



ΙΔΡΥΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΕΡΕΥΝΑΣ

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΟ ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΧΗΜΙΚΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ
ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΥΨΗΛΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ
Οδός Σταδίου, Ρίο, Τ.Θ. 1414, 265 04 Πάτρα
Τηλ.: 2610 965 300 & 3, Fax: 2610 990 987
www.iceht.forth.gr

ΦΡΟΝΤΙΣΤΗΡΙΟ – ΣΕΜΙΝΑΡΙΟ

ΟΜΙΛΗΤΗΣ: Dr. Νίκος Καραγιάννης
Τμήμα Χημικών Μηχανικών
Πανεπιστήμιο Πατρών

ΘΕΜΑ: *Ανάπτυξη αλγορίθμων για την ατομιστική προσομοίωση πολυμερών πολύπλοκης μοριακής αρχιτεκτονικής και δομής: Από τα γραμμικά στα μη γραμμικά μακρομόρια*

Novel Algorithms for the atomistic simulation of polymers with complex architecture: From linear to non-linear macromolecules

ΤΟΠΟΣ: Αίθουσα Σεμιναρίων ΙΤΕ/ΕΙΧΗΜΥΘ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ: Τετάρτη, 23 Μαρτίου 2005

ΩΡΑ: 17:00

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Παρουσιάζουμε μία ιεραρχική προσέγγιση στο πρόβλημα της μελέτης της δυναμικής τηγμάτων πολυμερών μη γραμμικής αρχιτεκτονικής σε κλίμακα ατομιστικής λεπτομέρειας. Η μεθοδολογία εφαρμόζεται στην αρχιτεκτονική πολυμερούς τύπου H-shaped όπου δύο βραχίονες-κλαδιά ξεπροβάλλουν από τα άκρα μίας γραμμικής αλυσίδας, χρησιμοποιώντας το διακλαδωμένο πολυαιθυλένιο ως αρχέτυπο. Η μοριακή προσομοίωση της δυναμικής αυτών των πολυμερών (τύπου H) έχει παραμείνει ανοιχτό θέμα στην παγκόσμια βιβλιογραφία έως σήμερα. Το πρώτο στάδιο της μεθοδολογίας μας περιλαμβάνει την ανάπτυξη και εφαρμογή ενός πρωτοποριακού αλγορίθμου Monte Carlo (MC) εξισορρόπησης της δομής αυτών των πολυμερών σε όλες τις κλίμακες μήκους, βασισμένων στις κινήσεις αλλαγής συνδετικότητας αλυσίδας «διπλής γεφύρωσης» (double bridging) και αναγεφύρωσης άκρου (end bridging). Ο προτεινόμενος αλγόριθμος MC αποδεικνύεται να είναι τάξεις μεγέθους πιο αποτελεσματικός από τις πιο σύγχρονες τεχνικές Μοριακής Δυναμικής (MD) πολλαπλού βήματος χρονικής ολοκλήρωσης (ακόμα και όταν αυτές εκτελούνται παράλληλα) όσον αφορά στην εξισορρόπηση των σε μικρής

και μεγάλης κλίμακας χαρακτηριστικών των πολυμερών τύπου H-shaped. Σε ένα δεύτερο στάδιο, οι πλήρως εξισορροπημένες δομές χρησιμεύουν ως άριστες αρχικές απεικονίσεις για τη μελέτη της δομικής χαλάρωσης των πολυμερών τύπου H μοριακού βάρους έως 6,000 g/mol μέσω προσομοιώσεων MD χρονικής διάρκειας που ξεπερνά τα 4μs στο NPT στατιστικό σύνολο. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης αποκαλύπτουν μία ιεραρχική χαλάρωση της δομής του μακρομορίου: Η γρήγορη κίνηση των βραχιόνων (τάξης ns) ακολουθείται από την αργή χαλάρωση (τάξης μs) των σημείων διακλάδωσης, με το κέντρο μάζας του πολυμερούς να ακολουθεί πιστά τη διαχυτότητα των σημείων διακλάδωσης. Για πρώτη φορά τα αποτελέσματα της προσομοίωσης επιβεβαιώνουν από πρώτες αρχές την πιο σημαντική υπόθεση της θεωρίας rom-rom των Larson-McLeish ότι όλη η τριβή σε ένα πολυμερές τύπου H-shaped είναι συγκεντρωμένη στα σημεία διακλάδωσης.

Στο δεύτερο μέρος του φροντιστηρίου θα αναφερθούμε σε μια παράλληλη προσπάθεια επέκτασης των ατομιστικών προσομοιώσεων προς την κατεύθυνση της πρόβλεψης των ιδιοτήτων φραγής της άμορφης φάσης (τήγματος και γυαλιού) δύο ισομερών πολυεστέρων, του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα) (PET) και του πολυ(ισοφθαλικού αιθυλεστέρα) (PEI). Ελλείπει ενός κώδικα Monte Carlo για την εξισορρόπηση αρχικών απεικονίσεων αυτών των πολυμερών, καταφύγαμε σε μια παράπλευρη μέθοδο δημιουργίας δομών μέσω διαδοχικής εφαρμογής ενός αριθμού σταδίων όπως ελαχιστοποίησης ενέργειας, θερμικής ανόπτησης/ψύξης και συμπίεσης/αποσυμπίεσης. Οι προσομοιώσεις αποκαλύπτουν πανομοιότυπες δομικές ιδιότητες για τους δύο πολυεστέρες, αλλά πολύ σημαντικές διαφορές όσον αφορά στην τοπική δυναμική των αλυσίδων τους: Στο PET οι δακτύλιοι παρουσιάζουν ενισχυμένη κινητικότητα σε σχέση με το PEI, και αυτό αποδίδεται στον τρόπο με τον οποίο οι φαινυλικοί δακτύλιοι συνδέονται με τα γειτονικά εστερικά τμήματα. Με κατάλληλη εφαρμογή της Θεωρίας Μεταβατικών Καταστάσεων (Transition State Theory, TST) υπολογίζονται οι σταθερές ρυθμού μετάβασης μεταξύ θέσεων ρόφησης και κατά συνέπεια οι συντελεστές διαχυτότητας (σε χαμηλή συγκέντρωση) μορίων οξυγόνου (O₂) σε αυτά.. Οι εξαγόμενοι συντελεστές διάχυσης συγκρίνονται λεπτομερώς με πειραματικά δεδομένα ενώ θα συζητηθεί και η ευαισθησία των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης στις παραμέτρους του μοριακού μοντέλου που ρυθμίζουν την τοπική δομή του πολυμερούς. Τέλος θα αναφερθούμε στις τρέχουσες ερευνητικές προσπάθειες επέκτασης της μεθοδολογίας σε συστήματα συμπολυμερών με βάση το PET και άλλων πολυμερικών μεμβρανών.