύναμα εκτεταμένους κλάδους, ενώ ο άλλος πληθυσμός των δένδρων ο οποίος χαρακτηρίζεται από πλήρως τεντωμένους κλάδους βρέθηκε κατά κύριο λόγο στην εξωτερική επιφάνεια της ψήκτρας.

Οι επιδράσεις της ποιότητας του διαλύτη στην επέκταση (span) των δενδριτικών ψηκτρών, που καθορίζεται από την άκρη εις άκρη απόσταση του εμβολιασμένου στην επιφάνεια άκρου με μια τερματική μονάδα, μελετήθηκαν από τον Kröger και τους συνεργάτες του<sup>111</sup>. Μια θεωρία τύπου Flory για δενδριτικές ψήκτρες απέδωσε νόμους κλιμάκωσης και διαγράμματα καταστάσεων. Υπέθεσαν ότι οι μονάδες των κλάδων, οι τερματικές μονάδες και οι μονάδες διακλάδωσης είναι ίδιες σε σχήμα και σε αλληλεπιδράσεις. Έτσι, έχουμε για το span για εύκαμπτους κλάδους και με μοναδιαίο μήκος Kuhn:

$$\begin{aligned}
 R &\sim n^{1/3} G^{2/3} S \tau^{1/3} \delta^{-2/3} && \text{καλός διαλύτης} \\
 R &\sim n^{1/2} G^{1/2} S \delta^{-1} && \Theta \text{ διαλύτης} \\
 R &\sim n S |\tau|^{-1} \delta^{-2} && \text{κακός διαλύτης}
 \end{aligned} \tag{4.8}$$

Όπου  $n$  ο αριθμός των κόμβων,  $G$  η γενεά του δέντρου,  $S$  το μήκος του κάθε κλάδου,  $\delta$  η απόσταση μεταξύ των γειτονικών δέντρων και  $\tau$  η θερμοκρασία του συστήματος.

Το ύψος της ψήκτρας  $H$  δίνεται από τις ακόλουθες σχέσεις κλιμάκωσης:

$$\begin{aligned}
 H &\sim M^{1/3} N^{2/3} s^{-1/3} && \text{καλός διαλύτης} \\
 H &\sim M^{1/2} N^{1/2} s^{-1/2} && \Theta \text{ διαλύτης} \\
 H &\sim M s^{-1} && \text{κακός διαλύτης}
 \end{aligned} \tag{4.9}$$



όπου  $M$  είναι το συνολικό μοριακό βάρος,  $N$  το longest path (δηλ. η απόσταση μεταξύ του σταθερού άκρου και της τελευταίας μονάδας οποιουδήποτε κλάδου, με  $N=S(G+I)$ ),  $s=\delta^2$  το εμβαδό της επιφάνειας για κάθε δέντρο.

Για να ελεγχτεί η εγκυρότητα των παραπάνω σχέσεων έγιναν πολλές προσομοιώσεις. Μια εκτενής μελέτη έγινε από τους Γεργίδη, Βλάχο<sup>115,117</sup> και τους συνεργάτες τους, όπου μελετάται η εσωτερική διαστρωμάτωση των δενδριτικών ψηκτρών σε καλό,  $\Theta$  και κακό διαλύτη και επαληθεύονται οι σχέσεις κλιμάκωσης. Σύμφωνα με την παραπάνω μελέτη για ένα σύστημα σε καλό διαλύτη, πρώτης γενιάς, με τρεις κλάδους, μήκος κλάδου ίσο με 10 δομικές μονάδες, και πυκνότητα εμβολιασμού πολύ μεγάλη, παρατηρούνται πολύ εκτεταμένοι κλάδοι. Επίσης, το ύψος της ψήκτρας πλησιάζει στη μέγιστη διαδρομή αλυσίδας (longest path), και υπάρχουν δύο πληθυσμοί από δένδρα (τα κοντά και τα ψηλά). Παρόμοια μορφολογία με κοντά και ψηλά δένδρα εμφανίζεται σε  $\Theta$  και σε κακό διαλύτη. Η διαφορά είναι ότι το ύψος της ψήκτρας μειώνεται όσο μειώνεται η ποιότητα του διαλύτη. Επίσης, παρατηρήθηκε από την κατανομή των μονομερών ότι σε  $\Theta$  όπως και σε καλό διαλύτη, υπάρχει μια συγκέντρωση μονομερών κοντά στην επιφάνεια η οποία οφείλεται στην ανακλαστικότητα της επιφάνειας και στην αναδίπλωση (backfolding) των κλάδων. Ως αναδίπλωση ορίζεται η κατάσταση στην οποία η γωνία μεταξύ του άκρη εις άκρη διανύσματος ενός κλάδου και του άξονα  $z$  είναι μεγαλύτερη από  $\pi/2$ . Γενικά, όσο μειώνεται η ποιότητα του διαλύτη αυξάνεται η πιθανότητα κάποιος κλάδος να αναδιπλωθεί. Υπολογίζοντας το μέσο τετράγωνο της ακτίνας περιστροφής και τις συνιστώσες του, οι συγγραφείς κατέληξαν στα εξής συμπεράσματα: a) ο πληθυσμός των ψηλών δένδρων είναι μεγαλύτερος από εκείνον των κοντών, b) τα κοντά και τα ψηλά δένδρα δεν ακολουθούν κάποιο εναλλασσόμενο μοτίβο, c) και το δύο είδη δένδρων είναι πιο ψηλά από τα αντίστοιχα της απομονωμένης περιοχής ή mushroom. Οι παραπάνω παρατηρήσεις ισχύουν και για  $\Theta$  διαλύτη με την διαφορά ότι οι ακτίνες περιστροφής των δένδρων σε καλό διαλύτη είναι μεγαλύτερες λόγω των ισχυρότερων απώσεων μεταξύ των μονάδων. Μια ακόμα γενική παρατήρηση είναι ότι με την μείωση της πυκνότητας εμβολιασμού το ύψος της ψήκτρας μειώνεται. Αυτό οφείλεται στο ότι τα δένδρα είναι λιγότερο εκτεταμένα λόγω του περισσότερου ελεύθερου χώρου. Για καλό διαλύτη η μείωση της πυκνότητας δεν επηρεάζει τον αριθμό των πληθυσμών των δένδρων. Αυτό δεν συμβαίνει σε  $\Theta$  και κακό διαλύτη, όπου η μείωση της πυκνότητας οδηγεί στην ύπαρξη μόνο ενός είδους

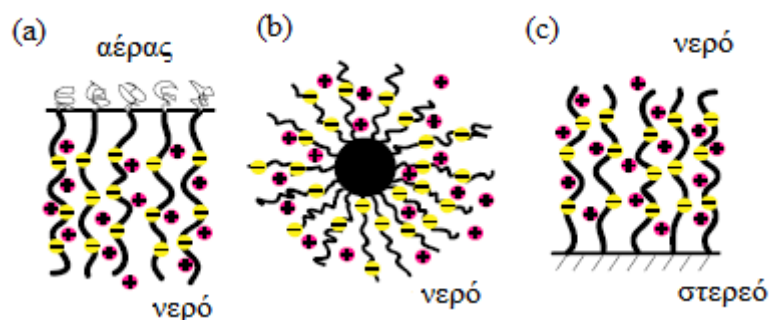
δένδρων. Ένα είδος δένδρων έχουμε σε καλό διαλύτη όταν μειωθεί περισσότερο η πυκνότητα. Όταν αυξηθεί κατά πολύ το μήκος του κλάδου η κατανομή πιθανότητας του να βρεθεί μια μονάδα των δένδρων σε απόσταση  $z$  κάθετη στην επιφάνεια γίνεται πιο πολύπλοκη. Έτσι, για να διατηρηθεί ομοιόμορφη η πυκνότητα μέσα στην ψήκτρα, παρατηρείται η ύπαρξη ενός ακόμα είδους πληθυσμού δένδρων με αποτέλεσμα να υπάρχουν τα κοντά, τα ενδιάμεσου ύψους και τα ψηλά δένδρα, για πυκνές ψήκτρες. Οι πληθυσμοί αυτοί υπάρχουν στον  $\Theta$  και στον κακό διαλύτη για μεγάλες πυκνότητες εμβολιασμού. Με την αύξηση του αριθμού των κλάδων μεταβάλλεται το ύψος της ψήκτρας και παρατηρείται μεγαλύτερος αριθμός από κοντά δένδρα. Με την αύξηση της γενεάς των δένδρων έχουμε αύξηση του ύψους της ψήκτρας και αύξηση των πληθυσμών.

Όπως έχει δειχτεί, από μελέτες σε γραμμικές πολυμερικές ψήκτρες σε κακό διαλύτη, οι ψήκτρες είναι ικανές να υποβάλλονται σε κάποιο μικρο-διαχωρισμό σε μέτριες και χαμηλές πυκνότητες<sup>120,121</sup>. Το ίδιο συμβαίνει και στις δενδριτικές ψήκτρες όπου όσο μειώνεται η πυκνότητα εμβολιασμού οδηγούμαστε σε διαφορετικές μορφολογίες. Σε μεγάλες πυκνότητες παρατηρείται μια ομοιόμορφη κατανομή των δομικών μονάδων των δένδρων. Με μείωση της πυκνότητας εμβολιασμού βλέπουμε αρχικά τον σχηματισμό από τρύπες (κενά) μέσα στην ψήκτρα. Η εμφάνιση αυτών των κενών υποδεικνύει την απουσία από πολυμερή και είναι παράδειγμα ότι σχηματίζονται μικκύλια διαλύτη. Μειώνοντας περισσότερο την πυκνότητα εμβολιασμού παρατηρείται ότι τα μικκύλια του διαλύτη παίρνουν μια ημι-κυλινδρική μορφή ενώ μια περεταίρω μείωση της πυκνότητας οδηγεί σε καρφωμένα πολυμερικά μικκύλια με ένα σχεδόν σφαιρικό σχήμα. Ακόμα πιο μικρή πυκνότητα εμβολιασμού οδηγεί σε σφαιρικά μικκύλια. Τέλος, σε μικρότερη πυκνότητα έχουμε απομονωμένα μικκύλια στην περιοχή mushroom.

### 4.3. Πολυηλεκτρολυτικές ψήκτρες

#### 4.3.1. Ψήκτρες που σχηματίζονται από γραμμικές φορτισμένες αλυσίδες

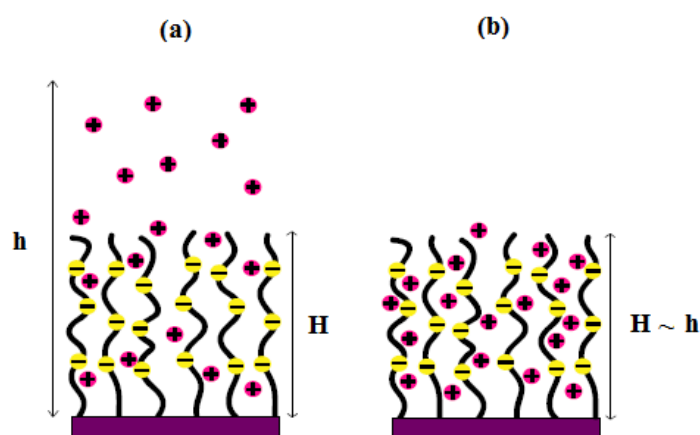
Οι πολυηλεκτρολυτικές ψήκτρες αποτελούνται από φορτισμένα πολυμερή πυκνά εμβολιασμένα σε επιφάνειες σε διάφορες γεωμετρίες (Σχήμα 4.5)<sup>21</sup>. Μέσα στις τεχνολογικές εφαρμογές τους, ανήκει η τροποποίηση επιφάνειας<sup>122</sup>. Η κολλοειδής σταθεροποίηση προκύπτει από τη στερική άπωση όπως και από την ηλεκτροστατική άπωση μεταξύ των εκτεταμένων αλυσίδων. Μια ισχυρά φορτισμένη ψήκτρα είναι ικανή να εγκλωβίζει τα αντισταθμιστικά ιόντα της και να δημιουργεί μια στρώση από τοπική ενισχυμένη συγκέντρωση άλατος<sup>123</sup>. Οι γενικές μέθοδοι που εφαρμόζονται για τον εμβολιασμό των πολυμερικών αλυσίδων μπορούν να εφαρμοστούν και για τις πολυηλεκτρολυτικές ψήκτρες. Ωστόσο στην περίπτωση αυτή οι ηλεκτροστατικές απώσεις μεταξύ των πολυηλεκτρολυτικών αλυσίδων είναι συχνά πολύ ισχυρές και έτσι δεν αφήνουν τις αλυσίδες να κτίσουν μια πυκνή ψήκτρα. Υπάρχουν τρεις προσεγγίσεις : α) η μέθοδος Langmuir-Blodgett<sup>124</sup>, β) η μέθοδος προσρόφησης<sup>125</sup>, γ) η μέθοδος με ομοιοπολικούς δεσμούς<sup>126</sup>.



**Σχήμα 4.5.** Πολυηλεκτρολυτικές ψήκτρες: (a) σε διεπιφάνεια αέρα-νερού, (b) κολλοειδές σωματίδιο που καλύπτεται από ψήκτρα, (c) εμβολιασμένοι πολυηλεκτρολύτες σε στερεή επιφάνεια.

Θεωρητικές μελέτες για τις πολυηλεκτρολυτικές ψήκτρες ξεκίνησαν από τους Miklavic, Marcelja<sup>127</sup>, Misra και άλλους<sup>128</sup>. Ανάλογα με την πυκνότητα εμβολιασμού, τον βαθμό φόρτισης και της ιοντικής ισχύος του μέσου οι πολυηλεκτρολυτικές ψήκτρες υπάρχουν σε πολλές διαφορετικές δομές. Την τελευταία δεκαετία η

συμπεριφορά κλιμάκωσης μιας ισχυρά φορτισμένης πολυηλεκτρολυτικής ψήκτρας έχει μελετηθεί αρκετά από θεωρητικής άποψης. Το 1991 οι Pincus<sup>123</sup> και Borisov<sup>129</sup> παρουσίασαν θεωρίες κλιμάκωσης για τις πολυηλεκτρολυτικές ψήκτρες στην γνωστή ωσμωτική περιοχή όπου το ύψος της ψήκτρας προκύπτει από την ισορροπία μεταξύ της ελαστικότητας της αλυσίδας και της απωστικής ωσμωτικής πίεσης των αντισταθμιστικών ιόντων. Επίσης μελετήθηκε και η σχεδόν αφόρτιστη περιοχή (quasi-neutral) στην οποία τα φαινόμενα του εξαιρούμενου όγκου αρχίζουν και γίνονται αρκετά σημαντικά<sup>130</sup>. Αν υποθέσουμε ότι τα αντισταθμιστικά ιόντα σχηματίζουν ένα στρώμα πάχους  $h$ , τότε υπάρχουν δύο πιθανά σενάρια όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.6<sup>21</sup>. Τα αντισταθμιστικά ιόντα μπορούν να βρίσκονται έξω από την ψήκτρα  $h > H$  ή μέσα σε αυτή  $h \sim H$ . Η πρώτη περίπτωση υποδηλώνει αδύναμα φορτισμένες ψήκτρες, ενώ στη δεύτερη η ψήκτρα είναι ισχυρά φορτισμένη. Επίσης, για την πρώτη περίπτωση λέμε ότι η ψήκτρα ανήκει στην φορτισμένη περιοχή ενώ στην δεύτερη περίπτωση στην ωσμωτική περιοχή.



**Σχήμα 4.6.** Σχηματική αναπαράσταση πολυηλεκτρολυτικής ψήκτρας (a) αδύναμα φορτισμένη ψήκτρα όπου τα αντισταθμιστικά ιόντα μπορούν να βρίσκονται σε ύψος μεγαλύτερο από το ύψος της, (b) ισχυρά φορτισμένη ψήκτρα στην οποία τα αντισταθμιστικά ιόντα είναι μέσα στον όγκο της.

Υπάρχουν τρεις απωστικές συνεισφορές στην ελεύθερη ενέργεια, οι οποίες είναι: η οσμωτική ελεύθερη ενέργεια  $F_{os}$ , η οποία σχετίζεται με το ιδανικό κόστος εντροπίας του περιορισμού των αντισταθμιστικών ιόντων σε ένα στρώμα πάχους  $h$ ,

$$F_{os} \cong Nad \ln \frac{Nad}{h} \quad (4.10)$$

η δεύτερη σχετίζεται με τις απώσεις μεταξύ των μονομερών  $F_{v2}$  (εξ 4.2) και η τρίτη είναι η ηλεκτροστατική συνεισφορά  $F_{el}$ .<sup>132</sup>

$$F_{el} \cong l_B (Nad)^2 \frac{(H-h)^2}{h} \quad (4.11)$$

Τα πολυμερή υποτίθεται ότι είναι σε καλό διαλύτη. Αυτή η κατάσταση προκύπτει όταν τα αντισταθμιστικά ιόντα βρίσκονται πάνω από την ψήκτρα.

Η ελκτική ελεύθερη ενέργεια, είναι ελεύθερη ενέργεια λόγω επέκτασης της αλυσίδας *Elastic* που δίνεται από την εξ.4.1.

Σε ισχυρά φορτισμένες ψήκτρες και με μεγάλες πυκνότητες εμβολιασμού, όλα τα αντισταθμιστικά ιόντα παγιδεύονται μέσα στην ψήκτρα. Αυτή είναι η περίπτωση όπου το μήκος Gouy-Charman

$$\lambda_{GC} = \frac{1}{2\pi l_B Nad} \quad (4.12)$$

είναι μικρό σε σχέση με το ύψος της ψήκτρας  $H$ . Το  $\lambda_{GC}$  είναι το ύψος στο οποίο τα αντισταθμιστικά ιόντα είναι αποτελεσματικά δεσμευμένα σε μια επιφάνεια με πυκνότητα φορτίου  $eaNd^{123}$ . Ας θεωρήσουμε την περίπτωση όπου τα αντισταθμιστικά ιόντα αφήνουν την ψήκτρα. Σε αυτή την περίπτωση, η ελαχιστοποίηση του αθροίσματος  $F_{os} + F_{el}$  ως προς το ύψος των αντισταθμιστικών ιόντων για ένα πολύ λεπτό στρώμα ψήκτρας ( $H=0$ ) οδηγεί σε ένα ύψος

$$h \cong 3\lambda_{GC} \quad (4.13)$$

το οποίο κλιμακώνεται γραμμικά με το μήκος Gouy-Charman. Ομοίως, ελαχιστοποιώντας το άθροισμα  $F_{os} + F_{el}$  ως προς  $h$ , αλλά τώρα για πεπερασμένο ύψος ψήκτρας  $H$  έχουμε<sup>131</sup>

$$h \cong H + 3\lambda_{GC}/2 \quad (4.14)$$

Για μια τυπικά πλήρως φορτισμένη ψήκτρα, το μήκος Gouy-Charman  $\lambda_{GC}$  είναι της τάξης του 0.1nm ή λιγότερο, και σε αυτήν την περίπτωση το στρώμα των αντισταθμιστικών ιόντων έχει το ίδιο ύψος με το στρώμα της ψήκτρας. Σε αυτή την περίπτωση η ηλεκτροστατική συνεισφορά  $Fel$  εξαφανίζεται. Υπάρχουν δύο τρόποι εξισορρόπησης των υπολειπόμενων συνεισφορών ελεύθερης ενέργειας. Αρχικά, η ελεύθερη ενέργεια  $F$  μπορεί να γραφεί ως το άθροισμα των  $Fos$  και  $Felastic$ . Ελαχιστοποιώντας το άθροισμα  $Fos + Felastic$  ως προς το ύψος της ψήκτρας  $H$  ή ισοδύναμα εξισορροπώντας τις μερικές πιέσεις

$$\pi_{OS} \cong \frac{Nad}{H} \quad (4.15)$$

και στην ωσμωτική περιοχή μπορεί κανείς να παρατηρήσει<sup>123</sup>

$$H \cong Nba^{1/2} \quad (4.16)$$

Ας σημειωθεί ότι το προβλεπόμενο ύψος είναι ανεξάρτητο από την πυκνότητα εμβολιασμού. Εάν λάβουμε υπόψη πολυηλεκτρολυτικές ψήκτρες με μεγάλες πυκνότητες δεν μπορούμε να παραμελούμε τις αλληλεπιδράσεις του εξαιρούμενου όγκου. Εάν τα στερικά φαινόμενα κυριαρχούν έναντι των ηλεκτροστατικών, η ελαστική πίεση είναι πάλι σε ισορροπία από τον δεύτερο όρο virial και επανέρχεται η συμπεριφορά της ουδέτερης ψήκτρας. Σε αυτή τη περίπτωση, ωστόσο, οι ιδιότητες κλιμάκωσης της αλυσίδας εξαρτώνται ισχυρά από την σχετική δύναμη της αλληλεπίδρασης του πολυμερούς με τον περιβάλλοντα διαλύτη σε σχέση με τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολυμερών. Οι αλληλεπιδράσεις του πολυμερούς με το νερό, ωστόσο, μπορεί να μεταβληθούν από ανασυνδυασμό φορτίου.

Από την άλλη μεριά, εάν η πυκνότητα εμβολιασμού και/ή ο βαθμός φόρτισης μειωθούν, το μήκος Gouy-Charman μπορεί να γίνει μεγαλύτερο από το ύψος της ψήκτρας. Τότε τα αντισταθμιστικά ιόντα κατανέμονται πέρα από την άκρη της ψήκτρας. Σε αυτήν την περίπτωση οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις που προκλήθηκαν από μη τοπικά ισοσταθμισμένα φορτία κυριαρχούν έναντι του τεντώματος της αλυσίδας. Ελαχιστοποιώντας το άθροισμα  $Felastic+Fel$  ως προς το  $H$  ή ισορροπώντας τις μερικές πιέσεις έχουμε

$$\pi_{el} \cong l_B (Nad)^2 \quad (4.17)$$

Αυτή η περιοχή ονομάζεται φορτισμένη (Pincus) και το ύψος της ψήκτρας είναι <sup>123</sup>

$$H \cong N^3 (ba)^2 l_B d \quad (4.18)$$

το οποίο εξαρτάται από την πυκνότητα εμβολιασμού. Ωστόσο, η περιοχή αυτή, όπου κυριαρχούν τέτοιες αλληλεπιδράσεις είναι μάλλον στενή και τα απόλυτα φορτία μέσα στη ψήκτρα αναμένεται να είναι αρκετά μικρά.

Δύο νέες περιοχές παρατηρήθηκαν από προσομοιώσεις οι οποίες δεν είχαν προβλεφθεί από τις προηγούμενες θεωρίες. Σε σχετικά ισχυρές αλληλεπιδράσεις μια νέα περιοχή (collapsed) παρατηρήθηκε, όπου οι αλυσίδες καταβυθίζονται και η πυκνότητα των μονομερών μέσα στην ψήκτρα γίνεται ανεξάρτητη από την πυκνότητα εμβολιασμού<sup>132-135</sup>. Επίσης παρατηρήθηκε ότι το τέντωμα των αλυσίδων είναι μικρότερο από εκείνο των αφόρτιστων αλυσίδων υποδεικνύοντας την επιρροή της έλξης λόγω των ηλεκτροστατικών συσχετίσεων. Έτσι το ύψος της ψήκτρας σε αυτή τη περιοχή προκύπτει από τον ανταγωνισμό μεταξύ της στερικής άπωσης και των ηλεκτροστατικών συσχετίσεων. Αυτή η περιοχή εξαφανίζεται όσο μειώνεται το μήκος Bjerrum. Για μικρότερα μήκη Bjerrum το μήκος Gouy-Chapman γίνεται μεγαλύτερο από το ύψος της ψήκτρας και έτσι τα αντισταθμιστικά ιόντα αναμένεται να αφήσουν την ψήκτρα οδηγώντας σε αδύναμη ηλεκτροστατική άπωση μεταξύ των φορτισμένων μονομερών.

Η άλλη περιοχή παρατηρείται στο μέγιστο ύψος της ψήκτρας, όπου η έκταση των αλυσίδων παρατηρήθηκε να είναι σχεδόν στα 2/3 των αρχικών<sup>21</sup>. Αυτό είναι πέρα από την εμβέλεια όπου η γκαουσιανή ελαστικότητα μπορεί να εφαρμοστεί. Έτσι, σε αντίθεση με τη σχέση κλιμάκωσης για την ωσμωτική περιοχή, το ύψος της ψήκτρας έχει μια αδύναμη εξάρτηση από την πυκνότητα εμβολιασμού. Αυτή η περιοχή ονομάζεται μη γραμμική ωσμωτική περιοχή. Για να εξηγήσουμε την συμπεριφορά της ψήκτρας στην μη γραμμική ωσμωτική περιοχή μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε επιχειρήματα κλιμάκωσης όπου ο ίδιος ο όγκος των πολυμερών λαμβάνεται υπόψη. Έτσι, χρησιμοποιείται μια προσέγγιση ελεύθερου όγκου (free-volume). Στα πλαίσια αυτού του μοντέλου ο αποτελεσματικός εξαιρούμενος όγκος μιας μόνο αλυσίδας  $u_{self}$  μειώνει τον ελεύθερο όγκο που είναι διαθέσιμος για τα αντισταθμιστικά ιόντα. Αυτή

η θεωρία free-volume ωστόσο λαμβάνει υπόψη τις αλληλεπιδράσεις εξαιρούμενου όγκου μεταξύ των μονομερών του πολυμερούς και των αντισταθμιστικών ιόντων σε ένα μη γραμμικό σχέδιο και είναι έγκυρη ακόμα και σε μεγάλες πυκνότητες.

Ο Seidel και οι συνεργάτες<sup>133-135</sup> του έκαναν μια εκτενής μελέτη για τις πολυηλεκτρολυτικές ψήκτρες χρησιμοποιώντας προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής. Αρχικά, μελέτησαν ισχυρά φορτισμένες ψήκτρες σε καλό διαλύτη. Όπως είδη αναφέραμε, σε αυτήν την περίπτωση τα αντισταθμιστικά ιόντα εντοπίζονται μέσα στην ψήκτρα. Οι συγγραφείς παρατήρησαν ότι η κατανομή των αντισταθμιστικών ιόντων είναι ανομοιογενής και η ωσμωτική τους πίεση είναι πολύ μεγαλύτερη από εκείνη του ιδανικού αερίου.

Η μελέτη ξεκινά για ένα μεγάλο μήκος Bjerrum (0.7σ) και για πλήρως φορτισμένες αλυσίδες ( $\alpha=1$ ). Στην περίπτωση ισχυρά φορτισμένων αλυσίδων το μήκος Gouy-Charman είναι μικρό. Αρχικά παρατήρησαν ότι όσο αυξάνεται η πυκνότητα εμβολιασμού, αυξάνεται και το ύψος της ψήκτρας και ότι σε χαμηλές πυκνότητες εμβολιασμού οι αλυσίδες είναι πιθανό να μην είναι πολύ τεντωμένες και να πλησιάζουν στην επιφάνεια. Αναμένουν ότι το ύψος της ψήκτρας είναι ανάλογο με το μήκος της αλυσίδας  $N$  όπως συμβαίνει και στις ουδέτερες ψήκτρες. Αυτό ισχύει για τα πιο πυκνά συστήματα, ενώ είναι λιγότερο σαφές όσο η πυκνότητα εμβολιασμού μειώνεται. Αυτό μπορεί να συμβαίνει λόγω του ότι ο λόγος του μέσου ύψους της ψήκτρας προς το μέσο ύψος των αντισταθμιστικών ιόντων διαφέρει όσο μειώνεται η πυκνότητα εμβολιασμού. Επίσης, βρίσκουν μια σχέση κλιμάκωσης  $\langle z \rangle \sim d$  σε υψηλές πυκνότητες εμβολιασμού, η οποία δεν ισχύει για μικρότερα μήκη αλυσίδας  $N$ . Το αποτέλεσμα αυτό διαφωνεί με τον νόμο κλιμάκωσης για την ωσμωτική περιοχή, όπου το ύψος της ψήκτρας είναι ανεξάρτητο από την πυκνότητα εμβολιασμού. Η διαφωνία αυτή ίσως οφείλεται στην υπόθεση ότι τα αντισταθμιστικά ιόντα συμπεριφέρονται σαν ιδανικό αέριο μέσα στη ψήκτρα. Ακόμα, παρατήρησαν ότι η διαφορά του μέσου ύψους της ψήκτρας και του μέσου ύψους των αντισταθμιστικών ιόντων μεγαλώνει όσο αυξάνεται η πυκνότητα εμβολιασμού. Αυτό πιθανώς είναι ένα στερικό φαινόμενο, από την στιγμή που το μήκος Gouy-Charman, που σχετίζεται με μια φορτισμένη επιφάνεια, μειώνεται όσο αυξάνεται η επιφάνεια. Τέλος, παρατήρησαν ότι η συμπύκνωση των αντισταθμιστικών ιόντων εξαρτάται από την πυκνότητα εμβολιασμού και είναι ισχυρότερη όσο η πυκνότητα μειώνεται.



Μια άλλη μελέτη του Seidel και των συνεργατών του γίνεται για αδύναμα φορτισμένες ψήκτρες, όπου τα αντισταθμιστικά ιόντα είναι ελεύθερα να αφήσουν την ψήκτρα και έτσι η ιδιότητές της μπορούν να αλλάξουν δραστικά. Αρχικά, βρήκαν ότι σχέση κλιμάκωσης που συνδέει το ύψος της ψήκτρας με την πυκνότητα εμβολιασμού μπορεί να αλλάξει με τη αλλαγή του μήκους Bjerrum. Για ισχυρή αλληλεπίδραση ( $l_B=0.7\sigma$ ) βρήκαν τη σχέση  $\langle z \rangle \sim d$ , ενώ για αδύναμη αλληλεπίδραση ( $l_B=0.1\sigma$ ) βρήκαν την σχέση  $\langle z \rangle \sim d^{1/5}$ . Παρατήρησαν ότι η νέα περιοχή (collapsed) που βρήκαν σε μεγαλύτερο μήκος Bjerrum εξαφανίζεται όσο αυτό γίνεται μικρότερο. Για μερικά φορτισμένες αλυσίδες παρατηρείται ότι οι ψήκτρες παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά όσο το ποσοστό φορτίου  $\alpha$  μειώνεται. Για μικρό μήκος Bjerrum, βρέθηκε ότι σε οποιαδήποτε πυκνότητα εμβολιασμού παρουσιάζεται μια επέκταση της ψήκτρας με αυξανόμενο βαθμό φορτίου. Για μεγαλύτερο μήκος Bjerrum παρόμοια επέκταση βρίσκεται μόνο σε πυκνά εμβολιασμένα συστήματα, ενώ για χαλαρές πυκνότητες εμβολιασμού παρατηρείται μια συρρίκνωση της ψήκτρας με αυξανόμενο κλάσμα φορτίου. Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων τους, ο Seidel και οι συνεργάτες του, βρήκαν ότι ο εκθέτης  $\gamma$  στην σχέση κλιμάκωσης  $\langle z \rangle \sim d^\gamma$  παίρνει τιμές από 1/3 μέχρι 1. Το παραπάνω αποτέλεσμα είναι για μεγάλο μήκος Bjerrum και για κλάσματα φορτίου που κυμαίνονται από 0 μέχρι 1. Αντίστοιχα, σε μικρότερο μήκος Bjerrum ο εκθέτης  $\gamma$  παίρνει τιμές από 1/5 (για  $\alpha=1$ ) μέχρι 1/3 (για  $\alpha=0$ ). Τέλος, κατασκεύασαν<sup>134</sup> το διάγραμμα των καταστάσεων στο οποίο βλέπουμε να κυριαρχούν η σχεδόν αφόρτιστη περιοχή (quasi neutral) και η νέα περιοχή (collapsed), ενώ η φορτισμένη και η ωσμωτική περιοχή είναι σχετικά μικρές.

## 5. Μελέτη συμπεριφοράς αστεροειδών πολυηλεκτρολυτικών ψηκτρών σε $\Theta$ διαλύτη με προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής

### 5.1. Εισαγωγή

Η κατανόηση και ο έλεγχος διεπιφανειών έχουν αποδειχθεί ένα σημαντικό εργαλείο για ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών που κυμαίνεται από την ηλεκτρονική μελέτη μέχρι την σταθεροποίηση κolloειδών, την αντιρρυπαντική προστασία, τον καθαρισμό του νερού, την αναγέννηση των ιστών και τα σύνθετα υλικά<sup>136,137</sup>. Οι πολυμερικές ψήκτρες που σχηματίζονται από γραμμικές αλυσίδες δεσμευμένες από ένα άκρο σε μια επίπεδη επιφάνεια, είναι ικανές για το σχεδιασμό και την διαχείριση τέτοιων διεπιφανειών, καθώς επιτρέπουν τον έλεγχο της πυκνότητας εμβολιασμού, του πάχους επικάλυψης (αλλάζοντας το μοριακό βάρος της αλυσίδας), και της ποιότητας του διαλύτη. Πολύπλοκες αρχιτεκτονικές πολυμερικών αλυσίδων όπως δέντρα εμβολιασμένα από ένα άκρο, διαφορετικής γενεάς και διαφορετικού αριθμού κλάδων, παρέχουν επιπλέον στοιχεία ελέγχου για την κατασκευή κάποιου χρήσιμου ύψους ψήκτρας που στοχεύει σε πιο συγκεκριμένες εφαρμογές. Πρόσφατα υπήρξε αυξανόμενο ενδιαφέρον για την σύνθεση, τον χαρακτηρισμό και τις εφαρμογές των πολυηλεκτρολυτικών ψηκτρών, που αποτελούνται από μερικώς ή πλήρως φορτισμένες αλυσίδες. Άλλες περιβαλλοντικές παράμετροι, όπως το pH, η ιοντική ισχύς και η παρουσία συγκεκριμένων ηλεκτρολυτών ή μικρών μορίων, επηρεάζουν την διαμόρφωση της ψήκτρας και μπορούν να δώσουν ώθηση στη δημιουργία ευαίσθητων συστημάτων με ελεγχόμενες ιδιότητες επιφάνειας, όπως η συσσωμάτωση σωματιδίων, η λίπανση και η απορρόφηση πρωτεϊνών<sup>136,137</sup>. Προηγούμενες μελέτες σε γραμμικές πολυηλεκτρολυτικές ψήκτρες<sup>138-142</sup> υποδεικνύουν ότι η συμπεριφορά διόγκωσης μιας φορτισμένης πολυμερικής ψήκτρας διαφέρει ριζικά από μια παρόμοια αλλά αφόρτιστη ψήκτρα. Οι διαμορφωτικές αλλαγές της επιφάνειας των εμβολιασμένων μακρομορίων τώρα διέπονται κυρίως από τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και την ωσμωτική πίεση των αντισταθμιστικών ιόντων, παρά από την ωσμωτική πίεση των δομικών μονάδων των μακρομορίων. Με την αύξηση της πυκνότητας εμβολιασμού βρέθηκε ότι τα αντισταθμιστικά ιόντα συμπυκνώνονται μέσα στον όγκο της ψήκτρας<sup>142</sup>.

Η δομή και οι ιδιότητες των ψηκτρών που σχηματίζονται από πολυηλεκτρολυτικές δενδριτικές αλυσίδες είναι λιγότερο κατανοητές. Ο Borisov και οι συνεργάτες του<sup>142</sup>, χρησιμοποιώντας το μοντέλο του κουτιού των Alexander και de Gennes, ανέλυσαν την επίδραση της διακλάδωσης των πολυηλεκτρολυτικών δέντρων στον εντοπισμό των αντισταθμιστικών ιόντων και προέβλεψαν το διάγραμμα φάσης, το ύψος της ψήκτρας και την επέκταση της εμβολιασμένης αλυσίδας. Ωστόσο, λεπτομερή αναλυτικά αποτελέσματα έχουν παρουσιαστεί μόνο για την περίπτωση των δέντρων πρώτης γενιάς (αστεροειδή πολυμερή) για  $\Theta$  συνθήκες διαλύτη. Το ύψος της ψήκτρας  $H$  για οποιαδήποτε τιμή διακλάδωσης  $F$  για την ωσμωτική περιοχή, όπου όλα τα αντισταθμιστικά ιόντα βρίσκονται μέσα στον όγκο της ψήκτρας, ακολουθεί το νόμο κλιμάκωσης

$$H \sim \frac{a^{1/2} S}{\arccos \sqrt{\frac{F-1}{F}}} \sqrt{\frac{2 \ln \left( \frac{2\zeta}{\sqrt{\pi}} \right)}{3}} \quad (5.1)$$

όπου  $a$  είναι το κλάσμα των φορτισμένων δομικών μονάδων της αλυσίδας,  $S$  είναι το μήκος του κλάδου και  $\zeta$  είναι μια πολυμεταβλητή περίπλοκη έκφραση. Για την φορτισμένη περιοχή, όπου μόνο ένα ποσοστό των αντισταθμιστικών ιόντων παραμένει μέσα στον όγκο της ψήκτρας, το ύψος της ακολουθεί το νόμο κλιμάκωσης

$$H \sim \frac{2\pi l_B \alpha^2 F S^3}{s (\arccos \sqrt{\frac{F-1}{F}})^2} \quad (5.2)$$

Στο όριο πολύ μεγάλης διακλάδωσης ( $F \gg 1$ ) βρέθηκε ότι το ύψος της ψήκτρας δίνεται από τους νόμους κλιμάκωσης

$$\begin{aligned} H &\sim a^{1/2} F^{1/2} S && \text{ωσμωτική περιοχή} \\ H &\sim \alpha^2 l_B F^2 S^3 / s && \text{φορτισμένη περιοχή} \end{aligned} \quad (5.3)$$

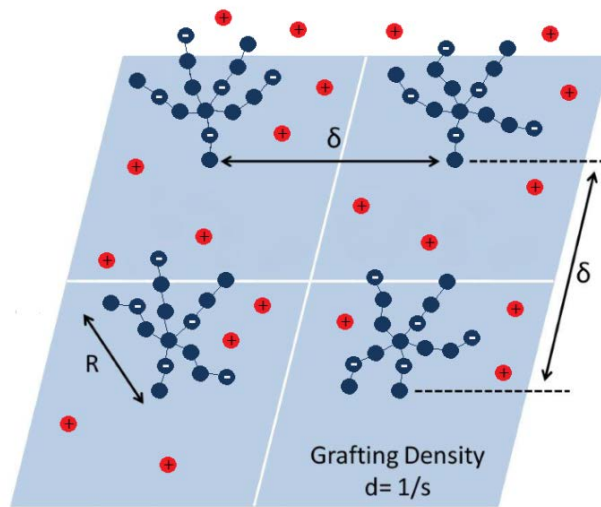
Οι προβλέψεις των νόμων κλιμάκωσης για τις πολυηλεκτρολυτικές αστεροειδείς ψήκτρες και το διάγραμμα των φάσεων, μπορούν να ελεγχτούν χρησιμοποιώντας μοριακή προσομοίωση. Εφαρμόσαμε προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής με θερμοστάτη Langevin για να διευκρινίσουμε τα αποτελέσματα της αστεροειδούς αρχιτεκτονικής για διάφορα μήκη κλάδου  $S$ , για διάφορους αριθμούς κλάδων  $F$  και

πυκνότητες εμβολιασμού  $d$ , για διάφορα μήκη Bjerrum  $l_B$  και για διάφορους λόγους φορτίου  $\alpha$ . Οι ιδιότητες που μας ενδιαφέρουν είναι οι κατανομές των αντισταθμιστικών ιόντων, το κέντρο μάζας της αστεροειδούς αλυσίδας, τα ελεύθερα άκρα της αλυσίδας και οι δομικές μονάδες της, το μέσο ύψος της ψήκτρας, το μέσο τετράγωνο της ακτίνας περιστροφής της αλυσίδας και οι συνιστώσες του και η απόσταση από το σταθερό άκρο μέχρι τις τερματικές δομικές μονάδες. Επίσης υπολογίστηκαν οι πιθανότητες αναδίπλωσης (backfolding) των κλάδων.

## 5.2. Το μοντέλο

Εφαρμόσαμε ένα αδροποιημένο (coarse-grained) μοντέλο προκειμένου να μελετήσουμε πολυηλεκτρολυτικά αστεροειδή πολυμερή. Ένα σύνολο ατόμων αναπαραστάθηκε σαν ένα σφαιρικό σωματίδιο-δομική μονάδα (bead), διαμέτρου  $\sigma$ . Ένα κλάσμα  $\alpha$  των ατόμων της πολυηλεκτρολυτικής αλυσίδας είναι φορτισμένο τυχαία με στοιχειώδες φορτίο  $-1e$ . Για να είναι ουδέτερη η αλυσίδα προστέθηκαν στο σύστημα επίσης αντισταθμιστικά ιόντα με διάμετρο  $\sigma$  που έχουν στοιχειώδες αντίθετο φορτίο  $+1e$ .

Η επιφάνεια για την πολυηλεκτρολυτική αστεροειδή ψήκτρα είναι ένα κομμάτι του επιπέδου  $xy$  με γραμμικές διαστάσεις  $LxL$  και περιοδικές συνοριακές συνθήκες στη  $x$  και  $y$  διάσταση. Θεωρούμε  $n_p$  τον αριθμό των επαναλαμβανόμενων εμβολιασμένων αλυσίδων και των αντίστοιχων αντισταθμιστικών ιόντων. Η απόσταση μεταξύ των εμβολιασμένων αλυσίδων είναι ίση με  $\delta$  στην  $x$  και  $y$  διεύθυνση όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.1.



**Σχήμα 5.1.** Σχηματική αναπαράσταση μιας πολυηλεκτρολυτικής αστεροειδής ψήκτρας  $F5S3\alpha 0.33$ , με πέντε κλάδους, με μήκος κλάδου τρεις δομικές μονάδες και κλάσμα  $\alpha=0.33(1/3)$ . Η μέγιστη διαδρομή (longest path,  $N$ ) είναι ίση με 6, το συνολικό μοριακό βάρος ( $M$ ) είναι ίσο με 15 και το εμβαδόν της επιφάνειας ανά αστέρι είναι  $s = \delta^2$ .

Το εμβαδόν της επιφάνειας για κάθε αστεροειδή αλυσίδα  $s$  υπολογίζεται ως  $s = \delta^2$  και η πυκνότητα εμβολιασμού καθορίζεται ως  $d = 1/s = 1/\delta^2$ .

Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ δύο φορτισμένων σωματιδίων  $q_i$  και  $q_j$  καθορίζονται από το δυναμικό Coulomb<sup>143</sup>

$$U(r_{ij}) = k_B T l_B \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (5.4)$$

όπου  $r_{ij}$  είναι η απόσταση των κέντρων των φορτισμένων σωματιδίων. Το μήκος Bjerrum καθορίζεται ως  $l_B = e^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T)$ , όπου  $\epsilon_0$  και  $\epsilon_r$  είναι η διαπερατότητα του κενού και η σχετική διαπερατότητα του διαλύτη αντίστοιχα.

Επιπρόσθετα, οι αλληλεπιδράσεις μονομερούς - μονομερούς λήφθηκαν υπόψη με σκοπό να μιμηθούν τις μακροσκοπικές συνθήκες του διαλύτη. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις υπολογίστηκαν βάσει του αποκομμένου (truncated) Lennard-Jones δυναμικού<sup>144-145</sup>

$$U_{LJ}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 - \left( \frac{\sigma}{r_{cij}} \right)^{12} + \left( \frac{\sigma}{r_{cij}} \right)^6 \right], & r_{ij} \leq r_{cij} \\ 0, & r_{ij} > r_{cij} \end{cases} \quad (5.5)$$

όπου  $\varepsilon$  είναι το βάθος του φρέατος δυναμικού και  $r_{cij}$  η ακτίνα αποκοπής του δυναμικού (cutoff radius). Μεταξύ των πολυμερικών δομικών μονάδων και των τοιχωμάτων δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις. Η επιφάνεια θεωρείται σαν ανακλαστικό τοίχωμα. Τα διάφορα σωματίδια θεωρήθηκαν συνδεδεμένα με δεσμούς τύπου FENE (finite extended nonlinear elastic bonds) (βλ. κεφάλαιο 3) που εκφράζεται ως εξής<sup>144,145</sup>

$$U_{Bond}(r_{ij}) = \begin{cases} -0.5kR_0^2 \ln \left[ 1 - \left( \frac{r_{ij}}{R_0} \right)^2 \right], & r_{ij} \leq R_0 \\ \infty, & r_{ij} > R_0 \end{cases} \quad (5.6)$$

όπου το  $r_{ij}$  είναι η απόσταση ανάμεσα στα σωματίδια  $i$  και  $j$ ,  $k = 25T\varepsilon/\sigma^2$  και  $R_0$  είναι η μέγιστη επιμήκυνση του δεσμού ( $R_0 = 1.5\sigma$ ). Αυτές οι παράμετροι<sup>146</sup> αποτρέπουν τη διασταύρωση των αλυσίδων (chain crossing) διασφαλίζοντας ένα μέσο μήκος δεσμού ίσο με  $0.97\sigma$ .

Τα μόρια του διαλύτη είναι ωσει παρόντα μέσα στο κουτί προσομοίωσης, υπονοείται δηλαδή η ύπαρξή τους (implicit solvent). Η μέθοδος Μοριακής Δυναμικής Brown επιτρέπει την στατιστική αντιμετώπιση του διαλύτη, ενσωματώνοντας την επίδρασή του στο πολυμερές σε ένα συνδυασμό τυχαίων δυνάμεων και όρων τριβής. Ο συντελεστής τριβής και η τυχαία δύναμη συνδέουν το προσομοιούμενο σύστημα με ένα θερμό λουτρό, και έτσι η προσομοίωση θεωρείται ότι πραγματοποιείται εντός των περιορισμών του κανονικού στατιστικού συνόλου (canonical ensemble ή NVT). Η εξίσωση κίνησης για κάθε σωματίδιο  $i$  μάζας  $m$  μέσα στο κουτί προσομοίωσης περιγράφεται από την εξίσωση Langevin<sup>144-145</sup>

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i(t) = -\nabla \sum_j [U_{LJ}(r_{ij}) + U_{Bond}(r_{ij})] - m_i \xi \dot{\mathbf{r}}_i(t) + \mathbf{F}_i(t) \quad (5.7)$$

όπου  $m_i$ ,  $r_i$  και  $\xi$  είναι η μάζα, το διάνυσμα θέσης και ο συντελεστής τριβής του σωματιδίου  $i$  αντιστοίχως. Ο συντελεστής τριβής είναι ίσος με  $\xi = 0.5\tau^{-1}$ , όπου  $\tau = \sigma \sqrt{m/\varepsilon}$ . Το διάνυσμα της τυχαίας δύναμης  $\mathbf{F}_i$  θεωρείται γκαουσιανό, με μηδενική μέση τιμή και ικανοποιεί την εξίσωση

$$\langle \mathbf{F}_i(t) \cdot \mathbf{F}_j(t') \rangle = 6k_B T m \xi \delta_{ij} \delta(t - t') \quad (5.8)$$

όπου  $k_B$  είναι η σταθερά Boltzmann και  $T$  η θερμοκρασία.

Κάναμε προσομοίωση σε εμβολιασμένα πολυηλεκτρολυτικά αστεροειδή πολυμερή με αριθμό κλάδων τρία ( $F3$ ), πέντε ( $F5$ ) και επτά ( $F7$ ), με μήκος κλάδου που κυμαίνεται από 10 ( $S10$ ) μέχρι 80 ( $S80$ ) δομικές μονάδες και σε λόγους φορτισμένων δομικών μονάδων από 0.2 ( $\alpha 0.2$ ) μέχρι 1 ( $\alpha 1$ , όλες οι δομικές μονάδες φορτισμένες). Το μήκος Bjerrum  $l_B$ , το οποίο καθορίζει την δύναμη των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων επίσης κυμαίνεται από 0.001 ( $l_B 0.001$ ) μέχρι  $3\sigma$  ( $l_B 3$ ).

Οι προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής με θερμοστάτη Langevin πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τον παράλληλο προσομοιωτή, ανοιχτού λογισμικού, LAMMPS<sup>97</sup>. Οι μακράς εμβέλειας ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις πάρθηκαν με αποκοπή (cutoff)  $r_{ij}=5\sigma$  χρησιμοποιώντας την μέθοδο PPPM (particle-particle particle-mesh)<sup>143</sup> με γεωμετρία πλάκας εφαρμοσμένη στο LAMMPS. Για τον υπολογισμό των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ όλων των φορτίων στο σύστημα, χρησιμοποιήθηκε αναμενόμενη ακρίβεια  $10^{-4}$ . Η μέθοδος επιτρέπει έναν PPPM διαλύτη να χρησιμοποιηθεί για συστήματα τα οποία είναι περιοδικά στους άξονες  $x$  και  $y$  αλλά όχι στον  $z$ . Έτσι μεταχειρίζεται το σύστημα σαν να ήταν περιοδικό στον  $z$  άξονα, χωρίζοντάς τον σε δυσδιάστατα πλέγματα και εισάγοντας κενό χώρο (πλάκα) ανάμεσά τους (βλ. κεφάλαιο 3). Η απόσταση μεταξύ των 2D περιοδικών εικόνων του συστήματος κατά μήκος της διεύθυνσης  $z$  είναι ίση με  $L=3L_z$ . Οι διπολικές αλληλεπιδράσεις μέσα στην πλάκα έχουν αφαιρεθεί, έτσι ώστε οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πλακών να απενεργοποιηθούν αποτελεσματικά.

Η ανηγμένη θερμοκρασία της προσομοίωσης  $T^*$  που περιγράφει τις συνθήκες  $\Theta$  διαλύτη για μια αστεροειδή πολυμερική αλυσίδα αντιστοιχεί σε  $T^*=k_B T/\epsilon=3.0$  και ακτίνα αποκοπής  $r_{cij}=2.5\sigma$  στο δυναμικό Lennard-Jones<sup>146</sup>. Σε αυτές τις συνθήκες, η εξάρτηση του μέσου τετραγώνου της ακτίνας περιστροφής μιας αστεροειδούς πολυμερικής αλυσίδας με το συνολικό μοριακό βάρος  $M$ , υπακούει στον νόμο κλιμάκωσης  $\langle R_g^2 \rangle \sim M^{2\nu}$ , με  $\nu=0.5$ . Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αντισταθμιστικών ιόντων, και οι σχετικές αλληλεπιδράσεις τους με τις δομικές μονάδες των αστεριών θεωρήθηκαν απωστικές με ακτίνα αποκοπής  $r_{cij}=2^{1/6}\sigma$ . Χάριν απλότητας, όλα τα σωματίδια - δομικές μονάδες και τα αντισταθμιστικά ιόντα

θεωρήθηκαν ίδιας μάζας ( $m = 1$ ) και ίδιας διαμέτρου ( $\sigma = 1$ ). Σε όλες τις προσομοιώσεις που διενεργήθηκαν θεωρήσαμε  $\varepsilon=1$ .

Στη παρούσα εργασία έγινε προσομοίωση σε ψήκτρες με 64 πολυηλεκτρολυτικές αστεροειδείς αλυσίδες σε διάφορες πυκνότητες εμβολιασμού που κυμαίνονται από  $d=0.0006\sigma^{-2}$  μέχρι  $d=0.250\sigma^{-2}$ . Στην αρχική διαμόρφωση, κάθε αντισταθμιστικό ιόν τοποθετήθηκε κοντά σε ένα φορτισμένο μονομερές. Η διάσταση  $Lz$  του κουτιού προσομοίωσης κατά τον άξονα  $z$  ήταν τρεις φορές η διαδρομή μέγιστου μήκους της αλυσίδας (longest path) ( $3N\sigma$ ), ώστε να εξασφαλιστεί ότι τα αντισταθμιστικά ιόντα δεν θα φτάσουν στο  $z=Lz$  σύνορο κατά την πορεία της προσομοίωσης<sup>147</sup>. Το βήμα ολοκλήρωσης ήταν  $\Delta t = 0.006\tau$ . Πραγματοποιήθηκαν μισό εκατομμύριο στοιχειώδη χρονικά βήματα με όλες τις ακτίνες αποκοπής του δυναμικού ίσες με  $r_{cij} = 2^{1/6}\sigma$ , έτσι ώστε να εξαλειφθεί οποιαδήποτε ομοιότητα με το αρχικό σύστημα. Το σύστημα αφέθηκε να ισορροπήσει για 1.5 εκατομμύριο χρονικά βήματα. Η παραγωγική φάση της προσομοίωσης ακολούθως διεξάγεται για 12 εκατομμύρια χρονικά βήματα. Οι ιδιότητες που μας ενδιαφέρουν υπολογίστηκαν από 2000 στιγμιότυπα του συστήματος.

Μπορεί η επίδραση του πεπερασμένου μεγέθους του συστήματος (finite size effects) να παρεμβαίνει στα αποτελέσματα της προσομοίωσης και να εισάγει σφάλματα, λόγω μιας πιθανής αυτοαλληλεπίδρασης των αλυσίδων. Ένα μικρό μέγεθος συστήματος λόγω του περιορισμένου αριθμού αλυσίδων μπορεί να επηρεάζει τις μεγάλης κλίμακας ιδιότητες όπως το ύψος της ψήκτρας. Ωστόσο, δεν μπορούμε απόλυτα να πούμε ότι αυτά τα φαινόμενα θα επηρεάσουν πάρα πολύ τα αποτελέσματα της προσομοίωσης (πιο συγκεκριμένα τους παράγοντες των νόμων κλιμάκωσης), λόγω του ότι στην αναφορά 133 δείχτηκε ότι σε ένα μικρότερο σε μέγεθος σύστημα από το δικό μας, αυτά τα φαινόμενα είναι μικρά. Πολυηλεκτρολυτικές ψήκτρες με 64 αλυσίδες χρησιμοποιήθηκαν επίσης στις αναφορές 148 και 149.



### 5.3. Αποτελέσματα και συζήτηση

#### 5.3.1. Το διάγραμμα των καταστάσεων

Σύμφωνα με τη θεωρία κλιμάκωσης<sup>142</sup>, το διάγραμμα των καταστάσεων μιας πολυηλεκτρολυτικής ψήκτρας που αποτελείται από δέντρα πρώτης γενεάς (αστεροειδή πολυμερή) περιέχει δύο μεταβλητές, τον αριθμό των κλάδων  $F$  (functionality), και το κανονικοποιημένο εμβαδόν για κάθε μακρομόριο  $s/S^2$ . Η εξίσωση  $F = \alpha^{-1/2} l_B^{-1}$  αντιπροσωπεύει το όριο του εντοπισμού των αντισταθμιστικών ιόντων. Για  $F \gg \alpha^{-1/2} l_B^{-1}$  οι φορτισμένες αστεροειδείς αλυσίδες έλκουν τα κινούμενα αντισταθμιστικά ιόντα και διατηρούν τα περισσότερα από αυτά μέσα στον όγκο του μακρομορίου, έτσι ώστε να διογκώνονται εξαιτίας της ωσμωτικής πίεσης των συμπυκνωμένων ιόντων. Σε πολύ μικρές πυκνότητες εμβολιασμού η ψήκτρα περιέχει μονές αστεροειδείς αλυσίδες, η μια μακριά από την άλλη. Αυτή η κατάσταση είναι η ISo (individual osmotic star). Η αύξηση της πυκνότητας εμβολιασμού οδηγεί σε αύξηση των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ διαφορετικών πολυηλεκτρολυτικών αλυσίδων, έχοντας ως αποτέλεσμα οι πολυηλεκτρολυτικές ψήκτρες να έχουν πλήρως εκτεταμένες αστεροειδείς αλυσίδες (περιοχή SSB). Κάτω από την οριακή γραμμή  $F < \alpha^{-1/2} l_B^{-1}$  οι φορτισμένες αστεροειδείς αλυσίδες είναι ανίκανες να διατηρήσουν τα αντισταθμιστικά ιόντα και έτσι είναι σχεδόν φορτισμένες. Για μικρές πυκνότητες εμβολιασμού η πολυηλεκτρολυτική ψήκτρα περιέχει μονές φορτισμένες αλυσίδες (περιοχή ISc, individual charged star). Η αύξηση της πυκνότητας στη συνέχεια οδηγεί στην φορτισμένη περιοχή PB (Pincus brush), στην ωσμωτική περιοχή OB (osmotic brush, όπου όλα τα αντισταθμιστικά ιόντα βρίσκονται μέσα στον όγκο της ψήκτρας), στην σχεδόν αφόρτιστη περιοχή (quasi neutral, QnB) όπου κυριαρχούν οι μη-ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και ξανά στην SSB περιοχή.

Με σκοπό να κατασκευάσουμε το διάγραμμα των καταστάσεων μιας πολυηλεκτρολυτικής αστεροειδούς ψήκτρας, έγινε προσομοίωση σε φορτισμένες αλυσίδες με αριθμό κλάδων  $F=3,5,7$ . Το κλάσμα των φορτισμένων δομικών μονάδων  $\alpha$  κυμαίνεται από 0.2 μέχρι 1 και το μήκος Bjerrum από 0.001 μέχρι 3σ. Χρησιμοποιώντας μοριακό μήκος κλάδου που κυμαίνεται από 10 μέχρι 80 και διάφορες πυκνότητες εμβολιασμού, καταφέραμε να έχουμε τιμές για το κανονικοποιημένο εμβαδόν για κάθε μακρομόριο  $s/S^2$  που είναι μεταξύ του  $6.25 \times 10^{-4}$

και 4.47, και για την καθορισμένη ποσότητα  $F/\alpha^{-1/2}l_B^{-1}$  τιμές μεταξύ του 0.0013 και 14. Υπολογίσαμε το πάχος της ψήκτρας  $H$  το οποίο θεωρούμε ότι είναι ίσο<sup>150</sup> με  $H=2\langle z \rangle$ . Η μέση απόσταση  $z$  κάθε πολυμερικής δομικής μονάδας από την επιφάνεια καθορίζεται ως

$$\langle z \rangle = \frac{\int_0^{\infty} zP(z)dz}{\int_0^{\infty} P(z)dz} \quad (5.9)$$

όπου  $P(z)$  η πιθανότητα κατανομής.

Τα αποτελέσματά μας παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Με σκοπό να διακρίνουμε τις διάφορες περιοχές στις πολυηλεκτρολυτικές αστεροειδείς ψήκτρες, υπολογίστηκαν οι ακόλουθες ιδιότητες που παρουσιάζονται επίσης στον Πίνακα 1: το ποσοστό των αντισταθμιστικών ιόντων που είναι εντοπισμένα μέσα στην ψήκτρα (condensed counterions), το μέσο της άκρη εις άκρη απόστασης  $\langle R \rangle$ , που ενώνει το εμβολιασμένο άκρο με μια τερματική δομική μονάδα και ο λόγος επέκτασής του  $r$  ανάλογα με το ιδανικό μήκος  $(2S)^{1/2}$ , το μέσο τετράγωνο της ακτίνας περιστροφής της αλυσίδας  $\langle Rg^2 \rangle$  και οι συνιστώσες του  $\langle Rg_{xy}^2 \rangle$  και  $\langle Rg_z^2 \rangle$  που ορίζονται ως  $\langle Rg_{xy}^2 \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M [(x_i - x_{cm})^2 + (y_i - y_{cm})^2]$ ,  $\langle Rg_z^2 \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M [(z_i - z_{cm})^2]$ , όπου  $M$  είναι ο συνολικός αριθμός των δομικών μονάδων του αστεριού και  $x_{cm}$ ,  $y_{cm}$ ,  $z_{cm}$  είναι οι συντεταγμένες του κέντρου μάζας του αστεριού. Οι συνιστώσες  $\langle Rg_{xy}^2 \rangle$  και  $\langle Rg_z^2 \rangle$  του μέσου τετραγώνου της ακτίνας περιστροφής  $\langle Rg^2 \rangle$  περιγράφουν το μέγεθος της αλυσίδας που προβάλλεται στο  $xy$  επίπεδο και στον  $z$  άξονα αντίστοιχα.

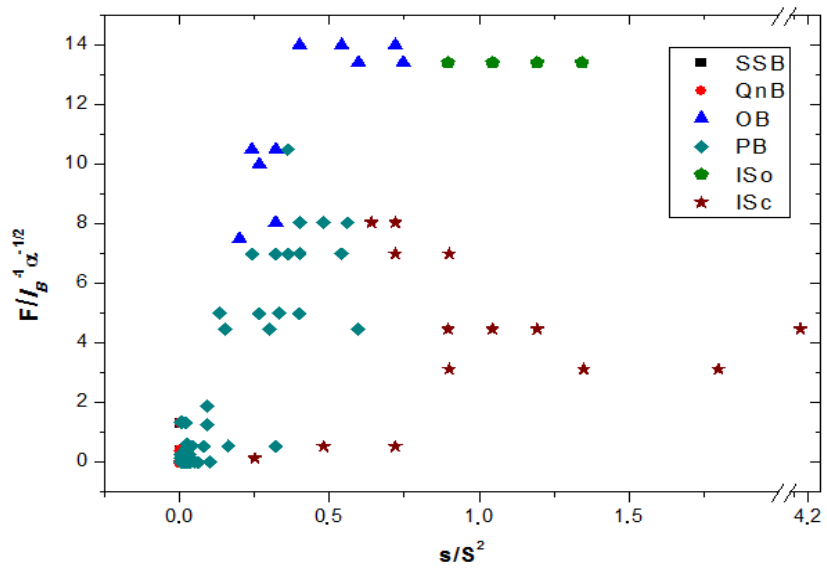
Στον Πίνακα 1 παρουσιάζουμε τα αποτελέσματά μας για τις ψήκτρες  $F3S80\alpha 0.2l_B 0.2$ . Μπορεί να παρατηρηθεί ότι για την μικρότερη πυκνότητα εμβολιασμού  $d=0.104\sigma^{-2}$ , το 87.6% των αντισταθμιστικών ιόντων βρίσκονται μέσα στην ψήκτρα. Θεωρούμε ότι μια πολυηλεκτρολυτική ψήκτρα είναι στην ωσμωτική περιοχή (OB) εάν το ποσοστό των αντισταθμιστικών ιόντων μέσα σε αυτή είναι περίπου 95%<sup>151</sup>. Έτσι, σε αυτήν την πυκνότητα η ψήκτρα  $F3S80\alpha 0.2l_B 0.2$  είναι φορτισμένη. Για την διάκριση μεταξύ της φορτισμένης περιοχής (PB) και της περιοχής με μονές, ξεχωριστές (individual) αλυσίδες (ISc), χρησιμοποιούμε το παρακάτω κριτήριο του μέσου τετραγώνου της ακτίνας περιστροφής: εάν η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών δομικών μονάδων εμβολιασμένων αστεριών  $\delta$  είναι

μικρότερη από τη διάμετρο της αστεροειδούς αλυσίδας  $2\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$  ή ισοδύναμα το εμβαδόν της επιφάνειας για κάθε αλυσίδα  $s$  είναι μικρότερο της ποσότητας  $4\langle R_g^2 \rangle$ , τότε η ψήκτρα είναι στην φορτισμένη περιοχή. Εφαρμόζοντας αυτό το κριτήριο, βρήκαμε ότι η προαναφερθείσα ψήκτρα είναι στην φορτισμένη περιοχή. Η αύξηση της πυκνότητας εμβολιασμού σε  $d=0.021\sigma^{-2}$  προκαλεί μια μικρή αύξηση στον αριθμό των συμπυκνωμένων αντισταθμιστικών ιόντων μέσα στην ψήκτρα (89.46%) και μια μικρή αύξηση στον λόγο επέκτασης  $r=3.48$ , ενώ παραμένει στην φορτισμένη περιοχή. Περεταίρω βαθμιαία αύξηση της πυκνότητας εμβολιασμού σε τιμές  $d=0.04, 0.06, 0.125$  και  $0.25\sigma^{-2}$  οδηγεί σε μια απότομη αύξηση του λόγου επέκτασης  $r$  με κρίσιμη τιμή στην πυκνότητα  $d=0.06\sigma^{-2}$ .

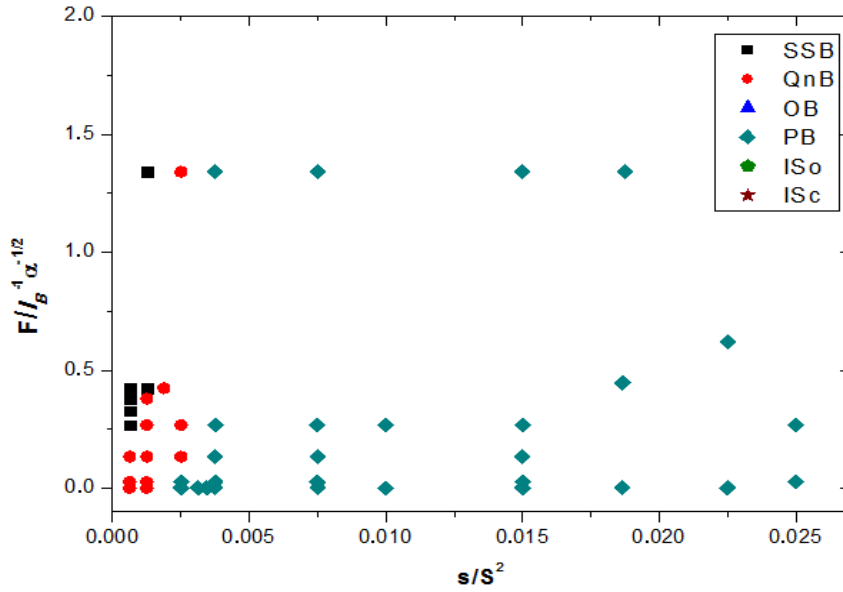
Υπολογίζοντας τον εκθέτη του ύψους της ψήκτρας ως προς το εμβαδόν της επιφάνειας για κάθε εμβολιασμένη αλυσίδα και χρησιμοποιώντας μόνο δύο τιμές οι οποίες είναι για  $d=0.063$  και  $d=0.125\sigma^{-2}$ , βρήκαμε την έκφραση  $H \sim s^{-0.26}$ . Αυτός ο εκθέτης αντιστοιχεί σε αφόρτιστες ψήκτρες όπως αναφέραμε προηγουμένως. Έτσι, η ψήκτρα σε αυτές τις πυκνότητες ανήκει στην σχεδόν αφόρτιστη περιοχή (QnB) όπου οι μικρής εμβέλειας αλληλεπιδράσεις κυριαρχούν για τον προσδιορισμό της διαμόρφωσής της. Στην υψηλότερη πυκνότητα  $d=0.25\sigma^{-2}$  το ποσοστό των αντισταθμιστικών ιόντων που βρίσκονται μέσα στην ψήκτρα γίνεται ίσο με 95% και φαίνεται ότι έχει επεκταθεί αρκετά ( $r=6.25$ ). Αυτό καθαρά υποδηλώνει ότι η ψήκτρα βρίσκεται στην περιοχή SSB.

Χρησιμοποιώντας παρόμοια ανάλυση και στα υπόλοιπα συστήματα του Πίνακα 1, καταλήξαμε στο διάγραμμα των καταστάσεων για πολυηλεκτρολυτικές ψήκτρες που αποτελούνται από αστεροειδή πολυμερή, το οποίο παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.2a. Για λόγους ευκρίνειας ένα κομμάτι του διαγράμματος που αντιστοιχεί σε μικρές τιμές της μεταβλητής  $s/S^2$  παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.2b. Σε γενικές γραμμές υπάρχει μια συμφωνία με το σχετικό διάγραμμα των Borisov και Zhulina<sup>142</sup>. Η μόνη διαφορά είναι η τοποθεσία της ωσμωτικής περιοχής. Στο δικό μας διάγραμμα η ωσμωτική περιοχή εμφανίζεται για τιμές  $F/\alpha^{-1/2}l_B^{-1}$  πολύ μεγαλύτερες της μονάδας, η οποία είναι το όριο του εντοπισμού των αντισταθμιστικών ιόντων. Στο διάγραμμα των καταστάσεων που αναφέρεται από τους Borisov και Zhulina<sup>142</sup>, το μεγαλύτερο μέρος της ωσμωτικής περιοχής βρίσκεται κάτω από την οριακή τιμή. Τα αποτελέσματά μας είναι λογικά από την στιγμή που το μήκος Gouy-Charpan<sup>142</sup>  $A=s/(2\pi l_B \alpha M)=1/(2\pi l_B \alpha M d)$ , το οποίο είναι το ύψος στο οποίο τα αντισταθμιστικά

ιόντα είναι αποτελεσματικά δεσμευμένα σε μια επιφάνεια με πυκνότητα φορτίου  $eaMd$  και σχετίζεται με την φορτισμένη πυκνότητα για κάθε δομική μονάδα, παίρνει μεγάλες τιμές στην περιοχή  $F \ll \alpha^{-1/2} l_B^{-1}$  υποδεικνύοντας μια δυσκολία να μείνουν τα αντισταθμιστικά ιόντα συμπυκνωμένα μέσα στην ψήκτρα. Ο εντοπισμός της περιοχής SSB για μέτριες πυκνότητες εμβολιασμού και μικρό αριθμό κλάδων, είναι δύσκολος στην προσομοίωση λόγω του ότι χρειάζονται μεγάλες τιμές του μήκους Bjerrum.



a



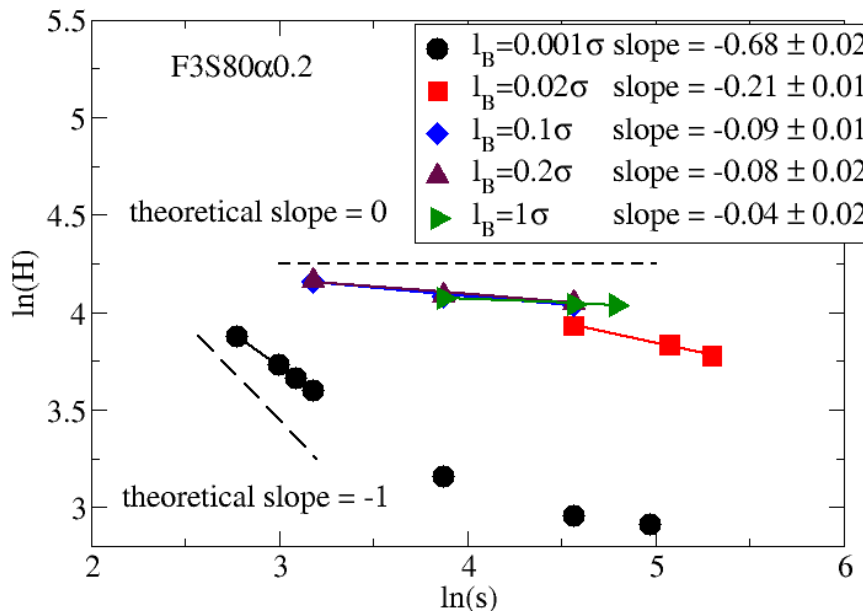
**b**

**Σχήμα 5.2.** (a) Το διάγραμμα των καταστάσεων για πολυηλεκτρολυτικές αστεροειδείς ψήκτρες. (b) Το διάγραμμα καταστάσεων για μικρές τιμές της ποσότητας  $s/S^2$  (για λόγους ευκρίνειας).

### 5.3.2. Συμπεριφορά κλιμάκωσης του ύψους της ψήκτρας.

Σύμφωνα με την αναλυτική θεωρία<sup>142</sup>, το ύψος της ψήκτρας για την φορτισμένη και την ωσμωτική περιοχή ακολουθεί τις σχέσεις κλιμάκωσης  $H \sim \alpha^2 l_B F (\arccos((F-1)/F^{1/2}))^{-2} S^3 s^{-1}$  και  $H \sim \alpha^{1/2} (\arccos((F-1)/F^{1/2}))^{-1} S ((2/3) \ln(2\zeta\pi^{-1/2}))^{1/2}$  αντίστοιχα. Στο θεωρητικό μοντέλο, η ψήκτρα θεωρείται ότι είναι στην φορτισμένη περιοχή εάν όλα τα αντισταθμιστικά ιόντα εντοπίζονται έξω από τον όγκο της για οποιαδήποτε πυκνότητα εμβολιασμού. Αντίθετα, η ψήκτρα ανήκει στην ωσμωτική περιοχή εάν όλα τα αντισταθμιστικά ιόντα βρίσκονται μέσα στον όγκο της σε οποιαδήποτε πυκνότητα εμβολιασμού. Με άλλα λόγια δεν υπάρχει διακύμανση ή αλλαγή στον αριθμό των περιεχόμενων αντισταθμιστικών ιόντων όσο η επιφάνεια αλλάζει. Στην περίπτωση των ψηκτρών που σχηματίζονται από πλήρως φορτισμένες γραμμικές πολυηλεκτρολυτικές αλυσίδες ( $\alpha=1$ ), αυτή η συνθήκη πληρείται όπως υποδεικνύεται από τα αποτελέσματα του Seidel<sup>135</sup>. Υπολογίζοντας το μέσο τετράγωνο της απόστασης των δομικών μονάδων της ψήκτρας από την επιφάνεια,  $\langle z^2 \rangle_{units}$ , και την αντίστοιχη ιδιότητα των αντισταθμιστικών ιόντων,  $\langle z^2 \rangle_{ci}$ , ο Seidel βρήκε ότι ο λόγος τους, ο οποίος είναι ανάλογος με το ποσοστό των αντισταθμιστικών ιόντων που

εντοπίζονται μέσα στον όγκο της ψήκτρας, παραμένει σταθερός και ίσος με 95% για διάφορες πυκνότητες επιφάνειας. Η σχέση κλιμάκωσης μεταξύ του ύψους της ψήκτρας  $H$  και του εμβαδού της επιφάνειας  $s$  που προκύπτει από αυτά τα αποτελέσματα είναι σε πολύ καλή συμφωνία με την θεωρητική πρόβλεψη του Seidel<sup>135</sup>,  $H \sim s^{-1}$  για την φορτισμένη περιοχή. Στην περίπτωση που οι αλυσίδες της ψήκτρας είναι μερικώς φορτισμένες ( $\alpha < 1$ ), ο αριθμός των αντισταθμιστικών ιόντων που παρατηρούνται μέσα στον όγκο της κυμαίνεται καθώς αλλάζει η πυκνότητα εμβολιασμού και ο εκθέτης του εμβαδού  $s$  αποκλίνει από την θεωρητική τιμή. Στο Σχήμα 5.3 παρουσιάζεται η σχέση του ύψους  $H$  σε σχέση με το εμβαδό  $s$  για το σύστημα F3S80α0.2 σε διάφορες πυκνότητες και μήκη Bjerrum.



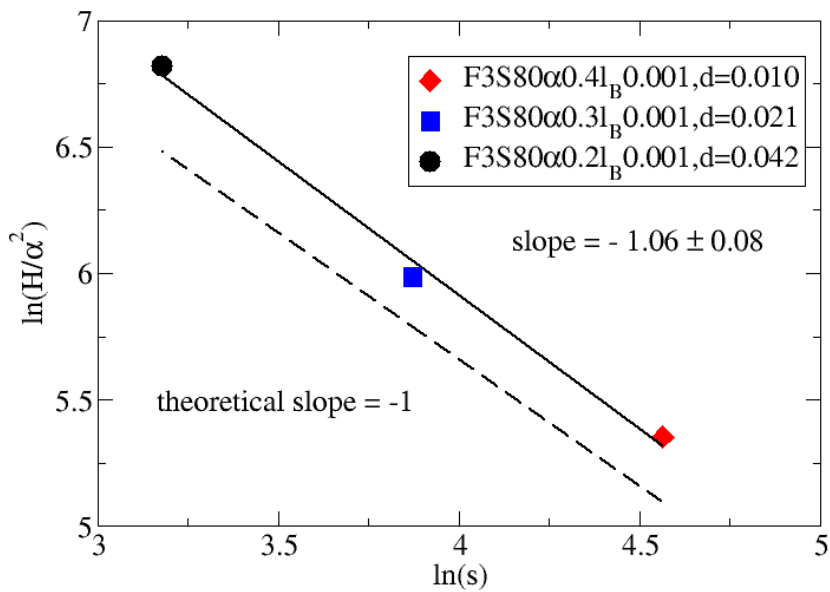
**Σχήμα 5.3.**  $\ln(H)$  σαν συνάρτηση του  $\ln(s)$  για ψήκτρες με διαφορετικό ποσοστό συμπακνωμένων αντισταθμιστικών ιόντων (c.c).

Για μήκος Bjerrum  $l_B=0.001\sigma$  και πυκνότητες εμβολιασμού  $d=0.062, 0.05, 0.046$  και  $0.042\sigma^{-2}$  έχουμε τη σχέση κλιμάκωσης  $H \sim s^{-0.68}$  η οποία διαφωνεί με την θεωρητική τιμή όπου  $H \sim s^{-1}$  για την φορτισμένη περιοχή. Το ποσοστό των συμπακνωμένων αντισταθμιστικών ιόντων μέσα στον όγκο της ψήκτρας στις παραπάνω πυκνότητες κυμαίνεται από 32% μέχρι 22%. Εάν λάβουμε υπόψη και τις μικρότερες πυκνότητες  $d=0.02, 0.01$  και  $0.007\sigma^{-2}$ , έχουμε τη σχέση  $H \sim s^{-0.4}$ , και παρατηρούμε ότι ο εκθέτης του εμβαδού  $s$  αποκλίνει ακόμα περισσότερο από την

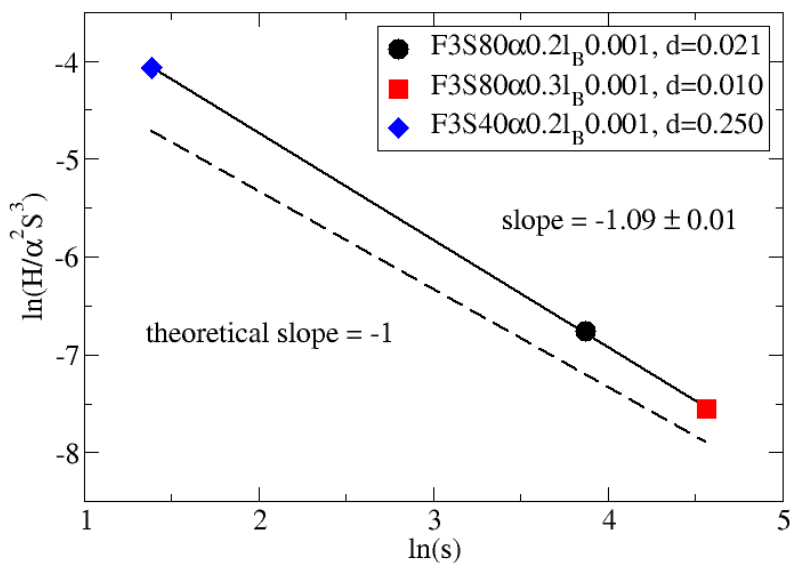
θεωρητική τιμή. Το ποσοστό των αντισταθμιστικών ιόντων σε αυτές τις πυκνότητες, κυμαίνεται από 12% μέχρι 8.6%. Για μεγαλύτερες τιμές του μήκους Bjerrum,  $l_B=0.02, 0.1, 0.2$  και  $1\sigma$ , οι εκθέτες που πήραμε είναι  $H\sim s^{-0.21}$ ,  $H\sim s^{-0.09}$ ,  $H\sim s^{-0.08}$  και  $H\sim s^{-0.04}$  αντίστοιχα, και είναι ενδιάμεσα στην φορτισμένη και την ωσμωτική περιοχή. Όσο πλησιάζουμε στην ωσμωτική περιοχή, όπου  $H\sim s^0$ , η διαφορά στο ποσοστό των συμπυκνωμένων αντισταθμιστικών ιόντων με την αλλαγή του εμβαδού γίνεται μικρότερη όπως φαίνεται στον Πίνακα 1. Μια σημαντική απόκλιση από την θεωρητική τιμή  $H\sim s^{-1}$  παρατηρείται επίσης σε ψήκτρες που σχηματίζονται από μερικώς φορτισμένες ( $\alpha=0.1$ ) γραμμικές πολυηλεκτρολυτικές αλυσίδες<sup>135</sup>. Για πυκνότητες εμβολιασμού  $d=0.042, 0.063, 0.094, 0.12$  και  $0.15\sigma^{-2}$ , σε μήκος Bjerrum  $l_B=0.1\sigma$ , ο Seidel<sup>135</sup> βρήκε τη σχέση κλιμάκωσης  $H\sim s^{-0.238}$ . Το ποσοστό των αντισταθμιστικών ιόντων μέσα στον όγκο της ψήκτρας, που υπολογίζεται από τον λόγο  $\langle z^2 \rangle_{units} / \langle z^2 \rangle_{ci}$ , αυξάνεται από 68% μέχρι 73%.

Εάν μας ενδιαφέρει να βρούμε τις θεωρητικές τιμές των εκθετών για την φορτισμένη (PB) και την ωσμωτική (OB) περιοχή των μερικώς φορτισμένων ψηκτρών, είναι απαραίτητο να εξισορροπήσουμε τις ωσμωτικές διαφορές που προκύπτουν από τα διαφορετικά ποσοστά των συμπυκνωμένων αντισταθμιστικών ιόντων σε διαφορετικές πυκνότητες. Έτσι, υπολογίστηκε ο εκθέτης του εμβαδού  $s$  από διαφορετικές ψήκτρες που περιέχουν παραπλήσιο ποσοστό αντισταθμιστικών ιόντων μέσα στον όγκο τους. Υποθέτουμε ότι ο νόμος κλιμάκωσης του ύψους  $H$  σε σχέση με τις μεταβλητές  $S$ ,  $l_B$ , και  $\alpha$  δίνεται από τη σχέση  $H\sim \alpha^2 l_B S^3$  για την φορτισμένη περιοχή και από την σχέση  $H\sim \alpha^{1/2} S$  για την ωσμωτική περιοχή. Οι παραπάνω σχέσεις είναι επίσης έγκυρες για τις αντίστοιχες περιοχές για ψήκτρες που σχηματίζονται από γραμμικούς πολυηλεκτρολύτες<sup>135</sup>.

Για τον υπολογισμό των εκθετών αρχικά χρησιμοποιήθηκαν τα συστήματα  $F3S80\alpha 0.4l_B 0.001$ ,  $F3S80\alpha 0.3l_B 0.001$  και  $F3S80\alpha 0.2l_B 0.001$  με διαφορετικό κλάσμα φόρτισης  $\alpha$  και με διαφορετικές πυκνότητες εμβολιασμού  $d$ . Το ποσοστό των συμπυκνωμένων αντισταθμιστικών ιόντων μέσα στον όγκο της ψήκτρας είναι για τα παραπάνω συστήματα 21.5%, 24.1%, και 21.9% αντίστοιχα. Στο Σχήμα 5.4 παρουσιάζεται η εκθετική εξάρτηση του ύψους της ψήκτρας  $H$  σε σχέση με το εμβαδό της επιφάνειας  $s$  για κάθε αλυσίδα. Στο Σχήμα 5.4a έχει σχεδιαστεί η ποσότητα  $\ln(H/\alpha^2)$  ως συνάρτηση της ποσότητας  $\ln(s)$  για την προαναφερθείσα ομάδα συστημάτων και έχει βρεθεί η σχέση κλιμάκωσης  $H\sim s^{-1.06\pm 0.08}$ .



**a**



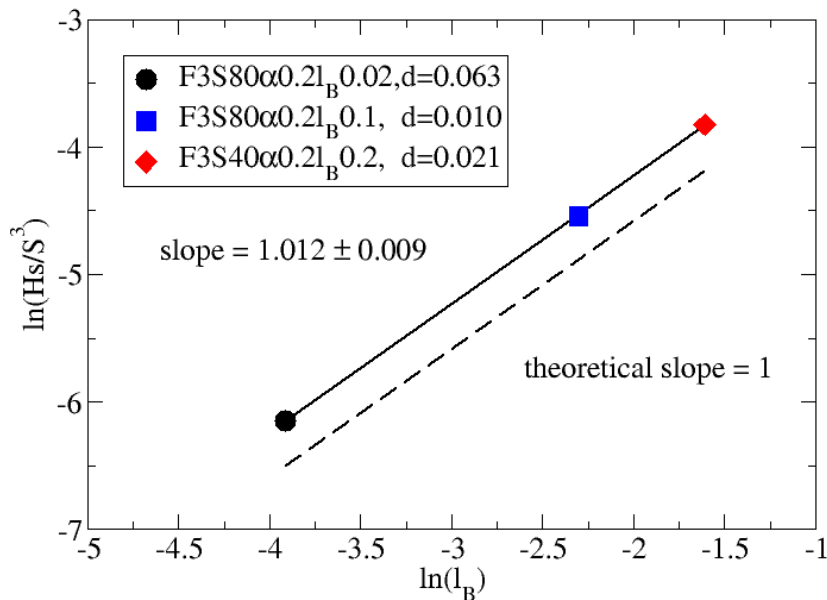
**b**

**Σχήμα 5.4.**  $\ln(H)$  σαν συνάρτηση του  $\ln(s)$  για ψήκτρες με το ίδιο ποσοστό αντισταθμιστικών ιόντων μέσα στον όγκο τους **(a)** για τα συστήματα  $F3S80\alpha0.4l_B0.001$ ,  $F3S80\alpha0.3l_B0.001$  και  $F3S80\alpha0.2l_B0.001$  με 21.5%, 24.1%, και 21.9% συμπυκνωμένα αντισταθμιστικά ιόντα **(b)** για τα συστήματα  $F3S80\alpha0.2l_B0.001$ ,  $F3S80\alpha0.3l_B0.001$  και  $F3S40\alpha0.2l_B0.001$  με 12%, 13.7% και 14.5% συμπυκνωμένα αντισταθμιστικά ιόντα.



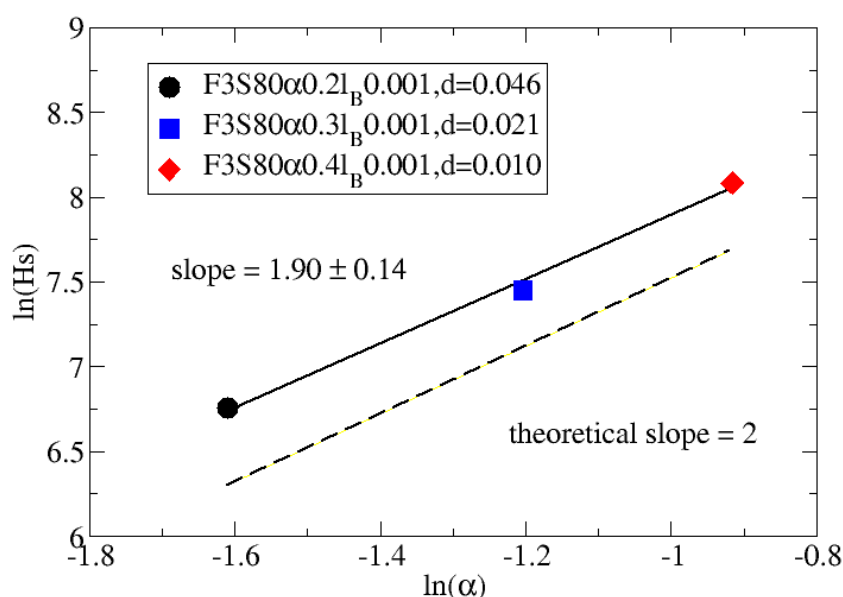
Στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν τα συστήματα  $F3S80\alpha0.2l_B0.001$ ,  $F3S80\alpha0.3l_B0.001$  και  $F3S40\alpha0.2l_B0.001$  με διαφορετικό ποσοστό φορτίου  $\alpha$ , διαφορετικό μήκος κλάδου  $S$  και πυκνότητα  $d$ . Το ποσοστό των αντισταθμιστικών ιόντων που βρίσκονται μέσα στις παραπάνω ψήκτρες είναι 12%, 13.7% και 14.5% αντίστοιχα. Στο Σχήμα 5.4b έχει σχεδιαστεί η ποσότητα  $\ln(H/\alpha^2 S^3)$  ως συνάρτηση της ποσότητας  $\ln(s)$  για την προαναφερθείσα ομάδα συστημάτων και έχει βρεθεί η σχέση κλιμάκωσης  $H \sim s^{-1.09 \pm 0.01}$ . Τα παραπάνω αποτελέσματα είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τις θεωρητικές προβλέψεις, όπου η σχέση κλιμάκωσης είναι  $H \sim s^{-1}$ .

Για τον εκθέτη του μήκους Bjerrum  $l_B$  χρησιμοποιήσαμε τα συστήματα  $F3S80\alpha0.2l_B0.02$ ,  $F3S80\alpha0.2l_B0.1$ ,  $F3S40\alpha0.2l_B0.2$  τα οποία έχουν διαφορετικό μήκος κλάδου  $S$ , διαφορετική πυκνότητα εμβολιασμού  $d$  και 85.04%, 84.31% και 84.0% συμπυκνωμένα αντισταθμιστικά ιόντα αντίστοιχα. Στο Σχήμα 5.5 παρουσιάζεται η σχέση κλιμάκωσης του ύψους  $H$  ως προς το μήκος Bjerrum  $l_B$ . Εδώ έχει σχεδιαστεί η ποσότητα  $\ln(Hs/S^3)$  ως συνάρτηση της ποσότητας  $\ln(l_B)$  για την παραπάνω ομάδα συστημάτων και έχει βρεθεί η σχέση κλιμάκωσης  $H \sim l_B^{1.012 \pm 0.009}$ , η οποία είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τη θεωρητική σχέση κλιμάκωσης  $H \sim l_B^1$ .



**Σχήμα 5.5.**  $\ln(H)$  σαν συνάρτηση του  $\ln(l_B)$  για ψήκτρες με το ίδιο ποσοστό αντισταθμιστικών ιόντων μέσα στον όγκο τους. Χρησιμοποιήθηκαν τα συστήματα  $F3S80\alpha0.2l_B0.02$ ,  $F3S80\alpha0.2l_B0.1$ ,  $F3S40\alpha0.2l_B0.2$  με 85.04%, 84.31% και 84.0% συμπυκνωμένα αντισταθμιστικά ιόντα.

Η σχέση κλιμάκωσης του ύψους  $H$  της ψήκτρας ως προς το κλάσμα φόρτισης  $\alpha$  απεικονίζεται στο Σχήμα 5.6. Χρησιμοποιώντας τα συστήματα  $F3S80\alpha0.2l_B0.001$ ,  $F3S80\alpha0.3l_B0.001$ ,  $F3S80\alpha0.4l_B0.001$  με διαφορετικό κλάσμα  $\alpha$ , διαφορετικά εμβαδά  $s$  και με 24.0%, 24.1%, 21.5% συμπυκνωμένα αντισταθμιστικά ιόντα αντίστοιχα βρέθηκε η σχέση κλιμάκωσης  $H \sim \alpha^{1.90 \pm 0.14}$  η οποία είναι σε καλή συμφωνία με την θεωρητική σχέση  $H \sim \alpha^2$ .

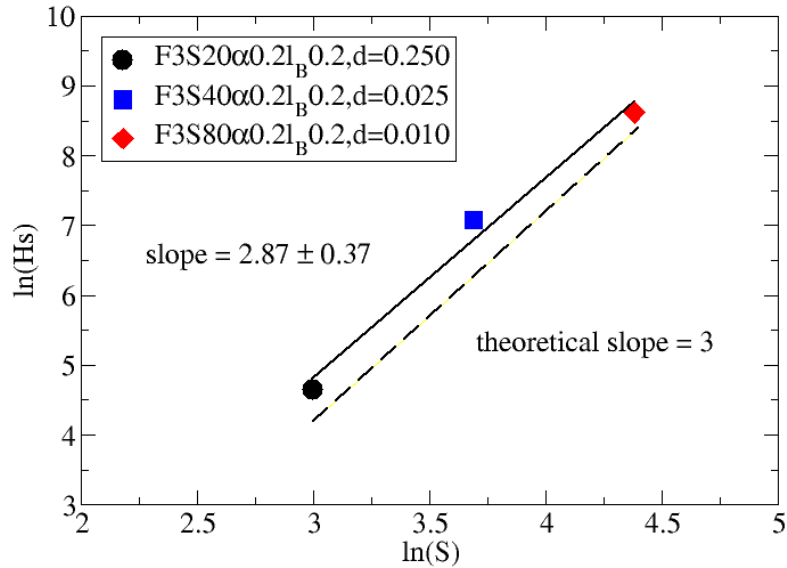


**Σχήμα 5.6.**  $\ln(H)$  σαν συνάρτηση του  $\ln(\alpha)$  για ψήκτρες με το ίδιο ποσοστό αντισταθμιστικών ιόντων μέσα στον όγκο τους. Χρησιμοποιήθηκαν τα συστήματα  $F3S80\alpha0.2l_B0.001$ ,  $F3S80\alpha0.3l_B0.001$ ,  $F3S80\alpha0.4l_B0.001$  με 24.0%, 24.1%, 21.5% συμπυκνωμένα αντισταθμιστικά ιόντα.

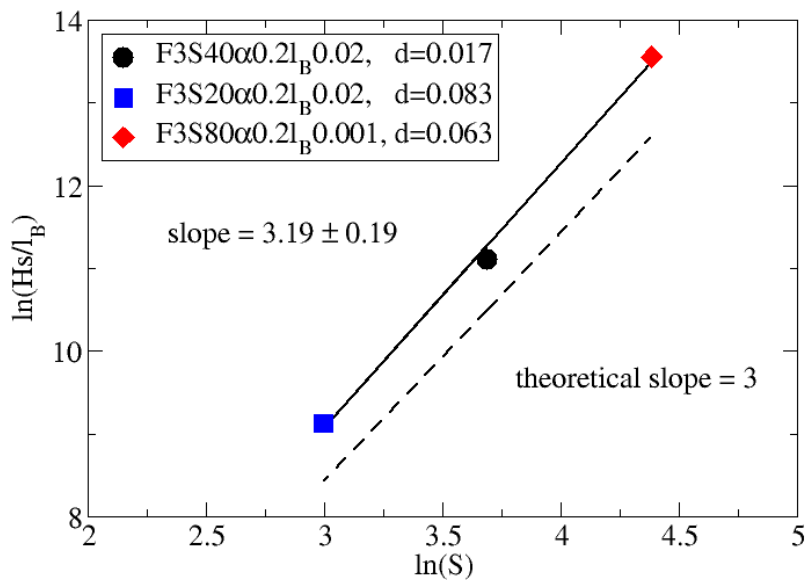
Για να βρεθεί η σχέση κλιμάκωσης του ύψους της ψήκτρας  $H$  ως προς το μήκος του κλάδου  $S$  χρησιμοποιήθηκαν τα συστήματα  $F3S20\alpha0.2l_B0.2$ ,  $F3S40\alpha0.2l_B0.2$  και  $F3S80\alpha0.2l_B0.2$  με 89.03%, 85.05% και 87.60% συμπυκνωμένα αντισταθμιστικά ιόντα αντίστοιχα και σε διαφορετικές πυκνότητες εμβολιασμού. Στο Σχήμα 5.7a παρουσιάζεται η σχέση της ποσότητας  $\ln(Hs)$  με την ποσότητα  $\ln(S)$  και βρίσκουμε έναν εκθέτη για το μήκος του κλάδου  $S$  ίσο με  $2.87 \pm 0.37$ .

Αντίστοιχα, με τα συστήματα  $F3S40\alpha0.2l_B0.02$ ,  $F3S20\alpha0.2l_B0.02$  και  $F3S80\alpha0.2l_B0.001$  με 46.4%, 46.1% και 31.2% συμπυκνωμένα αντισταθμιστικά ιόντα αντίστοιχα, διαφορετικά μήκη Bjerrum  $l_B$  και εμβαδά  $s$ , έχουμε εκθέτη ίσο με

$3.19 \pm 0.19$  (Σχήμα 5.7b). Και τα δύο αποτελέσματα βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τις θεωρητικές προβλέψεις της σχέσης  $H \sim S^3$ .



**a**

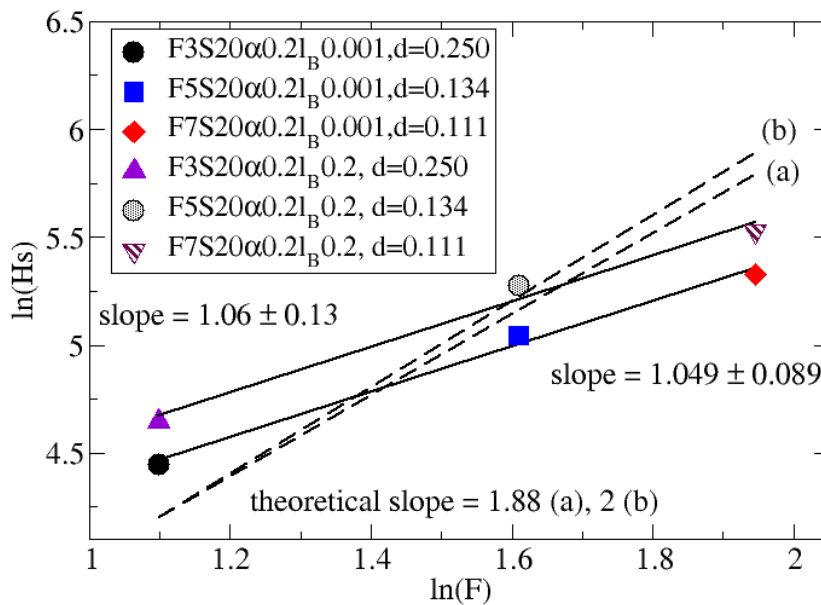


**b**

**Σχήμα 5.7.**  $\ln(H)$  σαν συνάρτηση του  $\ln(S)$  για ψήκτρες με το ίδιο ποσοστό αντισταθμιστικών ιόντων μέσα στον όγκο τους **(a)** για τα συστήματα  $F3S20\alpha0.2l_B0.2$ ,  $F3S40\alpha0.2l_B0.2$  και  $F3S80\alpha0.2l_B0.2$  με 89.03%, 85.05% και 87.60% συμπυκνωμένα αντισταθμιστικά ιόντα **(b)** για τα συστήματα  $F3S40\alpha0.2l_B0.02$ ,  $F3S20\alpha0.2l_B0.02$  και

$F3S80\alpha0.2l_B0.001$  με 46.4%, 46.1% και 31.2% συμπυκνωμένα αντισταθμιστικά ιόντα.

Λαμβάνοντας υπόψη τα συστήματα  $F3S20\alpha0.2l_B0.001$ ,  $F5S20\alpha0.2l_B0.001$  και  $F7S20\alpha0.2l_B0.001$  με 4.6%, 4.8% και 4.8% συμπυκνωμένα αντισταθμιστικά ιόντα αντίστοιχα, βρίσκουμε έναν εκθέτη για τον αριθμό των κλάδων  $F$  ίσο με  $1.049 \pm 0.089$ . Τα ίδια συστήματα με  $l_B=0.2\sigma$  και ποσοστό συμπυκνωμένων αντισταθμιστικών ιόντων 89.03%, 87.85% και 87.82% αντίστοιχα δίνουν εκθέτη για το  $F$  ίσο με  $1.06 \pm 0.13$ . Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.8.



**Σχήμα 5.8.**  $\ln(H)$  σαν συνάρτηση του  $\ln(F)$  για ψήκτρες με το ίδιο ποσοστό αντισταθμιστικών ιόντων μέσα στον όγκο τους. Παρουσιάζονται τα συστήματα  $F3S20\alpha0.2l_B0.001$ ,  $F5S20\alpha0.2l_B0.001$  και  $F7S20\alpha0.2l_B0.001$  με 4.6%, 4.8% και 4.8% συμπυκνωμένα αντισταθμιστικά ιόντα και τα ίδια συστήματα με  $l_B=0.2\sigma$  και ποσοστό συμπυκνωμένων αντισταθμιστικών ιόντων 89.03%, 87.85% και 87.82%.

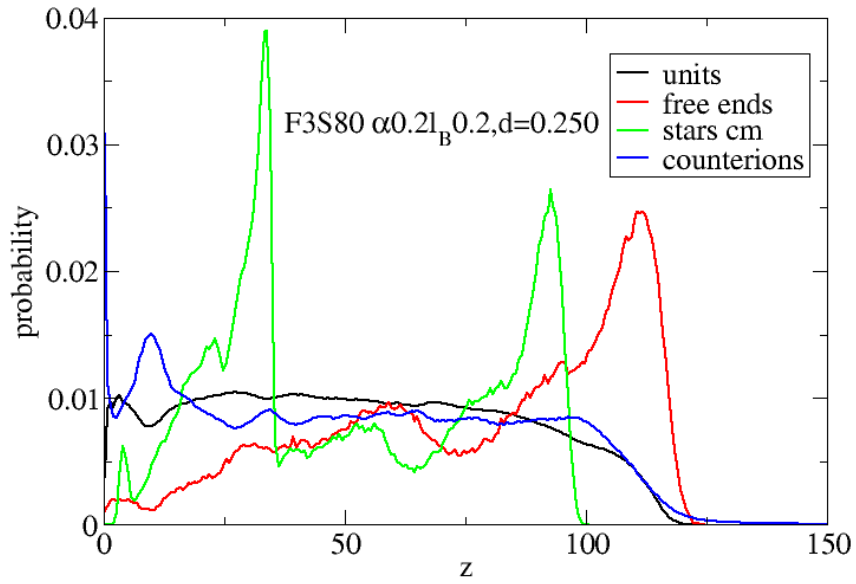
Οι θεωρητικές τιμές του ύψους της ψήκτρας  $H$  δίνονται από τις εκφράσεις  $H \sim F^1(\arccos((F-1)/F)^{1/2})^{-2}$ . Για  $F=3$  και  $F=100$  η έκφραση  $F^1(\arccos((F-1)/F)^{1/2})^{-2}$  παίρνει τις τιμές  $F^{1.88}$  και  $F^2$  αντίστοιχα. Σε σύγκριση με τις θεωρητικές τιμές μπορούμε να παρατηρήσουμε μια διαφορά στον εκθέτη του  $F$ . Συνήθως οι θεωρίες κλιμάκωσης λειτουργούν καλύτερα για αλυσίδες με μεγάλο αριθμό διακλάδωσης  $F^4$ .

Συνοψίζοντας, για ψήκτρες που σχηματίζονται από πολυηλεκτρολυτικές αστεροειδείς αλυσίδες με μικρό αριθμό διακλάδωσης  $F$ , βρέθηκε ότι το ύψος της ψήκτρας περιγράφεται από την σχέση κλιμάκωσης  $H \sim \alpha^2 l_B F^{1.05 \pm 0.09} S^3 s^{-1}$ . Αυτή η σχέση είναι σχεδόν παρόμοια με την αντίστοιχη που περιγράφει το ύψος της ψήκτρας με γραμμικές πολυηλεκτρολυτικές αλυσίδες, με μοριακό βάρος ίσο με το μήκος κλάδου του αστεριού και σε πυκνότητα εμβολιασμού ίση με  $s/F$ ,  $H \sim \alpha^2 l_B F S^3 s^{-1}$ . Η κύρια ποιοτική διαφορά μεταξύ των δύο ψηκτρών σχετίζεται με την εσωτερική τους διαστρωμάτωση. Στις ψήκτρες που σχηματίζονται από γραμμικές αλυσίδες οι τερματικές δομικές μονάδες διανέμονται παντού στον όγκο της ψήκτρας ενώ σε εκείνες που σχηματίζονται από αστεροειδείς αλυσίδες οι τερματικές δομικές μονάδες βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια και στην μέση της ψήκτρας. Έτσι υπάρχουν δύο διαφορετικοί πληθυσμοί (ψηλές και κοντές αλυσίδες) ώστε να διατηρηθεί σταθερή η πυκνότητα της ψήκτρας<sup>115,117</sup>.

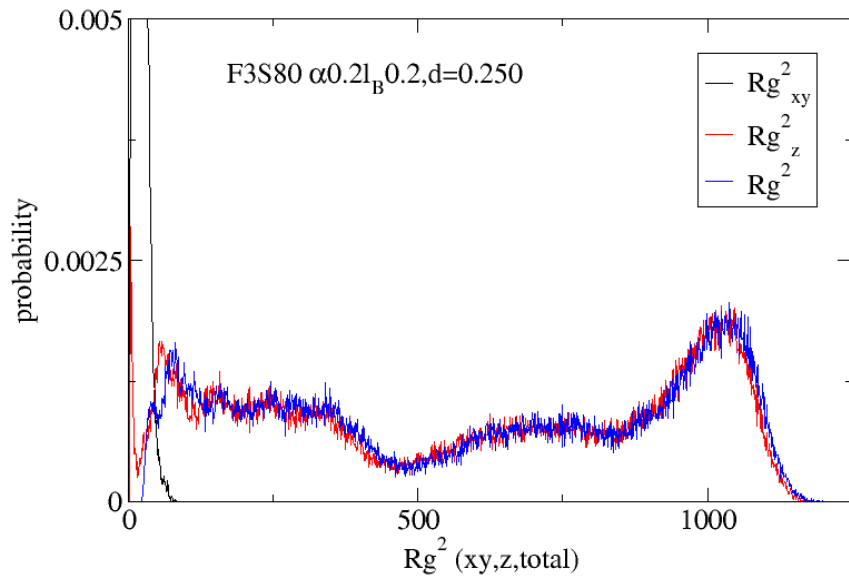
Οι τιμές που έχουμε για την ωσμωτική περιοχή είναι πολύ λίγες σε σχέση με αυτές της φορτισμένης περιοχής. Έτσι, υπολογίσαμε τους εκθέτες χρησιμοποιώντας μόνον δύο τιμές με σχεδόν ίδιο ποσοστό συμπυκνωμένων αντισταθμιστικών ιόντων μέσα στη ψήκτρα. Παίρνοντας τα συστήματα  $\{F7S10\alpha l_B 2, d=0.019\sigma^{-2}, 95.66\% \text{ c.c}\}$  και  $\{F7S15\alpha l_B 1.5, d=0.014\sigma^{-2}, 95.17\% \text{ c.c}\}$ ,  $\{F5S10\alpha 0.8 l_B 3, d=0.013\sigma^{-2}, 95.64\% \text{ c.c}\}$  και  $\{F5S15\alpha l_B 2, d=0.017\sigma^{-2}, 95.42\% \text{ c.c}\}$ , και  $\{F5S15\alpha l_B 2, d=0.017\sigma^{-2}, 95.42\% \text{ c.c}\}$  και  $\{F7S10\alpha l_B 2, d=0.019\sigma^{-2}, 95.66\% \text{ c.c}\}$  βρήκαμε τη σχέση  $H \sim S^{0.94} \alpha^{0.302} F^{0.2}$ . Η θεωρητική έκφραση για το ύψος της ψήκτρας που σχηματίζεται από αστεροειδείς πολυηλεκτρολυτικές αλυσίδες με μικρό και μεγάλο αριθμό διακλάδωσης είναι  $H \sim S \alpha^{1/2} F^{0.44}$  και  $H \sim S \alpha^{1/2} F^{1/2}$  αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης είναι σε καλή συμφωνία με τις θεωρητικές προβλέψεις για τον εκθέτη του μήκους κλάδου  $S$  αλλά διαφωνούν στους εκθέτες του κλάσματος φόρτισης  $\alpha$  και του αριθμού διακλάδωσης  $F$ .

### 5.3.3. Εσωτερική διαστρωμάτωση της πολυηλεκτρολυτικής ψήκτρας σε διαφορετικές περιοχές.

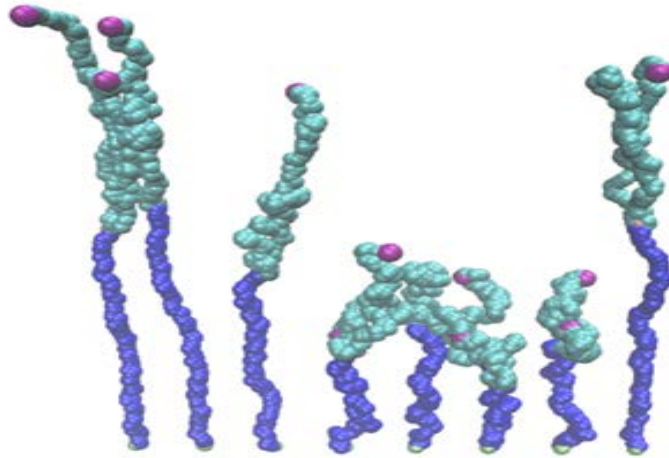
Ξεκινάμε την ανάλυσή μας με το σύστημα  $F3S80a0.2I_B0.2$  σε πυκνότητες  $d=0.250$ ,  $0.125$  και  $0.021\sigma^{-2}$ . Σε αυτές τις πυκνότητες οι ψήκτρες είναι στην SSB, στην σχεδόν αφόρτιστη περιοχή (QnB) και στην φορτισμένη περιοχή (PB) (Πίνακας 1). Στο Σχήμα 5.9a απεικονίζονται οι πιθανότητες να βρεθεί σε απόσταση  $z$  κάθετη στην επιφάνεια μια δομική μονάδα του αστεριού, τα ελεύθερα άκρα του, το κέντρο μάζας του και τα αντισταθμιστικά ιόντα, για την πυκνότητα εμβολιασμού  $d=0.250\sigma^{-2}$ . Η πιθανότητα να βρεθεί οποιαδήποτε δομική μονάδα αστεριού σε ύψος  $z$  από την επιφάνεια, αποκαλύπτει μια περιοχή με σταθερή πυκνότητα για ένα ευρύ φάσμα για τις τιμές  $z$ . Παρόμοια περιοχή για ένα ευρύ φάσμα τιμών  $z$  βρέθηκε και για την κατανομή των αντισταθμιστικών ιόντων, υποδεικνύοντας μια σταθερή πυκνότητα για την ψήκτρα. Κοντά στην επιφάνεια υπάρχει μια πολύ μικρή περιοχή η οποία είναι εμπλουτισμένη με αντισταθμιστικά ιόντα. Αυτό συμβαίνει λόγω της ανακλαστικότητας της επιφάνειας. Για μεγάλες τιμές του  $z$ , η πιθανότητα κατανομής των δομικών μονάδων των αστεριών φθίνει απότομα και εξαφανίζεται για  $z=120$ , κοντά στη μέγιστη διαδρομή της αλυσίδας (longest path)  $N=160$  των αλυσίδων, υποδεικνύοντας πολύ τεντωμένους κλάδους. Η πιθανότητα κατανομής του κέντρου μάζας των αστεριών είναι τρίπτυχη, υποδεικνύοντας την ύπαρξη τριών ειδών από πληθυσμούς αστεριών. Η κατανομή της συνιστώσας  $z$  του μέσου τετραγώνου της ακτίνας περιστροφής,  $\langle Rg_z^2 \rangle$  (Σχήμα 5.9b) είναι επίσης τρίπτυχη και παίρνει πολύ μεγαλύτερες τιμές από εκείνες της συνιστώσας στο επίπεδο  $xy$ ,  $\langle Rg_{xy}^2 \rangle$ , λόγω του ότι τα αστέρια είναι τεντωμένα κατά των άξονα  $z$ . Η προαναφερθείσα κατανομή  $\langle Rg_z^2 \rangle$  αποτελείται από κοντές αστεροειδείς αλυσίδες κοντά στην τιμή  $\langle Rg_z^2 \rangle=80$ , ενδιάμεσου μεγέθους αλυσίδες κοντά στην τιμή  $\langle Rg_z^2 \rangle=700$  και ψηλά αστέρια με  $\langle Rg_z^2 \rangle=1050$ . Ο πληθυσμός των κοντύτερων αστεριών είναι μεγαλύτερος από εκείνο των ενδιάμεσων ή των ψηλών αστεριών, το οποίο μπορεί να παρατηρηθεί από την κατανομή πιθανότητας του κέντρου μάζας και από την ακτίνα περιστροφής  $\langle Rg_z^2 \rangle$ . Η κατανομή των ελεύθερων άκρων είναι τρίπτυχη όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.9a. Ο πληθυσμός των ψηλών αστεριών παρουσιάζει ένα αιχμηρό μέγιστο κοντά στην άκρη της ψήκτρας. Η ανάλυση από τα στιγμιότυπα δείχνει ότι υπάρχει μια δυναμική ισορροπία μεταξύ των κοντών, των ενδιάμεσων και ψηλών αστεριών.



**a**



**b**



c

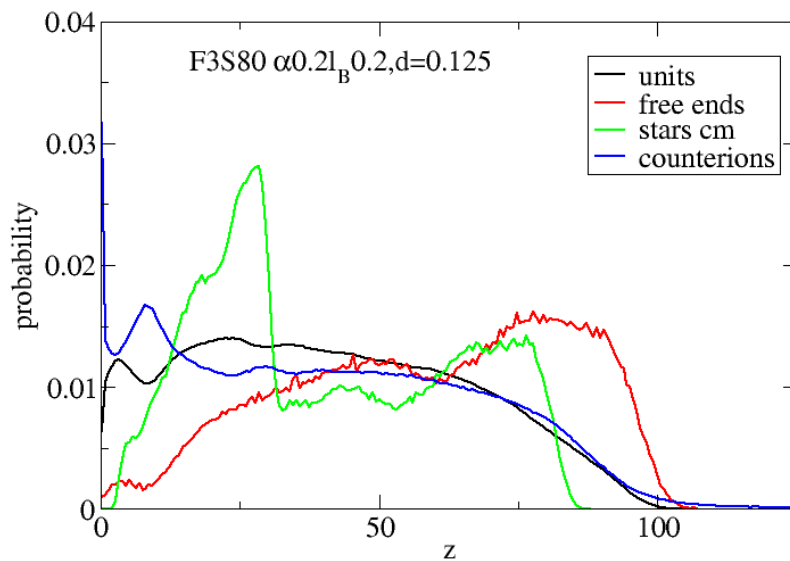
**Σχήμα 5.9.** Πιθανότητα κατανομής πυκνότητας (a) του ύψους  $z$  των δομικών μονάδων, των ελεύθερων άκρων, των αντισταθμιστικών ιόντων και του κέντρου μάζας (b) των  $\langle Rg_{xy}^2 \rangle$ ,  $\langle Rg_z^2 \rangle$  και  $\langle Rg^2 \rangle$  (c) στιγμιότυπο προσομοίωσης για το σύστημα  $F3S80\alpha0.2I_B0.2$  σε πυκνότητα εμβολιασμού  $d=0.250\sigma^{-2}$  (περιοχή SSB).

Η σταθερή πυκνότητα της ψήκτρας παραμένει όχι μόνο από την ύπαρξη των διαφόρων τύπων αστεροειδών αλυσίδων αλλά επίσης και από την αναδίπλωση (backfolding) των κλάδων των αστεριών. Όπως αναφέραμε παραπάνω, ένας κλάδος λέμε ότι αναδιπλώνεται<sup>115</sup> όταν η γωνία μεταξύ του άκρη εις άκρη διανύσματος του κλάδου και του  $z$  άξονα είναι μεγαλύτερη από  $\pi/2$ . Τα αποτελέσματά μας για το σύστημα  $F3S80\alpha0.2I_B0.2$  σε πυκνότητα εμβολιασμού  $d=0.250\sigma^{-2}$  δείχνουν ότι η πιθανότητα ένας κλάδος να αναδιπλωθεί είναι 7.27%, η αντίστοιχη πιθανότητα για δύο κλάδους να αναδιπλωθούν είναι 0.83%. ενώ οι περισσότεροι από τους κλάδους (91.9%) δεν αναδιπλώνονται (Πίνακας 2).

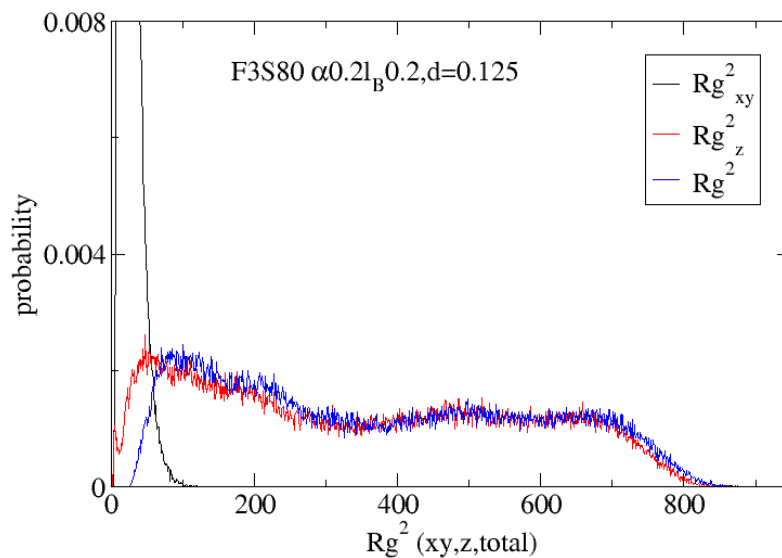
Στη συνέχεια μελετάμε το σύστημα  $F3S80\alpha0.2I_B0.2$  σε πυκνότητα εμβολιασμού  $d=0.125\sigma^{-2}$  το οποίο βρέθηκε στην σχεδόν αφόρτιστη περιοχή (QnB) όπου οι μη-ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις καθορίζουν το ύψος της ψήκτρας. Από το Σχήμα 5.10a παρατηρούμε ότι όταν η πυκνότητα εμβολιασμού μειώνεται, η απόσταση  $z$  της άκρης της ψήκτρας από την επιφάνεια μειώνεται σημαντικά. Αυτό συμβαίνει επειδή τα αστέρια είναι λιγότερο τεντωμένα λόγω του περισσότερου ελεύθερου χώρου. Η πιθανότητα κατανομής της ποσότητας  $\langle Rg_z^2 \rangle$  (Σχήμα 5.10b) είναι επίσης τρίπτυχη υποδηλώνοντας την παρουσία από τρεις διαφορετικούς πληθυσμούς αστεριών. Όπως



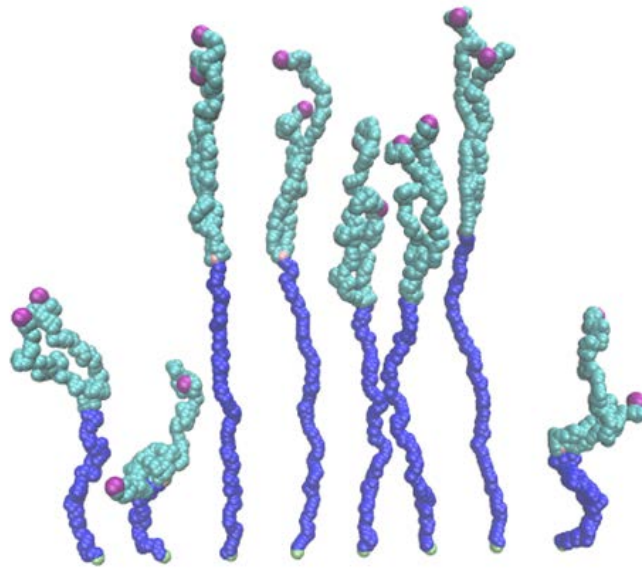
αναμενόταν, ο διπλασιασμός του ελεύθερου χώρου για κάθε αστεροειδή αλυσίδα στην ψήκτρα οδηγεί στην μείωση των συμπυκνωμένων αντισταθμιστικών ιόντων μέσα σε αυτή κατά περίπου 2% και στην αύξηση της τιμής  $\langle Rg_{xy}^2 \rangle$ . Η πιθανότητα ένας κλάδος να αναδιπλωθεί αυξάνει στο 9.86%. Γενικά, παρατηρούμε ότι σε κάποια συστήματα υπάρχει περίπτωση ένας από τους δύο κλάδους να αναδιπλώνεται πιο συχνά από τον άλλο. Αυτό οφείλεται στο ότι τα τυχαία φορτία των δομικών μονάδων είναι σε διαφορετικές θέσεις για κάθε κλάδο.



**a**



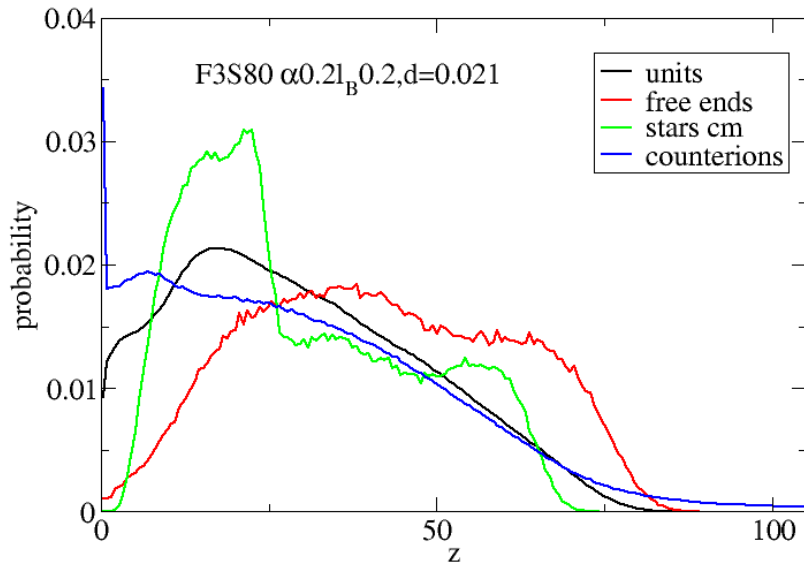
**b**



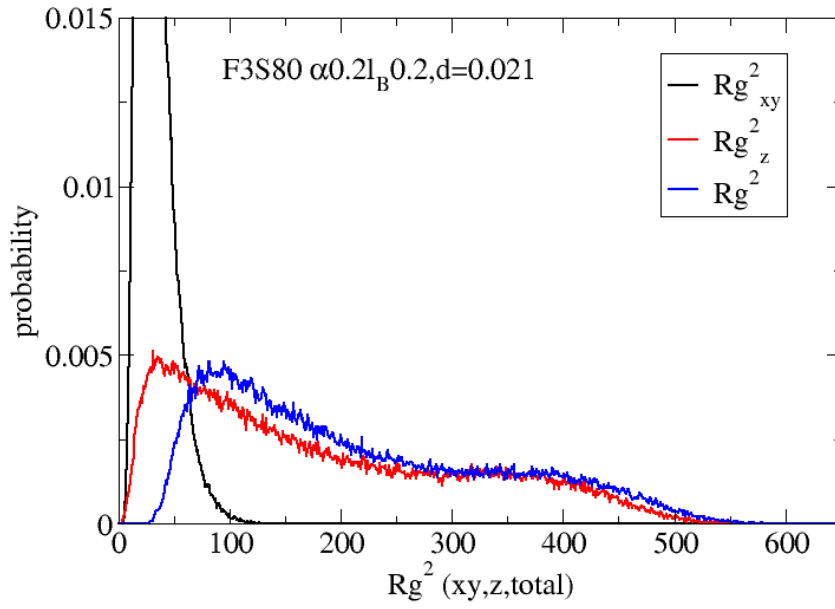
c

**Σχήμα 5.10.** Πιθανότητα κατανομής πυκνότητας (a) του z των δομικών μονάδων, των ελεύθερων άκρων, των αντισταθμιστικών ιόντων και του κέντρου μάζας (b) των  $\langle Rg_{xy}^2 \rangle$ ,  $\langle Rg_z^2 \rangle$  και  $\langle Rg^2 \rangle$  (c) στιγμιότυπο προσομοίωσης για το σύστημα  $F3S80a0.2l_B0.2$  σε πυκνότητα εμβολιασμού  $d=0.125\sigma^{-2}$  (περιοχή QnB).

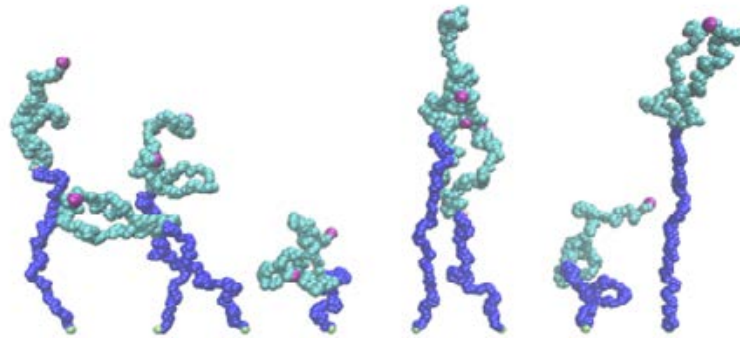
Στην πυκνότητα εμβολιασμού  $d=0.021\sigma^{-2}$  η αστεροειδής ψήκτρα ανήκει στην φορτισμένη περιοχή (PB). Ο αριθμός των συμπυκνωμένων αντισταθμιστικών ιόντων μειώνεται κατά περίπου 4% σε σχέση με την προηγούμενη πυκνότητα. Η πιθανότητα ένας κλάδος να αναδιπλωθεί αυξάνει σημαντικά στο 19%. Η συνέπεια της αυξημένης αναδίπλωσης ενός κλάδου είναι η αύξηση της συγκέντρωσης των ελεύθερων άκρων κοντά στην επιφάνεια και η μεγαλύτερη πυκνότητα της κεντρικής περιοχής της ψήκτρας όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.11a. Και οι δύο πιθανότητες κατανομής του κέντρου μάζας και της ποσότητας  $\langle Rg_z^2 \rangle$  είναι δίπτυχες, υποδεικνύοντας την ύπαρξη δύο πληθυσμών με κοντές και ψηλές αστεροειδείς αλυσίδες (Σχήμα 5.11b)



**a**



**b**

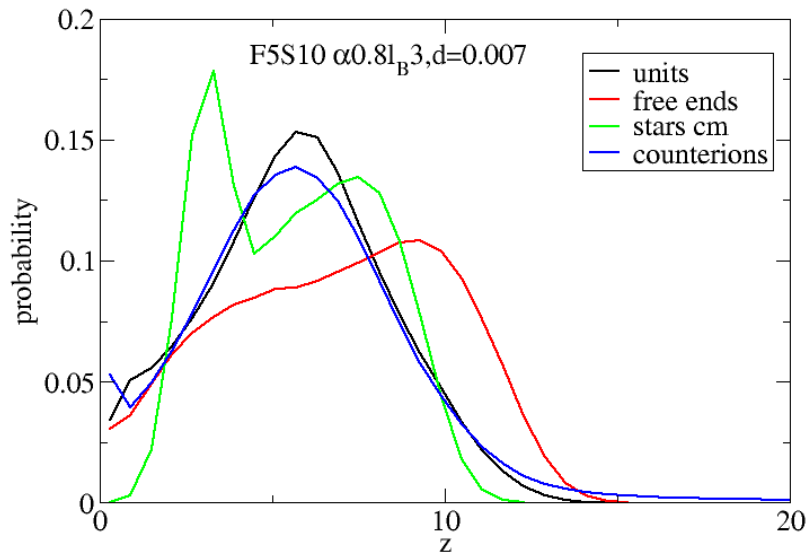


c

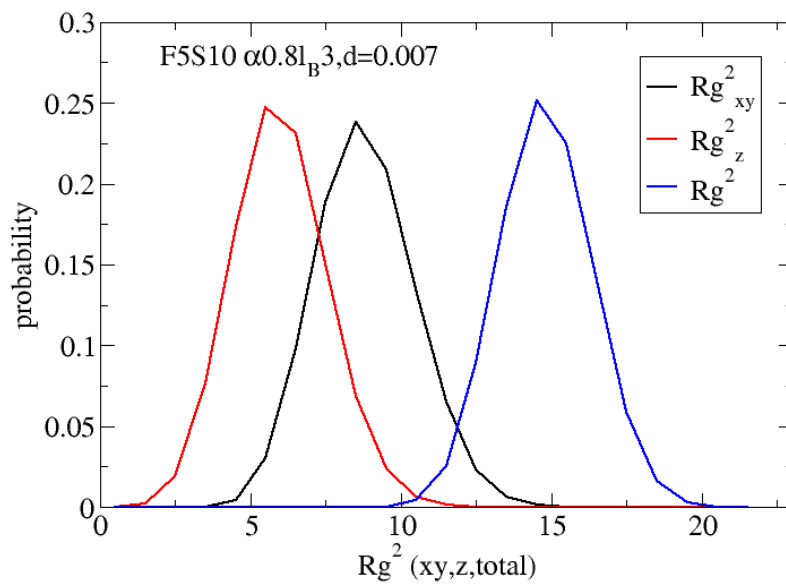
**Σχήμα 5.11.** Πιθανότητα κατανομής πυκνότητας (a) του  $z$  των δομικών μονάδων, των ελεύθερων άκρων, των αντισταθμιστικών ιόντων και του κέντρου μάζας (b) των  $\langle Rg_{xy}^2 \rangle$ ,  $\langle Rg_z^2 \rangle$  και  $\langle Rg^2 \rangle$  (c) στιγμιότυπο προσομοίωσης για το σύστημα  $F3S80\alpha 0.2l_B 0.2$  σε πυκνότητα εμβολιασμού  $d=0.021\sigma^{-2}$  (περιοχή PB).

Για την μελέτη της εσωτερικής διαμόρφωσης της αστεροειδούς ψήκτρας στην ωσμωτική περιοχή όπου υπάρχουν μονές αλυσίδες (ISo) και της ωσμωτικής περιοχής (OB) χρησιμοποιήσαμε τα δεδομένα από τα συστήματα  $F5S10\alpha 0.8l_B 3$  και  $F7S15\alpha 1l_B 1.5$  σε πυκνότητες εμβολιασμού  $d=0.007$  και  $d=0.019\sigma^{-2}$  αντίστοιχα. Στο Σχήμα 5.12a απεικονίζονται οι πιθανότητες να βρεθεί μια δομική μονάδα αστεριού, τα ελεύθερα άκρα του αστεριού, το κέντρο μάζας του αστεριού και τα αντισταθμιστικά ιόντα σε απόσταση  $z$  κάθετη στην επιφάνεια για το σύστημα  $F5S10\alpha 0.8l_B 3$  στην ISo περιοχή. Παρατηρούμε ότι και οι δύο πιθανότητες κατανομής των δομικών μονάδων των αστεριών και των αντισταθμιστικών ιόντων είναι μονότονες, εξαιτίας της αρχιτεκτονικής του μονού αστεριού, που είναι απομακρυσμένο από τα άλλα αστέρια, όπου η πυκνότητα αυξάνεται όσο πλησιάζουμε το κέντρο του αστεριού και η πλειονότητα των αντισταθμιστικών ιόντων συμπυκνώνονται στις δομικές μονάδες του αστεριού. Η κατανομή της ακτίνας περιστροφής  $\langle Rg_z^2 \rangle$  είναι μιας πτυχής (Σχήμα 5.12b), υποδεικνύοντας ότι οι αλυσίδες σχηματίζουν μόνο έναν πληθυσμό. Στην περιοχή αυτή το σχήμα των αλυσίδων μοιάζει με εκείνο των μανιταριών (Σχήμα 5.12d) Τα αντίστοιχα αποτελέσματα για το σύστημα  $F7S15\alpha 1l_B 1.5$  στην ωσμωτική περιοχή παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.13. Μπορεί να παρατηρηθεί ότι και οι δύο πιθανότητες

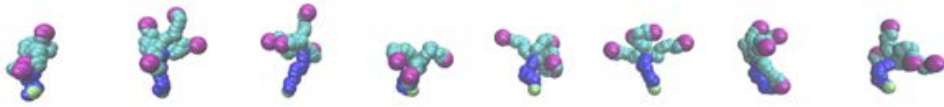
κατανομής των δομικών μονάδων του αστεριού και των αντισταθμιστικών ιόντων είναι δίπτυχες περιγράφοντας την συνεισφορά από τις μη ενδοδιαπερατές αστεροειδείς αλυσίδες τοποθετημένες κοντά στο χώρο.



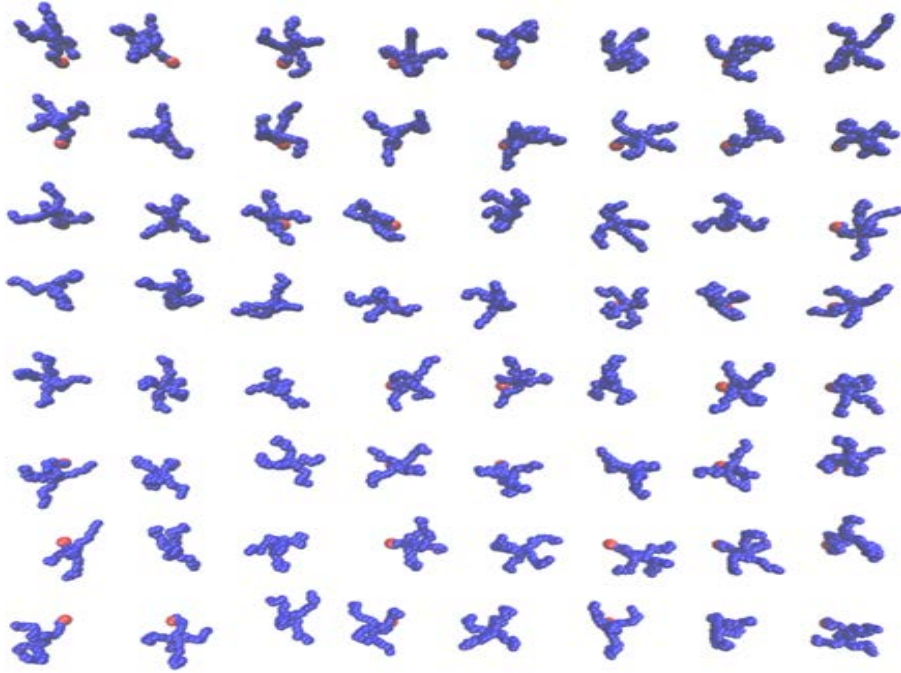
**a**



**b**

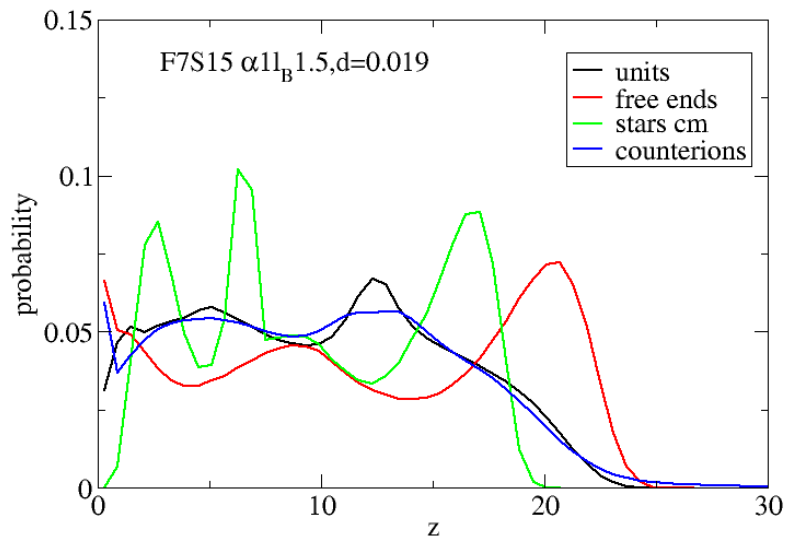


c

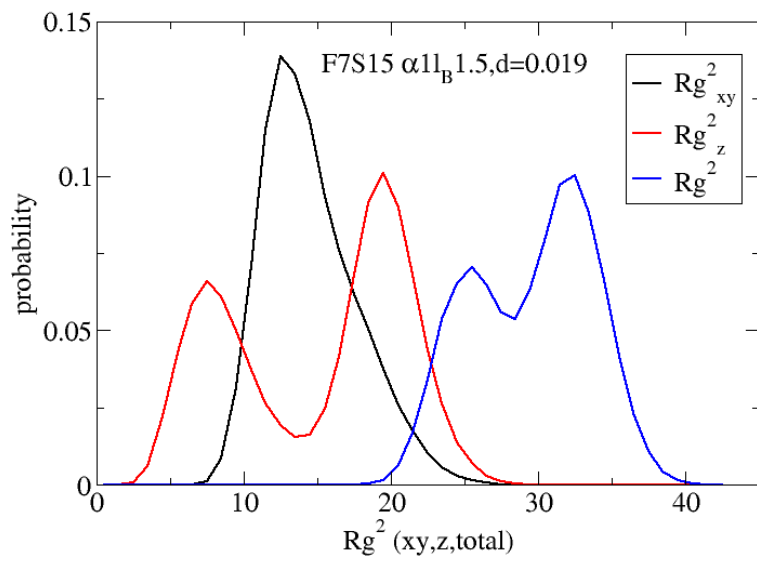


d

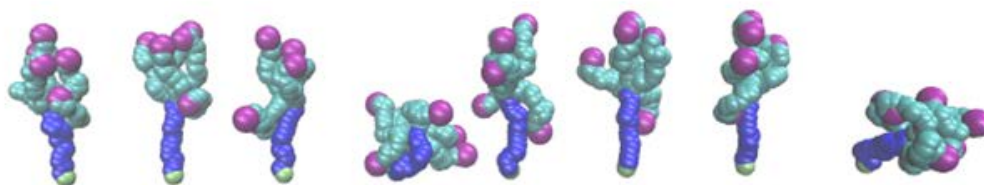
**Σχήμα 5.12.** Πιθανότητα κατανομής πυκνότητας **(a)** του  $z$  των δομικών μονάδων, των ελεύθερων άκρων, των αντισταθμιστικών ιόντων και του κέντρου μάζας **(b)** των  $\langle Rg_{xy}^2 \rangle$ ,  $\langle Rg_z^2 \rangle$  και  $\langle Rg^2 \rangle$  **(c)**, **(d)** στιγμιότυπα προσομοίωσης για το σύστημα  $F5S10a0.8lB3$  σε πυκνότητα εμβολιασμού  $d=0.007\sigma^{-2}$  (περιοχή ISo)



**a**



**b**

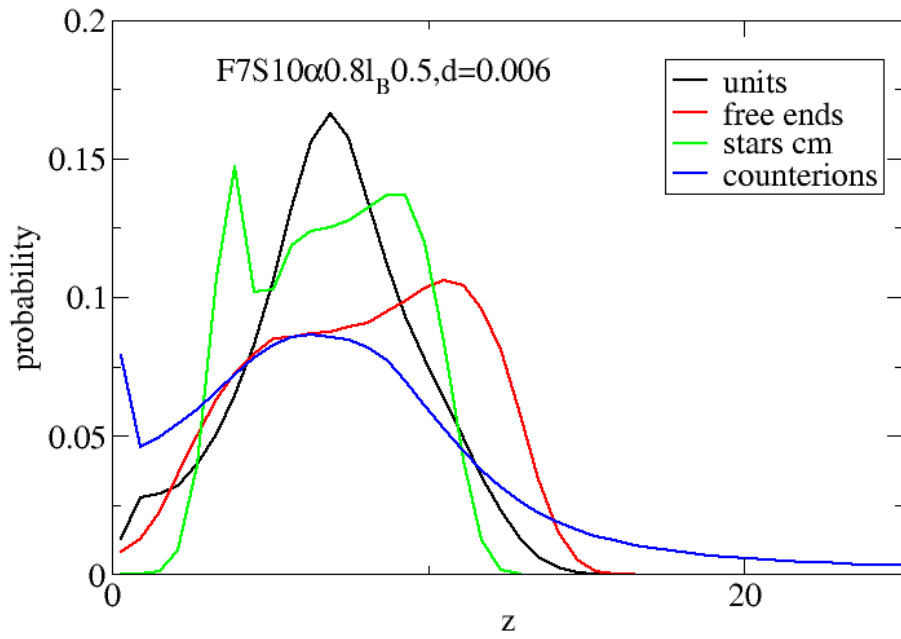


**c**

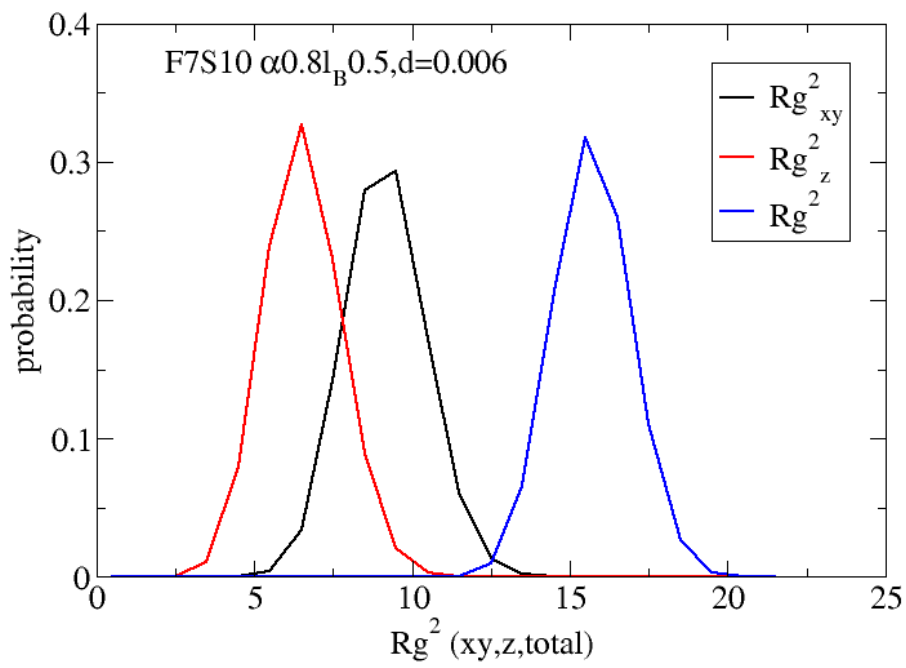
**Σχήμα 5.13.** Πιθανότητα κατανομής πυκνότητας **(a)** του  $z$  των δομικών μονάδων, των ελεύθερων άκρων, των αντισταθμιστικών ιόντων και του κέντρου μάζας **(b)** των  $\langle Rg_{xy}^2 \rangle$ ,  $\langle Rg_z^2 \rangle$  και  $\langle Rg^2 \rangle$  **(c)** στιγμιότυπο προσομοίωσης για το σύστημα  $F7S15a1l_B1.5$  σε πυκνότητα εμβολιασμού  $d=0.019\sigma^{-2}$  (περιοχή OB)

Τέλος στο Σχήμα 5.14a απεικονίζονται οι πιθανότητες να βρεθεί μια δομική μονάδα αστεριού, τα ελεύθερα άκρα του αστεριού, το κέντρο μάζας του αστεριού και τα αντισταθμιστικά ιόντα σε απόσταση  $z$  κάθετη στην επιφάνεια για το σύστημα  $F7S10a0.8l_B0.5$  στην ISc περιοχή, ενώ στο Σχήμα 5.14b απεικονίζεται η πιθανότητα κατανομής του  $\langle Rg^2 \rangle$  και οι συνιστώσες του. Παρατηρούμε ότι υπάρχουν πολλές ομοιότητες με το σύστημα που αναλύσαμε για την ISo περιοχή. Οι πιθανότητες κατανομής των δομικών μονάδων των αστεριών και των αντισταθμιστικών ιόντων είναι μονότονες, εξαιτίας της αρχιτεκτονικής του μονού αστεριού. Η κατανομή της ακτίνας περιστροφής  $\langle Rg_z^2 \rangle$  είναι μιας πτυχής (Σχήμα 5.14b), υποδεικνύοντας ότι οι αλυσίδες σχηματίζουν μόνο έναν πληθυσμό. Στην περιοχή αυτή το σχήμα των αλυσίδων μοιάζει με το σχήμα των μανιταριών (Σχήμα 5.14d).





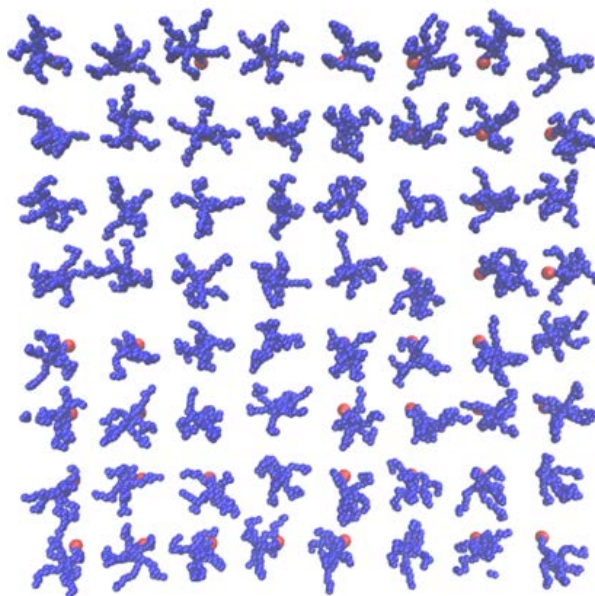
**a**



**b**



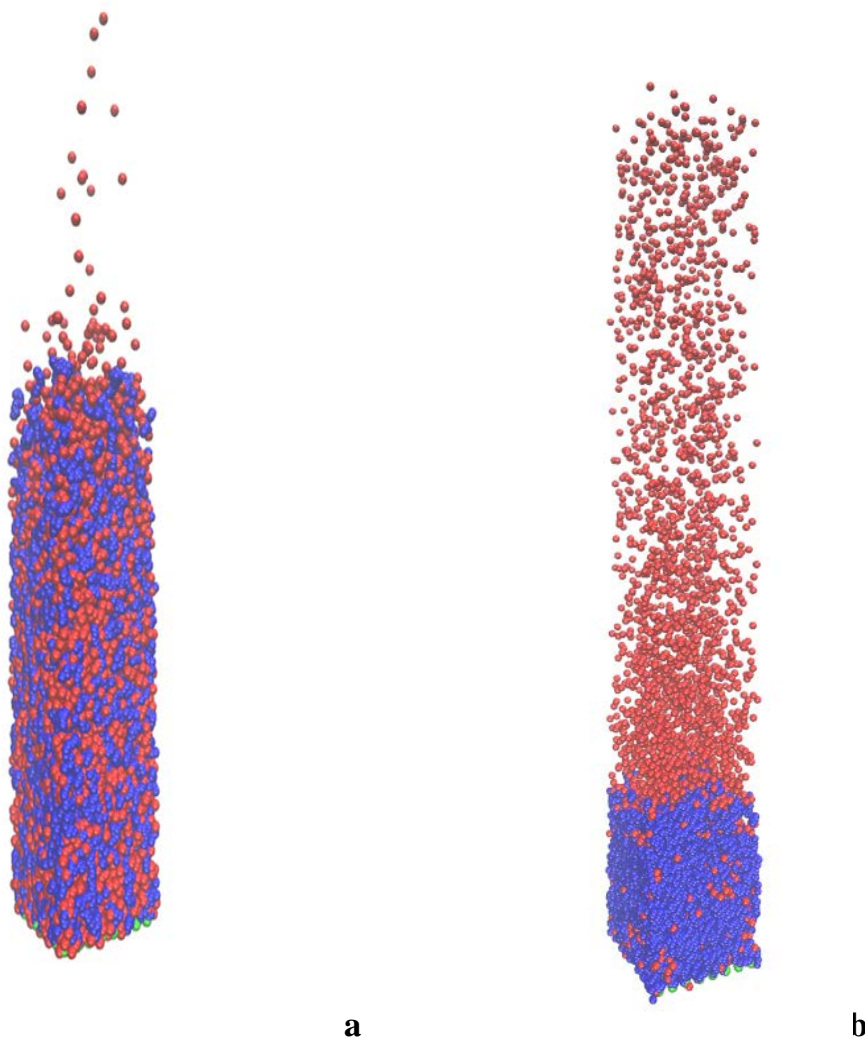
**c**



**d**

**Σχήμα 5.14.** Πιθανότητα κατανομής πυκνότητας **(a)** του  $z$  των δομικών μονάδων, των ελεύθερων άκρων, των αντισταθμιστικών ιόντων και του κέντρου μάζας **(b)** των  $\langle Rg_{xy}^2 \rangle, \langle Rg_z^2 \rangle$  και  $\langle Rg^2 \rangle$  **(c)**, **(d)** στιγμιότυπα προσομοίωσης για το σύστημα  $F7S10\alpha 0.8l_B 0.5$  σε πυκνότητα εμβολιασμού  $d=0.006\sigma^{-2}$  (περιοχή ISc)

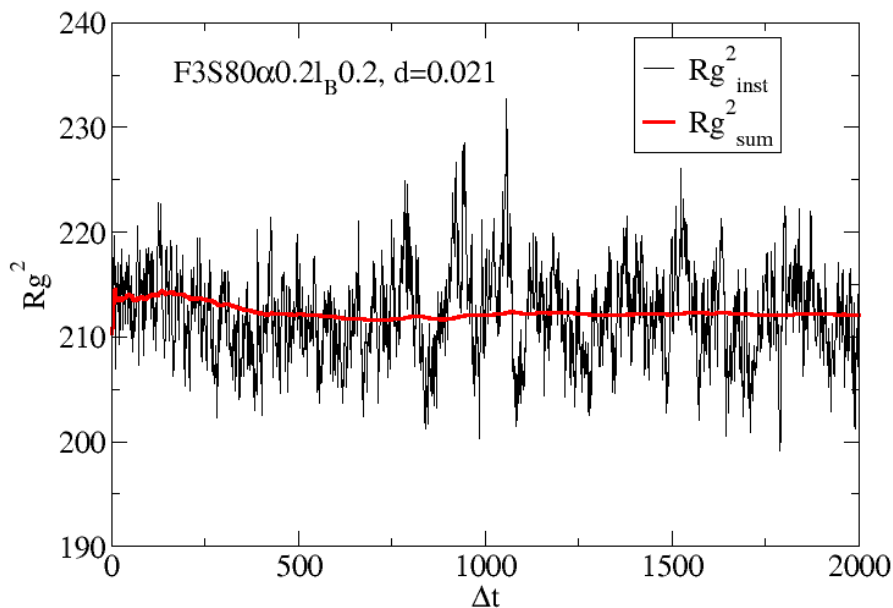
Όπως αναφέραμε προηγουμένως οι πολυηλεκτρολυτικές ψήκτρες μπορούν είτε να εγκλωβίζουν τα κινούμενα αντισταθμιστικά ιόντα μέσα στον όγκο τους είτε να τα αφήνουν ελεύθερα στο διάλυμα. Στο Σχήμα 5.15 παρουσιάζονται δύο στιγμιότυπα από την προσομοίωση όπου φαίνεται ξεκάθαρα η παραπάνω διάκριση.



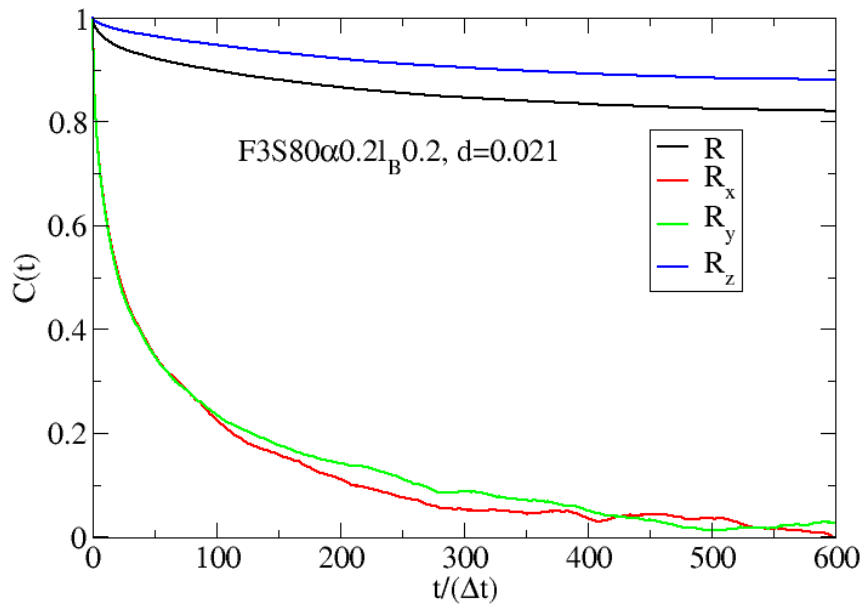
**Σχήμα 5.15.** (a) Στιγμιότυπο προσομοίωσης πολυηλεκτρολυτικής ψήκτρας στην οποία τα αντισταθμιστικά ιόντα είναι συμπυκνωμένα μέσα στον όγκο της, (b) στιγμιότυπο προσομοίωσης πολυηλεκτρολυτικής ψήκτρας στην οποία τα αντισταθμιστικά ιόντα είναι ελεύθερα στο διάλυμα.

Τέλος, να διευκρινίσουμε ότι η παραγωγική προσομοίωση των 12.000.000 χρονικών βημάτων είναι επαρκής για να ισορροπήσουν τα συστήματα και να πάρουμε αξιόπιστα αποτελέσματα. Στο Σχήμα 5.16α παρουσιάζεται η στιγμιαία ακτίνα περιστροφής και η μέση τιμή της για την ψήκτρα  $F3S80\alpha0.2I_B0.2d0.021$ . Παρατηρούμε ότι από την αρχή σχεδόν της προσομοίωσης, η μέση τιμή της ακτίνας περιστροφής δεν παρουσιάζει διακυμάνσεις και είναι σταθερή στην τιμή 212.

Άλλος ένας τρόπος για να διαπιστώσουμε ότι τα συστήματα είναι ισορροπημένα είναι η παρουσίαση της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης (autocorrelation function)<sup>133</sup>. Η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης εκφράζει κατά πόσο οι μετρήσεις του ίδιου μεγέθους με χρονική απόσταση  $\tau$  έχουν σχέση μεταξύ τους. Εκφράζει την μνήμη του μεγέθους, δηλαδή κατά πόσο το παρόν θυμάται το παρελθόν και κατά πόσο το μέλλον θα επηρεαστεί από το παρόν. Αν η ποσότητα γίνεται μηδέν τότε δεν υπάρχει αυτοσυσχέτιση. Στο Σχήμα 5.16b παρουσιάζεται η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης της απόστασης μεταξύ του σταθερού και τερματικού άκρου  $R$  (για το ίδιο σύστημα), καθώς και οι συνιστώσες της  $R_x$ ,  $R_y$ ,  $R_z$ . Παρατηρούμε ότι τα  $R_x$  και  $R_y$  μηδενίζονται, ενώ η  $R_z$  παρουσιάζει μεγάλη τιμή. Αυτό υποδεικνύει την επέκταση των αλυσίδων και ότι αυτές παραμένουν τεντωμένες, λόγω των συμπυκνωμένων αντισταθμιστικών ιόντων, σε όλη την διάρκεια της προσομοίωσης.



**a**



**b**

**Σχήμα 5.16.** (a) Στιγμαία ακτίνα περιστροφής και η μέση τιμή της σε σχέση με τον χρόνο για την ψήκτρα  $F3S80\alpha0.2l_B0.2d0.021$ . (b) συνάρτηση αυτοσυσχέτισης της απόστασης μεταξύ του σταθερού και τερματικού άκρου  $R$  (για το ίδιο σύστημα), καθώς και οι συνιστώσες του  $R_x, R_y, R_z$ .

**Πίνακας 1.** Η ακτίνα περιστροφής  $\langle Rg_{xy}^2 \rangle$ ,  $\langle Rg_z^2 \rangle$ ,  $\langle Rg^2 \rangle$ , το μέσο της άκρη εις άκρη απόστασης  $\langle R \rangle$ , ο λόγος επέκτασης  $r$ , η μέση απόσταση των δομικών μονάδων από την επιφάνεια  $\langle z \rangle$ , το ποσοστό των συμπυκνωμένων αντισταθμιστικών ιόντων (*c. c.*) και η μακροσκοπική κατάσταση για διάφορες αστεροειδείς ψήκτρες σε διάφορες πυκνότητες εμβολιασμού.

***F3S80α0.2l<sub>B</sub>0.001***

<i>d</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c.</i> (%)	<i>state</i>
0.250	14.85(0.06)	508.7(2.0)	523.5(2.1)	74.9(0.2)	5.92	51.3(0.1)	55.8(0.4)	QnB
0.125	24.9(0.2)	234.9(1.9)	259.8(2.1)	51.5(0.3)	4.07	36.0(0.2)	46.4(0.4)	QnB
0.0625	31.3(0.5)	101.5(1.8)	132.8(2.3)	34.7(0.3)	2.74	24.1(0.2)	31.2(0.7)	PB
0.050	34.0(0.4)	76.5(1.0)	110.5(1.4)	30.7(0.2)	2.43	20.9(0.3)	26.2(0.6)	PB
0.0455	33.9(0.4)	67.4(0.9)	101.3(1.3)	29.0(0.3)	2.29	19.5(0.2)	24.0(0.3)	PB
0.04166	34.6(0.4)	59.1(0.7)	93.7(1.1)	27.6(0.3)	2.19	18.3(0.2)	21.9(0.5)	PB
0.02083	37.6(0.8)	26.6(0.5)	64.3(1.3)	20.3(0.3)	1.61	11.8(0.3)	12.0(0.4)	PB
0.01042	37.4(0.7)	18.6(0.3)	56.0(1.0)	18.2(0.3)	1.44	9.6(0.2)	9.0(0.3)	PB
0.00694	36.6(0.5)	17.5(0.3)	54.1(0.8)	18.0(0.2)	1.42	9.2(0.1)	8.6(0.2)	PB

***F3S80α0.2l<sub>B</sub>0.02***

<i>d</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c.</i> (%)	<i>state</i>
0.250	14.37(0.03)	589.6(1.2)	604.0(1.2)	79.0(0.2)	6.25	53.32(0.03)	90.81(0.03)	QnB
0.125	22.38(0.08)	336.0(1.1)	358.4(1.2)	59.7(0.1)	4.72	41.10(0.07)	88.47(0.03)	QnB
0.0625	28.1(0.1)	224.1(0.9)	252.2(1.0)	49.3(0.2)	3.90	33.98(0.08)	85.04(0.09)	PB
0.04166	28.9(0.2)	188.7(1.3)	217.6(1.5)	45.4(0.2)	3.59	31.4(0.1)	82.37(0.08)	PB
0.02083	29.4(0.3)	148.9(1.5)	178.2(1.8)	40.8(0.3)	3.23	28.3(0.2)	76.1(0.1)	PB
0.01042	30.6(0.3)	117.6(1.0)	148.3(1.3)	37.0(0.2)	2.93	25.5(0.2)	66.5(0.2)	PB
0.00625	30.9(0.4)	95.5(1.3)	126.4(1.7)	33.7(0.3)	2.66	23.1(0.2)	56.7(0.2)	PB
0.005	31.0(0.3)	85.5(1.0)	116.5(1.3)	31.9(0.3)	2.52	21.9(0.2)	51.7(0.3)	PB

***F3S80α0.2l<sub>B</sub>0.1***

<i>d</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c.</i> (%)	<i>state</i>
0.250	15.25(0.04)	589.4(1.6)	604.6(1.6)	79.0(0.2)	6.25	53.14(0.02)	94.44(0.02)	QnB
0.125	22.8(0.1)	343.2(2.2)	366.0(2.3)	60.2(0.2)	4.76	41.22(0.07)	92.55(0.05)	QnB
0.0625	27.5(0.2)	236.9(1.6)	264.4(1.8)	50.2(0.2)	3.97	34.4(0.1)	90.77(0.06)	QnB
0.04166	29.8(0.2)	204.8(1.4)	234.6(1.6)	46.8(0.2)	3.67	32.05(0.09)	89.69(0.07)	PB
0.02083	31.4(0.2)	174.6(1.1)	206.0(1.3)	43.5(0.2)	3.44	29.7(0.1)	87.53(0.07)	PB
0.01042	31.8(0.2)	156.8(0.7)	188.6(0.9)	41.5(0.2)	3.28	28.4(0.1)	84.31(0.08)	PB
0.00063	39.3(0.3)	74.7(0.5)	114.0(0.8)	30.4(0.2)	2.40	20.2(0.1)	42.8 (0.3)	ISc

**F3S80 $\alpha$ 0.2l $\beta$ 0.2**

<i>d</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c. (%)</i>	<i>state</i>
0.250	14.89(0.03)	590.48(1.07)	605.4(1.1)	79.0(0.1)	6.25	53.10(0.02)	94.97(0.03)	SSB
0.125	23.3(0.1)	344.1(1.4)	367.4(1.5)	60.3(0.2)	4.77	41.17(0.06)	93.14(0.06)	QnB
0.0625	28.4(0.2)	238.8(1.7)	267.2(1.9)	50.4(0.2)	3.98	34.45(0.09)	91.69(0.06)	QnB
0.04166	30.1(0.2)	208.2(1.3)	238.4(1.5)	47.1(0.2)	3.72	32.2(0.1)	90.9(0.1)	PB
0.02083	32.7(0.2)	179.4(1.0)	212.1(1.2)	44.0(0.2)	3.48	29.9(0.1)	89.46(0.07)	PB
0.01042	33.9(0.2)	165.2(0.9)	199.1(1.1)	42.5(0.1)	3.36	28.8(0.1)	87.60(0.07)	PB

**F3S80 $\alpha$ 0.2l $\beta$ 1**

<i>d</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c. (%)</i>	<i>state</i>
0.125	23.81(0.07)	339.68(1.03)	363.5(1.1)	60.0(0.2)	4.74	40.90(0.06)	93.80(0.05)	QnB
0.0625	29.6(0.2)	234.6(1.7)	264.1(1.9)	50.1(0.2)	3.96	34.00(0.09)	92.62(0.07)	QnB
0.04166	32.7(0.3)	203.4(2.0)	236.1(2.3)	46.9(0.3)	3.71	31.7(0.1)	92.13(0.08)	PB
0.02083	36.7(0.2)	176.9(1.1)	213.5(1.3)	44.0(0.2)	3.48	29.4(0.1)	91.4(0.1)	PB
0.01042	41.6(0.3)	167.1(1.2)	208.7(1.5)	43.2(0.2)	3.42	28.5(0.1)	91.02(0.09)	PB
0.008333	43.1(0.3)	166.2(1.1)	209.3(1.4)	43.3(0.2)	3.42	28.4(0.1)	90.8(0.1)	PB

**F3S10 $\alpha$ 0.8l $\beta$ 0.2**

<i>d</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c. (%)</i>	<i>state</i>
0.250	1.720(0.003)	15.04(0.03)	16.76(0.03)	13.22(0.04)	2.96	8.260(0.003)	88.23(0.03)	PB
0.125	2.545(0.004)	10.31(0.02)	12.86(0.02)	10.99(0.02)	2.46	6.962(0.004)	87.33(0.03)	PB
0.0625	3.121(0.003)	8.028(0.007)	11.15(0.01)	9.773(0.008)	2.19	6.184(0.005)	84.46(0.03)	PB
0.03125	3.401(0.003)	7.004(0.006)	10.405(0.009)	9.14(0.01)	2.04	5.832(0.005)	80.35(0.04)	PB
0.02083	3.548(0.007)	6.60(0.01)	10.15(0.02)	8.92(0.01)	1.99	5.725(0.007)	76.93(0.05)	ISc
0.01389	3.795(0.004)	6.162(0.006)	9.96(0.01)	8.740(0.007)	1.95	5.602(0.006)	72.31(0.07)	ISc

**F3S10 $\alpha$ 0.8l $\beta$ 3**

<i>d</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c. (%)</i>	<i>state</i>
0.03125	5.17(0.01)	7.05(0.01)	12.22(0.02)	9.20(0.02)	2.06	5.41(0.01)	94.44(0.06)	OB
0.025	5.441(0.004)	6.768(0.006)	12.21(0.01)	9.11(0.02)	2.04	5.31(0.01)	94.28(0.05)	PB
0.02083	5.65(0.01)	6.58(0.01)	12.23(0.02)	9.06(0.01)	2.03	5.25(0.01)	94.10(0.05)	PB
0.01786	5.82(0.01)	6.45(0.01)	12.27(0.02)	9.04(0.02)	2.02	5.21(0.01)	93.90(0.03)	PB
0.01563	5.97(0.01)	6.36(0.01)	12.33(0.02)	9.04(0.01)	2.02	5.19(0.01)	93.76(0.04)	ISc
0.01389	6.095(0.005)	6.270(0.005)	12.36(0.01)	9.04(0.01)	2.02	5.16(0.01)	93.56(0.06)	ISc

**F5S10 $\alpha$ 0.8l $\beta$ 1**

<i>d</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c. (%)</i>	<i>state</i>
0.06699	5.03(0.02)	8.26(0.03)	13.29(0.04)	10.25(0.05)	2.29	6.968(0.003)	92.25(0.03)	PB
0.03349	6.44(0.01)	7.13(0.02)	13.57(0.03)	9.56(0.03)	2.14	6.400(0.005)	91.89(0.03)	PB
0.01675	7.128(0.005)	7.224(0.005)	14.35(0.01)	9.29(0.01)	2.08	6.236(0.007)	91.95(0.05)	PB
0.01116	7.64(0.01)	7.10(0.01)	14.74(0.02)	9.30(0.01)	2.08	6.248(0.005)	91.35(0.02)	ISc
0.00957	7.933(0.005)	6.959(0.005)	14.89(0.01)	9.35(0.01)	2.09	6.265(0.008)	90.92(0.04)	ISc

0.00837	8.19(0.01)	6.83(0.01)	15.02(0.02)	9.38(0.01)	2.10	6.276(0.006)	90.44(0.03)	ISc
0.0025	9.887(0.006)	6.189(0.004)	16.08(0.01)	9.701(0.008)	2.17	6.302(0.005)	83.39(0.05)	ISc

**F5S10 $\alpha$ 0.8l<sub>B</sub>3**

<i>d</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c.</i> (%)	<i>state</i>
0.01675	7.561(0.005)	6.663(0.005)	14.22(0.01)	8.892(0.009)	1.98	5.804(0.007)	95.71(0.03)	OB
0.01339	7.92(0.01)	6.45(0.01)	14.37(0.02)	8.90(0.01)	1.99	5.761(0.005)	95.64(0.02)	OB
0.01116	8.221(0.006)	6.280(0.004)	14.50(0.01)	8.926(0.009)	2.00	5.733(0.004)	95.50(0.03)	ISo
0.00957	8.46(0.01)	6.16(0.01)	14.62(0.02)	8.962(0.008)	2.00	5.721(0.007)	95.35(0.04)	ISo
0.00837	8.667(0.006)	6.066(0.004)	14.73(0.01)	8.992(0.008)	2.01	5.710(0.007)	95.16(0.03)	ISo
0.00744	8.82(0.01)	5.99(0.01)	14.81(0.02)	9.025(0.009)	2.02	5.701(0.009)	95.00(0.03)	ISo

**F5S15 $\alpha$ 1l<sub>B</sub>1**

<i>d</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c.</i> (%)	<i>state</i>
0.03349	9.75(0.04)	17.17(0.06)	26.9(0.1)	14.80(0.08)	2.70	10.10(0.02)	93.96(0.05)	PB
0.01675	12.52(0.04)	16.10(0.06)	28.6(0.1)	14.28(0.05)	2.61	9.64(0.01)	94.00(0.04)	PB
0.01339	13.28(0.04)	16.13(0.04)	29.41(0.08)	14.24(0.03)	2.60	9.59(0.01)	94.10(0.06)	PB
0.01116	13.67(0.02)	16.49(0.03)	30.16(0.05)	14.21(0.02)	2.59	9.61(0.02)	94.22(0.05)	PB

**F7S10 $\alpha$ 1l<sub>B</sub>1**

<i>d</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c.</i> (%)	<i>state</i>
0.02778	8.20(0.02)	7.51(0.01)	15.71(0.03)	10.08(0.01)	2.25	6.968(0.008)	93.38(0.05)	PB
0.01852	8.94(0.03)	7.42(0.02)	16.36(0.05)	9.81(0.02)	2.19	6.79(0.01)	93.48(0.05)	PB
0.01389	9.02(0.02)	8.07(0.01)	17.09(0.03)	9.76(0.01)	2.18	6.85(0.01)	94.12(0.06)	ISc
0.01111	9.222(0.005)	8.228(0.005)	17.45(0.01)	9.76(0.01)	2.18	6.905(0.007)	94.26(0.03)	ISc

**F7S15 $\alpha$ 1l<sub>B</sub>1**

<i>d</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c.</i> (%)	<i>state</i>
0.01852	14.28(0.03)	15.24(0.04)	29.52(0.07)	14.51(0.04)	2.65	10.08(0.01)	94.30(0.06)	PB
0.01389	15.67(0.03)	14.98(0.02)	30.65(0.05)	14.33(0.04)	2.62	9.93(0.01)	94.37(0.04)	PB
0.01111	16.51(0.03)	14.98(0.03)	31.49(0.06)	14.22(0.04)	2.60	9.89(0.02)	94.49(0.05)	PB

**F3S20 $\alpha$ 0.2l<sub>B</sub>0.001**

<i>d</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c.</i> (%)	<i>state</i>
0.250	5.52(0.02)	23.05(0.01)	28.6(0.1)	16.15(0.05)	2.55	10.70(0.01)	4.6(0.2)	PB
0.083333	8.19(0.04)	7.33(0.03)	15.52(0.07)	9.99(0.05)	1.58	5.83(0.01)	8.2(0.1)	PB
0.050	8.71(0.03)	5.30(0.02)	14.01(0.04)	9.01(0.04)	1.43	4.81(0.01)	9.4(0.1)	PB
0.041667	8.74(0.03)	4.95(0.02)	13.69(0.05)	8.82(0.04)	1.40	4.610(0.008)	9.9(0.2)	PB



**F5S20 $\alpha$ 0.2l<sub>B</sub>0.2**

<i>d</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c.</i> (%)	<i>state</i>
0.13398	7.23(0.01)	23.62(0.05)	30.85(0.06)	18.01(0.03)	2.85	13.102(0.006)	87.85(0.04)	PB

**F3S80 $\alpha$ 0.4l<sub>B</sub>0.001**

<i>d</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c.</i> (%)	<i>state</i>
0.250	11.69(0.04)	715.3(2.5)	727.0(2.6)	88.1(0.2)	6.97	58.9(0.1)	72.7(0.2)	QnB
0.01042	33.0(0.6)	50.4(0.9)	83.4(1.5)	25.7(0.3)	2.03	16.9(0.3)	21.5(0.4)	PB

**F3S80 $\alpha$ 0.3l<sub>B</sub>0.001**

<i>d</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c.</i> (%)	<i>state</i>
0.250	14.81(0.05)	608.0(1.9)	622.8(1.9)	80.5(0.2)	6.36	54.60(0.06)	65.5(0.2)	QnB
0.02083	34.7(0.6)	56.0(0.9)	90.7(1.5)	26.9(0.3)	2.13	17.9(0.2)	24.1(0.3)	PB
0.01042	35.6(0.7)	27.6(0.5)	63.2(1.2)	20.5(0.3)	1.62	12.1(0.3)	13.7(0.3)	PB

**F3S40 $\alpha$ 0.2l<sub>B</sub>0.2**

<i>d</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c.</i> (%)	<i>state</i>
0.250	8.67(0.03)	146.2(0.5)	154.9(0.5)	39.5(0.1)	4.42	26.33(0.01)	94.04(0.03)	QnB
0.025	16.07(0.05)	44.9(0.2)	60.9(0.2)	22.40(0.08)	2.50	14.85(0.04)	85.05(0.06)	PB
0.02083	16.2(0.1)	43.3(0.2)	59.5(0.3)	22.1(0.1)	2.47	14.61(0.04)	84.00(0.08)	PB

**F3S20 $\alpha$ 0.2l<sub>B</sub>0.2**

<i>d</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c.</i> (%)	<i>state</i>
0.250	4.65(0.01)	35.51(0.05)	40.16(0.06)	19.72(0.04)	3.12	13.010(0.009)	89.03(0.03)	PB

**F3S40 $\alpha$ 0.2l<sub>B</sub>0.02**

<i>d</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c.</i> (%)	<i>state</i>
0.022727	16.0(0.1)	27.7(0.2)	43.7(0.3)	18.51(0.09)	2.07	12.19(0.06)	53.2(0.1)	PB
0.016666	16.38(0.08)	23.3(0.1)	39.7(0.2)	17.22(0.07)	1.93	11.10(0.05)	46.4(0.1)	PB

**F3S20 $\alpha$ 0.2l<sub>B</sub>0.02**

<i>d</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c.</i> (%)	<i>state</i>
0.083333	7.47(0.02)	11.42(0.04)	18.89(0.06)	11.91(0.03)	1.88	7.68(0.01)	46.1(0.1)	PB
0.025	8.48(0.04)	5.87(0.02)	14.35(0.06)	9.28(0.03)	1.47	5.15(0.02)	27.3(0.1)	PB

**F5S20 $\alpha$ 0.2l<sub>B</sub>0.001**

<i>d</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c.</i> (%)	<i>state</i>
0.13398	8.27(0.04)	15.07(0.06)	23.3(0.1)	14.36(0.07)	2.27	10.41(0.02)	4.8(0.2)	PB

**F7S20 $\alpha$ 0.2l<sub>B</sub>0.001**

<i>d</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c.</i> (%)	<i>state</i>
0.11111	9.26(0.04)	14.63(0.06)	23.9(0.1)	15.04(0.06)	2.38	11.46(0.02)	4.8(0.3)	PB

**F7S20 $\alpha$ 0.2l<sub>B</sub>0.2**

<i>d</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c.</i> (%)	<i>state</i>
0.11111	8.09(0.02)	21.76(0.07)	29.85(0.09)	18.46(0.04)	2.92	13.978(0.006)	87.82(0.03)	PB

**F7S10 $\alpha$ 1l<sub>B</sub>2**

<i>d</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c.</i> (%)	<i>state</i>
0.01852	8.92(0.02)	7.84(0.01)	16.76(0.03)	9.68(0.02)	2.16	6.672(0.009)	95.66(0.05)	OB
0.01389	9.058(0.005)	8.163(0.005)	17.22(0.01)	9.56(0.01)	2.14	6.67(0.01)	96.26(0.03)	OB

**F7S15 $\alpha$ 1l<sub>B</sub>1.5**

<i>d</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c.</i> (%)	<i>state</i>
0.01852	14.53(0.02)	15.05(0.02)	29.58(0.04)	14.32(0.04)	2.62	9.94(0.02)	94.97(0.05)	OB
0.01389	15.77(0.02)	14.82(0.01)	30.58(0.03)	14.11(0.03)	2.575	9.78(0.02)	95.17(0.06)	OB

**F5S15 $\alpha$ 1l<sub>B</sub>2**

<i>d</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c.</i> (%)	<i>state</i>
0.01675	13.05(0.02)	15.46(0.03)	28.51(0.05)	13.91(0.05)	2.54	9.25(0.02)	95.42(0.06)	OB

**F5S15 $\alpha$ 1l<sub>B</sub>1.5**

<i>d</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c.</i> (%)	<i>state</i>
0.02233	11.92(0.03)	16.12(0.05)	28.04(0.08)	14.36(0.05)	2.62	9.60(0.01)	94.67(0.05)	OB

**F7S10 $\alpha$ 1l<sub>B</sub>1.5**

<i>d</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c.</i> (%)	<i>state</i>
0.02778	8.44(0.02)	7.55(0.02)	15.99(0.04)	10.10(0.04)	2.26	6.89(0.01)	94.24(0.03)	PB

**F7S15 $\alpha$ 1l<sub>B</sub>2**

<i>d</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c.</i> (%)	<i>state</i>
0.01111	16.26(0.04)	14.93(0.04)	31.19(0.08)	13.75(0.06)	2.51	9.53(0.02)	96.07(0.08)	OB

**F7S10 $\alpha$ 0.8l<sub>B</sub>0.5**

<i>d</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c.</i> (%)	<i>state</i>
0.011111	7.829(0.003)	7.192(0.003)	15.021(0.006)	9.380(0.006)	2.09	6.797(0.006)	89.50(0.02)	ISc
0.007407	8.60(0.01)	6.83(0.01)	15.43(0.02)	9.502(0.008)	2.13	6.878(0.008)	87.77(0.03)	ISc
0.0055555	9.159(0.005)	6.550(0.003)	15.709(0.008)	9.608(0.006)	2.15	6.919(0.003)	85.95(0.02)	ISc

**F7S10 $\alpha$ 0.8l<sub>B</sub>0.2**

<i>d</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c.</i> (%)	<i>state</i>
0.11111	3.76(0.01)	9.13(0.03)	12.89(0.04)	11.90(0.03)	2.66	8.630(0.002)	87.97(0.02)	PB

**F7S10 $\alpha$ 0.8l<sub>B</sub>0.3**

<i>d</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c.</i> (%)	<i>state</i>
0.11111	3.95(0.01)	9.20(0.02)	13.15(0.03)	11.96(0.02)	2.67	8.604(0.002)	89.75(0.02)	PB

**F3S40 $\alpha$ 0.2l<sub>B</sub>0.001**

<i>d</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c.</i> (%)	<i>state</i>
0.250	10.32(0.05)	95.0(0.5)	105.3(0.5)	32.2(0.1)	3.60	21.93(0.08)	14.5(0.6)	PB
0.02273	18.7(0.2)	9.4(0.1)	28.1(0.3)	12.6(0.1)	1.41	6.53(0.05)	8.9(0.2)	PB
0.020833	18.7(0.1)	9.3(0.1)	28.0(0.2)	12.6(0.1)	1.41	6.50(0.06)	9.1(0.2)	PB
0.019231	18.5(0.2)	9.1(0.1)	27.6(0.3)	12.5(0.1)	1.40	6.40(0.05)	9.1(0.2)	PB

**F3S80 $\alpha$ 0.3l<sub>B</sub>0.2**

<i>d</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c.</i> (%)	<i>state</i>
0.250	13.62(0.03)	675.7(1.5)	689.3(1.5)	84.1(0.2)	6.65	55.75(0.02)	96.05(0.03)	SSB

**F3S80 $\alpha$ 0.4l<sub>B</sub>0.2**

<i>d</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c.</i> (%)	<i>state</i>
0.250	12.89(0.02)	762.3(1.0)	775.2(1.0)	90.2(0.1)	7.13	59.11(0.03)	95.95(0.03)	SSB
0.125	20.39(0.05)	484.6(1.2)	505.0(1.2)	71.3(0.2)	5.64	47.92(0.03)	94.21(0.04)	QnB

**F3S80 $\alpha$ 0.5l<sub>B</sub>0.2**

<i>d</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c.</i> (%)	<i>state</i>
0.250	12.06(0.02)	836.9(1.4)	848.9(1.4)	95.0(0.2)	7.51	61.73(0.04)	96.81(0.04)	SSB

0.125	19.86(0.05)	546.5(1.4)	566.4(1.5)	76.0(0.1)	6.01	50.84(0.05)	95.16(0.03)	SSB
0.08333	22.49(0.05)	452.8(1.0)	475.3(1.1)	69.01(0.08)	5.46	46.46(0.05)	94.30(0.04)	QnB

***F3S10l<sub>B</sub>0.001 d0.0625***

<i>a</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c. (%)</i>	<i>state</i>
0.2	4.00(0.01)	2.395(0.007)	6.40(0.02)	6.01(0.03)	1.34	3.127(0.008)	5.92(0.13)	PB
0.4	3.99(0.01)	2.409(0.008)	6.41(0.02)	6.02(0.03)	1.35	3.145(0.008)	6.49(0.11)	PB
0.8	3.95(0.01)	2.521(0.008)	6.47(0.02)	6.10(0.03)	1.36	3.26(0.01)	7.98(0.13)	PB

***F3S10l<sub>B</sub>0.1 d0.0625***

<i>a</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c. (%)</i>	<i>state</i>
0.2	3.740(0.005)	3.188(0.005)	6.93(0.01)	6.58(0.01)	1.47	3.87(0.01)	48.34(0.17)	PB
0.4	3.308(0.008)	4.99(0.01)	8.30(0.02)	7.98(0.02)	1.78	5.040(0.009)	67.52(0.05)	PB
0.8	2.976(0.009)	7.59(0.02)	10.56(0.03)	9.56(0.02)	2.14	6.134(0.006)	78.46(0.06)	PB

***F3S10l<sub>B</sub>1 d0.0625***

<i>a</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c. (%)</i>	<i>state</i>
0.2	3.69(0.01)	4.04(0.01)	7.73(0.02)	7.13(0.02)	1.59	4.300(0.008)	84.15(0.06)	PB
0.4	3.42(0.01)	6.08(0.02)	9.51(0.03)	8.55(0.02)	1.91	5.322(0.007)	89.29(0.05)	PB
0.8	3.760(0.006)	8.73(0.01)	12.49(0.02)	10.06(0.03)	2.25	6.172(0.007)	92.01(0.04)	PB

***S10α1l<sub>B</sub>0.001 d0.0278***

<i>F</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c. (%)</i>	<i>state</i>
3	4.08(0.01)	2.231(0.007)	6.31(0.02)	5.97(0.02)	1.34	2.96(0.01)	9.4(0.1)	PB
5	4.906(0.006)	2.832(0.004)	7.74(0.01)	6.29(0.02)	1.41	3.75(0.02)	11.5(0.1)	PB
7	5.425(0.006)	3.313(0.004)	8.74(0.01)	6.65(0.02)	1.49	4.44(0.02)	13.6(0.1)	PB

***S10α1l<sub>B</sub>0.1 d0.0278***

<i>F</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c. (%)</i>	<i>state</i>
3	3.137(0.006)	7.39(0.01)	10.53(0.02)	9.486(0.009)	2.12	6.153(0.005)	74.83(0.06)	PB
5	4.669(0.008)	6.87(0.01)	11.54(0.02)	9.72(0.02)	2.17	6.912(0.008)	80.58(0.02)	PB
7	5.67(0.01)	6.57(0.02)	12.24(0.03)	9.95(0.02)	2.23	7.279(0.006)	82.93(0.02)	PB

***S10α1l<sub>B</sub>1 d0.0278***

<i>F</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c. (%)</i>	<i>state</i>
3	4.54(0.01)	8.94(0.02)	13.48(0.03)	10.22(0.02)	2.29	6.25(0.01)	92.04(0.05)	PB
5	6.91(0.02)	7.91(0.02)	14.83(0.04)	9.97(0.03)	2.23	6.679(0.005)	93.08(0.05)	PB
7	8.20(0.02)	7.49(0.02)	15.70(0.04)	10.08(0.02)	2.25	6.96(0.01)	93.35(0.05)	PB

***F3α0.2l<sub>B</sub>0.001 d0.0417***

<i>S</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c. (%)</i>	<i>state</i>
40	18.1(0.2)	12.8(0.2)	30.9(0.4)	13.8(0.1)	1.54	7.83(0.07)	6.1(0.2)	PB

***F3α0.2l<sub>B</sub>0.1 d0.0417***

<i>S</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c. (%)</i>	<i>state</i>
20	7.61(0.04)	11.27(0.05)	18.88(0.09)	11.76(0.05)	1.86	7.48(0.02)	68.1(0.1)	PB
40	15.2(0.1)	49.1(0.4)	64.3(0.5)	23.4(0.2)	2.62	15.68(0.04)	83.75(0.07)	PB

***F3α0.2l<sub>B</sub>1 d0.0417***

<i>S</i>	$\langle Rg_{xy}^2 \rangle$	$\langle Rg_z^2 \rangle$	$\langle Rg^2 \rangle$	$\langle R \rangle$	<i>r</i>	$\langle z \rangle$	<i>c. c. (%)</i>	<i>state</i>
20	8.12(0.02)	13.48(0.04)	21.60(0.06)	12.53(0.05)	1.98	7.82(0.02)	88.18(0.09)	PB
40	16.8(0.1)	52.5(0.3)	69.3(0.4)	24.0(0.1)	2.69	15.75(0.05)	91.43(0.07)	PB

**Πίνακας 2.** Πιθανότητες αναδίπλωσης (backfolding) για αστέρια με τρεις κλάδους σε διαφορετικές πυκνότητες εμβολιασμού. NN (κανένας κλάδος δεν αναδιπλώνεται), NB, BN (ένας κλάδος αναδιπλώνεται), BB (και οι δύο κλάδοι αναδιπλώνονται).

<b><i>F3S80α0.2l<sub>B</sub>0.001</i></b>	<b>NN(%)</b>	<b>NB(%)</b>	<b>BN(%)</b>	<b>BB(%)</b>
<i>d</i> 0.250	95.07	2.02	2.63	0.28
<i>d</i> 0.125	89.50	3.53	6.12	0.86
<i>d</i> 0.0625	73.05	11.76	12.58	2.61
<i>d</i> 0.050	65.21	13.80	17.15	3.84
<i>d</i> 0.0455	62.30	16.28	16.82	4.61
<i>d</i> 0.04166	58.94	15.05	20.45	5.56
<i>d</i> 0.02083	42.46	21.34	23.25	12.94
<i>d</i> 0.01042	38.34	22.20	22.73	16.72
<i>d</i> 0.00694	37.26	22.83	22.36	17.56

<b><i>F3S80α0.2l<sub>B</sub>0.02</i></b>	<b>NN(%)</b>	<b>NB(%)</b>	<b>BN(%)</b>	<b>BB(%)</b>
<i>d</i> 0.250	93.32	2.92	3.21	0.55
<i>d</i> 0.125	89.06	4.21	5.60	1.13
<i>d</i> 0.0625	84.47	6.67	7.36	1.50
<i>d</i> 0.04166	81.73	7.21	9.12	1.94
<i>d</i> 0.02083	78.92	7.84	11.10	2.14
<i>d</i> 0.01042	75.77	9.41	12.56	2.26
<i>d</i> 0.00625	71.07	10.91	15.05	2.98
<i>d</i> 0.005	68.01	12.28	16.31	3.40

<b><i>F3S80α0.2l<sub>B</sub>0.1</i></b>	<b>NN(%)</b>	<b>NB(%)</b>	<b>BN(%)</b>	<b>BB(%)</b>
<i>d</i> 0.250	92.61	2.80	3.87	0.73
<i>d</i> 0.125	89.29	4.77	4.71	1.23

<i>d</i> 0.0625	84.81	6.47	7.29	1.44
<i>d</i> 0.04166	81.94	7.10	9.27	1.69
<i>d</i> 0.02083	79.19	8.31	10.40	2.11
<i>d</i> 0.01042	78.12	8.37	11.41	2.11
<i>d</i> 0.00063	63.35	14.64	19.32	2.69

<b><i>F3S80α0.2l<sub>B</sub>0.2</i></b>	<b>NN(%)</b>	<b>NB(%)</b>	<b>BN(%)</b>	<b>BB(%)</b>
<i>d</i> 0.250	91.90	4.26	3.01	0.83
<i>d</i> 0.125	88.90	4.71	5.15	1.24
<i>d</i> 0.0625	84.23	6.68	7.56	1.53
<i>d</i> 0.04166	82.36	7.00	8.90	1.74
<i>d</i> 0.02083	79.03	8.63	10.39	1.95
<i>d</i> 0.01042	77.82	8.52	11.96	1.70

<b><i>F3S80α0.2l<sub>B</sub>1</i></b>	<b>NN(%)</b>	<b>NB(%)</b>	<b>BN(%)</b>	<b>BB(%)</b>
<i>d</i> 0.125	88.00	5.06	5.61	1.34
<i>d</i> 0.0625	83.42	6.70	8.17	1.71
<i>d</i> 0.04166	80.81	8.10	8.88	2.21
<i>d</i> 0.02083	77.75	8.59	11.58	2.08
<i>d</i> 0.01042	76.16	10.46	11.34	2.03
<i>d</i> 0.008333	75.79	10.48	11.89	1.83

<b><i>F3S10α0.8l<sub>B</sub>0.2</i></b>	<b>NN(%)</b>	<b>NB(%)</b>	<b>BN(%)</b>	<b>BB(%)</b>
<i>d</i> 0.250	83.58	6.82	6.98	2.62
<i>d</i> 0.125	77.72	9.43	9.41	3.45
<i>d</i> 0.0625	72.38	12.17	11.30	4.15
<i>d</i> 0.03125	67.39	15.41	13.88	3.32
<i>d</i> 0.02083	65.39	16.94	15.14	2.53
<i>d</i> 0.01389	63.63	17.89	15.99	2.48

<b><i>F3S10α0.8l<sub>B</sub>3</i></b>	<b>NN(%)</b>	<b>NB(%)</b>	<b>BN(%)</b>	<b>BB(%)</b>
<i>d</i> 0.03125	56.28	19.97	20.02	3.73
<i>d</i> 0.025	54.67	20.64	20.88	3.80
<i>d</i> 0.02083	53.51	21.03	21.63	3.83
<i>d</i> 0.01786	52.73	21.72	21.65	3.90
<i>d</i> 0.01563	52.48	21.72	21.90	3.90
<i>d</i> 0.01389	52.09	22.08	21.84	3.99

<b><i>F3S20α0.2l<sub>B</sub>0.001</i></b>	<b>NN(%)</b>	<b>NB(%)</b>	<b>BN(%)</b>	<b>BB(%)</b>
<i>d</i> 0.250	75.72	10.19	10.76	3.34
<i>d</i> 0.083333	45.70	22.20	22.18	9.93
<i>d</i> 0.050	40.21	22.99	22.88	13.92
<i>d</i> 0.041667	38.71	23.08	23.34	14.87

<b><i>F3S80α0.4l<sub>B</sub>0.001</i></b>	<b>NN(%)</b>	<b>NB(%)</b>	<b>BN(%)</b>	<b>BB(%)</b>
<i>d</i> 0.250	92.73	2.71	3.69	0.87

<i>d</i> 0.01042	51.83	19.46	20.64	8.08
------------------	-------	-------	-------	------

<b><i>F3S80α0.3l<sub>B</sub>0.001</i></b>	<b>NN(%)</b>	<b>NB(%)</b>	<b>BN(%)</b>	<b>BB(%)</b>
<i>d</i> 0.250	91.74	3.19	3.20	1.87
<i>d</i> 0.02083	53.04	19.44	19.91	7.61
<i>d</i> 0.01042	40.21	22.51	23.05	14.23

<b><i>F3S40α0.2l<sub>B</sub>0.2</i></b>	<b>NN(%)</b>	<b>NB(%)</b>	<b>BN(%)</b>	<b>BB(%)</b>
<i>d</i> 0.250	88.31	5.60	4.67	1.42
<i>d</i> 0.025	67.18	15.73	12.68	4.42
<i>d</i> 0.02083	66.53	16.31	12.80	4.37

<b><i>F3S20α0.2l<sub>B</sub>0.2</i></b>	<b>NN(%)</b>	<b>NB(%)</b>	<b>BN(%)</b>	<b>BB(%)</b>
<i>d</i> 0.250	82.84	7.64	7.18	2.35

<b><i>F3S40α0.2l<sub>B</sub>0.02</i></b>	<b>NN(%)</b>	<b>NB(%)</b>	<b>BN(%)</b>	<b>BB(%)</b>
<i>d</i> 0.022727	57.08	19.94	16.89	6.09
<i>d</i> 0.016666	52.29	21.43	18.75	7.52

<b><i>F3S20α0.2l<sub>B</sub>0.02</i></b>	<b>NN(%)</b>	<b>NB(%)</b>	<b>BN(%)</b>	<b>BB(%)</b>
<i>d</i> 0.083333	56.01	18.79	18.95	6.25
<i>d</i> 0.025	40.39	23.04	23.02	13.54

<b><i>F3S40α0.2l<sub>B</sub>0.001</i></b>	<b>NN(%)</b>	<b>NB(%)</b>	<b>BN(%)</b>	<b>BB(%)</b>
<i>d</i> 0.250	83.84	8.45	5.87	1.84
<i>d</i> 0.02273	37.31	23.70	22.71	16.28
<i>d</i> 0.020833	37.50	23.00	22.90	16.60
<i>d</i> 0.019231	37.50	23.10	22.58	16.82

<b><i>F3S80α0.3l<sub>B</sub>0.2</i></b>	<b>NN(%)</b>	<b>NB(%)</b>	<b>BN(%)</b>	<b>BB(%)</b>
<i>d</i> 0.250	92.15	3.08	3.66	1.11

<b><i>F3S80α0.4l<sub>B</sub>0.2</i></b>	<b>NN(%)</b>	<b>NB(%)</b>	<b>BN(%)</b>	<b>BB(%)</b>
<i>d</i> 0.250	92.84	4.15	2.13	0.88
<i>d</i> 0.125	89.90	3.83	4.78	1.50

<b><i>F3S80α0.5l<sub>B</sub>0.2</i></b>	<b>NN(%)</b>	<b>NB(%)</b>	<b>BN(%)</b>	<b>BB(%)</b>
<i>d</i> 0.250	95.09	2.38	2.00	0.53
<i>d</i> 0.125	91.18	4.99	2.95	0.88
<i>d</i> 0.08333	90.37	4.45	4.30	0.87

<b><i>F3S10d0.0625</i></b>	<b>NN(%)</b>	<b>NB(%)</b>	<b>BN(%)</b>	<b>BB(%)</b>
<i>l<sub>B</sub>0.001, α0.2</i>	39.88	23.10	23.21	13.82
<i>l<sub>B</sub>0.001, α0.4</i>	40.19	23.33	22.93	13.54
<i>l<sub>B</sub>0.001, α0.8</i>	40.05	23.37	23.18	13.41
<i>l<sub>B</sub>0.1, α0.2</i>	42.52	21.65	24.20	11.64
<i>l<sub>B</sub>0.1, α0.4</i>	60.19	21.35	14.00	4.51
<i>l<sub>B</sub>0.1, α0.8</i>	73.10	12.02	11.16	3.73
<i>l<sub>B</sub>1, α0.2</i>	49.10	19.10	23.49	8.31
<i>l<sub>B</sub>1, α0.4</i>	63.28	19.67	13.07	3.99
<i>l<sub>B</sub>1, α0.8</i>	67.56	14.77	13.75	3.92

<b><i>F3S10α1d0.0278</i></b>	<b>NN(%)</b>	<b>NB(%)</b>	<b>BN(%)</b>	<b>BB(%)</b>
<i>l<sub>B</sub>0.001</i>	38.48	23.34	23.14	15.04
<i>l<sub>B</sub>0.1</i>	72.47	12.84	12.60	2.09
<i>l<sub>B</sub>1</i>	62.77	17.87	17.27	2.09

<b><i>F3α0.2d0.0417</i></b>	<b>NN(%)</b>	<b>NB(%)</b>	<b>BN(%)</b>	<b>BB(%)</b>
<i>l<sub>B</sub>0.001, S40</i>	41.30	23.10	22.24	13.35
<i>l<sub>B</sub>0.1, S20</i>	55.03	18.90	19.51	6.56
<i>l<sub>B</sub>0.1, S40</i>	70.09	14.24	11.59	4.08
<i>l<sub>B</sub>1, S20</i>	59.20	17.61	17.45	5.75
<i>l<sub>B</sub>1, S40</i>	69.63	14.72	11.89	3.75



## 6. Γενικά συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία έγινε προσομοίωση μοριακής δυναμικής με θερμοστάτη Langevin για την μελέτη πολυηλεκτρολυτικών ψηκτρών, που σχηματίζονται από αστεροειδείς πολυμερικές αλυσίδες εμβολιασμένες σε μια επίπεδη επιφάνεια σε  $\theta$  συνθήκες διαλύτη. Η μελέτη αυτή έχει ως στόχο την κατανόηση και τον έλεγχο διεπιφανειών λόγω του ότι αποτελούν σημαντικό εργαλείο σε πολλές εφαρμογές. Οι πολυμερικές ψήκτρες μπορούν να αποτελούν μέσο διαχείρισης τέτοιων διεπιφανειών, διότι μπορούν να ελέγχουν την πυκνότητα εμβολιασμού, το πάχος επικάλυψης κ.α. Όσο πιο πολύπλοκη είναι η αρχιτεκτονική των αλυσίδων που εμβολιάζονται, τόσο περισσότερες παράμετροι υπάρχουν, τις οποίες μπορούμε να μεταβάλουμε σύμφωνα με τις εφαρμογές που στοχεύουμε. Μερικά παραδείγματα, είναι το μήκος των κλάδων, ο αριθμός τους και, αν επρόκειτο για δενδριτικές αλυσίδες, η γενεά τους. Όταν οι ψήκτρες αποτελούνται από φορτισμένες αλυσίδες, μπορούμε να μεταβάλουμε τις ιδιότητές τους ανάλογα με το φορτίο τους. Επίσης, η ποιότητα του διαλύτη επηρεάζει τις ιδιότητες των πολυμερικών ψηκτρών.

Στην παρούσα εργασία κατασκευάσαμε το διάγραμμα των καταστάσεων, το οποίο χαρακτηρίζεται από το διαφορετικό ποσοστό των συμπυκνωμένων αντισταθμιστικών ιόντων μέσα στον όγκο της ψήκτρας, την επέκταση των κλάδων και την πυκνότητα εμβολιασμού για διαλύματα χωρίς άλας. Στο διάγραμμα διακρίναμε έξι διαφορετικές περιοχές. Γενικά, υπάρχει μια συμφωνία με το αντίστοιχο διάγραμμα των Borisov και Zhulina<sup>142</sup>. Η μόνη διαφορά είναι στον εντοπισμό της ωσμωτικής περιοχής (OB), όπου όλα τα αντισταθμιστικά ιόντα βρίσκονται μέσα στον όγκο της ψήκτρας. Στο δικό μας διάγραμμα η ωσμωτική περιοχή εμφανίζεται για τιμές της ποσότητας  $F/\alpha^{-1/2} l_B^{-1}$  πολύ μεγαλύτερες της μονάδας, η οποία είναι το όριο του εντοπισμού των αντισταθμιστικών ιόντων, ενώ στο διάγραμμα των Borisov και Zhulina το μεγαλύτερο κομμάτι της ωσμωτικής περιοχής εντοπίζεται κάτω από την οριακή τιμή. Πιο αναλυτικά, για  $F \gg \alpha^{-1/2} l_B^{-1}$  βλέπουμε ότι τα περισσότερα από τα κινούμενα αντισταθμιστικά ιόντα βρίσκονται μέσα στον όγκο της ψήκτρας. Σε πολύ μικρές πυκνότητες εμβολιασμού η ψήκτρα περιέχει μονές αστεροειδείς αλυσίδες, η μια μακριά από την άλλη (περιοχή ISO). Με την αύξηση της πυκνότητας εμβολιασμού μεγαλώνουν οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων, έχοντας ως

αποτέλεσμα οι πολυηλεκτρολυτικές ψήκτρες να έχουν πλήρως εκτεταμένες αστεροειδείς αλυσίδες (περιοχή SSB). Κάτω από την οριακή γραμμή  $F < \alpha^{-1/2} l_B^{-1}$  οι ψήκτρες δεν μπορούν να διατηρήσουν τα αντισταθμιστικά ιόντα και είναι σχεδόν φορτισμένες. Για μικρές πυκνότητες εμβολιασμού η πολυηλεκτρολυτική ψήκτρα περιέχει μονές φορτισμένες αλυσίδες, η μια μακριά από την άλλη (περιοχή ISc). Η αύξηση της πυκνότητας στη συνέχεια οδηγεί στην φορτισμένη περιοχή (PB), στην ωσμωτική περιοχή (OB), στην σχεδόν αφόρτιστη περιοχή (QnB) όπου κυριαρχούν οι μη-ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και ξανά στην περιοχή με πολύ εκτεταμένες αλυσίδες (SSB). Τα αποτελέσματά μας είναι λογικά από τη στιγμή που το μήκος Gouy-Charpman,  $A = s / (2\pi l_B \alpha M)$ , παίρνει μεγάλες τιμές στην περιοχή  $F < \alpha^{-1/2} l_B^{-1}$  υποδεικνύοντας μια δυσκολία να κρατηθούν τα αντισταθμιστικά ιόντα μέσα στον όγκο της ψήκτρας.

Επιπλέον, ένα μεγάλο μέρος της εργασίας εστιάζει στην επαλήθευση των νόμων κλιμάκωσης που προβλέπουν το ύψος της ψήκτρας. Τα θεωρητικά αποτελέσματα για το ύψος της ψήκτρας στην φορτισμένη και ωσμωτική περιοχή (με μικρό αριθμό κλάδων  $F$ ) δίνονται από τις σχέσεις κλιμάκωσης  $H \sim \alpha^2 l_B F^{1.88} S^3 s^{-1}$  και  $H \sim \alpha^{1/2} F^{0.44} S$  αντίστοιχα, όπου  $S$  είναι το μήκος του κλάδου,  $F$  είναι ο αριθμός διακλάδωσης,  $l_B$  είναι το μήκος Bjerrum,  $s$  είναι το εμβαδόν ανά εμβολιασμένη αλυσίδα και  $\alpha$  το κλάσμα φόρτισης του κλάδου. Τα αποτελέσματά μας βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τις θεωρητικές προβλέψεις για την φορτισμένη περιοχή, εκτός από τον εκθέτη του αριθμού των κλάδων  $F$ . Για την ωσμωτική περιοχή τα αποτελέσματά μας συμφωνούν με τη θεωρία για τον εκθέτη του μήκους κλάδου  $S$ . Σημαντικό κομμάτι είναι ότι όλοι οι εκθέτες υπολογίστηκαν από ψήκτρες με παρόμοιο ποσοστό συμπυκνωμένων αντισταθμιστικών ιόντων μέσα στον όγκο τους για να εξισορροπηθούν οι ωσμωτικές διαφορές που προκύπτουν από τα διαφορετικά ποσοστά.

Επίσης, μελετήθηκε η εσωτερική διαστρωμάτωση των ψηκτρών σε διαφορετικές καταστάσεις. Από τα διαγράμματα που σχεδιάστηκαν υποδεικνύεται η ύπαρξη από τρεις, και σε μερικές περιπτώσεις από δύο ή ένα, πληθυσμούς, οι οποίοι είναι τα κοντά δέντρα, με πολύ λίγο εκτεταμένους κλάδους, τα ενδιάμεσα και τα ψηλά δέντρα με πολύ τεντωμένους κλάδους.

Αν και τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει πολλές θεωρητικές μελέτες και προσομοιώσεις σε πολυηλεκτρολυτικές ψήκτρες, ίσως υπάρχουν ακόμα κάποια

σημεία τα οποία χρειάζονται περαιτέρω διερεύνηση. Μια μελλοντική επέκταση της παρούσας εργασίας θα ήταν η προσθήκη άλατος. Το ύψος της ψήκτρας μπορεί να αλλάξει ανάλογα με την συγκέντρωση του άλατος. Επιπλέον, θα μπορούσαμε να προσθέσουμε και άλλες γενεές στις δενδριτικές αλυσίδες, όπως επίσης να μελετήσουμε την συμπεριφορά των αστεροειδών πολυηλεκτρολυτικών ψηκτρών σε καλό και κακό διαλύτη. Γενικά, αυτό που παίζει σημαντικό ρόλο, είναι να υπάρχουν όσο το δυνατόν περισσότερες μεταβλητές και βαθμοί ελευθερίας σε ένα σύστημα (π.χ. συγκέντρωση άλατος, γενεά δέντρου, αριθμός κλάδων), έτσι ώστε με την αλλαγή τους, να μπορούμε να το προσαρμόσουμε στις ανάγκες μας.

## 7. Βιβλιογραφία

1. Cloizeaux J. D., Jannick G., Polymers in Solution: Their Modeling and Structure, Clarendon Press, Oxford (1990).
2. Flory P., Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press (1953).
3. Χατζηχρηστίδης Ν., Σημειώσεις Χημείας Πολυμερών, Αθήνα (2005).
4. Vlahos C., Kosmas M. , Polymer, 25, 1607 (1984).
5. Hadjichristidis N., Roovers J. F. L., Polym. Sci. Polym. Phys. Edn., 12, 2521(1974).
6. Daoud M., Cotton J. P., J. Phys. (Paris), 43, 531 (1982).
7. Miyake A., Freed K., Macromolecules, 16, 1228 (1983).
8. Vlahos C., Kosmas M. , J. Phys. A: Math. Gen, 20, 1471 (1987).
9. Frechet J., Tomalia D., Dendrimers and other Dendritic Polymers, John Wiley and Sons Inc (2001).
10. Nguyen P., Hammond P., Langmuir, 22, 7825 (2006).
11. Hadjichristidis N., Pispas S., Floudas G., Block Copolymers, Synthetic Strategies. In Physical Properties and Applications, Wiley-Interscience: Hoboken, NJ (2003).
12. Vlahos C., Horta A., Freire J., Macromolecules, 25, 5974 (1992).
13. Vlahos C., Horta A., Molina L., Freire J., Macromolecules, 27, 2726 (1994).
14. Vlahos C., Horta A., Hadjichristidis N., Freire J., Macromolecules, 28,1500 (1995).
15. Θεοδώρου Δ. Ν., Οικονόμου Ι., Βλάχος Κ., Φυσική Πολυμερών Ι: Μακρομοριακή Δομή - Θερμοδυναμική - Στατιστική Μηχανική Πολυμερών, Αθήνα (1998).
16. Teraoka I., Polymer Solutions: An introduction to physical properties, John Wiley and Sons Inc (2002).
17. De Gennes P. G., Scaling Concepts in Polymer Physics, Cornell University Press, (1979).
18. Kosmas M., J. Phys. A: Math. Gen., 14, 931 (1981).
19. Kosmas M., J. Phys. A: Math. Gen., 14, 2779 (1981).
20. Kosmas M., J. Phys. A: Math. Gen., 15, 1667 (1982).
21. Arun Kumar N., Molecular Dynamics Simulations of Polyelectrolyte Brushes, (2006).
22. Α. Θεοδωράτου, Σχεδιασμός και εφαρμογή αλγορίθμων υπολογισμού ηλεκτροστατικών δυνάμεων σε μοριακά συστήματα, Μεταπτυχιακή Διατριβή (2010).

23. Abdalnour Y. Toukmaji, John A. Board Jr, Ewald summation techniques in perspective: a survey, *Computer Physics communications* 95, 73-92 (1996).
24. J.L.Barrat, J.F.Joanny, *Theory of polyelectrolyte solutions* (1996).
25. Θ.Ασημακόπουλος, Μελέτη των αλληλεπιδράσεων της αλβουμίνης ορού βοοειδούς με κατιοντικούς πολυηλεκτρολύτες σε φυσιολογικές συνθήκες, *Μεταπτυχιακή διατριβή* (2012).  
<http://nemertes.lis.upatras.gr/jspui/handle/10889/5922>
26. Μ.Π. Μαγιάφα, Μελέτη της προσρόφησης πολυμερών σε πορώδη υλικά, *Μεταπτυχιακή διατριβή* (2013).  
<http://nemertes.lis.upatras.gr/jspui/handle/10889/6601>
- 27.Ι. Χάφεζ, Ανάπτυξη σύνθετων εναποθέσεων για την βελτίωση μηχανικών ιδιοτήτων κοκκωδών υλικών, *Διδακτορική Διατριβή* (2006).  
[nemertes.lis.upatras.gr/jspui/bitstream/10889/1450/1/Nimertis\\_Chafez.pdf](http://nemertes.lis.upatras.gr/jspui/bitstream/10889/1450/1/Nimertis_Chafez.pdf)
28. C. Seidel, The polyelectrolyte brush: implications from simulation results on polyelectrolyte solutions, *Macromolecules* 27, 7085-7089 (1994).
29. Ichiro Nda and Yoshio Muroga, *Polyelectrolytes (solution properties)*, *Polymeric Materials Encyclopedia CRS-Press* (1996).
30. Esen A. Bekturov, L. A Bimendina and S. E. Kudaibergenov, *Polyelectrolytes (chain Models of Polyions)*, *Polymeric Materials Encyclopedia CRS- Press* (1996).
31. Shintarova Sugai, *Hydrophobic Polyelectrolytes (Conformational Transitions)*, *Polymeric Materials Encyclopedia CRS- Press* (1996).
32. *Polymeric Materials Encyclopedia vol.11,(Polyelectrolytes)*.
33. Chen L. A., , Carbonell R. G., Serad G. A., *Water. Res.*, 34, 510 – 518 (2000).
34. Park M. S., Eanes E. D., Antonucci J. M., Skrtic D., *Dent. Mater.*, 14, 137-141 (1998).
35. Yang X., Han X., Zhu Y., *Colloids Surf. A*, 264, 49 – 54 (2005).
36. Baran A. Z., Ivantsov A. A., Saletsky A. M., Tkachev A. M., *J. Luminescence*, 76-77, 420 – 423 (1998).
37. M. Mandel, ‘*Polyelectrolytes*’ in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley Interscience, vol.11, (*Polyelectrolytes*).
38. Raphael, E., Joanny, J. F. *Europhys. Lett.* 13, 623 (1990).
39. Doi M, Edwards SF. *The theory of polymer dynamics*.Oxford: Clarendon Press (1989).
40. Rubinstein M, Colby RH. *Polymer physics*. New York: Oxford University Press (2003).

41. Fuoss RM. Viscosity function for polyelectrolytes. *J Polym Sci*, 3:603 (1948).
42. J. des Cloiseaux and G. Jannink, *Les polymères en solution, leur modélisation et leur structure*, Editions de Physique, Paris (1985).
43. G.S. Manning, *J. Chem. Phys.* 51, 954 (1969).
44. T. Odijk, *J. Polym. Sci* 15, 477 (1977).
45. J. Skolnick and M. Fixman, *Macromolecules* 10 944. (1977).
46. T. Odijk and A.C. Houwaart, *J. Polym. Sci* 16, 627 (1978).
47. P.G. de Gennes, P. Pincus, R.M. Velasco, F. Brochard, *J. Physique* 37, 1461 (1976).
48. Andrey V. Dobrynin, Michael Rubinstein, *Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces*, *Prog. Polym. Sci.* 30, 1049–1118 (2005).
49. A.R. Khokhlov, *J. Phys. A* , 13, 979 (1980).
50. J.-L. Barrat and D. Boyer, *J. de Physique II*, 3, 343 (1993).
51. J-P. Bouchaud, M. Mézard, G. Parisi and J.S. Yedidia, *J. Phys. A* 24, L1025 (1992).
52. B. Jonsson, T. Peterson and B. Soderberg, *J. Phys. Chem.*, 99, 1251 (1994).
53. G.S. Manning, *J. Chem. Phys.* 51, 954 (1969).
54. J.F. Joanny and P. Pincus, *Polymer* 21, 274 (1980).
55. L. Landau, E.M. Lifchitz, *Physique Statistique*, Mir, Moscow (1967).
56. R.M. Fuoss, A. Katchalsky, S. Lifson. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 37, 579 (1951).
57. Manning G. S., *J. Chem. Phys.* 51, 924 – 938 (1969).
58. Debye, P., Huckel E. *Phys. Z.* 24, 185 (1923).
59. Valleau, J. P. *Chem. Phys.* 129, 163 (1989).
60. Bret, L. M., Zimm, B. H. *Biopolymers* 23, 271 (1984).
61. Barrat, J.-L., Joanny, J.-F. *Europhys. Lett.* 3, 343 (1993).
62. Khokhlov, A. R., Khachaturian, K. A. *Polymer* 13, 1742 (1982).
63. Netz, R.R., Orland, H. *Eur. Phys. J. B.* 8, 81 (1999).
64. Everaers, R., Milchev, A.; Yamakov, V. *Eur. Phys. J. E.* 8, 3 (2002).
65. Manning, G. *Q. Rev. Biophys.* 11, 179 (1978).
66. Anderson, C. F., Record, M. T. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 33, 191 (1982).
67. Oosawa, F. *Polyelectrolytes*, Marcel Dekker, New York (1971).

68. Fixman, M. *J Chem Phys* 76, 6346 (1982).
69. Le Bret, M. *J Chem Phys* 76, 6243 (1982).
70. Manning, G. S., Mohanty, U. *Physica A*, 247, 196 (1997).
71. Manning, G. S. *J Chem Phys* 89, 3772 (1988).
72. Wandrey, C., Hunkeler, D., Wendler, U., Jaeger, W. *Macromolecules* 33, 7136 (2000).
73. Blaul, J., Wittemann, M., Ballau, M., Rehahn, M. *J Phys Chem B* 104, 7077 (2000).
74. Schiessel, H. *Macromolecules* 32, 5673 (1999).
75. Allen M. P., Tildesley D. J., *Computer simulation of liquids*, Clarendon Press, Oxford (1987).
76. Rudisill J. W., Cummings P. T., *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 41, 275 (1992).
77. Zwanzig R., *J. chem. Phys.*, 33, 1338 (1960).
78. Zwanzig R., *Statistical mechanics of irreversibility. Lectures in theoretical physics* eds. W. E. Brittin, B. W. Downs, and J. Downs, Vol. 3. pp. 106-141 Interscience, New York (1961).
79. Zwanzig R., *Phys. Rev.*, 124, 983 (1961).
80. Mori H., *Prog. theor. Phys.*, 33, 423 (1965).
81. Mori H., *Prog. theor. Phys.*, 34, 399 (1965)
82. McQuarrie D. A., *Statistical mechanics*, Harper and Row, New York (1976).
83. Chandrasekhar S., *Rev. Mod. Phys.*, 15, 1 (1943). Also in *Selected papers on noise and stochastic processes* (ed. N. Wax), Dover, New York (1954).
84. Hansen J.P., McDonald I. R. *Theory of simple liquids*. (2nd ed.), Academic Press, New York (1986).
85. Wang M. C., Uhlenbeck G. E., *Rev. Mod. Phys.*, 17, 323 (1945). Also in *Selected papers on noise and stochastic processes* (ed. N. Wax), Dover, New York (1954).
86. Lennard-Jones, J. E. "On the Determination of Molecular Fields", *Proc. R. Soc. Lond. A*, 106 (738): 463–477 (1924).
87. Shi J, Lance R. C, *Dynamics of dissolved polymer chains in isotropic turbulence*, *New Journal of Physics* 9, 360 (2007).
88. Schlick, Tamar, *Molecular Modeling and Simulation*. Springer. p. 480 (2002).
89. <http://lammmps.sandia.gov>

90. R.Hockney and J.Eastwood, Computer simulation using particles, McGraw-Hill, New York (1981).
91. R. Hockney, J. Eastwood and D. Lawrence, *Comp. Phys. Comm.* 19, 215 (1980).
92. M. Deserno and C. Holm, *J. Chem. Phys* 109, 7679 (1998).
93. M. Deserno and C. Holm, *J. Chem. Phys* 109, 7695 (1998).
94. T. Darden, D. York and L. Pedersen, *J. Chem. Phys.* 98, 10090 (1993).
95. B.Luty, M. Davis, I. Tironi and W. van Gunsteren, *Mol. Simulation* 14, 11 (1994).
96. Frenkel, Smit. *Understanding molecular simulation*, (2002).
97. S. Plimpton, *J. Comput. Phys.*, 117, 1 (1995).
98. Napper, D. H. *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*; Academic Press, New York (1983).
99. Fleer, G. J., Stuart M. A. C., Scheutjens, J. M. H. M., Cosgrove, T., Vincent, B. *Polymers at Interfaces*, Chapman and Hall, London (1993).
100. Halperin, A., Tirrell, M., Lodge, T. P. *Adv. Polym. Sci.* 100, 31-71 (1991).
101. Alexander, S. *J. Phys.* 28, 977 (1977).
102. de Gennes, P. G. *J. Phys. (France)* 37, 1445 (1976).
103. de Gennes, P. G. *Macromolecules* 13, 1069 (1980).
104. Gillich, T., Benetti, E. M., Rakhmatullina, E., Konradi, R., Li, W., Zhang, A., Schlüter, A. D., Textor, M. *J. Am. Chem. Soc.* 133,10940 (2011).
105. Gillich, T., Acikgöz, C., Isa, L., Schlüter, A. D., Spencer, N. D., Textor, M. *ACS Nano* 7, 316–329 (2013).
106. Schlüter, A. D. *Top.Curr.Chem.* 245, 151–191 (2005).
107. Teertstra, S. J., Gauthier, M. *Prog. Polym. Sci.* 29, 277–327 (2004).
108. Schüll, C., Frey, H. *Polymer* 54, 5443–5455 (2013).
109. Borisov, O. V., Zhulina, E. B., Polotsky, A. A., Leermakers, F. A. M.; Birshtein, T. M. *Macromolecules* 47, 6932–6945 (2014).
110. Pickett, G. T. *Macromolecules* 34, 8784 (2001).
111. Kröger, M., Peleg, O., Halperin, A. *Macromolecules* 43,6213 (2010).
112. Merlitz, H., Wu, C.-X., Sommer, J.-U. *Macromolecules* 44,7043–7049 (2011).
113. Merlitz, H. Cui, W. Wu, C.-X. Sommer, J.-U. *Macromolecules*, 46, 1248–1252 (2013).
114. Polotsky, A. A., Leermakers, F. A. M.; Zhulina, E. B., Birshtein, T. M. *Macromolecules* 45, 7260 (2012).



- 115.** Gergidis, L. N., Kalogirou, A., Vlahos, C. *Langmuir* 28,17176–17185 (2012).
- 116.** Guo, Y., van Beek, J. D., Zhang, B., Colussi, M., Walde, P., Zhang, A., Kröger, M., Halperin, A., Schlüter, A. D. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 11841 (2009).
- 117.** Gergidis, L. N., Kalogirou, A., Charalambopoulos, A., Vlahos, C. *J. Chem. Phys.* 139, 044913 (2013).
- 118.** Borisov, O. V., Polotsky, A. A., Rud, O. V., Zhulina, E. B., Leermakers, F. A. M., Birshtein, T. M. *Soft Matter* 10, 2093 (2014).
- 119.** Polotsky, A., Gillich, T., Borisov, O., Leermakers, F., Textor, M., Birshtein, T. Dendritic versus Linear Polymer Brushes: Self-Consistent Field Modeling, Scaling Theory, and Experiments. *Macromolecules* 43, 9555–9566 (2010).
- 120.** S. Pattanayek, T. Pham, and G. Pereira, *J. Chem. Phys.* 122, 214908 (2005).
- 121.** K. Soga, H. Guo, and M. Zuckermann, *Europhys. Lett.* 29, 531 (1995).
- 122.** Husemann, M., Morrison, M, Benoit, D., Frommer, J., Mate, C. M., Hinsberg, W. D., Hedrick, J. L., Hawker, C. J. *J Am. Chem. Soc.* 122, 1844 (2000).
- 123.** Pincus, P. *Macromolecules* 24, 2912-2919 (1991).
- 124.** Ahrens, H., Forster, S., Helm, C. A. *Macromolecules* 30, 8447-8452 (1997).
- 125.** Hariharan, R., Biver, C., Mays, J., Russel, W. B. *Macromolecules* 31, 7506-7513 (1998).
- 126.** Mir, Y., Auroy, P., Auvray, L. *Phys. Rev. Lett.* 75, 2863-2866 (1995).
- 127.** Miklavic, S. J., Mar\_celja, S. *J. Phys. Chem.* 92, 6718-6722 (1988).
- 128.** Misra, S., Varanasi, S., Varanasi, P. P. *Macromolecules* 22, 4173-4179 (1989).
- 129.** Borisov, O. V., Birshtein, T. M., Zhulina, E. B. *J. Phys. II (Paris)* 1, 521-526 (1991).
- 130.** Borisov, O. V., Zhulina, E. B., Birshtein, T. M. *Macromolecules* 27, 4795-4803 (1994).
- 131.** Ahrens, H, Forster, S, Helm, C.A., Kumar, N.A, Naji, A, Netz, R.R., Seidel, C. J. *Phys.Chem. B* 108, 16870-16876 (2004).
- 132.** Csajka, F. S., Netz, R. R., Seidel, C., Joanny, J.-F. *Eur. Phys. J. E* 4, 505-513 (2001).
- 133.** Csajka, F. S., Seidel, C. Strongly charged polyelectrolyte brushes: A Molecular Dynamics Study, *Macromolecules* 33, 2728-2739 (2000).
- 134.** Christian Seidel, Polyelectrolyte Brushes: A Molecular Dynamics Study, *NIC Symposium*, 9, 397-405 (2002).
- 135.** Christian Seidel, Strongly Stretched Polyelectrolyte Brushes, *Macromolecules* 36, 2536-2543 (2003).

- 136.** Advincula, R. C., Brittain, W. J., Caster, K. C., Polymer Brushes, Wiley-VCH, J. R  he, Eds., Weinheim, Pages 331-370 (2004).
- 137.** Binder, K., Milchev A. Polymer Brushes on Flat and Curved Surfaces: How Computer Simulations Can Help to Test Theories and to Interpret Experiments, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 50, 1515–1555 (2012).
- 138.** Zhulina, E. B., Klein Wolterink, J., Borisov, O. V. Screening Effects in a Polyelectrolyte Brush: Self-Consistent-Field Theory. Macromolecules 33, 4945–4953 (2000).
- 139.** Ballauff, M., Borisov, O. Polyelectrolyte brushes. Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 11, 316- 323 (2006).
- 140.** Hehmeyer, O.J., Arya, G., Panagiotopoulos, A.Z., Szleifer, I. J. Monte Carlo simulation and molecular theory of tethered polyelectrolytes. J. Chem. Phys. 126, 244902-11 (2007).
- 141.** Zhulina, E. B., Rubinstein, M. Ionic strength dependence of polyelectrolyte brush thickness. Soft Matter 8, 9376–9383 (2012).
- 142.** Borisov, O., Zhulina, E. B. Brushes of Dendritically Branched Polyelectrolytes. Macromolecules 48, 1499–1508 (2015).
- 143.** Ni, R., Cao, D., Wang, W., Jusufi, A. Conformation of a Spherical Polyelectrolyte Brush in the Presence of Oppositely Charged Linear Polyelectrolytes Macromolecules 41, 5477-5484 (2008).
- 144.** Suck, N., Lamm, M. Computer Simulation of Architectural and Molecular Weight Effects on the Assembly of Amphiphilic Linear–Dendritic Block Copolymers in Solution Langmuir 24, 3030–3036 (2008).
- 145.** Georgiadis, C., Moulton, O., Gergidis, L. N., Vlahos, C. Brownian Dynamics Simulations on the Self-Assembly Behavior of AB Hybrid Dendritic-Star Copolymers Langmuir 27, 835–842 (2011).
- 146.** Murat, M., Grest, G. S. Molecular Dynamics Study of Dendrimer Molecules in Solvents of Varying Quality Macromolecules 29, 1278-1285 (1996).
- 147.** Kumar, A. Molecular Dynamics Simulation of Polyelectrolyte Brush. Thesis Potsdam (2006).
- 148.** He, G-L., Merlitz, H., Sommer, J.-U. Molecular dynamics simulations of polyelectrolyte brushes under poor solvent conditions: Origins of bundle formation J. Chem. Phys. 140, 104911 (2014).
- 149.** He, S.-Z., Merlitz, H., Chen, L., Sommer, J.-U., Wu, C.-X. Polyelectrolyte Brushes: MD Simulation and SCF Theory. Macromolecules 43, 7845- 7851 (2010).
- 150.** Jalili, K., Abbasi, F., Milchev, A. Dynamic Compression of in Situ Grown Living Polymer Brush: Simulation and Experiment. Macromolecules 45, 9827– 9840 (2012).

**151.** Sandberg, D. J., Carrillo, J.-M. Y., Dobrynin, A. V. Molecular Dynamics Simulations of Polyelectrolyte Brushes: From Single Chains to Bundles of Chains. *Langmuir* 23, 12716-12728 (2007).

## 8. Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα Αναπληρωτή Καθηγητή Τομέα Φυσικοχημείας του Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, κ. Βλάχο Κωνσταντίνο για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε, την καθοδήγηση, την κατανόηση και την υπομονή που επέδειξε καθ'όλη την διάρκεια της προσπάθειάς μου.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω και τα υπόλοιπα μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής: Αρχικά, τον Επίκουρο Καθηγητή Λεωνίδα Γεργίδη, του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, για την πολύτιμη βοήθεια του στο προγράμμα επεξεργασίας των αποτελεσμάτων (post processing), και στη συνέχεια, τον Αναπληρωτή Καθηγητή Βασίλειο Μελισσά του Τμήματος Χημείας, για την πρόθυμη παρουσία τους ως μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αντρέα Καλογήρου και τον Βασίλη Μπαλατζία για την ανεκτίμητη βοήθειά τους, όπως και το Εργαστήριο Θεωρίας Πολυμερών του Τμήματος Χημείας για το δημιουργικό και φιλικό περιβάλλον.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια και τους φίλους μου για την απεριόριστη και ανεκτίμητη συμπαράστασή τους.

Η παρούσα εργασία υποστηρίχθηκε με υπολογιστικό χρόνο που μας δόθηκε στον υπολογιστή ARIS με αριθμό εργασίας pr002034-Polyelectrolyte\_Star\_Polymers, και προσφέρθηκε από το Ελληνικό Δίκτυο Έρευνας και Τεχνολογίας (Greek Research & Technology Network, GRNET).

