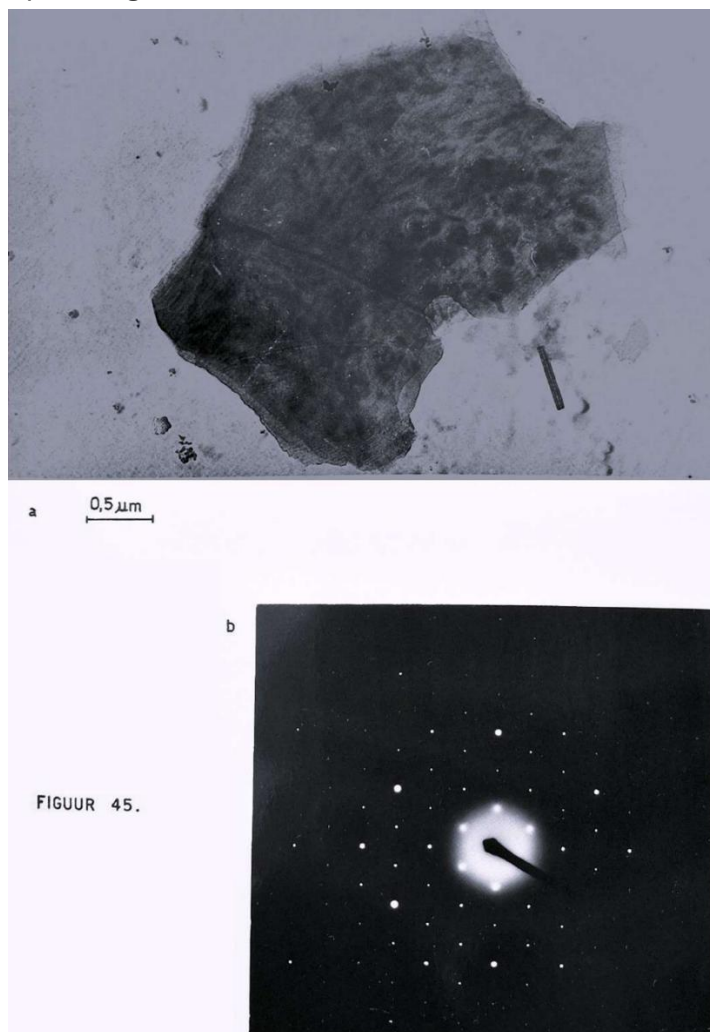


Van amorf naar geordend: een moleculair-dynamische studie van PTBA

Motivatie & Doelstelling van het Onderzoek

Poly(tetrachloorbisfenol-A-adipaat) (PTBA) is een atypisch polyester door de combinatie van stijve, dichloor-gesubstitueerde aromaten en flexibele alifatische adipaatsegmenten. Reeds vijftig jaar geleden werden voor PTBA opvallend duidelijke elektronendiffractiepatronen gerapporteerd (Fig. 45b), hetgeen wijst op de vorming van goed geordende microkristallijne domeinen bij langzame kristallisatie vanuit tetraline-oplossing.



Dergelijke diffractiepatronen – met discrete spots in plaats van diffuse Debye-Scherrer-ringen – impliceren lokaal relatief defectarme kristalordening.

De bedoeling van onderhavig onderzoek was om eerdere experimentele waarnemingen aan PTBA te verdiepen met behulp van moderne rekenkundige modellen. Tijdens het doctorale werk werd immers vastgesteld dat PTBA, afhankelijk van kristallisatiecondities, uiteenlopende morfologieën vormt: sferulieten bij kristallisatie uit de melt en dunne plaatvormige monokristallen uit oplossing. De huidige studie toont aan dat het met behulp van moleculaire dynamicasoftware zoals Avogadro, Packmol, LAMMPS en OVITO mogelijk wordt om deze structuren niet langer alleen macroscopisch te beschrijven, maar ook op moleculair niveau te reconstrueren en te analyseren.

1. Inleiding

Het oorspronkelijke doel was om digitaal een PTBA-monokristal te genereren en de stapeling, packing en lamellaire dikte rechtstreeks te onderzoeken. Hoewel deze ambitie niet volledig gerealiseerd kon worden — voornamelijk door praktische beperkingen zoals beperkte rekenkracht op een laptop, relatief kleine simulatieboxen, beperkte simulatie-duur (ca. 1 miljoen stappen) en enige onzekerheid over optimale force-fieldcoëfficiënten — leverde de studie toch waardevolle en onverwachte inzichten op.

In onderstaand verslag wordt een reeks moleculaire dynamica (MD)-simulaties gepresenteerd die de microstructurele evolutie van PTBA vanuit verschillende beginsituaties analyseren.

De doelstelling is tweeledig:

1. het identificeren van de condities waaronder PTBA in MD semi-kristallijne orde ontwikkelt, en
2. het relateren van die orde aan de experimenteel waargenomen kristallijne domeinen uit de historische TEM-opnamen.

Een uitgebreide reeks runs werd uitgevoerd, variërend in temperatuur, ensemblekeuze (NVT/NPT), isotrope versus anisotrope drukregeling, dihedral-schaling en aan-/afkoelsnelheden. De aromatisch-aromatische radiale distributie functies (arP–arP RDF's van PTBA) worden gebruikt als primair structureel observatie materiaal.

Door systematisch zowel simulaties **met** als **zonder** tetraline te analyseren kwam een consistent en fysisch betekenisvol beeld tot stand. De relevante aromatische stackingmotieven (slip-stacking rond 5.0 Å en co-facial stacking rond 4.2 Å) bleken duidelijk zichtbaar in arP–arP-RDF's en ontwikkelden zich volgens herkenbare kinetische patronen die uitstekend aansluiten bij klassieke experimenten. Heatmaps, FFT-analyse en 3D-visualisatie bevestigden dat PTBA zelfs in relatief kleine systemen spontane semi-kristallijne domeinen vormt. Daarmee werd het belangrijkste onderliggende doel zeker bereikt: het uitdiepen van experimentele observaties via moleculaire simulatie en het verbinden van historische resultaten met moderne digitale analyse.

2.1 Modelbouw

Om vergelijking met de experimentele waarnemingen uit het proefschrift (ref) mogelijk te maken was het modelsysteem samengesteld uit poly(tetrachloorbisfenol-A-adipaat) (PTBA) en tetraline als solvent. De modelbouw bestond uit drie stappen:

- (i) opbouw van een representatieve PTBA-keten,
- (ii) constructie van een gedeeltelijk gevouwen multilagen-configuratie en
- (iii) inpakken van tetraline in een periodieke simulatiebox.

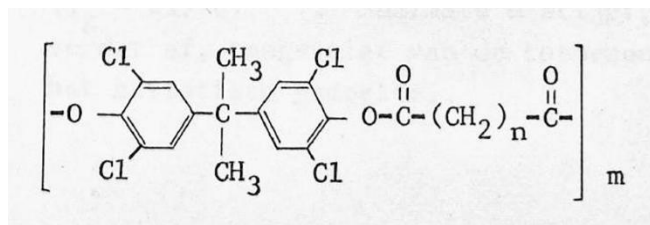
Het model was ontworpen om voldoende chemische en geometrische realiteit mee te geven zodat:

- PTBA zelf aromatische stabilisatietypes kan kiezen (slip-stacking vs. co-facial),
- kristallisatie-achtige patronen spontaan ontstaan uit een minimale startconfiguratie,

De modelbouw werd uitgevoerd met een combinatie van Avogadro (voor moleculaire constructie), VMD/TopoTools (voor topologie-opbouw) en Packmol (voor het positioneren van solventmoleculen). Hieronder worden de belangrijkste stappen en keuzes toegelicht. Annex 3 geeft een overzicht van de gebruikte software modules.

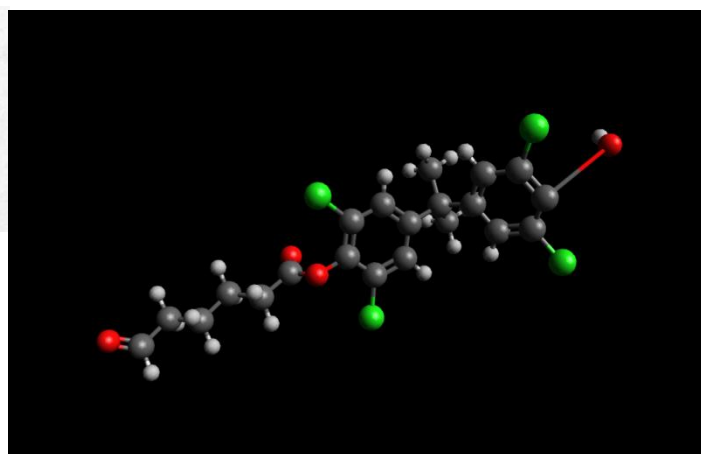
2.1.1 Constructie van het PTBA-monomeer

Het basismonomeer van PTBA werd eerst manueel opgebouwd in Avogadro, op basis van de experimentele structuurformule (Fig. 2.1).



Het molecuul bestaat uit:

- een aromatische bisfenol-A-kern met drie Cl-substituenten per ring,
- een carbonylbrug,
- een alifatische adipaatketen.

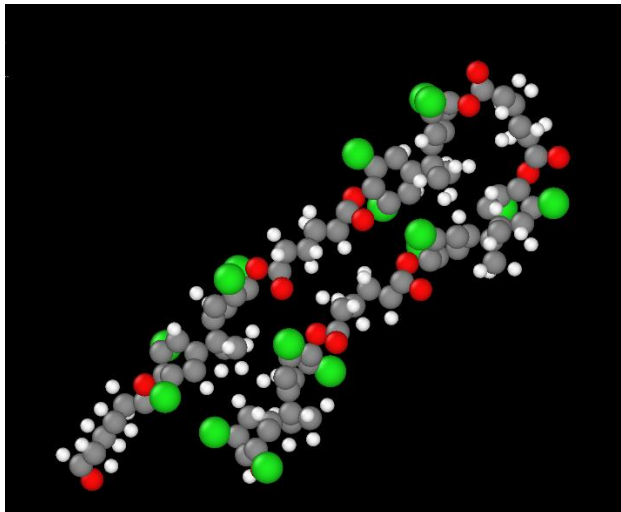


De aromatische ringen werden in Avogadro energetisch geminimaliseerd (UFF), zodat bond-lengtes en hoeken in de buurt van experimentele waarden liggen. De atom labels (C, O, CL, H, ...) werden later gebruikt als basis voor consistent atom-type-mapping in LAMMPS.

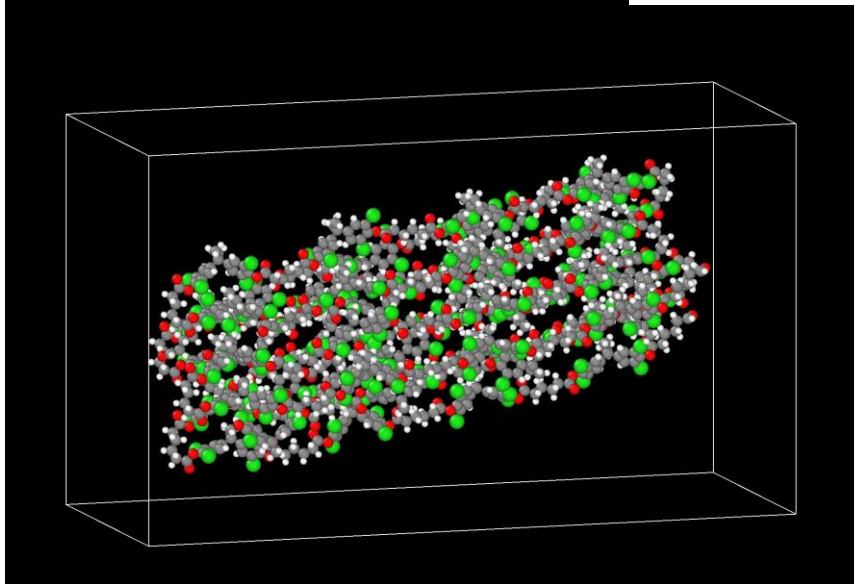
2.1.2 Polymerisatie: van monomeer naar gelaagde startconfiguratie

Vervolgens werd het monomeer via kop-staart-koppeling gepolymeriseerd tot een keten van 16 monomere eenheden. Rechtstreeks vouwen van een lange lineaire keten leidde in vroege testen tot sterk gespannen, instabiele startconfiguraties. Daarom er werd

gekozen voor een **gecontroleerde vouwstrategie in het alifatische segment**, waarbij de adipaat-brug als scharnier fungeerde terwijl de aromatische ringen relatief stijf



bleven. In Avogadro werd de keten daarom zodanig voor-geoptimaliseerd dat er natuurlijke knikken in het alifatische gedeelte ontstonden, zonder de aromatische blokken zelf te forceren.



Vervolgens werden drie ketens in een “tompouce-achtige” gelaagde configuratie geplaatst: drie lamellaire lagen met een beperkte mate van orde langs de ketenrichting, maar zonder ideale trans-uitrekking of een perfecte roosterstructuur. De bedoeling was een **semi-geordende startstructuur** te creëren:

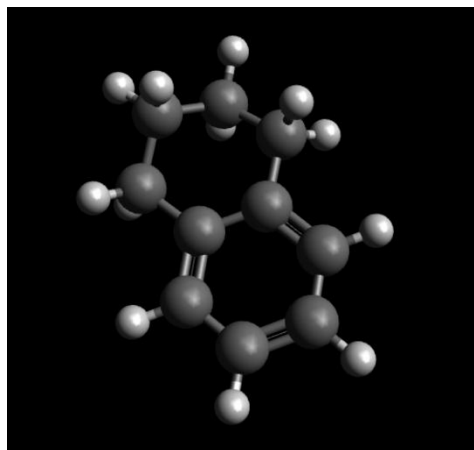
- genoeg orde om lamellaire correlaties (π - π stacking, interlamellaire afstanden) te laten ontstaan;
- voldoende wanorde en vouwmogelijkheden om kinetisch realistische relaxatie toe te laten.
- aromatische ringen die ongeveer coplanair starten, maar voldoende vrijheidsgraden behouden om slip-stacking of co-facial packing tijdens de simulatie uit zichzelf te ontwikkelen.

Met andere woorden: het model start niet als perfect monokristal, maar als een redelijk compacte “pre-geordende” cluster die onder LAMMPS-dynamica zelf zijn semi-kristallijne evenwicht zoekt.

Deze keuze bleek belangrijk:

- (1) de ketens bleven compact maar niet opgesloten,
 - (2) de startstructuur had een beperkte mate van symmetrie
 - (3) de polymeren hadden voldoende mobiliteit om bij verzachting (NVT/NPT) hun natuurlijke lokale orde op te bouwen.
-

2.1.3 Inbouwen van tetraline



Voor tetraline werd een afzonderlijk molecuul gebouwd in Avogadro aan de hand van de SMILES-string C1CCc2c(C1)cccc2. Dit werd, net als PTBA, kort geminimaliseerd en daarna als stijve eenheid behandeld in Packmol.

De uiteindelijke productiesystemen bevatten:

- **48 PTBA-ketens** (3 lagen van 16 ketens, 16 monomeren per keten);
- **2500 tetraline-moleculen**;
- in een orthogonale box van ca. $80 \times 80 \times 120 \text{ \AA}^3$.

Op basis van de molmassa van tetraline en de boxafmetingen komt dit overeen met een tetralinedichtheid van ongeveer **$0,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$** , dus rond **70% van de experimentele vloeistofdichtheid**. Dit was een bewuste keuze:

- hoog genoeg om een **reële solvatieomgeving** te benaderen;
- laag genoeg om de simulatie numeriek haalbaar te houden op een laptop en om de PTBA-ketens voldoende vrije ruimte te geven voor vouw- en heroriëntatieprocessen.

In latere “zonder tetraline” reeksen werd precies hetzelfde PTBA-cluster gebruikt, maar werden alle tetraline-moleculen verwijderd. Het verschil tussen beide gevallen – met en zonder oplosmiddel – is dus uitsluitend toe te schrijven aan de aanwezigheid of afwezigheid van tetraline, niet aan een andere startconfiguratie van het polymeer.

2.1.4 Export naar VMD en opbouw van het LAMMPS-model

De samengestelde PTBA–tetraline-configuratie werd vanuit Avogadro via VMD/TopoTools naar een LAMMPS-compatible .data-bestand geëxporteerd. Hierbij zijn:

- **atom types** onderscheiden voor aromatische C, alifatische C, O, Cl en H in PTBA, plus aparte types voor de tetraline-C en -H;

- **bond, angle en dihedral types** ontleend aan een OPLS-afgeleid veld (LigParGen voor het PTBA-monomeer en standaard OPLS/GAFF-achtige parameters voor tetraline), met waar nodig uniforme schaalfactoren om mechanische stabiliteit en redelijke vibraties te garanderen;
- **periodieke randvoorwaarden (PBC)** toegepast in alle drie richtingen (boundary p p p in LAMMPS).

Met behulp van **TopoTools** werd:

- de volledige topologie (bonds, angles, dihedrals, impropers) opgebouwd,
- atom types toegewezen,
- een eerste LAMMPS-compatibele **.data-file** gegenereerd.

De uiteindelijke versie bevatte een volledig gespecificeerde krachtveldbeschrijving met:

- **10 chemisch onderscheiden bindende interacties**,
- realistische angle- en dihedral-sets (geïnspireerd door OPLS-parameters),
- Lennard-Jones σ/ϵ -waarden per atom type (dihedraal-schaal $\alpha \approx 0.5\text{--}1.0$ afhankelijk van testcase).

Door deze semi-OPLS-benadering bleef het krachtveld consistent met organisch materiaal, terwijl voldoende flexibiliteit behouden bleef om reële relaxatietrajecten te simuleren.

2.1.5 Simulatiebox, grensvoorwaarden en dichtheid

De polymeren en eventueel de tetraline werden ingebed in een rechthoekige box met:

- typische dimensies: **80–120 Å per zijde**,
- **periodieke randvoorwaarden in alle richtingen**,
- een startdichtheid die bewust **lager** lag dan de verwachte einddichtheid.

De boxafmetingen zijn zodanig gekozen dat:

- er geen artificiële overlap is tussen periodieke beelden van de PTBA-cluster;
- de tetraline-fase in eerste benadering een continue vloeistof vormt, zonder uitgesproken “gasgaten”.

Deze keuze liet toe dat het systeem:

1. vrij kon uitzetten bij initiële opwarming;
2. spontaan tot een fysisch relevante dichtheid kon samentrekken tijdens NPT-fases;
3. geen kunstmatige initiële drukpieken ervoer bij aanvang van de simulatie.

De box was groot genoeg om beeldinteractie-artefacten te vermijden, maar klein genoeg om simulaties op laptopniveau (500k–2M stappen) haalbaar te houden.

2.1.6 Forcefieldkeuze en finale parameterisatie

De interacties in de uitgevoerde moleculaire-dynamicasimulaties worden beschreven met een klassiek krachtveld waarin covalente bindingen, hoek- en torsietermen worden gecombineerd met niet-gebonden Lennard-Jones-interacties. Deze benadering is wijdverbreid en robuust, maar berust noodzakelijkerwijs op **effectieve, gemiddeld geldende parameters**. In het bijzonder voor aromatische systemen met zware substituenten, zoals PTBA, moet worden onderkend dat dergelijke parameters slechts een benadering vormen van een complex, contextafhankelijk interactielandschap.

De Lennard-Jones-parameters bepalen niet alleen de energetische voorkeur voor bepaalde configuraties, maar beïnvloeden ook in sterke mate de **kinetische toegankelijkheid** van die configuraties. In eindige simulatieboxen en binnen haalbare rekentijden kunnen realistische parameterkeuzes ertoe leiden dat het systeem gevangen blijft in metastabiele toestanden, zelfs wanneer energetisch gunstigere structuren in principe bestaan. Dit effect wordt versterkt door ketenverstrengeling, beperkte torsionele mobiliteit en de aanwezigheid van oplosmiddel.

Om deze reden is het in dit werk bewust vermeden om één enkele “optimale” parameterisatie als absoluut uitgangspunt te nemen. In plaats daarvan is gekozen voor een **gefaseerde benadering**, waarin gecontroleerde variaties van dezelfde onderliggende modelbeschrijving worden gebruikt om het onderscheid te onderzoeken tussen:

- lokale energetische voorkeuren,
- kinetische barrières,
- en de collectieve expressie van orde op grotere lengteschalen.

Op basis van deze overwegingen werd het simulatie-onderzoek opgesplitst in vier regimes. Deze regimes moeten niet worden opgevat als afzonderlijke modellen, maar als **varianten binnen één coherent modelkader**, elk met een duidelijk methodologisch doel:

- **Regime 0** fungeert als referentie- en kalibratieregime. Hier worden realistische, literatuur-conforme krachtveldparameters gebruikt om een baseline te verkrijgen voor lokale correlaties en vroege stadia van ordening.
- **Regime 1 en Regime 2** introduceren gecontroleerde aanpassingen die primair gericht zijn op het verhogen van structurele mobiliteit en het verminderen van kinetische blokkades, zonder het fundamentele interactiemechanisme te wijzigen. Deze regimes maken het mogelijk om de overgang van lokale naar meer collectieve orde te bestuderen.
- **Regime 3** vormt een expliciet exploratief limietregime. In dit regime worden bekende beperkingen van klassieke krachtvelden en eindige simulatieomstandigheden bewust versoepeld, met als doel te onderzoeken welke ordeningsmotieven in principe toegankelijk zijn binnen het gebruikte model. Dit regime is niet bedoeld als kwantitatieve voorspelling, maar als kwalitatieve verkenning van het energetische landschap van PTBA.

Deze regime-indeling is daarmee een **vooraf gemotiveerde ontwerpkeuze**, die het mogelijk maakt om simulatie-resultaten systematisch te interpreteren in termen van toegankelijkheid, stabiliteit en morfologische expressie, zonder impliciet te veronderstellen dat één enkele parameterisatie alle relevante fysica volledig kan vastleggen.

Deze modelbouw vormt de basis voor de NVT/NPT-simulaties en alle daaropvolgende RDF-, heatmap-, FFT- en morfologie-analyses.

3. Simulatie

Het doel van deze simulaties was niet het exact reproduceren van experimentele tijdschalen, maar het **kwalitatief en semikwantitatief onderzoeken van ordeningsmechanismen** in PTBA:

- clustering en coagulatie van ketens,
- aromatische stacking (slip-stacked en co-facial),
- invloed van tetraline op mobiliteit en packing,
- voortekenen van semi-kristalliniteit.

De resultaten worden in de volgende secties geanalyseerd en geïnterpreteerd aan de hand van structurele observables.

3.1 Algemene simulatie-opzet

Alle moleculaire-dynamicasimulaties werden uitgevoerd met **LAMMPS**. Het overzicht is opgenomen in Annex 1 De simulaties vertrekken telkens vanuit een vooraf gedefinieerd configuratiebestand (.data), opgebouwd zoals beschreven in sectie 2.1. De interacties tussen atomen werden beschreven met een all-atom forcefield, afgeleid van OPLS/UFF-parameters en waar nodig geschaald om realistische interactiesterktes te bekomen voor aromatische en alifatische segmenten.

De tijdsintegratie gebeurde met een vaste **timestep van 1 fs**, wat voldoende stabiliteit biedt voor systemen met expliciete waterstofatomen en aromatische ringen. Alle simulaties werden uitgevoerd met periodieke randvoorwaarden in drie dimensies, waardoor het systeem een oneindige bulkfase representeert en artefacten ten gevolge van vrije oppervlakken of boxranden worden vermeden.

De simulaties werden uitgevoerd op systemen bestaande uit meerdere PTBA-ketens binnen periodieke grensvoorwaarden. Variaties in thermische behandeling omvatten:

- NVT-cycli tussen 260 en 430 K
- Isotrope en anisotrope NPT-runs met relaxation times van 100–1000 timesteps
- Lange pre-equilibratie (tot 1 miljoen stappen op 290 K)
- Dihedral scaling variërend van 1.0 tot 0.5
- Runs met en zonder resterende tetralinemoleculen

3.2 Pre-equilibratie (NVT)

Elke simulatie startte met een **NVT-fase** (constant aantal deeltjes, volume en temperatuur), bedoeld om:

- eventuele spanningen afkomstig van de modelopbouw te ontspannen,
- extreme overlap of onrealistische krachten te elimineren,
- het systeem thermisch te stabiliseren rond de starttemperatuur.

Typische NVT-runs hadden een lengte van **100.000 tot 500.000 stappen**, afhankelijk van de complexiteit van het systeem (met of zonder tetraline). Tijdens deze fase werd uitsluitend de temperatuur gereguleerd via een thermostat, zonder volumeverandering toe te laten.

3.3 Densiteitsaanpassing (NPT)

Na pre-equilibratie volgde een **NPT-fase** waarin het systeem vrij mocht relaxeren naar een realistische dichtheid. In deze fase werden zowel temperatuur als druk gecontroleerd, terwijl het simulatievolume anisotroop of isotroop kon aanpassen, afhankelijk van de doelstelling van de run.

Deze stap was essentieel om:

- een fysisch plausibele packing van PTBA en tetraline te verkrijgen,
- kunstmatige leegtes of overmatige compressie te vermijden,
- een stabiele uitgangstoestand te creëren voor latere temperatuurscycli.

De NPT-fase liep typisch **100.000 tot 1.000.000 stappen**, tot druk en dichtheid voldoende geconvergeerd waren.

3.4 Temperatuurtrajecten en annealing

Om structurele herordening mogelijk te maken, werden **temperatuurtrajecten** toegepast waarin het systeem gecontroleerd werd verwarmd, geannealed en opnieuw afgekoeld. Typische sequenties waren van de vorm:

- opwarming tot **450–500 K**,
- langdurige annealing bij hoge temperatuur,
- relaxatie bij een intermediaire temperatuur,
- geleidelijke afkoeling naar **300–320 K**.

Deze temperatuurcycli zijn ontworpen om kinetische barrières te overwinnen en trage reorganisatieprocessen mogelijk te maken, in het bijzonder voor aromatische stacking en ketenoriëntatie binnen PTBA.

3.5 Simulatiesequenties

In de loop van het project werden verschillende simulatiesequenties getest. In dit verslag worden **uitsluitend de fysisch consistente en succesvolle sequenties** besproken. Exploratieve runs die dienden om geschikte parameters te vinden (trial-and-error) worden bewust niet behandeld.

Elke sequentie bestaat uit een opeenvolging van NVT- en NPT-runs, waarbij de eindconfiguratie van een run fungeert als startpunt voor de volgende. Deze aanpak laat toe om structurele evolutie over lange tijdschalen te volgen, ondanks de beperkte rekenkracht van een laptopomgeving.

3.6 Runlengtes en output

Individuele runs hadden lengtes tussen **100.000 en 1.000.000 stappen**, met in enkele gevallen langere annealingtrajecten tot **5.000.000 stappen**.

Tijdens de simulaties werden:

- configuraties opgeslagen via dump-bestanden (typisch elke **10.000 stappen**),
- thermodynamische grootheden (energie, temperatuur, druk) gelogd voor kwaliteitscontrole.

Deze outputs vormden de basis voor latere analyse via RDF's, heatmaps, FFT en visualisatie in OVITO.

3.7 Data-overerving en koppeling tussen runs

Een belangrijk kenmerk van de workflow is het principe van **data inheritance**: de eindstructuur van een simulatie wordt systematisch hergebruikt als input voor volgende runs met gewijzigde parameters (temperatuur, ensemble, duur).

Hierdoor ontstaat een **gecontroleerde evolutionaire keten** van simulaties, waarin structurele veranderingen geleidelijk worden opgebouwd en geëvalueerd. Deze aanpak is essentieel gebleken om trage processen zoals semi-kristallijne ordening zichtbaar te maken binnen haalbare rekentijden.

4. Evaluatie en analyse

De structurele evolutie van PTBA tijdens de simulaties werd geëvalueerd met een combinatie van kwantitatieve analyse-instrumenten en visuele inspectie. De nadruk lag op het identificeren van lokale en middellange-afstandsorte, de ontwikkeling van aromatische stacking en de invloed van tetraline op mobiliteit en ordening. De gebruikte analysetechnieken vullen elkaar aan en laten toe om zowel gemiddelde structurele eigenschappen als directionele en temporele trends te onderscheiden.

4.1 Radial Distribution Functions (RDF)

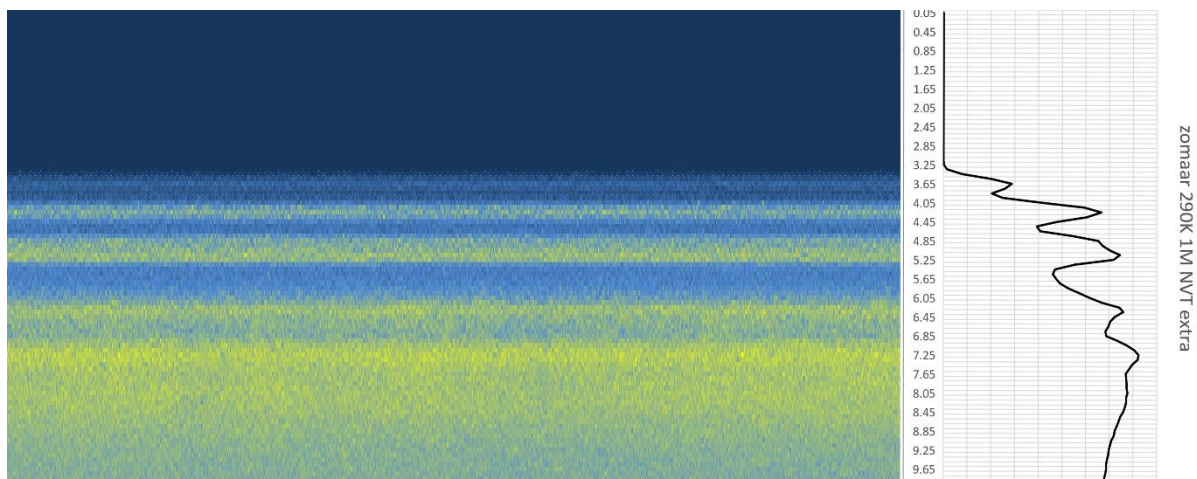
De primaire kwantitatieve descriptor in deze studie is de **radial distribution function (RDF)**. RDF's werden berekend voor geselecteerde atoomparen om specifieke interacties en ordeningsmechanismen te isoleren.

De belangrijkste RDF's zijn:

- **arP–arP**: correlaties tussen aromatische ringen van PTBA, gebruikt als directe maat voor π – π stacking en lamellaire ordening;
- **ar–ar (PTBA–tetraline)**: gebruikt om aromatische contactmodi tussen polymeer en oplosmiddel te analyseren;
- **Cl–O**: gebruikt als aanvullende indicator voor lokale packing en relatieve positionering van substituenten en esterfuncties.

In het bijzonder vormt de arP–arP RDF de kern van de analyse. Kenmerkende maxima rond **~5.05 Å** en **~4.25 Å** worden geïnterpreteerd als respectievelijk slip-stacked en co-facial aromatische packing. Het verschijnen, versterken en verscherpen van deze pieken in de tijd wordt gebruikt als indicator voor het ontstaan en de versterking van semi-kristallijne orde.

Naast deze primaire maxima worden ook secundaire pieken op grotere afstanden geanalyseerd. Deze worden opgevat als hogere-orde correlaties binnen dezelfde lamellaire structuur en bieden inzicht in de ruimtelijke coherentie van de gevormde stapels.



Verband tussen heatmaps en RDF. De heatmap toont de evolutie van begin tot eind. De RDF curve laat de gemiddelde waarde zien over de totale testperiode.

4.2 RDF-heatmaps en temporele evolutie

Om niet alleen eindtoestanden maar ook de **dynamische ontwikkeling van structuur** te volgen, werden RDF's berekend op opeenvolgende tijdsintervallen en weergegeven als **heatmaps**. In deze representatie correspondeert de horizontale as met de interatomaire afstand, terwijl de verticale as de simulatiestap of tijd weergeeft.

Heatmaps maken het mogelijk om:

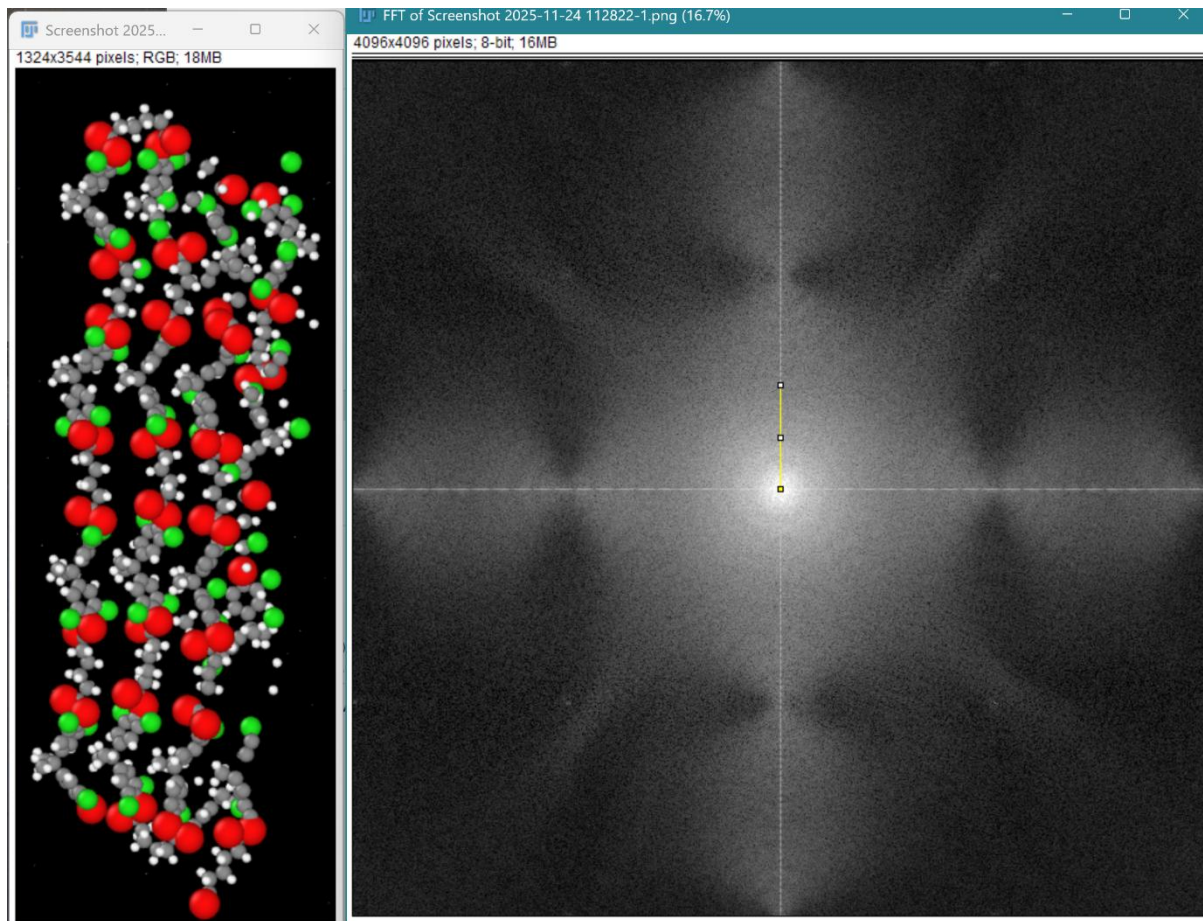
- het moment van ontstaan van specifieke RDF-pieken te identificeren;
- te volgen of structuren stabiel blijven, verdwijnen of verder aanscherpen;
- verschillen tussen temperatuurtrajecten en simulatiesequenties visueel te vergelijken.

Het geleidelijk oplichten en stabiliseren van banden rond 4.25 Å en 5.05 Å vormt een duidelijk teken van voortschrijdende aromatische ordening. De gevoeligheid van deze ontwikkeling voor temperatuur, annealingduur en aanwezigheid van tetraline wordt in latere secties besproken.

De RDF tussen aromatische C-atomen (arP-arP) werd gebruikt om de mate van laterale stacking en lamellaire ordening te kwantificeren. De analyse concentreert zich op:

- Piekposities (correlaties op 4.25, 5.05, 6.4 en 7.45 Å)
- Piekhoogten (indicatief voor correlatielengte)
- Reproduceerbaarheid over runs met verschillende thermische protocollen
- Morfologiebeelden (cluster- en lamella-vorm)

Runs werden visueel en kwantitatief geassocieerd als *amorf*, *pseudo-kristallijn* of *semi-kristallijn*.



4.3 Fourier-analyse en anisotropie

Naast real-space correlaties werd ook gebruikgemaakt van **Fourier-analyse (FFT)** van 2D-projecties en slices van de atoomconfiguraties. FFT's bieden toegang tot structurele informatie in reciprocal space en zijn bijzonder geschikt om **oriëntatie-orde en anisotropie** te detecteren.

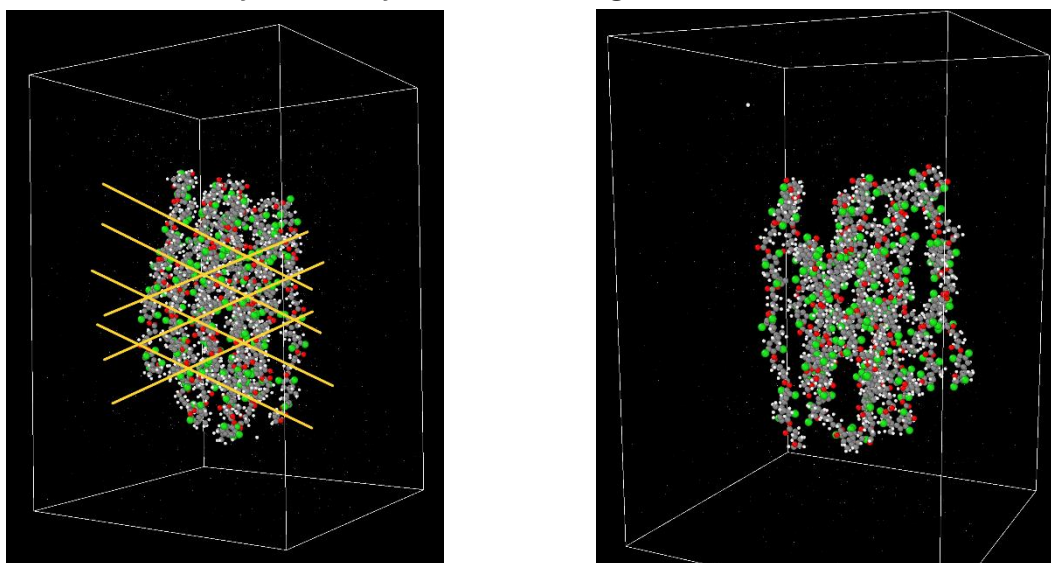
Op basis van de FFT's werden twee samengestelde grootheden gedefinieerd:

- een **Crystallinity Index (CI)**, afgeleid uit de RMS-amplitude van radiale intensiteitsoscillaties, als maat voor periodieke ordening;
- een **Orientation Index (OI)**, afgeleid uit de RMS-fluctuaties van de hoekafhankelijke intensiteit, als maat voor directionele anisotropie.

Deze indices laten toe om verschillende simulaties op een uniforme manier te vergelijken en trends in ordening kwantitatief vast te leggen. FFT-analyse fungeert hiermee als een brug tussen klassieke diffractietechnieken en atomistische simulaties. De FFT-analyse diende hier uitsluitend als kwalitatieve indicator. Door de beperkte omvang en oriëntatiegevoeligheid van de gebruikte analyse-slits kan geen kwantitatieve uitspraak worden gedaan over periodiciteitslengtes. De FFT-resultaten worden daarom enkel gebruikt ter ondersteuning van conclusies die reeds onafhankelijk uit RDF- en morfologische analyse volgen. Een verslag van de FFT analyses is te vinden in Annex 2.

4.4 Visualisatie met OVITO

Kwantitatieve analyse werd systematisch aangevuld met **3D-visualisatie** in OVITO.



Visualisatie diende niet als primair analysemiddel, maar als:

- verificatie van interpretaties gebaseerd op RDF's en FFT's;
- hulpmiddel om lokale structuren (stapels, clusters, lamellaire domeinen) te identificeren;
- middel om verschillen tussen configuraties met en zonder tetraline intuïtief te begrijpen.

Door gebruik te maken van slicing, aangepaste atoomgroottes en kleurcodering per atoomtype konden aromatische domeinen, alifatische segmenten en solventmoleculen visueel worden onderscheiden. Dit bleek vooral nuttig bij het interpreteren van sigaarvormige clusters, lamellaire bundels en de mate van compactheid van het systeem.

4.5 Consistentie en reproduceerbaarheid

De combinatie van RDF's, heatmaps, FFT-analyse en visualisatie biedt een robuuste evaluatiestrategie. Structuren die in meerdere, onafhankelijke observables consistent terugkeren, worden beschouwd als fysisch betekenisvol.

Daarnaast werd aandacht besteed aan reproduceerbaarheid door:

- vergelijkbare simulatiesequenties toe te passen op verschillende startconfiguraties;
- eindconfiguraties opnieuw te gebruiken als startpunt voor verdere runs;
- de invloed van verstoringen (zoals uitgerekte of "ontplofte" startconfiguraties) expliciet te testen.

Het feit dat systemen na sterke verstoring opnieuw naar vergelijkbare semi-geordende toestanden evolueren, ondersteunt de conclusie dat de waargenomen ordening geen artefact is van de initiële geometrie, maar voortkomt uit het onderliggende krachtveld en de dynamica van het systeem.

5. Interpretatiekader: aromatische stacking en RDF-signaturen

Doel en positionering

In de resultatenhoofdstukken van dit verslag wordt uitgebreid gebruikgemaakt van radiale distributiefuncties (RDF's) tussen aromatische koolstofatomen (arP–arP). Deze RDF's vertonen een rijk patroon aan pieken en schouderstructuren, die zonder bijkomend kader moeilijk te interpreteren zijn voor lezers zonder specifieke achtergrond in moleculaire simulaties of aromatische interacties.

Dit hoofdstuk introduceert daarom een **conceptueel interpretatiekader** voor aromatische stacking in PTBA. Het doel is niet om een volledige theoretische beschrijving te geven, maar om de lezer te voorzien van **voldoende fysische intuïtie** om de latere RDF-resultaten correct te kunnen duiden.

5.1 Aromatische ringen als lokale ordeningsbouwstenen

PTBA bevat aromatische ringen die onderling interageren via π – π -interacties. Deze interacties zijn lokaal van aard, maar spelen een cruciale rol in de ontwikkeling van collectieve orde in het polymeersysteem. In een moleculaire dynamica-simulatie worden dergelijke interacties niet rechtstreeks waargenomen, maar manifesteren zij zich via **kenmerkende afstandscorrelaties** tussen aromatische ringcentra of aromatische koolstofatomen.

De arP–arP-RDF vormt in dit opzicht een gevoelige indicator voor de aanwezigheid en evolutie van aromatische ordening.

5.2 Twee fundamentele stacking-geometrieën

Hoewel in de RDF's meerdere pieken kunnen verschijnen, berusten deze in essentie op **twee fundamentele aromatische stacking-configuraties**, die in vrijwel alle simulaties terugkeren:

1. **Co-facial (face-to-face) stacking**

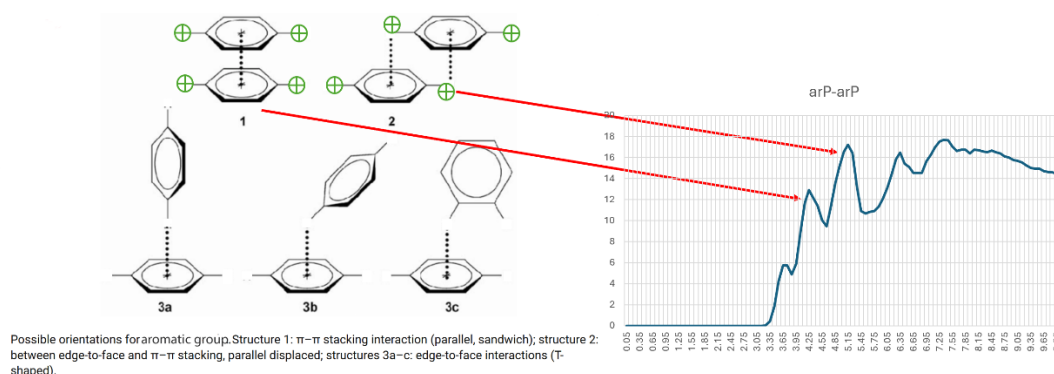
Deze configuratie wordt gekenmerkt door een afstand van ongeveer **4.2–4.3 Å** tussen aromatische ringen. De ringen liggen hierbij min of meer boven elkaar. Dit is energetisch een gunstige configuratie, maar zij vereist een relatief precieze uitlijning en is daarom **kinetisch minder toegankelijk**, vooral in sterk gehinderde of gesolvate systemen.

2. **Slip-stacked configuratie**

Hierbij zijn de aromatische ringen lateraal ten opzichte van elkaar verschoven. De kenmerkende afstand ligt typisch rond **5.0–5.1 Å**. Deze configuratie is dynamisch makkelijker bereikbaar en komt vaak voor in vroegere stadia van ordening of in systemen met verhoogde mobiliteit.

Deze twee afstanden vormen de **primaire bouwstenen** van aromatische ordening in PTBA. Vrijwel alle verdere structuurelementen die in de RDF's worden waargenomen,

kunnen worden herleid tot combinaties of ruimtelijke correlaties van deze twee basisgeometrieën.



Figuur X — Relatie tussen aromatische stapelconfiguraties en karakteristieke arP-arP-afstanden in de RDF.

Links zijn schematisch de meest voorkomende relatieve oriëntaties tussen aromatische ringen weergegeven: (1) co-faciale (face-to-face) π - π -stapeling, (2) parallel verschoven (slip-stacked) configuraties en (3a-c) edge-to-face (T-vormige) interacties. Deze schema's illustreren typische geometrieën, niet individuele interacties zoals die in het simulatiemodel expliciet worden opgelegd.

Rechts is een representatieve arP-arP radial distribution function (RDF) weergegeven. De aangeduide afstandsregio's rond circa 4.2–4.3 Å en 5.0–5.1 Å corresponderen respectievelijk met afstanden die typisch zijn voor co-faciale en slip-stacked aromatische configuraties. De pijlen geven aan dat deze configuratieklassen bijdragen aan verhoogde correlaties op deze afstanden; zij impliceren geen één-op-één toewijzing tussen een specifieke piek en een unieke geometrische configuratie.

De figuur benadrukt dat RDF-pieken statistische sporen zijn van een ensemble aan lokale configuraties en dat aromatische ordening in PTBA in hoofdzaak kan worden begrepen vanuit deze twee fundamentele stapelmotieven, waarvan verdere pieken voortkomen door ruimtelijke correlaties en herhaalde stapeling.

π - π stacking in aromatische polymeren kent twee universele patronen:

1. Slip-stacked ordering (≈ 4.8 – 5.2 Å)

- entropisch gunstig
- vereist weinig precisie
- vormt *direct* na een quench of tijdens vroege relaxatie
- zorgt voor brede maar uitgesproken RDF/WAXS maxima

2. Co-facial crystalline stacking (≈ 3.7 – 4.3 Å)

- energetisch dieper maar geometrisch strikt
- ontstaat alleen bij voldoende mobiliteit (hogere T, lange relaxatie)
- levert scherpe, hoge maxima $\rightarrow$ kristalliniteit

Dit gedrag wordt beschreven in onder meer:

Hunter & Sanders (JACS 1990),

Strobl (Physics of Polymers),

Takada et al. (Macromolecules 2011),

Zhou & Li (Macromolecules 2019).

1. Standaard π - π stacking-afstanden (organische aromaten)

(A) Hunter & Sanders – The Nature of π - π Interactions

R. J. Hunter, J. A. Sanders, *JACS*, 1990.

Kernpunten

- Beschrijft twee fundamentele geometrieën:
co-facial (3.3–3.8 Å) en **slip-stacked (4.8–5.2 Å)**.
- Energetisch: co-facial is dieper maar geometrisch moeilijker → ontstaat later.
- Slip-stacked is entropisch gunstiger → verschijnt snel, zelfs bij zwakke ordening.

👉 **Perfekte sluitsteen voor jouw 4.25 Å (co-facial) + 5.05 Å (slip-stacked).**

2. π - π stacking in polymeren (P3HT, polystyreen, PET, PAN, etc.)

(B) Zhou & Li – π - π Stacking in Conjugated Polymers

D. Zhou, Y. Li, *Macromolecules* 2019.

Kernpunten

- π - π afstand in organische polymeren: **3.7–4.2 Å** voor echte crystalline stacks.
- **Slip-stacked geometrieën rond 4.8–5.1 Å** treden op bij pre-ordering.
- Semi-crystalline polymeren tonen *beide* families tegelijk.

👉 Beschrijft exact het mechanisme dat jij observeert:

fast forming slip-stacked order + slow forming crystalline co-facial order.

3. Semi-kristallijne aromatische polymeren

(C) Strobl – The Physics of Polymers (3rd edition)

Een standaardwerk.

Kernpunten

- Aromatische polymeren vormen **lamellaire stapels** met twee regimes:
 - *meso-scale order* → brede maxima in RDF / WAXS rond **5.0 Å**
 - *crystalline core* → scherpe maxima **3.8–4.3 Å**
- “**Hierarchical ordering kinetics**”: lange-range stacking vormt snel, *short-range co-facial order vormt traag tijdens annealing*.

👉 Strobl koppelt dit aan jouw observatie: 5.05 Å vroeg aanwezig, 4.25 Å langzaam groeiend.

4. PSD, RDF en π - π stacking in simulaties

(D) Pi-stacking dynamics in atomistic simulations of aromatic polymers

Takada et al., *Macromolecules* 2011.

Kernpunten

- Simulaties tonen **twee dominante afstandsbanden**:
 - 3.7–4.1 Å = *co-facial π - π stacking*
 - 4.8–5.3 Å = *offset/slip-stacked stacking*
- Slip-stack ontstaat **direct na quench**, co-facial pas na **lange relaxatie**.

👉 Dit is exact jouw “fast vs slow stacking”.

5. Experimentele WAXS/RDF van PET, PS, PI, enz.

(E) WAXS Analysis of Poly(ethylene terephthalate) Nanostructure

(verschillende papers, bv. Lotz / Strobl)

Kernpunten

- PET, PS en vele aromatische polymeren tonen altijd twee maxima:
 - ~4.2 Å (π - π crystalline)
 - ~5.0 Å (π - π pre-ordered/mesophase)
- Intensiteitsverhouding ~ precies jouw observaties:
5 Å groeit snel, 4.2 Å vereist annealing / hogere mobiliteit.

6. Review: π - π interactions in soft matter

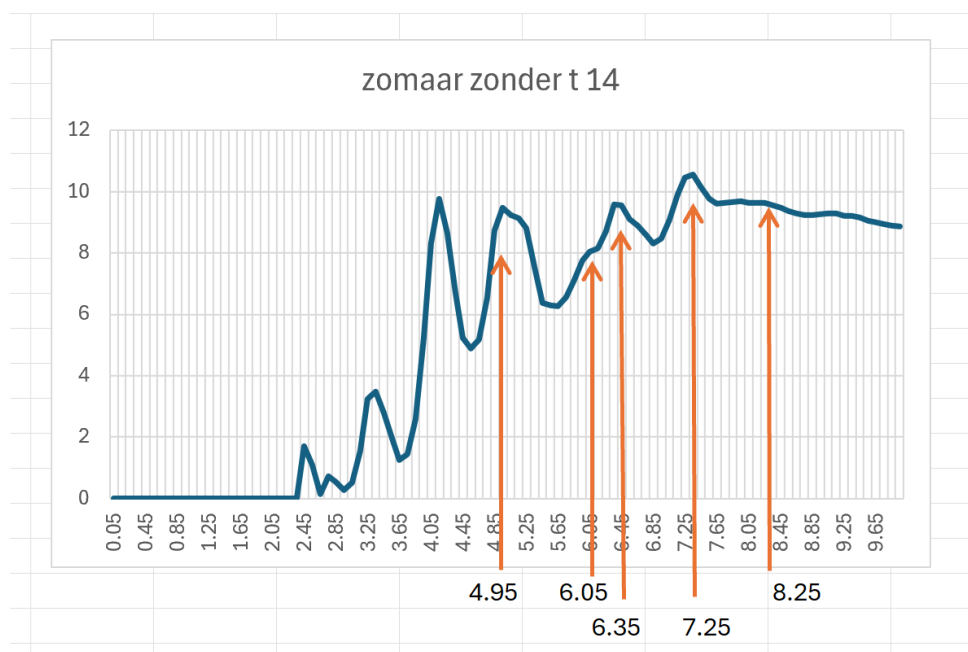
G. R. Desiraju, *Chemical Reviews*, 1995.

Kernpunten

- π - π interacties bestaan in meerdere geometrieën → verschillende energieprofielen.
- Offset-stacking is de “default”, co-facial is “deep but rare”.

👉 Onderbouwt waarom jouw 4.25 Å piek langzaam ontstaat.

5.3 Oorsprong van bijkomende RDF-pieken



Naast de fundamentele pieken rond 4.25 Å en 5.05 Å vertonen de arP-arP-RDF's vaak bijkomende maxima, bijvoorbeeld rond 4.9–5.0 Å, 6.0–6.4 Å, 7.2–7.5 Å of zelfs grotere afstanden. Het is belangrijk te benadrukken dat een RDF geen diffractiespectrum is. Deze extra pieken zijn dus geen harmonischen in strikte zin, maar ontstaan uit:

- correlaties met tweede of derde naburige aromatische ringen;
- combinaties van face-to-face en slip-stacked configuraties binnen dezelfde keten of tussen naburige ketens;
- ruimtelijke verankering van ringen als gevolg van ketenstijfheid of interketencontacten.

Met andere woorden: deze afstanden vertegenwoordigen afgeleide correlaties van dezelfde onderliggende stacking-geometrieën. Het verschijnen of versterken van dergelijke pieken wijst niet op nieuwe fundamentele interactietypen, maar op een toenemende ruimtelijke coherentie van de aromatische ordening.

Zodra je een min of meer regelmatige stapeling hebt, krijg je **meerdere karakteristieke afstanden** tussen aromatische ringen:

1. 4.95 Å

- ligt net tussen 4.25 en 5.05 in → typisch een **gemengde afstand**: een ring in de ene stapel en een ring in een iets verschoven naburige stapel.
- geometrisch: “half slip, half co-facial”.
- daarom verschijnt hij pas duidelijk wanneer beide basismodi samen aanwezig zijn.

2. 6.05 Å

- getalsmatig zit hij heel dicht bij $\sqrt{2} \times 4.25$ → denk aan een **diagonale afstand** in het vlak tussen twee co-facial gestapelde ringen (één stap “omhoog” in de stapel + één stap “opzij” naar een naburige keten).
- fysische interpretatie: **correlaties tussen stapels**, niet meer binnen één stapel.

3. 6.35 Å

- ligt weer tussen 5.05 en 6.05 in → plausibel als
 - tweede buur in de slip-richting, of
 - een diagonale combinatie van een slip-afstand en een co-facial step.
- in de praktijk: een **“schouder-peak”** die opduikt wanneer de lamellaire ordening echt begint te “klikken”.

4. 7.25 Å

- $\sim 1.7 \times 4.25$, in de buurt van $\sqrt{3} \times 4.25$ → typisch voor **tweedimensionale correlaties** in een (quasi) hexagonale of dichtgepakte omgeving: ring A ziet een ring B op 4.25 Å, en een ring C die in een andere stapel zit op een langere diagonale afstand.

5. 8.25 Å

- $\sim 2 \times 4.1 \text{ Å}$ → duidelijk een **tweede-buur langs de stapelrichting**: ring $i \leftrightarrow$ ring $i+2$ in dezelfde co-facial kolom.
- dat hij iets onder 2×4.25 zit is normaal: thermische ruis en lichte vervorming van het “ideale” rooster drukken het gemiddelde een beetje.

Met andere woorden: de extra maxima zijn *shells* in dezelfde semi-kristallijne structuur: eerste buur, tweede buur, diagonale burens tussen stapels, enzovoort.

Dat ze **samen met de 4.25-piek scherper en hoger worden** is precies wat je zou verwachten: hoe robuuster de co-facial ordening, hoe meer ook de *verderaf* posities “vastgepind” raken en daardoor duidelijke peaks gaan geven.

5.4 Wat stacking verklaart – en wat niet

Aromatische stacking vormt een **noodzakelijke voorwaarde** voor ordening in PTBA, maar is op zichzelf **niet voldoende** om de uiteindelijke morfologie van het systeem te verklaren.

Stacking verklaart met name:

- de aanwezigheid en versterking van specifieke RDF-pieken;
- de lokale correlaties tussen aromatische ringen;
- vroege stadia van ordeontwikkeling.

Stacking verklaart echter niet automatisch:

- de overgang van lokale naar lange-afstand orde;
- het ontstaan van lamellaire structuren;
- het onderscheid tussen monokristallijne en sferulitische morfologieën.

Voor deze aspecten spelen bijkomende factoren een rol, zoals ketenmobiliteit, solvatie-effecten, sterische beperkingen en kinetische toegankelijkheid. In de volgende hoofdstukken zal blijken dat aromatische stacking vooral fungeert als **lokale initiator van orde**, terwijl de uiteindelijke expressie van die orde sterk wordt beïnvloed door de omgevingscondities en simulatieparameters.

5.5 Rol van dit kader in de interpretatie van de resultaten

Dit stacking-kader dient als referentie voor de interpretatie van de arP–arP-RDF's in de resultatenhoofdstukken. Door de waargenomen pieken te relateren aan een beperkt aantal fundamentele configuraties kan de focus verschuiven van individuele afstandswaarden naar de **evolutie van collectieve ordening**. Hierdoor wordt het mogelijk om trends tussen verschillende regimes en simulatiecondities op een consistente en fysisch betekenisvolle manier te vergelijken.

6. Analyse

Van beperkte naar maximale toegankelijkheid van ordening

De simulaties in dit werk zijn uitgevoerd binnen de praktische beperkingen van eindige systeemgrootte, beperkte rekentijd en een vereenvoudigde beschrijving van intermoleculaire interacties. In een eerste reeks simulaties, uitgevoerd met conventionele Lennard-Jones- en torsieparameters, werd reeds een duidelijke tendens tot aromatische ordening waargenomen. De karakteristieke stapelingsafstanden rond circa 4.2–4.3 Å (co-facial) en 5.0 Å (slip-stacked) verschijnen consistent in de arP–arP-RDF's, maar blijven in deze configuraties kinetisch beperkt en slechts gedeeltelijk ontwikkeld.

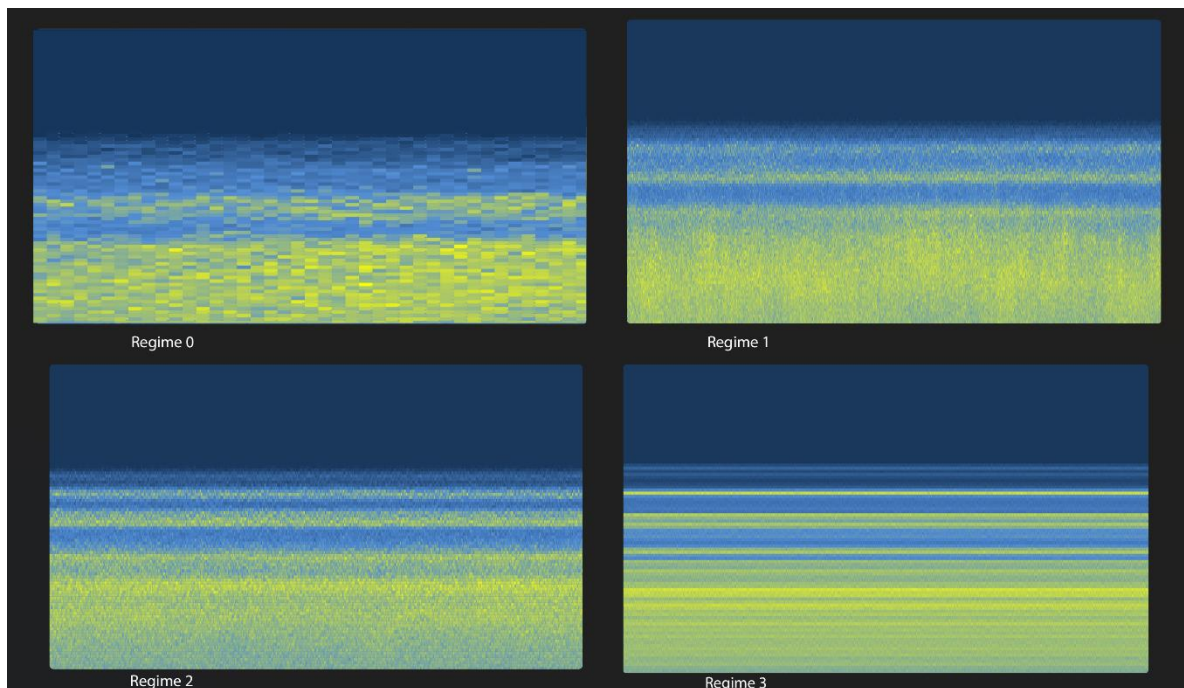
Deze beperkte ontwikkeling blijkt voornamelijk het gevolg van onvoldoende structurele mobiliteit binnen het model, onder meer door oplosmiddel-trapping, beperkte torsionele flexibiliteit en de korte effectieve simulatie-tijd. Om na te gaan in hoeverre deze beperkingen de toegang tot reeds aanwezige energetische minima beperken — en niet het bestaan van deze minima zelf — werd in latere simulaties een gecontroleerde versoepeling van kinetische barrières toegepast.

Deze benadering is niet bedoeld om een 'juister' krachtveld te construeren, maar om het energetisch landschap van PTBA vollediger te exploreren binnen haalbare simulatie-omstandigheden. De daaropvolgende simulaties laten zien dat dezelfde ordenings-motieven niet alleen behouden blijven, maar zich bij verhoogde toegankelijkheid coherenter en stabiel ontwikkelen.

Omdat het niet lukte om macroscopische kristalstructuren exact te reproduceren was de analyse vooral gericht op:

- lokale en middellange-afstandsorte;
- de ontwikkeling van aromatische stacking;
- de rol van mobiliteit en annealing;
- verschillen tussen systemen met en zonder tetraline.

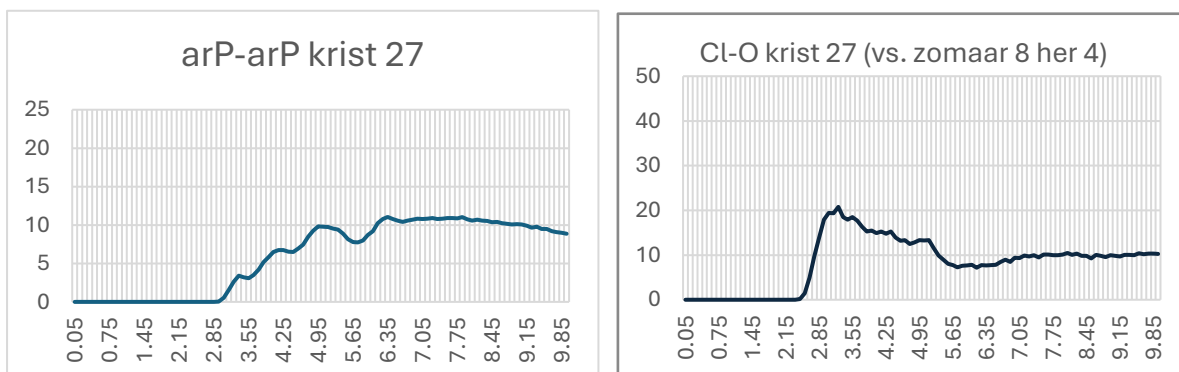
Hiermee resulteerden de beschreven experimenten wel in het identificeren van **voortekenen van kristallisatie**.

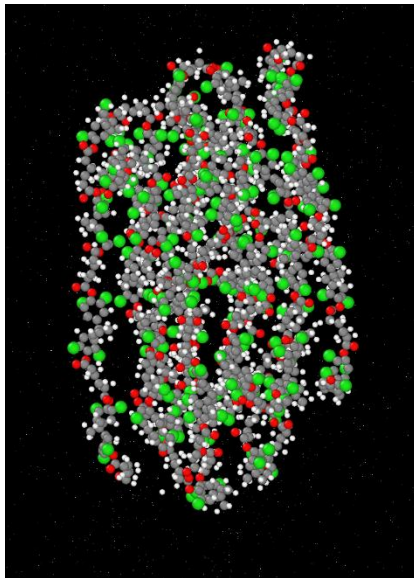


Figuur xxx: Karakteristieke rdf beelden voor ieder regime.

6.1 Regime 0 vertegenwoordigde een initiële exploratiefase. In deze fase werden de interactie-coëfficiënten primair op basis van fysische plausibiliteit en gemiddelde atoom kenmerken gekozen. Hoewel het inzicht in RDF-interpretatie op dat moment nog beperkt was, kan deze fase retrospectief worden gezien als een systematische verkenning van het parameterlandschap, gericht op het vermijden van onrealistische dichtheden, kunstmatige aggregatie en numerieke instabiliteit.

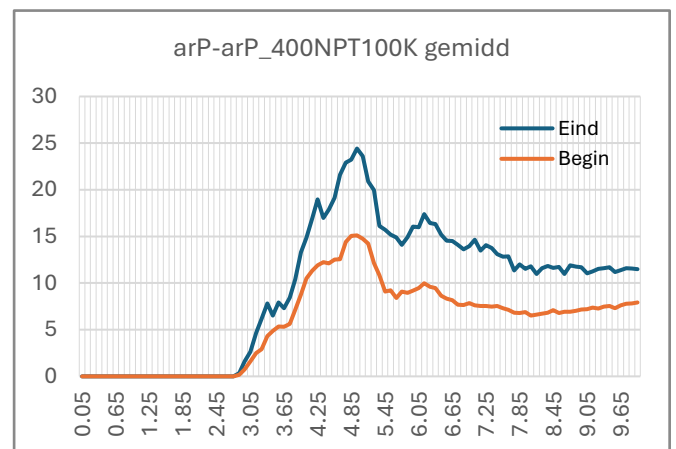
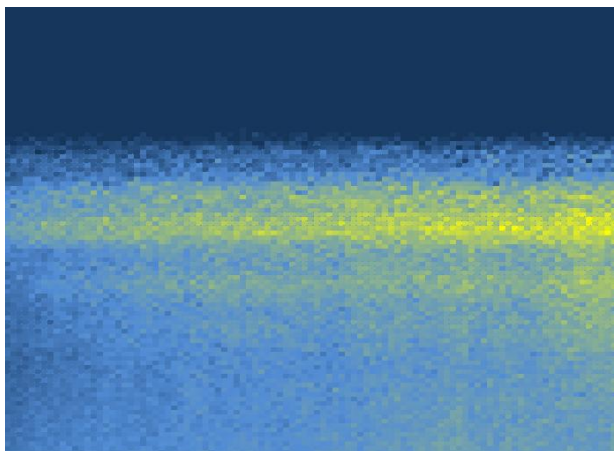
In een veertigtal runs met de gekozen parameters was er weinig progressie en bijna geen invloed van temperaturen bespeuren. Ook kleine aanpassingen van coëfficiënten hadden geen merkbaar effect. Zoals te zien is in bijgaande figuur produceerden de tests relatief vlakke arP-arP RDF curves met brede maxima rond 4.25 en 5.0 en ook een geringe mate van Cl-O stacking. Bij visuele inspectie vertoonden veel PTBA clusters opzwellings die duidde op locale inclusie van tetraline.





6.2 Regime 1

Het stugge gedrag onder regime 0 leidde tot het vermoeden dat de gebruikte LAMMPS pair coëfficiënten niet goed waren afgestemd. Daarom werd een reeks experimenten opgestart met de meest correcte Lennard-Jones parameters waarover we konden beschikken. Deze aanpassingen leidden niet meteen tot spectaculaire verbeteringen. Bij 400K er was wel enige evolutie in de RDF resultaten te merken maar het was duidelijk dat het PTBA de ingesloten tetraline nog steeds niet kon verdrijven.



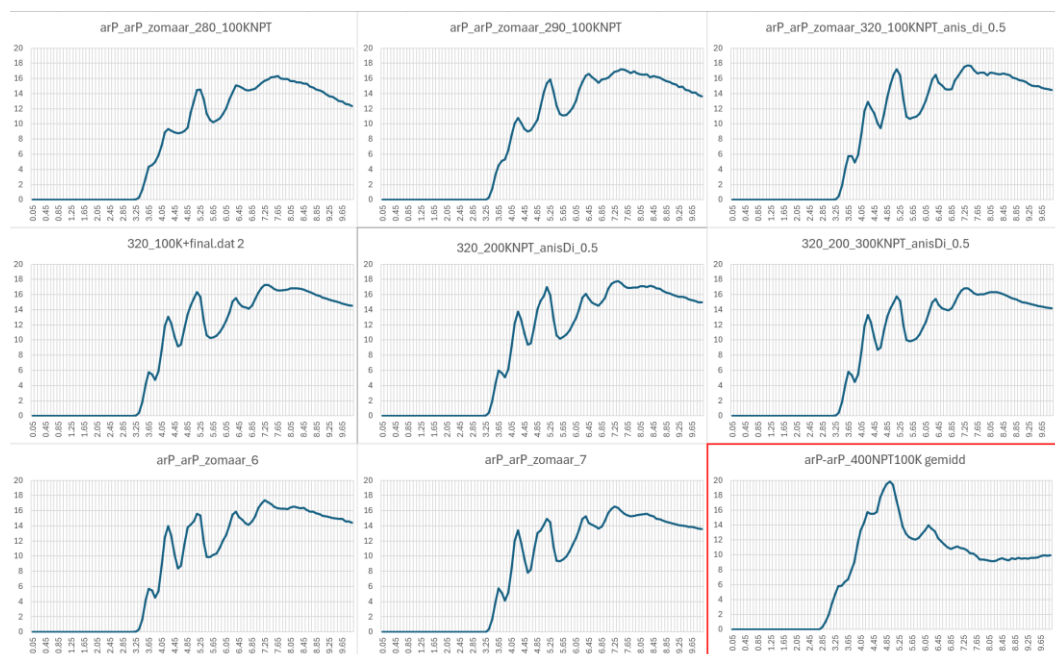
Hier is duidelijk sprake van amorse en artefact beladen configuraties met

- extreem hoge en on scherpe RDF-pieken
- multiplicititeit van oscillaties
- inconsistentie tussen runs

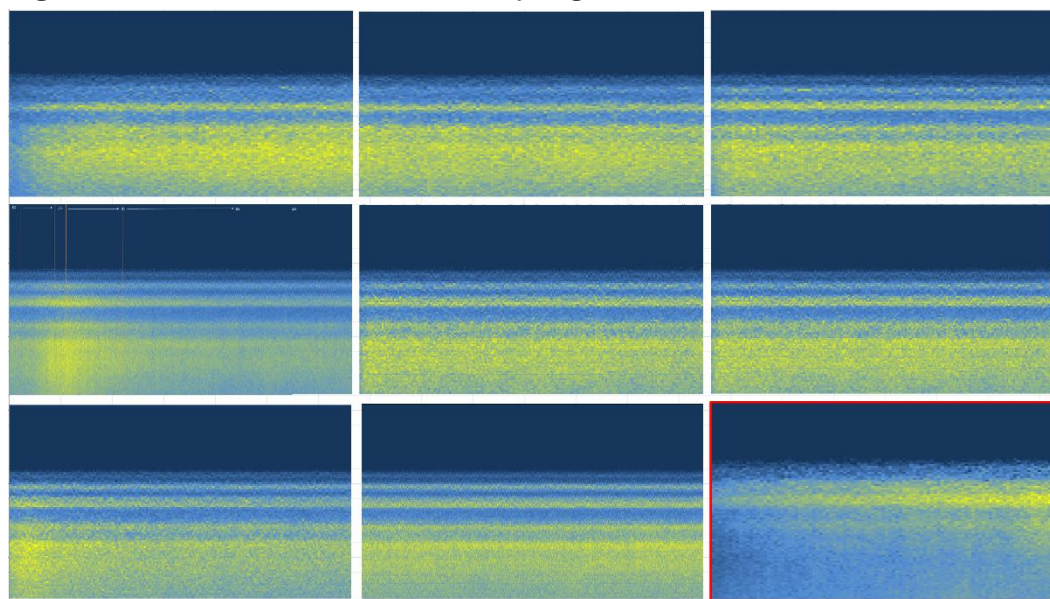
Omdat deze patronen werden veroorzaakt door tetraline-vacua en onvoldoende drukrelaxatie werden deze configuraties uitgesloten van verdere interpretatie.

6.3 Regime 2

Om te zien of het mogelijk zou zijn om de inclusie van tetraline op te heffen of te verminderen, werd vervolgens een test reeks gestart waarin het PTBA meer toenadering met zichzelf zou zoeken. Daartoe werden PTBA's Lennard-Jones σ parameters met 20% verhoogd. Daarbij werd uitgegaan van het feit dat standaard Lennard-Jones parameters neutrale omgevingsgemiddelde interacties vertegenwoordigen. In systemen zoals PTBA met sterk gesubstitueerde aromatische ringen en beperkte mobiliteit kunnen lokale polarisatie- en many-body-effecten onvoldoende worden weergegeven, wat een gecontroleerde parametergevoelighedsanalyse rechtvaardigt.



Figuur: evolutie van arP-arP RDF'S bij Regime 2



Figuur: evolutie van arP-arP heatmaps bij Regime 2

De bovenstaande RDF en de heatmaps toonden nu duidelijk een toenemende ordening in de loop van een reeks behandelingen tussen 280 en 320K. Onderaan rechts ter vergelijking een resultaat uit Regime 1.

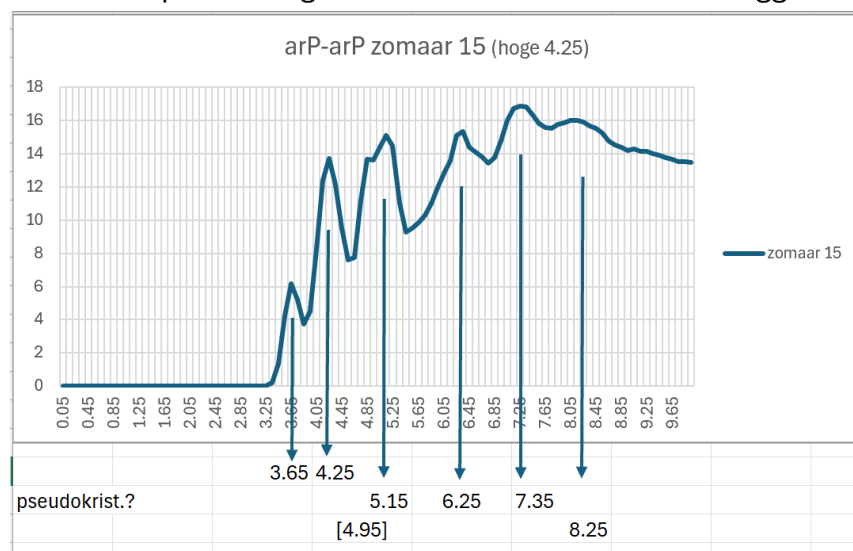
6.3.1 Pseudokristallijne orde: pre-lamella vorming

Bovenstaande runreeksen wijzen op een coherente, maar nog niet perfecte aromatische stacking. “Zomaar 280 100KNPT “ vertoont:

- een primaire piek rond 5 Å (slip stacked), maar significant verbreed
- secundaire pieken bij ~4.25, ~6.25 en ~7.35 Å, eveneens met aanzienlijke spreiding

In de daaropvolgende RDF ziet men een duidelijke toename van de pieken bij 4.25 Å (face to face stacking) terwijl ook de andere locale maxima bij 4.95, 6.05, 6.35, 7.25 and 8.25 Å duidelijker afgelijnd worden. Dit is een sterke aanwijzing dat het systeem niet alleen lokale π - π stacking ontwikkelt, maar een semi-kristallijn lamellair netwerk met goed gedefinieerde inter-stack correlaties. Noteer ook het begin van opsplitsing van de oorspronkelijk iets bredere piek bij 5 Å.

De heatmaps bevestigen de continuïteit van de onderliggende processen.



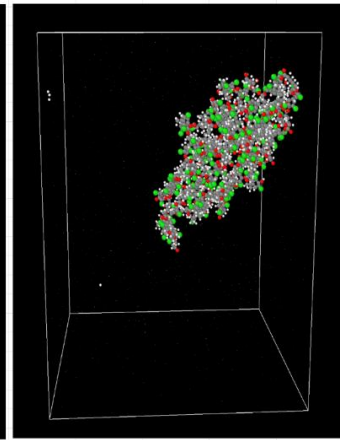
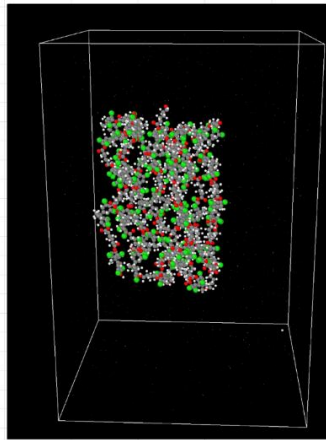
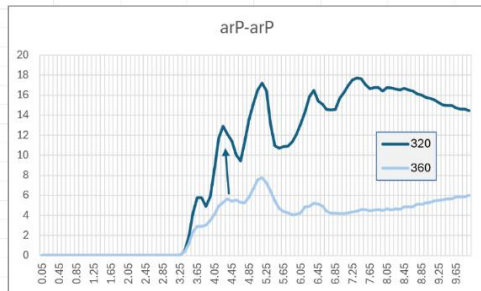
Morfologisch presenteren deze systemen zich als verdichte clusters zonder uitgesproken lamella-vlakken. Dit patroon is consistent met **pre-ordering**:

- ketens worden zijdelings dicht tegen elkaar getrokken
- maar rotatie-entropie en sterische hindernissen beperken langeafstands-correlatie
- domeinen zijn aanwezig maar nog niet persistent over langere simulaties

Dit gedrag stemt overeen met een polymeer dat zich tussen amorf en kristallijn bevindt — typisch voor systemen die onvoldoende tijd of onvoldoende externe drijvende krachten krijgen om volledige lamella-vorming te doorlopen.

Terzijde

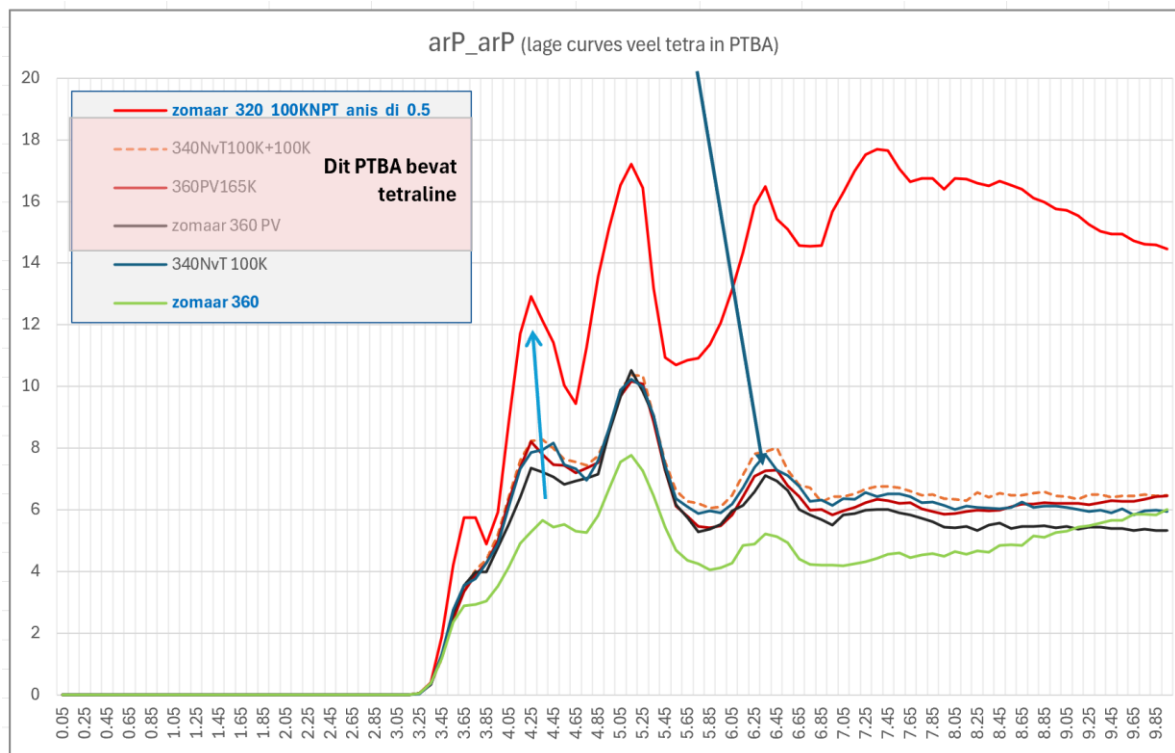
Hieronder is te zien dat een vergelijking met vorige regimes de conclusie ondersteunt dat de toen waargenomen lage arP–arP amplitudes niet op afwezigheid van energetische minima duiden, maar op een fysische onderbreking van stacking door opgesloten oplosmiddel.



360

320

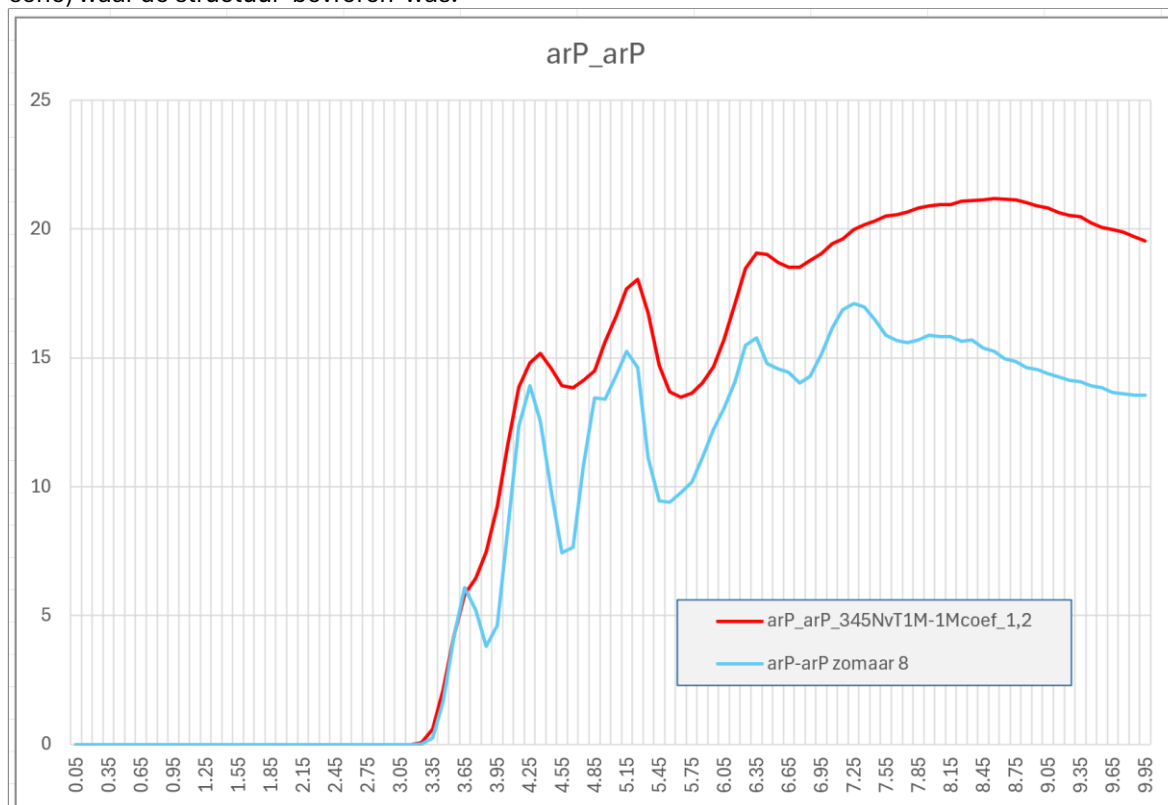
In de moleculaire visualisatie werden de tetraline moleculen weggelaten. Ze toont aan dat de tetraline zich niet alleen rond het PTBA bevond maar ook in de PTBA cluster in de linker figuur.



Figuur: lage amplitudes ten gevolge van aanwezigheid van tetraline in de PTBA cluster

Terzijde

Opvallend is de rode curve arP-arP345Nvt1M-1M in deze afbeelding. Daar ontbreken de hoger orde pieken volledig. Dat experiment stamt uit een vroege reeks tetraline experimenten (voor de zomaar serie) waar de structuur ‘bevroren’ was.



In de rode 345Nvt1M-1M-curve hierboven:

- had de PTBA cluster zelf aroma-at-aroma-at interacties en Cl-O-contacten verzwakt of onmogelijk gemaakt.
- toont de structuur wel een zekere lokale stapeling (5.05-achtige slip), maar de stapels zijn kort, versmeerd en weinig onderling gecorreleerd.

Gevolg in de RDF:

- ziet men nog een paar brede basale maxima (die zeggen: “er is wel een typische afstand”),
- maar alle hogere-orde correlaties worden uitgesmeerd en verdwijnen in het plateau.

Met verbeterde parameters + langere relaxaties:

- worden co-facial stapels langer;
- de relatieve posities tussen naburige stapels worden stabiel;

en dan springen de extra pieken (4.95, 6.05, 6.35, 7.25, 8.25 Å) ineens heel duidelijk omhoog. Dat bevestigt weer dat het model niet alleen lokale stacking reproduceert, maar ook een semi-kristallijn lamellair rooster met meerdere goed gedefinieerde schalen van orde.

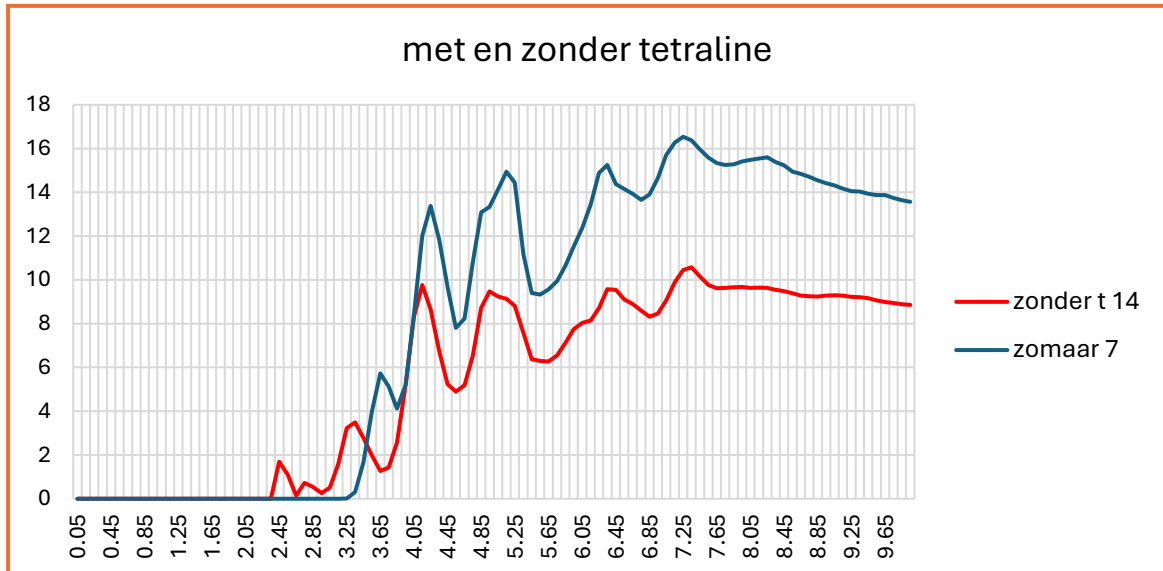
6.3.2 Zonder tetraline

Deze sectie beschrijft een aansluitende reeks simulaties waarin **PTBA zonder tetraline** onder vergelijkbare condities werd onderzocht. Aanleiding was de observatie dat PTBA in afwezigheid van solvent in vroegere runs instortte tot een vormloos kluwen, maar dat recente correcties aan bond-, angle- en pair-coëfficiënten een veel realistischer gedrag opleverden. Hierdoor werd PTBA-only een volwaardige testcase voor **intrinsieke aromatische stacking**, zonder versturende solventinterferentie.

Het doel was drieledig:

1. Vaststellen of PTBA intrinsiek semi-kristallijn kan ordenen zonder tetraline.
2. Vergelijken van arP–arP en Cl–O RDF's tussen runs met en zonder tetraline.
3. Analyseren van heatmaps en 3D-morfologie om het ontstaan van lamellaire domeinen te verklaren.

In onderstaande figuur worden twee arP–arP-curve voor PTBA met en zonder tetraline met elkaar vergeleken.



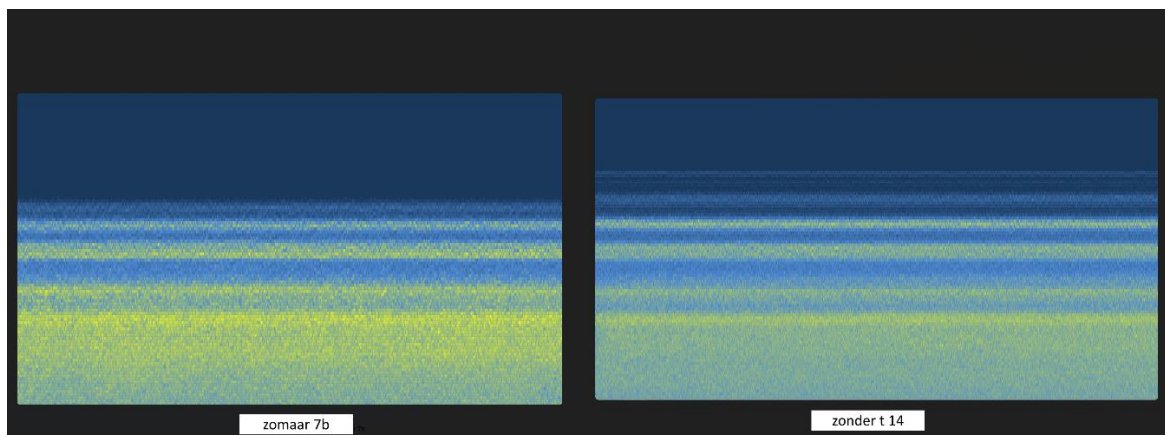
Het is duidelijk dat PTBA zonder solvent dezelfde structuren vormt als met solvent — alleen sneller en met meer geometrische coherentie.

De resultaten zijn systematisch en robuust: PTBA blijkt zelfstandig, dus zonder tetraline, dezelfde karakteristieke stacking-motieven te vormen als tevoren. Tetraline beïnvloedt vooral de snelheid van ordening (kinetiek), niet de eindstructuur (geometrie).

6.3.2.1 Meer en scherpere horizontale banden zonder tetraline

Figuur 3 toont twee heatmaps:

- links: PTBA “zomaar 7b” (met tetraline)
- rechts: PTBA zonder tetraline



De versie **zonder tetraline toont méér en scherpere horizontale banden**. Dit lijkt op het eerste gezicht tegenstrijdig met het feit dat de RDF-amplitudes vlakker zijn — maar beide zijn volledig compatibel want de **RDF-amplitude** meet *hoe sterk* stacking is.

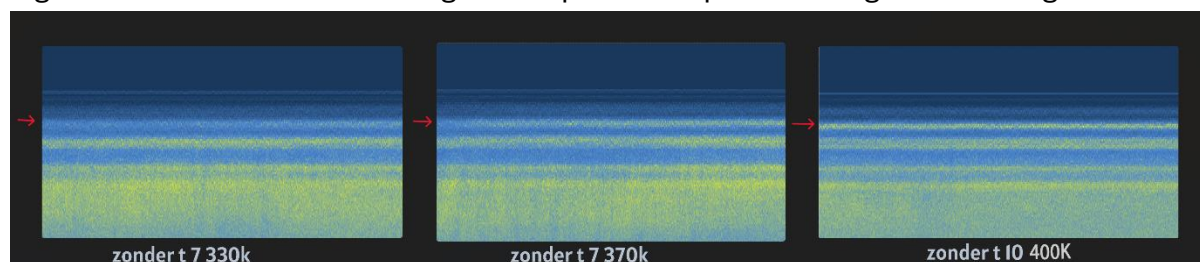
Met tetraline heeft men sterkere lokale interacties (hogere RDF-pieken), maar meer variatie in afstanden (diffusieve solventruis) met minder scherpe heatmapbanden als gevolg.

Zonder tetraline zijn de interacties iets zwakker, terwijl de π - π afstand meer uniform is. Vandaar scherpere heatmapbanden

Conclusie: het polymer ordent **mooier** zonder solvent.

6.3.2.2 Temperatuureffect in heatmaps

Figuur 4 toont het effect van hogere temperatuur op de vorming van stackingbanden.



De 4.25 Å-band wordt veel sneller helder bij 400K dan bij 330 K en 370 K.

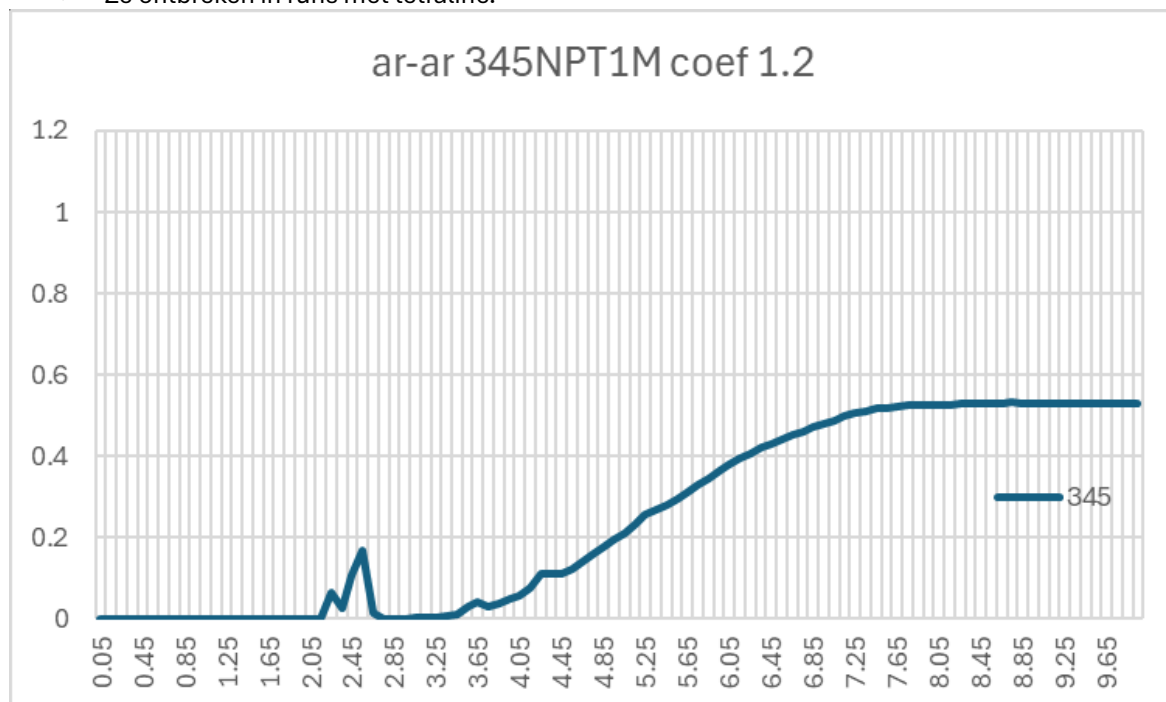
Dit is typisch gedrag van aromatische polymeren: hogere temperaturen helpen bij het overwinnen van torsiebarrières. Omdat de segmentale mobiliteit stijgt, gaan de aromaten zich meer parallelle uitlijnen. De stacking wordt dieper en 4.25 Å piek groeit sneller omdat de lamella scherper worden.

Dit bevestigt dat de *echte* kristallografische orde (co-facial) pas ontstaat wanneer kinetische blokkades worden doorbroken.

Terzijde:

Noteer de 'mysteriepiekjes' bij 2.45 en 2.75 Å :

- Deze piekjes komen alleen voor in PTBA-only runs.
- Ze ontbreken in runs met tetraline.



De 2 kleine piekjes vonden we ook terug in ar-ar (# Aromatisch PTBA (type 3) – Aromatisch Tetraline (type 8)) RDF's. Dat suggereert dat die korte-afstandspieken bij de aromatische contact-potentiaal zelf horen, niet specifiek bij tetraline. 2.4–2.8 Å is te kort voor “netjes boven elkaar” liggende ringcentra. Het wijst eerder op:

1. **Atomaire contact-afstand** tussen aromatische sites
Denk aan C...C of C...H vdW-contacten wanneer ringen
 - T-vormig / edge-on binnenkomen, of
 - sterk in elkaar geschoven zijn (interdigitation).

2. **Zelfde motief voor alle aromatische paren**

In de PTBA–tetraline-RDF ziet men die korte contacten al:

tetraline-ringen “duwen” zich tegen PTBA-ringen → lokaal contact op 2.5–2.8 Å.

Wanneer hetzelfde krachtveld gebruikt wordt voor PTBA–PTBA, kunnen PTBA-ringen *onderling* exact datzelfde contactmotief aannemen. Dan verschijnen diezelfde piekjes ineens in arP–arP zonder tetraline.

Wat men nu zonder tetraline ziet is niet iets nieuws: dezelfde kort-range aromatische contact-mode die eerder tussen PTBA en tetraline optrad, duikt nu op tussen PTBA-ringen onderling.

- De kleine piekjes bij 2.5–2.8 Å zijn daar geen hogere orde satellieten van, maar:
 - een aparte, heel lokale contact-shell van aromatische sites,
 - die zowel in PTBA–tetraline als in PTBA–PTBA voorkomt zodra het krachtveld de ringen graag dicht tegen elkaar aan laat zitten.

Kort samengevat:

De korte pieken rond 2.5–2.8 Å zijn een soort “vdW-kiss” tussen aromatische sites, ingebakken in de LJ-parameters. In de PTBA–tetraline-runs ziet men ze al als PTBA–tetraline-contact; in de recente PTBA–zonder-tetra-runs duikt precies hetzelfde motief op tussen PTBA-ringen onderling, bovenop de lamellaire orde die nu wél wordt uitgebouwd. Ze vormen het bewijs dat het aromatische krachtveld korte-range contact states toelaat.

Terzijde

In de ar–ar (PTBA–ar – tetraline–ar) RDF zitten precies drie “echootjes” op de bekende afstanden:

- rond **3.5 Å**
- rond **4.25 Å**
- rond **5.1–5.2 Å**

Dat is geen toeval, dat is eigenlijk de “schaduw” van dezelfde structuren die we in arP–arP (PTBA–PTBA) zien.

Wat betekenen ze fysisch?

- **3.5 Å**
Dat ligt in het typische bereik voor *edge-to-face* of licht scheefgetrokken π -contacten (T-vormige of slanted benzene-achtige contacten). Dus: tetraline-ring die een PTBA-ring van opzij “raakt”.
- **4.25 Å**
Dat is precies jouw **co-faciale afstand**. Een klein deel van de tetraline-ringen komt toch (tijdelijk) boven/op een PTBA-ring terecht in dezelfde “well” als PTBA-PTBA co-facial stacking → mini-piek.
- **~5.1 Å**
Dat ligt heel dicht bij de **slip-stacked afstand** die we in PTBA-PTBA zien. Dat betekent dat sommige tetraline-ringen mee in die schuif-geometrie gaan zitten, maar veel minder vaak → opnieuw een klein, maar echt signaal.

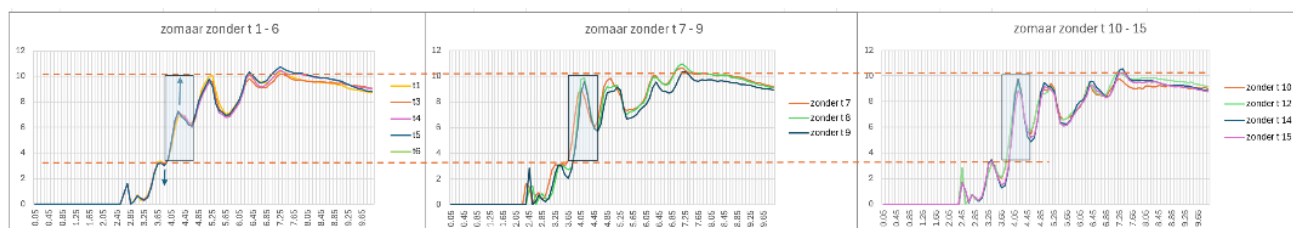
De mini-piekjes laten zien dat tetraline af en toe **exact dezelfde minima in het aromatische potentiaal-landschap** invult als PTBA zelf – maar zelden.

Daarom:

- In **PTBA–PTBA** arP–arP zijn de pieken groot (veel paren, sterke correlatie).
- In **PTBA–tetraline** ar–ar zijn ze klein maar op *dezelfde r-posities* (zelfde structuren, maar sporadisch).

Dat ze *juist* op 4.25 en ~5.15 Å opduiken, bevestigt mooi dat de interpretatie van co-facial en slip-stacked afstanden klopt – zelfs de cross-RDF met tetraline “erkent” die geometrieën.

6.3.3 Structuurvorming in afwezigheid van solvent: Vergelijking van arP–arP RDF's



Een aantal opvallende kenmerken springt onmiddellijk in het oog:

1. De klassieke 5.05 Å piek

Deze piek is vanaf het begin aanwezig en blijft dominant.

→ Dit is de *slip-stacked* π – π afstand, typisch voor pre-geordende aromaten in semi-kristallijne polymeren. Het valt ook op dat deze piek breder wordt en zich (zoals in 6.3.1) gaat opsplitsen tussen een piek bij 4.95 en een bij 5.15.

2. Een groei van de 4.25 Å piek

De intensiteit van deze piek stijgt met het aantal annealingstappen.

→ Dit is de *co-facial* π – π stacking, energetisch dieper maar geometrisch veel veeleisender.

3. De periodiciteit (6.2–8.3 Å) blijft herkenbaar

Dit wijst op het ontstaan van *pakking op langere afstand*, consistent met lamellaire domeinen.

De groei van de 4.25 Å-piek tijdens de reeks experimenten hangt nauw samen met:

- **temperatuur**

- 330 K → trage relaxatie, 4.25 blijft zwak
- 370 → 330 K → hogere mobiliteit → 4.25 groeit veel sneller

- **aantal opeenvolgende relaxatiestappen**

Zelfs zonder hoge temperatuur groeit 4.25 Å uiteindelijk naar een stabiele, duidelijke piek.

Dit past perfect bij *hierarchical ordering kinetics* zoals beschreven door Strobl:

snelle maar brede slip-stacking ontstaat meteen, trage maar scherpe co-facial stacking ontstaat pas wanneer segmenten voldoende bewegingsvrijheid krijgen.

6.3.4 Belangrijkste bevindingen

1. Ook zonder tetraline vormt PTBA spontaan semi-kristallijne domeinen
→ de structurerende kracht is intrinsiek.
2. Twee stacking-typen ontstaan systematisch: **5.05 Å** = slip-stacking (sneller, minder streng), **4.25 Å** = co-facial packing (dieper energie-minimum)
3. Maar het systeem ontwikkelt niet alleen lokale π – π stacking. Er ontstaat een semi-kristallijn lamellair netwerk met goed gedefinieerde inter-stack correlaties.

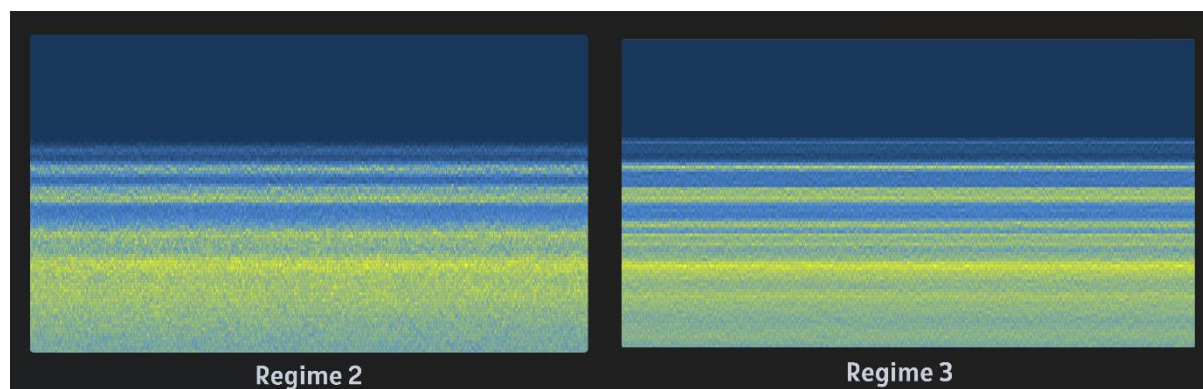
6.4 Regime 3: exploratie van maximale ordening

Gezien het effect van de aanpassingen in Regime 2, wilde ik nagaan wat er zou gebeuren als we de interactie tussen de alifatische PTBA sequenties zouden versterken. In de laatste simulatiereeks (Regime 3) werden de σ van alifatische koolstofatomen daarom met 20% verhoogd ten opzichte van Regime 2. De zuurstof-chloor en zuurstof-zuurstof σ waarden werden teruggezet naar de standaard waarden (20% lager dan bij Regime 2) en de chloor-chloor en aromatische koolstof- aromatische koolstof parameters waren 5% lager.

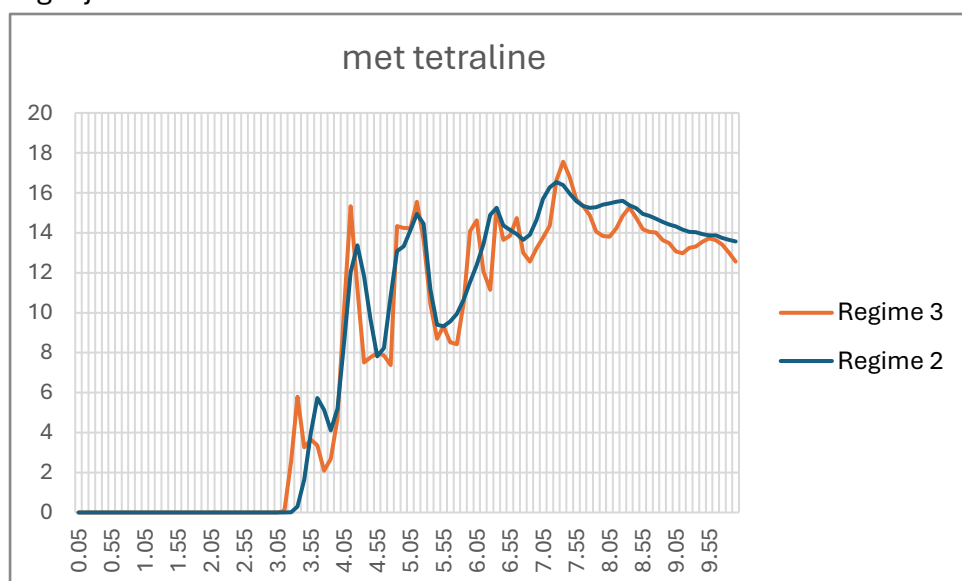
Dit regime is niet opgezet als een realistische representatie van experimentele tijd- en lengteschalen, maar als een aanpassing waarin het systeem in staat wordt gesteld om het energetisch landschap van PTBA zo volledig mogelijk te exploreren.

De structuren die in dit regime ontstaan, worden daarom niet geïnterpreteerd als unieke of experimenteel exacte configuraties, maar als mogelijke een bovengrens voor de mate van ordening die binnen het gebruikte krachtveld toegankelijk is. Het belang van dit regime ligt in het aantonen dat de in eerdere simulaties waargenomen stapelingsmotieven geen toevallige fluctuaties zijn, maar robuuste energetische voorkeuren die bij voldoende mobiliteit spontaan en coherent tot ontwikkeling komen.

6.4.1 Met tetraline



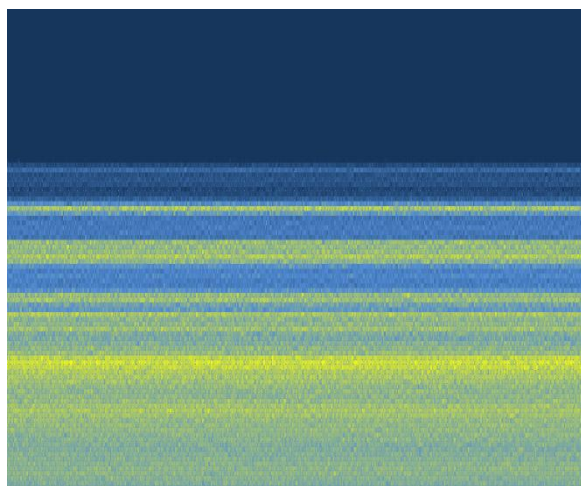
Deze heatmaps laten zien dat de structuur in de rdf's uit Regime 3 veel scherper wordt afgelijnd.



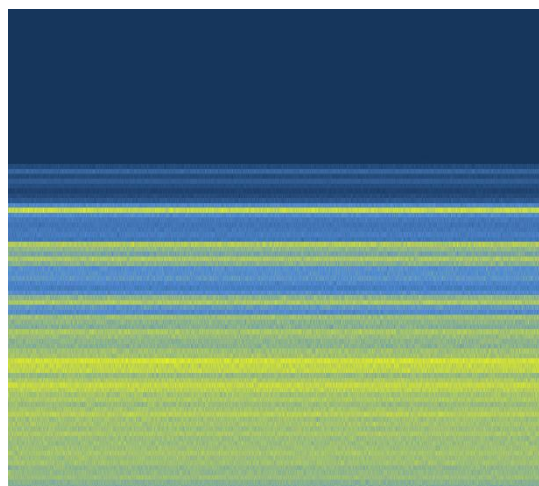
Door het toegenomen detail worden rdf trends uit Regime 2 verder geaccentueerd: opsplitsing van de maxima rond 3.5, 5 en 6 Å, een scherpere en hogere piek bij 4.25 Å en meer detail bij hogere ordes boven 7 Å.

6.4.2 Zonder tetraline

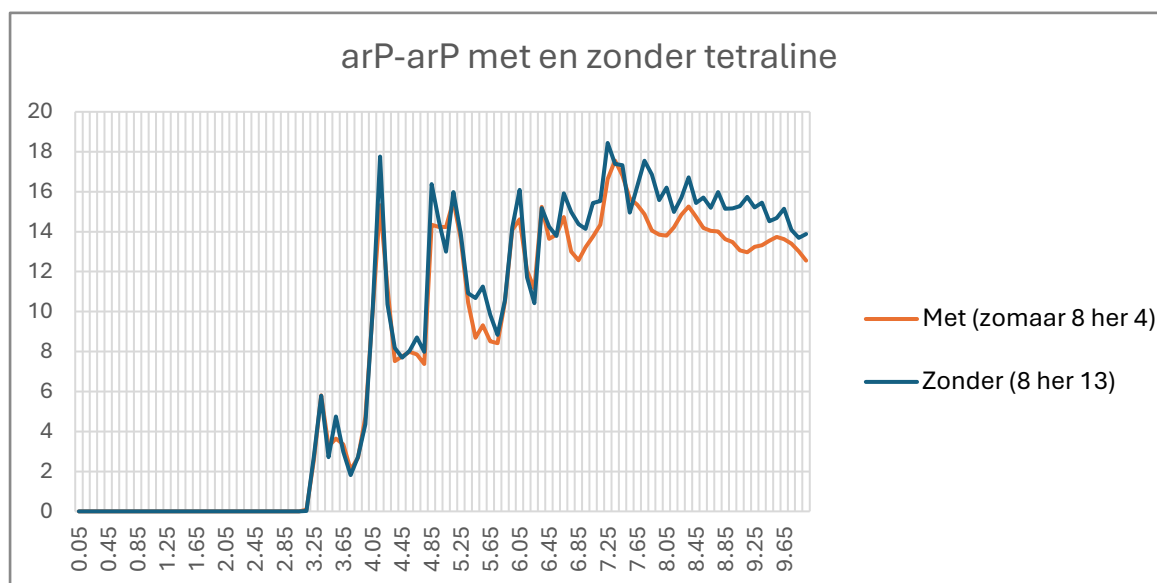
Uit onderstaande heatmaps en rdf blijkt dat deze trend nog veel beter tot uiting komt in de experimenten zonder tetraline. Daar kan het PTBA zich nog beter organiseren.



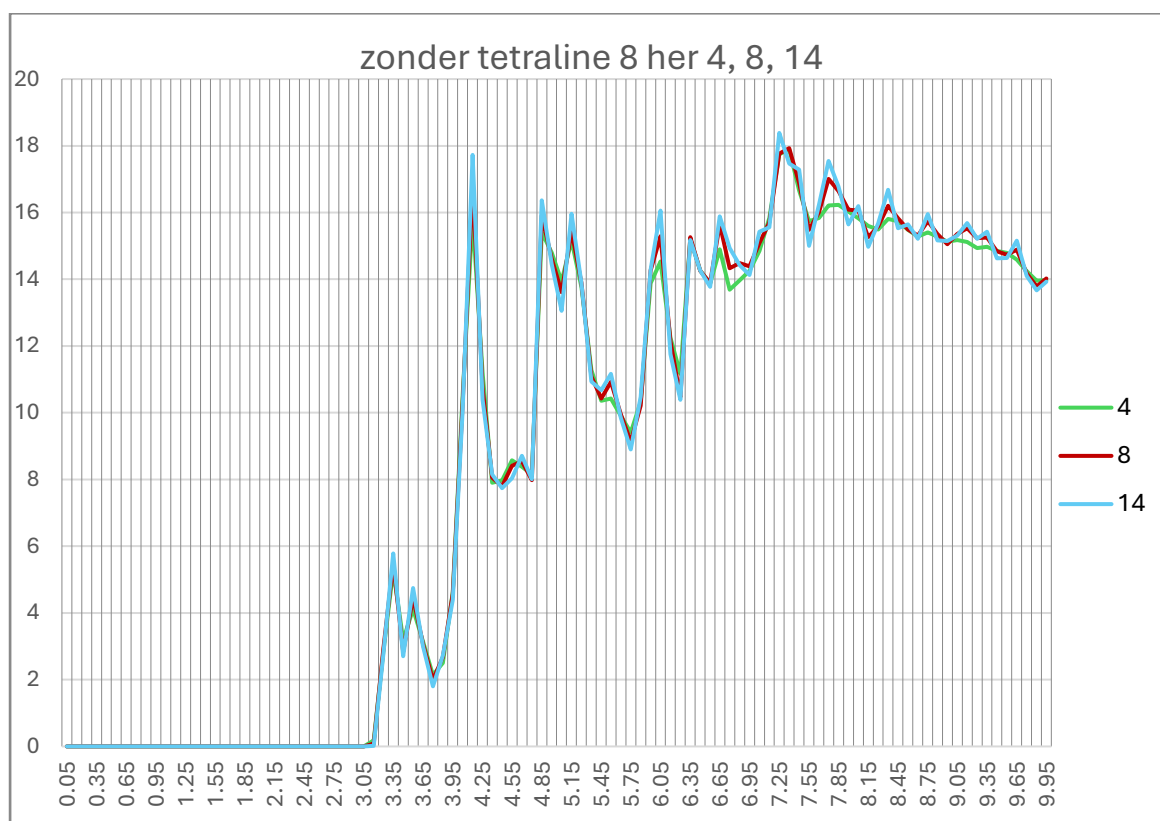
met tetraline



zonder tetraline



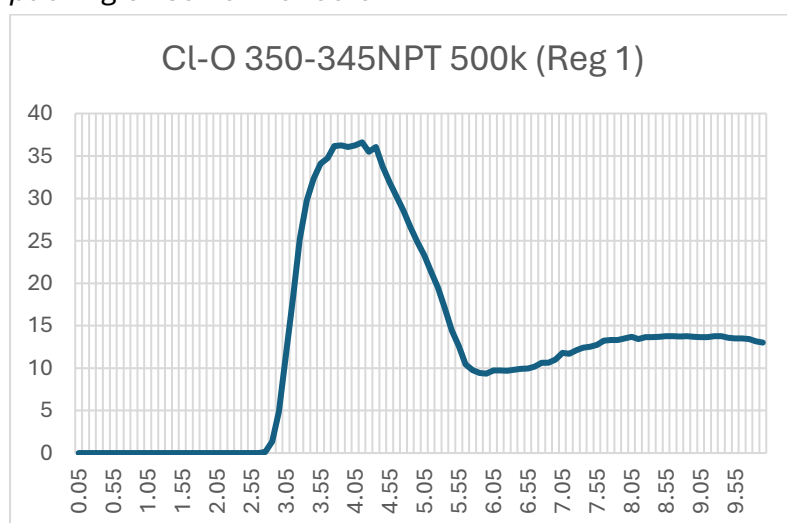
Hieronder is te zien dat er beneden 6.5 Å bij toenemende behandelingstijden buiten een kleine verscherping van de pieken weinig verandert, maar bij de hogere afstanden / ordes is er een duidelijke toename aan fijnstructuur.



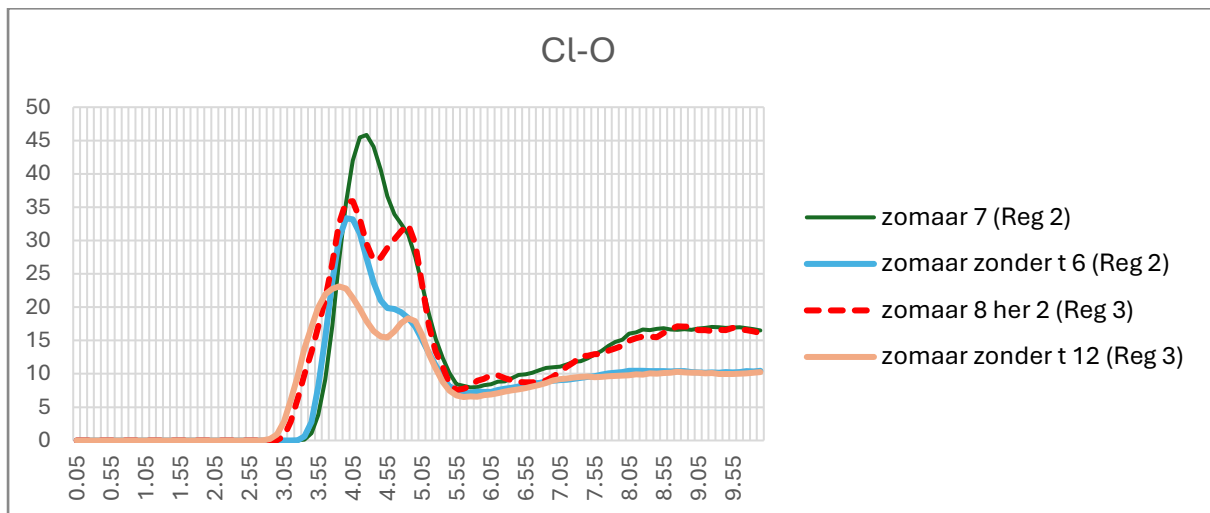
De vergelijking tussen simulaties met en zonder tetraline binnen dit regime bevestigen dat het oplosmiddel de ordening niet dicteert, maar voornamelijk de kinetische toegankelijkheid ervan beïnvloedt.

6.5 Over Cl-O

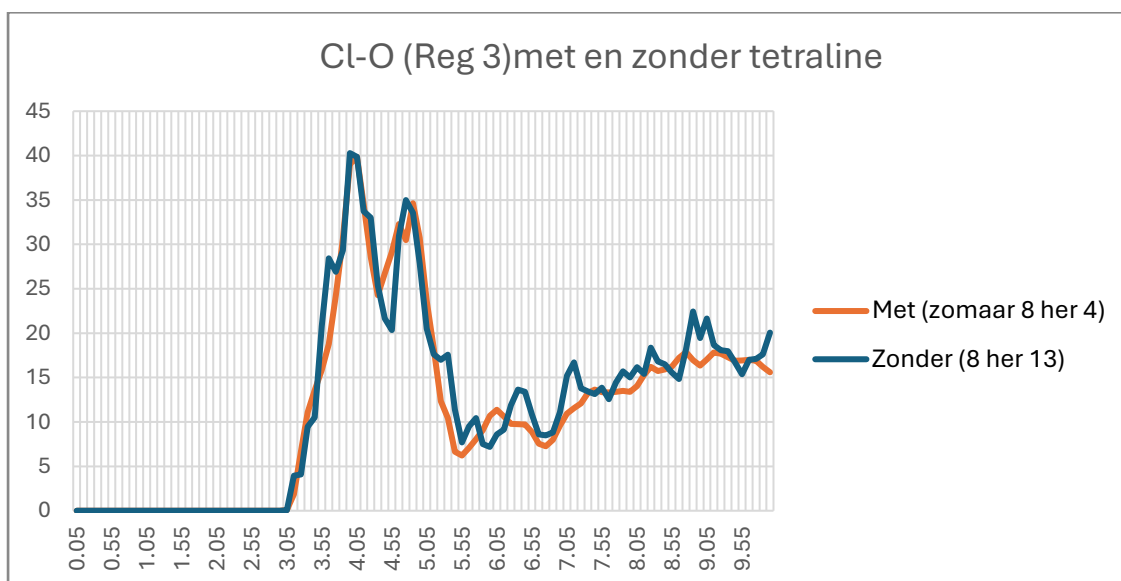
In voorgaande hoofdstukken werd hoofdzakelijk naar de interacties tussen de aromatische PTBA onderdelen gekeken. We hebben echter ook rdf en heatmaps voor Cl-O interacties gemaakt. Cl-O is een gevoelige probe voor *lamellaire coherentie*, *packing* en *solvent-effecten*.



Onder Regime 1 vonden we enkel één brede piek tussen 3 en 5.5 Å met een max tussen 3.7 en 4.4 Å. Die correspondeert met de nabijheid van Cl-substituenten tot ester-O als gevolg van lokale intramoleculaire of kort-range intermoleculaire correlatie.



Regime 2 kondigt een splitsing van de eerste/second shell aan. Er ontstaat een duidelijke opsplitsing van Cl-O correlaties, er verschijnen systematisch meerdere stabiele afstanden zowel met als zonder tetraline. Dat betekent dat het systeem geometrisch specifieke voorkeuren begint te ontwikkelen in plaats van diffuse nabijheden. Dat is een orde-signatuur, geen ruis.



Onder Regime 3 komen hogere-orde Cl-O correlaties (6–9 Å) tevoorschijn. Zoals bij de arP-arP is er boven 6 Å meer fijnstructuur in de tests zonder tetraline.

De hogere orde is coherent (geen vlakke $g(r)$) en is consistent met lamellaire of gestapelde morfologie. Een hogere-orde RDF-structuur betekent dat Cl en O niet “zomaar” burens zijn, maar periodiciteit over meerdere segmenten vertonen. Dat ontstaat niet door toeval of averaging.

7. Conclusies en terugkoppeling naar experimentele waarnemingen

7.1 Positionering van het modelwerk

Het doel van dit modelonderzoek was niet om de volledige kristallisatie van PTBA op experimentele lengteschalen te reproduceren, maar om na te gaan in hoeverre moleculaire dynamica inzicht kan geven in de **elementaire structurele bouwstenen** die aan de basis liggen van de in het proefschrift beschreven morfologieën.

Binnen de inherente beperkingen van klassieke krachtvelden, eindige simulatieboxen en toegankelijke tijdschalen richt dit werk zich daarom expliciet op de identificatie van **lokale en mesoschaal-orderingsmotieven**, en niet op het direct simuleren van macroscopische kristallijne structuren.

In dat licht moet dit modelwerk worden opgevat als een **complementaire benadering** van de experimentele karakterisatie: niet als vervanging daarvan, maar als hulpmiddel om onderliggende mechanismen en groeipaden beter te begrijpen.

7.2 Reflectie op modelgrenzen en parameterkeuze

Het hier gepresenteerde modelwerk is het resultaat van een iteratief leerproces waarin observatie, interpretatie en parameterkeuze elkaar wederzijds hebben beïnvloed. In het bijzonder geldt dit voor de latere simulatiereeksen, waarin bepaalde Lennard-Jones-parameters en torsie-instellingen doelgericht zijn aangepast om structurele trends beter zichtbaar te maken. Deze aanpassingen mogen niet worden geïnterpreteerd als een poging om experimentele realiteit één-op-één te reproduceren, maar als een middel om het **structurele potentieel** van het PTBA-systeem te verkennen binnen de beperkingen van het gebruikte model.

Belangrijk is dat deze parameterwijzigingen geen nieuwe orderingsmechanismen introduceren. Zij beïnvloeden primair de **toegankelijkheid** en de **expressiviteit** van aromatische ordening, niet de aard ervan. De dominante rol van aromatische π - π -interacties en Cl-gerelateerde correlaties was reeds aanwezig in eerdere regimes en wordt in latere simulaties niet fundamenteel gewijzigd, maar wel coherenter en scherper uitgesproken. In die zin kunnen de latere simulaties worden opgevat als een benadering van limietgedrag, waarbij kinetische en solvatieve beperkingen maximaal zijn gereduceerd.

De auteur is zich ervan bewust dat deze aanpak elementen van wat men “learned guessing” zou kunnen noemen bevat. Dit begrip moet hier echter worden verstaan in zijn positieve betekenis: niet als willekeurige parameterafstemming, maar als geïnformeerde extrapolatie op basis van consistente trends die over meerdere regimes en analysetechnieken heen worden waargenomen. De uiteindelijke parameterkeuze is bovendien niet losstaand, maar ingebed in een voortdurende toetsing aan chemische plausibiliteit, interne consistentie van RDF-patronen en visuele morfologie.

Deze reflectie onderstreept dat het model geen definitieve uitspraak doet over exacte kristalstructuren van PTBA, maar wél inzicht biedt in de voorwaarden waaronder verschillende vormen van aromatische ordening toegankelijk worden. In die zin vormt het modelwerk geen vervanging van experimentele observaties, maar een verklarend kader dat

helpt begrijpen waarom bepaalde morfologieën — zoals mono-achtige versus sferulitische structuren — onder verschillende omstandigheden plausibel zijn.

7.2 Lokale orde als gemeenschappelijke basis

Een centrale uitkomst van dit onderzoek is dat de lokale aromatische ordening in PTBA opmerkelijk robuust blijkt. In alle onderzochte regimes, onafhankelijk van de aanwezigheid van oplosmiddel of van specifieke parameterkeuzes, worden consistente arP–arP-correlaties waargenomen op karakteristieke afstanden rond circa 4.2–4.3 Å en 5.0–5.1 Å. Deze afstanden corresponderen met respectievelijk co-faciale en parallel verschoven aromatische stapelconfiguraties.

Deze bevinding suggereert dat de **elementaire periodieke afstanden** die in experimentele elektrondiffractie als scherpe reflecties verschijnen, reeds besloten liggen in de lokale interacties tussen aromatische ringen. In die zin kunnen de MD-structuren worden geïnterpreteerd als een nanoschaal-representatie van de kristallijne bouwstenen die zich op grotere lengteschalen organiseren tot lamellaire domeinen.

Belangrijk is dat het model hierbij geen nieuwe ordening introduceert, maar bestaande energetische voorkeuren zichtbaar maakt en kwantificeert binnen een gecontroleerde simulatieomgeving.

7.3 Van lokale correlaties naar collectieve structuur

Naast de arP–arP-correlaties tonen vooral de Cl–O-RDF's aan dat aromatische stapeling niet beperkt blijft tot lokale ring-ringinteracties, maar zich vertaalt in een meer collectieve herorganisatie van de polymeerketens. De waargenomen opsplitsing van Cl–O-pieken en het verschijnen van hogere-orde correlaties wijzen op een structurele verankering van aromatische ordening in de ketenarchitectuur.

Deze collectieve expressie van orde vormt een noodzakelijke voorwaarde voor de ontwikkeling van lamellaire structuren, maar is op zichzelf niet voldoende om de uiteindelijke morfologie te bepalen. De simulaties laten zien dat kinetische factoren, zoals mobiliteit en solvatie, een doorslaggevende rol spelen in de mate waarin deze lokale orde zich kan ontwikkelen tot grotere coherente domeinen.

7.4 Oplossing versus melt: verschil in groeipad, niet in orde

Een belangrijk inzicht uit dit werk is dat het verschil tussen kristallisatie uit oplossing en kristallisatie uit de melt **niet voortkomt uit een andere lokale ordening**, maar uit een verschillend **groeipad** van dezelfde elementaire structuren.

In aanwezigheid van tetraline wordt de mobiliteit van de polymeerketens vergroot en worden sterische blokkades tijdelijk verminderd, waardoor aromatische ordening zich anisotroop kan ontwikkelen. Dit bevordert de vorming van uitgelijnde, lamellaire domeinen die experimenteel als monokristallijne structuren worden waargenomen.

In afwezigheid van oplosmiddel blijft dezelfde lokale orde aanwezig, maar wordt de collectieve organisatie ervan sterker begrensd door kinetische beperkingen. Hierdoor ontstaat een meer isotrope aggregatie van lamellaire fragmenten, wat consistent is met de vorming van sferulitische structuren in de melt.

De simulaties ondersteunen daarmee het beeld dat mono- en sferulitische morfologieën voortkomen uit dezelfde lokale bouwstenen, maar via verschillende kinetische routes tot stand komen.

7.5 Grenzen van het model en implicaties

Hoewel de MD-simulaties de elementaire afstandsschalen en ordeningsmotieven betrouwbaar reproduceren, kunnen zij de volledige mesoschaal- en macroschaalorganisatie van PTBA niet expliciet simuleren. Fenomenen zoals sferulietgroei, domeininteractie en defectvorming vallen buiten het bereik van de gebruikte tijd- en lengteschalen.

Deze beperking is echter geen zwakte van het model, maar een weerspiegeling van het feit dat dergelijke structuren emergent zijn en ontstaan uit de herhaalde organisatie van lokale orde over vele ordegroottes. Het modelwerk maakt juist inzichtelijk **welke aspecten van die orde intrinsiek zijn aan het polymeer**, en welke sterk afhankelijk zijn van omgevingscondities en groeidynamiek.

7.6 Slotbeschouwing

Samenvattend laat dit onderzoek zien dat moleculaire dynamica, ondanks haar beperkingen, een waardevolle bijdrage kan leveren aan het begrip van kristallisatieprocessen in PTBA. De simulaties identificeren consistente lokale ordeningsmotieven die rechtstreeks aansluiten bij experimenteel waargenomen periodieke structuren, en verduidelijken hoe verschillen in mobiliteit en solvatie leiden tot uiteenlopende morfologische uitkomsten.

In combinatie met de experimentele resultaten uit het proefschrift ontstaat zo een samenhangend beeld waarin lokale aromatische ordening de gemeenschappelijke basis vormt, terwijl kinetische factoren bepalen hoe deze orde zich manifesteert op grotere lengteschalen.

Francis Franck, januari 2025.

Veel dank aan ChatGPT voor advies en assistentie.

Annex 1.1 Chronologisch overzicht van Regime 1 en 2 experimenten (groep “Hoop”)

Column1	Column2	Column3	Column4	Column5	Column6
kristB-2-rebox-coeff-real.in	27/09/2025 15:17	kristB-1-rebox.data	fix cool all npt temp 310.0 310.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 100,000	
Restart.in	27/09/2025 17:39	kristB-1-rebox.data	fix cool all npt temp 310.0 310.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 2,000 --> start.data	
360NP1100K.in	27/09/2025 19:15	start.data	fix cool all npt temp 360.0 360.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 100,000	
400NP1100K.in	27/09/2025 20:12	start.data	fix cool all npt temp 360.0 360.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 100,000	
335NP1100K.in	27/09/2025 22:05	start.data	fix cool all npt temp 360.0 360.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 100,000	
300NP1100K.in	28/09/2025 10:02	start.data	fix cool all npt temp 300.0 300.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 100,000	
360NP1100K.in	28/09/2025 13:33	start.data	fix cool all npt temp 360.0 360.0 100.0	run 100,000	
350-345NP1500K.in	28/09/2025 22:47	start.data	fix cool all npt temp 350.0 345.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 500,000	
360-320NP1250K.in	28/09/2025 22:50	start.data	fix cool all npt temp 360.0 320.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 250,000	
310-300NP1500K.in	29/09/2025 09:45	start.data	fix cool all npt temp 310.0 300.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 500,000	
300NP1500K.in	29/09/2025 14:41	start.data	fix cool all npt temp 300.0 300.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 500,000	
300NP1100Kcoef0.8.in	30/09/2025 18:56	start.data	fix cool all npt temp 300.0 300.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 100,000	
300NP1100Kcoef1.2.in	30/09/2025 18:57	start.data	fix cool all npt temp 300.0 300.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 100,000	
300NP11Mcoef1.2.in	30/09/2025 20:52	start.data	fix cool all npt temp 300.0 300.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 1,000,000	
350-300NP1250K coef 1.2.in	01/10/2025 15:45	300NP11Mcoef1.2.data	fix cool all npt temp 350.0 300.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 250,000	
330NP1100K coef 1.2.in	01/10/2025 21:20	300NP11Mcoef1.2.data	fix cool all npt temp 330.0 330.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 100,000	
345NP1100K coef 1.2.in	02/10/2025 09:45	300NP11Mcoef1.2.data	fix cool all npt temp 345.0 345.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 100,000	
345NP1100K coef 1.2mo-pre.in	02/10/2025 11:36	300NP11Mcoef1.2.data	fix cool all npt temp 345.0 345.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 100,000	
360sasNP100K coef 1.2.in	02/10/2025 13:47	345NP1100Kcoef 1.2.in.data	fix cool all npt temp 345.0 345.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 100,000	
290NP1100K coef 1.2.in	02/10/2025 15:45	345NP1100Kcoef 1.2.in.data	fix cool all npt temp 290.0 290.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 100,000	
340NP1200K coef 1.2.in	02/10/2025 21:30	345NP1100Kcoef 1.2.in.data	fix cool all npt temp 340.0 340.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 100,000	
345NP11M coef 1.2.in	03/10/2025 18:45	300NP11Mcoef1.2.data	fix cool all npt temp 345.0 345.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 1,000,000	
330NP11M coef 1.2.in	03/10/2025 19:54	300NP11Mcoef1.2.data	fix cool all npt temp 330.0 330.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 1,000,000	
330NP1100Kcoef 1.25.in	04/10/2025 17:52	300NP11Mcoef1.2.data	fix cool all npt temp 330.0 330.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 100,000	
330NP11Mcoef 1.25.in	05/10/2025 11:30	300NP11Mcoef1.2.data	fix cool all npt temp 330.0 330.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 1,000,000	
330NP1100K_K7_coef 1.2.in	05/10/2025 13:40	krist7.data	fix cool all npt temp 330.0 330.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 100,000	
330NP11M_K7_coef 1.2.in	05/10/2025 17:30	330NP1100K_K7_coef 1.2.in.data	fix cool all npt temp 330.0 330.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 1,000,000	
300-350NP1250K coef 1.2.in	06/10/2025 19:47	300NP11Mcoef1.2.data	fix cool all npt temp 300.0 350.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 250,000	
300-350NP11M coef 1.2.in	07/10/2025 11:55	300-350NP1250Kcoef 1.2.in.data	fix cool all npt temp 300.0 350.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 1,000,000	
345NP1470K coef 1.2.in	08/10/2025 21:10	345NP11Mcoef 1.2.in.data	fix 1 all nvt temp 345.0 345.0 100.0	run 470,000	
300-350NP11M coef 1.2.in	08/10/2025 21:19	345NP11Mcoef 1.2.in.data	fix cool all nvt temp 300.0 350.0 100.0	run 1,000,000	
300-350NP11M no veloc coef 1.2.in	09/10/2025 11:13	300-350NP1250Kcoef 1.2.in.data	fix cool all npt temp 300.0 350.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 1,000,000	
345NP11M coef 1.2.in	09/10/2025 13:29	345NP11Mcoef 1.2.in.data	fix 1 all nvt temp 345.0 345.0 100.0	run 1,000,000	
345NP11M-1M coef 1.2.in	12/10/2025 10:01	345NP11Mcoef 1.2.in.data	fix 1 all nvt temp 345.0 345.0 100.0	run 1,000,000	
345-335NP1250K coef 1.2.in	12/10/2025 10:11	345NP11Mcoef 1.2.in.data	fix 1 all nvt temp 345.0 335.0 100.0	run 250,000	
335-330NP1250K coef 1.2.in	12/10/2025 15:41	345-335NP1250Kcoef 1.2.in.data	fix 1 all nvt temp 335.0 330.0 100.0	run 250,000	
345-335-vervolgNv1500K coef 1.2.in	13/10/2025 12:32	345NP11M-1Mcoef 1.2.in.data	fix 1 all nvt temp 345.0 345.0 100.0	run 500,000	
335-330NP1-vervolg1M coef 1.2.in	13/10/2025 19:33	345-335vervolgNv1500Kcoef 1.2.in.data	fix 1 all nvt temp 335.0 330.0 100.0	run 1,000,000	
335-vervolgNv1500K coef 1.2.in	14/10/2025 12:04	345-335vervolgNv1500Kcoef 1.2.in.data	fix 1 all nvt temp 345.0 335.0 100.0	run 500,000	
345NP11M-1M-1M coef 1.2.in	15/10/2025 14:34	345NP11M-1Mcoef 1.2.in.data	fix 1 all nvt temp 345.0 345.0 100.0	run 1,000,000	
335NP1200K_coef1.2_spring.in	16/10/2025 17:25	335vervolgNv1500Kcoef 1.2.in.data	fix 1 all nvt temp 335.0 335.0 100.0	run 200,000	eerst fix deformatstep all deform 100 x scale 0.96 y scale 0.96 z scale 0.96 remap x frozen
335NP1200K_coef 1.2 deform.in	16/10/2025 17:23	335vervolgNv1500Kcoef 1.2.in.data	fix 1 all nvt temp 335.0 335.0 100.0	run 200,000	eerst fix deformatstep all deform 100 x scale 0.96 y scale 0.96 z scale 0.96 remap x frozen
335NP1500K_coef 1.2 deform.in	17/10/2025 19:58	345NP11M-1Mcentered.data	fix 1 all nvt temp 335.0 335.0 100.0	run 500,000	eerst fix deformatstep all deform 100 x scale 0.95 y scale 0.95 z scale 0.95 remap x frozen
345NP11M-1M coef 1.2 dihed.in	23/10/2025 10:10	345NP11Mcoef 1.2.in.data	fix 1 all nvt temp 345.0 345.0 100.0	run 100,000	frozen

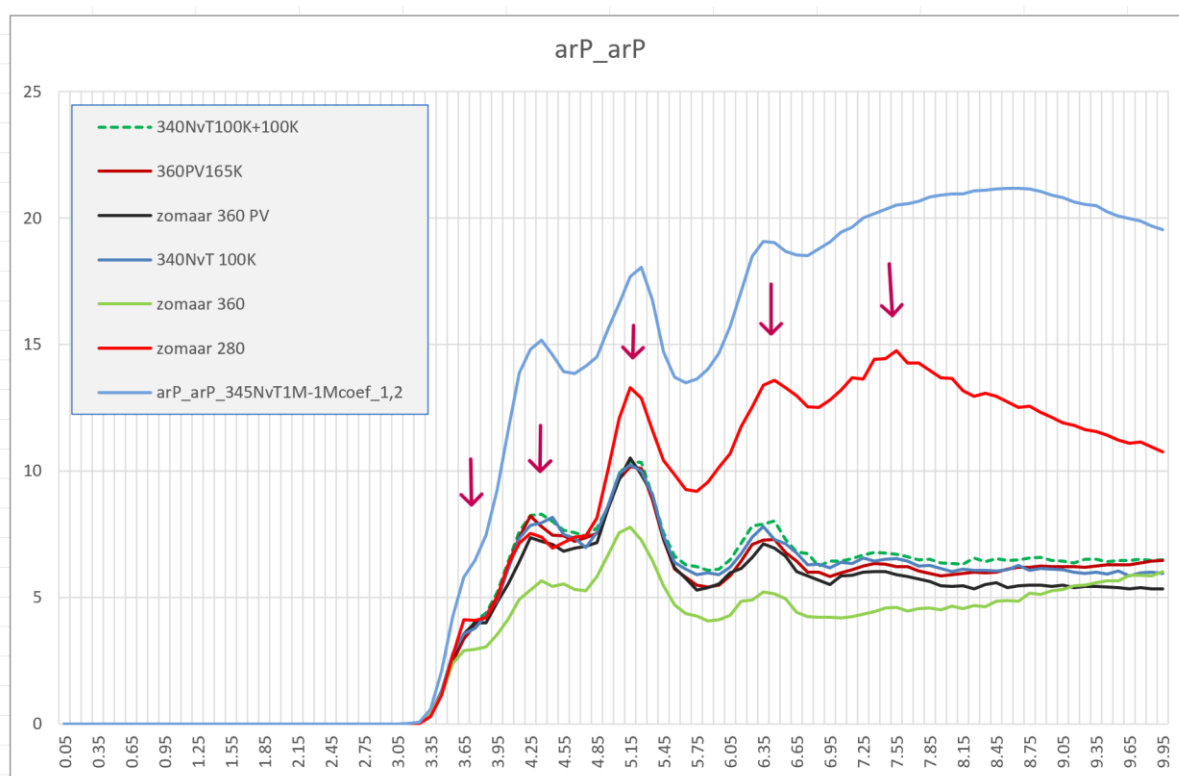
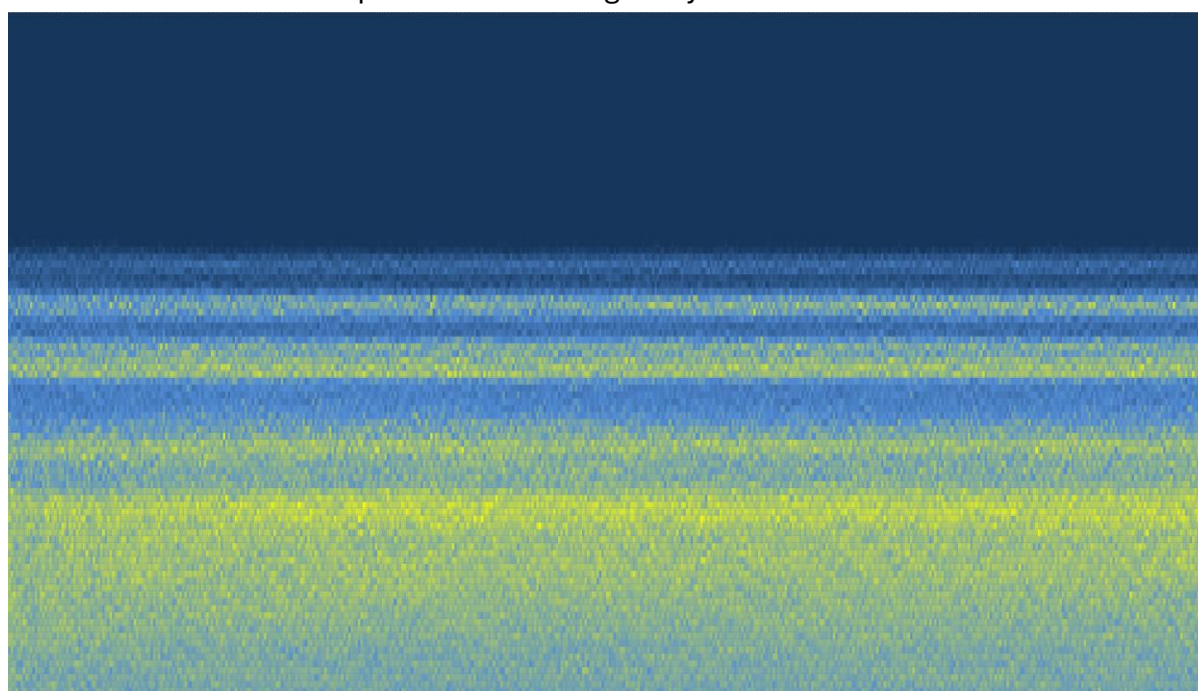
Annex 1.2 Vervolg van Regime 2 en 3 experimenten (groep “Zomaar”)

LAMMPS input	Datum	Start data	Column6	Stappen	Column8	Column9
zomaar_250-340.in	18/10/2025 11:30	anneal_480_next_boost_longer5.final.data	fix cool all mv temp 350.0 350.0 100.0	run 50,000		
zomaar_340Nv100K.in	18/10/2025 14:06	zomaar_360PV.data	fix cool all mv temp 340.0 340.0 100.0	run 100,000		
zomaar_360PV200K.in	18/10/2025 14:56	krist4.data	fix cool all mv temp 360.0 350.0 100.0	run 200,000		
zomaar_340Nv100K+100K.in	18/10/2025 21:25	zomaar_340Nv100K.data	fix cool all mv temp 340.0 340.0 100.0	run 100,000		
zomaar_280.in	19/10/2025 12:11	anneal_480_next_boost_longer5.final.data	fix cool all mv temp 280.0 280.0 100.0	run 50,000		
zomaar_350-340.in	19/10/2025 20:30	anneal_480_next_boost_longer5.final.data	fix cool all mv temp 350.0 340.0 100.0	run 100,000		
zomaar_315-320.in	20/10/2025 11:40	anneal_480_next_boost_longer5.final.data	fix cool all mv temp 315.0 310.0 100.0	run 100,000		
zomaar_280.in	20/10/2025 13:37	anneal_480_next_boost_longer5.final.data	fix cool all mv temp 280.0 280.0 100.0	run 50,000		
zomaar_280_100KNPT.in	20/10/2025 15:51	anneal_480_next_boost_longer5.final.data	fix cool all npt temp 280.0 280.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 100,000		
zomaar_290_100KNPT.in	20/10/2025 18:24	zomaar_280_100KNPT.data	fix cool all npt temp 290.0 290.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 100,000		
zomaar_280_100KNPT mod 0.5.in	21/10/2025 11:54	zomaar_280_100KNPT.data	fix cool all npt temp 280.0 290.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 100,000		
zomaar_280_100KNPT mod 0.5-0.5.in	21/10/2025 15:33	anneal_480_next_boost_longer5.final.data	fix cool all npt temp 280.0 280.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 100,000		
zomaar_280_100KNPT mod 0.5-0.5.in	21/10/2025 20:34	zomaar_280_100KNPT.data	fix cool all npt temp 290.0 290.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 100,000		
zomaar_270 test.in	22/10/2025 10:01	anneal_480_next_boost_longer5.final.data	fix cool all mv temp 270.0 270.0 100.0	run 50,000		
zomaar_280_100KNPT bond.in	22/10/2025 15:34	zomaar_280_100KNPT.data	fix cool all npt temp 290.0 290.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 100,000		
zomaar_290_100KNPT bond.in	22/10/2025 17:47	zomaar_280_100KNPT.data	fix cool all npt temp 290.0 290.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 100,000		
zomaar_290_1MNPT bond.in	22/10/2025 20:36	zomaar_280_100KNPT.data	fix cool all npt temp 290.0 290.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 1,000,000		
zomaar_290_100KNPT bond cooling tot 270.in	23/10/2025 09:29	zomaar_280_100KNPT.data	fix cool all npt temp 290.0 220.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 100,000	4 stappen van 100K 290-285-280-275-220	
zomaar_290_100KNPT_anis_dihed_0.5.in	23/10/2025 19:56	zomaar_280_100KNPT.data	fix 1 all npt temp 290.0 290.0 100 x 1.0 1.0 1000 y 1.0 1.0 1000 z 1.0 1.0 1000	run 100,000		
zomaar_280_100KNPT_prim.in	24/10/2025 10:17	ptba_tetraline_one_alf_core.data	fix cool all npt temp 280.0 280.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 100,000		
zomaar_280_100KNPT_prim.in	24/10/2025 10:29	ptba_tetraline_one_alf_core.data	fix cool all mv temp 280.0 280.0 100.0	run 100,000		
zomaar_290_100KNPT_prim.anis.in	24/10/2025 13:52	ptba_tetraline_one_alf_core.data	fix cool all npt temp 290.0 290.0 100 x 1.0 1.0 1000 y 1.0 1.0 1000 z 1.0 1.0 1000	run 100,000		
zomaar_320_100KNPT_anis_dihed_0.5.in (topper)	24/10/2025 17:04	zomaar_290_1MNPT_Bond.data	fix cool all npt temp 320.0 320.0 100 x 1.0 1.0 1000 y 1.0 1.0 1000 z 1.0 1.0 1000	run 100,000	type 2 erg goed.	
zomaar_320_100K-300 250KNPT_anis_dihed_0.5.in	26/10/2025 15:55	zomaar_320_100KNPT_anisDI_0.5_centered.data	fix cool all npt temp 320.0 300.0 100 x 1.0 1.0 1000 y 1.0 1.0 1000 z 1.0 1.0 1000	run 250,000		
zomaar_320_100K-250KNPT_anis_dihed_0.5.in	26/10/2025 16:02	zomaar_320_100KNPT_anisDI_0.5_centered.data	fix cool all npt temp 320.0 320.0 100 x 1.0 1.0 1000 y 1.0 1.0 1000 z 1.0 1.0 1000	run 250,000		
zomaar_320_100K-280 250KNPT_dihed_0.5 met mini.in	26/10/2025 17:28	zomaar_320_100KNPT_anisDI_0.5_centered.data	fix cool all npt temp 280.0 280.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 200,000		
zomaar_320_100K-280 250KNPT_dihed_0.5.in	26/10/2025 18:27	zomaar_320_100KNPT_anisDI_0.5_centered.data	fix cool all npt temp 280.0 280.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 250,000		
zomaar_320_100K-final.in	26/10/2025 21:47	zomaar_320_100KNPT_anisDI_0.5_centered.data	final			
zomaar_320_100K-300 250KNPT_anis_dihed_0.5.in	29/10/2025 14:47	zomaar_320_100K-final_centered.data	fix cool all npt temp 320.0 320.0 100 x 1.0 1.0 1000 y 1.0 1.0 1000 z 1.0 1.0 1000	run 200,000		
zomaar_320_200 300KNPT_anisDI_0.5_centered.data	30/10/2025 18:46	zomaar_320_200_300KNPT_anisDI_0.5_centered.data	fix cool all npt temp 320.0 300.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 200,000	naar zomaar1.data	
zomaar_2.in (lichtblauw- geeft tetraline vacua)	31/10/2025 10:47	zomaar_1_centered.data	fix cool all npt temp 320.0 300.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 200,000		
zomaar_1.in	31/10/2025 10:50	zomaar_320_200_300KNPT_anisDI_0.5_centered.data	fix cool all npt temp 320.0 300.0 100 iso 1.0 1.0 1000	run 200,000		
zomaar_3.in	31/10/2025 11:53	zomaar_3_centered.data	fix cool all npt temp 300.0 300.0 100 x 1.0 1.0 1000 y 1.0 1.0 1000 z 1.0 1.0 1000	run 200,000		
zomaar_4.in	31/10/2025 17:20	zomaar_3_centered.data	fix cool all npt temp 290.0 290.0 100 x 1.0 1.0 1000 y 1.0 1.0 1000 z 1.0 1.0 1000	run 200,000		
zomaar_5.in	31/10/2025 21:50	zomaar_320_200_300KNPT_anisDI_0.5_centered.data	fix cool all mv temp 320.0 300.0 100.0	run 200,000		onveranderlijke toestand
zomaar_6.in (topper)	01/11/2025 14:53	zomaar_320_200_300KNPT_anisDI_0.5_centered.data	fix cool all npt temp 320.0 300.0 100 x 1.0 1.0 1000 y 1.0 1.0 1000 z 1.0 1.0 1000	run 200,000		onveranderlijke toestand
zomaar_7.in (topper)	01/11/2025 19:55	zomaar_6_centered.data	fix cool all mv temp 300.0 290.0 100.0	run 500,000	fix cent all recenter INIT INIT INIT	onveranderlijke toestand
zomaar_7b.in	04/11/2025 15:17	zomaar_6_centered.data	fix cool all mv temp 320.0 300.0 100.0	run 500,000	fix cent all recenter INIT INIT INIT	coef her
zomaar_115.in (lichtgrijs- her coeff)	08/12/2025 00:30	zomaar_6_centered.data	fix cool all mv temp 310.0 300.0 100.0	run 500,000	fix cent all recenter INIT INIT INIT	onveranderlijke toestand
zomaar_8.in	02/11/2025 11:56	zomaar_7.data	fix cool all mv temp 310.0 300.0 100.0	run 500,000		
zomaar_8b.in	10/11/2025 19:24	zomaar_29.data	fix cool all mv temp 310.0 300.0 100.0	run 500,000		
zomaar_8c.in	11/11/2025 09:52	zomaar_29.data	fix cool all npt temp 310.0 300.0 100 x 1.0 1.0 1000 y 1.0 1.0 1000 z 1.0 1.0 1000	run 200,000	fix cent all recenter INIT INIT INIT	onveranderlijke toestand
zomaar_9.in	03/11/2025 19:55	zomaar_6_centered.data	fix cool all mv temp 320.0 300.0 100.0	run 200,000	fix cent all recenter INIT INIT INIT	onveranderlijke toestand
zomaar_10.in	04/11/2025 11:56	zomaar_9.data	fix cool all mv temp 320.0 300.0 100.0	run 500,000	fix cent all recenter INIT INIT INIT	onveranderlijke toestand
zomaar_11.in	05/11/2025 19:12	zomaar_7b.data	fix cool all mv temp 320.0 300.0 100.0 / 340.0 320.0	run 200,000	fix cent all recenter INIT INIT INIT	onveranderlijke toestand
zomaar_12.in	05/11/2025 15:00	zomaar_7b.data	fix cool all mv temp 320.0 300.0 100.0	run 200,000	fix cent all recenter INIT INIT INIT	onveranderlijke toestand
zomaar_14.in	05/11/2025 19:24	zomaar_7b.data	fix cool all mv temp 340.0 380.0 100.0	run 200,000	fix cent all recenter INIT INIT INIT	onveranderlijke toestand
zomaar_15.in	05/11/2025 22:43	zomaar_14.data	fix cool all mv temp 380.0 430.0 100.0	run 500,000	fix cent all recenter INIT INIT INIT	onveranderlijke toestand
zomaar_16.in	06/11/2025 09:05	zomaar_14.data	fix cool all mv temp 450.0 450.0 100.0	run 200,000	fix cent all recenter INIT INIT INIT	
zomaar_17.in	06/11/2025 12:54	zomaar_14.data	fix cool all npt temp 360.0 360.0 100 x 1.0 1.0 1000 y 1.0 1.0 1000 z 1.0 1.0 1000	run 200,000		
zomaar_18.in	06/11/2025 21:26	zomaar_17.data (Blauw- tetraline inhomogeen)	fix cool all mv temp 360.0 300.0 100.0	run 200,000	fix cent all recenter INIT INIT INIT	
zomaar_19.in	07/11/2025 11:45	zomaar_16.data	fix cool all npt temp 330.0 300.0 100 x 1.0 1.0 1000 y 1.0 1.0 1000 z 1.0 1.0 1000	run 200,000	fix cent all recenter INIT INIT INIT	
zomaar_20.in	07/11/2025 19:08	ptba_tetraline_one_alf_core.data	fix cool all mv temp 320.0 320.0 100.0	run 200,000	fix cent all recenter INIT INIT INIT	
zomaar_21.in	07/11/2025 19:14	ptba_tetraline_one_alf_core.data	fix cool all npt temp 320.0 320.0 100 x 1.0 1.0 1000 y 1.0 1.0 1000 z 1.0 1.0 1000	run 200,000	fix cent all recenter INIT INIT INIT	
zomaar_22.in	07/11/2025 20:12	ptba_tetraline_one_alf_core.data	fix cool all npt temp 100.0 100.0 100 x 1.0 1.0 1000 y 1.0 1.0 1000 z 1.0 1.0 1000	run 2000		
zomaar_23.in	07/11/2025 20:26	ptba_tetraline_one_alf_core.data	fix cool all npt temp 100.0 100.0 100 x 1.0 1.0 1000 y 1.0 1.0 1000 z 1.0 1.0 1000	run 2000	minimize korter	
zomaar_24.in	08/11/2025 10:30	ptba_tetraline_one_alf_core.data		run 1000		
zomaar_25.in	poging tot verbetering					

zomaar_26.in	van startconfiguratie	08/11/2025 10:45	ptba_tetraline_one_alf_core.data	complex seeding	run 200,000	
zomaar_27.in		08/11/2025 22:32	ptba_tetraline_one_alf_core.data	complex seeding	run 400,000	
zomaar_28.in		09/11/2025 13:13	ptba_tetraline_one_alf_core.data	kiemvorming	3 stappen van 50,000	
zomaar_29.in		09/11/2025 17:12	ptba_tetraline_one_alf_core.data	kiemvorming	run 120,000	
zomaar_30.in		09/11/2025 20:52	ptba_tetraline_one_alf_core.data	kiemvorming	run 200,000	
zomaar_31.in		10/11/2025 17:05	ptba_tetraline_one_alf_core.data	trager begin	run 13,000	
zomaar_32.in		10/11/2025 18:03	ptba_tetraline_one_alf_core.data	trager begin	run 13,000	
zomaar_zonder_1.in		26/11/2025 10:53	packed_3cLayers_alf_PIBA_largebox.data	fix cool all mv temp 350.0 320.0 100.0 / mv temp 320.0 300.0 100.0	run 500,000	
zomaar_zonder_11.in		25/11/2025 20:17	zomaar_zonder_1.data	fix cool all mv temp 320.0 270.0 100.0	run 500,000 200,0	fix cent all recenter INIT INIT INIT
zomaar_zonder_12.in		25/11/2025 21:22	zomaar_zonder_11.data	fix cool all npt temp 300.0 300.0 100 x 1.0 1.0 1000 y 1.0 1.0 1000 z 1.0 1.0 1000	run 500,000	fix cent all recenter INIT INIT INIT
zomaar_zonder_13.in		26/11/2025 16:30	zomaar_zonder_11.data	fix cool all mv temp 360.0 330.0 100.0 / mv temp 330.0 300.0 100.0	run 500,000 200,0	fix cent all recenter INIT INIT INIT
zomaar_zonder_14.in		26/11/2025 18:30	zomaar_zonder_13.data	fix cool all mv temp 300.0 270.0 100.0	run 500,000	fix cent all recenter INIT INIT INIT
zomaar_zonder_15.in		27/11/2025 11:56	zomaar_zonder_14.data	fix cool all mv temp 300.0 290.0 100.0	run 1,000,000	fix cent all recenter INIT INIT INIT
zomaar_zonder_16.in		27/11/2025 20:08	zomaar_zonder_15.data	fix cool all mv temp 310.0 310.0 100.0	run 1,000,000	fix cent all recenter INIT INIT INIT
zomaar_zonder_17.in		02/12/2025 22:33	zomaar_zonder_16.data	fix cool all mv temp 370.0 330.0 100.0	run 1,000,000	fix cent all recenter INIT INIT INIT
zomaar_zonder_17-330K.in		06/12/2025 20:00	zomaar_zonder_16.data	fix cool all mv temp 330.0 330.0 100.0	run 1,000,000	fix cent all recenter INIT INIT INIT
zomaar_zonder_18.in		04/12/2025 12:13	zomaar_zonder_17.data	fix cool all mv temp 300.0 340.0 100.0 / mv temp 340.0 300.0 100.0 (2x)	4 x250,000	fix cent all recenter INIT INIT INIT
zomaar_zonder_18.in		04/12/2025 17:08	zomaar_zonder_18.data	fix cool all mv temp 300.0 340.0 100.0 / mv temp 340.0 300.0 100.0 (2x)	4 x250,000	fix cent all recenter INIT INIT INIT
zomaar_zonder_110.in		04/12/2025 18:45	zomaar_zonder_18.data	fix cool all mv temp 300.0 400.0 100.0 / 400- 300 /300-340/340-300	4 x250,000	fix cent all recenter INIT INIT INIT
zomaar_zonder_111.in (lichtgrijs- her coeff)		04/12/2025 22:04	zomaar_zonder_110.data	fix cool all mv temp 300.0 370.0 100.0 /370-300 /300-340/340-300	4 x250,000	fix cent all recenter INIT INIT INIT
zomaar_zonder_112.in		05/12/2025 16:29	zomaar_zonder_18.data	fix cool all mv temp 300.0 400.0 100.0 /400- 300/300-340/340-300	4 x250,000	fix cent all recenter INIT INIT INIT
zomaar_zonder_114.in		05/12/2025 21:42	zomaar_zonder_112.data	fix cool all mv temp 320.0 280.0 100.0	run 1,000,000	fix cent all recenter INIT INIT INIT
zomaar_zonder_115.in		08/12/2025 16:16	zomaar_zonder_114.data	fix cool all mv temp 320.0 450.0 100.0 / mv temp 320.0 450.0 100.0	2x 500,000	fix cent all recenter INIT INIT INIT
ontplof0.in		10/12/2025 18:56	packed_3cLayers_alf_PIBA_largebox.data	fix cool all mv temp 350.0 300.0 100.0	run 1,500,000	fix cent all recenter INIT INIT INIT
ontplof1.in		08/12/2025 22:19	packed_3cLayers_alf_PIBA_largebox.data	fix cool all mv temp 370.0 320.0 100.0	run 5,000,000	fix cent all recenter INIT INIT INIT
ontplof2.in		09/12/2025 09:45	packed_3cLayers_alf_PIBA_largebox.data	fix cool all mv temp 400.0 400.0 100.0	run 1,000,000	fix cent all recenter INIT INIT INIT
ontplof3.in (lichtgrijs- her coeff)		09/12/2025 11:04	ontplof1.data	fix cool all mv temp 460.0 370.0 100.0	run 2,000,000	fix cent all recenter INIT INIT INIT
ontplof4.in		09/12/2025 13:42	ontplof3.data	fix cool all mv temp 370.0 320.0 100.0	run 1,000,000	fix cent all recenter INIT INIT INIT
ontplof5.in		09/12/2025 18:48	ontplof4.data	fix cool all mv temp 400.0 350.0 100.0	run 1,000,000	fix cent all recenter INIT INIT INIT
ontplof6.in		10/12/2025 14:31	ontplof5.data	fix cool all mv temp 450.0 300.0 100.0	run 1,000,000	fix cent all recenter INIT INIT INIT
ontplof7_7coef.in		11/12/2025 16:13	packed_3cLayers_alf_PIBA_largebox.data	fix cool all mv temp 350.0 300.0 100.0	run 1,500,000	fix cent all recenter INIT INIT INIT
ontplof7_7coef.in (donker grijs- 7b coeff)		11/12/2025 21:03	packed_3cLayers_alf_PIBA_largebox.data	fix cool all mv temp 400.0 400.0 100.0	run 1,000,000	fix cent all recenter INIT INIT INIT
ontplof7_7coef(8).in		11/12/2025 19:48	ontplof7_7coef.data	fix cool all mv temp 400.0 380.0 100.0	run 1,000,000	fix cent all recenter INIT INIT INIT
ontplof7_7coef.in		12/12/2025 03:36	ontplof7_7coef.data	fix cool all mv temp 400.0 340.0 100.0	run 5,000,000	fix cent all recenter INIT INIT INIT
ontplof(8).her.in		12/12/2025 13:00	ontplof7_7coef.data	fix cool all mv temp 400.0 380.0 100.0	run 1,000,000	fix cent all recenter INIT INIT INIT
ontplof(8&).her.in		12/12/2025 15:16	ontplof(8).her.data	fix cool all mv temp 320.0 280.0 100.0	run 1,000,000	fix cent all recenter INIT INIT INIT
ontplof(8&&).her.in (lichtgrijs- her coeff)		12/12/2025 21:40	ontplof(8&&).her.data	fix cool all mv temp 360.0 320.0 100.0	run 1,000,000	fix cent all recenter INIT INIT INIT
zomaar_8.her.in		13/12/2025 15:39	zomaar_320_200_300KNPT_anisDI_0.5_centered.data	fix cool all mv temp 380.0 340.0 100.0	run 200,000	coef her
zomaar_8.her.in		13/12/2025 02:13	zomaar_7.data	fix cool all mv temp 310.0 300.0 100.0	run 500,000	coef her
zomaar_8.her_1.in		17/12/2025 18:03	zomaar_8.her_1.data	fix cool all mv temp 330.0 300.0 100.0	run 500,000	coef her
zomaar_8.her_2.in		17/12/2025 18:04	zomaar_8.her_1.data	fix cool all mv temp 350.0 320.0 100.0	run 500,000	coef her
zomaar_8.her_3.in		18/12/2025 19:36	zomaar_8.her_2.data	fix cool all mv temp 350.0 340.0 100.0	run 500,000	coef her
zomaar_8.her_4.in		18/12/2025 19:38	zomaar_8.her_3.data	fix cool all mv temp 350.0 330.0 100.0	run 500,000	coef her
zomaar_8.her_4.in		19/12/2025 15:49	zomaar_8.her_3_no_tetra.data	fix cool all mv temp 350.0 330.0 100.0	run 500,000	coef her
zomaar_8.her_5.in		19/12/2025 15:49	zomaar_8.her_3_no_tetra.data	fix cool all mv temp 340.0 330.0 100.0	run 500,000	coef her
zomaar_8.her_7.in		19/12/2025 18:11	zonder_8.her_4.data	fix cool all mv temp 300.0 320.0 100.0	run 1,000,000	coef her
zonder_8.her_8.in		19/12/2025 20:59	zonder_8.her_7.data	fix cool all mv temp 350.0 330.0 100.0	run 1,000,000	coef her
zonder_8.her_9.in		22/12/2025 09:41	zonder_8.her_8.data	fix cool all mv temp 420.0 380.0 100.0	run 1,000,000	coef her
zonder_8.her_10.in		22/12/2025 12:14	zonder_8.her_9.data	fix cool all mv temp 320.0 280.0 100.0	run 1,000,000	coef her
zonder_8.her_11.in		22/12/2025 12:15	zonder_8.her_10.data	fix cool all mv temp 320.0 280.0 100.0	run 1,000,000	coef her
zonder_8.her_12.in		23/12/2025 20:10	zonder_8.her_11.data	fix cool all mv temp 380.0 320.0 100.0	run 1,000,000	coef her
zonder_8.her_13.in		23/12/2025 21:46	zonder_8.her_12.data	fix cool all mv temp 340.0 300.0 100.0	run 5,000,000	coef her
zonder_8.her_14.in		26/12/2025 18:42	zonder_8.her_13.data	fix cool all mv temp 470.0 440.0 100.0	run 1,000,000	coef her

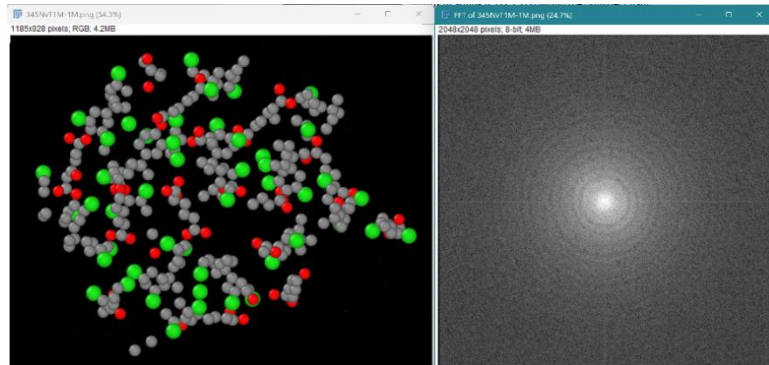
Annex 2. Analysis of PTBA orientation and crystallinity through Fast Fourier Transform of pictures of molecule slices derived from OVITO.

This analysis follows an extensive series of LAMMPS simulations of heating and cooling treatments of PTBA in a tetraline solvent. The purpose of these tests was to try and simulate the experimentally observed crystallisation of the polymer. The results of the LAMMPS tests were evaluated with heatmaps and rdf-plots. The data models were stored and became the input of the following analysis.



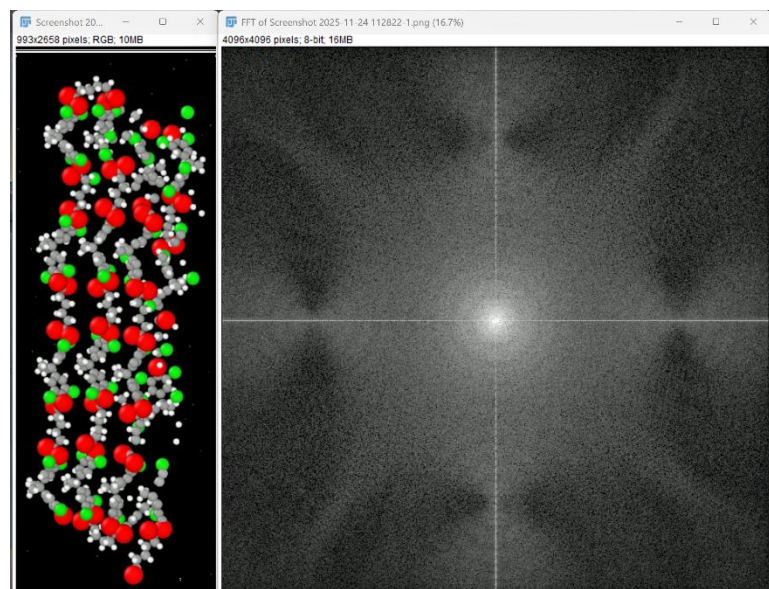
FFT ([Fast Fourier Transform](#)) analysis of PTBA molecule pictures was chosen due to its ability to quantify the alignment of structures in microscopic images. FFT converts an image from its spatial domain to the frequency domain, allowing for analysis of its constituent frequencies. It can be used to objectively measure the alignment of structures in images, like cells, providing a numerical value of their orientation.

An amorphous polymer is isotropic and doesn't have preferred directions or spacings. It produces a radially symmetric FFT image like this:



The rings represent distances between atoms (C-C) or groups of atoms (CH₂_CH₂) within the polymer chain.

Semi-crystalline polymers are different. They have a certain amount of anisotropy, some of their chains show affinity and try to align themselves. This produces extra lines or influences intensities in the FFT.



With PTBA these effects are hardly visible to the naked eye due to the molecules' tendency to undulate into less linear configurations. We therefore had to convert the FFT images into Excel tables in order to quantify the order and anisotropy.

The **Crystallinity-index (CI)** was calculated as $CI = \text{SQRT}(\text{Average}(AI_percent^2))$.

AI_percent is the percentual difference in intensity along a specific radius.

CI is a measure of the amplitude of the radial oscillations of AI_percent(r), and thus of the *degree of periodicity*.

The **Orientation-index (OI)** is the result of $OI = \text{SQRT}(\text{Average}(OI(\theta)^2))$.

The Orientation-index (OI) is the RMS of the relative intensity fluctuations along a circular ring in Fourier space. These fluctuations arise when certain directions contain more aligned chain segments than others.

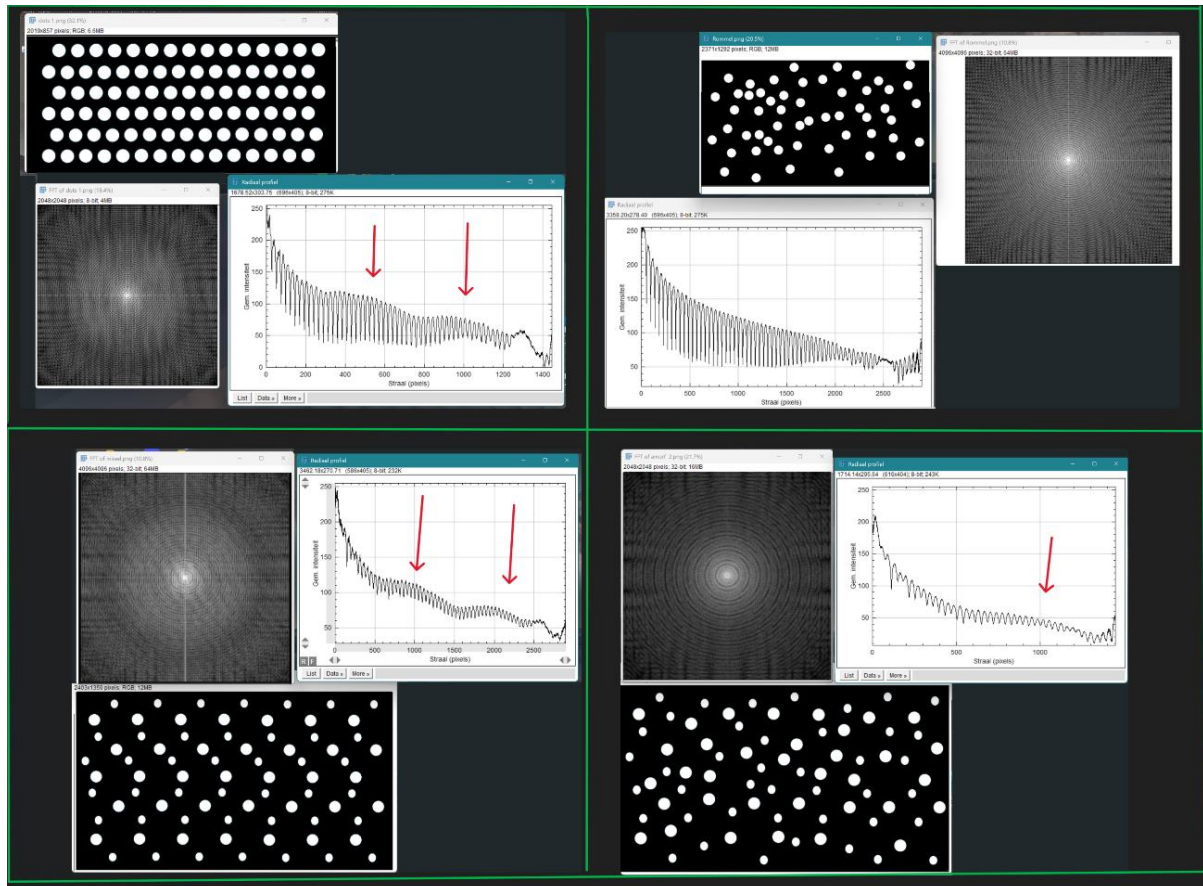
A **low OI** indicates little angular variation (isotropy → amorphous structure).

A **high OI** indicates strong angular modulation (anisotropy → preferential chain alignment or lamellar ordering).

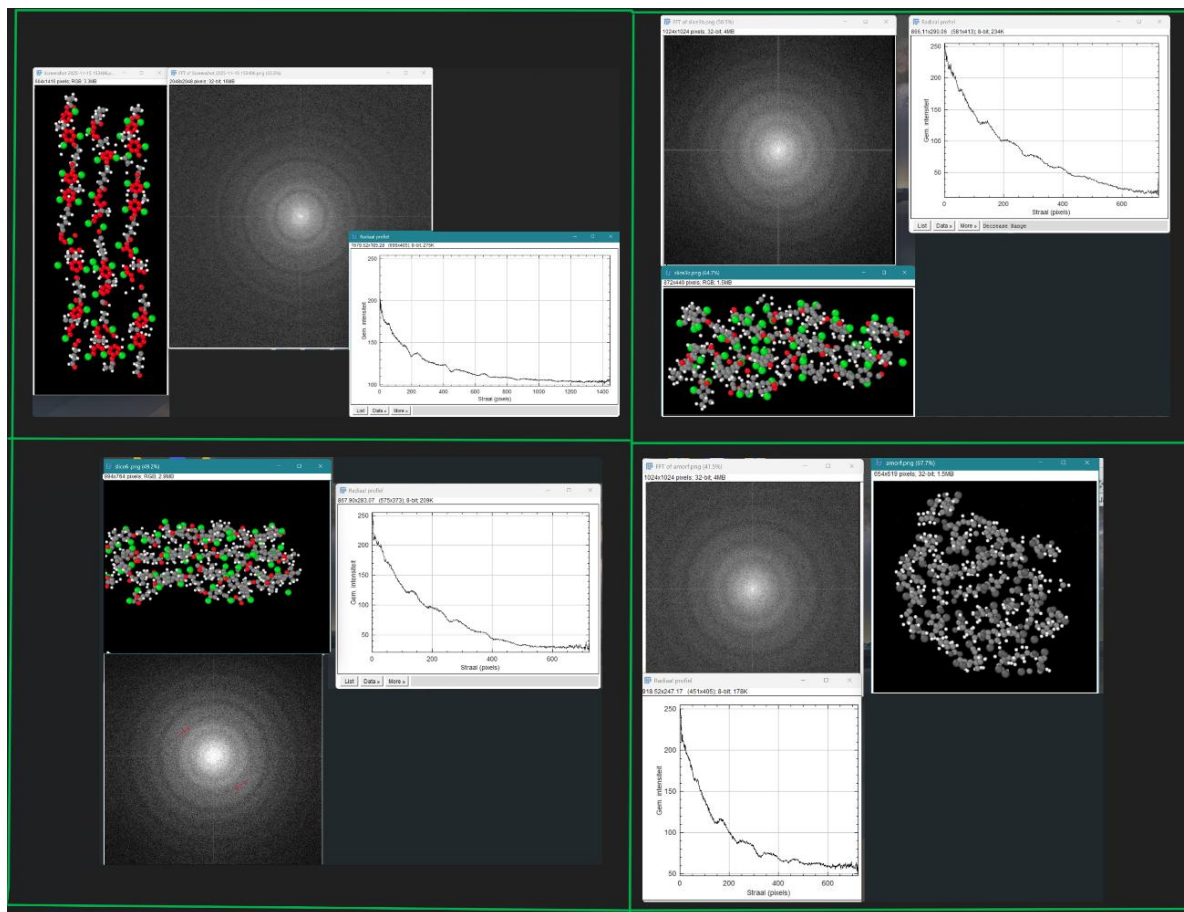
OI therefore quantifies the *strength of directional anisotropy*.

The present exercise started with the inspection of simplified models subjected to the FFT process provided by FIJI / ImageJ. The simple 2D aspect of perfect circles causes the superposition of periodic circular patterns on top of the FFT.

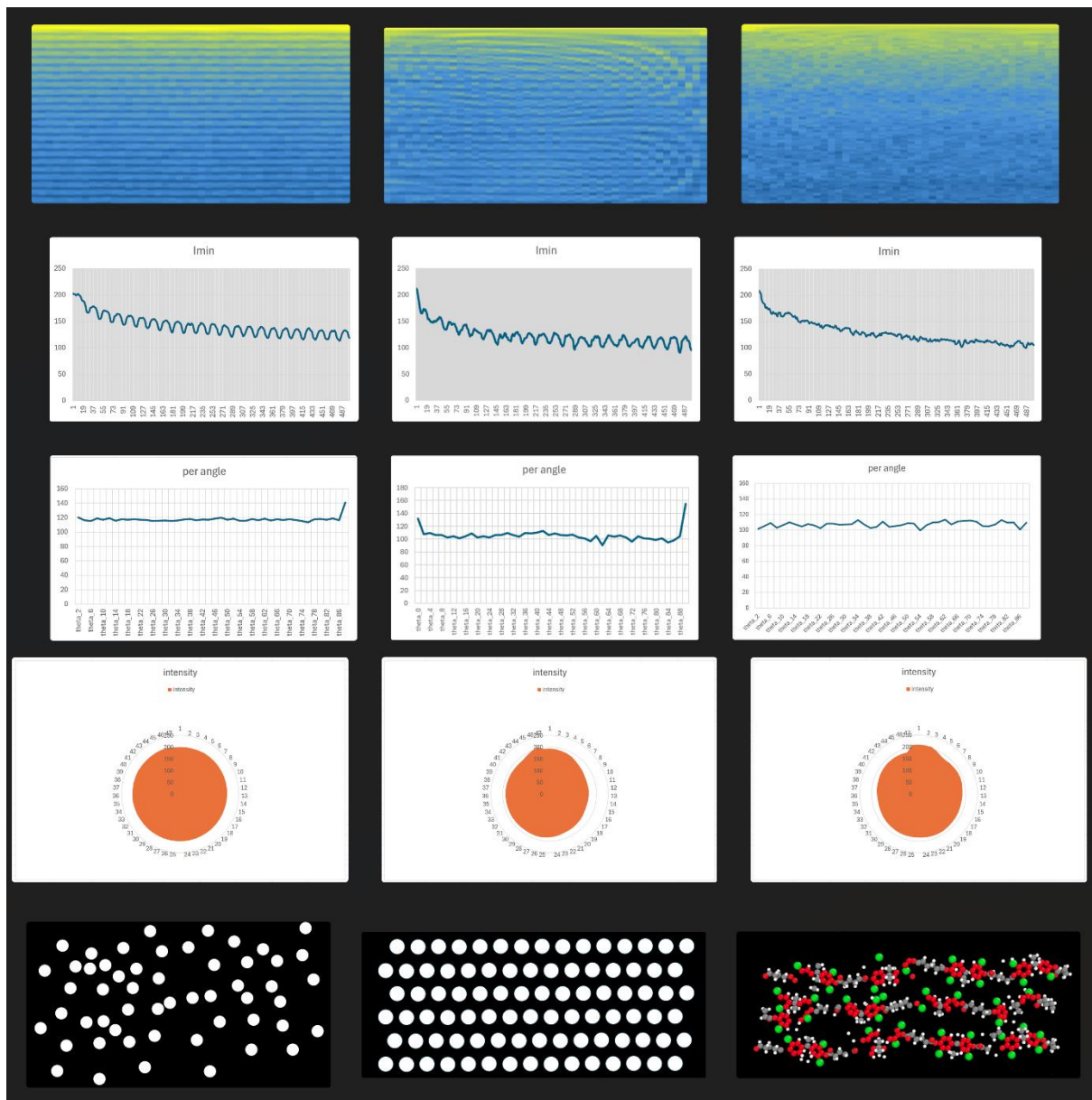
The influence of order appeared in the form of broader bumps (see the arrows).



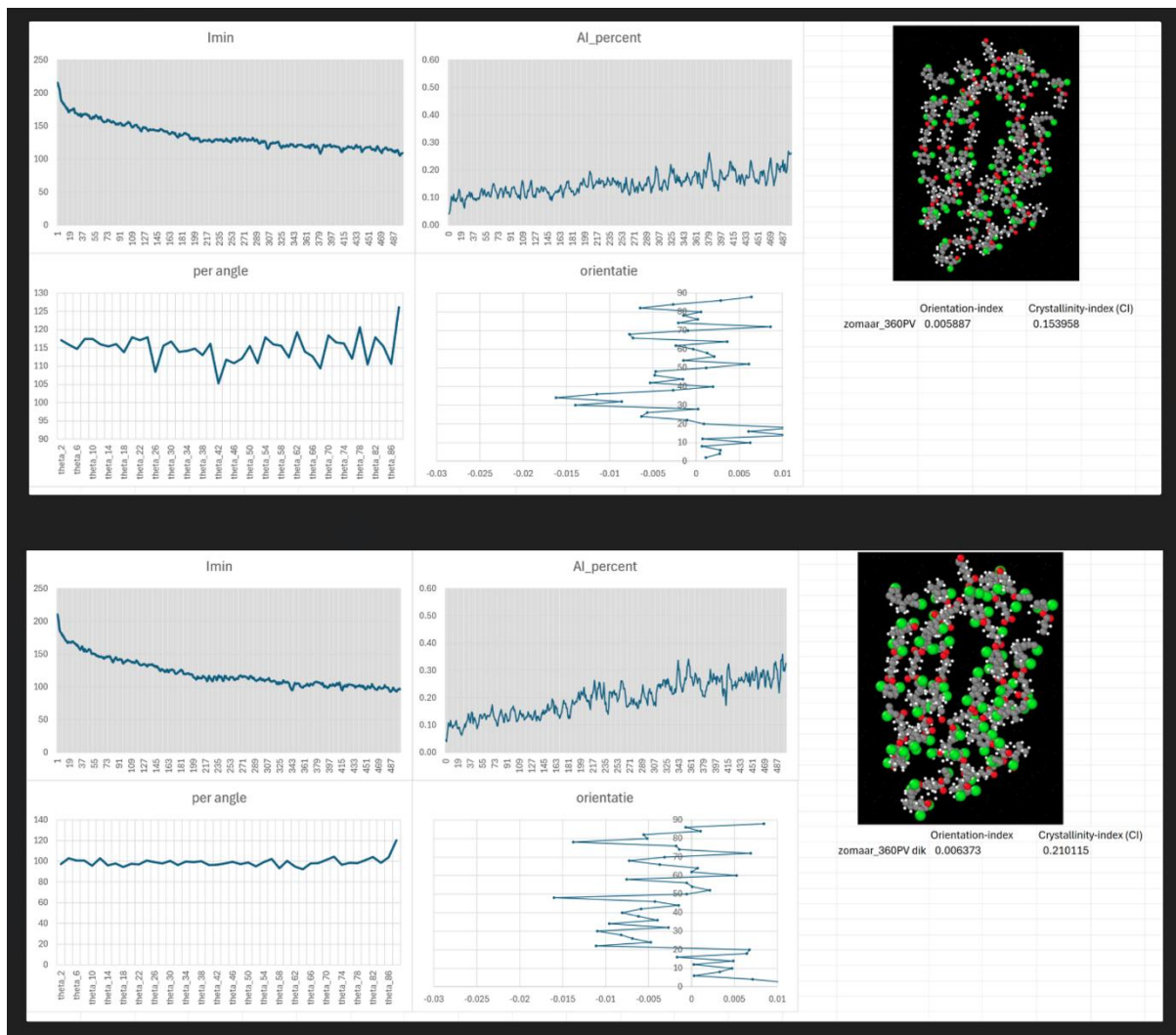
The next step involved the examination of a few real PTBA slices. The periodic pattern disappeared, but the difference between lamellar order and ‘amorphous’ was hardly visible. Converting the coloured OVITO slices into black and white didn’t seem to be relevant.



CHATGPT then wrote a small FIJI macro to convert a quarter of an FFT into an Excel table showing pixel intensities in function of angle and radius (i.e. distance from the centre of the FFT). This enabled us to plot heatmaps and polar intensity maps, and to derive orientation (OI) and crystallinity (CI) indices. The figure below shows some early examples. They clearly show the difference between the simple circular models, the influence of order and disorder and the patterns to be expected from real PTBA slices.



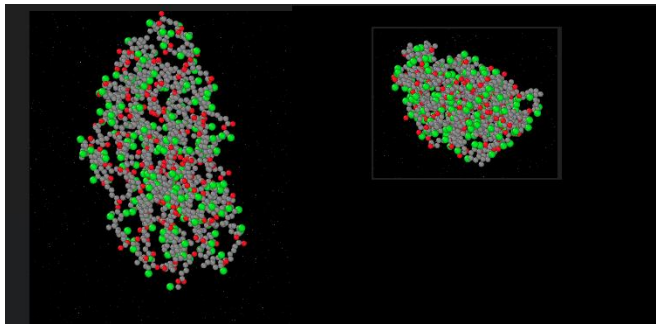
We also made a comparison between a sample with the standard OVITO dimensions attributed to carbon, oxygen and chlorine atoms and a sample in which the atom dimensions were slightly enlarged. The smaller dimensions are preferable as they cause less overlap between individual particles.



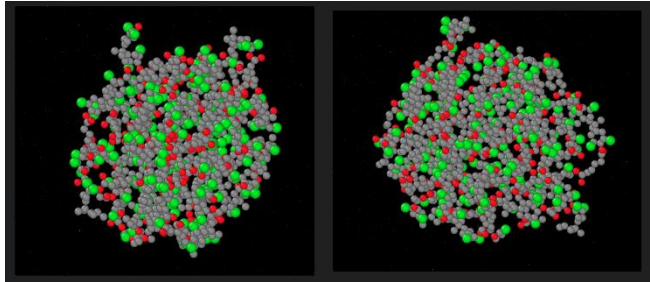
We then started to apply the systematic Excel processing to the FIJI FFT and macro results of 28 samples, including our simple models and the most relevant PTBA data.

The resulting Orientation (OI) and Crystallinity (CI) indices are compared in the blue figures and the bar chart below. The individual sheets are added underneath. The first blue figure indicates that the results are fairly clustered and that the “amorf (1)” and “Orde (29)” - models behave as expected. Different slices of one and the same PTBA semi-crystal have been given the same background color in the table on the left of the blue figure.

The circle in the middle indicates the 95% confidence limits and most of results fall within these limits. The spread may be partly due to the fact that some PTBA clusters had an elongated shape where others were rather spherical as shown in the slices of 7b and 345.

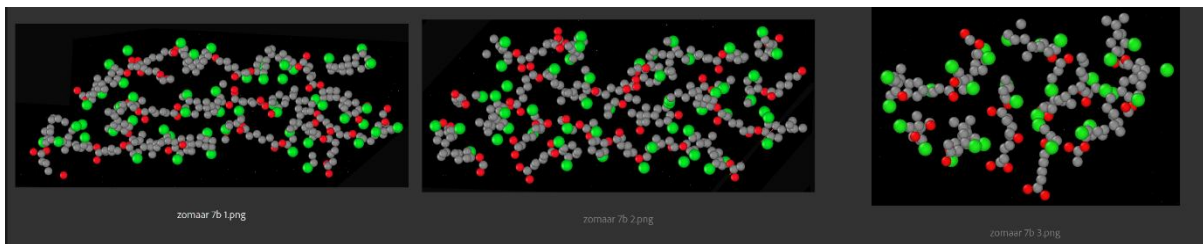


7b side and top



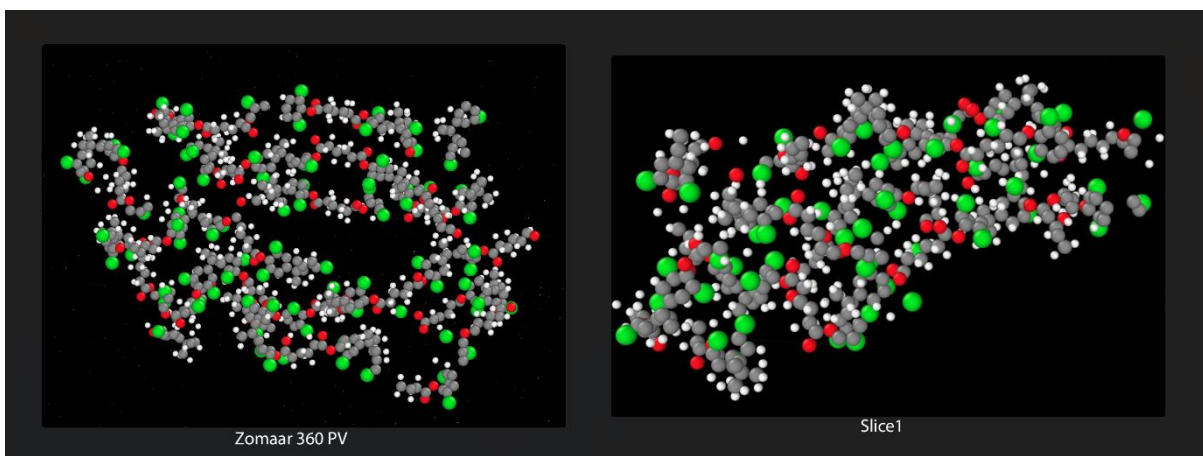
345 side and top

Knowing this we made a few more precise slices in the longitudinal and perpendicular directions like this one with 7b :

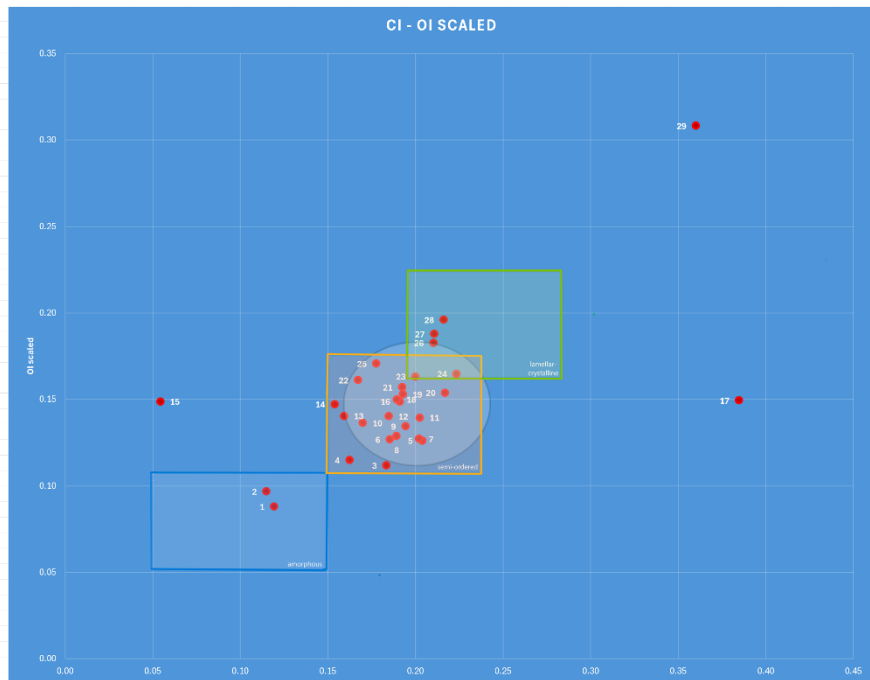


The OI-CI behave accordingly, just compare 22,27 with 3 and 21 with 5. 3 and 5 end up with lower OI's. Similar effects might explain some of the inconsistencies in the table as we haven't attributed attention to them in earlier tests.

The next picture is an extra proof of the usefulness of the FFT: the human eye doesn't succeed to see or quantify the difference between zomaar 360PV (14) and Slice1 (15) which is clearly more amorphous.

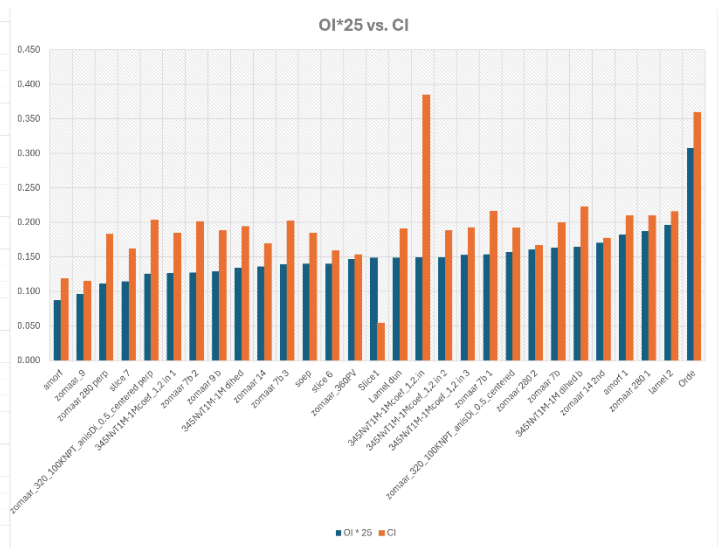


Sample	CI	OI	OI scaled Label
amorf	0.12	0.0035	0.09 1
zomaar 9	0.11	0.0039	0.10 2
zomaar 280 perp	0.18	0.0045	0.11 3
slice 7	0.16	0.0046	0.11 4
zomaar 320 100KNPT anis	0.20	0.0050	0.13 5
DI 0.5 centered perp	0.19	0.0051	0.13 6
345NvT1M-1Mcoef_1,2 in 1	0.20	0.0051	0.13 7
zomaar 7b 2	0.19	0.0052	0.13 8
zomaar 9 b	0.19	0.0052	0.13 8
345NvT1M-1M dihed	0.19	0.0054	0.13 9
zomaar 14	0.17	0.0055	0.14 10
zomaar 7b 3	0.20	0.0056	0.14 11
soep	0.18	0.0056	0.14 12
slice 6	0.16	0.0056	0.14 13
zomaar 360PV	0.15	0.0059	0.15 14
Slice1	0.05	0.0060	0.15 15
Lamel dun	0.19	0.0060	0.15 16
345NvT1M-1Mcoef_1,2 in	0.38	0.0060	0.15 17
345NvT1M-1Mcoef_1,2 in 2	0.19	0.0060	0.15 18
345NvT1M-1Mcoef_1,2 in 3	0.19	0.0061	0.15 19
zomaar 7b 1	0.22	0.0062	0.15 20
zomaar 320 100KNPT anis	0.19	0.0063	0.16 21
DI 0.5 centered	0.17	0.0064	0.16 22
zomaar 280 2	0.20	0.0065	0.16 23
zomaar 7b	0.22	0.0066	0.16 24
345NvT1M-1M dihed b	0.18	0.0068	0.17 25
zomaar 14 2nd	0.21	0.0073	0.18 26
amorf 1	0.21	0.0075	0.19 27
zomaar 280 1	0.22	0.0078	0.20 28
lamel 2	0.36	0.0123	0.31 29
Orde			

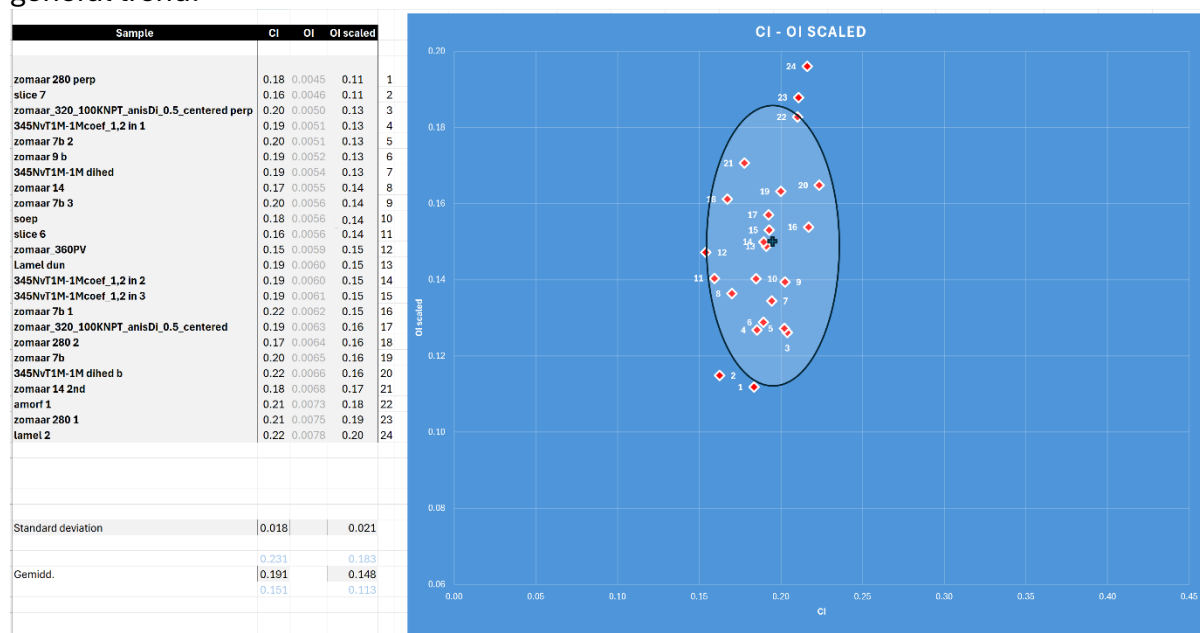


The bar chart below once more illustrates the difference between “orde” and “amorf”. All the other results fall in between, with slice1 (more amorphous) and one of the 345NvT1M-1M (super-crystalline) as exceptions.

Sample	OI	OI * 25	CI
amorf	0.0035	0.088	0.119
zomaar 9	0.0039	0.097	0.115
zomaar 280 perp	0.0045	0.112	0.184
slice 7	0.0046	0.115	0.162
zomaar 320 100KNPT anisDI 0.5 centered perp	0.0050	0.126	0.204
345NvT1M-1Mcoef_1,2 in 1	0.0051	0.127	0.185
zomaar 7b 2	0.0051	0.127	0.202
zomaar 9 b	0.0052	0.129	0.189
345NvT1M-1M dihed	0.0054	0.134	0.194
zomaar 14	0.0055	0.136	0.170
zomaar 7b 3	0.0056	0.139	0.203
soep	0.0056	0.140	0.185
slice 6	0.0056	0.140	0.159
zomaar 360PV	0.0059	0.147	0.154
Slice1	0.0060	0.149	0.054
Lamel dun	0.0060	0.149	0.191
345NvT1M-1Mcoef_1,2 in	0.0060	0.149	0.385
345NvT1M-1Mcoef_1,2 in 2	0.0060	0.150	0.189
345NvT1M-1Mcoef_1,2 in 3	0.0061	0.153	0.193
zomaar 7b 1	0.0062	0.154	0.217
zomaar 320 100KNPT anisDI 0.5 centered	0.0063	0.157	0.192
zomaar 280 2	0.0064	0.161	0.167
zomaar 7b	0.0065	0.163	0.200
345NvT1M-1M dihed b	0.0066	0.165	0.224
zomaar 14 2nd	0.0068	0.171	0.178
amorf 1	0.0073	0.183	0.210
zomaar 280 1	0.0075	0.188	0.211
lamel 2	0.0078	0.196	0.216
Orde	0.0123	0.308	0.360



The next picture shows the cluster in the absence of the extremes. That 23 and 24 are more laminar longitudinal slices whereas 1 and 2 are perpendicular, confirms the general trend.



A remarkable fact should finally be mentioned: some PTBA samples clearly contained a few tetraline solvent molecules but that didn't seem to have influenced the OI and CI.

Summary:

The combined analysis of the Crystallinity Index (CI) and the Orientation Index (OI) provides a robust and internally consistent classification of all PTBA slices investigated.

Amorphous structures (e.g. Slice1, Zomaar_9) are characterised by

- a low CI, reflecting the absence of pronounced radial oscillations in the FFT, and
- a low OI, indicating nearly isotropic angular intensity.

These FFTs show no directional features and behave as expected for fully disordered polymer arrangements.

The **semi-ordered samples** ("zomaar" group, slice 6–7, lamel dun, etc.) fall within a compact cluster around $CI \approx 0.15\text{--}0.18$ and $OI \approx 0.13\text{--}0.16$. This group displays moderate radial oscillations and weak directional anisotropy, consistent with local segment alignment without long-range lamellar stacking.

The spread in this group is small ($\sigma CI = 0.018$, $\sigma OI = 0.017$), demonstrating excellent reproducibility of both the FFT method and the slicing procedure.

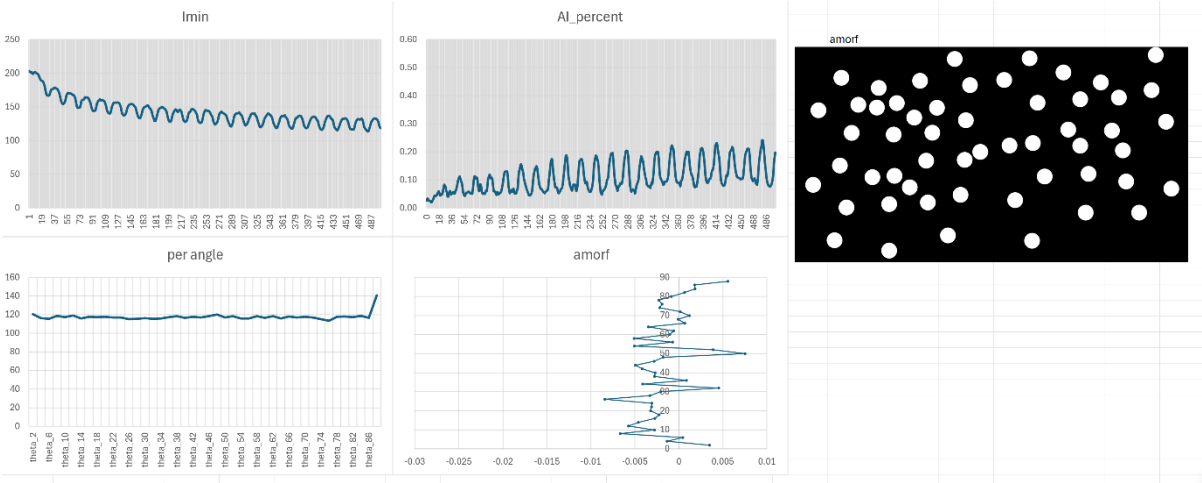
The **lamellar-crystalline structures** (e.g. 345NvT1M-1M dihed b, lamel 2) exhibit systematically higher CI and OI values. Their FFTs contain stronger oscillations and clear angular modulation, indicating regions where chain segments share similar orientations.

Finally, **the extreme case** 345NvT1M-1Mcoef_1,2.in forms a clear outlier with $CI \approx 0.38$, far above all other samples. This confirms a highly ordered, stacked morphology with significantly enhanced directional periodicity.

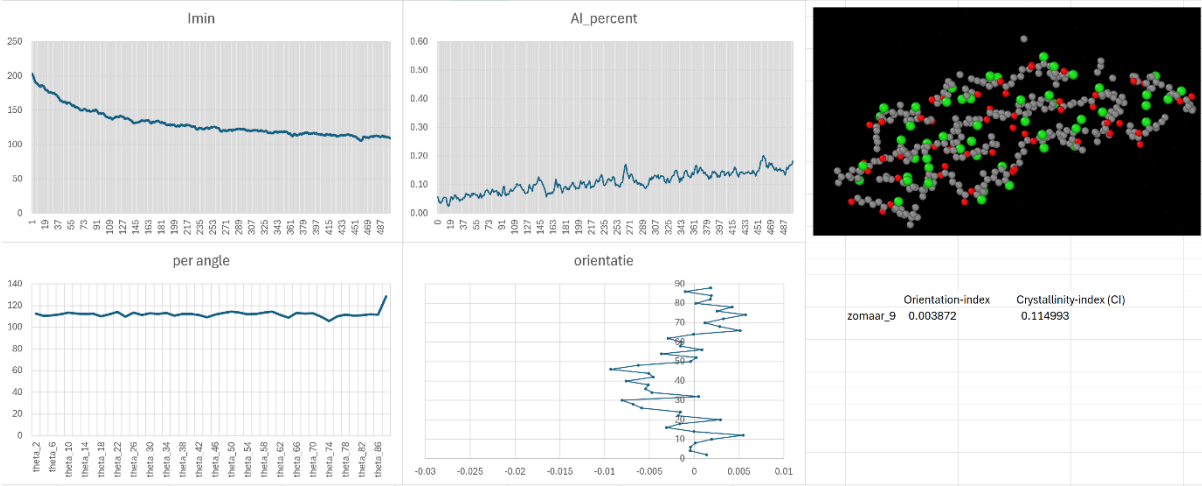
This report confirms that CI and OI together provide a reliable and discriminating quantitative framework for classifying polymer slices from amorphous to semi-crystalline and lamellar-ordered states. The method is stable, reproducible, and sensitive to structural differences that are visible in both the FFT patterns and the molecular renderings.

Conclusion: The FFT analysis of PTBA, following an extensive series of heat-treatment simulations, demonstrates a consistent tendency toward structural ordering. Full crystallisation could not be reached, mainly due to limitations in computational resources and uncertainties in the bond, angle and pair coefficients used in the force field. Nevertheless, the study clearly shows that **semi-crystalline order can be reliably induced and maintained** under a range of realistic thermodynamic conditions. The combined CI–OI evaluation confirms that PTBA evolves away from the fully amorphous state and repeatedly develops measurable radial periodicity and directional anisotropy, even though complete lamellar crystallinity remains out of reach.

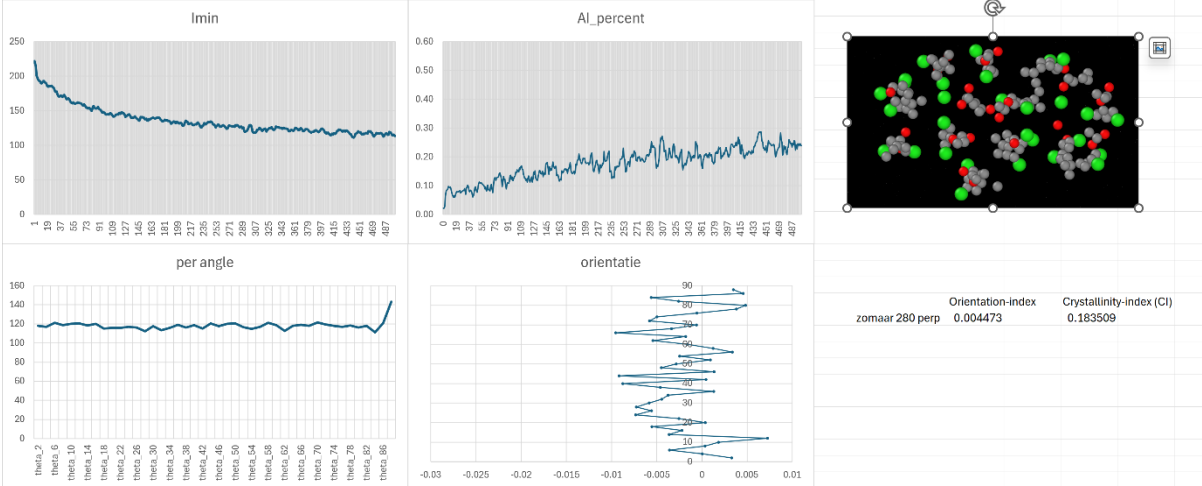
Amorf



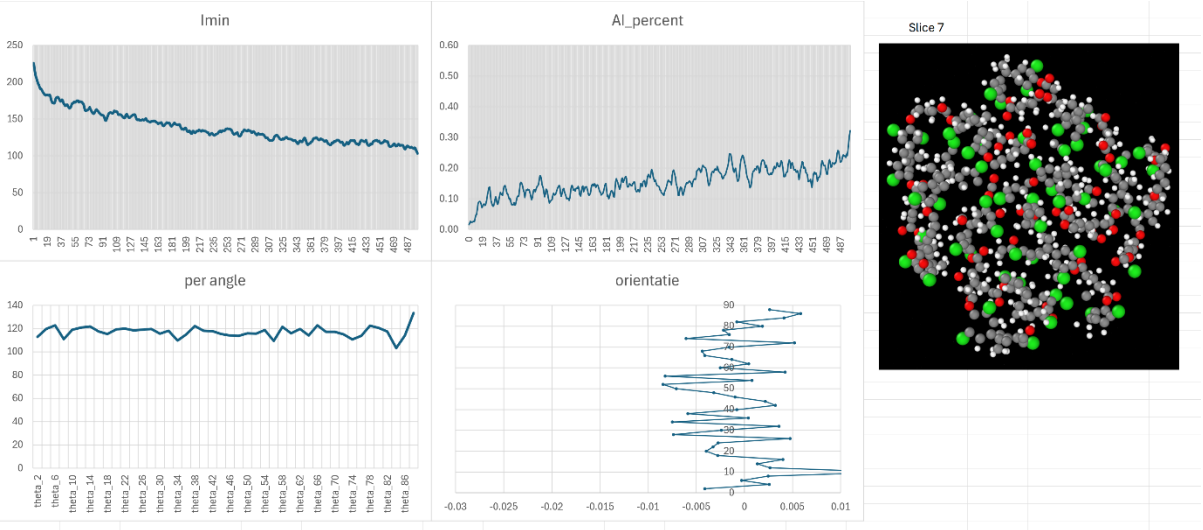
Zomaar 9



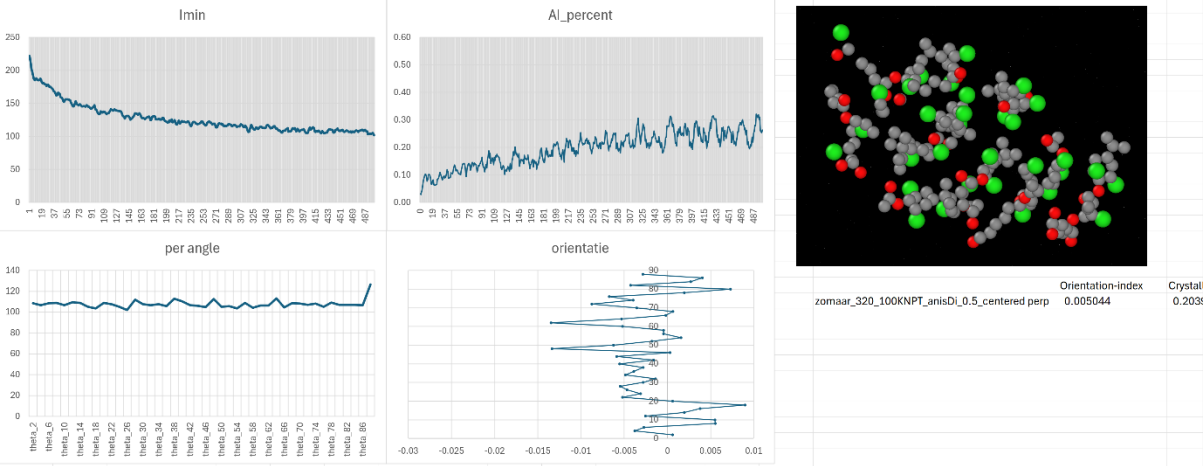
Zomaar 280 perp



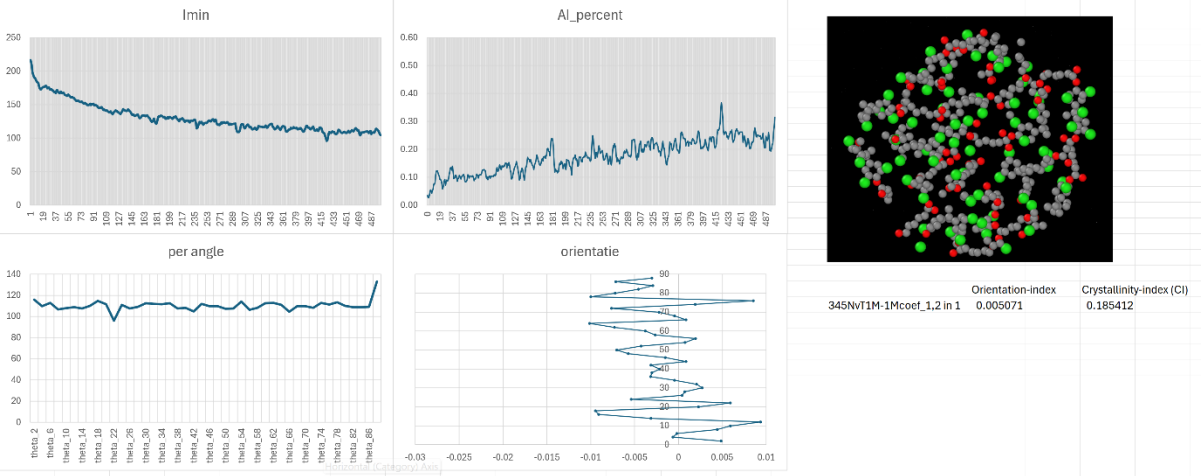
Slice 7



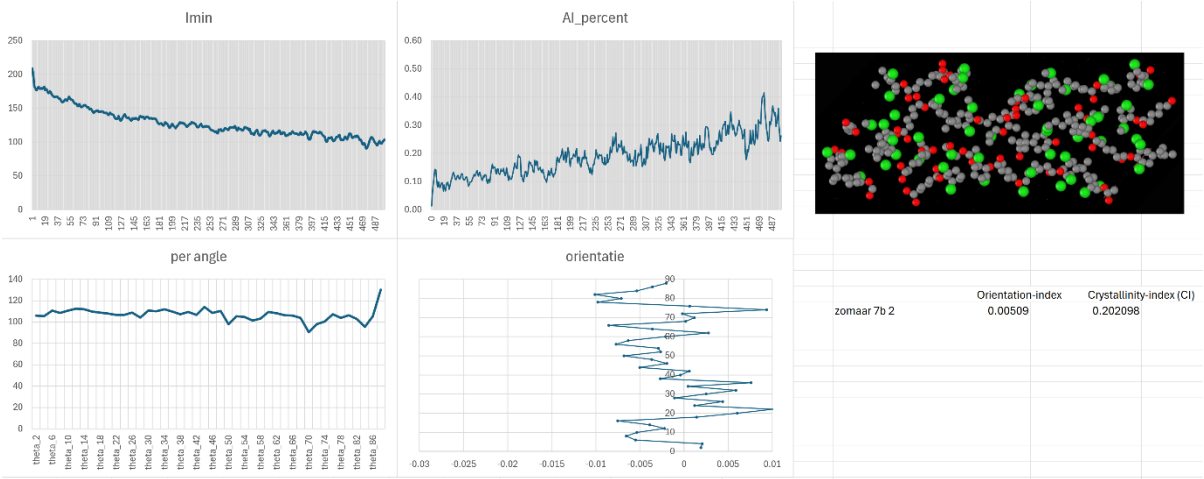
zomaar_320_100KNPT_anisDi_0.5_centered perp



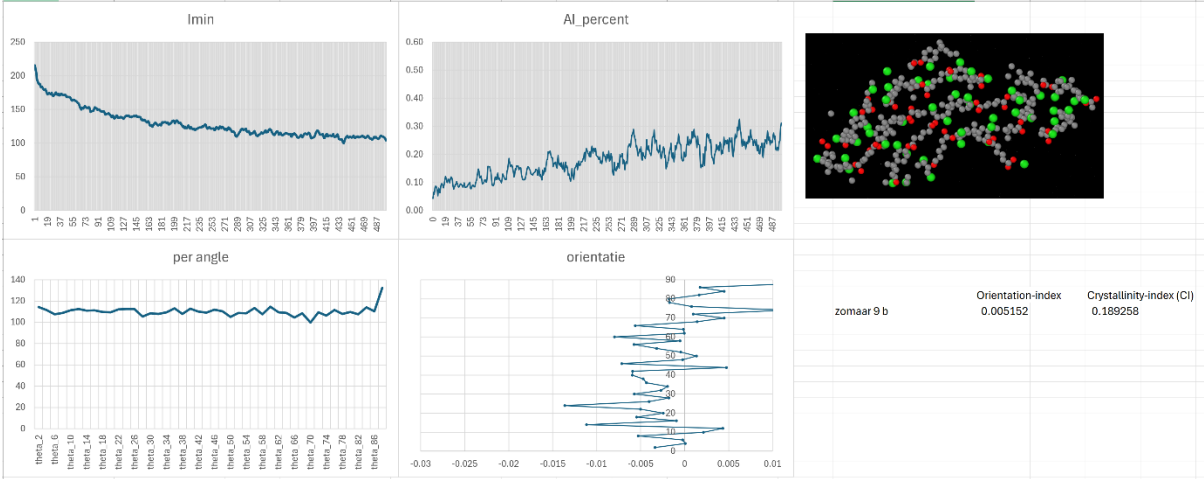
345NvT1M-1Mcoef_1,2.in 1



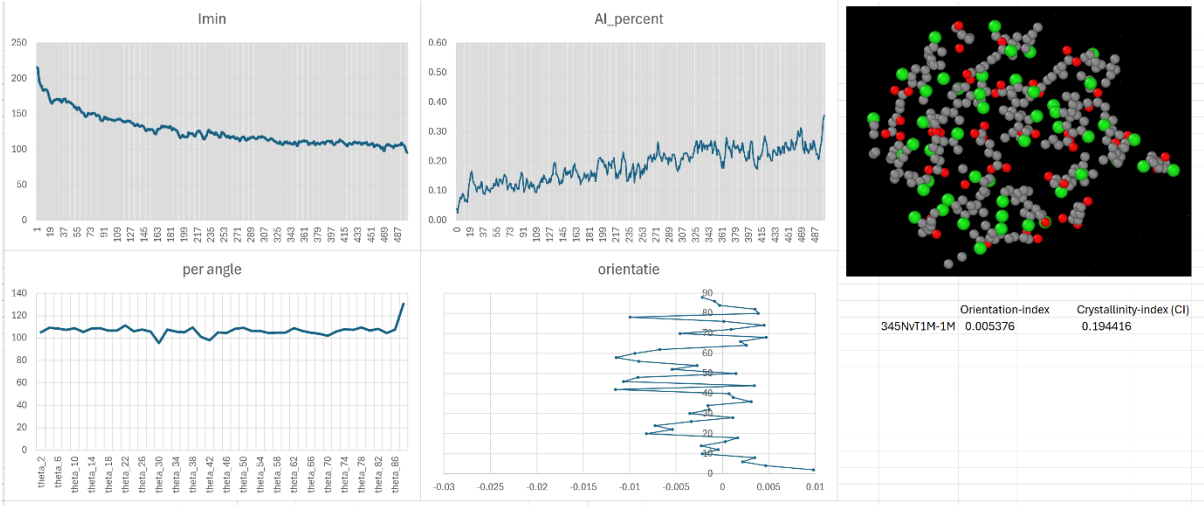
Zomaar 7b 2



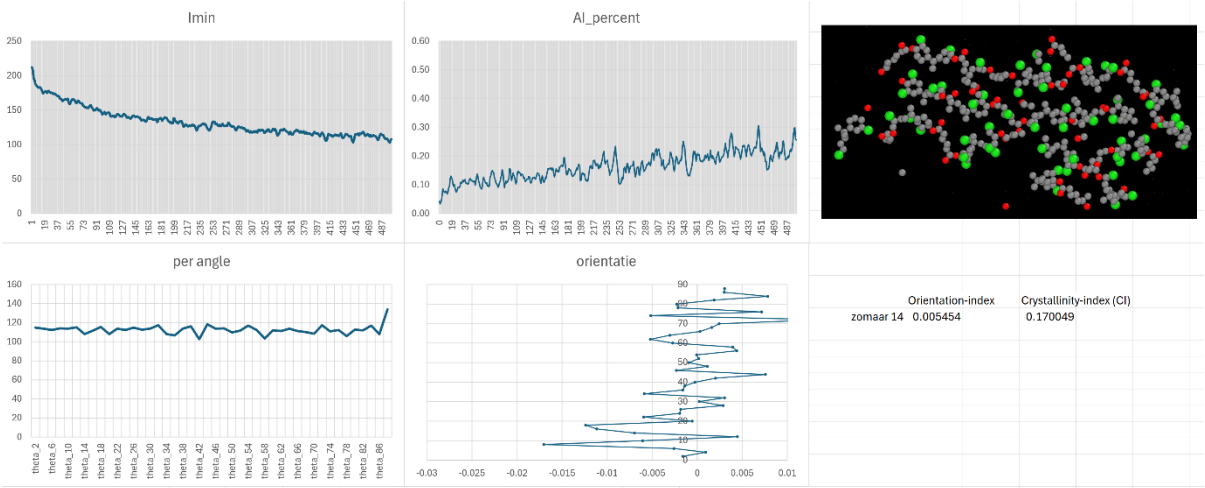
Zomaar 9b



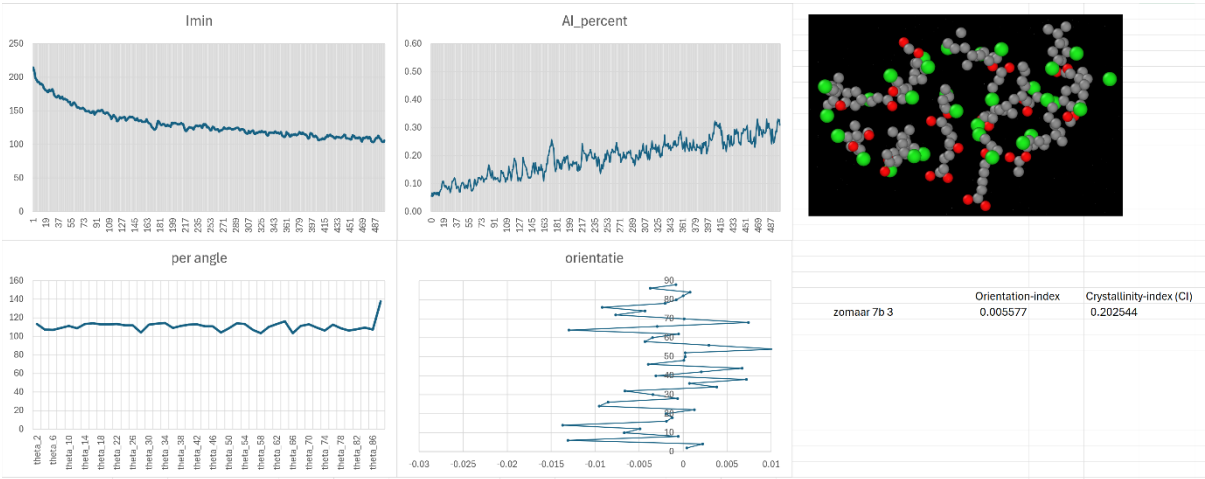
345NVT1M-1M dihed



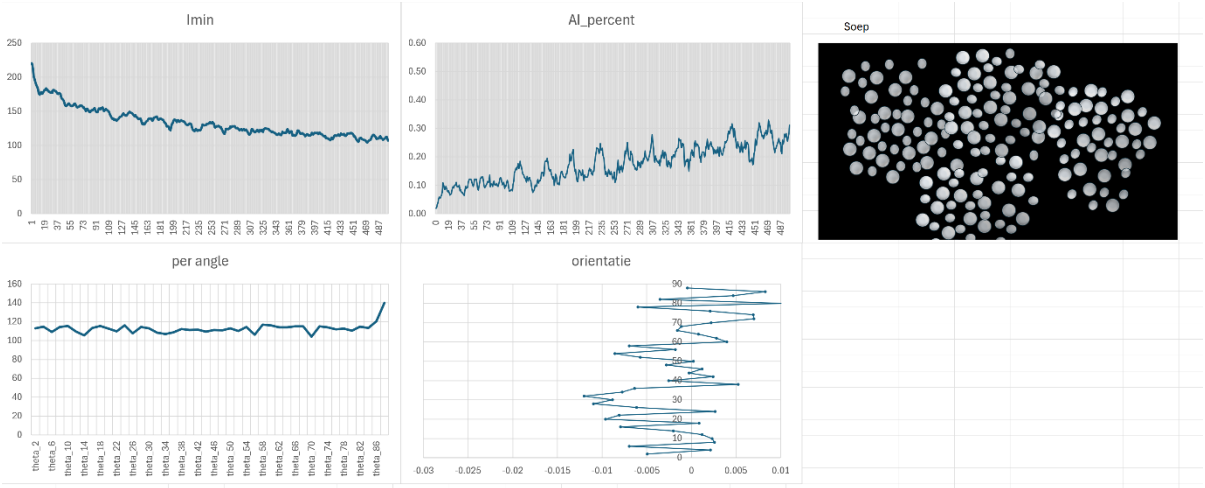
Zomaar 14



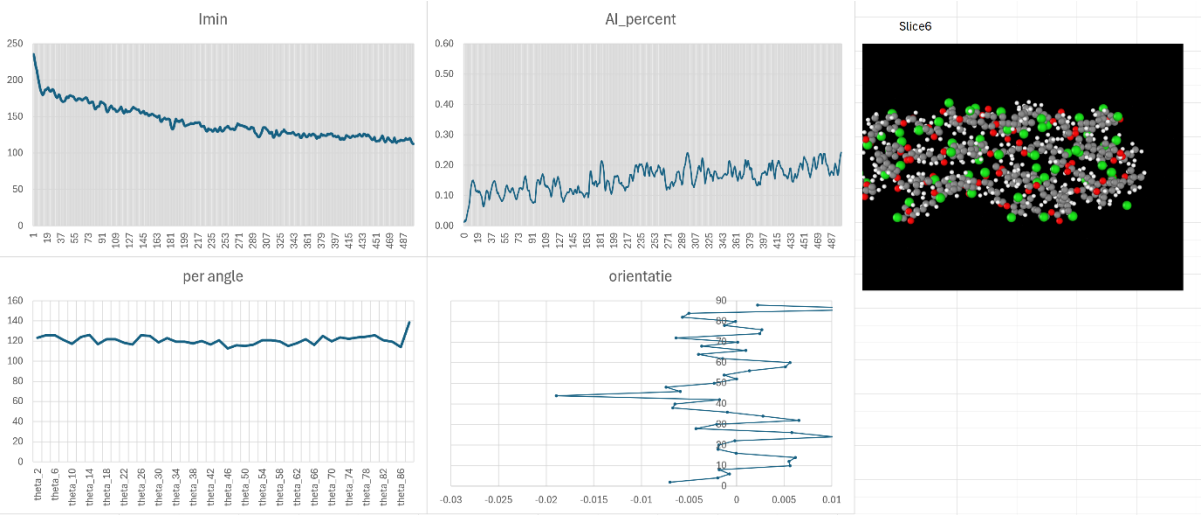
Zomaar 7b 3



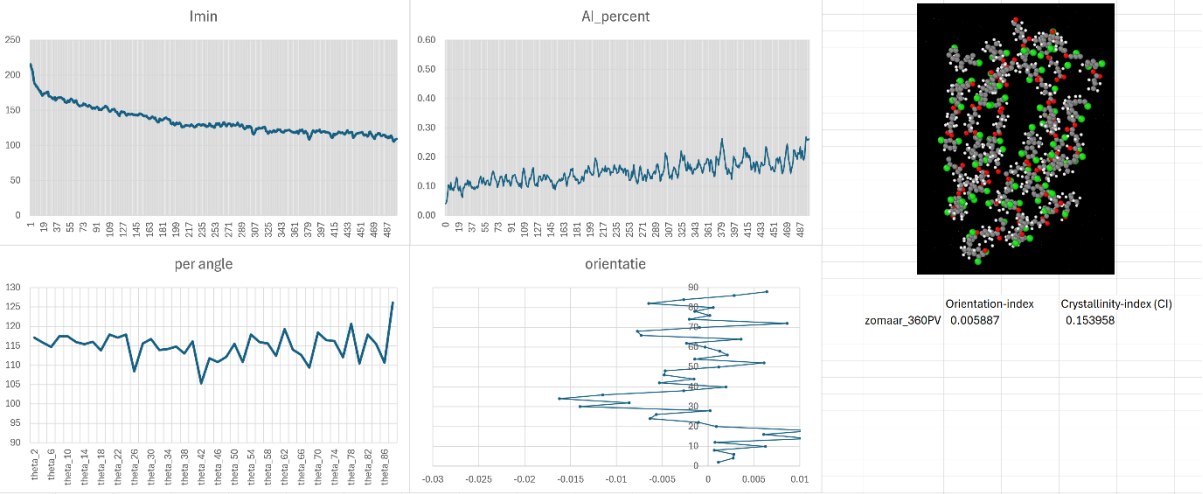
Soep



Slice 6



Zomaar 360 PV



zomaar_360PV

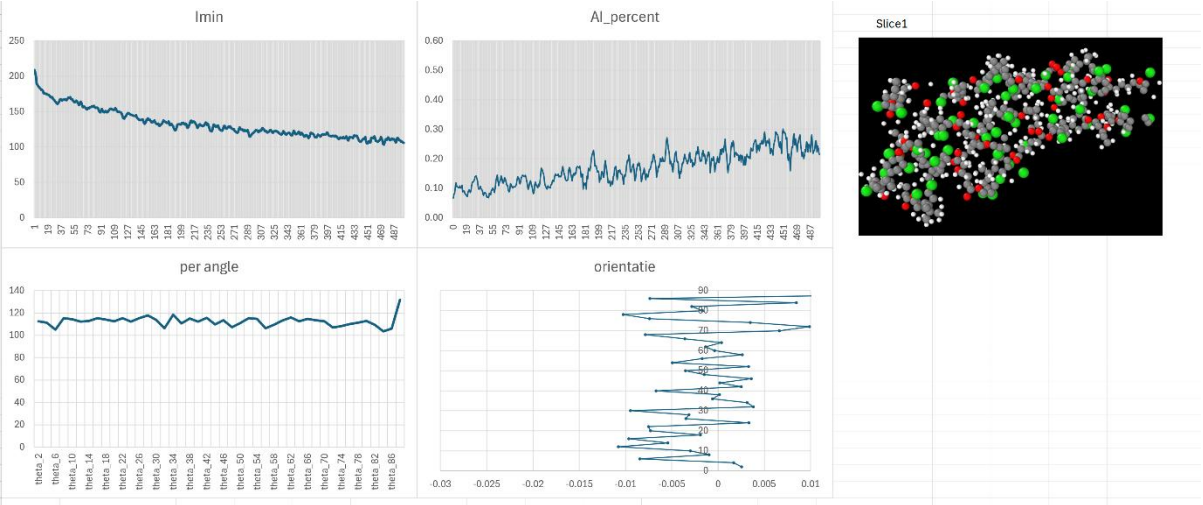
Orientation-index

0.005887

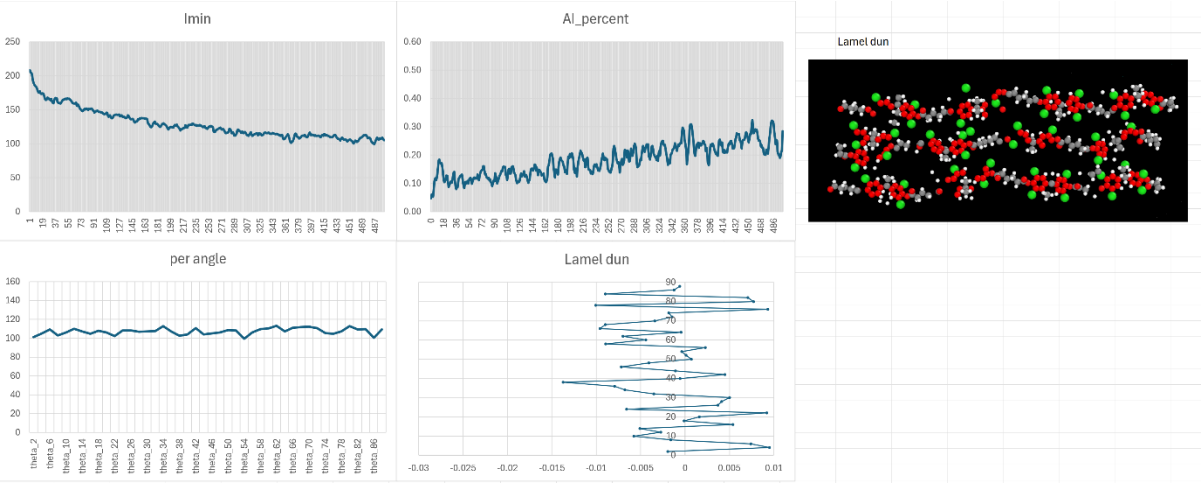
Crystallinity-index (CI)

0.153958

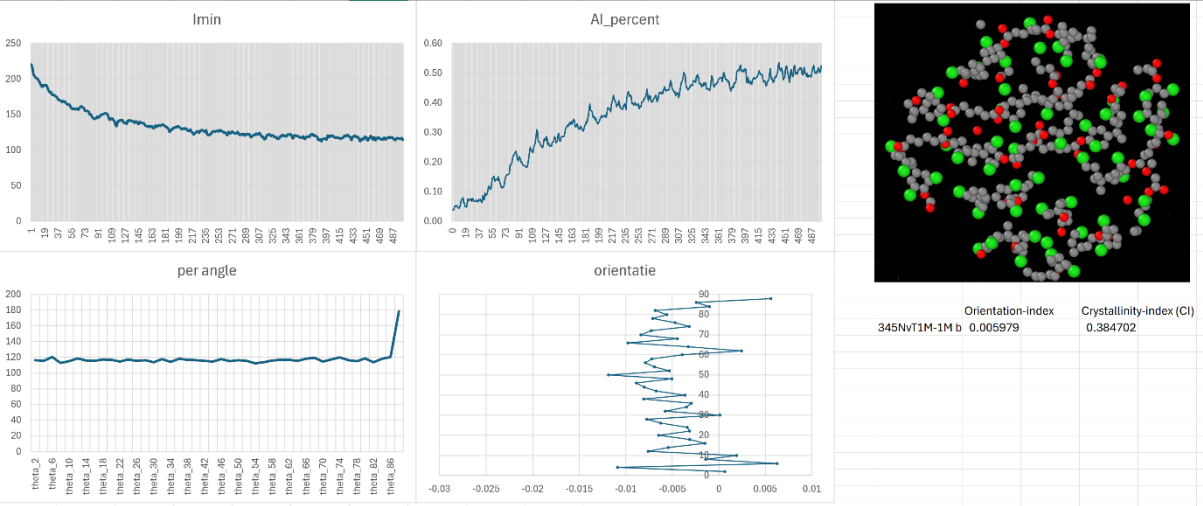
Slice 1



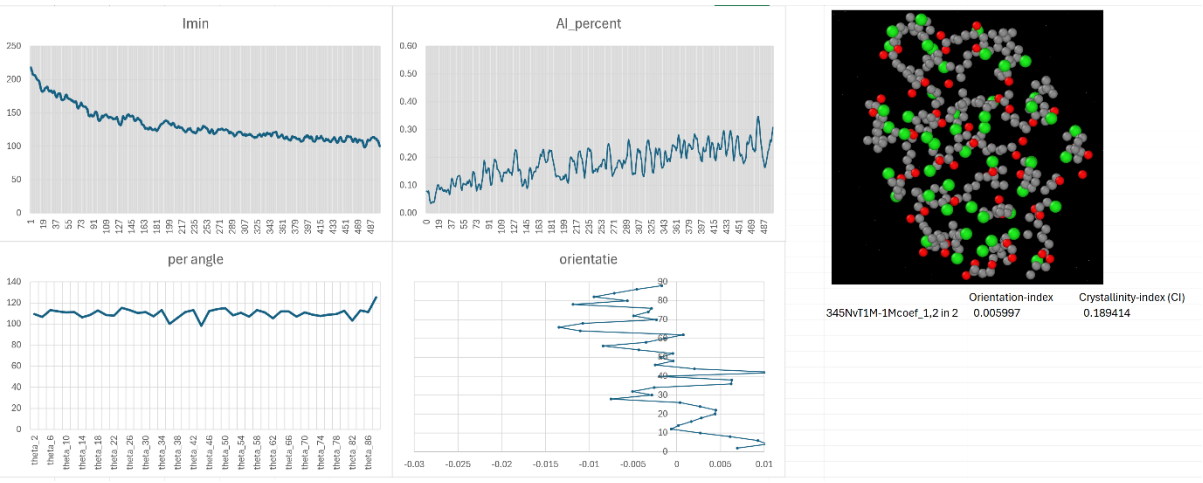
Lamel dun



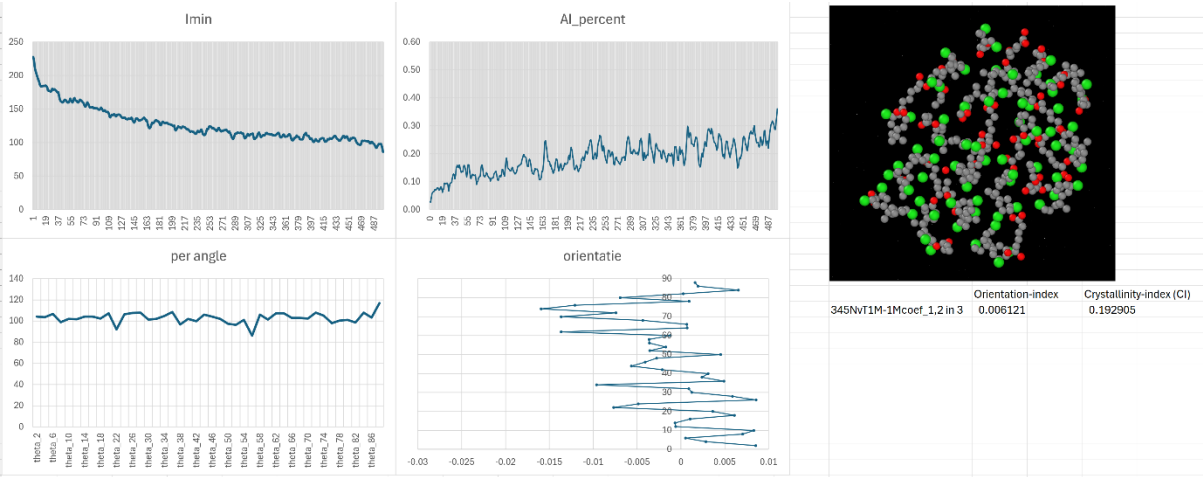
345NVT1M-1M dihed b



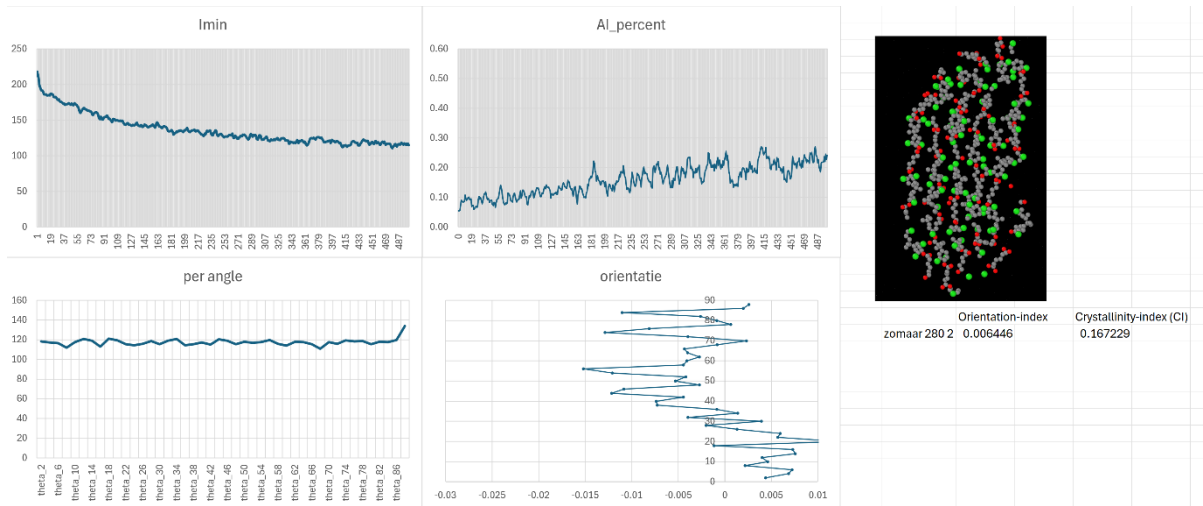
345NVT1M-1Mcoef_1,2.in 2



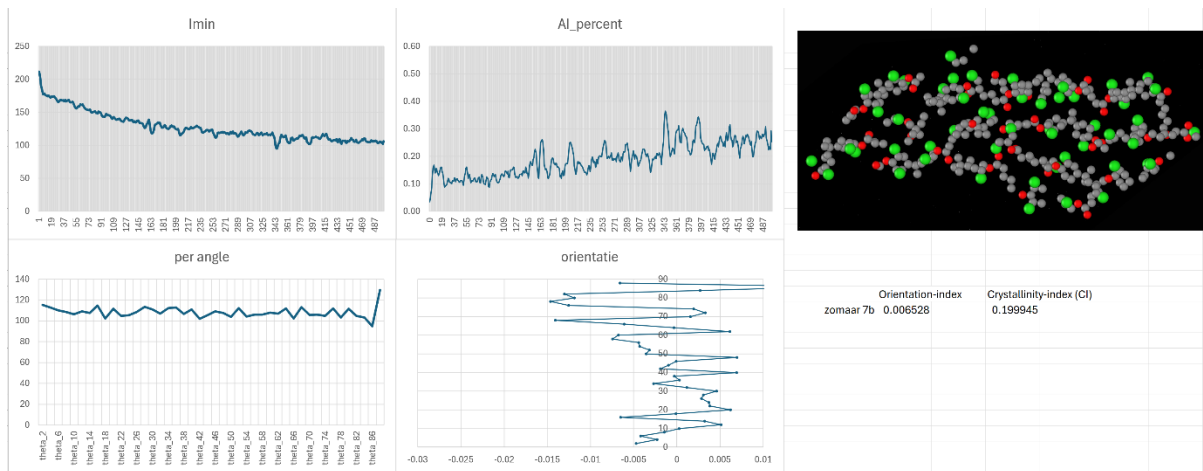
345NvT1M-1Mcoef_1,2.in 3



Zomaar 280 2



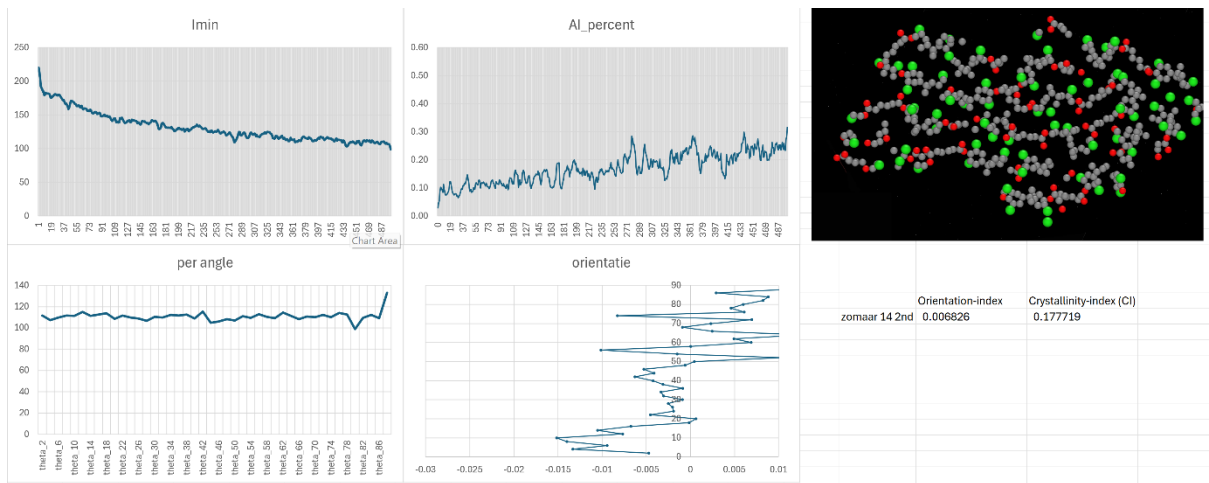
Zomaar 7b



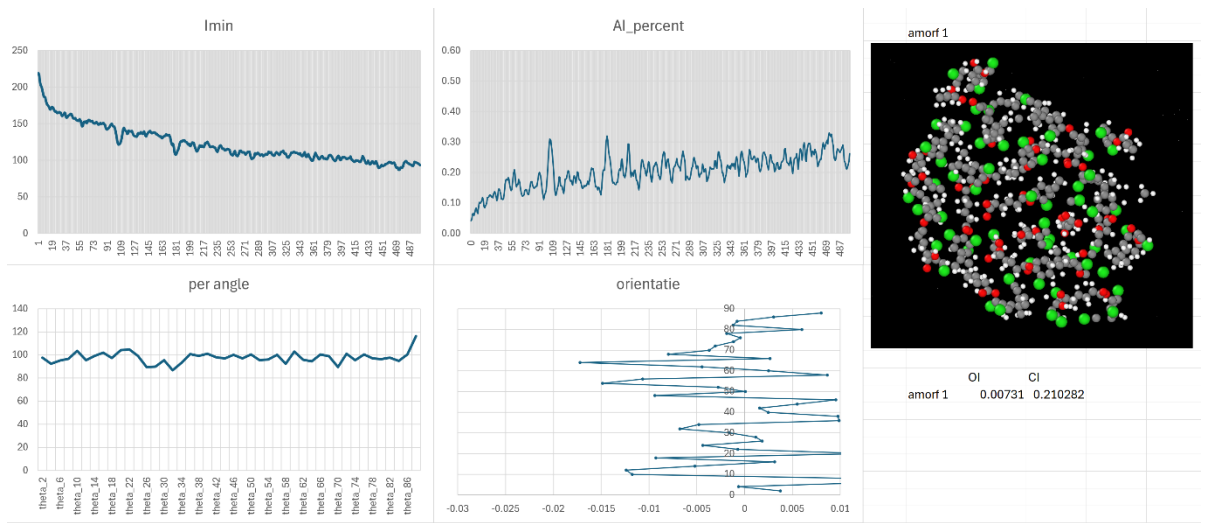
345NvT1M-1M dihed b



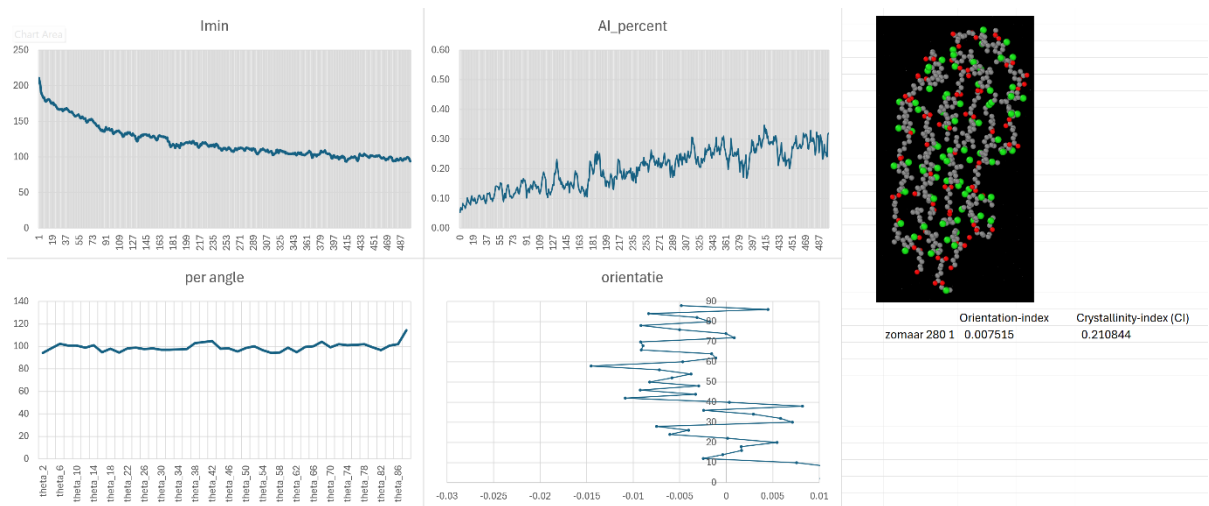
Zomaar 14 2nd



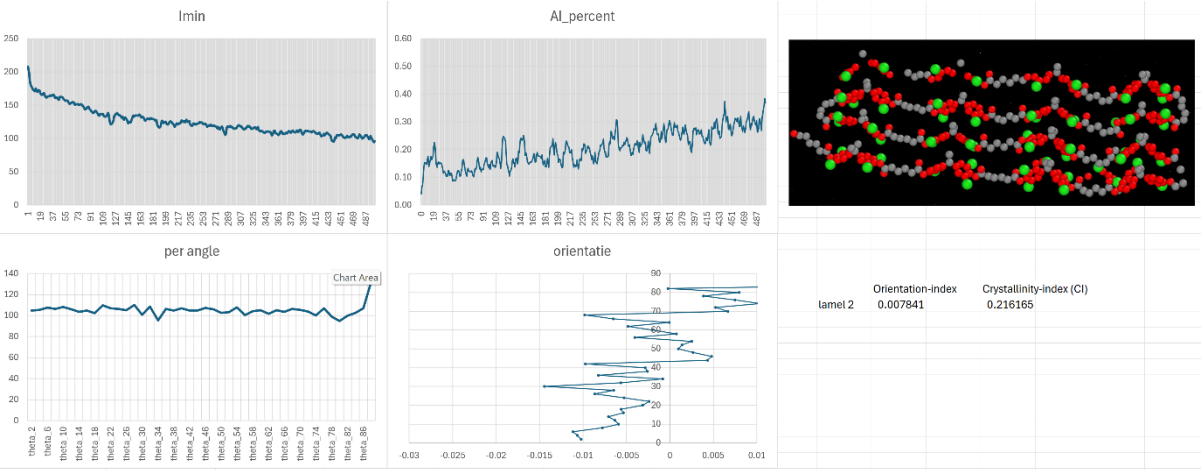
Amorf 1



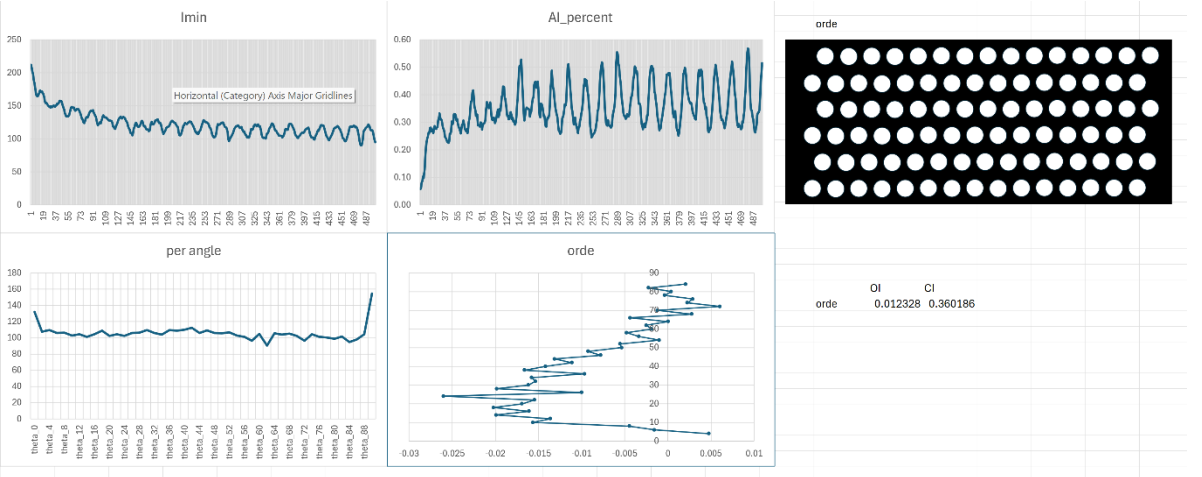
Zomaar 280 1



Lamel 2



Orde



Annex 3. Software used

Avogadro

Avogadro is a free, open source molecular editor and visualization tool, designed for use on Mac, Windows, and Linux in computational chemistry, molecular modeling, bioinformatics, materials science, and related areas. It offers flexible high quality rendering and a powerful plugin architecture.

More about Avogadro, including development details and downloads can be found at [Avogadro - Free cross-platform molecular editor - Avogadro](#)

VMD

VMD is designed for modeling, visualization, and analysis of biological systems such as proteins, nucleic acids, lipid bilayer assemblies, etc. It may be used to view more general molecules, as VMD can read standard Protein Data Bank (PDB) files and display the contained structure. VMD provides a wide variety of methods for rendering and coloring a molecule: simple points and lines, CPK spheres and cylinders, licorice bonds, backbone tubes and ribbons, cartoon drawings, and others. VMD can be used to animate and analyze the trajectory of a molecular dynamics (MD) simulation. In particular, VMD can act as a graphical front end for an external MD program by displaying and animating a molecule undergoing simulation on a remote computer.

[VMD - Visual Molecular Dynamics](#)

Julia

Scientific computing has traditionally required the highest performance, yet domain experts have largely moved to slower dynamic languages for daily work. We believe there are many good reasons to prefer dynamic languages for these applications, and we do not expect their use to diminish. Fortunately, modern language design and compiler techniques make it possible to mostly eliminate the performance trade-off and provide a single environment productive enough for prototyping and efficient enough for deploying performance-intensive applications. The Julia programming language fills this role: it is a flexible dynamic language, appropriate for scientific and numerical computing, with performance comparable to traditional statically-typed languages.

[Julia Documentation - The Julia Language](#)

Packmol

PACKMOL creates an initial point for molecular dynamics simulations by packing molecules in defined regions of space. The packing guarantees that short range repulsive interactions do not disrupt the simulations.

The great variety of types of spatial constraints that can be attributed to the molecules, or atoms within the molecules, makes it easy to create ordered systems, such as lamellar, spherical or tubular lipid layers.

The user must provide only the coordinates of one molecule of each type, the number of molecules of each type and the spatial constraints that each type of molecule must satisfy.

The package is compatible with input files of PDB, TINKER, and XYZ formats.

[Packmol - Initial configurations for Molecular Dynamics](#)

LAMMPS

LAMMPS is a classical molecular dynamics (MD) code that models ensembles of particles in a liquid, solid, or gaseous state. It can model atomic, polymeric, biological, solid-state (metals, ceramics, oxides), granular, coarse-grained, or macroscopic systems using a variety of interatomic potentials (force fields) and boundary conditions. It can model 2d or 3d systems with sizes ranging from only a few particles up to billions.

LAMMPS can be built and run on single laptop or desktop machines, but is designed for parallel computers. It will run in serial and on any parallel machine that supports the [MPI](#) message-passing library. This includes shared-memory multicore, multi-CPU servers and distributed-memory clusters and supercomputers. Parts of LAMMPS also support [OpenMP multi-threading](#), vectorization, and GPU acceleration.

[1.1. Overview of LAMMPS — LAMMPS documentation](#)

OVITO

OVITO (Open Visualization Tool) is a *scientific data visualization and analysis software* designed for molecular and particle-based simulation models. It is widely used in computational materials science, engineering, physics, and chemistry. The software has been cited in over [17,000 research publications](#).

A cross-platform 3D visualization tool

OVITO is a 3D graphics desktop application available for Windows, Linux, and macOS.

[About OVITO — OVITO User Manual 3.14.1 documentation](#)

FIJI

What does ImageJ provide?

Application	A user interface with functions to load, display, and save images.
Techniques	Image processing , colocalization , deconvolution , registration , segmentation , tracking , visualization and much more.
Plugins	A powerful mechanism for extending ImageJ in all kinds of useful ways.
Scripting	Automated, reproducible workflows via scripts and macros .

Fiji