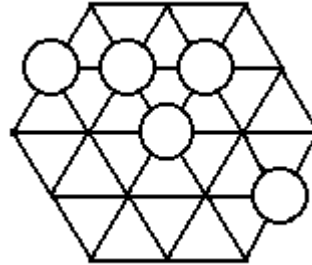


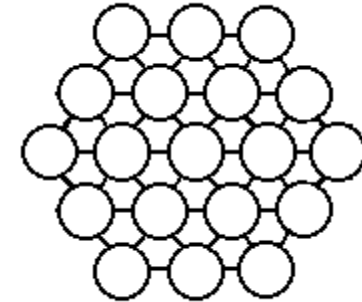
Wyznaczenie charakterystyk
statystycznych modelu DLL
(Dynamic Lattice Liquid) dla
układów stopów polimerowych

Model DLL to model sieci, gdzie węzły są zajęte przez elementy kinetyczne (koraliki) drgające z określoną częstotliwością termiczną.

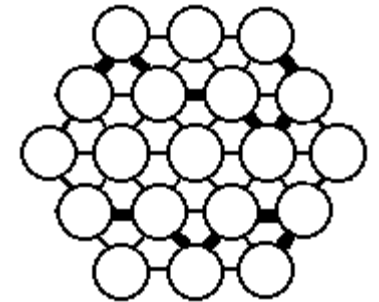


Warunek ciągłości masy: wszystkie węzły sieci są zajęte przez koraliki

$$\partial\rho/\partial t + \nabla J = 0$$



Układ polimerowy - koraliki połączone nierozrywalnymi wiązaniami odpowiadającymi łańcuchowi głównemu polimeru. W układach rozcieńczonych - pojedyncze koraliki odpowiadają cząsteczkom rozpuszczalnika.

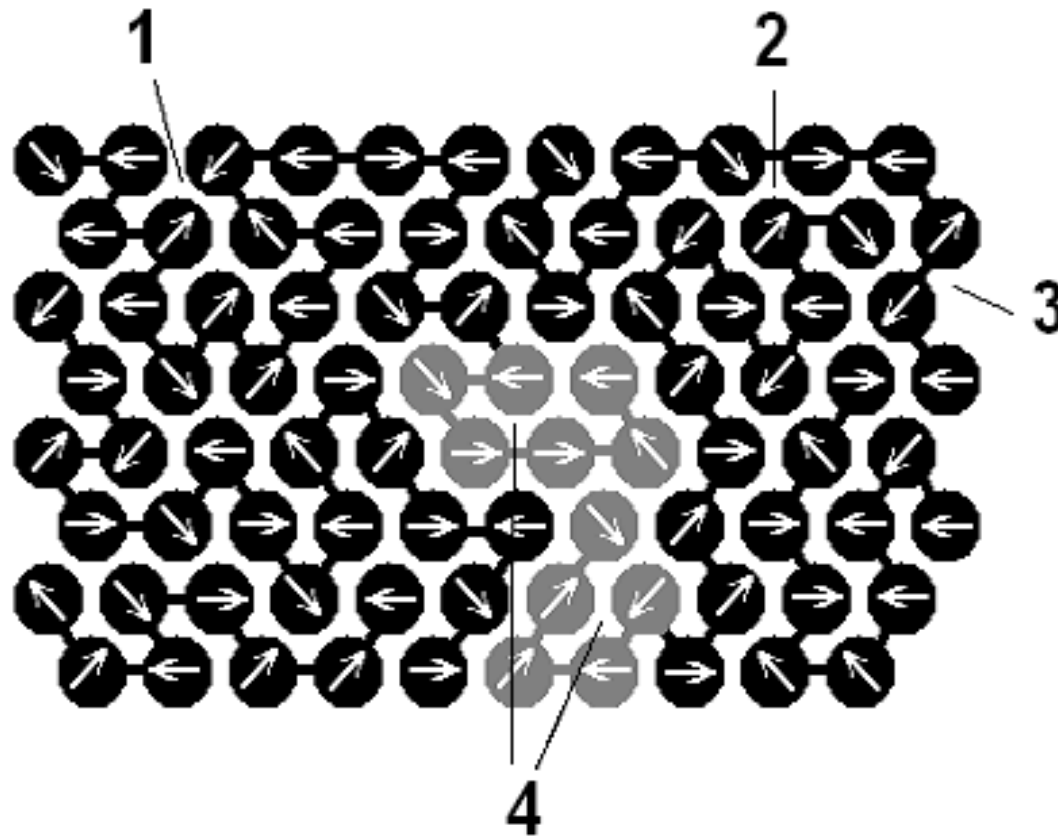


Algorytm ruchu kooperatywnego

1. tworzenie pola wektorowego reprezentującego próby ruchu
2. eliminacja nieskutecznych prób
3. kooperatywne przesunięcie koralików wzdłuż zamkniętych pętli.
4. rejestracja aktualnej konfiguracji

Procedura ta rozpatrywana jest w pojedynczych krokach czasowych τ_v z częstością odpowiadającą średniej częstości drgań termicznych ($\nu = 1/\tau_v$).

Algorytm jest dokładnie powtarzany w kolejnych krokach czasowych z nowym losowym polem kierunków prób.



Koraliki, które nie wnoszą udziału do kooperatywnych ruchów nie są przesuwane, tj. w przypadkach:

- (1) ruch dwóch sąsiednich koralików w kierunku do siebie
- (2) ruch w przypadku, gdy żaden z sąsiednich koralików nie wykonuje ruchu na jego miejsce
- (3) ruch prowadzący do zerwania łańcucha polimeru

Prawdopodobieństwo, że element kinetyczny bierze udział w n-elementowej pętli

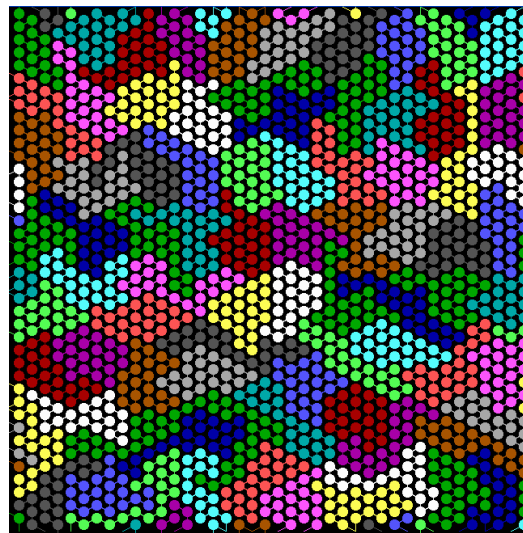
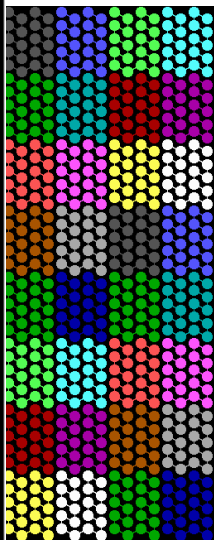
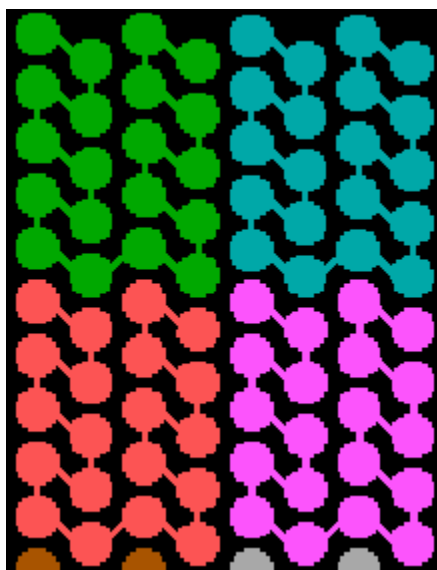
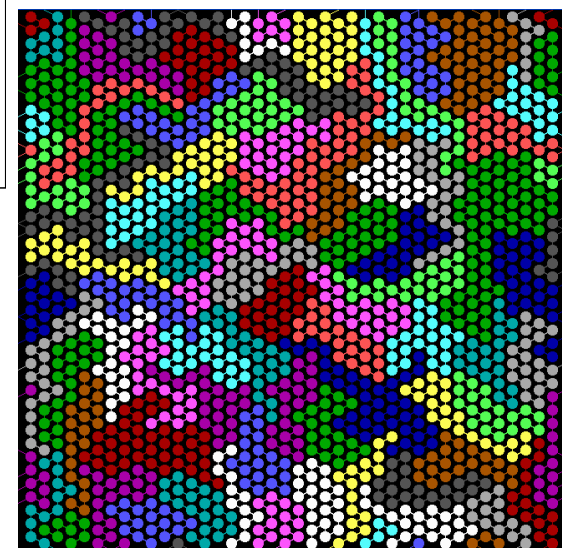
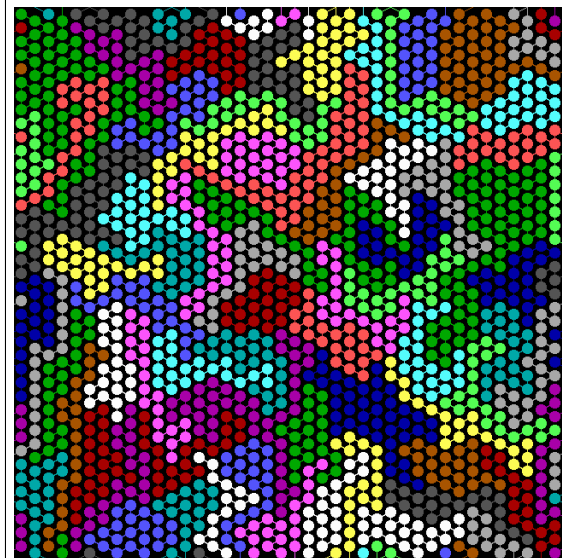
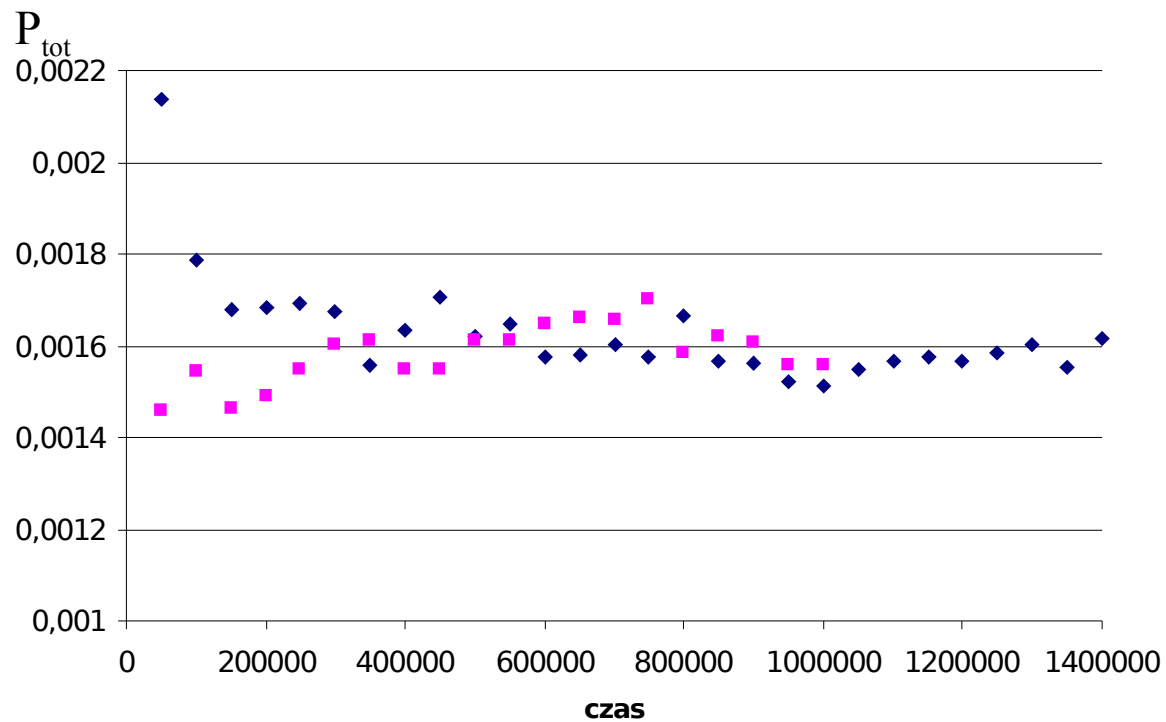
$$P(n) = \frac{\sum_{i=1}^M N_i(n)}{M \cdot R}$$

gdzie: M- ilość losowań, R-ilość koralików w matrycy

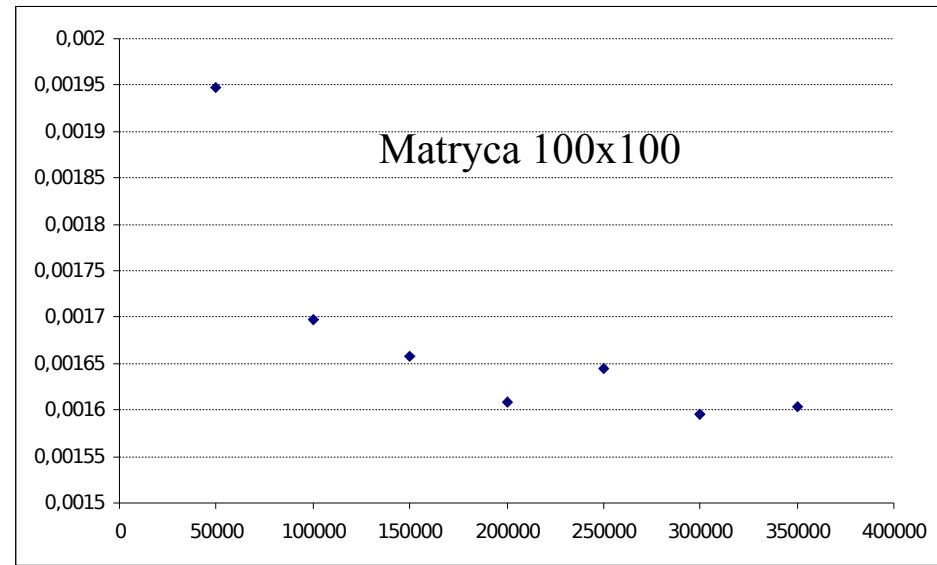
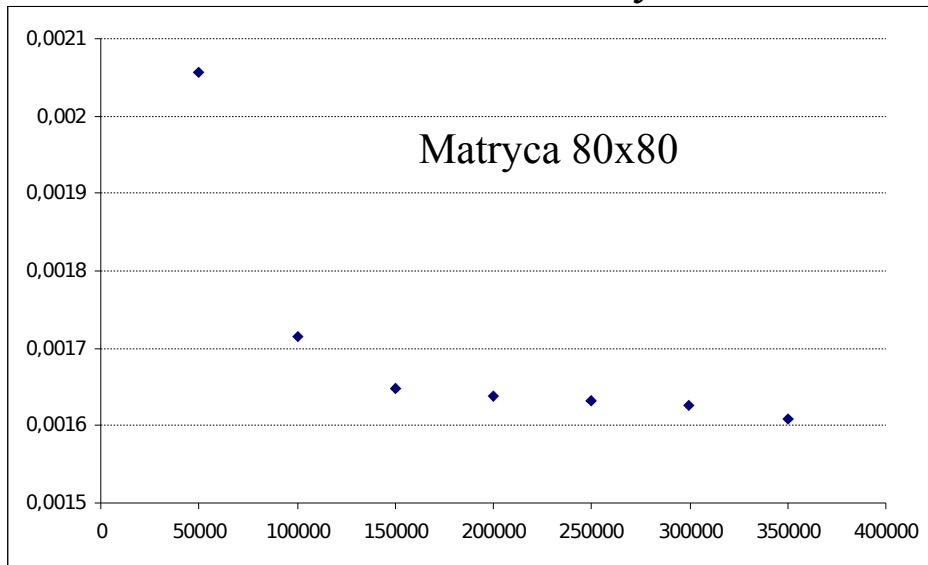
Prawdopodobieństwo, że element kinetyczny zostanie przesunięty

$$P_{tot} = \sum_{n=3}^{n_{max}} n \cdot P(n)$$

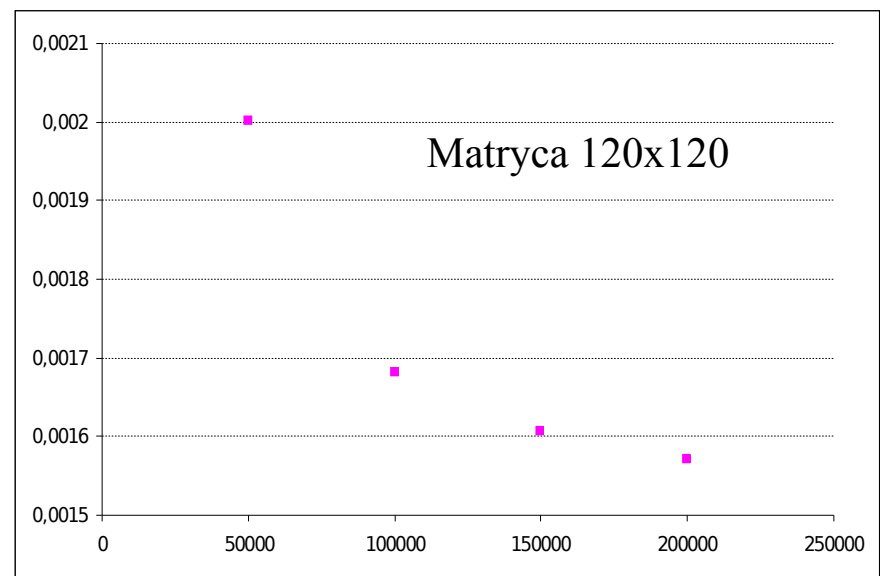
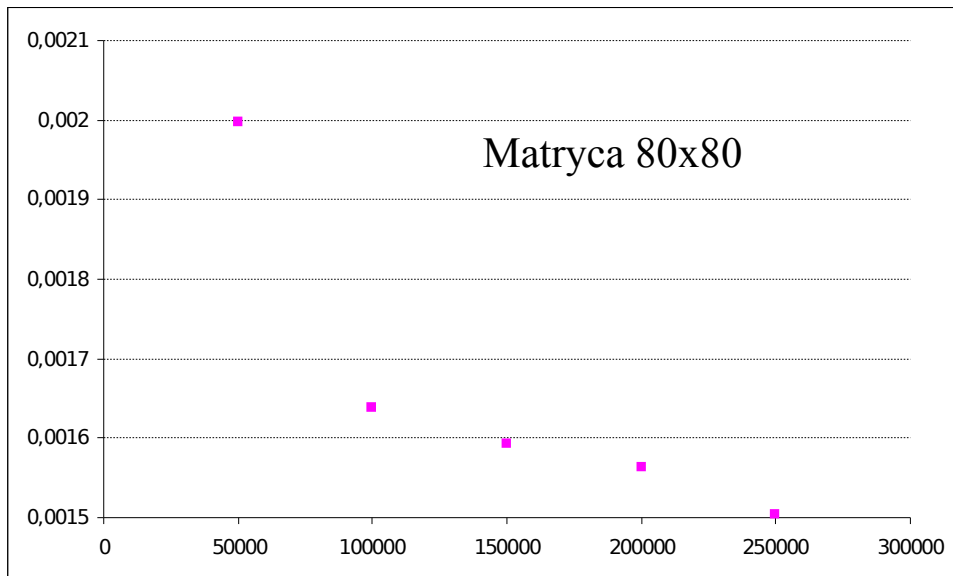
Łańcuchy 20 matryca 40x40



Łańcuchy 20



Łańcuchy 40



$$P(n) = Bn^{-h} \mu^n$$

B – stała zależna od sieci

μ – efektywna liczba koordynacyjna

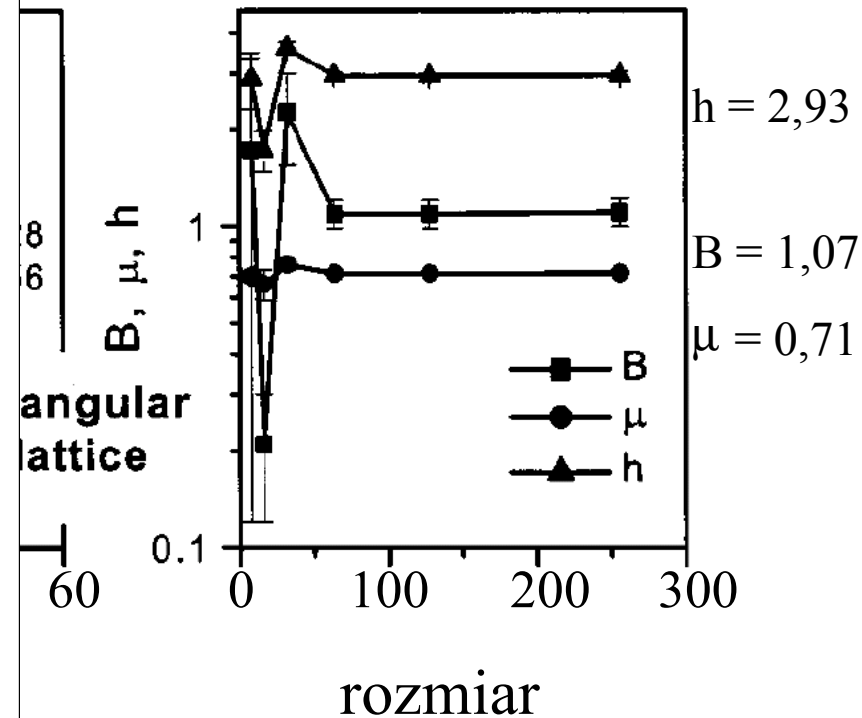
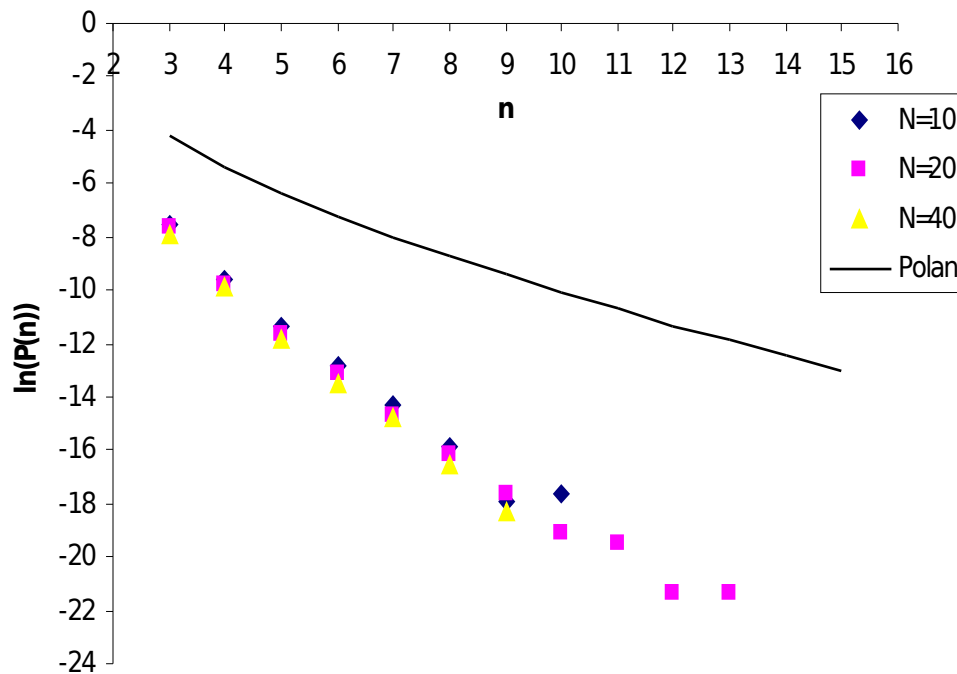
h – wykładnik

B. D. Hughes,

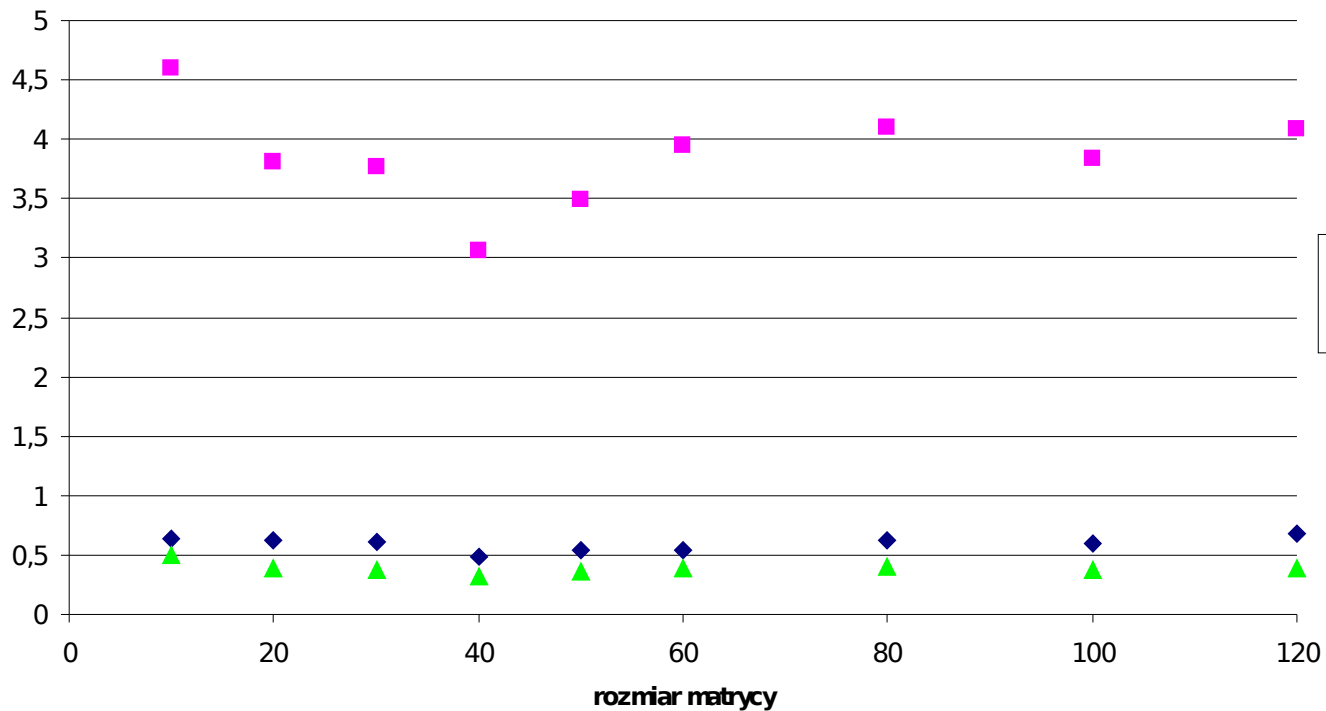
Random Walk and Random Environments

(Clarendon, Oxford, 1995)

J. Chem. Phys., Vol. 118, No. 24, 22 June 2003



Łańcuchy o długości 20



Pojedyncze kulki

$$h = 2,93$$

$$B = 1,07$$

$$\mu = 0,71$$

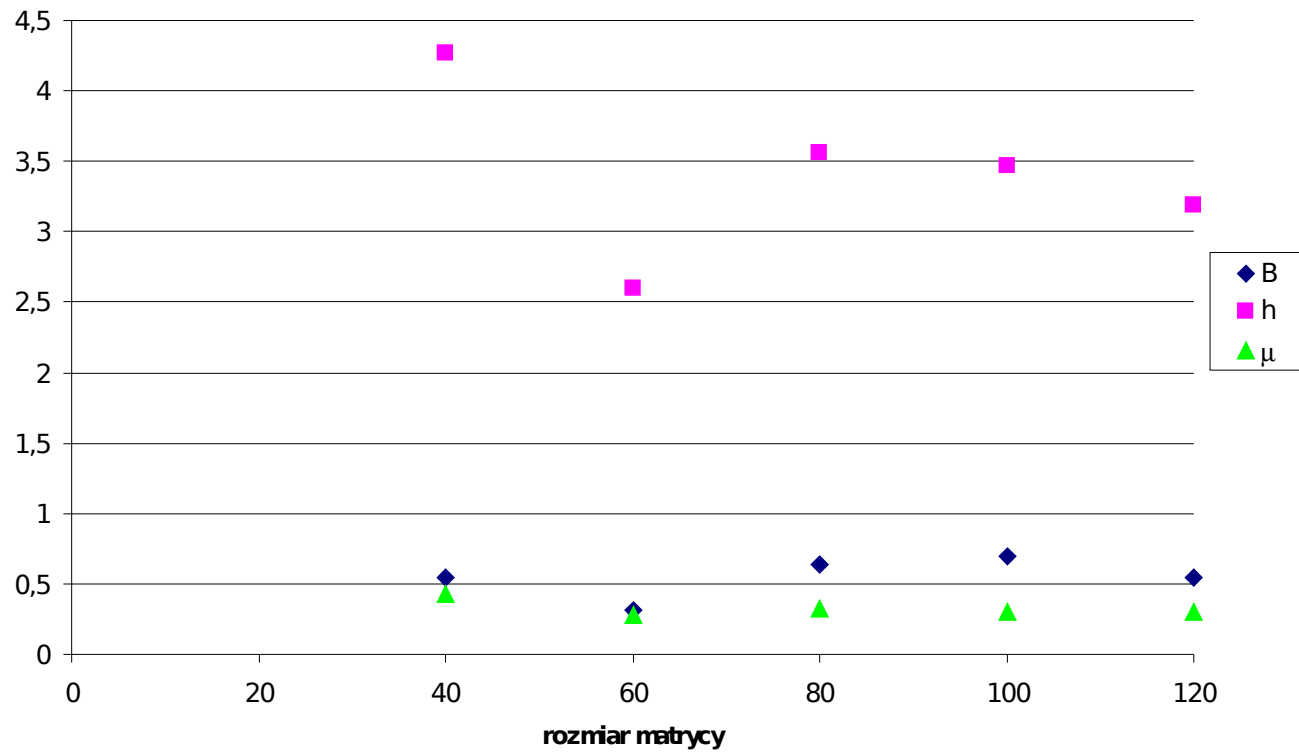
Łańcuchy

$$h = 4,01$$

$$B = 0,63$$

$$\mu = 0,39$$

łańcuchy o długości 40

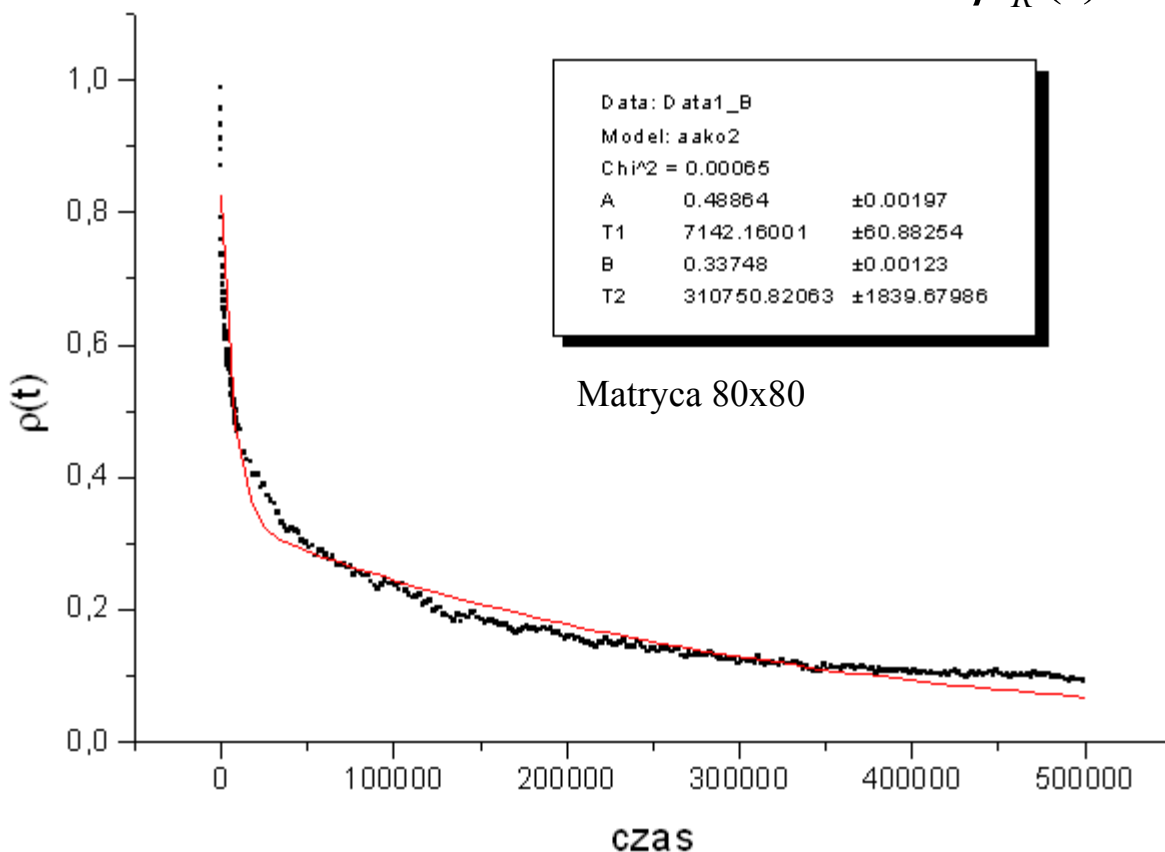


Funkcja autokorelacji pozycji segmentu (ρ_s) charakteryzuje lokalną ruchliwość układów

$$\rho_S(t) = \frac{1}{Nn} \sum_n \sum_i^N c_i(t)c_i(0)$$

Gdzie $c_i = 1$ dla elementu kinetycznego przyjmującego tę samą pozycję w czasie $t=0$ i t oraz $c_i = 0$ kiedy element kinetyczny jest przesunięty z pozycji zerowej (N =długość łańcucha, n =ilość łańcuchów w układzie),

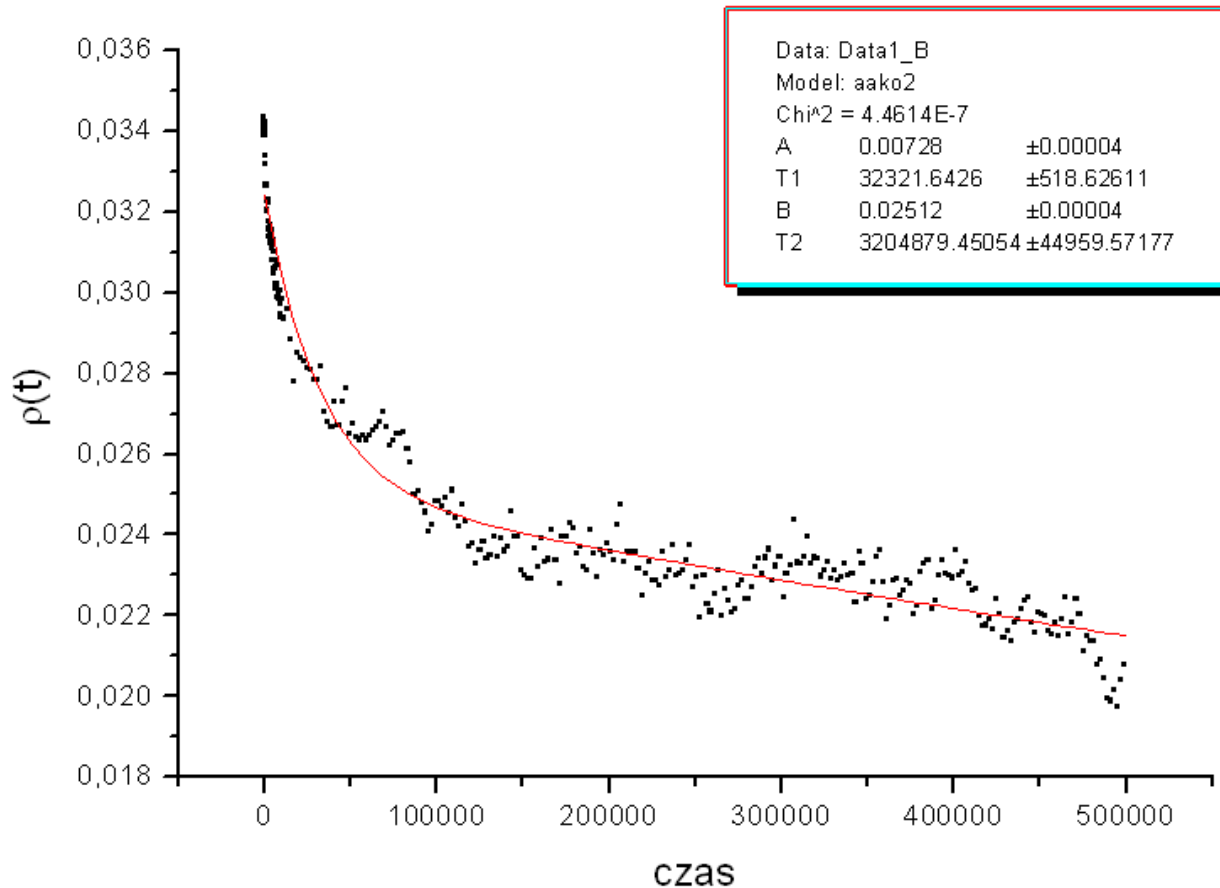
$$\rho_R(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau_{R1}}\right) + B \exp\left(-\frac{t}{\tau_{R2}}\right)$$



Czas relaksacji łańcuchów:

$$\rho_R(t) = \frac{1}{n} \sum_n R_n(t_0) \cdot R_n(t) = \frac{1}{n} \sum_n R_n^2(t_0) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right)$$

gdzie R są wektorami koniec-koniec łańcucha w chwili $t=t_0$ i t



$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{n} \sum_n [r_{cm}(t) - r_{cm}(t_0)]^2 = 4Dt$$

