



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΔΠΜΣ - ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ»
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΑΛΚΗΣ ΓΙΑΝΝΑΚΗΣ

ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΦΩΤΟΣΥΛΛΕΚΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ
ΥΛΙΚΑ ΒΑΣΙΣΜΕΝΑ ΣΕ ΑΝΘΡΑΚΑ ΑΠΟ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΜΟΡΙΑΚΗΣ
ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 2016

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της διατριβής αναπληρωτή καθηγητή κ. Δημήτριο Παπαγεωργίου για την εμπιστοσύνη προς το πρόσωπο μου να μου αναθέσει ένα τόσο απαιτητικό θέμα, τις ατελείωτες ώρες που διέθεσε για την συνεχή παρακολούθηση και καθοδήγηση κατά την πειραματική πορεία και σύνταξη της εργασίας, καθώς και για τις πολύτιμες πληροφορίες και διορθώσεις που πραγματοποίησε στην τελική μορφή της εργασίας. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω και τα άλλα δυο μέλη της εξεταστικής επιτροπής, αναπληρώτρια καθηγήτρια κ. Χριστίνα Λέκκα και αναπληρωτή καθηγητή κ. Ελευθέριο Λοιδωρίκη. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω για την πολύτιμη βοήθεια τον υποψήφιο διδάκτορα Χαράλαμπο Τράπαλη και την οικογένεια μου.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	2
Περίληψη.....	5
Abstract	6
1 Εισαγωγή	7
1.1 Οι δομές του άνθρακα. Μια γενική περιγραφή	7
1.2 Γραφένιο.....	8
1.3 Νανοσωλήνες άνθρακα.....	8
1.4 Χρήση οργανικών μορίων σε επιφάνειες με βάση τον άνθρακα	10
1.5 PCBM	16
1.6 Poly-3-hexyl-thiophenes (P3HT).....	16
2 Υπολογιστικό μέρος.....	18
2.1 Πεδίο δυνάμεων.....	18
2.1.1 Εισαγωγή	18
2.1.2 Το δυναμικό πεδίο GAFF για την επίλυση προβλημάτων με χρήση μοριακής δυναμικής.....	19
2.1.3 Τέντωμα δεσμών	21
2.1.4 Κάμψη γωνίας	23
2.1.5 Περιστροφή δεσμών (στρέψη).....	23
2.1.6 Κάμψη εκτός επιπέδου	24
2.1.7 Δυνάμεις van der Waals	26
2.1.8 Ηλεκτροστατικές δυνάμεις.....	26
2.2 Μοριακή Δυναμική.....	27
2.2.1 Εισαγωγή στη Μοριακή Δυναμική	27
2.2.2 Εξισώσεις κίνησης του Νεύτωνα.....	28
2.2.3 Περιοδικές συνθήκες.....	29
2.2.4 Ελαχιστοποίηση ενέργειας.....	30
2.2.5 Μέθοδος ολικής βελτιστοποίησης με πολλαπλές εκκινήσεις	31
2.2.6 Δυναμική Langevin	31
2.3.1 Υπολογιστική πορεία.....	32
2.3.2 Επιφάνεια γραφενίου	34
2.3.3 Επιφάνεια νανοσωλήνων	35

2.3.4 Επιφάνεια νανοσωλήνα μικρής διαμέτρου (1 nm).....	36
2.3.5 Επιφάνεια νανοσωλήνα μεγαλύτερης διαμέτρου (2 nm)	36
2.3.6 Αέρια μορφή (gas phase)	37
3 Αποτελέσματα και σχολιασμός.....	38
3.1 Αποτελέσματα της συνολικής ενέργειας και της ενέργειας προσρόφησης για το PCBM	38
3.2 Αποτελέσματα της συνολικής ενέργειας και της ενέργειας προσρόφησης για το 3HT4.	40
3.3 Αποτελέσματα και σχολιασμός για το PCBM.....	43
3.4 Απόσταση των δύο οξυγόνων του PCBM από την επιφάνεια	62
3.5 Αποτελέσματα και σχολιασμός για το 3HT4.....	68
3.6 Απόσταση των τεσσάρων θείων του 3HT4 από την επιφάνεια.....	91
4 Συμπεράσματα	101
4.1 Συμπεράσματα για το PCBM	101
Η διασπορά της ενέργειας των μορίων από την ελάχιστη ενέργεια είναι μικρότερη για την περίπτωση της επιφάνειας των νανοσωλήνων άνθρακα και του υποστρώματος μικρής διαμέτρου νανοσωλήνα άνθρακα και μεγαλύτερη για το υπόστρωμα του νανοσωλήνα άνθρακα μεγαλύτερης διαμέτρου. Την μεγαλύτερη προσρόφηση την συναντούμε στην επιφάνεια του γραφενίου.....	101
4.2 Συμπεράσματα για το 3HT4	102
Βιβλιογραφία	103

Περίληψη

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή μελετήσαμε τις αλληλεπιδράσεις δυο οργανικών μορίων, του PCBM και του 3HT4, στην αέρια φάση και σε υποστρώματα με βάση τον άνθρακα, κάνοντας χρήση της μεθόδου της προσομοίωσης. Τα υποστρώματα που μελετήθηκαν είναι το γραφένιο, έξι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος τοποθετημένοι παράλληλα και στο ίδιο επίπεδο μεταξύ τους, ένας νανοσωλήνας άνθρακα ακτίνας 0.48 nm μονού τοιχώματος και τέλος, ένας νανοσωλήνας άνθρακα ακτίνας 1 nm μονού τοιχώματος. Η προσομοίωση έγινε με Μοριακή Δυναμική και χρήση του πεδίου δυνάμεων GAFF (General Amber Force Field). Σκοπός της έρευνας είναι η διερεύνηση των δομών των μορίων στις δυο παραπάνω περιπτώσεις και η εύρεση της ενεργειακά προτιμητέας δομής τους. Επίσης, ερευνήσαμε και τη διασπορά της ενέργειας των διαφορετικών δομών από την ενεργειακά προτιμητέα δομή των μορίων και την ενέργεια προσρόφησης των μορίων στις εκάστοτε επιφάνειες.

Η διατριβή χωρίζεται σε τέσσερα κεφάλαια. Στο πρώτο γίνεται μια βιβλιογραφική επισκόπηση παρόμοιων συστημάτων, εξηγώντας έτσι τον λόγο για τον οποίο επιλέξαμε να μελετήσουμε τα συγκεκριμένα συστήματα. Στο δεύτερο μελετούμε και εξηγούμε την ακολουθηθείσα διαδικασία, στο τρίτο προβάλλουμε τα αποτελέσματα και τα σχολιάζουμε και, τέλος, στο τέταρτο παρουσιάζουμε τα τελικά συμπεράσματα.

Abstract

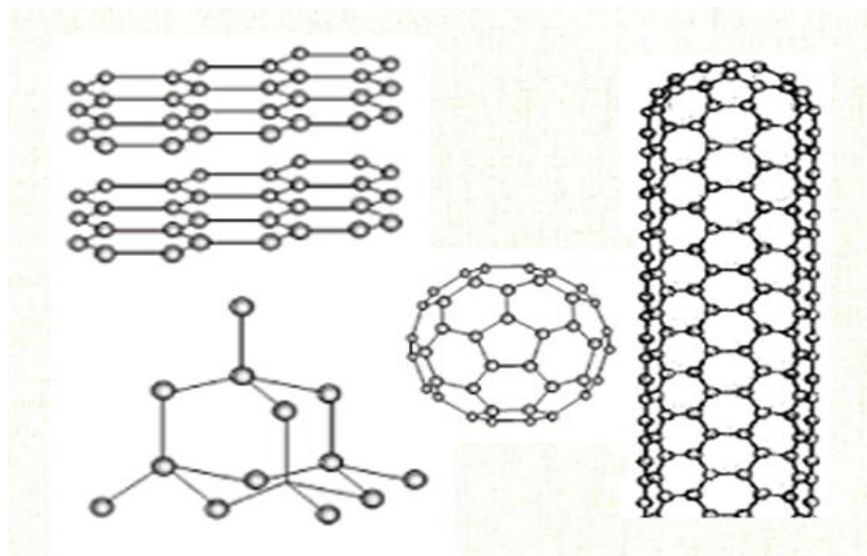
In this thesis we studied the interaction of two organic molecules, PCBM and 3HT4, in the gas phase and on carbon-based substrates making use of the simulation method. The substrates studied are graphene, six single walled carbon nanotubes arranged in parallel and at the same level with each other, a single wall carbon nanotube radius 0.48 nm and finally a single wall carbon nanotube radius of 1 nm. The simulation was done with Molecular Dynamics and the use of GAFF (General Amber Force Field) force field. The aim of the research is to investigate the structure of the molecules in the two above cases and finding the preferred energy structure. Also, we investigated the dispersing of energy of the different structures from the preferred energy and the adsorption energy of the molecules in the respective surfaces.

The thesis is divided into four chapters. The first is a bibliographic description of such existing systems, thus explaining why we chose to study such systems. In the second chapter we study and explain the process that was followed while in the third we display the results and comment on them and finally in the fourth chapter we show our final conclusions.

1 Εισαγωγή

1.1 Οι δομές του άνθρακα. Μια γενική περιγραφή

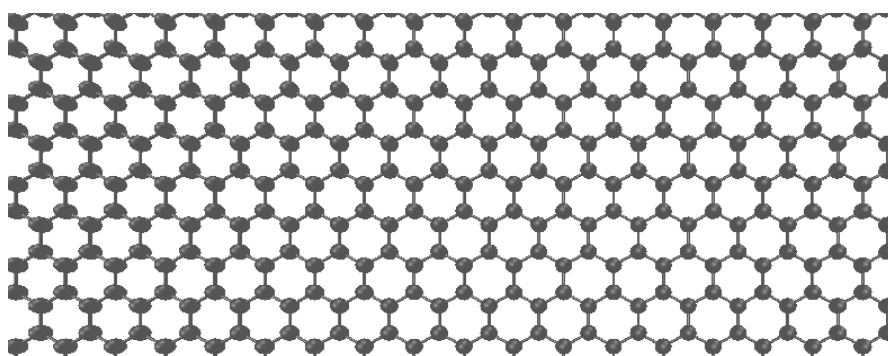
Κατά τις τελευταίες δεκαετίες γίνονται συνεχώς μελέτες σε υλικά που προέρχονται από τον άνθρακα, άλλα γνωστά εδώ και πολλά χρόνια και άλλα νέα και ακόμα υπό μελέτη. Οι βασικές δομές του άνθρακα είναι το διαμάντι, ο γραφίτης οι νανοσωλήνες άνθρακα και το φουλερένιο (εικόνα 1). [1] Η κάθε δομή, εκτός από τον τρόπο κατασκευής, διαφέρει και ως προς τις ιδιότητές της. Από αυτές τις δομές έχουν κατασκευαστεί και άλλες δομές του άνθρακα. Υπάρχουν πολλές αλλοτροπικές μορφές του, οι οποίες χρησιμοποιούνται σε διάφορες εφαρμογές και καθιστούν τον άνθρακα ένα σημαντικό στοιχείο στην έρευνα και ανάπτυξη νέων υλικών. Οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τις κρυσταλλικές δομές και τις άμορφες. Στις κρυσταλλικές δομές ανήκει το διαμάντι, ο γραφίτης και το φουλερένιο, ενώ στις άμορφες το ξυλοκάρβουνο, η αιθάλη και ο ενεργός άνθρακας. [2]



Εικόνα 1: Πάνω αριστερά φαίνεται η δομή του γραφίτη, κάτω αριστερά η δομή του διαμαντιού, στη μέση η δομή του φουλερενίου και δεξιά η δομή του νανοσωλήνα άνθρακα.

1.2 Γραφένιο

Η μονοατομική στρώση του γραφίτη ονομάζεται γραφένιο (εικόνα 2). Η ανακάλυψή του έγινε το 2004, όταν κατάφεραν μετά από χρόνια παρατήρησης του γραφίτη να απομονώσουν μια μονή στρώση με πάχος όσο είναι το μόριο ενός άνθρακα. [3] Το γραφένιο αποτελεί ένα από τα πλέον μελετημένα υλικά, λόγω των εξαιρετικών του ιδιοτήτων σε διάφορους τομείς. Το γραφένιο χρησιμοποιείται ευρέως σε ηλεκτρικές και οπτικές εφαρμογές, αλλά και στην ιατρική. Η ιδιότητές του είναι εξαιρετικές λόγω της ημι-αγωγιμότητάς του, κάτι που το καθιστά ένα ιδιαίτερο υλικό. Το γραφένιο έχει υψηλό σημείο τήξης που φτάνει τους 4510 βαθμούς Kelvin, θερμοκρασία που ξεπερνά κατά 250 βαθμούς το σημείο τήξης του γραφίτη. [4] Αυτό ίσως οφείλεται στην αυξημένη σταθερότητα του γραφενίου. Το γραφένιο αποτελείται από sp^2 δεσμούς άνθρακα σε μια εξαγωνική κρυσταλλική δομή. [5]



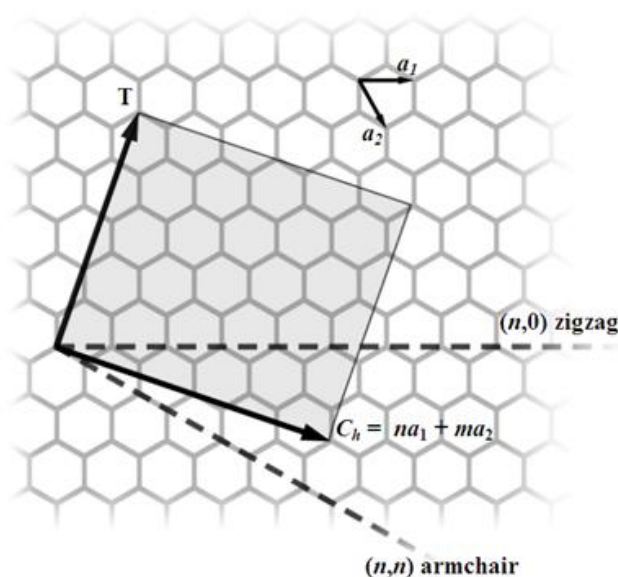
Εικόνα 2: Απεικόνιση μονατομικού στρώματος γραφενίου.

1.3 Νανოსωλήνες άνθρακα

Ανάμεσα στα πολλά νανο-υλικά, μεγάλο ενδιαφέρον έχει αποκτήσει η μελέτη των νανοςωλήνων άνθρακα. Η ανακάλυψή τους έγινε το 1991 από τον Iijima. [6] Η κατασκευή του νανοςωλήνα άνθρακα μπορεί να γίνει με πολλές μεθόδους, όπως είναι η εκκένωση τόξου, η αποκόλληση με χρήση λέιζερ και η χημική εναπόθεση ατμών. Η διάταξη των ατόμων του νανοςωλήνα μπορεί να αποτυπωθεί ως μια κυλινδρική αναδίπλωση του γραφενίου όπου αυτά συναντιούνται είτε σαν πολλαπλά τοιχώματα νανοςωλήνων που βρίσκονται το ένα μέσα στο άλλο, είτε σαν μονά τοιχώματα. Υπάρχει μια ποικιλότητα στα μεγέθη των εν λόγω νανοςωλήνων, στη διάμετρο που

κατασκευάζονται αλλά και στην ελικοτότητά τους. Αυτό έχει σαν επακόλουθο τη μεταβολή των ιδιοτήτων τους ανάλογα με τη δομή που επιλέγουμε κάθε φορά να εξετάσουμε. Τέλος, η δυσκαμψία, η ελαστικότητα και η αντοχή τους ξεπερνούν κατά πολύ τις συμβατικές ίνες άνθρακα, και για αυτόν τον λόγο εξετάζεται η χρησιμότητα τους σε πολλές εφαρμογές. [7] [8]

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος. Η ύπαρξή τους παρατηρήθηκε το 1993 από διαφορετικούς επιστήμονες σε διαφορετικά ερευνητικά κέντρα. Η διάμετρός τους πλησιάζει το 1nm, ενώ παρουσιάζουν σημαντικές ηλεκτρικές ιδιότητες. Ο υπολογισμός της διαμέτρου μπορεί να γίνει με τη χρήση του τύπου $d = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm}$, όπου $a=0.246$ nm είναι η απόσταση των δεσμών άνθρακα-άνθρακα και τα n, m αντιπροσωπεύουν την ελικοτότητα (εικόνα 3). [9]



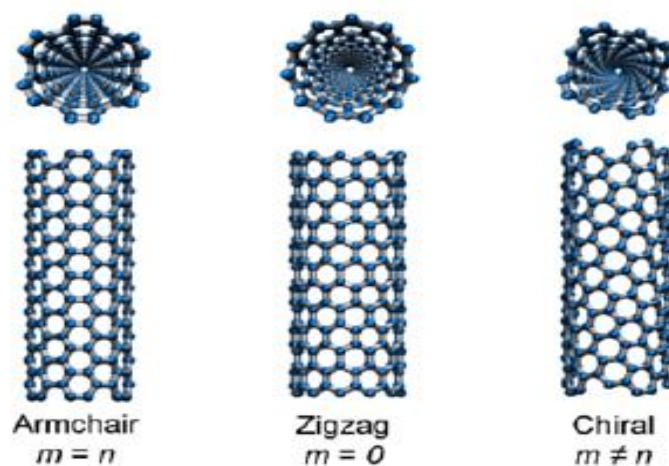
Εικόνα 3: Απεικόνιση της σχέσης n, m για τον υπολογισμό της διαμέτρου ενός νανοσωλήνα άνθρακα.

Πηγή:

https://en.wikipedia.org/wiki/Optical_properties_of_carbon_nanotubes#/media/File:CNTnames.png

Η δομή τους μπορεί να διατυπωθεί από την αναδίπλωση ενός φύλλου γραφενίου σε κυλινδρική μορφή. Ανάλογα με τον τρόπο αναδίπλωσης παρουσιάζονται τριών ειδών σωλήνες, η “armchair”, η “zigzag” και η “chiral”. Η μορφή “armchair” προκύπτει όταν $n=m$ (n, m είναι θετικοί αριθμοί οι οποίοι καθορίζουν την ελικοτότητα). Όταν $m=0$ προκύπτει η μορφή “zigzag”, ενώ όταν $n \neq m$ προκύπτει η μορφή “chiral”. Η εικόνα 4

απεικονίζει πλήρως το τι συμβαίνει οπτικά στην κάθε περίπτωση. Τέλος, οι δεσμοί άνθρακα-άνθρακα εμφανίζονται σε εξαγωνική δομή ακριβώς όπως και στο γραφένιο. [10]



Εικόνα 4: Απεικόνιση των τριών μορφών αναδίπλωσης του γραφενίου σε νανοσωλήνα.

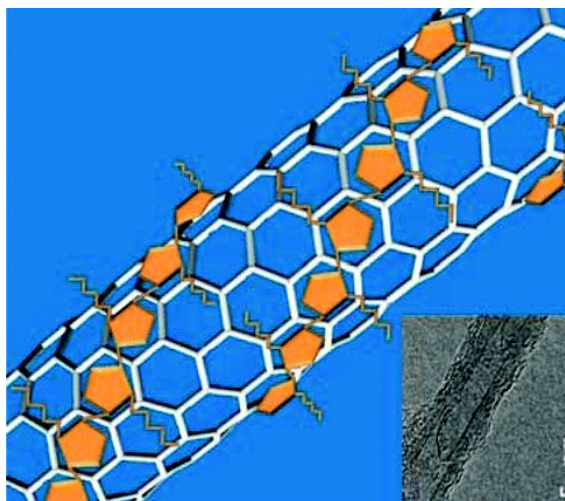
Πηγή: <http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/plugins/nanotube/>

1.4 Χρήση οργανικών μορίων σε επιφάνειες με βάση τον άνθρακα

Από την ανακάλυψη του γραφενίου και ύστερα, έχουν γίνει πολλές ανακαλύψεις σχετικά με την χρήση του σε πολλούς επιστημονικούς κλάδους, από την ηλεκτρονική μέχρι και την ιατρική. Έρευνες έχουν δείξει πως το γραφένιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί με πολλές μεθόδους, συμπεριλαμβανομένης της χρήσης του με μικρά οργανικά μόρια. Επίσης, στα ίδια πλαίσια κινήθηκε η επιστήμη και με τους νανοσωλήνες άνθρακα. Παρακάτω θα αναφερθούμε και αναλύσουμε λίγο περισσότερο ορισμένα σχετικά ερευνητικά δημοσιεύματα και τα συμπεράσματα στα οποία κατέληξαν.

Σε μια έρευνα, έγινε μελέτη νανοσωλήνων άνθρακα με P3HT. Ο χαρακτηρισμός έγινε με διάφορες τεχνικές, συμπεριλαμβανομένης της τεχνικής RAMAN και NMR. Ένα από τα σημαντικά συμπεράσματα στα οποία κατέληξαν οι ερευνητές, αφορά τη δομή του μορίου πάνω στην επιφάνεια των νανοσωλήνων. Παρατήρησαν την αναδίπλωση του μορίου επάνω στην επιφάνεια και βρέθηκε ένας ισχυρός δεσμός μεταξύ των αλυσίδων του πολυμερούς P3HT και της γραφενικής επιφάνειας των

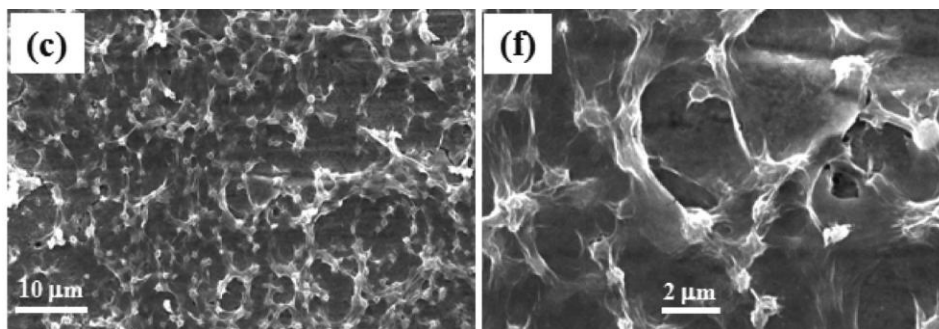
νανοσωλήνων. Οι συντάκτες της μελέτης παρατήρησαν επίσης μια αυξημένη αγωγιμότητα στο σύστημα και κατέληξαν με τη διαπίστωση για τη δυνατότητα μελλοντικής χρήσης των νανοσωλήνων άνθρακα στα πεδία της οπτικοηλεκτρονικής και των οργανικών φωτοβολταϊκών. [11]



Εικόνα 2: P3HT σε επιφάνεια νανοσωλήνα άνθρακα και δεξιά κάτω η απεικόνιση από μικροσκόπιο TEM. (Πηγή: S. Viney (et al 2009))

Συνεχίζοντας με μια άλλη έρευνα, στα πλαίσια της οποίας μελετήθηκε και η δομή του P3HT πάνω σε επιφάνεια γραφενίου, παρατηρήθηκε η προτιμητέα δομή του μορίου. Ύστερα από βασικές αρχές υπολογισμού αλλά και πειραματικό χαρακτηρισμό με 2D grazing incidence X-ray diffraction (GIXD), οι ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το μόριο βρίσκεται σε δύο διαφορετικές δομές, αλλά με σημαντικότερη μία επίπεδη δομή επάνω στην επιφάνεια γραφενίου. Η μελέτη αυτή κλείνει τονίζοντας τη μελλοντική χρήση παρόμοιων συστημάτων σε διάφορα οπτικοηλεκτρονικά συστήματα. [12]

Μια άλλη πολύ σημαντική έρευνα, έγινε με σκοπό τη δημιουργία ενός καινούργιου σύνθετου υλικού, στο οποίο αγκυροβολήθηκε PCBM σε επιφάνεια οξειδίου του γραφενίου. Το PCBM τοποθετήθηκε σε μειωμένο οξύδιο του γραφενίου με συνδετικό κρίκο το πυρένιο.

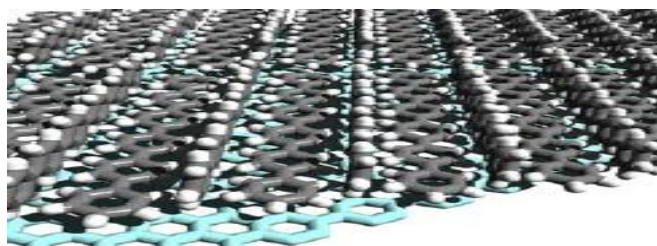


Εικόνα 3: PCBM αγκυροβολημένο σε επιφάνεια οξειδίου του γραφενίου με πυρένιο από μικροσκόπιο SEM. (Πηγή: D. H. Kim (et al 2013))

Αυτό δημιουργήθηκε με σκοπό την εξαγωγή ηλεκτρονίων από ένα στρώμα PCBM:P3HT. Ο χαρακτηρισμός της δομής αυτού του υβριδικού υλικού έγινε με χρήση RAMAN, SEM και AFM, δείχνοντας το αγκυροβόλημα του μορίου στην επιφάνεια με χρήση του πυρενίου και την προτιμητέα δομή του PCBM να βρίσκεται όσο πιο μακριά από την επιφάνεια γίνεται. [13]

Σε μια έρευνα, έγινε μέτρηση της προσρόφησης της ενθαλπίας επτά οργανικών μορίων σε επιφάνεια γραφενίου. Τα μικρά μόρια που μελετήθηκαν είναι η ακετόνη, το ακετονιτρίλιο, η διχλωρομεθάνη, η εθανόλη, το εθειλοξείδιο (ethyl acetate), το εξάνιο και τέλος το τολουόλιο. Η μέτρηση της ενθαλπίας τους έγινε με ένα είδος χρωματογραφίας. Τα πειράματα έγιναν σε διάφορες θερμοκρασίες, με διάφορες υπολογιστικές μεθόδους και αξιολογήθηκαν με βάση την προσρόφηση της ενθαλπίας τους. Ένα σημαντικό συμπέρασμα στο οποίο κατέληξε αυτή η έρευνα είναι η αύξηση της ενέργειας εξαιτίας θερμικών δονήσεων, ενώ η θερμική διόρθωση της ενθαλπίας είχε το αντίθετο αποτέλεσμα. Καταλήγοντας οι ερευνητές συμπέραναν πως μετά από τα αποτελέσματα της μοριακής δυναμικής, η συσχέτιση των «μη-τοπικών» ηλεκτρονίων είναι πολύ σημαντική ώστε να γίνει σωστή περιγραφή της προσρόφησης στην επιφάνεια. [14]

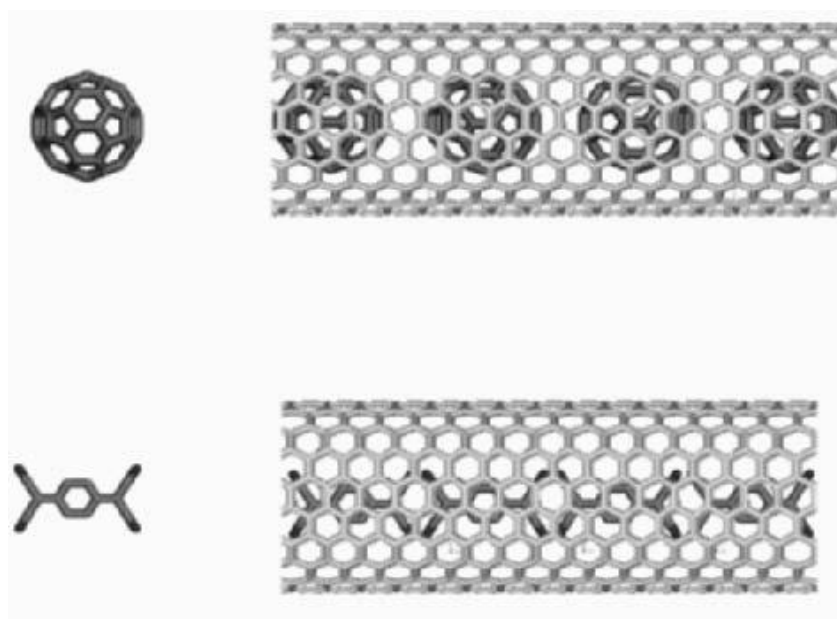
Σε μια άλλη έρευνα, μελετούνται τα οφέλη της χρήσης μικροσκοπίου ηλεκτρονίων χαμηλής εκπομπής (Low Energy Electron Microscopy) ως μέθοδος εναπόθεσης “para-Sexiphenyl” σε επιφάνεια γραφενίου (εικόνα 4) και ιριδίου. Σε ότι αφορά την επιφάνεια του γραφενίου, η έρευνα αυτή κατέληξε στο συμπέρασμα πως η παραπάνω τεχνική μπορεί να θεωρηθεί χρήσιμη για τη δημιουργία λεπτών φιλμ. Επίσης έγινε δυνατό να προσδιοριστεί η διεύθυνση των μορίων. [15]



Εικόνα 4: “para-Sexiphenyl” σε επιφάνεια γραφενίου (Πηγή: G. Hlawacek (et al. 2013)).

Παρόμοιες μελέτες έχουν γίνει και για νανοσωλήνες άνθρακα.

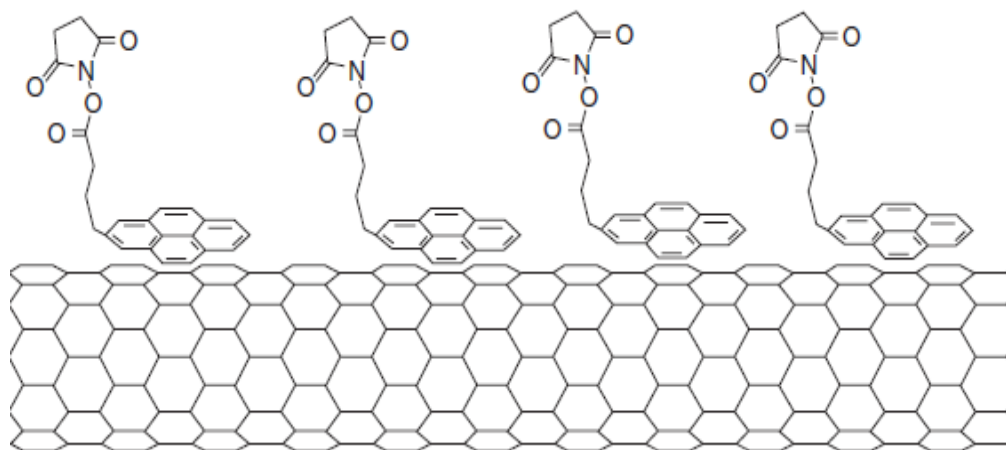
Σε μια έρευνα του Taishi Takenobu και της ομάδας του, οι ερευνητές εκμεταλλεύτηκαν τη μοναδική δομή και τις ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος για να ενσωματώσουν στο εσωτερικό τους μικρά οργανικά μόρια με σκοπό να φτάσουν στα όρια τις δυνατότητές τους για χρήση στη μοριακή ηλεκτρονική. Ορισμένα από τα μικρά μόρια που χρησιμοποιήθηκαν στην παραπάνω έρευνα είναι το φουλερένιο, το τετρακένιο (tetracene) και το TCNQ (εικόνα 5). Με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων X, κατάφεραν να παρατηρήσουν τα μόρια εντός του νανοσωλήνα. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως ο συνδυασμός αυτών των μορίων με τους νανοσωλήνες μπορούν να πετύχουν ημιαγωγούς νανοσωλήνες με σταθερά επίπεδα αέρα, ελεγχόμενο ντόπινγκ και απλή σύνθεση. Η μελέτη αυτή απέδειξε πως η απλότητα της μεθόδου μπορεί να δημιουργήσει νανοσωλήνες άνθρακα με ελεγχόμενο ντόπινγκ σε μεγαλύτερες κλίμακες. [16]



Εικόνα 5: Νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος με φουλερένια και TCNQ στο εσωτερικό τους. (Πηγή: T. Takenobu (et al. 2003)).

Μια παρόμοια έρευνα ασχολήθηκε με τη δομική και δυναμική συμπεριφορά μορίων φουλερενίων και μη-φουλερενίων στο εσωτερικό νανοσωλήνων. Το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε και αναλύθηκε με βάση την υπάρχουσα κατανόηση για τις ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις. Η έρευνα έδειξε πως τέτοια συστήματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ευρέως στη νανοτεχνολογία και σε αρκετούς τομείς της. Η μελέτη μηχανικών και χημικών αντιδράσεων σε περιορισμένους χώρους, η χορήγηση φαρμάκων διαμέσου των νανοσωλήνων, ακόμα και ηλεκτρο-οπτικές ιδιότητες είναι ορισμένες από τις χρήσεις στις οποίες καταλήγει η μελέτη. [17]

Μια πολύ σημαντική έρευνα έγινε πάνω σε μονούς νανοσωλήνες άνθρακα με σκοπό τη χρήση τους ως διαφόρων ειδών αισθητήρες. Μελετήθηκε η απόδοση αυτών των βιο-αισθητήρων με βάση την ευαισθησία, την εκλεκτικότητα και τον χρόνο ανταπόκρισης. Σε μια από αυτές τις μελέτες χρησιμοποίησαν “succinimidyl ester” αγκυροβολημένο στους νανοσωλήνες (εικόνα 6) με σκοπό να σχηματίσουν αμιδικούς δεσμούς για να ακινητοποιούν πρωτεΐνες. Ο σκοπός αυτού του συστήματος είναι να αναγνωρίζει συγκεκριμένα πρωτεϊνικά μόρια. Τα συμπεράσματα της έρευνας καταλήγουν στην μελλοντική δημιουργία παρόμοιων συστημάτων που θα μπορούν να αναγνωρίζουν περισσότερα μόρια και ταυτόχρονα να ελέγχονται η ευαισθησία, η εκλεκτικότητα και ο χρόνος ανταπόκρισης του συστήματος. [18]

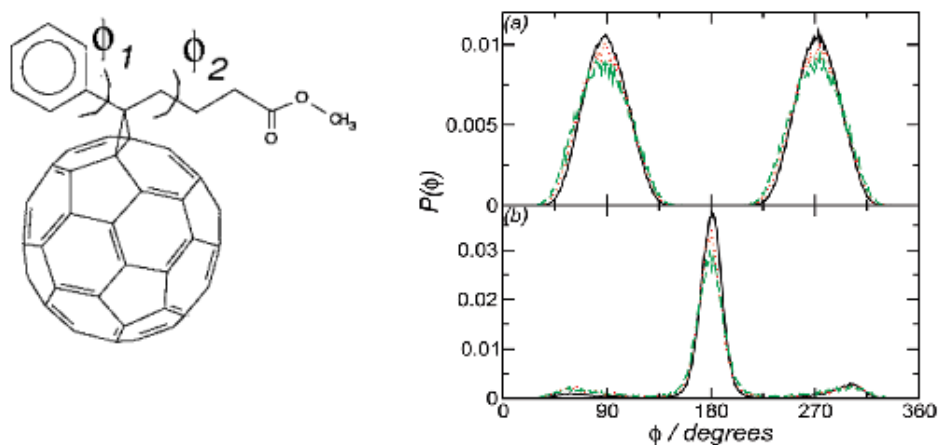


Εικόνα 6: “succinimidyl ester” αγκυροβολημένο σε νανοσωλήνα μονού τοιχώματος (Πηγή: J. Pan (et al. 2013)).

Συνεχίζοντας σε μια άλλη έρευνα, μελετήθηκαν τρία πεπτίδια πάνω σε επιφάνεια μονού τοιχώματος νανοσωλήνων άνθρακα. Η έρευνα στόχευε στη μελέτη της δομής

των πρωτεϊνών, στην προσρόφησή τους από την επιφάνεια, τη δομή των ηλεκτρονίων αλλά και της σχέσης διαμέτρου και δομής του νανοσωλήνα άνθρακα. Η μελέτη κατέληξε σε διάφορα ενδιαφέροντα συμπεράσματα. Ένα από αυτά κάνει λόγο για την ακεραιότητα της ηλεκτρονικής δομής του νανοσωλήνα, ενώ ένα άλλο για την αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας λόγω της μη ομοιοπολικής τροποποίησης των νανοσωλήνων εξαιτίας των ενεργών πεπτιδίων. Οι συγγραφείς καταλήγουν υπογραμμίζοντας τη σημασία της έρευνας σχετικά με τον τρόπο που δένουν τα πεπτίδια με τους νανοσωλήνες και τις διάφορες πιθανές εφαρμογές τους. [19]

Σε μια τελευταία έρευνα στην οποία θα αναφερθούμε, μελετήθηκε η ηλεκτρονιακή δομή του χαμηλότερου μη καταλυμένου τροχιακού του PCBM. Χρησιμοποιήθηκε μοριακή δυναμική για την μελέτη της δομής και κβαντικοί χημικοί υπολογισμοί για τη μελέτη του ενεργειακού φάσματος. Ένα εκ των αποτελεσμάτων αφορά τη δομή ενός συγκεκριμένου σημείου της ουράς όπως φαίνεται και στην εικόνα 7, όπου χαρακτηρίζονται δυο διέδρες γωνίες ($\Phi 1$ και $\Phi 2$) και με τη μορφή διαγραμμάτων μας δείχνει τις επιθυμητές γωνίες του. Τέλος, οι συγγραφείς τονίζουν τη σημασία της έρευνας της μορφολογίας και του εντοπισμού των ηλεκτρονίων, όσον αφορά τα οργανικά φωτοβολταϊκά. [20]



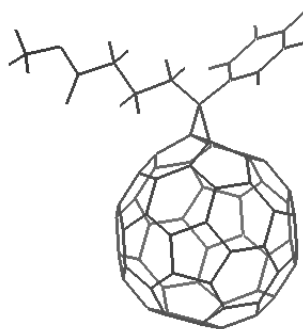
Εικόνα 7: Αριστερά χαρακτηρίζονται οι δυο διέδρες γωνίες που θα μελετηθούν ως $\Phi 1$ και $\Phi 2$. Δεξιά φαίνονται τα διαγράμματα α) για τη $\Phi 1$ και β) για τη $\Phi 2$ όπου, βλέπουμε τις επιθυμητές γωνίες σαν κορυφές. (Πηγή: David L. Cheung and Alessandro Troisi 2010)

Αυτό που μπορούμε να συμπεράνουμε είναι πως η χρήση μικρών οργανικών μορίων πάνω σε επιφάνειες που έχουν ως βάση τον άνθρακα, είναι αρκετά διαδεδομένη σε αρκετούς επιστημονικούς τομείς. Γίνεται χρήση τους σε οπτικο-ηλεκτρονικές

εφαρμογές, στην ιατρική για την ανάπτυξη νέων φαρμάκων, στη δημιουργία ηλεκτρικών εφαρμογών σε νανοδιαστάσεις αλλά και σε πολλές άλλες εφαρμογές. Βλέπουμε πως τα μικρά οργανικά μόρια και οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα βρίσκονται σε συγγενικά πεδία όσον αφορά την ανάπτυξη νέων εφαρμογών.

1.5 PCBM

Το PCBM ή αλλιώς [6,6]-phenyl-c61-butyric acid methyl ester, είναι ένα οργανικό μόριο που παράγεται από το φουλερένιο. Έχει την ιδιότητα να γίνεται δότης ηλεκτρονίων και αποτελεί αντικείμενο πολλών ερευνών, ιδιαίτερα στον χώρο ανάπτυξης οργανικών φωτοβολταϊκών. Παρασκευάστηκε για πρώτη φορά το 1990 από την ερευνητική ομάδα του Fred Wudl. Το PCBM αποτελείται από άνθρακες σε σχήμα σφαίρας, που αποτελείται από πεντάγωνα και εξάγωνα και μια ουρά από ένα εξάγωνο δακτύλιο, υδρογόνα και οξυγόνα (εικόνα 8). Το PCBM έχει μοριακό τύπο $C_{72}H_{14}O_2$ και πυκνότητα 2.50 g/cm^3 . [21] [22] [23]

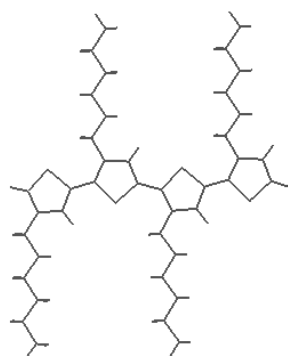


Εικόνα 8: Απεικόνιση ενός μορίου PCBM.

1.6 Poly-3-hexyl-thiophenes (P3HT)

Τα P3HT4 είναι οργανικά μόρια αποτελούμενα από την ένωση αλυσίδων θειοφενίων (εικόνα 9). Τα P3HT έχουν αποκτήσει μια ευρεία χρήση σε πολλούς τομείς λόγω των εξαιρετικών τους ιδιοτήτων όπως είναι η δυνατότητα επεξεργασίας τους ως διάλυμα, η σταθερότητα και οι άριστες ηλεκτρονικές τους ιδιότητες. Σε οργανικά φωτοβολταϊκά συστήματα λειτουργούν ως δότες ηλεκτρονίων, ενώ ιδιαίτερο ενδιαφέρον αποκτούν στην οργανική ηλεκτρονική. Τα P3HT απέκτησαν ακόμα μεγαλύτερο ενδιαφέρον από τον τρόπο παρασκευής τους, καθώς μπορεί να ελεγχθεί

το μοριακό τους βάρος και το μήκος της αλυσίδας. Αυτό μας επιτρέπει να δημιουργήσουμε μόρια με αρκετές ουρές. [24] [25] [26]



Εικόνα 9: Απεικόνιση ενός μορίου P3HT4.

2 Υπολογιστικό μέρος

2.1 Πεδίο δυνάμεων

2.1.1 Εισαγωγή

Πολλές φορές η κβαντομηχανική δεν μας επιτρέπει να επιλύσουμε μεγάλα προβλήματα (η κβαντομηχανική ασχολείται με το σύνολο των ηλεκτρονίων ενός συστήματος, με αποτέλεσμα οι υπολογισμοί που απαιτούνται να γίνονται αρκετά χρονοβόροι), οπότε ένας τρόπος για να ξεπεραστεί αυτή η δυσκολία είναι η χρήση της μοριακής δυναμικής. Χρησιμοποιώντας μεθόδους πεδίων δυνάμεων, αγνοούνται οι κινήσεις των ηλεκτρονίων και υπολογίζεται η ενέργεια ενός συστήματος ως συνάρτηση των θέσεων των ατόμων που ανήκουν στα εκάστοτε ηλεκτρόνια. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται ο υπολογισμός συστημάτων με μεγάλο αριθμό ατόμων. Σε ορισμένες περιπτώσεις, τα δυναμικά πεδία μπορούν να μας δώσουν αποτελέσματα που προσεγγίζουν αρκετά την ακρίβεια των υπολογισμών της κβαντομηχανικής. Ένα σημαντικό όμως μειονέκτημα της μοριακής δυναμικής είναι η αδυναμία υπολογισμού ιδιοτήτων που εξαρτώνται από την κατανομή των ηλεκτρονίων σε ένα μόριο.

Οι υπολογισμοί της μοριακής δυναμικής στηρίζονται στην εγκυρότητα διαφόρων υποθέσεων που γίνονται. Η σημαντικότερη εξ αυτών είναι η προσέγγιση Born – Oppenheimer, χωρίς την οποία δεν θα μπορούσε να εξεταστεί η ενέργεια ως συνάρτηση των συντεταγμένων των ατόμων. Η μοριακή δυναμική σαν βασική ιδέα μπορεί να περιγραφεί από ένα απλό μοντέλο αλληλεπίδρασης μέσα σε ένα σύστημα όπου γίνεται συνεισφορά ενέργειας από διαφορετικές συνιστώσες που εξαρτώνται από το τέντωμα των δεσμών, την περιστροφή τους και το άνοιγμα και κλείσιμο γωνιών. Ακόμα και όταν περιγράφεται με έναν απλό τρόπο (όπως π.χ. χρησιμοποιώντας τον νόμο του Hooke), μπορεί να γίνει υπολογισμός της συνολικής ενέργειας και ταυτόχρονα υπολογισμός του δυναμικού πεδίου, δίνοντας αποτελέσματα μεγάλης ακρίβειας. Τέλος, τα δυναμικά πεδία μας επιτρέπουν να μελετούμε έναν σχετικά μικρό αριθμό περιπτώσεων που μπορούν ύστερα να εφαρμοστούν σε ένα ευρύτερο φάσμα προβλημάτων με αξιόπιστα αποτελέσματα. Για παράδειγμα, οι παράμετροι που έχουν συλλεχτεί από δεδομένα σχετικά μικρών μορίων, μπορούν με τη σειρά τους να χρησιμοποιηθούν για τη μελέτη πολύ μεγαλύτερων μορίων όπως είναι τα πολυμερή. [27] [28] [29]

2.1.2 Το δυναμικό πεδίο GAFF για την επίλυση προβλημάτων με χρήση μοριακής δυναμικής

Πολλά από τα μοριακά μοντέλα πεδίων δυνάμεων που χρησιμοποιούνται σήμερα για μοριακά συστήματα, στηρίζονται στη χρήση τεσσάρων συνιστωσών των ενδο- και δια-μοριακών δυνάμεων εντός ενός συστήματος. Τα μοντέλα αυτά χρησιμοποιούν μια λειτουργία που περιγράφει τον τρόπο με τον οποίο συμβαίνουν μεταβολές στην ενέργεια κατά την περιστροφή των δεσμών και το πεδίο δυνάμεων περιέχει όρους που περιγράφουν την αλληλεπίδραση μεταξύ των ατόμων του συστήματος για διαφορετικές δυνάμεις που ασκούνται σε αυτά. Σε πιο προηγμένα πεδία δυνάμεων εμπεριέχονται επιπρόσθετοι όροι, όμως πάντοτε περιέχουν και τις τέσσερις βασικές συνιστώσες. Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό αυτής της αντιπροσωπευτικής μεθόδου είναι οι διάφοροι όροι οι οποίοι μπορούν να αποδοθούν και ως αλλαγές συντεταγμένων, δηλαδή ως μετακινήσεις των ατόμων με βάση τα υπόλοιπα άτομα του συστήματος. Με αυτόν τον τρόπο κατανοούμε τις αλλαγές που επιφέρουν οι παράμετροι ενός πεδίου δυνάμεων και πως αυτές επηρεάζουν την τελική απόδοση της επίλυσης του συστήματος. Μία μορφή ενός τέτοιου πεδίου δυνάμεων που χρησιμοποιείται για τη μοντελοποίηση μικρών οργανικών μορίων είναι το δυναμικό πεδίο GAFF (General Amber Force Field), και περιγράφεται ως εξής: [27]

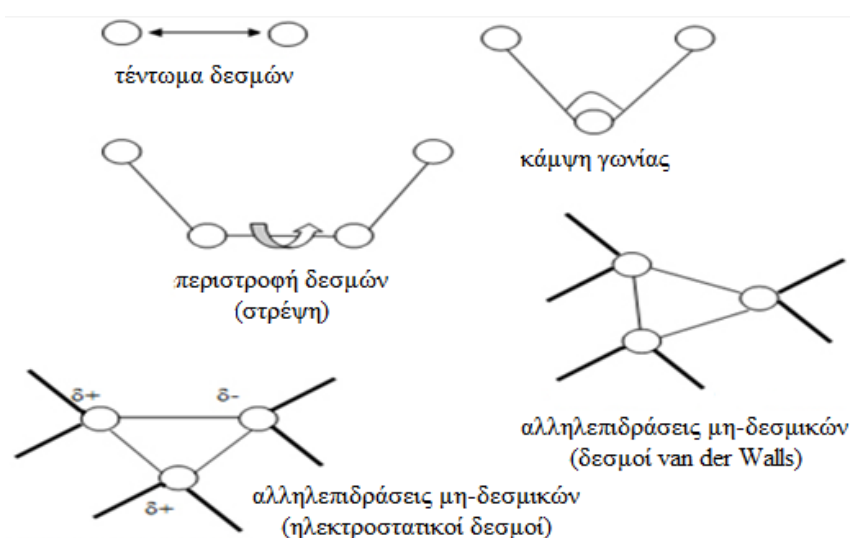
$$v(r^N) = \sum_{bonds} \frac{k_i}{2} (l_i - l_{i,0})^2 + \sum_{angles} \frac{K_i}{2} (\theta_i - \theta_{i,0})^2 + \sum_{torsions} \frac{V_n}{2} (1 + \cos(n\omega - \gamma)) \\ + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left(4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \right)$$

Εξίσωση 1

Το $v(r^N)$ δηλώνει τη δυναμική ενέργεια συναρτήσει των θέσεων (r) N σωματιδίων που συνήθως είναι άτομα. Το $l_i - l_{i,0}$ αντιπροσωπεύει τη μετατόπιση των δεσμών. Το k_i , K_i και V_n είναι σταθερές ενέργειας, το $\theta_i - \theta_{i,0}$ αντιπροσωπεύει τη μετατόπιση της γωνίας, το n είναι η πολλαπλότητα, ω η γωνία περιστροφής και το γ είναι ο συντελεστής φάσης της στρέψης. Το ε_{ij} είναι το φρέαρ (πηγάδι) δυναμικού, το σ_{ij} η πεπερασμένη απόσταση των ενδο-σωματιδίων όπου το δυναμικό είναι μηδέν, το q_i και q_j είναι τα φορτία και τέλος το r_{ij} αντιπροσωπεύει την απόσταση των σωματιδίων.

Επίσης ο όρος $\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}$ χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των μονάδων μέτρησης.

Οι επιμέρους συνεισφορές στην ενέργεια αναπαρίστανται σχηματικά στο Σχήμα 1 παρακάτω. Ο πρώτος όρος της εξίσωσης 1 αντιπροσωπεύει την αλληλεπίδραση ανάμεσα σε ζεύγη ατόμων τα οποία είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους χρησιμοποιώντας αρμονικά δυναμικά. Η ενέργειά τους αυξάνεται καθώς το μήκος του δεσμού αποκλίνει παίρνοντας τιμές από $l_{i,0}$ έως l_i . Ο δεύτερος όρος είναι το άθροισμα όλων των γωνιών τριπλού δεσμού στο μόριο. Η γωνία τριπλού δεσμού (valence angle) είναι η γωνία που σχηματίζεται μεταξύ τριών ατόμων A-B-C στα οποία τα άτομα A και C είναι συνδεδεμένα με δεσμούς με το άτομο B. Ο τρίτος όρος αντιστοιχεί στη στρέψη των δεσμών, δηλαδή την παράμετρο που αλλάζει την ενέργεια καθώς περιστρέφεται ένας δεσμός. Ο τέταρτος και τελευταίος όρος αντιπροσωπεύει τη συμβολή των μη-δεσμικών όρων στη συνολική ενέργεια. Ο υπολογισμός του εμπλέκει τα ζεύγη των ατόμων i και j που βρίσκονται σε διαφορετικά ή στο ίδιο μόριο αλλά διαχωρίζονται από τουλάχιστον τρεις δεσμούς (δηλαδή να έχουν μόνο μια σχέση μεταξύ τους 1, n όπου $n \geq 4$). Ο υπολογισμός του μη-δεσμικού όρου συνήθως γίνεται με τη χρήση ενός δυναμικού Coulomb για ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και ενός δυναμικού Lennard-Jones για αλληλεπιδράσεις van der Waals.



Σχήμα 1: Σχηματική αναπαράσταση της επιμέρους συνεισφοράς στην ενέργεια.

Για να οριστεί ένα πεδίο δυνάμεων, θα πρέπει εξ αρχής να καθοριστεί η λειτουργική του μορφή και οι παράμετροι που θα χρειαστούν. Δηλαδή, οι σταθερές k_i , V_n και σ_{ij} της Εξίσωσης 1. Δύο πεδία δυνάμεων μπορούν να χρησιμοποιήσουν την ίδια λειτουργική μορφή και διαφορετικές παραμέτρους. Η χρήση πεδίων δυνάμεων με την

ίδια λειτουργική μορφή αλλά διαφορετικές παραμέτρους και η χρήση με διαφορετικές λειτουργικές μορφές, μπορούν να δώσουν αποτελέσματα με την ίδια ακρίβεια. Ένα πεδίο δυνάμεων θα πρέπει να θεωρείται ως μια ενιαία συνιστώσα και να μην χωρίζεται η ενέργεια σε επιμέρους μέρη. Παρ' όλα αυτά, ορισμένοι όροι του, όπως είναι οι όροι που αντιπροσωπεύουν τους δεσμούς και τη γωνία, είναι ανεξάρτητοι από τους υπόλοιπους όρους.

Τα δυναμικά πεδία που χρησιμοποιούνται στη μοριακή μοντελοποίηση έχουν σχεδιαστεί με σκοπό να αναπαραστήσουν τις ιδιότητες της δομής των μορίων, αλλά μπορούν να προβλέψουν και κάποιες άλλες ιδιότητες (όχι όμως με αξιοπιστία). Ένα δυνατό πλεονέκτημα των εν λόγω πεδίων αποτελεί η δυνατότητα που έχουν να χρησιμοποιούν τις ίδιες παραμέτρους για ένα σύνολο παρόμοιων μορίων, χωρίς να χρειάζεται η παραμετροποίηση για κάθε μόριο ξεχωριστά. Η δυνατότητα αυτή είναι σημαντική στις περιπτώσεις που χρησιμοποιούμε το πεδίο δυνάμεων με σκοπό να κάνουμε διάφορες προβλέψεις για το υπό μελέτη σύστημα. Η επιλογή του σωστού πεδίου και η παραμετροποίησή του γίνονται εμπειρικά. Δεν υπάρχει κάποιος σωστός τρόπος ώστε να γίνει αυτή η επιλογή. Η εκάστοτε εφαρμογή για την οποία χρησιμοποιείται είναι αυτή που θα καθορίσει και τη τελική παραμετροποίηση που θα εφαρμόσουμε. Επίσης, θα πρέπει να συνυπολογιστεί και η αποτελεσματικότητα των υπολογισμών, καθώς στηρίζονται άμεσα από τις δυνατότητες των Η/Υ. Τέλος, όταν χρησιμοποιούνται μέθοδοι ελαχιστοποίησης και μοριακής δυναμικής, θα πρέπει να υπολογιστεί η πρώτη και δεύτερη παράγωγος της ενέργειας αναφορικά με τις ατομικές συντεταγμένες.

Σημαντική λεπτομέρεια στα δυναμικά πεδία αποτελεί ο καθορισμός του τύπου του μορίου που εξετάζουμε ώστε να συνυπολογιστεί ο υβριδισμός και σε μερικές περιπτώσεις ακόμα και το γειτονικό του περιβάλλον. [27] [28] [29] [30] [31]

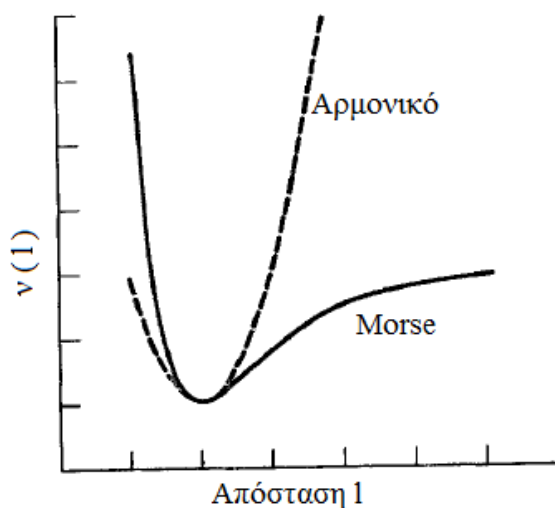
2.1.3 Τέντωμα δεσμών

Η καμπύλη Morse περιγράφει ένα ευρύ φάσμα συμπεριφορών από σημείο ισορροπίας μέχρι την διάσπαση. Η πιο στοιχειώδης προσέγγιση είναι να γίνεται χρήση του τύπου που περιγράφει ο νόμος του Hooke σύμφωνα με τον οποίο η ενέργεια εξαρτάται από το τετράγωνο της μετατόπισης από το μήκος των δεσμών αναφοράς l_0 :

$$u(l) = \frac{k}{2}(l - l_0)^2$$

Εξίσωση 3

Το μήκος του δεσμού αναφοράς είναι η τιμή που υιοθετεί ο δεσμός όταν όλοι οι άλλοι όροι στο δυναμικό πεδίο είναι μηδέν. Αντιθέτως, το μήκος του δεσμού ισορροπίας είναι η τιμή που έχει υιοθετηθεί σε ένα ελάχιστο ενεργειακό σύστημα, όταν όλοι οι άλλοι όροι στον τομέα της δύναμης συνεισφέρουν σε αυτό. Οι περίπλοκες αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν ανάμεσα σε διαφορετικούς όρους ενός πεδίου δυνάμεων έχουν την έννοια ότι ένας δεσμός μπορεί να αποκλίνει από την πραγματική του τιμή έτσι ώστε να μπορέσει να αντισταθμίσει τις υπόλοιπες συνεισφορές στην ενέργεια. Στη πραγματικότητα, τα μόρια δέχονται ενέργεια από δονήσεις. Ένα πραγματικό δυναμικό δεσμού-τέντωμα δεν είναι αρμονικό, αλλά παίρνει τη μορφή του Σχήματος 3.



Σχήμα 3: Ενέργεια ενός αρμονικού δυναμικού και ενός δυναμικού Morse (Πηγή: A. R. Leach, Molecular Modelling second edition, σελ 172).

Οι δυνάμεις μεταξύ συνδεδεμένων ατόμων είναι πολύ ισχυρές και απαιτείται μεγάλη ενέργεια ώστε ο δεσμός να αποκλίνει σημαντικά από την τιμή ισορροπίας του. Αυτό αντικατοπτρίζει το μέγεθος των σταθερών δύναμης για το τέντωμα δεσμού. Η λειτουργική μορφή του νόμου του Hooke είναι μια λογική προσέγγιση με το σχήμα της καμπύλης του δυναμικού ενέργειας στο κάτω μέρος του δυναμικού, σε αποστάσεις που αντιστοιχούν στη σύνδεση δεσμών στη θεμελιώδη κατάσταση των μορίων. [28] [32]

2.1.4 Κάμψη γωνίας

Η απόκλιση των γωνιών από τις τιμές αναφοράς τους μπορεί να περιγραφτεί χρησιμοποιώντας τον νόμο του Hooke ή ένα αρμονικό δυναμικό:

$$u(\theta) = \frac{k}{2}(\theta - \theta_0)^2$$

Εξίσωση 5

Η συνεισφορά της κάθε γωνίας χαρακτηρίζεται από μια σταθερή δύναμη και μια τιμή αναφοράς. Απαιτείται λιγότερη ενέργεια για να στρεβλώσει μια γωνία μακριά από την ισορροπία της από ό,τι να τεντωθεί ή να συμπιεστεί ένας δεσμός, οπότε και οι σταθερές δύναμης είναι αναλογικά μικρότερες. [28] [32]

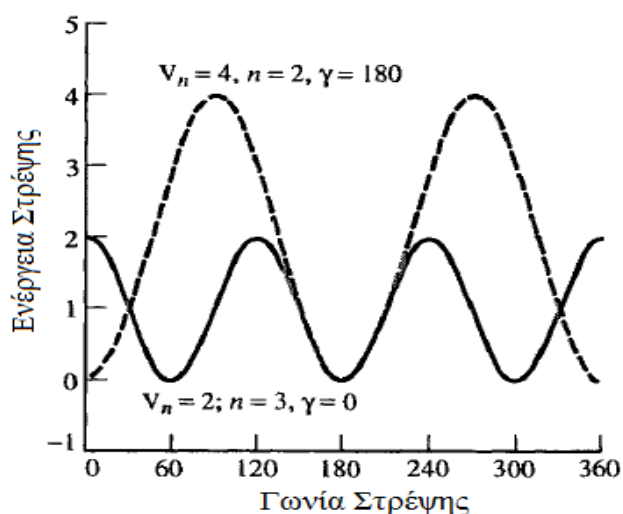
2.1.5 Περιστροφή δεσμών (στρέψη)

Το τέντωμα δεσμού και ο όρος γωνία κάμψης συχνά θεωρούνται ως βαθμοί ελευθερίας, από το γεγονός ότι απαιτούνται σημαντικές ενέργειες ώστε να προκαλέσουν σημαντικές παραμορφώσεις από τις τιμές αναφοράς τους. Οι περισσότερες παραλλαγές στη δομή και τη σχετική ενέργεια οφείλονται στην πολύπλοκη αλληλεπίδραση μεταξύ των στρεπτικών και μη-δεσμικών όρων.

Η ύπαρξη περιορισμών στην περιστροφή γύρω από τους χημικούς δεσμούς είναι απαραίτητη για την κατανόηση των δομικών ιδιοτήτων των μορίων. Οι υπολογισμοί της κβαντικής μηχανικής μας δείχνουν ότι αυτός ο περιορισμός στην περιστροφή προκύπτει από αντι-δεσμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων υδρογόνου ενός μορίου. Οι αντι-δεσμικές αλληλεπιδράσεις ελαχιστοποιούνται όταν η διαμόρφωση είναι κλιμακωτή, ενώ μεγιστοποιούνται όταν η διαμόρφωση επισκιάζεται. Πολλά πεδία δυνάμεων χρησιμοποιούνται για τη μοντελοποίηση ευέλικτων μορίων όπου οι μεγάλες αλλαγές στη διαμόρφωση οφείλονται σε περιστροφές των δεσμών. Τα περισσότερα πεδία δυνάμεων οργανικών μορίων κάνουν χρήση του στρεπτικού δυναμικού με συνεισφορά από κάθε συνδεδεμένη τετράδα ατόμων A-B-C-D στο σύστημα. Η στρεπτική αυτή ιδιότητα εκφράζεται συχνά ως επέκταση μιας σειράς συνημίτονου και εκφράζεται με την παρακάτω σχέση:

$$v(\omega) = \sum_{n=0}^N \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\omega - \gamma)]$$

όπου το ω εκφράζει τη γωνία περιστροφής, το V_n περιγράφει το μέγιστο ύψος αλλά και περιορισμούς που εκφράζουν την περιστροφή. Το n εκφράζει την πολλαπλότητα και περιγράφει την τιμή που δίνει τον αριθμό των ελάχιστων σημείων στη συνθήκη καθώς ο δεσμός περιστρέφεται κατά 360° . Τέλος, το γ είναι ο συντελεστής φάσης και καθορίζει τη θέση στην οποία η γωνία στρέψης παίρνει την ελάχιστη τιμή της. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται το διάγραμμα της μεταβολής των τιμών για διαφορετικές τιμές του V_n , n και γ .



Σχήμα 4: Μεταβολή της ενέργειας στρέψης για διαφορετικές τιμές του V_n , n και γ (Πηγή: A. R. Leach, Molecular Modelling second edition, σελ 175).

Πολλοί όροι των στρεπτικών δεσμών, όσον αφορά το πεδίο δυνάμεων AMBER, περιέχουν μόνο έναν όρο για την επέκταση της σειράς συνημιτόνου, αλλά για κάποιους δεσμούς κρίθηκε αναγκαίο να συμπεριληφθούν περισσότεροι όροι. Με προσεκτική παραμετροποίηση ενός δυναμικού πεδίου που χρησιμοποιεί περισσότερους από έναν όρους για την περιστροφή των δεσμών, θα μπορούσαμε να πετύχουμε καλύτερα αποτέλεσμα από ό,τι αν χρησιμοποιούσαμε ένα δυναμικό πεδίο με έναν μόνο όρο. [28] [32]

2.1.6 Κάμψη εκτός επιπέδου

Υπάρχουν αρκετοί τρόποι με τους οποίους οι όροι που περιγράφουν κινήσεις κάμψης που βρίσκονται εκτός επιπέδου μπορούν να ενσωματωθούν σε ένα δυναμικό πεδίο. Ένας από αυτούς αντιμετωπίζει τα τέσσερα άτομα ως μια μη αποδεκτή γωνία

στρέψης μεταξύ τους, δηλαδή μια γωνία όπου δεν ισχύει η ακολουθία 1-2-3-4. Για τον λόγο αυτό, χρησιμοποιείται ένα δυναμικό στρέψης το οποίο διατηρεί τη γωνία αυτή στις 0° ή στις 180° και παίρνει τη μορφή:

$$v(\omega) = k(1 - \cos 2\omega)$$

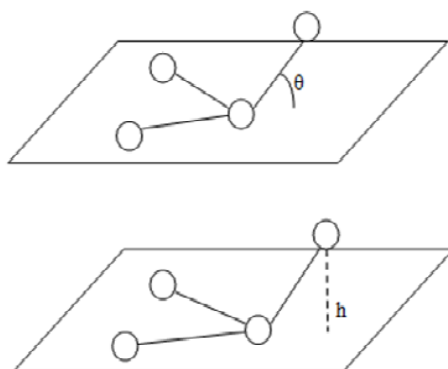
Εξίσωση 9

Υπάρχουν και άλλοι τρόποι για να περιγράψουμε τη συμβολή της κάμψης εκτός επιπέδου. Για παράδειγμα, ένας ορισμός περιλαμβάνει τον υπολογισμό της γωνίας ανάμεσα σε ένα δεσμό από το κεντρικό άτομο και το επίπεδο που είναι ορισμένο από το κεντρικό και άλλα δύο άτομα (Σχήμα 5). Η τιμή 0° αντιστοιχεί και στα τέσσερα άτομα που είναι στο ίδιο επίπεδο. Μια άλλη προσέγγιση είναι να υπολογιστεί το ύψος του κεντρικού ατόμου πάνω από ένα επίπεδο που ορίζεται από τα άλλα τρία άτομα (Σχήμα 5). Με αυτές τις δύο παραμέτρους, η εκτός επιπέδου κάμψη μπορεί να εκφραστεί χρησιμοποιώντας ένα αρμονικό δυναμικό της παρακάτω μορφής:

$$v(\theta) = \frac{k}{2}\theta^2, \quad v(h) = \frac{k}{2}h^2$$

Εξισώσεις 10, 11

Από αυτές τις τρεις διαφορετικές προσεγγίσεις, η μη αποδεκτή γωνία στρέψης είναι αυτή που χρησιμοποιείται περισσότερο, λόγω της ευκολίας να συμπεριληφθεί με τους όρους στρέψης στο δυναμικό πεδίο. [28] [32]



Σχήμα 5: Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου υπολογισμού της γωνίας ενός δεσμού σε σχέση με το επίπεδο που το ορίζει και υπολογισμός του ύψους ενός δεσμού σε σχέση με το επίπεδο.

2.1.7 Δυνάμεις van der Waals

Οι δυνάμεις van der Waals είναι δυνάμεις που βρίσκονται εντός ενός μορίου και αναπτύσσονται μεταξύ των ατόμων του. Είναι ενδομοριακές ηλεκτροστατικές δυνάμεις Κουλόμπ που δημιουργούνται από διαθέσιμα ηλεκτρόνια σθένους προς δημιουργία ιοντικού, ομοιοπολικού ή μεταλλικού δεσμού, δημιουργώντας μια ασθενή έλξη μεταξύ τους όταν βρεθούν πολύ κοντά. Αυτή η ελκτική δύναμη ονομάζεται δεσμός van der Waals.

Για να υπολογίσουμε την ενέργεια λόγω αυτών των δεσμών, χρησιμοποιούμε το δυναμικό Lenard-Jones 12-6. Η ενέργεια αυτού του δεσμού δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$v(r) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

Εξίσωση 16

όπου το ε_{ij} είναι το φρέαρ (πηγάδι) δυναμικού, το σ_{ij} η πεπερασμένη απόσταση των ενδο-σωματιδίων όπου το δυναμικό είναι μηδέν και τέλος το r_{ij} αντιπροσωπεύει την απόσταση των σωματιδίων. [28]

2.1.8 Ηλεκτροστατικές δυνάμεις

Οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις παίζουν σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση της δομής των οργανικών μορίων και μη. Η ενέργεια Coulomb δίνεται από την εξής σχέση:

$$v(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_i q_j}{r^2}$$

Εξίσωση 17

όπου το q_i και q_j εκφράζουν τα φορτία των ηλεκτρονίων ($q=1$ για πρωτόνια), το r είναι η απόσταση σε Angstrom, το ε_0 είναι η διηλεκτρική σταθερά και το $1/4\pi\varepsilon_0$ μας βοηθάει στη μετατροπή των μονάδων σε kcal/mol. [28] [32]

2.2 Μοριακή Δυναμική

2.2.1 Εισαγωγή στη Μοριακή Δυναμική

Η προσομοίωση σε υπολογιστή των φυσικών κινήσεων των ατόμων και των μορίων στο πλαίσιο της προσομοίωσης ν-σωμάτων ονομάζεται μοριακή δυναμική. Τα άτομα και τα μόρια αλληλεπιδρούν μεταξύ τους εξαρτώμενα πάντα από την σχέση χώρου–χρόνου που τα περιγράφει. Σκοπός της μοριακής δυναμικής είναι να μας παρέχει «προβλέψεις» ακριβείας, όσο εμείς επιθυμούμε, σχετικά με τις ιδιότητες των συστημάτων που μελετούμε. Η μοριακή δυναμική λειτουργεί σαν γέφυρα σύνδεσης θεωρητικών και πειραματικών αποτελεσμάτων για πειράματα που για πολλούς λόγους (π.χ. λόγω υψηλών θερμοκρασιών, μεγάλων πιέσεων, ακριβών υλικών) δεν μπορούν να υλοποιηθούν σε εργαστήρια. [33] [34]

Η ανάγκη μελέτης της δυναμικής των υγρών ήταν ο κύριος λόγος που ξεκίνησε η μοριακή δυναμική στα τέλη της δεκαετίας του 1950 και αρχές του 1960 από τους Alder, Wainwright και Rahman. Εξαιτίας της ραγδαίας εξέλιξης των υπολογιστικών συστημάτων και της υπολογιστικής δύναμης των υπολογιστών, η μοριακή δυναμική εξελίχτηκε σε ένα ισχυρό εργαλείο μελέτης σε τομείς της φυσικής και χημείας. Από το 1970 και ύστερα η χρήση της για την μελέτη της δυναμικής ενέργειας και της δομής μορίων, όπως πρωτεϊνών και νουκλεϊκών οξέων, εκτόξευσε την εξέλιξη και καθιέρωσή της σαν ένα ισχυρό εργαλείο μελέτης και έρευνας. [35] [36]

Στη μοριακή δυναμική, οι εξισώσεις που επιλύονται ακολουθούν μια επαναληπτική μέθοδο επίλυσης εξισώσεων κίνησης του Νεύτωνα, εξάρτησης χώρου–χρόνου για ένα σύστημα αλληλεπιδρώντων σωματιδίων. Στο σύστημα αυτό μπορούν να προστεθούν και άλλες παράμετροι, όπως είναι η σταθερή θερμοκρασία ή/και η σταθερή πίεση. Οι εξισώσεις εμπλουτίζονται και μεταλλάσσονται ανάλογα με τις εκάστοτε απαιτήσεις και παραμέτρους που θέτουμε στο σύστημα. [34]

Ένας τυπικός αλγόριθμος μοριακής δυναμικής ακολουθεί τέσσερα απλά βήματα που χωρίζονται σε υποκατηγορίες.

- I. Είσοδος των αρχικών συνθηκών.
 1. Δυναμικό αλληλεπίδρασης σε συνάρτηση με την θέση των ατόμων.
 2. Θέσεις των ατόμων στο σύστημα.
 3. Ταχύτητες των ατόμων στο σύστημα.

II. Υπολογισμός των δυνάμεων.

1. Υπολογισμός των διαφορετικών δυνάμεων που έχουμε αναθέσει στην παραμετροποίηση.

III. Ενημέρωση των νέων διαμορφώσεων των ατόμων με νέες συντεταγμένες.

1. Αριθμητική επίλυση των εξισώσεων του Νεύτωνα.

IV. Έξοδος των τιμών.

1. Θερμοκρασία
2. Πίεση
3. Ενέργεια
4. Ταχύτητες
5. Καταγραφή θέσεων κτλ

Η διαδικασία αυτή του αλγορίθμου επαναλαμβάνεται όσες φορές χρειάζεται ώστε να γίνει η συνολική επίλυση του υπό έρευνα συστήματος.

2.2.2 Εξισώσεις κίνησης του Νεύτωνα

Ο δεύτερος νόμος του Νεύτωνα, ή αλλιώς ο θεμελιώδης νόμος της μηχανικής, περιγράφει τη συνισταμένη των δυνάμεων που ασκούνται σε ένα σώμα και ισούται με τον ρυθμό μεταβολής της ορμής του σώματος:

$$\Sigma F_i = \frac{dp_i}{dt} = \frac{d}{dt}(m_i v_i)$$

Εξίσωση 18

όπου το p είναι η ορμή, ΣF η συνολική ενέργεια, m_i η μάζα και v_i το δυναμικό. Όταν η μάζα του σώματος είναι σταθερή, τότε η εξίσωση παίρνει τη μορφή:

$$\Sigma F_i = m a_i$$

Εξίσωση 19

Δηλαδή η δύναμη ισούται με το γινόμενο της μάζας επί της επιτάχυνσης.

Με μια μικρή παραλλαγή στον τύπο ως προς τη θέση των μορίων ανά χρονική στιγμή και ως προς τη δυναμική ενέργεια, προκύπτει η σχέση:

$$F_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = - \frac{dU}{d\vec{r}_i}$$

Εξίσωση 20

όπου το $\vec{r}_i$ είναι το διάνυσμα θέσης.

Στόχος της μοριακής δυναμικής, χρησιμοποιώντας αυτήν την παραλλαγή του δεύτερου νόμου του Νεύτωνα, είναι να μας δώσει τις εκάστοτε θέσεις των μορίων επιλύοντας ως προς το διάνυσμα της θέσης κάθε χρονική στιγμή. [34]

Για να λυθούν οι εξισώσεις κίνησης, γίνεται χρήση του αλγορίθμου Verlet με τον εξής τύπο:

$$r(r + \delta t) = 2r(t) - r(t - \delta t) + a(t)\delta t^2$$

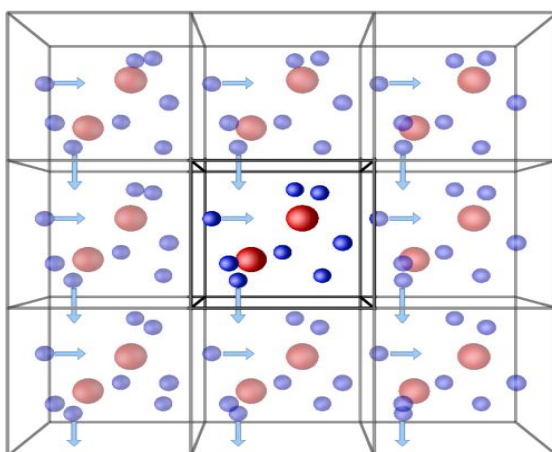
Εξίσωση 21

όπου r είναι η απόσταση, a η επιτάχυνση και δt ο χρόνος του κάθε βήματος επίλυσης. [37]

2.2.3 Περιοδικές συνθήκες

Σε μια προσομοίωση μοριακής δυναμικής μπορεί να προκληθούν προβλήματα στους υπολογισμούς δυνάμεων όταν έχουμε τοιχώματα γύρω από την περιοχή που μελετάμε. Μόρια ίσως αλληλεπιδράσουν με τα τοιχώματα δίνοντας ανακριβή αποτελέσματα και όχι αυτά που περιμένουμε. Για να ξεπεραστούν αυτά τα προβλήματα αλλά και για να μελετήσουμε πολλές φορές ένα κομμάτι μιας επιφάνειας ή ενός συστήματος (και κατ' επέκταση ολόκληρο το σύστημα), ένας εύκολος τρόπος είναι να χρησιμοποιήσουμε περιοδικές συνθήκες.

Οι περιοδικές συνθήκες μπορούν να περιγραφούν ως ένα κελί τριών διαστάσεων μέσα στο οποίο ορίζουμε το σύστημά μας. Εάν κάποιο μόριο ξεπεράσει το τοίχωμα, τότε το είδωλό του εμφανίζεται από την άλλη πλευρά του κουτιού. Στόχος μας είναι το σύστημα να έχει σταθερά τον ίδιο αριθμό ατόμων καθ' όλη τη διάρκεια των υπολογισμών. Με αυτόν τον τρόπο μπορούμε να υπολογίσουμε μεγάλα συστήματα μελετώντας ένα «κομμάτι» του. Οι περιοδικές αυτές συνθήκες δημιουργούν κελιά με τρόπο τέτοιο ώστε να υπάρχουν είδωλα του κελιού που μελετάμε σε όλο το καρτεσιανό επίπεδο. Έτσι, καταφέρνουμε να εκμηδενίσουμε τις επιπτώσεις στις δυνάμεις και στις ιδιότητες λόγω των τοιχωμάτων. [35] [38] [39]



Εικόνα 9: Σχηματική περιγραφή της λειτουργίας των περιοδικών συνθηκών (Πηγή: <http://isaacs.sourceforge.net/phys/images/these-seb/pbc-seb.png>).

2.2.4 Ελαχιστοποίηση ενέργειας

Η ελαχιστοποίηση της ενέργειας αποτελεί ένα σημαντικό κομμάτι της μοριακής δυναμικής. Στόχος της είναι η εύρεση των τοπικών ενεργειακών ελαχίστων, ώστε το σύστημα να βρίσκεται σε ισορροπία. Είναι ένα βήμα κατά το οποίο το μόριο επιλέγει μια προτιμητέα δομή με βάση το ενεργειακό του ελάχιστο. Ο αλγόριθμος που χρησιμοποιείται είναι η «nonlinear conjugate gradient method» και περιγράφεται από τον παρακάτω αλγόριθμο: [40] [41] [42] [43] [44]

- Αρχικά υπολογίζει την πιο «απότομη» καμπύλη με χρήση του παρακάτω τύπου

$$-\nabla f(x_0)$$

Εξίσωση 22

- Υπολογίζουμε το $a_{(i)}$ για το οποίο γίνεται ελαχιστοποίησή του:

$$f(x_{(i)} + a_{(i)}d_{(i)})$$

Εξίσωση 23

- Ενημερώνουμε τις καινούργιες συντεταγμένες με χρήση του παρακάτω τύπου:

$$x_{(i+1)} = x_{(i)} + a_{(i)}d_{(i)}$$

Εξίσωση 24

- Κάνουμε αντικατάσταση στην εξίσωση του Fletcher-Reeves:

$$\frac{(\nabla f_{i+1})^T \nabla f_{i+1}}{(\nabla f_i)^T \nabla f_i}$$

Εξίσωση 25

- Οπότε αντικαθιστούμε τις παραπάνω σχέσεις και παίρνουμε τον παρακάτω τύπο:

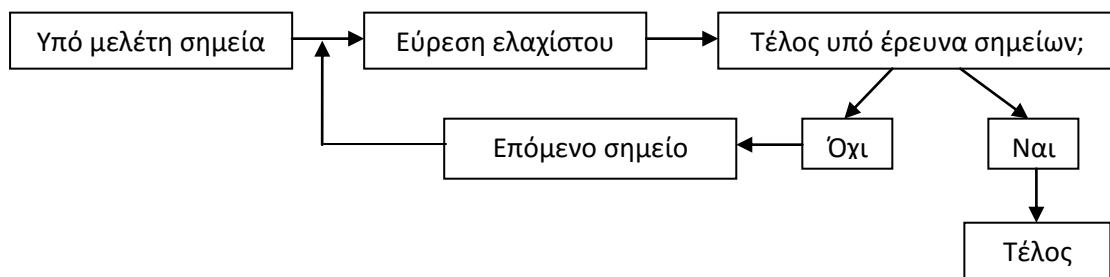
$$d_{i+1} = -\nabla f_{i+1} + \beta_{i+1} d_i$$

Εξίσωση 26

- Τέλος συνεχίζουμε με επανάληψη από το δεύτερο βήμα.

2.2.5 Μέθοδος ολικής βελτιστοποίησης με πολλαπλές εκκινήσεις

Όταν σε ένα σύστημα προσπαθούμε να βρούμε ένα εύρος τοπικών ελαχίστων χρησιμοποιούμε διάφορες τεχνικές. Μία από αυτές είναι η ολική βελτιστοποίηση με πολλαπλές εκκινήσεις. Στην πειραματική πορεία που ακολουθήσαμε, χρησιμοποιήσαμε μια παραλλαγή αυτής της μεθόδου. Έχοντας μια τροχιά 40.000 σημείων, ερευνήσαμε το καθένα από αυτά ως προς το τοπικό του ελάχιστο. Η μέθοδος που χρησιμοποιήσαμε μπορεί να περιγραφεί από τον παρακάτω αλγόριθμο. [45] [46] [47] [48]



Σχήμα 8: Σχηματική απεικόνιση ενός αλγορίθμου ολικής βελτιστοποίησης με πολλαπλές εκκινήσεις.

2.2.6 Δυναμική Langevin

Η δυναμική Langevin χρησιμοποιείται σαν θερμοστάτης για το σύστημα. Επιτρέπει να έχουμε σταθερές θερμοκρασίες εντός συστήματος καθ' όλη τη διάρκεια της προσομοίωσης. Η χρήση της βέβαια έχει και άλλες λειτουργίες, καθώς αρχικά χρησιμοποιήθηκε για τη μαθηματική μοντελοποίηση των δυναμικών ενός μοριακού συστήματος. Αναπτύχθηκε από τον Γάλλο φυσικό Langevin με σκοπό τη χρήση απλοποιημένων μοντέλων τα οποία να αντιπροσωπεύουν βαθμούς ελευθερίας που έχουν παραλειφθεί, με τη χρήση στοχαστικών διαφορικών εξισώσεων. [49] [50] [51]

Ο θερμοστάτης του συστήματος υπολογίζει και κρατά σταθερή τη θερμοκρασία του συστήματος κάνοντας χρήση του παρακάτω τύπου του Langevin:

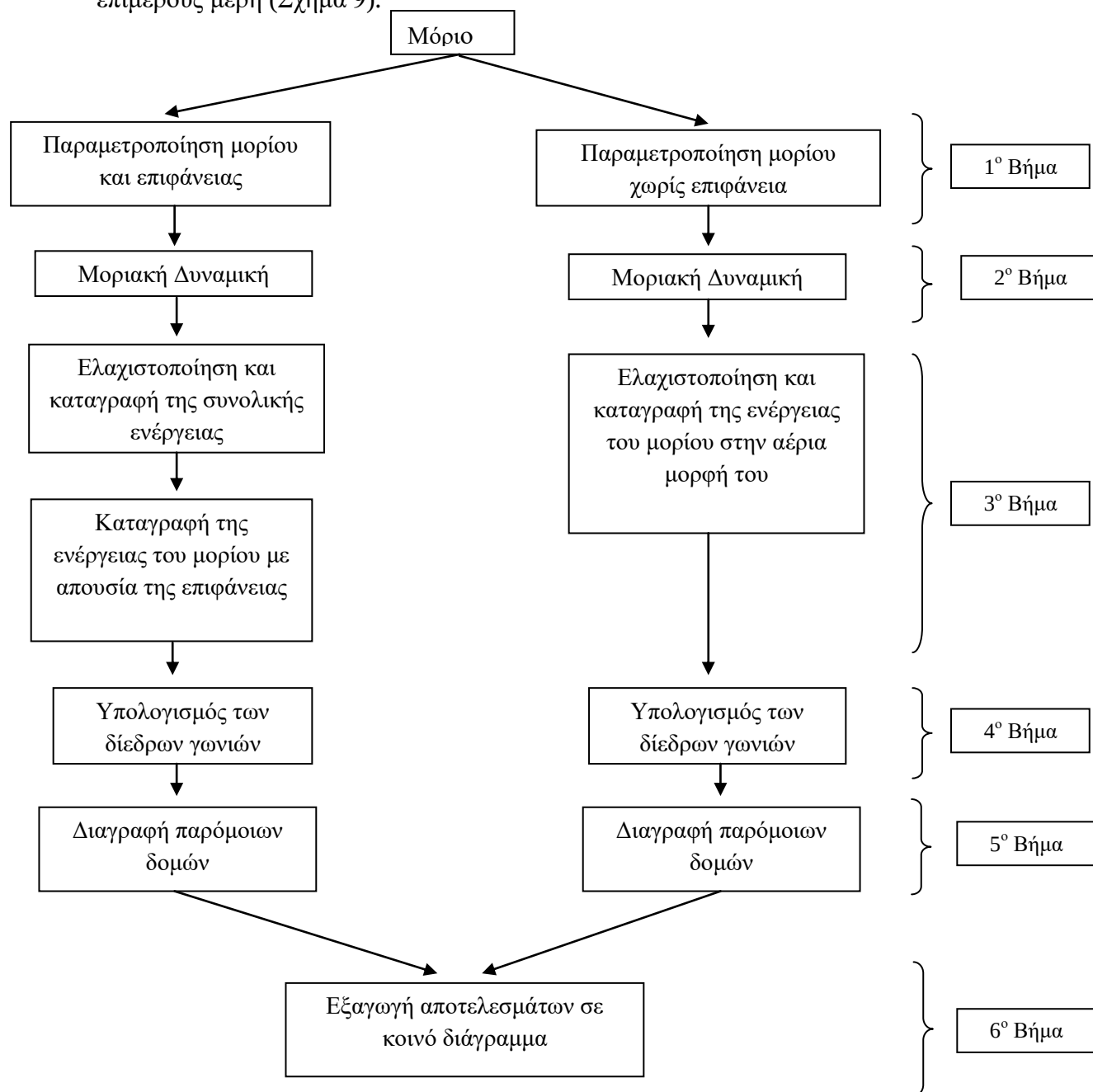
$$M_i = \frac{dv_i}{dt} = -\gamma v_i + F_i + G_i(T)$$

Εξίσωση 26

όπου το F_i είναι η ενδοατομική δύναμη που ασκείται στο σωματίδιο, v_i είναι η ενέργεια, M είναι η μάζα του σωματιδίου, το γ είναι το ιξώδες του υποθετικού μέσου όπου η θερμοκρασία του μέσου είναι T . Τέλος τα σωματίδια υπόκεινται σε γρήγορες μεταβαλλόμενες τυχαίες δυνάμεις G .

2.3.1 Υπολογιστική πορεία

Η υπολογιστική πορεία που ακολουθήθηκε μπορεί να χωριστεί σε έξι βήματα και δύο επιμέρους μέρη (Σχήμα 9).



Σχήμα 9: Σχηματική απεικόνιση του αλγορίθμου που περιγράφει την πειραματική πορεία.

Στο πρώτο βήμα γίνεται η προετοιμασία του εκάστοτε μορίου και της επιφάνειας (όπου έχει χρησιμοποιηθεί). Στο δεύτερο, παίρνει μέρος η διαδικασία της μοριακής δυναμικής. Στο τρίτο γίνεται ελαχιστοποίηση στα συστήματα και υπολογίζεται η ενέργεια μορίων και επιφανειών. Στο τέταρτο βήμα υπολογίζονται οι διέδρες γωνίες των μορίων. Στο πέμπτο γίνεται μια αναζήτηση των ίδιων δομών των μορίων και καταγραφή μόνο των διαφορετικών δομών και, τέλος, στο έκτο βήμα εξάγουμε αποτελέσματα με τη μορφή διαγραμμάτων. Στη συνέχεια θα αναλύσουμε τις τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε βήμα.

Στο πρώτο βήμα, γίνεται η προετοιμασία του μορίου για να ακολουθήσει η μοριακή δυναμική. Αυτό συντελείται με τη βοήθεια ενός προγράμματος προετοιμασίας από το πακέτο AMBER TOOLS και ονομάζεται TLEAP. Εισάγουμε στο TLEAP τα αρχεία που αφορούν την προκαθορισμένη δομή και συντεταγμένες του συστήματος και μας εξάγει αρχεία που αφορούν την τοπολογία των μορίων μαζί με συντεταγμένες και διάφορες άλλες πληροφορίες. Στο πρώτο μέρος εισάγουμε το μόριο με την επιφάνεια και καθορίζουμε το ύψος του μορίου από την επιφάνεια, έτσι ώστε τα αρχεία που θα εξάγει να αφορούν το σύνολο του συστήματος. Στο δεύτερο μέρος εισάγουμε μόνο το μόριο καθώς το μελετούμε σε αέρια μορφή. [52]

Στο δεύτερο βήμα κάνουμε μοριακή δυναμική στο σύστημά μας. Καθορίζουμε τη θερμοκρασία που έχουμε επιλέξει, προσθέτουμε τον υπολογισμό των ηλεκτροστατικών δυνάμεων και κάνουμε οκτώ εκατομμύρια βήματα. Η μοριακή δυναμική γίνεται με τη βοήθεια του προγράμματος NAMD (Nanoscale Molecular Dynamics) και μας εξάγει μια τροχιά 40.000 βημάτων. Και στα δύο μέρη του πειράματος ακολουθείται η ίδια διαδικασία, με τη μοναδική διαφορά ότι στο πρώτο μέρος κρατάμε σταθερά τα άτομα της επιφάνειας για να μην μετακινούνται ενώ στο δεύτερο λόγω απουσίας επιφάνειας το βήμα αυτό παρακάμπτεται. [53]

Στο τρίτο βήμα κάνουμε ελαχιστοποίηση, με τη βοήθεια του NAMD, σε κάθε βήμα που έχουμε πάρει από την τροχιά της μοριακής δυναμικής. Στο πρώτο μέρος κάνουμε ελαχιστοποίηση (5.000 βήματα) πρώτα στο σύνολο του συστήματος (μόριο με επιφάνεια) και καταγράφουμε την ενέργεια. Στη συνέχεια αφαιρούμε την επιφάνεια και υπολογίζουμε με τη χρήση πάλι του NAMD (1^ο βήμα) την στιγμιαία ενέργεια του

μορίου. Στο δεύτερο μέρος, καθώς δεν έχουμε επιφάνεια, κάνουμε ελαχιστοποίηση (5.000 βήματα) και καταγραφή της ενέργειας. [53]

Στο τέταρτο βήμα, και στα δύο μέρη ακολουθούμε την ίδια τακτική. Με τη βοήθεια του PTRAJ, ένα πρόγραμμα που εμπεριέχεται στο AMBER TOOLS, εισάγουμε τις συντεταγμένες των μορίων μετά από κάθε βήμα ελαχιστοποίησης, και υπολογίζουμε τις διέδρες γωνίες. [52]

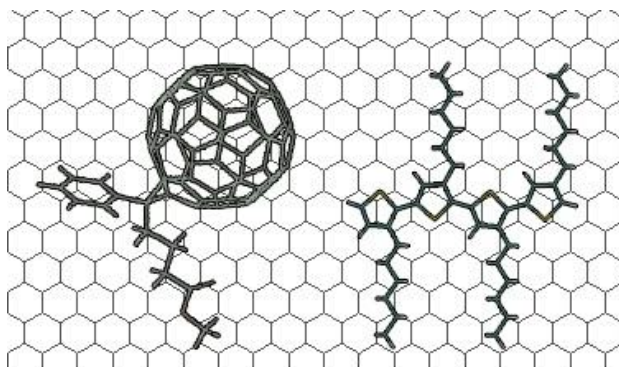
Στο πέμπτο βήμα, όπως και παραπάνω, ακολουθούμε την ίδια τακτική και για τα δύο μέρη. Εισάγουμε ένα αρχείο που εμπεριέχει όλα τα στοιχεία σχετικά με ενέργειες και δομές, σε ένα πρόγραμμα που γράψαμε, με σκοπό να ελέγξει τις διαφορετικές δομές και να επιλέξει να κρατήσει σαν αποτέλεσμα μόνο αυτές που είναι ξεχωριστές. Δηλαδή, συγκρίνει κάθε δομή με τις υπόλοιπες ώστε να πάρουμε ένα αρχείο το οποίο να περιέχει μοναδικές δομές και τις πληροφορίες για τις αντίστοιχες ενέργειες.

Στο έκτο και τελευταίο βήμα του πειράματος, συλλέγουμε τις πληροφορίες και τις κατατάσσουμε ανά μόρια. Δηλαδή, συλλέγουμε τις πληροφορίες για κάθε μόριο ξεχωριστά για όλες τις επιφάνειες που τοποθετήθηκαν και την αέρια φάση και μελετούμε τη δομή που προκύπτει από τον υπολογισμό των διέδρων γωνιών σε ένα κοινό διάγραμμα για κάθε γωνία. Το διάγραμμα προκύπτει από διάφορες παραμέτρους που έχουμε ορίσει. Στον οριζόντιο άξονα ορίσαμε τις γωνίες της εκάστοτε δομής σε μοίρες από 0-360 (στις αρνητικές τιμές προστέθηκαν 360 μοίρες) και στον κάθετο η πιθανότητα κατανομής. Για να υπολογίσουμε την πιθανότητα κατανομής, χρησιμοποιήθηκε ένας κώδικας (σε γλώσσα προγραμματισμού FORTRAN) ο οποίος έκανε την κατανομή ανά 10 μοίρες ώστε να πάρουμε μια πιο ομαλή καμπύλη. Τα διαγράμματα δημιουργήθηκαν με χρήση του GNUPLOT με ίδιες παραμέτρους ώστε να μπορούν να συγκριθούν μεταξύ τους τα επιμέρους διαγράμματα. Δημιουργήσαμε ξεχωριστά διαγράμματα για κάθε διέδρη γωνία του μορίου στις διαφορετικές επιφάνειες χρησιμοποιώντας πάντα ως σημείο αναφοράς την καμπύλη που προκύπτει από την αέρια διαμόρφωση.

2.3.2 Επιφάνεια γραφενίου

Η πρώτη επιφάνεια που μελετήθηκε ήταν αυτή του γραφενίου. Κατασκευάσαμε με τη χρήση του VMD μια μονατομική επιφάνεια γραφενίου διαστάσεων 100nm×100nm

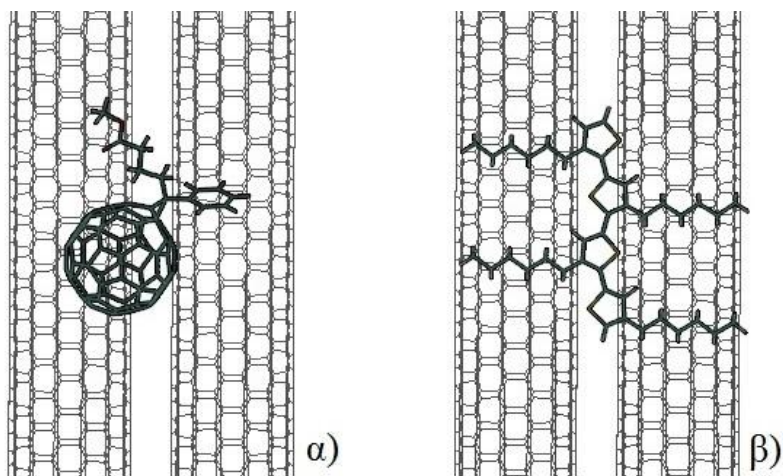
στη διάταξη Armchair. Τοποθετήθηκε και μελετήθηκε το PCBM σε θερμοκρασία 600 Kelvin και το 3HT4 σε θερμοκρασία 400 Kelvin.



Εικόνα 10: Απεικόνιση PCBM και 3HT4 σε επιφάνεια γραφενίου.

2.3.3 Επιφάνεια νανοσωλήνων

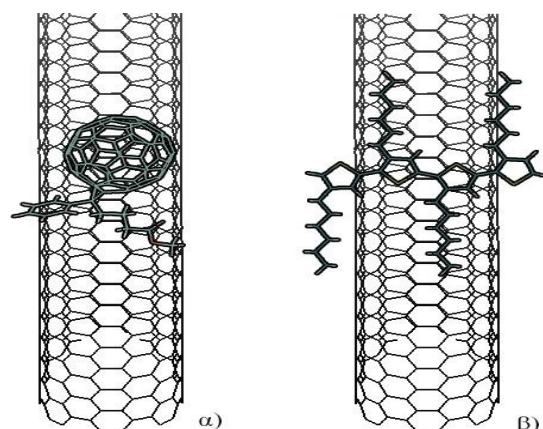
Η δεύτερη επιφάνεια που μελετήθηκε αποτελούνταν από έξι μονού τοιχώματος νανοσωλήνες άνθρακα ίδιου μεγέθους και προσανατολισμένους παράλληλα μεταξύ τους. Κατασκευάστηκαν με χρήση του VMD με $n=m=7$ και μήκος τα 10 nm σε μορφή Armchair. Η απόσταση μεταξύ των νανοσωλήνων της επιφάνειας υπολογίστηκαν με τη τοποθέτηση δύο εξ αυτών σε ένα σύνολο διαφορετικών αποστάσεων μεταξύ τους και ελαχιστοποίηση της ενέργειας του συστήματος. Η απόσταση αυτή υπολογίστηκε στα 12.7 Angstrom και με βάση αυτή τοποθετήθηκαν παράλληλα μεταξύ τους. Το PCBM μελετήθηκε στους 600 Kelvin και το 3HT4 στους 400 Kelvin.



Εικόνα 11: Απεικόνιση α) PCBM και β) 3HT4 σε επιφάνειες νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος.

2.3.4 Επιφάνεια νανοσωλήνα μικρής διαμέτρου (1 nm)

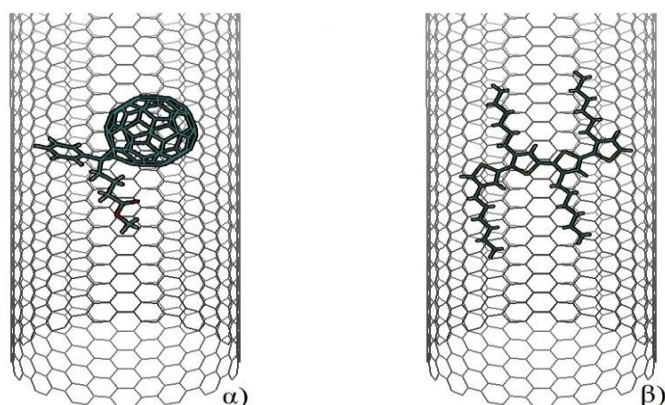
Η τρίτη επιφάνεια που μελετήθηκε είναι ίδια με την προηγούμενη με τη μόνη διαφορά ότι χρησιμοποιούμε μόνο έναν νανοσωλήνα άνθρακα μονού τοιχώματος και πάλι. Η κατασκευή του έγινε με το VMD. Το PCBM μελετήθηκε στους 400 Kelvin όπως και το 3HT4.



Εικόνα 12: Απεικόνιση της πρώτης τροχιάς α) PCBM και β) 3HT4 σε νανοσωλήνα μονού τοιχώματος και ακτίνας 0.9nm στη θερμοκρασία των 400 Kelvin.

2.3.5 Επιφάνεια νανοσωλήνα μεγαλύτερης διαμέτρου (2 nm)

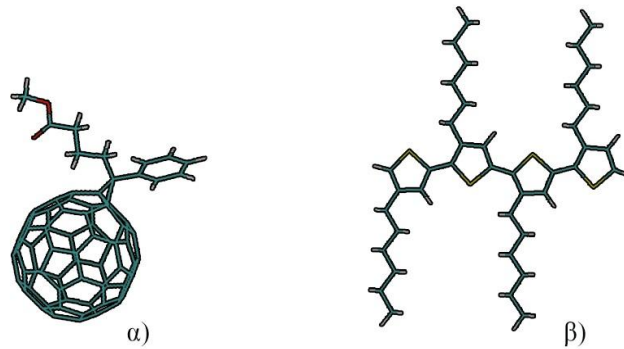
Η τελευταία επιφάνεια που ερευνήθηκε αποτελείται από έναν μονού τοιχώματος νανοσωλήνα άνθρακα με διάμετρο κοντά στα 2 nm. Το n και m είναι 15 και το μήκος του φτάνει τα 10 nm. Η δομή του είναι Armchair και κατασκευάστηκε, όπως και όλες οι επιφάνειες, με το VMD. Το PCBM και 3HT4 μελετήθηκαν στους 400 Kelvin.



Εικόνα 13: Απεικόνιση της πρώτης τροχιάς α) PCBM και β) 3HT4 σε νανοσωλήνα μονού τοιχώματος και ακτίνας 2nm στη θερμοκρασία των 400 Kelvin που προέκυψε ύστερα από προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής.

2.3.6 Αέρια μορφή (gas phase)

Στο τελευταίο πείραμα ερευνήσαμε τα τρία μόρια στην αέρια τους μορφή, χωρίς να δέχονται κάποιος αλληλεπιδράσεις από επιφάνειες. Οι θερμοκρασίες που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι 600 Kelvin για το PCBM και οι 400 Kelvin για το 3HT4.

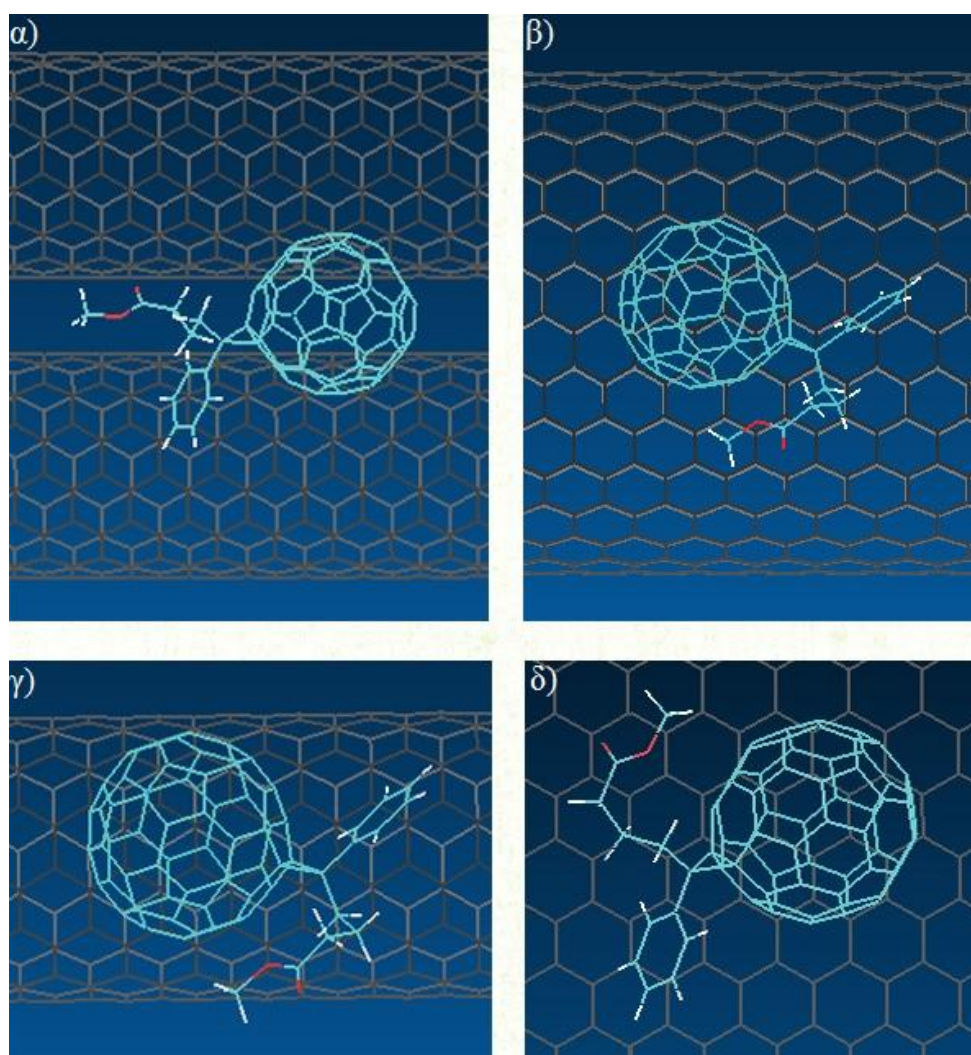


Εικόνα 14: Απεικόνιση του α) PCBM και β) 3HT4 απουσία επιφάνειας.

3 Αποτελέσματα και σχολιασμός

3.1 Αποτελέσματα της συνολικής ενέργειας και της ενέργειας προσρόφησης για το PCBM

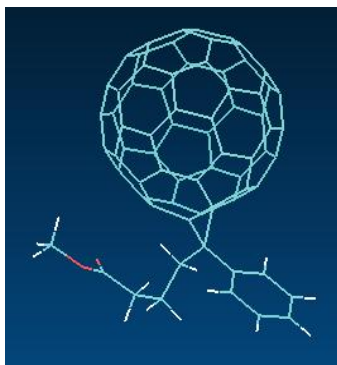
Για το PCBM, μπορείτε να δείτε στην εικόνα 15 την ενεργειακά προτιμητέα δομή του μορίου με παρουσία επιφάνειας. Δηλαδή, την δομή με την μικρότερη ενέργεια σε όλο το σύστημα που μελετήσαμε.



Εικόνα 15: Αναπαράσταση της δομής του PCBM με την ελάχιστη ενέργεια συστήματος για α) επιφάνεια νανοσωλήνων άνθρακα, β) επιφάνεια νανοσωλήνα άνθρακα ακτίνας 1 nm, γ) επιφάνεια νανοσωλήνα άνθρακα ακτίνας 0.48 nm και δ) επιφάνεια γραφενίου.

Παρατηρώντας την παραπάνω εικόνα, μπορούμε να δούμε ότι η δομή του μορίου παραμένει σχεδόν σταθερή σε όλες τις περιπτώσεις, με μικρές αλλαγές σε σημεία της ουράς του PCBM και ο δακτύλιος παίρνει μια κλίση περίπου 45 μοιρών από το

υπόστρωμα. Στην εικόνα 16 μπορείτε να δείτε τη δομή του μορίου στην αέρια φάση, όπου και πάλι παρατηρούμε μια παρόμοια δομή.



Εικόνα 16: Δομή του PCBM με την ελάχιστη ενέργεια στην αέρια φάση.

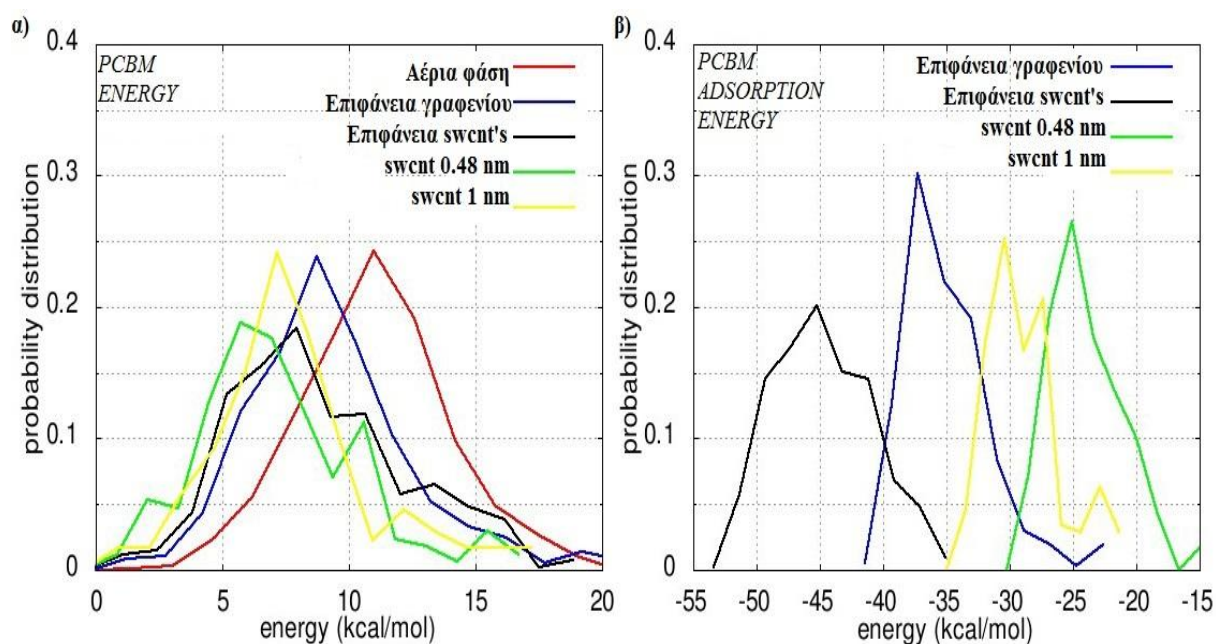
Στον παρακάτω πίνακα, μπορείτε να δείτε την ελάχιστη ενέργεια που βρήκαμε συνολικά στο σύστημα και πόσες διαφορετικές δομές μελετήσαμε για το PCBM.

Πίνακας 1: Η ελάχιστη ενέργεια και ο αριθμός των διαφορετικών δομών που παρατηρήθηκε στο μόριο στα διαφορετικά συστήματα που μελετήσαμε.

PCBM	ΕΝΕΡΓΕΙΑ (kcal/mol)	ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΔΟΜΕΣ
Αέρια φάση	696.41	1.412
Επιφάνεια νανοςωλήνων	651.25	412
Γραφένιο	660.48	365
Νανοςωλήνας 0.48 nm	672.55	170
Νανοςωλήνας 1 nm	667.33	174

Στην εικόνα 17α), μπορείτε να δείτε την διασπορά της ενέργειας από την τιμή της ενεργειακά ελάχιστης του συστήματος. Παρατηρούμε τον νανοςωλήνα άνθρακα μικρής και μεγαλύτερης διαμέτρου να έχει την μικρότερη απομάκρυνση, ενώ την μεγαλύτερη η αέρια φάση. Στην εικόνα 17 β), βλέπουμε την ενέργεια προσρόφησης, όπου η επιφάνεια των νανοςωλήνων άνθρακα έχει τη μεγαλύτερη τιμή και η μικρότερη να ανήκει στον νανοςωλήνα άνθρακα μικρότερης διαμέτρου.

Η προσρόφηση του γραφενίου είναι στα -38 kcal/mol, της επιφάνειας νανοςωλήνων άνθρακα -45 kcal/mol, του νανοςωλήνα άνθρακα μικρού διαμέτρου στα -25 kcal/mol και τέλος, του νανοςωλήνα άνθρακα μεγαλύτερης διαμέτρου στα -30 kcal/mol.

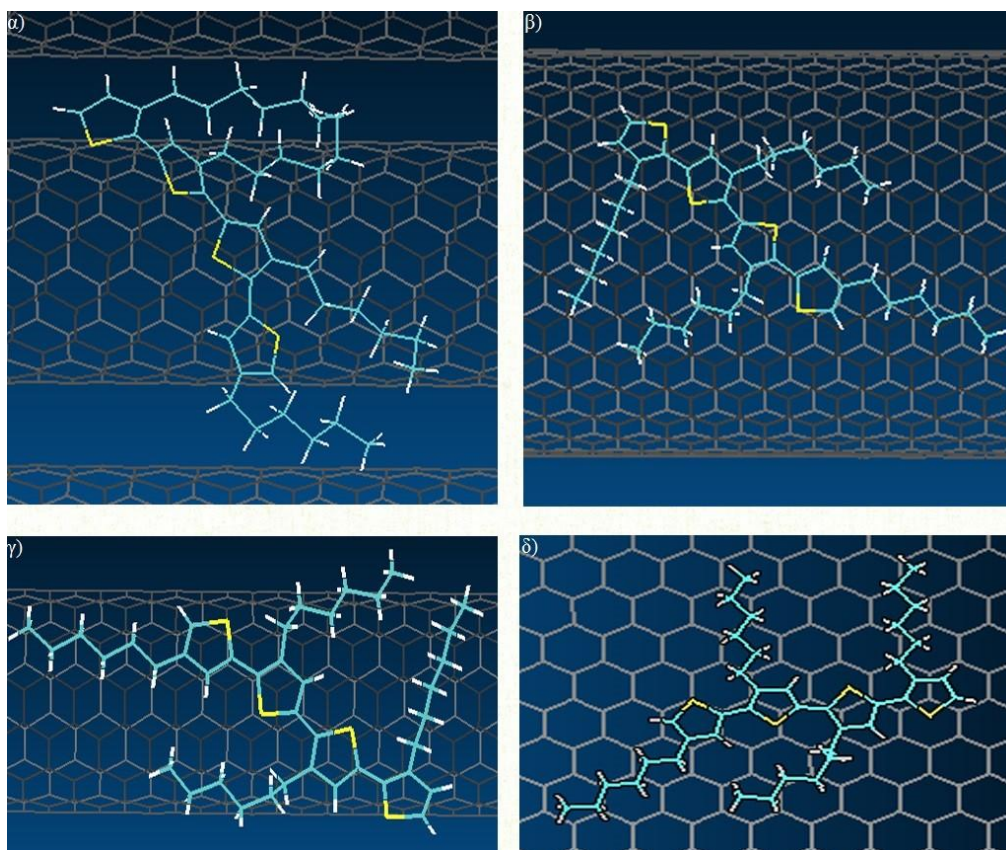


Εικόνα 17: Απεικόνιση μέσω διαγραμμάτων α) της διασποράς της ενέργειας από την ελάχιστη ενέργεια και β) της προσρόφησης σε διαφορετικά υποστρώματα. Η κόκκινη γραμμή απεικονίζει την αέρια φάση, η μπλε την επιφάνεια γραφενίου, η μαύρη την επιφάνεια νανοσωλήνων άνθρακα, η πράσινη υπόστρωμα νανοσωλήνα άνθρακα ακτίνας 0.48 nm και η κίτρινη υπόστρωμα νανοσωλήνα άνθρακα ακτίνας 1 nm.

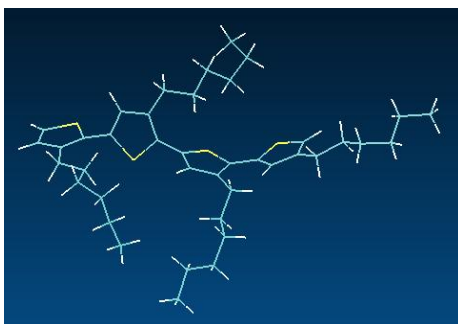
3.2 Αποτελέσματα της συνολικής ενέργειας και της ενέργειας προσρόφησης για το 3HT4.

Στη περίπτωση του 3HT4, μπορείτε να δείτε στην εικόνα 18 την ενεργειακά προτιμητέα δομή του μορίου με παρουσία επιφάνειας.

Παρατηρώντας την παρακάτω εικόνα, μπορούμε να δούμε ότι η δομή του μορίου παραμένει σταθερή σε όλες τις περιπτώσεις με τις ουρές του 3HT4 να είναι απλωμένες στην επιφάνεια και ο κύριος κορμός να παραμένει και αυτός απλωμένος. Στην εικόνα 19 μπορείτε να δείτε τη δομή του μορίου στην αέρια φάση, όπου παρατηρούμε μια σχετικά διαφορετική δομή του μορίου. Ενώ οι ουρές του μορίου προτιμούν την απλωμένη μορφή που παρατηρήσαμε και παραπάνω, ο κύριος κορμός προτιμά μια δομή εντελώς διαφορετική.



Εικόνα 18: Αναπαράσταση της δομής του ZHT4 με την ελάχιστη ενέργεια συστήματος για α) επιφάνεια νανοσωλήνων άνθρακα, β) επιφάνεια νανοσωλήνα άνθρακα ακτίνας 1 nm, γ) επιφάνεια νανοσωλήνα άνθρακα ακτίνας 0.48 nm και δ) επιφάνεια γραφενίου.



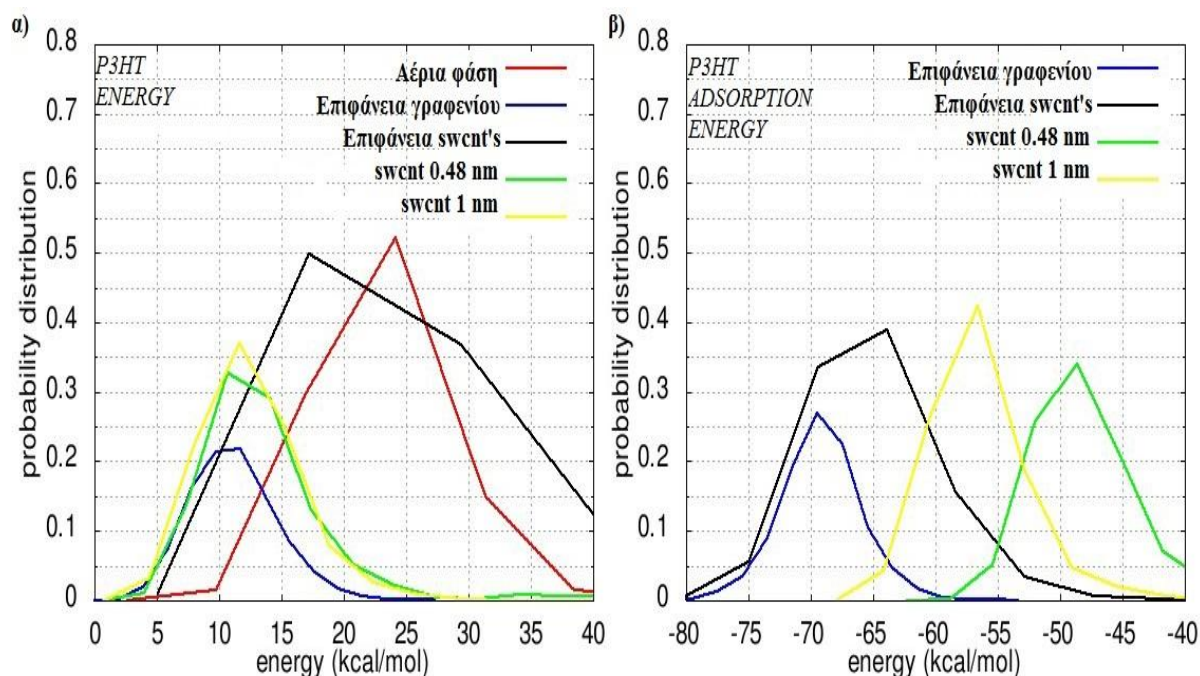
Εικόνα 19: Δομή του P3ZHT4 με την ελάχιστη ενέργεια στην αέρια φάση.

Στο παρακάτω πίνακα, μπορείτε να δείτε την ελάχιστη ενέργεια που βρήκαμε συνολικά στο σύστημα και πόσες διαφορετικές δομές μελετήσαμε για το ZHT4.

Πίνακας 2: Η ελάχιστη ενέργεια και ο αριθμός των διαφορετικών δομών που παρατηρήθηκε στο μόριο στα διαφορετικά συστήματα που μελετήσαμε.

3HT4	ΕΝΕΡΓΕΙΑ (kcal/mol)	ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΔΟΜΕΣ
Αέρια φάση	-10.06	31372
Επιφάνεια νανοσωλήνων	-56.54	13405
Γραφένιο	-71.81	6742
Νανοσωλήνας 0.48 nm	-54.18	8098
Νανοσωλήνας 1 nm	-61.20	7399

Στην εικόνα 20α), μπορείτε να δείτε την διασπορά της ενέργειας από την τιμή της ενεργειακά ελάχιστης του συστήματος. Παρατηρούμε τρία υποστρώματα να έχουν την μικρότερη απομάκρυνση (νανοσωλήνας άνθρακα μικρής και μεγαλύτερης διαμέτρου και επιφάνεια γραφενίου), ενώ την μεγαλύτερη η αέρια φάση. Στην εικόνα 20 β), βλέπουμε την ενέργεια προσρόφησης, όπου η επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα και του γραφενίου έχουν τη μεγαλύτερη τιμή και η μικρότερη να ανήκει στον νανοσωλήνα άνθρακα μικρότερης διαμέτρου.



Εικόνα 20: Απεικόνιση μέσω διαγραμμάτων α) της διασποράς της ενέργειας από την ελάχιστη ενέργεια και β) της προσρόφησης σε διαφορετικά υποστρώματα. Η κόκκινη γραμμή απεικονίζει την αέρια φάση, η μπλε την επιφάνεια γραφενίου, η μαύρη την επιφάνεια νανοσωλήνων άνθρακα, η πράσινη υπόστρωμα νανοσωλήνα άνθρακα ακτίνας 0.48 nm και η κίτρινη υπόστρωμα νανοσωλήνα άνθρακα ακτίνας 1 nm.

Η προσρόφηση του γραφενίου είναι στα -70 kcal/mol, της επιφάνειας νανοσωλήνων άνθρακα -65 kcal/mol, του νανοσωλήνα άνθρακα μικρού διαμέτρου στα -50 kcal/mol και τέλος, του νανοσωλήνα άνθρακα μεγαλύτερης διαμέτρου στα -57 kcal/mol.

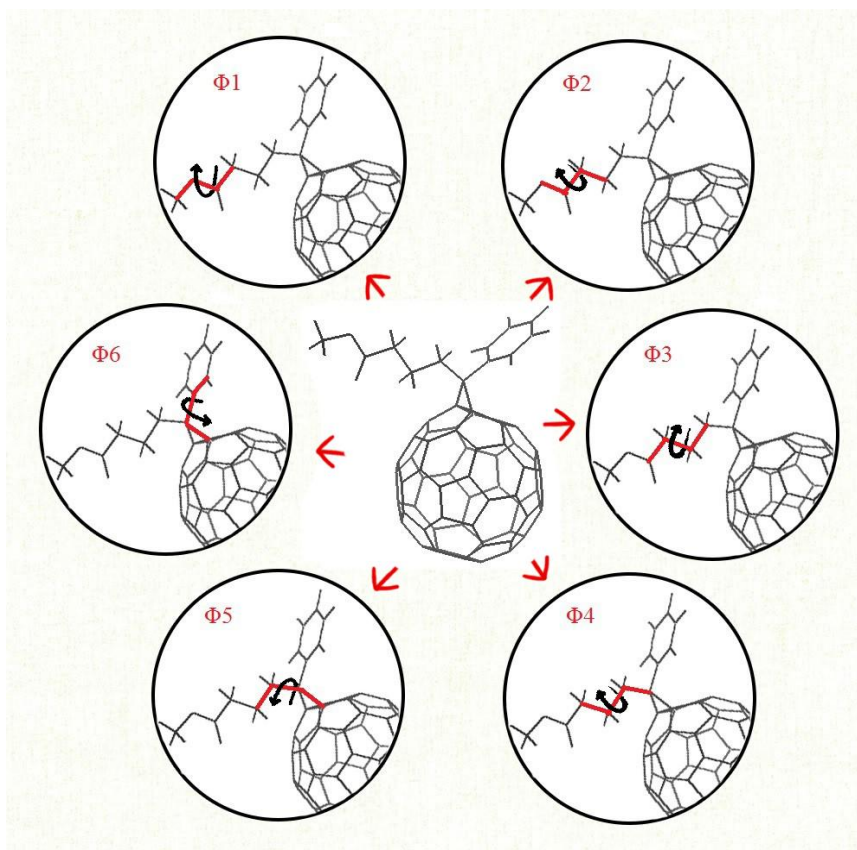
3.3 Αποτελέσματα και σχολιασμός για το PCBM.

Στον παρακάτω πίνακα περιγράφονται οι επιφάνειες στις οποίες μελετήθηκε το PCBM.

Πίνακας 3: Επιφάνειες στις οποίες μελετήθηκε το μόριο PCBM.

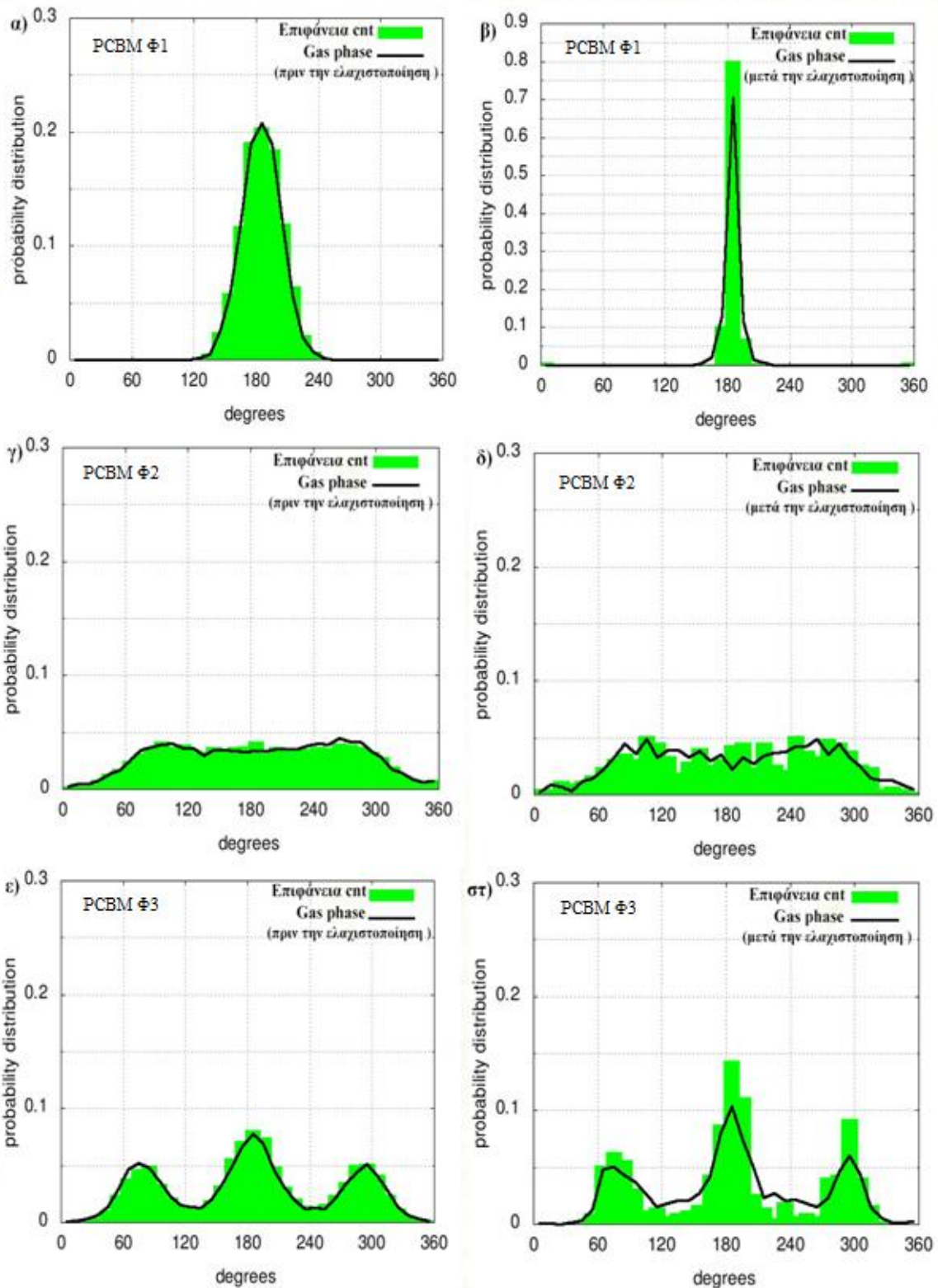
Μόριο	Επιφάνειες				
PCBM	Απουσία επιφάνειας (gas phase)	Νανοσωλήνες άνθρακα	Γραφένιο	Νανοσωλήνας άνθρακα διαμέτρου 1nm	Νανοσωλήνας άνθρακα διαμέτρου 2nm

Για να μελετήσουμε τη δομή του μορίου, χωρίσαμε σε έξι διέδρες γωνίες την ουρά του PCBM και τους δώσαμε ξεχωριστά ονόματα για λόγους ευκολίας. Στην παρακάτω εικόνα γίνεται η αντιστοίχιση των ονομάτων που ορίσαμε στις αντίστοιχες διέδρες γωνίες.



Εικόνα 21: Σχηματική κατηγοριοποίηση των ονομάτων που ορίσαμε στις διεδρες γωνίες της ουράς του PCBM.

Οι πέντε πρώτες γωνίες χαρακτηρίζουν τη δομή της κύριας ουράς, ενώ η τελευταία τη δομή του δακτυλίου. Οι διαφορετικές δομές του μορίου θα συγκριθούν με σημείο αναφοράς την αέρια φάση του μορίου. Για να ολοκληρωθεί ο πλήρης χαρακτηρισμός της δομής, υπολογίσαμε και τις αποστάσεις των ατόμων του οξυγόνου από την εκάστοτε επιφάνεια.



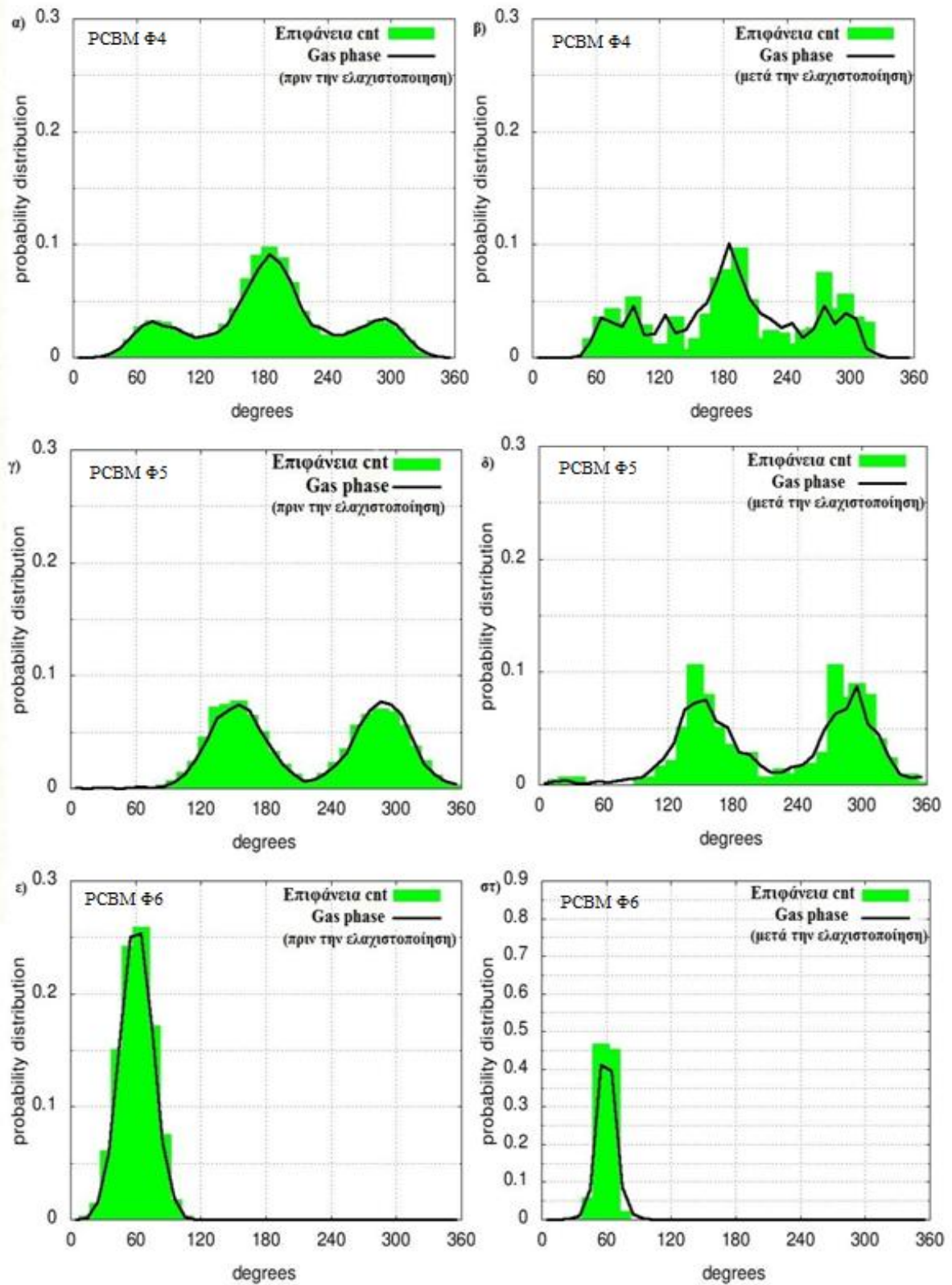
Εικόνα 22: Αναπαράσταση της πιθανότητας κατανομής σε συνάρτηση με τις μοίρες των γωνιών για α), γ) και ε) πριν την ελαχιστοποίηση του PCBM για τις γωνίες Φ1, Φ2 και Φ3 αντίστοιχα και αναλόγως για μετά την ελαχιστοποίηση β), δ) και στ). Το πράσινο αναπαριστά την κατανομή των γωνιών με επιφάνεια νανοσωλήνων άνθρακα, ενώ η μαύρη γραμμή τη κατανομή με απουσία επιφάνειας.

Η πρώτη επιφάνεια που μελετήσαμε είναι το μόριο του PCBM πάνω σε επιφάνεια έξι νανοσωλήνων άνθρακα τοποθετημένων παράλληλα ο ένας δίπλα στον άλλον.

Για την Φ1 γωνία του μορίου, κατά τον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 22 α)), παρατηρούμε μια πιθανότητα κατανομής που ξεκινά στις 120 και φτάνει στις 240 μοίρες. Την πιθανότητα αυτήν ακολουθεί τόσο η επιφάνεια όσο και η αέρια μορφή του μορίου. Στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 22 β)), παρατηρούμε μια ομοιόμορφη πιθανότητα κατανομής στις 180 μοίρες και για τις δυο περιπτώσεις του μορίου.

Για τη Φ2 γωνία, στον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 22 γ)), δεν παρατηρείται κάποια προτιμητέα δομή της διέδρης γωνίας, ενώ στον στατικό, (εικόνα 22 δ)), υπάρχει μια τάση τόσο στην αέρια όσο και στην περίπτωση επιφάνειας, μιας μικρής πιθανότητας κατανομής στις 100, 200 και 250 περίπου μοίρες, χωρίς όμως σημαντικές διαφορές.

Για την Φ3 γωνία, κατά τον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 22 ε)), βλέπουμε μια πιθανότητα κατανομής στην αέρια φάση και με παρουσία των νανοσωλήνων, με προτιμητέα δομή τις 70, 180 και 300 μοίρες. Ενδιαφέρον παρουσιάζεται στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 22 στ)), όπου βλέπουμε μια αύξηση της πιθανότητας κατανομής στις ίδιες μοίρες. Επίσης, η παρουσία των νανοσωλήνων επηρεάζει αρκετά την προτιμητέα δομή, εμφανίζοντας μέγιστο στις 180 μοίρες με μια μικρή διαφορά σε σχέση με την αέρια φάση στις 70 μοίρες και πιο σημαντικές αυτές στις 180 και 300.

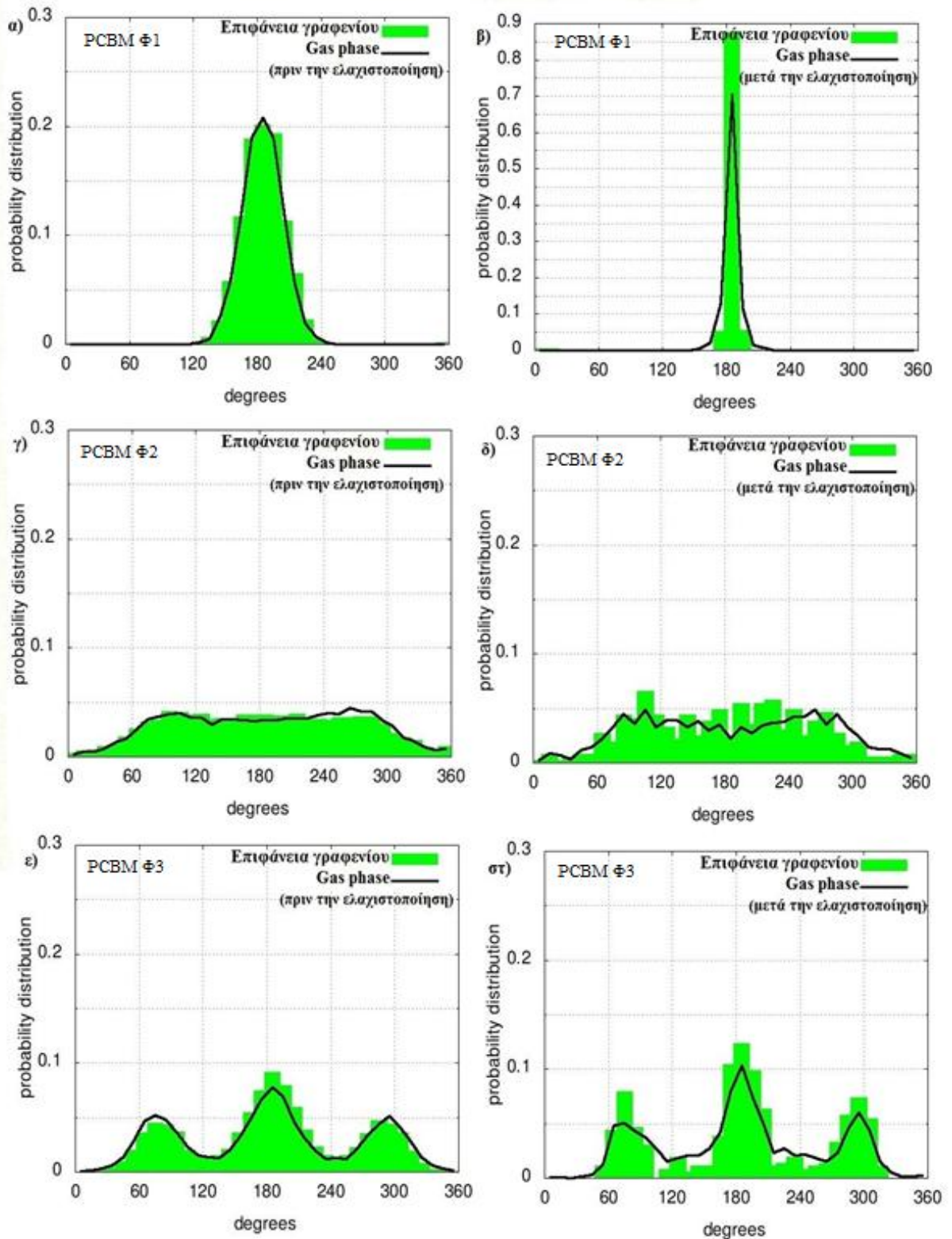


Εικόνα 23: Αναπαράσταση της πιθανότητας κατανομής σε συνάρτηση με τις μοίρες των γωνιών για α), γ) και ε) πριν την ελαχιστοποίηση του PCBM για τις γωνίες Φ4, Φ5 και Φ6 αντίστοιχα και αναλόγως για μετά την ελαχιστοποίηση β), δ) και στ). Το πράσινο αναπαριστά την κατανομή των γωνιών με επιφάνεια νανοςωλήνων άνθρακα, ενώ η μαύρη γραμμή τη κατανομή με απουσία επιφάνειας.

Η Φ4 γωνία στον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 23 α)), εμφανίζει παρόμοια συμπεριφορά στην αέρια κατάσταση του μορίου αλλά και με παρουσία επιφάνειας. Οι προτιμητέες γωνίες παρουσιάζονται στις 80, 180 και 300 μοίρες με πιο σημαντική τις 180. Στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 23 β)), παρατηρούμε μια παρόμοια συμπεριφορά με προτιμητέες δομές κοντά στις 80, 180 και 280 μοίρες. Αυξημένη πιθανότητα κατανομής παρουσιάζει στις 280 μοίρες όταν υπάρχει επιφάνεια νανοσωλήνων σε σχέση με την αέρια φάση ενώ οι άλλες δύο κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα.

Όσον αφορά την Φ5 γωνία, στον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 23 γ)), βλέπουμε μια ομοιόμορφη κατανομή γύρω από τις 150 και 280 μοίρες και στις δυο περιπτώσεις που μελετάμε. Στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 23 δ)), παρατηρούμε μια μικρή αύξηση της κατανομής στις 150 και 270 περίπου μοίρες, ακολουθώντας τη προτιμητέα δομή της αέριας φάσης.

Τέλος, η Φ6 γωνία στον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 23 ε)), παρουσιάζει μια πιθανότητα κατανομής γύρω από τις 60 μοίρες ενώ στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 23 στ)), βλέπουμε μια πιο συγκεντρωμένη κατανομή στις ίδιες μοίρες και μια μικρή αύξηση της πιθανότητας κατανομής με παρουσία επιφάνειας.



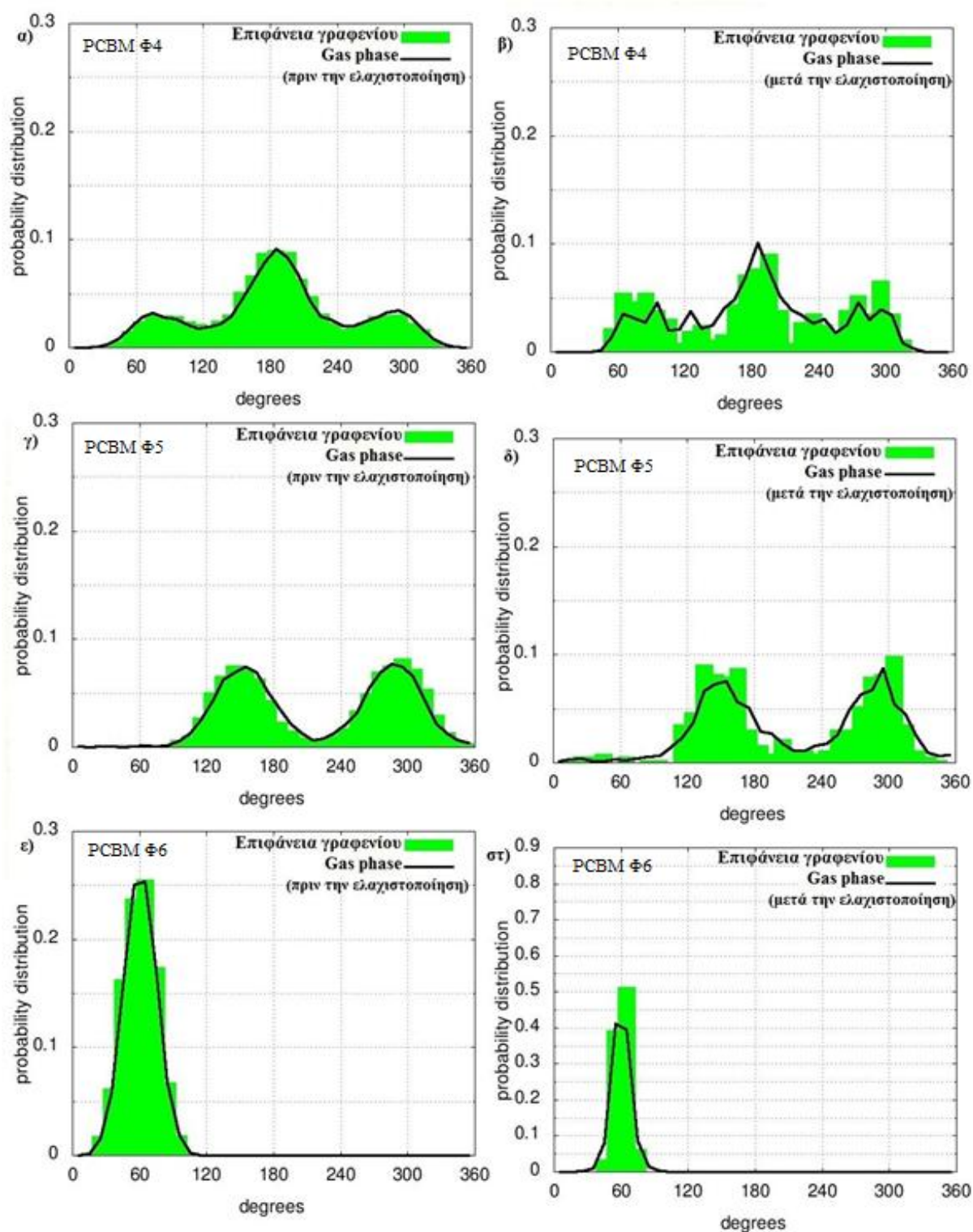
Εικόνα 24: Αναπαράσταση της πιθανότητας κατανομής σε συνάρτηση με τις μοίρες των γωνιών για α), γ) και ε) πριν την ελαχιστοποίηση του PCBM για τις γωνίες Φ1, Φ2 και Φ3 αντίστοιχα και αναλόγως για μετά την ελαχιστοποίηση β), δ) και στ). Το πράσινο αναπαριστά την κατανομή των γωνιών με επιφάνεια γραφενίου, ενώ η μαύρη γραμμή τη κατανομή με απουσία επιφάνειας.

Η δεύτερη επιφάνεια που μελετήθηκε είναι αυτή του γραφενίου όπου, όπως και πριν, τοποθετήθηκε το μόριο του PCBM και μελετήθηκε σε σχέση με την αέρια φάση του ίδιου μορίου.

Παρατηρώντας τη $\Phi 1$ γωνία του μορίου στον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 24 α)), βλέπουμε μια κορυφή της καμπύλης της πιθανότητας κατανομής, γύρω από τις 180 μοίρες, με τις δυο περιπτώσεις που μελετάμε να συμβαδίζουν. Στον στατικό όμως υπολογισμό (εικόνα 24 β)), βλέπουμε μια πιο συγκεντρωμένη κατανομή στις 180 μοίρες. Επίσης, παρατηρούμε και μια αύξηση αρκετά σημαντική της πιθανότητας κατανομής της γωνίας όταν υπάρχει επιφάνεια και της αέριας φάσης.

Συνεχίζοντας με τη $\Phi 2$ γωνία, κατά τον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 24 γ)), βλέπουμε πως δεν υπάρχει κάποια συγκεκριμένη προτιμητέα δομή της γωνίας που μελετάμε, ούτε στην αέρια κατάσταση αλλά και ούτε με την αλληλεπίδραση της επιφάνειας του γραφενίου. Προχωρώντας στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 24 δ)), βλέπουμε μια παρόμοια συμπεριφορά με πριν, με τη μόνη διαφορά τη μικρή αύξηση της πιθανότητας κατανομής στις 100 περίπου μοίρες με παρουσία επιφάνειας.

Η $\Phi 3$ γωνία, στον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 24 ε)), παρουσιάζει τρεις προτιμητέες δομές στις 80, 180 και 290 μοίρες, με μεγαλύτερη στις 180. Η αέρια φάση και η περίπτωση της επιφάνειας του γραφενίου, ακολουθούν το ίδιο μοτίβο, εκτός από τις 180 μοίρες, όπου η επιφάνεια προκαλεί μια μικρή αύξηση της πιθανότητας κατανομής. Στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 24 στ)), παρατηρούμε τρεις κορυφές στις 80, 180 και 290 μοίρες αντίστοιχα. Παρατηρούμε επίσης μικρές διαφορές όσον αφορά την παρουσία της επιφάνειας, όπου αυξάνεται η πιθανότητα κατανομής και στις τρεις κορυφές.

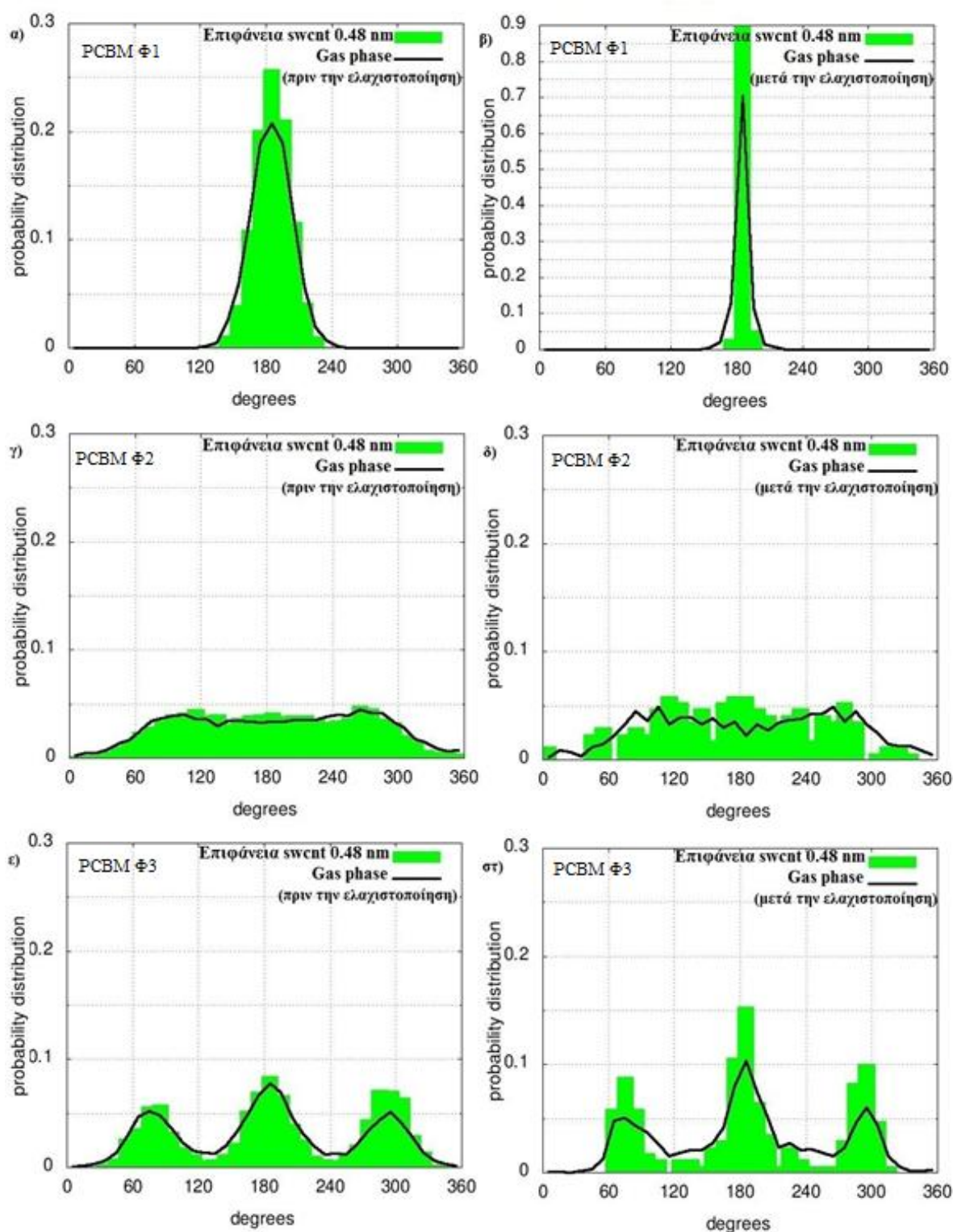


Εικόνα 25: Αναπαράσταση της πιθανότητας κατανομής σε συνάρτηση με τις μοίρες των γωνιών για α), γ) και ε) πριν την ελαχιστοποίηση του PCBM για τις γωνίες Φ4, Φ5 και Φ6 αντίστοιχα και αναλόγως για μετά την ελαχιστοποίηση β), δ) και στ). Το πράσινο αναπαριστά την κατανομή των γωνιών με επιφάνεια γραφενίου, ενώ η μαύρη γραμμή τη κατανομή με απουσία επιφάνειας.

Κοιτώντας τη Φ4 γωνία κατά τον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 25α)), βλέπουμε την πιθανότητα κατανομής των γωνιών γύρω από τις 80, 180 και 290 μοίρες, με σημαντική διαφορά αυτή των 180. Η αέρια φάση και η επιφάνεια ακολουθούν τις ίδιες δομές. Προχωρώντας στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 25 β)), βλέπουμε μια αύξηση της κατανομής όταν υπάρχει παρουσία επιφάνειας, στις 80 και 290 μοίρες, ενώ στις 180 μοίρες βλέπουμε μια μικρή αύξηση της πιθανότητας κατανομής της αέριας φάσης του μορίου.

Η Φ5 γωνία στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 25 γ)), εμφανίζει γύρω από τις 150 και 280 μοίρες αυξημένη κατανομή και στις δυο περιπτώσεις που μελετούμε. Στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 25 δ)), βλέπουμε παρόμοια κατανομή με πριν, όμως παρατηρούμε και μια μικρή αύξηση στη περίπτωση του γραφενίου.

Τέλος, η Φ6 γωνία κατά τον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 25 ε)), παρουσιάζει κατανομή γύρω από τις 60 μοίρες και για τις δυο περιπτώσεις που μελετήθηκαν. Παρατηρώντας όμως το διάγραμμα που προκύπτει από τον στατικό υπολογισμό (εικόνα 25 στ)), βλέπουμε μια πιθανότητα κατανομής που παραμένει στις 60 μοίρες, αλλά αρκετά αυξημένη σε σχέση με το προηγούμενο διάγραμμα. Η αλληλεπίδραση της επιφάνειας αυξάνει και την πιθανότητα κατανομής σε ένα αρκετά μεγάλο βαθμό σε σχέση με αυτή της αέριας φάσης.



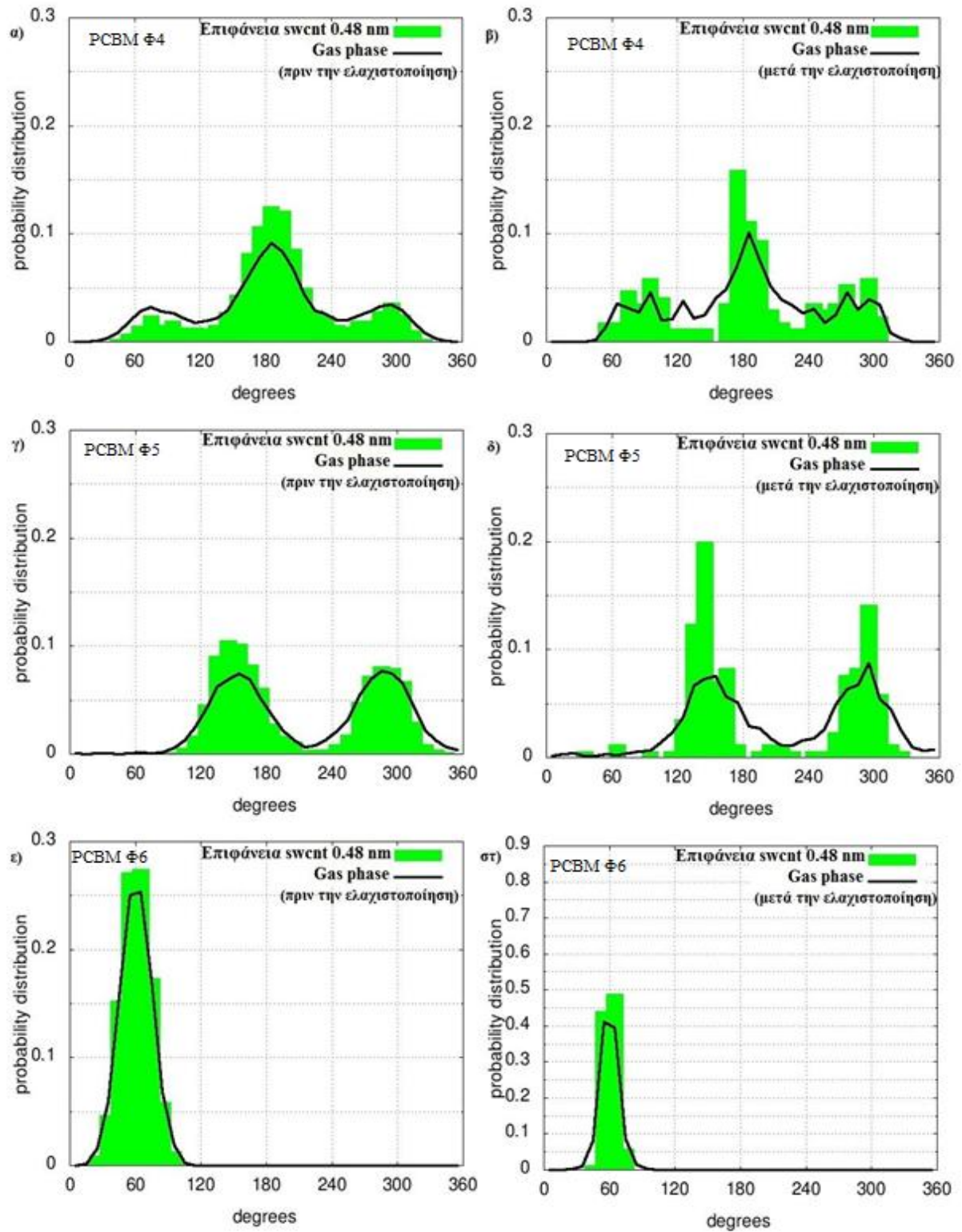
Εικόνα 26: Αναπαράσταση της πιθανότητας κατανομής σε συνάρτηση με τις μοίρες των γωνιών για α), γ) και ε) πριν την ελαχιστοποίηση του PCBM για τις γωνίες Φ1, Φ2 και Φ3 αντίστοιχα και αναλόγως για μετά την ελαχιστοποίηση β), δ) και στ). Το πράσινο αναπαριστά την κατανομή των γωνιών με επιφάνεια μονού τοιχώματος νανοςωλήνα άνθρακα διαμέτρου 0.48 nm, ενώ η μαύρη γραμμή τη κατανομή με απουσία επιφάνειας.

Η τρίτη επιφάνεια που μελετήθηκε είναι αυτή του μονού τοιχώματος νανοσωλήνα άνθρακα διαμέτρου 0.48 nm, όπου τοποθετήθηκε το μόριο του PCBM και μελετήθηκε σε σχέση με την αέρια φάση του ίδιου μορίου.

Ξεκινώντας με τη Φ1 γωνία στο δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 26 α)), βλέπουμε μια πιθανότητα κατανομής γύρω από τις 180 μοίρες και για την αέρια φάση αλλά και για αυτή του νανοσωλήνα. Επίσης, παρατηρείται και μια αύξηση της πιθανότητας κατανομής λόγω της παρουσίας του νανοσωλήνα. Συνεχίζοντας με τον στατικό υπολογισμό (εικόνα 26 β)), παρατηρούμε την πιθανότητα κατανομής να επικεντρώνεται στις 180 μοίρες και αυξημένη σημαντικά και στις δυο περιπτώσεις με σημαντικότερη αυτή του νανοσωλήνα άνθρακα.

Έπειτα, μελετώντας την Φ2 γωνία κατά τον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 26 γ)), δεν βλέπουμε κάποια συγκεκριμένη επιθυμητή γωνία και οι δυο περιπτώσεις συμβαδίζουν μεταξύ τους. Στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 26 δ)), παρατηρούμε την ίδια συμπεριφορά με πριν, έχοντας μικρές αυξήσεις σε πιθανότητες κατανομής στις 120 και 180 μοίρες με παρουσία επιφάνειας.

Για τη Φ3 γωνία στον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 26 ε)), βλέπουμε τρεις κορυφές στις 80, 180 και 290 μοίρες με μικρή αύξηση της κατανομής με παρουσία επιφάνειας. Το ίδιο ακριβώς μπορούμε να παρατηρήσουμε και στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 26 στ)), όπου στις 180 μοίρες βλέπουμε μια αρκετά μεγάλη αύξηση της πιθανότητας κατανομής.

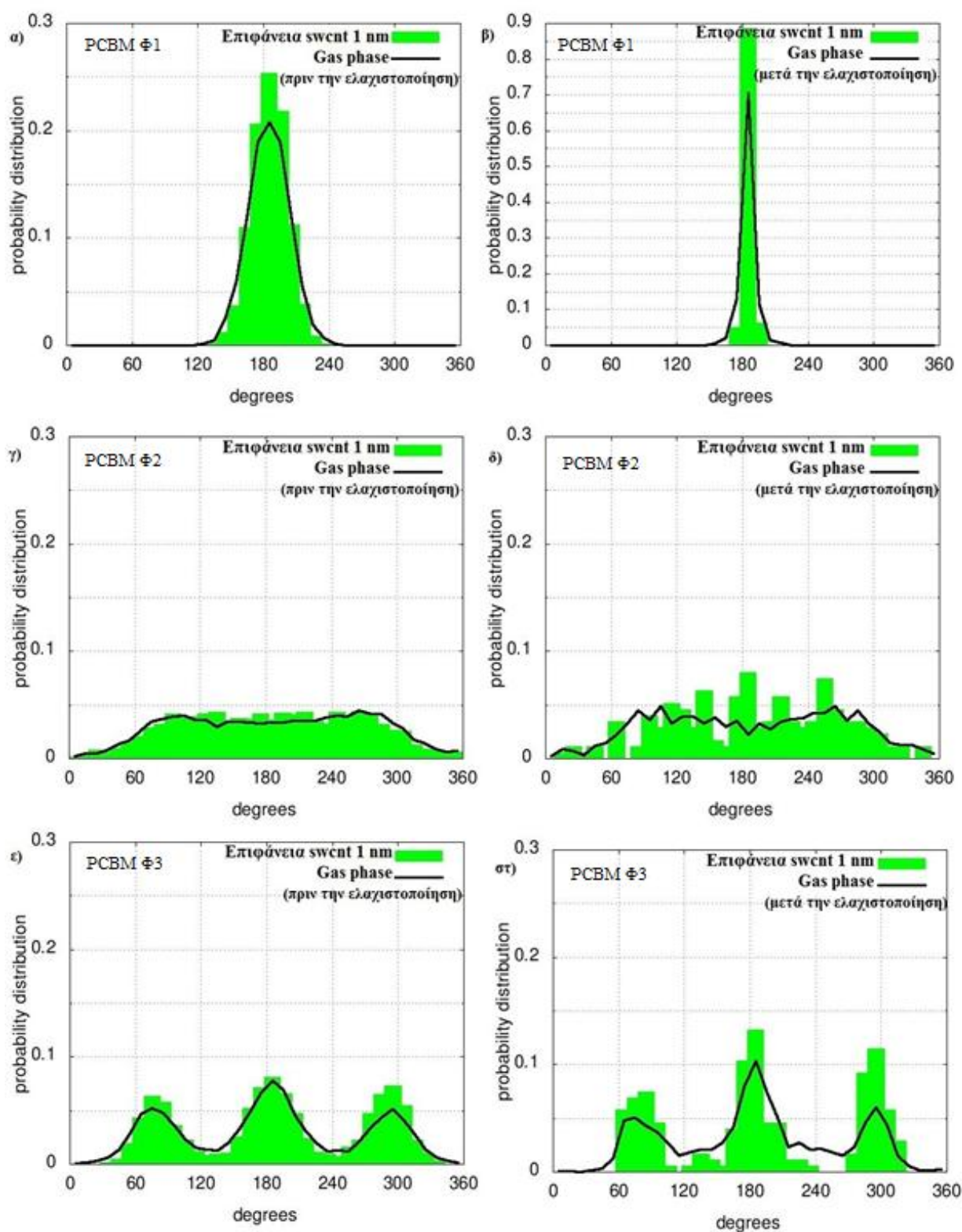


Εικόνα 27: Αναπαράσταση της πιθανότητας κατανομής σε συνάρτηση με τις μοίρες των γωνιών για α), γ) και ε) πριν την ελαχιστοποίηση του PCBM για τις γωνίες Φ4, Φ5 και Φ6 αντίστοιχα και αναλόγως για μετά την ελαχιστοποίηση β), δ) και στ). Το πράσινο αναπαριστά την κατανομή των γωνιών με επιφάνεια μονού τοιχώματος νανοςωλήνα άνθρακα διαμέτρου 0.48 nm, ενώ η μαύρη γραμμή τη κατανομή με απουσία επιφάνειας.

Για τη Φ4 γωνία στον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 27 α)), ενδιαφέρον προκαλεί η αύξηση της πιθανότητας κατανομής λόγω του νανοσωλήνα γύρω από τις 180 μοίρες, ενώ ακολουθεί το υπόλοιπο μοτίβο της αέριας μορφής. Στο στατικό υπολογισμό (εικόνα 27 β)), βλέπουμε σημαντικές αυξήσεις, πάλι λόγω αλληλεπιδράσεων του νανοσωλήνα, στις 180 μοίρες και μικρότερες γύρω από 100 και 280 περίπου μοίρες.

Η Φ5 γωνία δεν αποτελεί εξαίρεση και παρατηρούμε στο δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 27 γ)), πάλι ένα παρόμοιο μοτίβο και στις δυο περιπτώσεις που μελετήσαμε με αυξημένες κατανομές στην περίπτωση του νανοσωλήνα. Στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 27δ)), βλέπουμε τεράστιες αυξήσεις στις κατανομές στις 150 και 290 μοίρες εξαιτίας και πάλι της παρουσίας του νανοσωλήνα.

Τέλος, για τη Φ6 γωνία παρατηρούμε μια πιο ήπια συμπεριφορά κατά τον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 27 ε)), με πιθανότητα κατανομής γύρω από τις 60 μοίρες και στον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 27στ)), μια πιο συγκεντρωτική και αυξημένη πιθανότητα κατανομής πάλι στις 60 μοίρες.



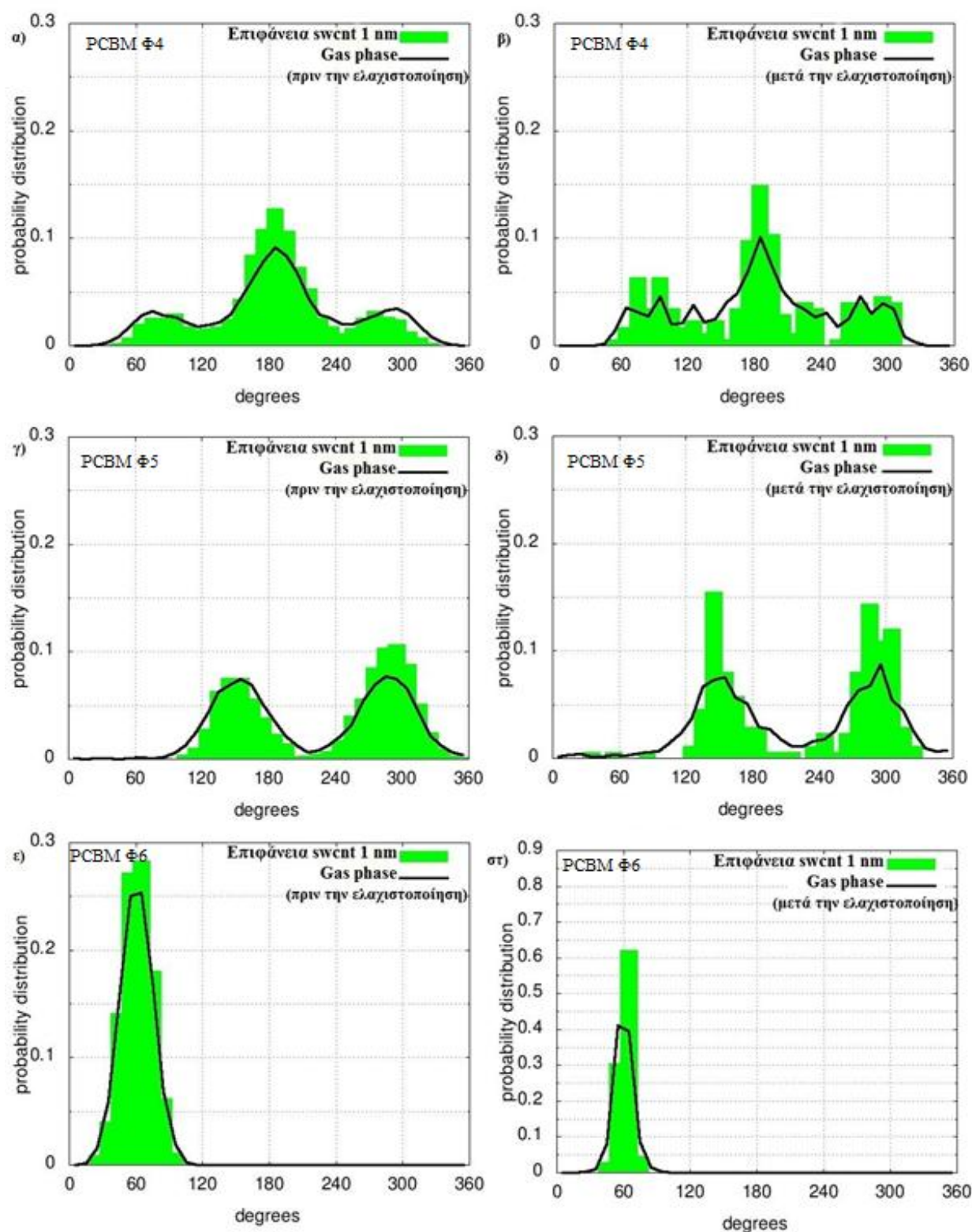
Εικόνα 28: Αναπαράσταση της πιθανότητας κατανομής σε συνάρτηση με τις μοίρες των γωνιών για α), γ) και ε) πριν την ελαχιστοποίηση του PCBM για τις γωνίες Φ1, Φ2 και Φ3 αντίστοιχα και αναλόγως για μετά την ελαχιστοποίηση β), δ) και στ). Το πράσινο αναπαριστά την κατανομή των γωνιών με επιφάνεια μονού τοιχώματος νανοσωλήνα άνθρακα διαμέτρου 1 nm, ενώ η μαύρη γραμμή τη κατανομή με απουσία επιφάνειας.

Η τέταρτη και τελευταία επιφάνεια που μελετήσαμε το μόριο του PCBM, είναι ένας μονός νανοσωλήνας άνθρακα μονού πάλι τοιχώματος με διάμετρο 1 nm. Τοποθετήσαμε το μόριο πάνω από τον νανοσωλήνα και μελετήσαμε τη δομή του σε σχέση με τη δομή που προκύπτει από την αέρια φάση.

Μελετώντας τη $\Phi 1$ γωνία στον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 28 α)), βλέπουμε μια πιθανότητα κατανομής γύρω από τις 180 μοίρες και στην αέρια φάση αλλά και με την παρουσία του νανοσωλήνα. Συνεχίζοντας με τον στατικό υπολογισμό (εικόνα 28 β)), παρατηρούμε μια συνολική συγκεντρωτική πιθανότητα κατανομής στις 180 μοίρες και μια αρκετά μεγάλη αύξηση της στην περίπτωση του νανοσωλήνα.

Για τη γωνία $\Phi 2$ στον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 28 γ)), δεν παρατηρούμε κάποια συγκεκριμένη δομή ενώ το μοτίβο είναι ίδιο και στις δυο περιπτώσεις. Στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 28 δ)), βλέπουμε πάλι πως δεν εμφανίζεται κάποια συγκεκριμένη επιθυμητή δομή της γωνίας με εξαίρεση μια μικρή κατανομή στις 180 μοίρες.

Προχωρώντας στη γωνία $\Phi 3$ κατά τον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 28 ε)), βλέπουμε τρεις επιθυμητές δομές στις 80, 180 και 290 μοίρες με μικρή αύξηση της πιθανότητας κατανομής στην περίπτωση του νανοσωλήνα. Στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 28 στ)), παρατηρούμε την αύξηση της πιθανότητας κατανομής στις ίδιες γωνίες με πριν και μια μικρή αύξηση της πιθανότητας κατανομής και στις τρεις περιπτώσεις με παρουσία νανοσωλήνα με σημαντικότερη αυτή στις 180 μοίρες.



Εικόνα 29: Αναπαράσταση της πιθανότητας κατανομής σε συνάρτηση με τις μοίρες των γωνιών για α), γ) και ε) πριν την ελαχιστοποίηση του PCBM για τις γωνίες Φ4, Φ5 και Φ6 αντίστοιχα και αναλόγως για μετά την ελαχιστοποίηση β), δ) και στ). Το πράσινο αναπαριστά την κατανομή των γωνιών με επιφάνεια μονού τοιχώματος νανοσωλήνα άνθρακα διαμέτρου 1 nm, ενώ η μαύρη γραμμή τη κατανομή με απουσία επιφάνειας.

Συνεχίζοντας με τη Φ4 γωνία κατά τον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 29 α)), παρατηρούμε τρεις αυξημένες πιθανότητες κατανομής γύρω από τις 80, 180 και 290 μοίρες με σημαντικότερη αυτή στις 180. Επίσης, βλέπουμε και μια μικρή αύξηση της πιθανότητας κατανομής λόγω του νανοσωλήνα στις 180 μοίρες. Στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 29 β)), βλέπουμε πιθανότητα κατανομής στις ίδιες μοίρες και αντίστοιχα αυξημένη πιθανότητα κατανομής του νανοσωλήνα στις 180 μοίρες σε σχέση με την αέρια φάση.

Η Φ5 γωνία στον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 29 γ)), παρουσιάζει δυο κορυφές, η μια γύρω από τις 140 μοίρες και η δεύτερη γύρω από τις 280 μοίρες, παρουσιάζοντας ταυτόχρονα και αυξημένη πιθανότητα κατανομής λόγω της παρουσίας του νανοσωλήνα. Συνεχίζοντας με τον στατικό υπολογισμό (εικόνα 29 δ)), παρατηρούμε πάλι τις ίδιες κορυφές στις ίδιες μοίρες με πριν, αλλά με σημαντικές αυξημένες πιθανότητες κατανομής και στις δύο περιπτώσεις.

Τέλος, για τη γωνία Φ6 κατά τον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 29 ε)), βλέπουμε μια πιθανότητα κατανομής γύρω από τις 60 μοίρες με μια μικρή αύξηση στη περίπτωση του νανοσωλήνα. Στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 29 στ)), παρατηρούμε μια πιο συγκεντρωτική πιθανότητα κατανομής πάλι στις 60 μοίρες αλλά με μεγάλη αύξηση στην περίπτωση του νανοσωλήνα άνθρακα.

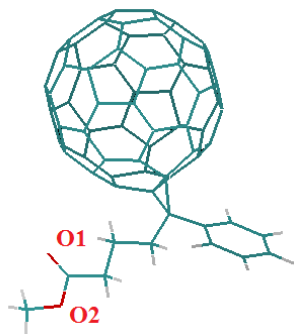
Συνοψίζοντας τα διαγράμματα σε έναν πίνακα (πίνακας 4), συγκρίνουμε πιο εύκολα τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την εκάστοτε επιφάνεια.

Πίνακας 4: Συγκεντρωτικός πίνακας των έξι γωνιών του PCBM σε όλες τις περιπτώσεις που μελετήσαμε. Οι γωνίες είναι μετρημένες σε μοίρες.

Επιφάνεια		Φ1	Φ2	Φ3	Φ4	Φ5	Φ6
Gas Phase	Δυναμικό	180	60-300	80, 180, 290	80, 180, 290	150, 280	60
	Στατικό	180	60-300	80, 180, 290	80, 180, 290	150, 280	60
Cnt	Δυναμικό	180	60-300	80, 180, 290	80, 180, 290	150, 280	60
	Στατικό	180	60-300	80, 180, 290	80, 180, 290	150, 280	60
Γραφένιο	Δυναμικό	180	60-300	80, 180, 290	80, 180, 290	150, 280	60
	Στατικό	180	60-300	80, 180, 290	80, 180, 290	150, 280	60
Swcnt 1 nm	Δυναμικό	180	60-300	80, 180, 290	80, 180, 290	150, 290	60
	Στατικό	180	60-300	80, 180, 290	80, 180, 290	150, 290	60
Swcnt 2 nm	Δυναμικό	180	60-300	80, 180, 290	80, 180, 290	150, 280	60
	Στατικό	180	60-300	80, 180, 290	80, 180, 290	140, 280	60

3.4 Απόσταση των δύο οξυγόνων του PCBM από την επιφάνεια

Για να μελετήσουμε την απόσταση των οξυγόνων της ουράς του PCBM, για λόγους ευκολίας τα ονομάσαμε O1 και O2, όπως φαίνεται και στην εικόνα παρακάτω.

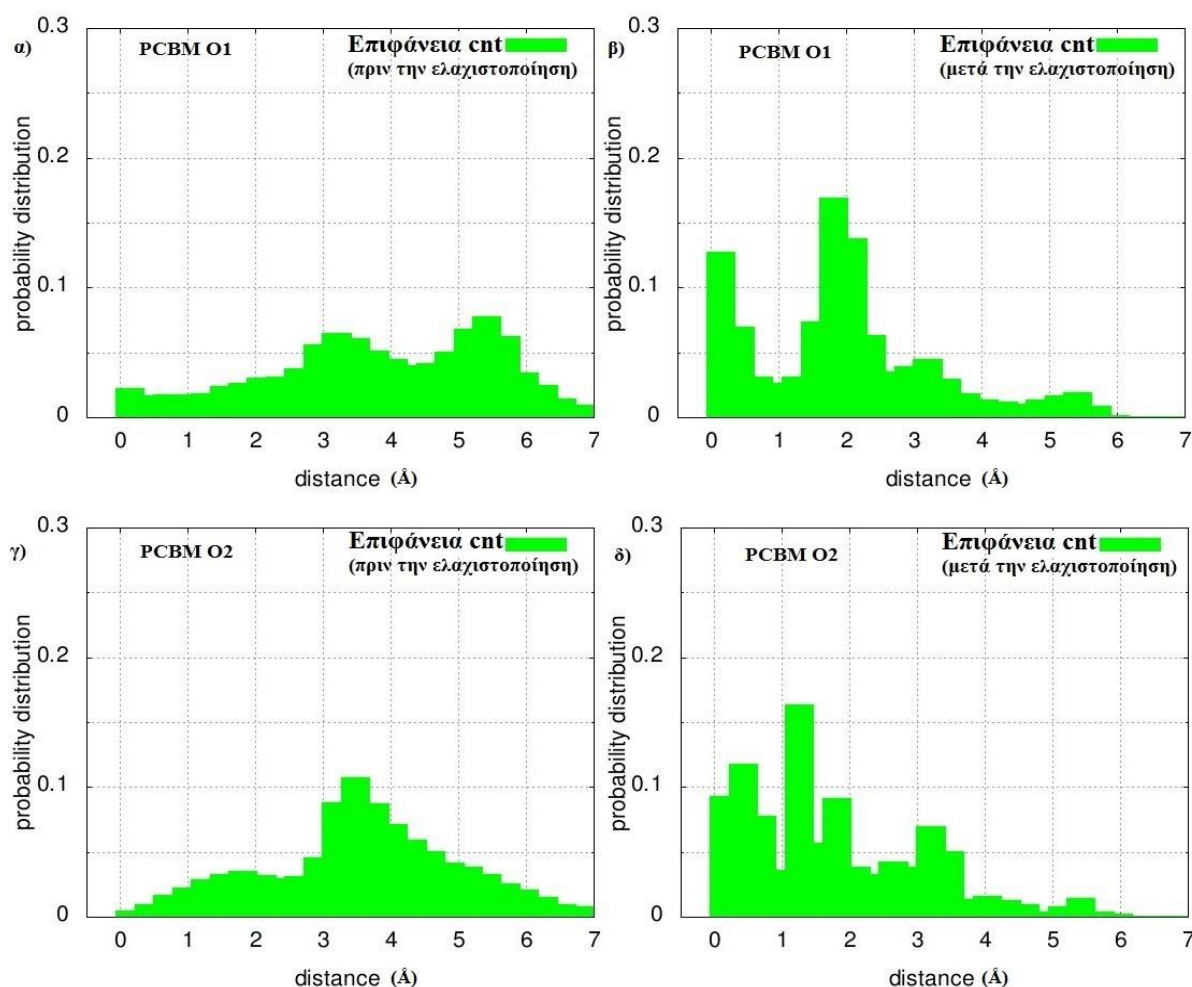


Εικόνα 30: Σχηματική απεικόνιση των ονομάτων που ορίσαμε στα δυο οξυγόνα της ουράς του μορίου.

Για να υπολογίσουμε τις αποστάσεις από τις επιφάνειες, χρησιμοποιήσαμε τις συντεταγμένες των μορίων πριν και μετά την ελαχιστοποίηση, μελετώντας ξεχωριστά το κάθε στιγμιότυπο.

Για την επιφάνεια του γραφενίου, πήραμε σαν σημείο αναφοράς την επιφάνεια, ενώ για την επιφάνεια των μονών τοιχωμάτων νανοσωλήνων άνθρακα, το μέγιστο σημείο όπου τελειώνει το τελευταίο άτομο του σωλήνα στην κατακόρυφη διεύθυνση. Τέλος, για τους δυο νανοσωλήνες άνθρακα που μελετήσαμε ξεχωριστά, πήραμε σαν σημείο αναφοράς το κέντρο του κυλίνδρου και αφαιρέσαμε σε κάθε περίπτωση την ακτίνα τους.

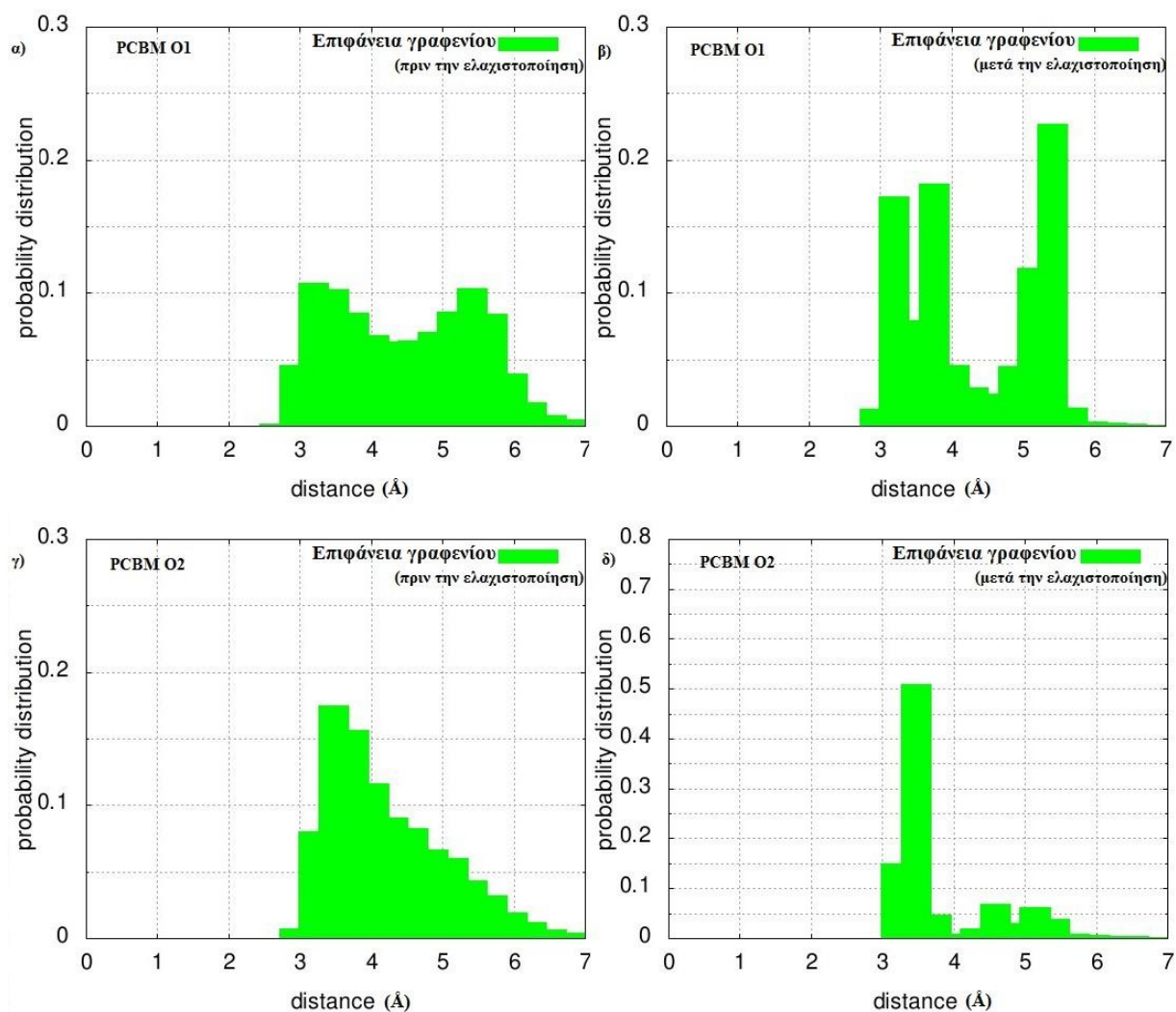
Η πρώτη επιφάνεια που θα μελετήσουμε είναι αυτή των μονών τοιχωμάτων νανοσωλήνων άνθρακα και παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα απόστασης σε συνάρτηση με την πιθανότητα κατανομής.



Εικόνα 31: Αναπαράσταση της πιθανότητας κατανομής σε συνάρτηση με την απόσταση των οξυγόνων για α) και γ) πριν την ελαχιστοποίηση του PCBM για τα οξυγόνα O1 και O2 αντίστοιχα και αναλόγως για μετά την ελαχιστοποίηση β) και δ).

Παρατηρώντας το άτομο O1 κατά τον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 31 α)), βλέπουμε δύο κορυφές στα 3 και 5,5 περίπου Angstrom ($\text{\AA}$). Κατά τον στατικό υπολογισμό (εικόνα 31 β)), βλέπουμε μια σημαντική διαφορά, καθώς οι πιθανότητες αυξάνονται να βρεθεί το άτομο λίγο πάνω και λίγο κάτω από το μηδέν (κάτω από το μηδέν σημαίνει ότι το άτομο έχει εισχωρήσει ανάμεσα στους νανοσωλήνες άνθρακα με αποτέλεσμα η τιμή της απόστασης να είναι αρνητική) και λίγο κάτω από τα 2 $\text{\AA}$.

Κατά τον δυναμικό υπολογισμό του O2 (εικόνα 31 γ)), παρατηρούμε μια αυξημένη πιθανότητα να βρεθεί το άτομο στα 3,5 $\text{\AA}$ περίπου από την επιφάνεια. Όπως και προηγουμένως, κατά τον στατικό υπολογισμό βλέπουμε τη πιθανότητα κατανομής πάλι κοντά στο 0 και λίγο πάνω από το 1 $\text{\AA}$.

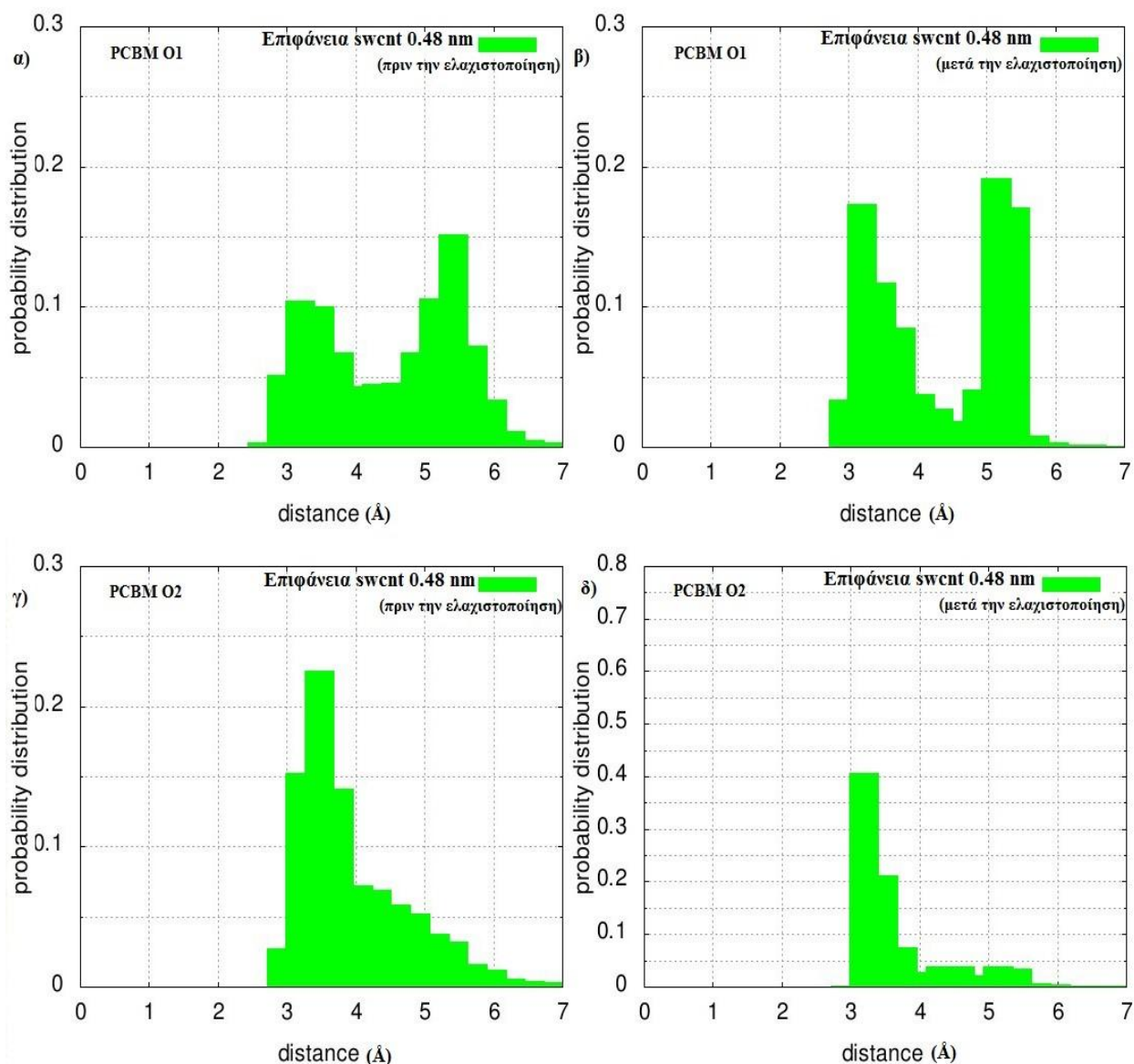


Εικόνα 32: Αναπαράσταση της πιθανότητας κατανομής σε συνάρτηση με την απόσταση των οξυγόνων για α) και γ) πριν την ελαχιστοποίηση του PCBM για τα οξυγόνα O1 και O2 αντίστοιχα και αναλόγως για μετά την ελαχιστοποίηση β) και δ).

Η επόμενη επιφάνεια που μελετήθηκε είναι αυτή των μονών τοιχωμάτων νανοσωλήνων άνθρακα.

Βλέποντας το άτομο O1 κατά το δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 32 α)), βλέπουμε δύο κορυφές στα 3 και 5,5 περίπου Angstrom (Å). Κατά τον στατικό υπολογισμό (εικόνα 32 β)), παρατηρούμε διαφορετική συμπεριφορά. Οι πιθανότητες αυξάνονται να βρεθεί το οξυγόνο στα 3,2 Å, 3,8 Å και 5,5 Å.

Κατά τον δυναμικό υπολογισμό του O2 (εικόνα 32 γ)), παρατηρούμε μια αυξημένη πιθανότητα να βρεθεί το άτομο στα 3,5 Å περίπου από την επιφάνεια. Στον στατικό υπολογισμό βλέπουμε τη πιθανότητα κατανομής πάλι στα 3,5 Å.

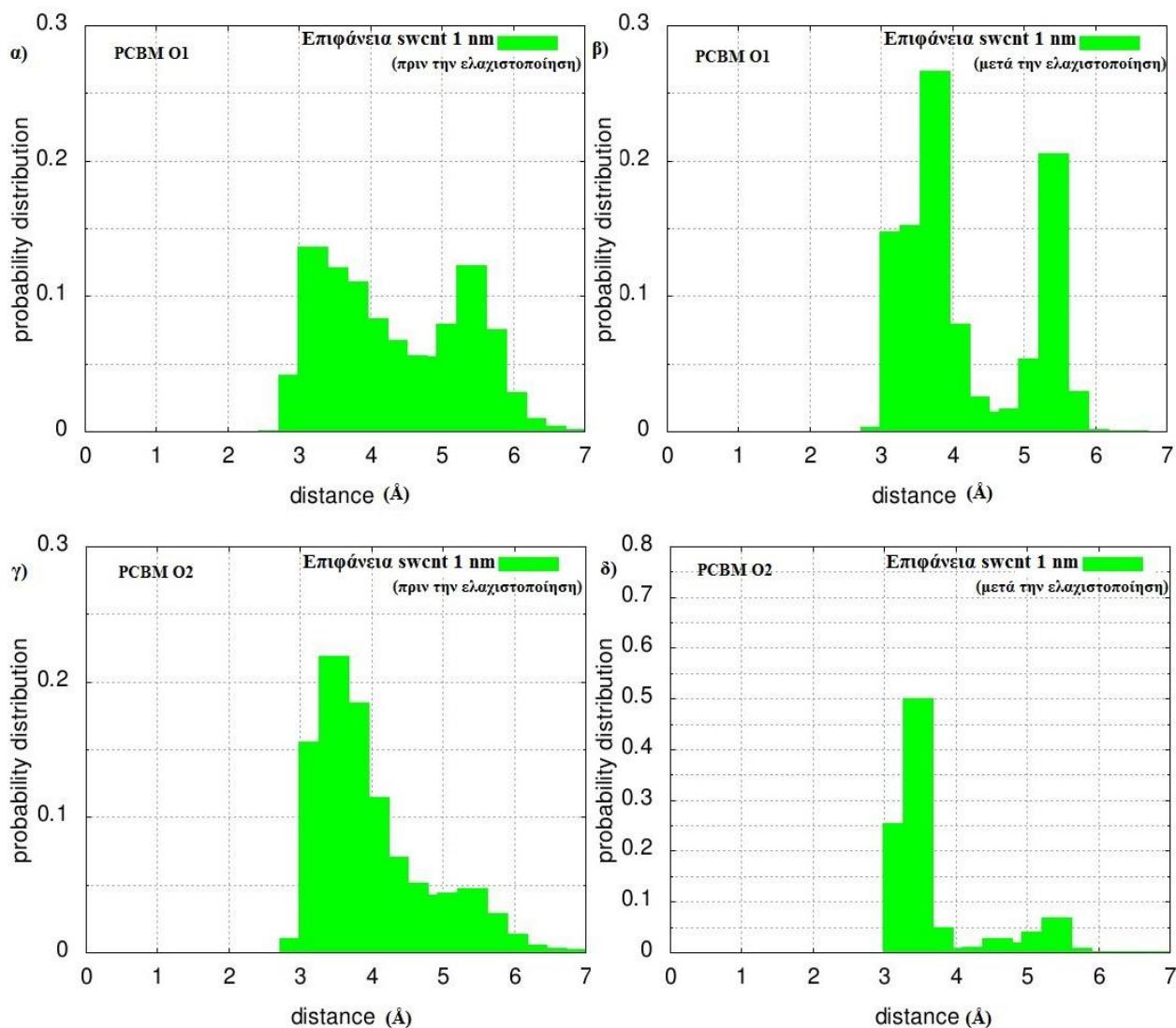


Εικόνα 33: Αναπαράσταση της πιθανότητας κατανομής σε συνάρτηση με την απόσταση των οξυγόνων για α) και γ) πριν την ελαχιστοποίηση του PCBM για τα οξυγόνα O1 και O2 αντίστοιχα και αναλόγως για μετά την ελαχιστοποίηση β) και δ).

Η τρίτη επιφάνεια που μελετήθηκε είναι ένας μονός νανοσωλήνας άνθρακα μονού τοιχώματος και ακτίνας 0.48 nm.

Μελετώντας το οξυγόνο O1 κατά τον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 33 α)), βλέπουμε δύο κορυφές στα 3,5 και 5,5 Å. Μετά τον στατικό υπολογισμό (εικόνα 33 β)), παρατηρούμε κορυφές στα ίδια σημεία με πριν, δηλαδή στις 3,5 και 5,5 Å.

Προχωρώντας στο δεύτερο οξυγόνο O2, κατά τον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 33 γ)) βλέπουμε την απόσταση του ατόμου στα 3,5 Å, ενώ μετά τον στατικό υπολογισμό (εικόνα 33 δ)) βλέπουμε τη πιθανότητα κατανομής πάλι να κυμαίνεται γύρω από τα 3,2 περίπου Å.



Εικόνα 34: Αναπαράσταση της πιθανότητας κατανομής σε συνάρτηση με την απόσταση των οξυγόνων για α) και γ) πριν την ελαχιστοποίηση του PCBM για τα οξυγόνα O1 και O2 αντίστοιχα και αναλόγως για μετά την ελαχιστοποίηση β) και δ).

Η τελευταία επιφάνεια που μελετήθηκε είναι ένας μονός νανοσωλήνας άνθρακα μονού τοιχώματος και ακτίνας 1 nm.

Μελετώντας το άτομο O1 κατά τον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 34 α)), βλέπουμε κορυφές στα 3,3 και 5,5 Å. Μετά τον στατικό υπολογισμό (εικόνα 34 β)), παρατηρούμε κορυφές στις 3,8 και 5,5 Å.

Συνεχίζοντας με το οξυγόνο O2 κατά τον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 34 γ)), παρατηρούμε την πιθανότητα κατανομής αυξημένη στα 3,5 Å. Στον στατικό υπολογισμό δεν βλέπουμε κάποια διαφορά με πριν και η κορυφή εμφανίζεται πάλι στα 3,5 Å.

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα των διαγραμμάτων απόστασης, προκύπτει ο παρακάτω πίνακας (πίνακας 5).

Πίνακας 5: Συγκεντρωτικός πίνακας των αποστάσεων των οξυγόνων του PCBM, από την εκάστοτε επιφάνεια. Η απόσταση είναι μετρημένη σε Å.

Επιφάνεια		O1	O2
Cnt	Δυναμικό	3, 5.5	3.5
	Στατικό	0, 2	0, 1
Γραφένιο	Δυναμικό	3, 5.5	3.5
	Στατικό	3.2, 3.8, 5.5	3.5
Swcnt 1 nm	Δυναμικό	3.5, 5.5	3.5
	Στατικό	3.5, 5.5	3.2
Swcnt 2 nm	Δυναμικό	3.3, 5.5	3.5
	Στατικό	3.8, 5.5	3.5

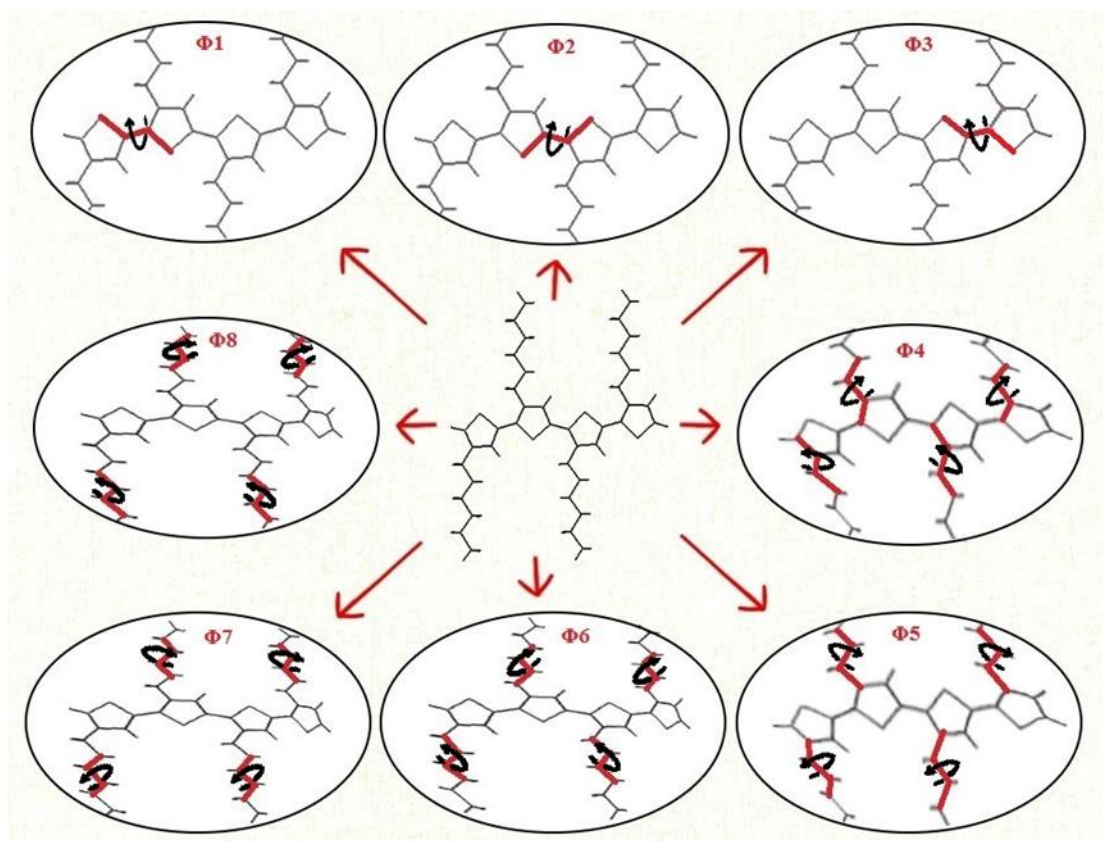
3.5 Αποτελέσματα και σχολιασμός για το 3HT4.

Στον παρακάτω πίνακα περιγράφονται οι επιφάνειες στις οποίες μελετήθηκε το P3HT4.

Πίνακας 6: Επιφάνειες στις οποίες μελετήθηκε το μόριο PCBM.

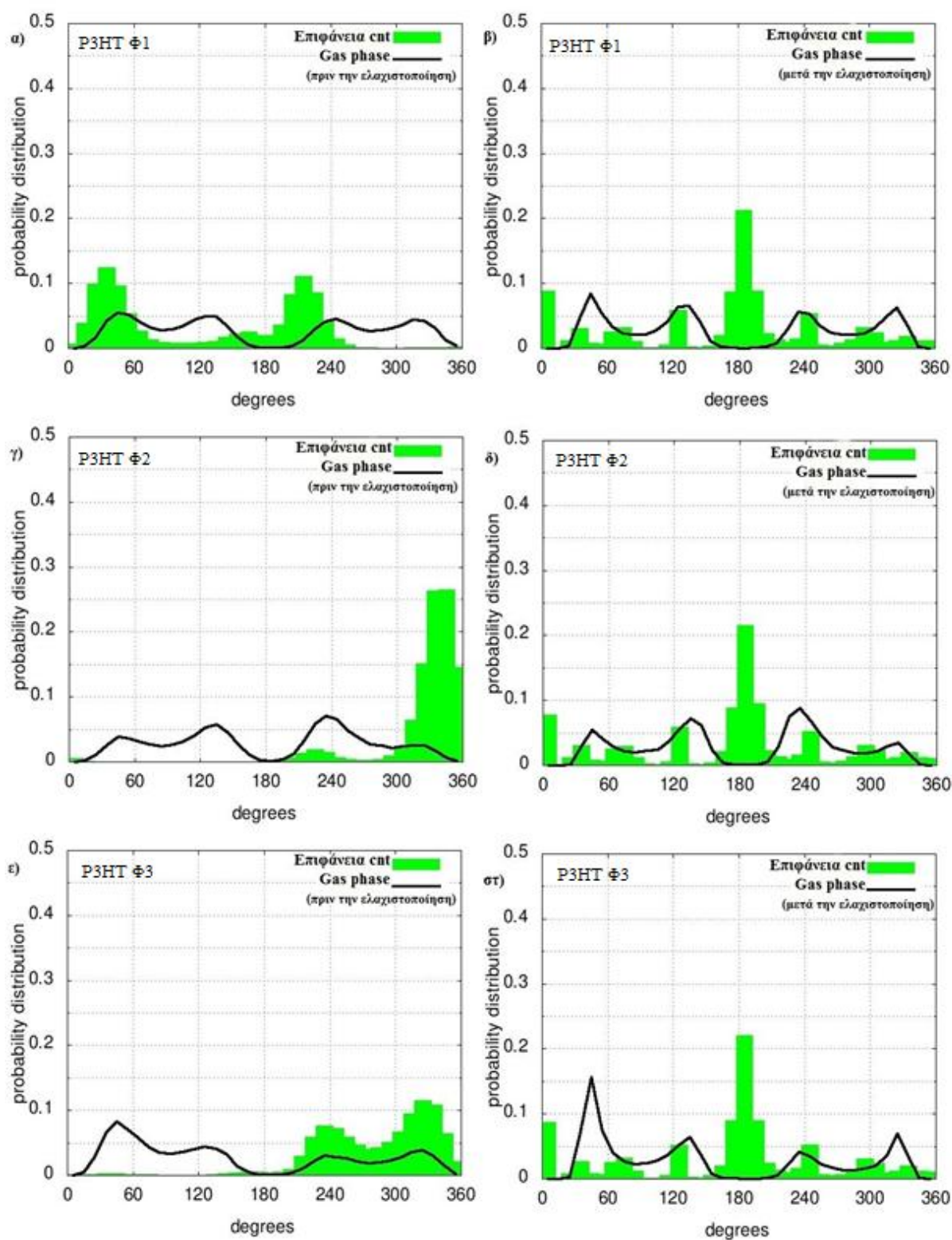
Μόριο	Επιφάνειες				
3HT4	Απουσία επιφάνειας (gas phase)	Νανοςωλήνες άνθρακα	Γραφένιο	Νανοςωλήνας άνθρακα διαμέτρου 1nm	Νανοςωλήνας άνθρακα διαμέτρου 2nm

Για να μελετήσουμε τη δομή του μορίου, χωρίσαμε σε οκτώ διέδρες γωνίες το 3HT4 και τους δώσαμε ξεχωριστά ονόματα για λόγους ευκολίας. Στην παρακάτω εικόνα γίνεται η αντιστοίχιση των ονομάτων που ορίσαμε στις αντίστοιχες διέδρες γωνίες.



Εικόνα 35: Σχηματική κατηγοριοποίηση των ονομάτων που ορίσαμε στις διέδρες γωνίες του 3HT4.

Οι τρεις πρώτες γωνίες χαρακτηρίζουν την κύρια δομή του μορίου ενώ οι υπόλοιπες 5 τις ουρές. Οι διαφορετικές δομές του μορίου θα συγκριθούν με σημείο αναφοράς την αέρια φάση του μορίου. Για να ολοκληρωθεί ο πλήρης χαρακτηρισμός της δομής, υπολογίσαμε και τις αποστάσεις των ατόμων του θείου από την εκάστοτε επιφάνεια.



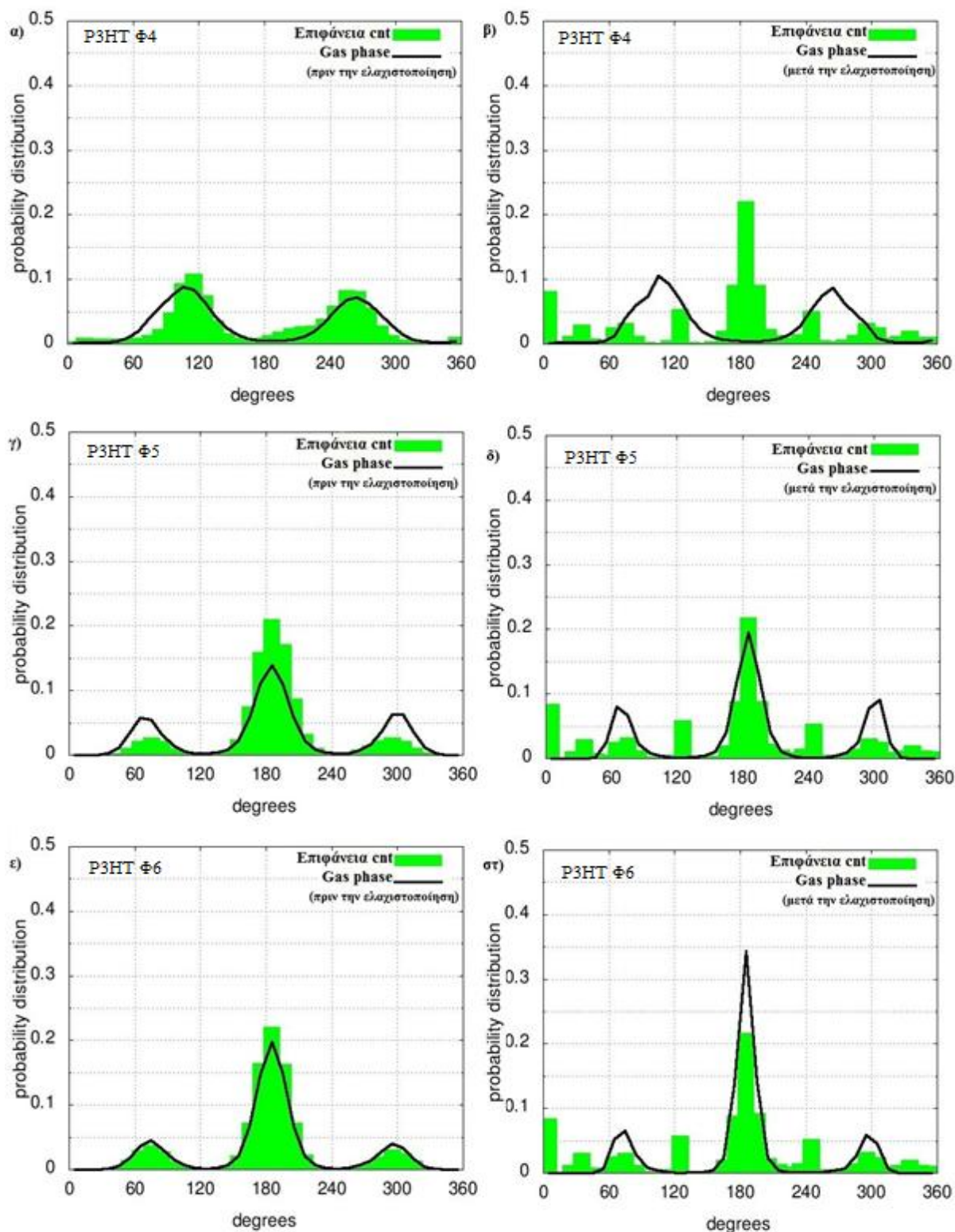
Εικόνα 36: Αναπαράσταση της πιθανότητας κατανομής σε συνάρτηση με τις μοίρες των γωνιών για α), γ) και ε) πριν την ελαχιστοποίηση του 3HT4 για τις γωνίες Φ1, Φ2 και Φ3 αντίστοιχα και αναλόγως για μετά την ελαχιστοποίηση β), δ) και στ). Το πράσινο αναπαριστά την κατανομή των γωνιών με επιφάνεια νανοςωλήνων άνθρακα, ενώ η μαύρη γραμμή τη κατανομή με απουσία επιφάνειας.

Η πρώτη επιφάνεια που μελετήσαμε είναι το μόριο του 3HT4 πάνω σε επιφάνεια έξι νανοσωλήνων άνθρακα τοποθετημένοι παράλληλα ο ένας δίπλα στον άλλον.

Η $\Phi 1$ γωνία στον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 36 α)), παρουσιάζει στην αέρια φάση, διάφορες πιθανότητες κατανομής με σημαντικότερες κοντά στις 40 και 320 μοίρες. Με παρουσία επιφάνειας η πιθανότητα κατανομής βρίσκεται στις 20 και 210 μοίρες. Ύστερα, στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 36 β)), βλέπουμε μια σημαντική πιθανότητα κατανομής της γωνίας στις 180 μοίρες με παρουσία επιφάνειας, ενώ η αέρια φάση ακολουθεί μοτίβο παρόμοιο με πριν.

Για τη γωνία $\Phi 2$ κατά τον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 36 γ)), παρατηρούμε πως η αέρια φάση δεν μας δίνει κάποια σημαντική πιθανότητα κατανομής, ενώ η επιφάνεια κυμαίνεται γύρω στις 350 μοίρες. Στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 36 δ)), παρατηρούμε πάλι πως η αέρια μορφή δεν μας δίνει συγκεκριμένες πιθανότητες κατανομής, ενώ η επιφάνεια κινείται στις 180 μοίρες.

Η γωνία $\Phi 3$ στον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 36 ε)), για την αέρια φάση, δεν μας δίνει κάποια συγκεκριμένη πιθανότητα κατανομής εκτός από μία κορυφή στις 40 μοίρες, ενώ η επιφάνεια κυμαίνεται γύρω στις 240 και 340 μοίρες. Κατά τον στατικό υπολογισμό (εικόνα 36 στ)), βλέπουμε μια υψηλή πιθανότητα κατανομής της αέριας φάσης στις 40 μοίρες, ενώ η επιφάνεια επικεντρώνεται στις 180 μοίρες.

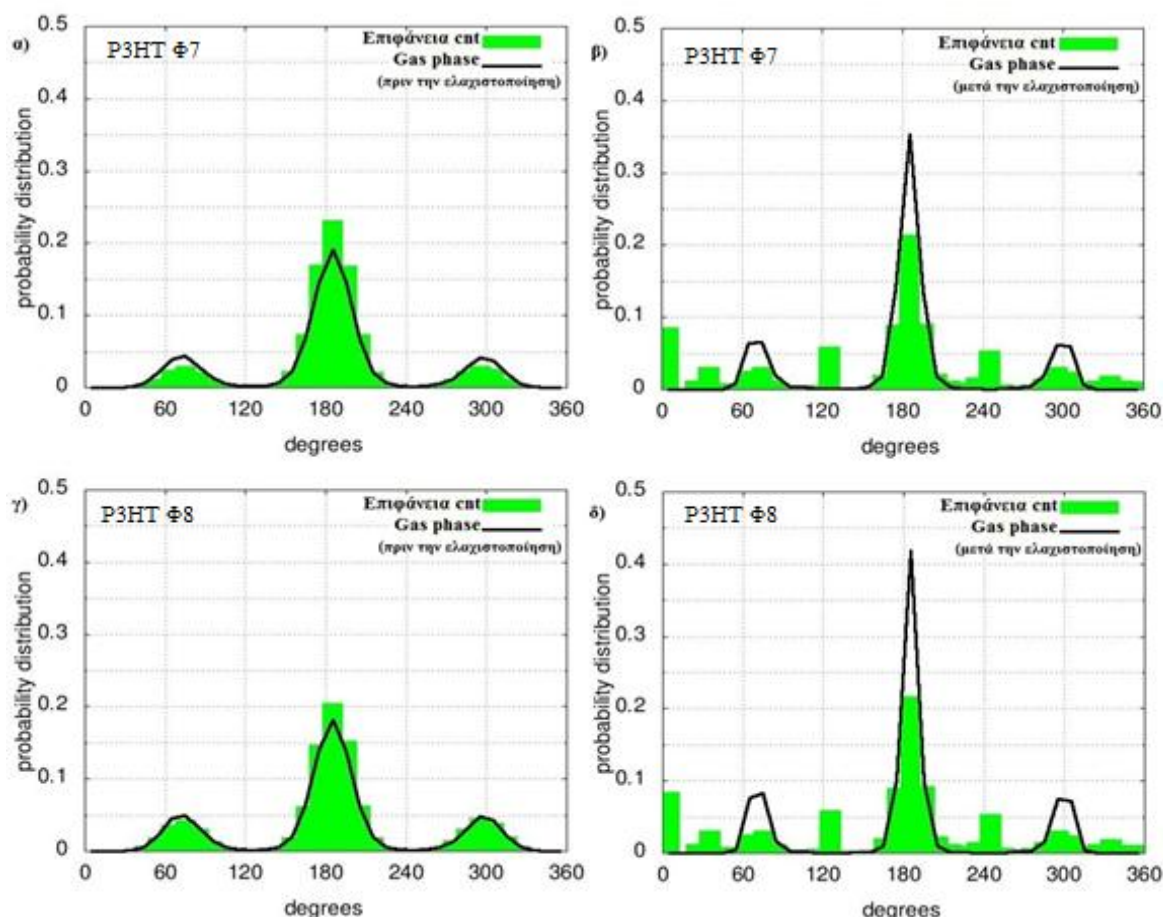


Εικόνα 37: Αναπαράσταση της πιθανότητας κατανομής σε συνάρτηση με τις μοίρες των γωνιών για α), γ) και ε) πριν την ελαχιστοποίηση του 3HT4 για τις γωνίες Φ4, Φ5 και Φ6 αντίστοιχα και αναλόγως για μετά την ελαχιστοποίηση β), δ) και στ). Το πράσινο αναπαριστά την κατανομή των γωνιών με επιφάνεια νανοςωλήνων άνθρακα, ενώ η μαύρη γραμμή τη κατανομή με απουσία επιφάνειας.

Συνεχίζουμε με τη γωνία Φ4 κατά τον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 37 α)), παρατηρούμε δύο πιθανές κατανομές στην αέρια φάση και στην επιφάνεια γύρω από τις 100 και 260 μοίρες με ελάχιστα μεγαλύτερη πιθανότητα κατανομής της επιφάνειας στα ίδια σημεία. Ύστερα από τον στατικό υπολογισμό (εικόνα 37 β)), βλέπουμε πως η αέρια φάση ακολουθεί την ίδια πιθανότητα κατανομής με πριν, ενώ η επιφάνεια επικεντρώνεται πρωτίστως στις 180 μοίρες.

Η γωνία Φ5 κατά τον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 37 γ)), μας παρουσιάζει τρεις πιθανές κατανομές επιφάνειας και αέριας φάσης γύρω από τις 70, 180 και 300 μοίρες με την αέρια φάση να επικρατεί στην πρώτη και τελευταία περίπτωση ενώ στην άλλη η επιφάνεια. Κατά τον στατικό υπολογισμό (εικόνα 37 δ)), παρατηρούμε την αέρια φάση να ακολουθεί το ίδιο μοτίβο με πριν, ενώ η επιφάνεια να προτιμά μια δομή στις 180 μοίρες.

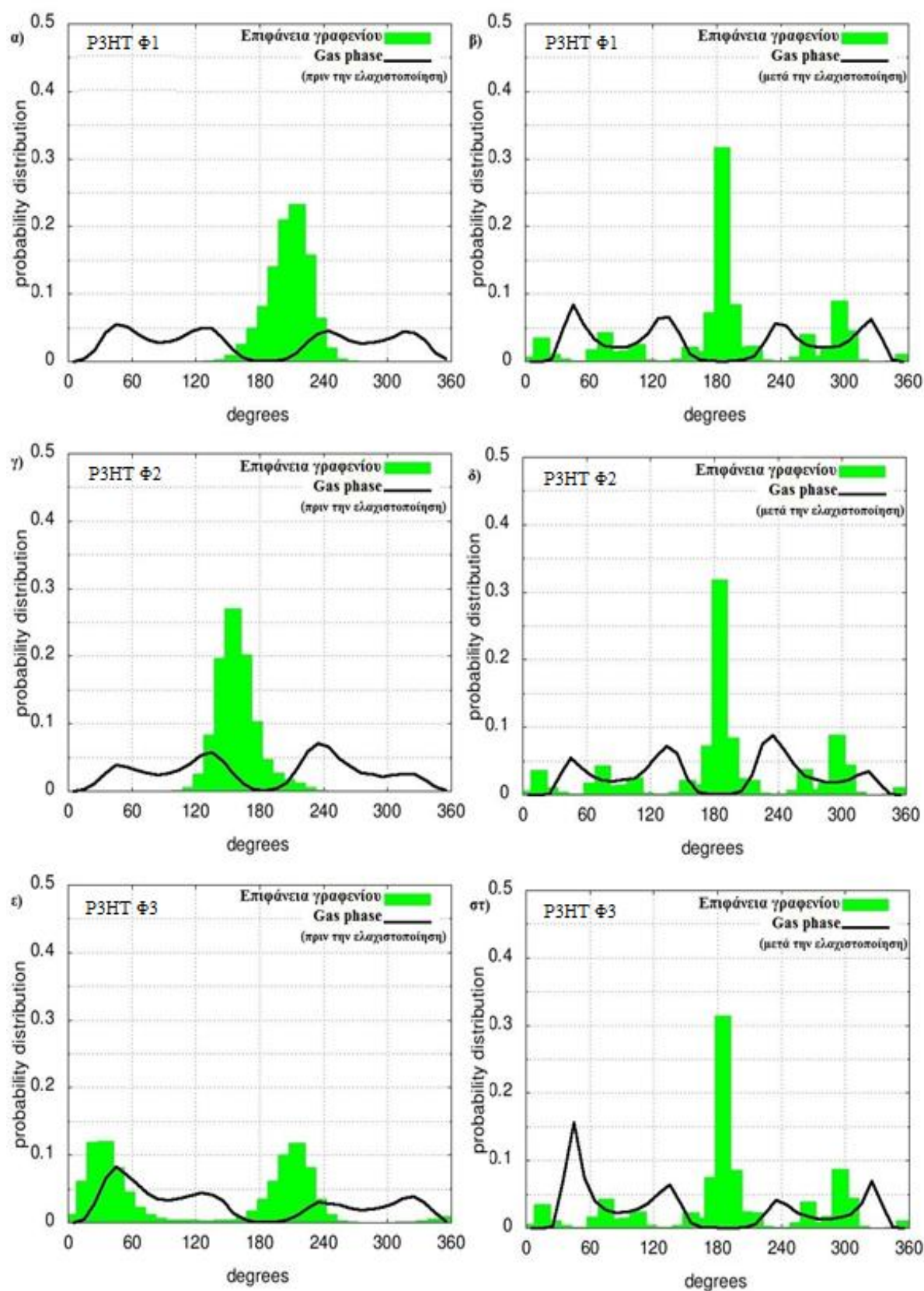
Βλέποντας τη γωνία Φ6 στον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 37 ε)), βλέπουμε τρεις πιθανές κατανομές γύρω από τις 70, 180 και 300 μοίρες, τόσο για την αέρια φάση, όσο για την επιφάνεια των νανοσωλήνων με μια μικρή αύξηση της πιθανότητας κατανομής των νανοσωλήνων στις 180 μοίρες. Στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 37 στ)), παρατηρούμε την αέρια φάση να ακολουθεί τις ίδιες προτιμητέες δομές με πριν αλλά με μια σημαντική αύξηση της πιθανότητας κατανομής στις 180 μοίρες, ενώ αντίστοιχα η επιφάνεια ακολουθεί μια πιο τυχαία δομή με σημαντική πιθανότητα κατανομής στις 180 μοίρες και αυτή.



Εικόνα 38: Αναπαράσταση της πιθανότητας κατανομής σε συνάρτηση με τις μοίρες των γωνιών για α) και γ) πριν την ελαχιστοποίηση του 3HT4 για τις γωνίες Φ7 και Φ8 αντίστοιχα και αναλόγως για μετά την ελαχιστοποίηση β) και δ). Το πράσινο αναπαριστά την κατανομή των γωνιών με επιφάνεια νανοσωλήνων άνθρακα, ενώ η μαύρη γραμμή τη κατανομή με απουσία επιφάνειας.

Για τη Φ7 γωνία κατά τον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 38 α)), παρατηρούμε τρεις προτιμητέες δομές γύρω από τις 70, 180 και 300 μοίρες με σημαντικότερη στις 180, όπου παρατηρείται μια μικρή αύξηση της πιθανότητας κατανομής λόγω αλληλεπιδράσεων της επιφάνειας. Στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 38 β)), βλέπουμε την πιθανότητα κατανομής στις ίδιες γωνίες με αυξημένη κατά πολύ αυτή στις 180 μοίρες στην αέρια φάση του μορίου.

Τέλος, για την Φ8 γωνία κατά τον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 38 γ)), παρατηρούμε όπως και στην Φ7, τρεις πιθανές κατανομές στις 70, 180 και 300 μοίρες με μεγαλύτερη στις 180, ενώ κατά τον στατικό υπολογισμό (εικόνα 38 δ)), η πιθανότητα κατανομής ακολουθεί τις ίδιες γωνίες με πριν με σημαντική αύξηση και πάλι της αέριας μορφής στις 180 μοίρες.



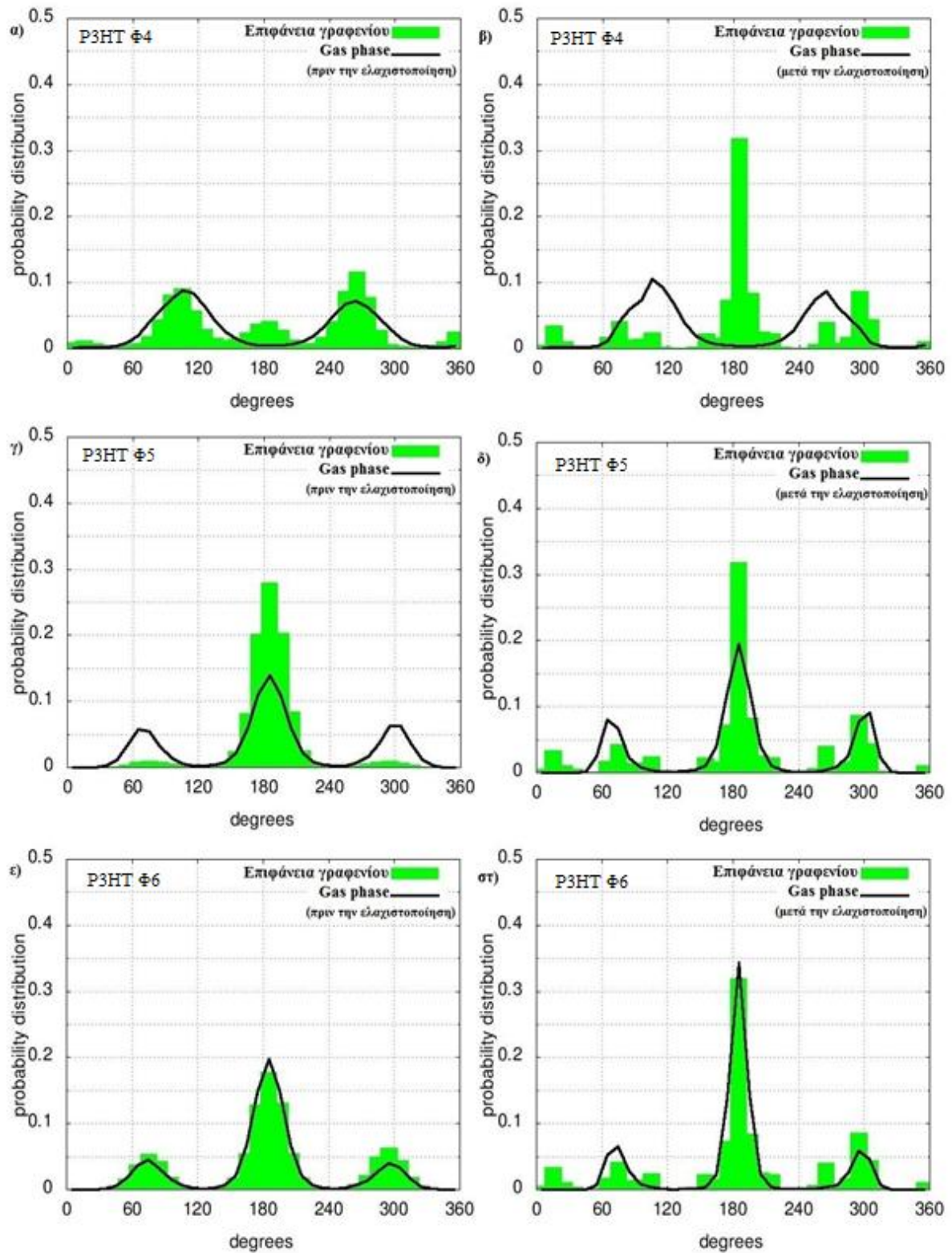
Εικόνα 39: Αναπαράσταση της πιθανότητας κατανομής σε συνάρτηση με τις μοίρες των γωνιών για α), γ) και ε) πριν την ελαχιστοποίηση του 3HT4 για τις γωνίες Φ1, Φ2 και Φ3 αντίστοιχα και αναλόγως για μετά την ελαχιστοποίηση β), δ) και στ). Το πράσινο αναπαριστά την κατανομή των γωνιών με επιφάνεια γραφενίου, ενώ η μαύρη γραμμή τη κατανομή με απουσία επιφάνειας.

Η δεύτερη επιφάνεια που μελετήσαμε είναι αυτή του γραφενίου.

Για τη Φ1 γωνία κατά τον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 39 α)), παρατηρούμε πως στην αέρια μορφή η πιθανότητα κατανομής των γωνιών κυμαίνεται πριν και μετά τις 180 μοίρες ενώ η επιφάνεια του γραφενίου αλληλεπιδρά δίνοντας επιθυμητές δομές γύρω από τις 210 μοίρες. Κατά τον στατικό υπολογισμό (εικόνα 39 β)), βλέπουμε τέσσερις πιθανές κατανομές στην αέρια φάση στις 40, 130, 240 και 330 μοίρες. Με παρουσία της επιφάνειας βλέπουμε μια πιθανότητα κατανομής στις 180 μοίρες.

Για τη Φ2 γωνία κατά τον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 39 γ)), βλέπουμε στις δύο περιπτώσεις που μελετάμε εντελώς διαφορετικές πιθανές κατανομές όπως και με την προηγούμενη γωνία. Η αέρια φάση επικεντρώνεται πριν και μετά τις 180 μοίρες ενώ η παρουσία επιφάνειας δίνει μια πιθανή κατανομή γύρω από τις 160 μοίρες. Κατά τον στατικό υπολογισμό (εικόνα 39 δ)), παρατηρούμε πάλι την αέρια φάση να επικεντρώνεται πριν και μετά τις 180 μοίρες, ενώ η παρουσία επιφάνειας μας δίνει επιθυμητές δομές γύρω από τις 180 μοίρες.

Συνεχίζοντας στη Φ3 γωνία στον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 39 ε)), παρατηρούμε μια πιο συγκεντρωμένη πιθανή κατανομή της αέριας φάσης κοντά στις 40 μοίρες, ενώ με τη παρουσία επιφάνειας η επιθυμητή δομή κινείται γύρω από τις 30 και 210 μοίρες. Στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 39 στ)), βλέπουμε μια αύξηση της κατανομής της αέριας φάσης στις 40 μοίρες, ενώ με τη παρουσία της επιφάνειας γραφενίου η πιθανή κατανομή επικεντρώνεται στις 180 μοίρες.

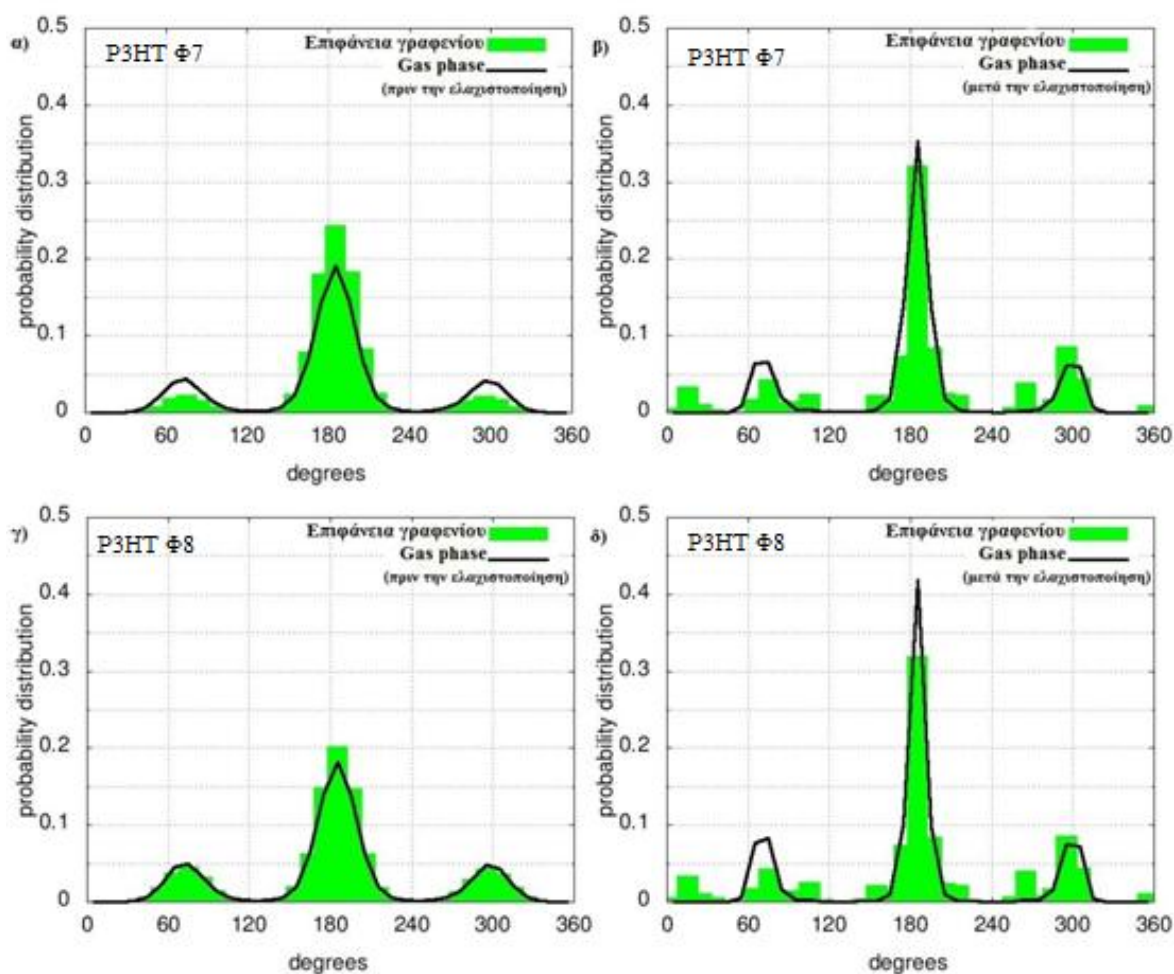


Εικόνα 40: Αναπαράσταση της πιθανότητας κατανομής σε συνάρτηση με τις μοίρες των γωνιών για α), γ) και ε) πριν την ελαχιστοποίηση του 3HT4 για τις γωνίες Φ4, Φ5 και Φ6 αντίστοιχα και αναλόγως για μετά την ελαχιστοποίηση β), δ) και στ). Το πράσινο αναπαριστά την κατανομή των γωνιών με επιφάνεια γραφενίου, ενώ η μαύρη γραμμή τη κατανομή με απουσία επιφάνειας.

Προχωρώντας στη Φ4 γωνία κατά τον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 40 α)), βλέπουμε δύο πιθανές κατανομές γύρω από τις 100 και 270 μοίρες. Στην περίπτωση του γραφενίου, η πιθανότητα κατανομής στις 270 μοίρες είναι λίγο μεγαλύτερη σε σχέση με αυτή της αέριας φάσης. Συνεχίζοντας με τον στατικό υπολογισμό (εικόνα 40 β)), παρατηρούμε μια αλλαγή στη πιθανή κατανομή όταν υπάρχει επιφάνεια στις 180 μοίρες, ενώ η αέρια φάση ακολουθεί τις ίδιες μοίρες με πριν.

Η Φ5 γωνία στον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 40 γ)), παρουσιάζει τρεις επιθυμητές δομές στις 60, 180 και 300 μοίρες με σημαντικότερη τη στις 180. Σημαντική πιθανή κατανομή παρουσιάζει επίσης η παρουσία του γραφενίου γύρω από τις 180 μοίρες. Συνεχίζοντας στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 40 δ)), παρατηρούμε και πάλι τις ίδιες πιθανές κατανομές, με την παρουσία του γραφενίου να παρουσιάζει σημαντική αύξηση στις 180 μοίρες.

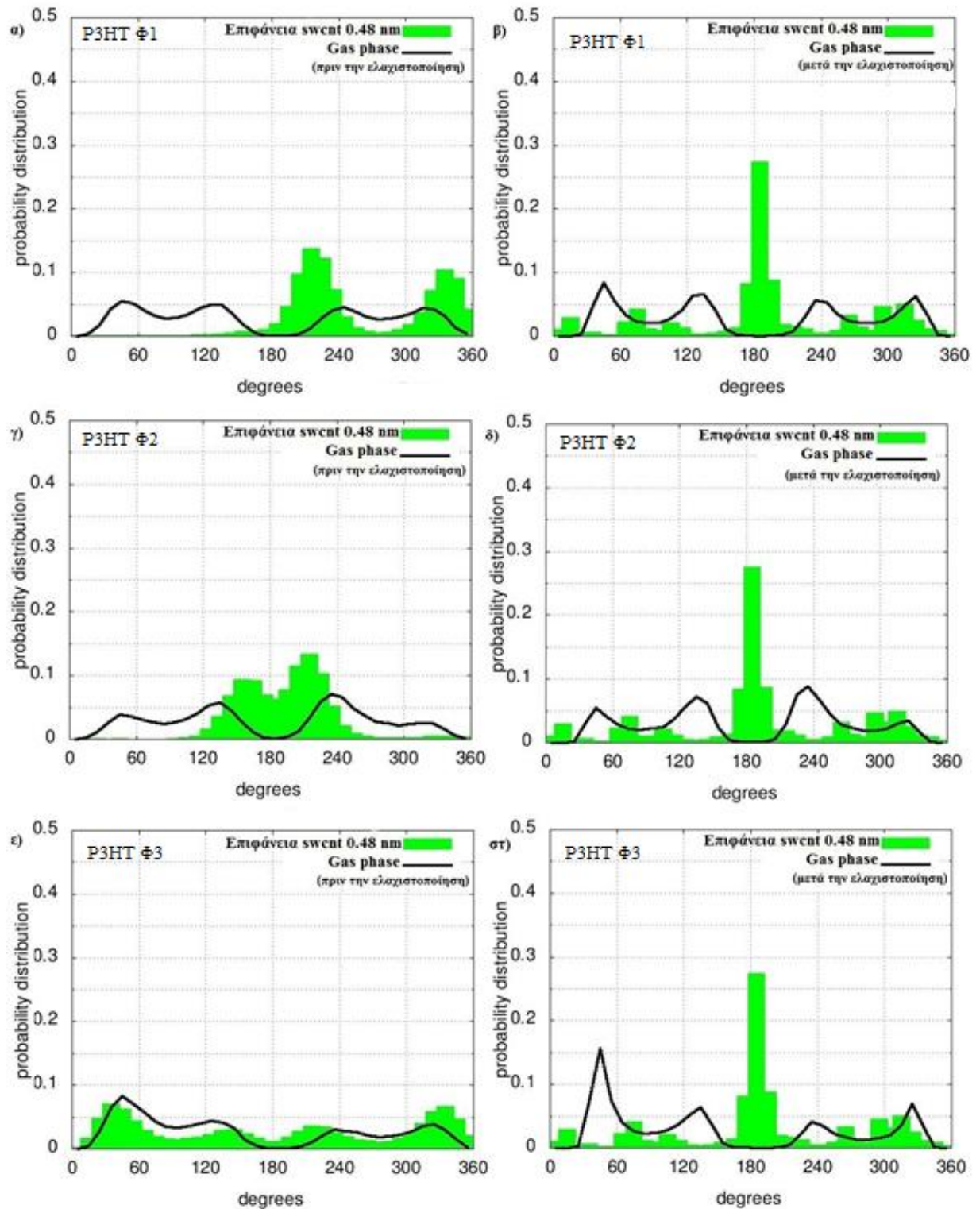
Στη συνέχεια παρατηρούμε την Φ6 γωνία στον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 40 ε)), όπου υπάρχουν τρεις πιθανές κατανομές γύρω από τις 80, 180 και 300 μοίρες. Στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 40 στ)), βλέπουμε τις ίδιες κατανομές με μια σημαντική αύξηση στις 180 μοίρες.



Εικόνα 41: Αναπαράσταση της πιθανότητας κατανομής σε συνάρτηση με τις μοίρες των γωνιών για α) και γ) πριν την ελαχιστοποίηση του 3HT4 για τις γωνίες Φ7 και Φ8 αντίστοιχα και αναλόγως για μετά την ελαχιστοποίηση β) και δ). Το πράσινο αναπαριστά την κατανομή των γωνιών με επιφάνεια γραφενίου, ενώ η μαύρη γραμμή τη κατανομή με απουσία επιφάνειας.

Συνεχίζοντας με τη Φ7 γωνία, κατά τον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 41 α)), βλέπουμε τρεις πιθανές δομές γύρω από τις 80, 180 και 300 μοίρες με σημαντικότερη στις 180. Επίσης, βλέπουμε και μια αυξημένη πιθανότητα κατανομής σε αυτές τις μοίρες όταν υπάρχει η παρουσία της επιφάνειας. Στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 41 β)), παρατηρούμε την πιθανότητα κατανομής να παραμένει στις ίδιες μοίρες με σημαντική αύξηση στις 180 μοίρες.

Η τελευταία γωνία που μελετήσαμε είναι η Φ8 που παρουσιάζει στον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 41 γ)) τρεις επιθυμητές δομές γύρω από τις 80, 180 και 300 μοίρες με σημαντικότερη στις 180. Τέλος, στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 41 δ)), βλέπουμε την πιθανότητα κατανομής στις ίδιες γωνίες με πριν, έχοντας όμως μια σημαντική αύξηση στις 180 μοίρες.



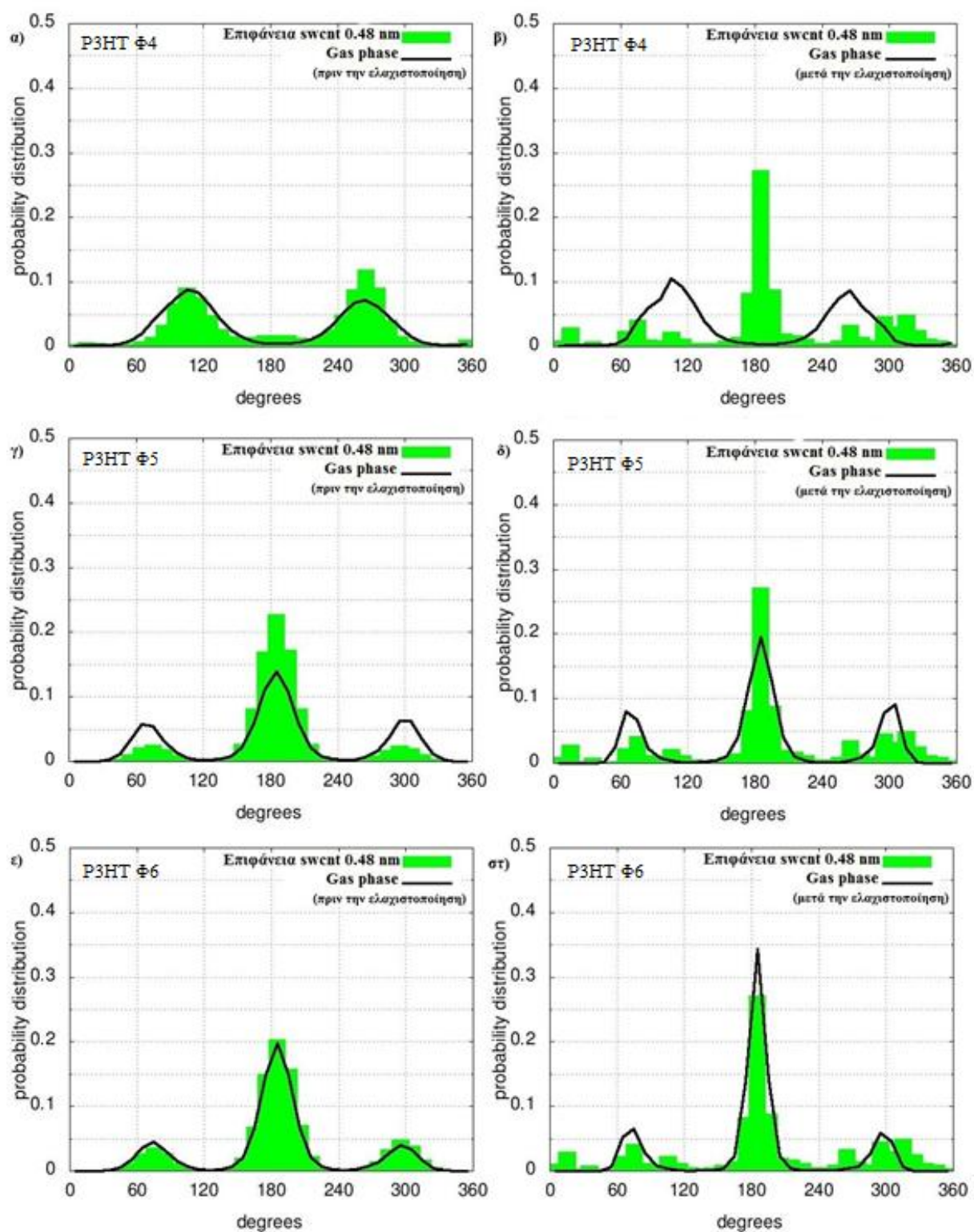
Εικόνα 42: Αναπαράσταση της πιθανότητας κατανομής σε συνάρτηση με τις μοίρες των γωνιών για α), γ) και ε) πριν την ελαχιστοποίηση του 3HT4 για τις γωνίες Φ_1 , Φ_2 και Φ_3 αντίστοιχα και αναλόγως για μετά την ελαχιστοποίηση β), δ) και στ). Το πράσινο αναπαριστά την κατανομή των γωνιών με επιφάνεια μονού τοιχώματος νανοσωλήνα άνθρακα διαμέτρου 0.48 nm, ενώ η μαύρη γραμμή τη κατανομή με απουσία επιφάνειας.

Η επόμενη επιφάνεια που μελετήσαμε είναι ένας νανοσωλήνας άνθρακα μονού τοιχώματος και διαμέτρου 0.48 nm.

Η Φ1 γωνία παρουσιάζει κατά τον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 42 α)) πιθανές κατανομές πριν και μετά τις 180 μοίρες στην αέρια φάση, ενώ με την παρουσία του νανοσωλήνα επικεντρώνεται γύρω από τις 210 και 330 μοίρες. Στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 42 β)), βλέπουμε τις ίδιες πιθανές κατανομές για την αέρια φάση, ενώ η παρουσία του νανοσωλήνα επικεντρώνει την πιθανή δομή στις 180 μοίρες.

Για τη Φ2 γωνία κατά τον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 42 γ)), βλέπουμε πιθανές δομές της αέριας φάσης πριν και μετά τις 180 μοίρες, ενώ με τη παρουσία του νανοσωλήνα η πιθανή κατανομή κυμαίνεται από τις 120 μέχρι 240 μοίρες με σημαντικότερη στις 210. Συνεχίζοντας στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 42 δ)), παρατηρούμε την ίδια πιθανότητα κατανομής στην αέρια φάση, ενώ με την παρουσία του νανοσωλήνα η πιθανή κατανομή μεταφέρεται στις 180 μοίρες.

Συνεχίζοντας στη Φ3 γωνία στον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 42 ε)), βλέπουμε πως δεν ακολουθεί η γωνία κάποια συγκεκριμένη πιθανότητα κατανομής εκτός από μια μικρή αυξημένη πιθανότητα στις 40 μοίρες. Στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 42 στ)), βλέπουμε το ίδιο μοτίβο με πριν εκτός από μια αύξηση της πιθανότητας κατανομής στην αέρια φάση στις 40 μοίρες, ενώ με την παρουσία του νανοσωλήνα η πιθανότητα κατανομής επικεντρώνεται στις 180 μοίρες.

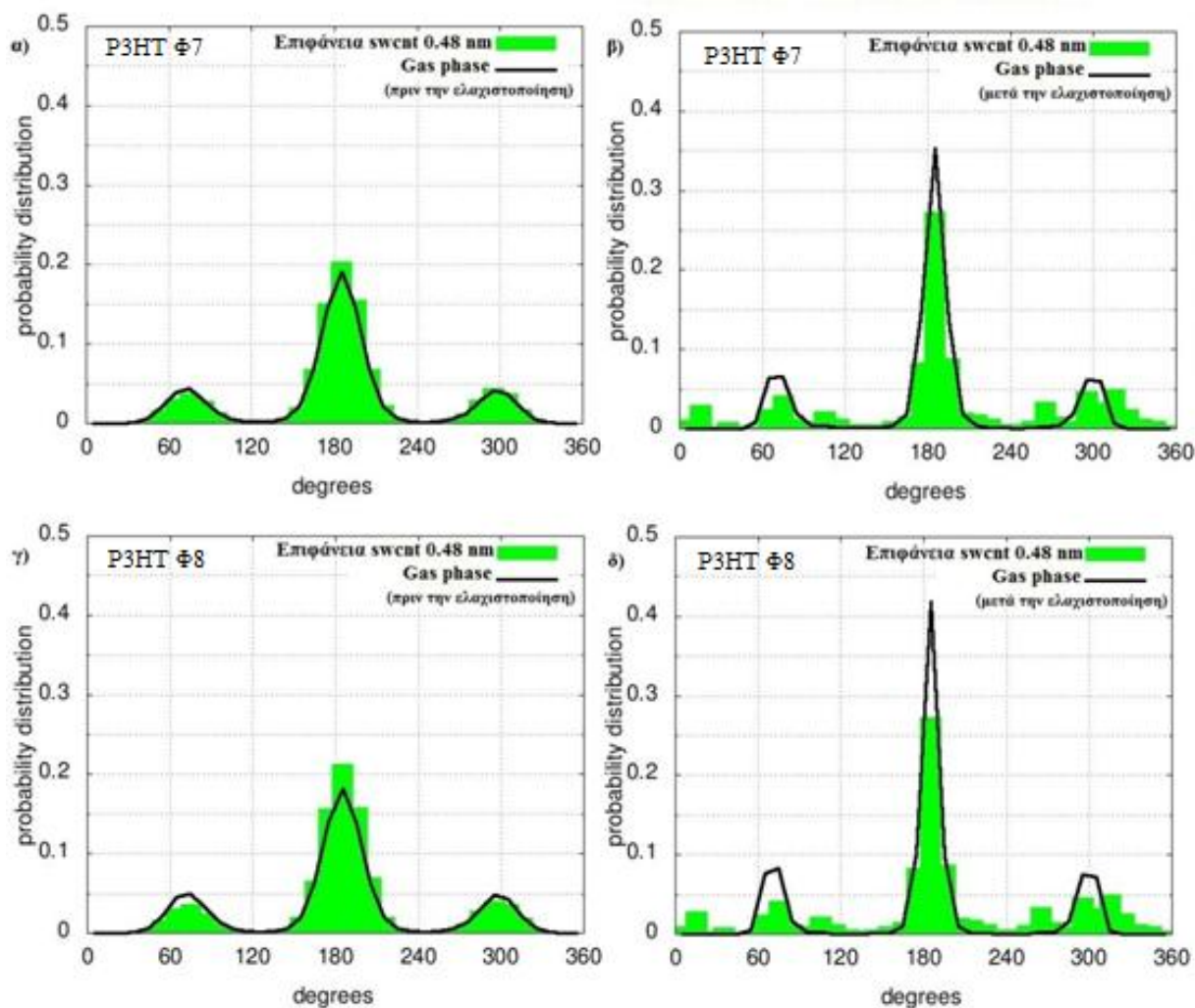


Εικόνα 43: Αναπαράσταση της πιθανότητας κατανομής σε συνάρτηση με τις μοίρες των γωνιών για α), γ) και ε) πριν την ελαχιστοποίηση του 3HT4 για τις γωνίες Φ4, Φ5 και Φ6 αντίστοιχα και αναλόγως για μετά την ελαχιστοποίηση β), δ) και στ). Το πράσινο αναπαριστά την κατανομή των γωνιών με επιφάνεια μονού τοιχώματος νανοςωλήνα άνθρακα διαμέτρου 0.48 nm, ενώ η μαύρη γραμμή τη κατανομή με απουσία επιφάνειας.

Βλέποντας τη Φ4 γωνία στον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 43 α)), παρατηρούμε δύο σημαντικές πιθανές κατανομές γύρω από τις 100 και 260 μοίρες με μια αυξημένη πιθανότητα με τη παρουσία του νανοσωλήνα στις 260 μοίρες. Στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 43 β)), βλέπουμε το ίδιο μοτίβο κατανομής της αέριας φάσης, ενώ η παρουσία του νανοσωλήνα αυξάνει κατά πολύ την πιθανή κατανομή στις 180 μοίρες.

Συνεχίζοντας με την Φ5 γωνία στον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 43 γ)), βλέπουμε τρεις πιθανότερες κατανομές γύρω από τις 60, 180 και 300 μοίρες. Η παρουσία του νανοσωλήνα αυξάνει τις πιθανότητες κατανομής αρκετά στις 180 μοίρες ενώ στις 60 και 300 είναι μικρότερη σε σχέση με αυτήν της αέριας φάσης. Στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 43 δ)), παρατηρούμε ακριβώς τις ίδιες κορυφές με τον δυναμικό με μια μικρή αύξηση της πιθανότητας κατανομής τόσο στην αέρια φάση όσο και με την παρουσία επιφάνειας, στις 180 μοίρες.

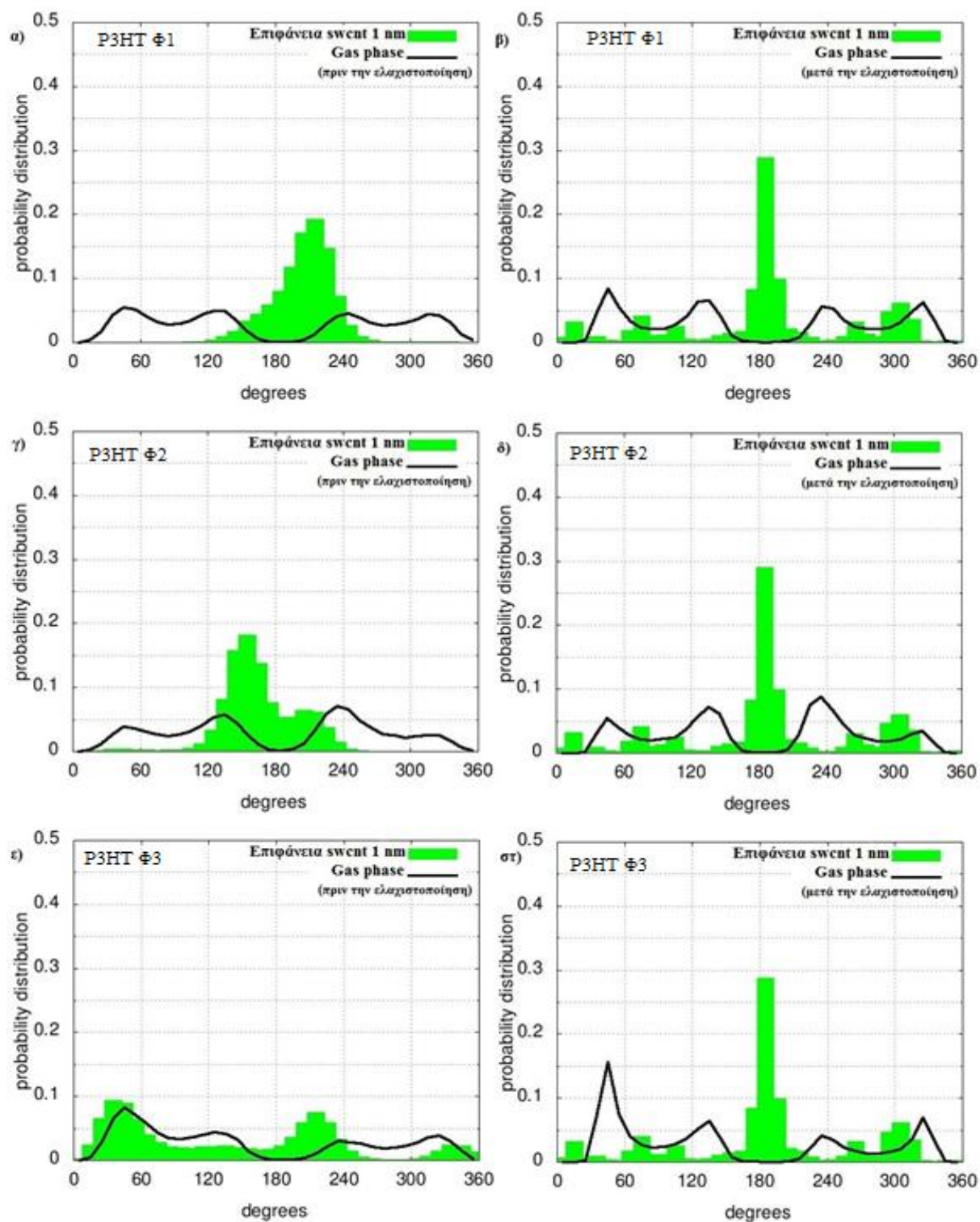
Για τη Φ6 γωνία στον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 43 ε)), βλέπουμε τρεις πιθανές κατανομές γύρω από τις 80, 180 και 280 μοίρες. Συνεχίζοντας με τον στατικό υπολογισμό (εικόνα 43 στ)), βλέπουμε τις ίδιες πιθανές κατανομές με αύξηση στις 180 μοίρες και λίγο μεγαλύτερη στην περίπτωση της αέριας φάσης.



Εικόνα 44: Αναπαράσταση της πιθανότητας κατανομής σε συνάρτηση με τις μοίρες των γωνιών για α) και γ) πριν την ελαχιστοποίηση του P3HT4 για τις γωνίες Φ7 και Φ8 αντίστοιχα και αναλόγως για μετά την ελαχιστοποίηση β) και δ). Το πράσινο αναπαριστά την κατανομή των γωνιών με επιφάνεια μονού τοιχώματος νανοσωλήνα άνθρακα διαμέτρου 0.48 nm, ενώ η μαύρη γραμμή τη κατανομή με απουσία επιφάνειας.

Για τη Φ7 γωνία στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 44 α)), βλέπουμε τρεις πιθανές κατανομές στις 80, 180 και 300 μοίρες. Στον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 44 β)), παρατηρούμε την πιθανότητα κατανομής στις ίδιες μοίρες με σημαντική αύξηση στις 180 μοίρες.

Τέλος, για τη Φ8 γωνία στον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 44 γ)), βλέπουμε τρεις πιθανές κατανομές στις 80, 180 και 300 μοίρες με σημαντικότερη στις 180, ενώ στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 44 δ)), παρατηρούμε τις ίδιες πιθανές κατανομές με μεγάλη αύξηση στις 180 μοίρες και ειδικότερα στην αέρια φάση του μορίου.



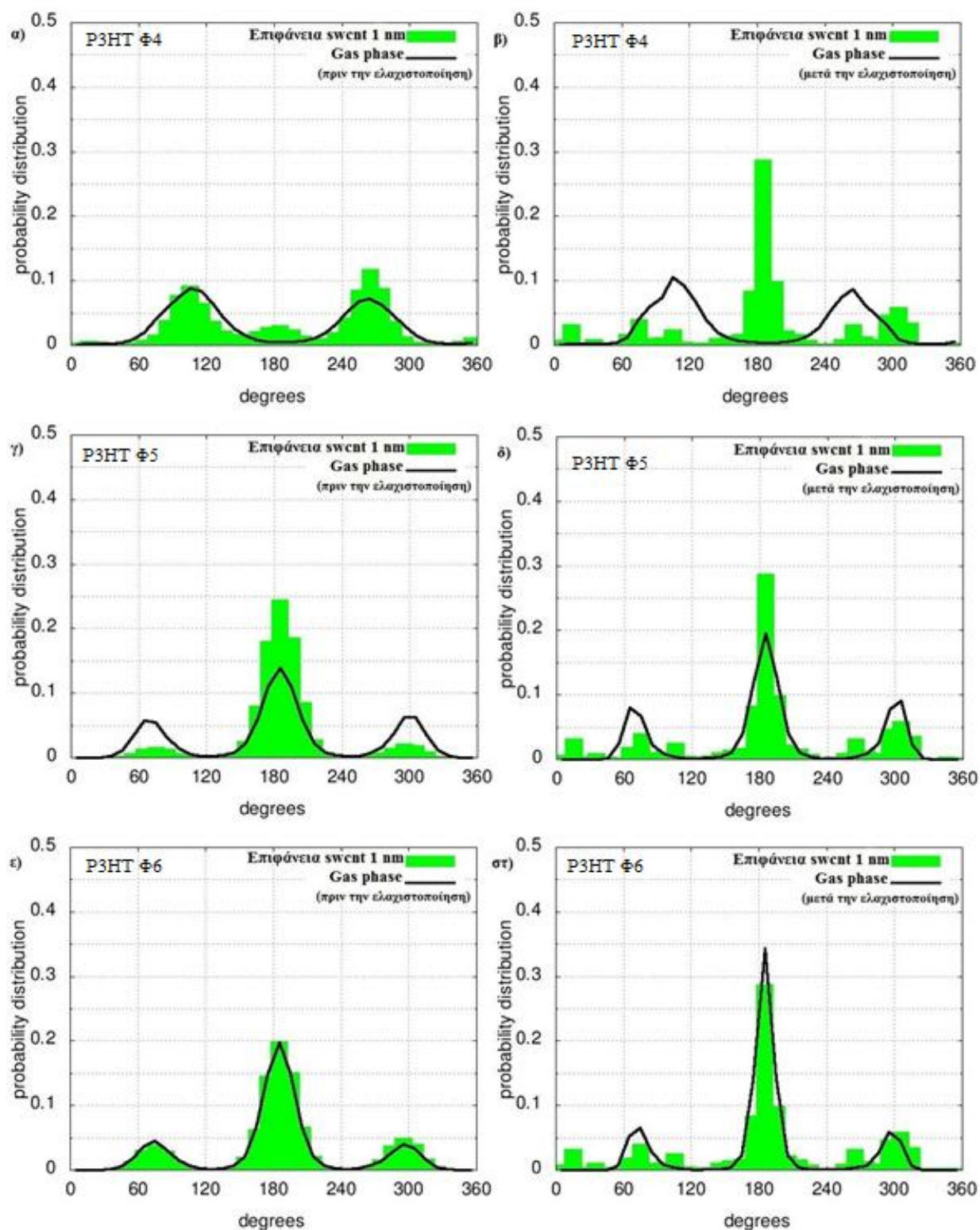
Εικόνα 45: Αναπαράσταση της πιθανότητας κατανομής σε συνάρτηση με τις μοίρες των γωνιών για α), γ) και ε) πριν την ελαχιστοποίηση του 3HT4 για τις γωνίες Φ1, Φ2 και Φ3 αντίστοιχα και αναλόγως για μετά την ελαχιστοποίηση β), δ) και στ). Το πράσινο αναπαριστά την κατανομή των γωνιών με επιφάνεια μονού τοιχώματος νανοσωλήνα άνθρακα διαμέτρου 1 nm, ενώ η μαύρη γραμμή τη κατανομή με απουσία επιφάνειας.

Η τελευταία επιφάνεια που μελετήσαμε είναι ένας νανοσωλήνας άνθρακα μονού τοιχώματος και διαμέτρου 1 nm.

Για τη $\Phi 1$ γωνία στον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 45 α)), βλέπουμε πιθανή κατανομή της αέριας φάσης πριν και μετά τις 180 μοίρες, ενώ με την παρουσία του νανοσωλήνα άνθρακα, η πιθανή κατανομή επικεντρώνεται γύρω από τις 210 μοίρες. Στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 45 β)), παρατηρούμε την αέρια φάση να ακολουθεί το ίδιο μοτίβο της πιθανότητας κατανομής με πριν, ενώ η παρουσία του νανοσωλήνα προκαλεί την επιθυμητή δομή στις 180 μοίρες.

Η $\Phi 2$ γωνία στον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 45 γ)), εμφανίζει επιθυμητές γωνίες στην αέρια φάση, πριν και μετά τις 180 μοίρες, ενώ με την παρουσία του νανοσωλήνα κυμαίνεται γύρω από τις 150 μοίρες. Στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 45 δ)), βλέπουμε την αέρια φάση να ακολουθεί το ίδιο μοτίβο πιθανότητας κατανομής με πριν, ενώ με την παρουσία του νανοσωλήνα η πιθανή δομή επικεντρώνεται στις 180 μοίρες.

Συνεχίζοντας με τη $\Phi 3$ γωνία στον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 45 ε)), παρατηρούμε την αέρια φάση να ακολουθεί πιθανές κατανομές πριν και μετά τις 180 μοίρες, ενώ με την παρουσία του νανοσωλήνα γύρω από τις 40 και 210 μοίρες. Στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 45 στ)), βλέπουμε την αέρια φάση να ακολουθεί το ίδιο μοτίβο με πριν αλλά με μια μικρή αύξηση της πιθανής κατανομής στις 40 μοίρες. Από την άλλη η παρουσία του νανοσωλήνα προκαλεί μια μεγάλη αύξηση της πιθανότητας η δομή να εμφανιστεί στις 180 μοίρες.

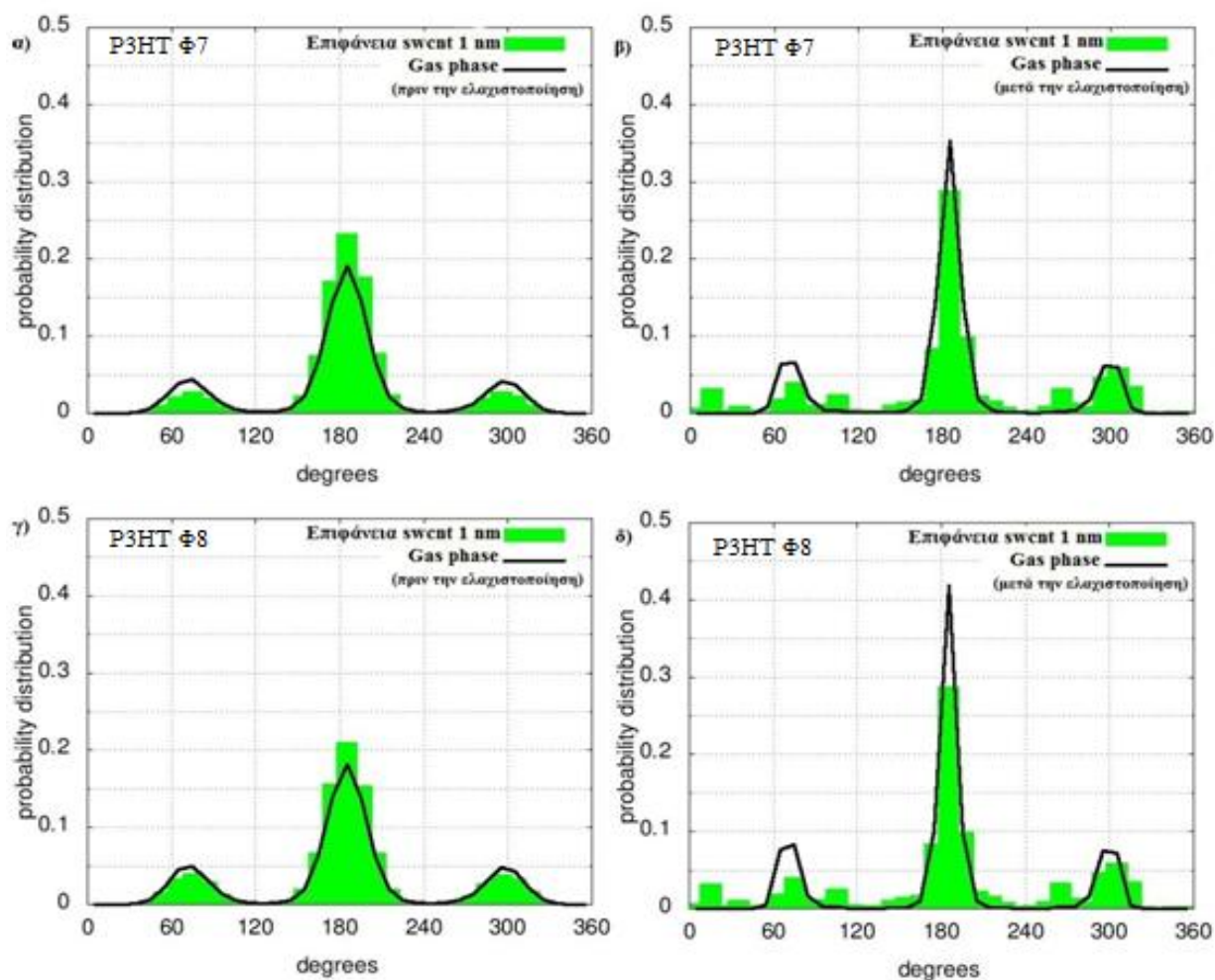


Εικόνα 46: Αναπαράσταση της πιθανότητας κατανομής σε συνάρτηση με τις μοίρες των γωνιών για α), γ) και ε) πριν την ελαχιστοποίηση του P3HT4 για τις γωνίες Φ4, Φ5 και Φ6 αντίστοιχα και αναλόγως για μετά την ελαχιστοποίηση β), δ) και στ). Το πράσινο αναπαριστά την κατανομή των γωνιών με επιφάνεια μονού τοιχώματος νανοσωλήνα άνθρακα διαμέτρου 1 nm, ενώ η μαύρη γραμμή τη κατανομή με απουσία επιφάνειας.

Για τη Φ4 γωνία στον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 46 α)), βλέπουμε δύο πιθανές κατανομές στις 100 και 260 μοίρες. Στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 46 β)), παρατηρούμε την αέρια φάση να ακολουθεί το ίδιο μοτίβο με πριν, ενώ με την παρουσία του νανοσωλήνα, η πιθανότητα κατανομής μεταφέρεται στις 180 μοίρες.

Συνεχίζοντας με τη Φ5 γωνία στον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 46 γ)), παρατηρούμε τρεις πιθανές κατανομές γύρω από τις 60, 180 και 300 μοίρες. Η αέρια φάση έχει μεγαλύτερες πιθανότητες κατανομής στις 60 και 300 μοίρες σε σχέση με την παρουσία του νανοσωλήνα, ενώ στις 180 μοίρες συμβαίνει το αντίθετο. Στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 46 δ)), βλέπουμε την αέρια φάση να εμφανίζει τις ίδιες πιθανές δομές με πριν, ενώ η παρουσία του νανοσωλήνα σημειώνει αυξημένη πιθανότητα η δομή να επικεντρωθεί στις 180 μοίρες.

Η Φ6 γωνία κατά τον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 46 ε)), μας δείχνει τρεις πιθανές κατανομές γύρω από τις 80, 180 και 280 μοίρες. Στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 46 στ)), παρατηρούμε την ίδια πιθανή κατανομή με πριν αλλά με αυξημένη τη πιθανότητα στις 180 μοίρες, όπου στην περίπτωση της αέριας φάσης, βρίσκεται λίγο αυξημένη σε σχέση με αυτή με την παρουσία του νανοσωλήνα άνθρακα.



Εικόνα 47: Αναπαράσταση της πιθανότητας κατανομής σε συνάρτηση με τις μοίρες των γωνιών για α) και γ) πριν την ελαχιστοποίηση του 3HT4 για τις γωνίες Φ7 και Φ8 αντίστοιχα και αναλόγως για μετά την ελαχιστοποίηση β) και δ). Το πράσινο αναπαριστά την κατανομή των γωνιών με επιφάνεια μονού τοιχώματος νανοσωλήνα άνθρακα διαμέτρου 1 nm, ενώ η μαύρη γραμμή τη κατανομή με απουσία επιφάνειας.

Παρατηρώντας τη Φ7 γωνία στον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 47 α)), βλέπουμε τρεις πιθανές κατανομές γύρω από τις 80, 180 και 300 μοίρες και σημαντικότερη στις 180. Στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 47 β)), παρατηρούμε τις ίδιες πιθανές κατανομές με πριν αλλά και μια μεγάλη αύξηση στις 180 μοίρες και μια σχετικά μεγαλύτερη στην περίπτωση της αέριας φάσης.

Τέλος, για τη Φ8 γωνία στον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 47 γ)), βλέπουμε τρεις προτιμητέες δομές γύρω από τις 80, 180 και 300 μοίρες. Στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 47 δ)), παρατηρούμε τις ίδιες πιθανές κατανομές με σημαντική αύξηση στις 180 μοίρες και μικρή διαφορά ανάμεσα στην αέρια μορφή και την περίπτωση του νανοσωλήνα άνθρακα.

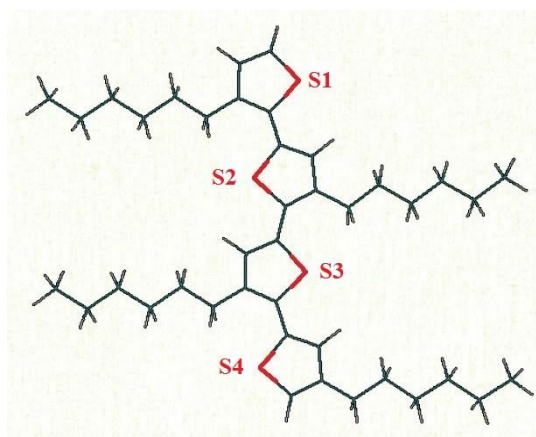
Συνοψίζοντας τα παραπάνω διαγράμματα, προκύπτει ο παρακάτω πίνακας (πίνακας 7), όπου παρουσιάζονται οι πιο επιθυμητές γωνίες σε μοίρες, και σε όλες τις επιφάνειες που μελετήσαμε.

Πίνακας 7: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων για όλες τις επιφάνειες. Οι γωνίες είναι μετρημένες σε μοίρες.

Επιφάνεια		Φ1	Φ2	Φ3	Φ4	Φ5	Φ6	Φ7	Φ8
Gas Phase	Δυναμικό	40, 320	140, 240	40	100, 260	70, 180, 300	70, 180, 300	70, 180, 300	70, 180, 300
	Στατικό	40, 320	140, 240	40, 340	100, 260	70, 180, 300	70, 180, 300	70, 180, 300	70, 180, 300
Cnt	Δυναμικό	20, 210	350	240, 340	100, 260	180	180	180	180
	Στατικό	180	180	180	180	180	180	180	180
Γραφένιο	Δυναμικό	210	160	30, 210	260	80, 180, 280	80, 180, 280	80, 180, 300	80, 180, 300
	Στατικό	180	180	180	180	180	180	180	180
Swcnt 1 nm	Δυναμικό	210, 330	120- 240	30, 330	260	80, 180, 280	80, 180, 280	80, 180, 300	80, 180, 300
	Στατικό	180	180	180	180	180	180	180	180
Swcnt 2 nm	Δυναμικό	210	150	40, 210	100, 260	180	180	80, 180, 300	80, 180, 300
	Στατικό	180	180	180	180	180	180	180	180

3.6 Απόσταση των τεσσάρων θείων του 3HT4 από την επιφάνεια

Για να μελετήσουμε την απόσταση των θείων από τις επιφάνειες, για λόγους ευκολίας τα ονομάσαμε S1, S2, S3 και S4, όπως φαίνεται και στην εικόνα παρακάτω.

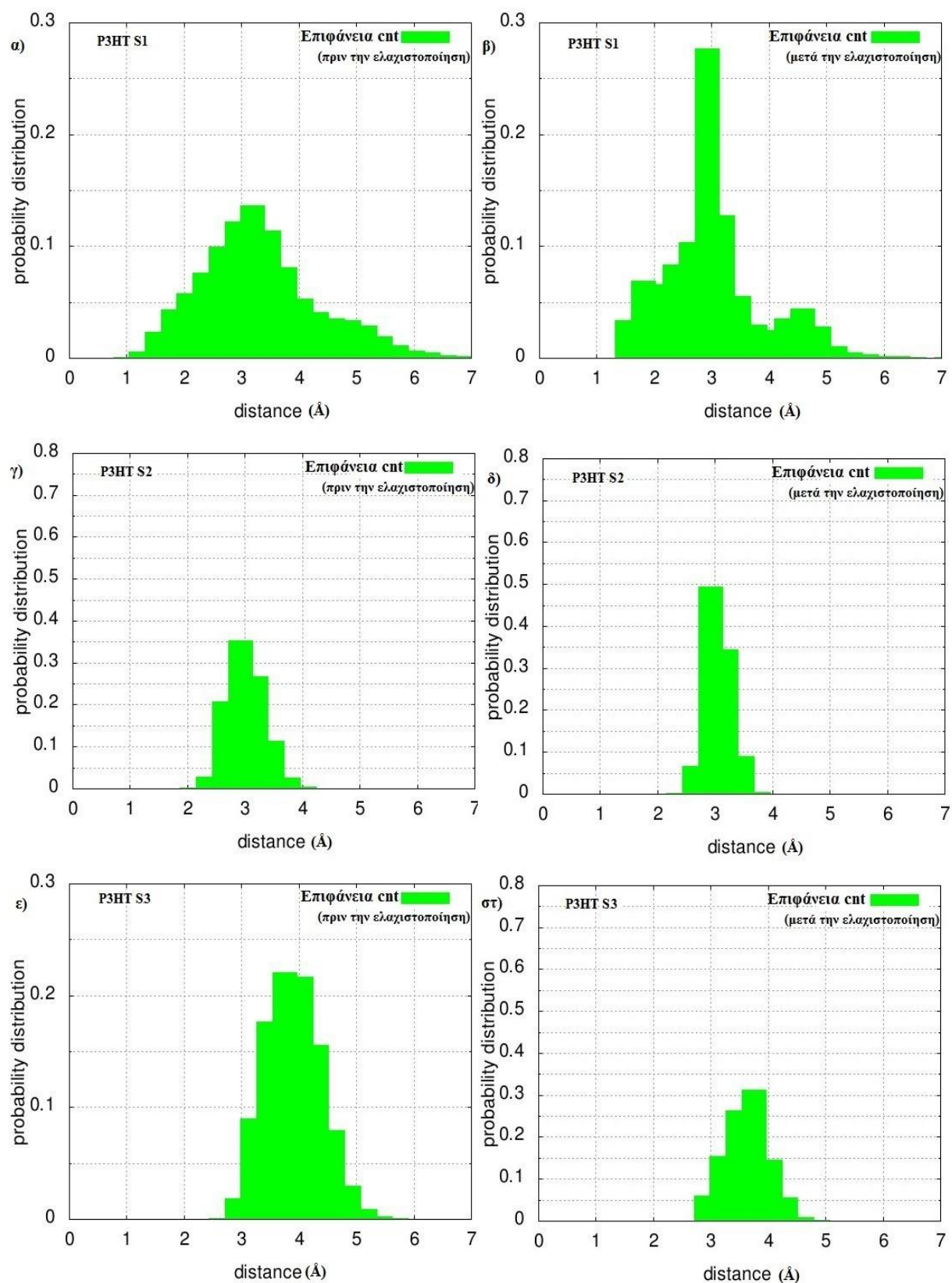


Εικόνα 48: Σχηματική απεικόνιση των ονομάτων που ορίσαμε στα τέσσερα θεία του 3HT4.

Για να υπολογίσουμε τις αποστάσεις από τις επιφάνειες, χρησιμοποιήσαμε τις συντεταγμένες των μορίων πριν και μετά την ελαχιστοποίηση, μελετώντας ξεχωριστά το κάθε στιγμιότυπο.

Για την επιφάνεια του γραφενίου, χρησιμοποιήθηκε σαν σημείο αναφοράς η επιφάνεια, για την επιφάνεια των μονών τοιχωμάτων νανοσωλήνων άνθρακα χρησιμοποιήθηκε το μέγιστο σημείο όπου τελειώνει το τελευταίο άτομο του σωλήνα στην κατακόρυφη διεύθυνση. Τέλος, για τους νανοσωλήνες άνθρακα που μελετήσαμε πήραμε σαν σημείο αναφοράς το κέντρο του κυλίνδρου και αφαιρέσαμε σε κάθε περίπτωση την ακτίνα τους.

Η πρώτη επιφάνεια που θα μελετήσουμε είναι αυτή των μονών τοιχωμάτων νανοσωλήνων άνθρακα και παρακάτω φαίνονται σχηματικά τα διαγράμματα απόστασης σε συνάρτηση με την πιθανότητα κατανομής.

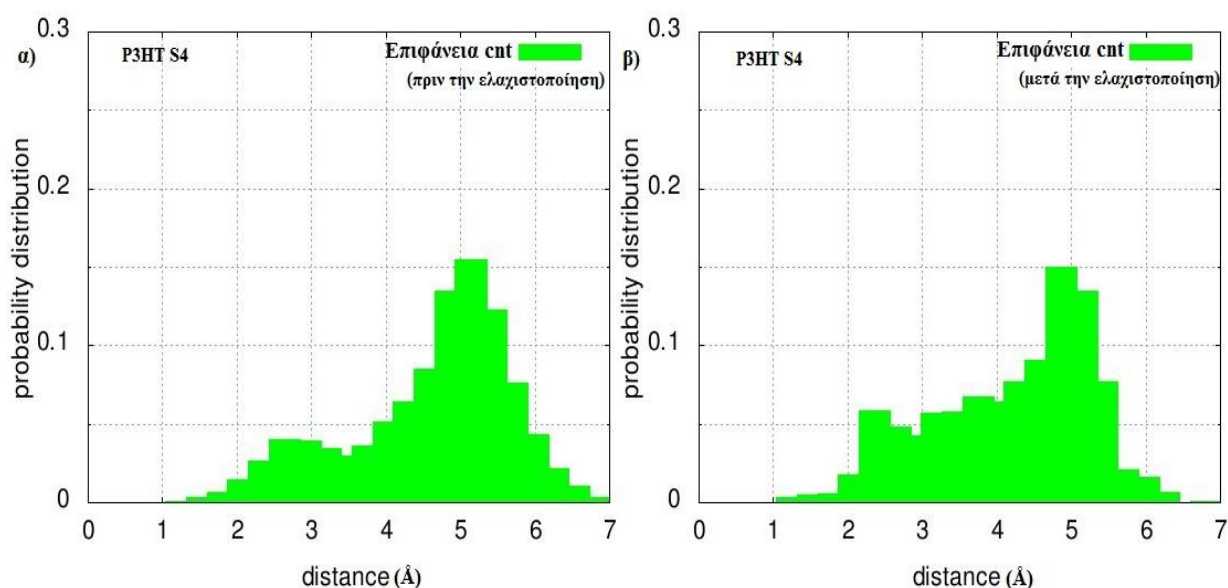


Εικόνα 49: Αναπαράσταση της πιθανότητας κατανομής σε συνάρτηση με την απόσταση των θείων από την επιφάνεια για α), γ) και ε) πριν την ελαχιστοποίηση του 3HT4 των θείων S1, S2 και S3 αντίστοιχα και αναλόγως για μετά την ελαχιστοποίηση β), δ) και στ).

Μελετώντας το πρώτο θείο του μορίου S1 μετά τον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 49 α)), παρατηρούμε μια κορυφή στα 3,2 Å. Στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 49 β)) βλέπουμε μια κορυφή στα 3 Å.

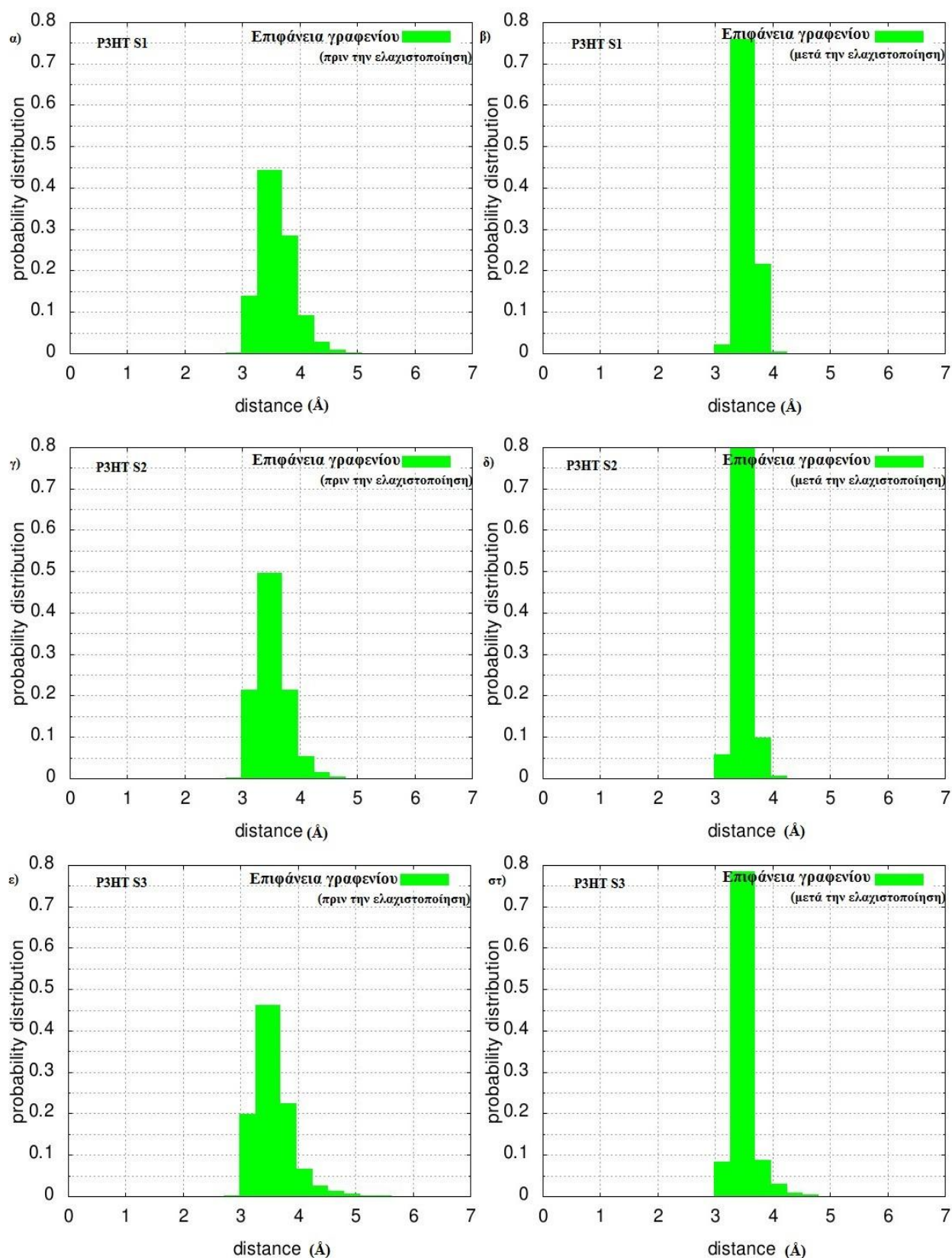
Παρατηρώντας το S2 άτομο, βλέπουμε στον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 49 γ)), μια κορυφή στα 3 Å και βλέπουμε την ίδια κορυφή και μετά τον στατικό υπολογισμό (εικόνα 49 δ)).

Συνεχίζοντας με το S3 άτομο του μορίου, παρατηρούμε κατά τον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 49 στ)), την πιθανότητα κατανομής στα 4 Å, ενώ μετά τον στατικό υπολογισμό (εικόνα 49 ζ)) στα 3,5 Å.



Εικόνα 50: Αναπαράσταση της πιθανότητας κατανομής σε συνάρτηση με την απόσταση των θείων από την επιφάνεια για α) πριν την ελαχιστοποίηση του 3HT4 του θείου S4 και αναλόγως για μετά την ελαχιστοποίηση β).

Το τελευταίο άτομο θείου που μελετήσαμε είναι το S4, όπου παρατηρήσαμε μια παρόμοια συμπεριφορά κατά τον δυναμικό (εικόνα 50 α)) και τον στατικό υπολογισμό (εικόνα 50 β)), όπου η κορυφή και στις δυο περιπτώσεις εμφανίζεται στα 5 Å.



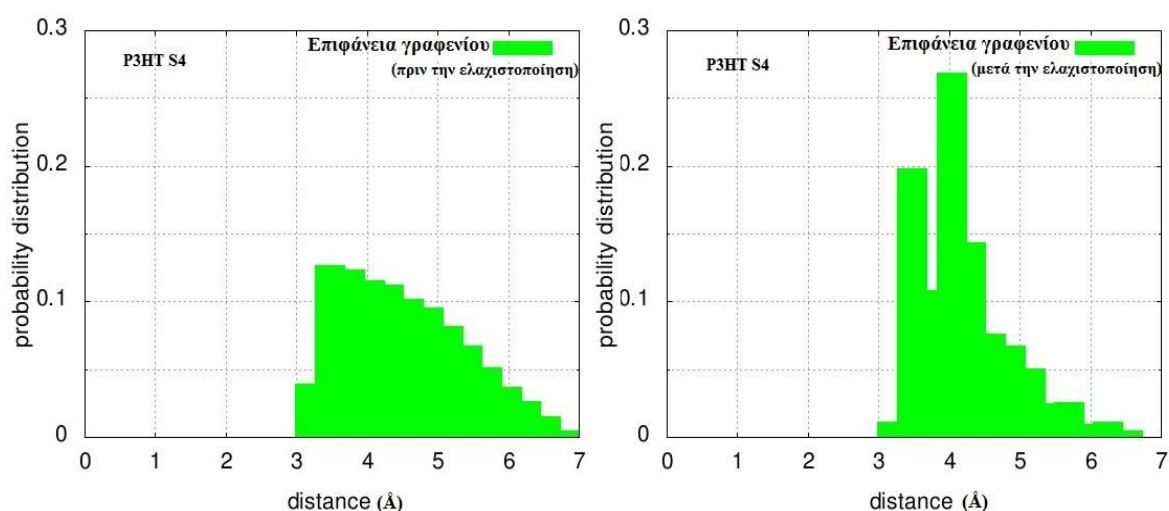
Εικόνα 51: Αναπαράσταση της πιθανότητας κατανομής σε συνάρτηση με την απόσταση των θείων από την επιφάνεια για α), γ) και ε) πριν την ελαχιστοποίηση του 3HT4 των θείων S1, S2 και S3 αντίστοιχα και αναλόγως για μετά την ελαχιστοποίηση β), δ) και στ).

Η επόμενη επιφάνεια που μελετήσαμε είναι αυτή του γραφενίου. Στην εικόνα 51 και 52, φαίνονται τα διαγράμματα που προέκυψαν.

Ξεκινώντας από το S1 άτομο θείου κατά τον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 44 α)), βλέπουμε μια κορυφή στα 3,5 Å η οποία εμφανίζεται πάλι και στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 51 β)).

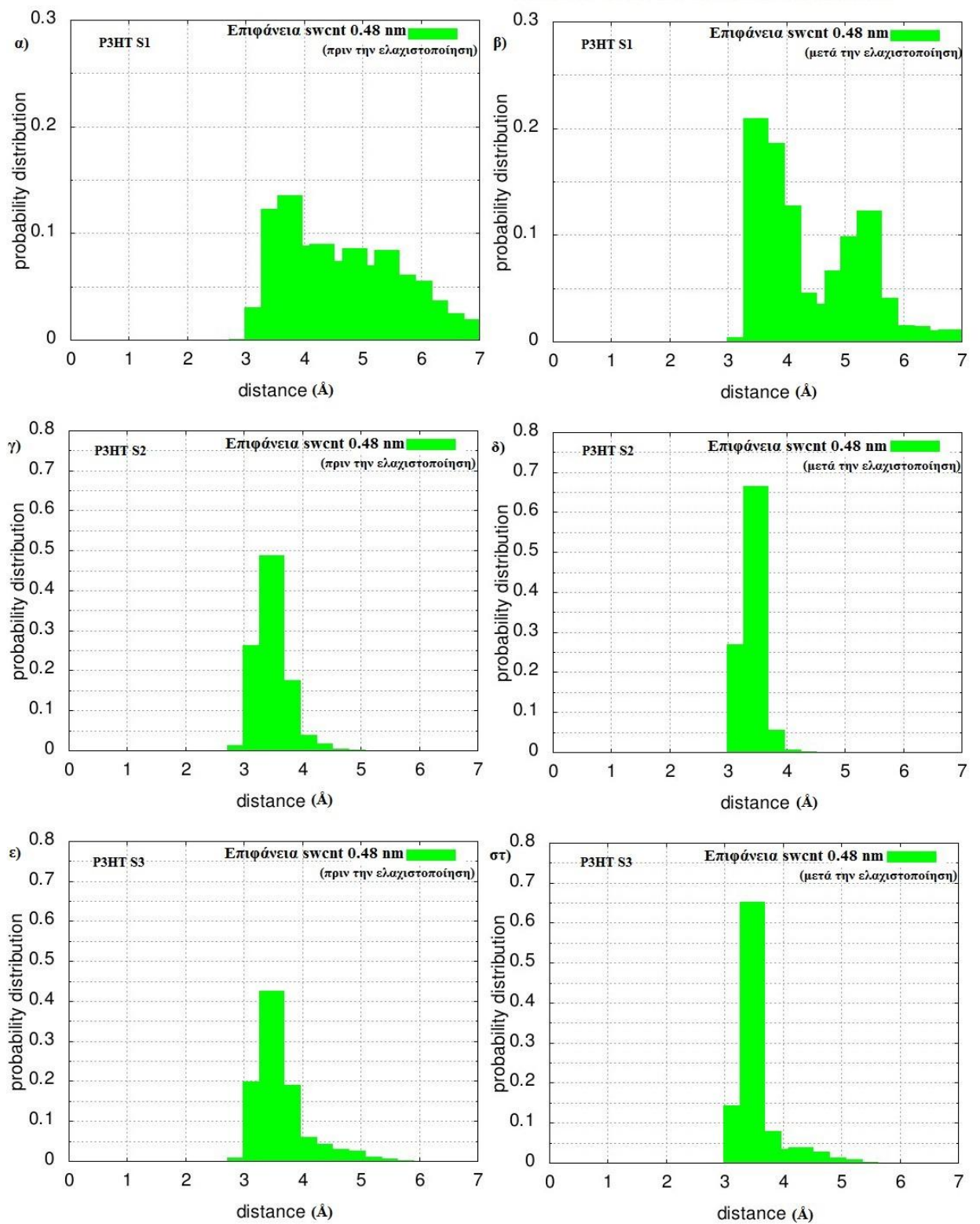
Συνεχίζοντας με το S2 άτομο, βλέπουμε και στον δυναμικό (εικόνα 51 γ)) αλλά και στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 51 δ)), την ίδια κορυφή στα 3,5 Å.

Έπειτα, για το S3 άτομο, παρατηρούμε και στον δυναμικό (εικόνα 51 ε)) και στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 44 στ)), την ίδια κορυφή στα 3,5 Å.



Εικόνα 52: Αναπαράσταση της πιθανότητας κατανομής σε συνάρτηση με την απόσταση των θείων από την επιφάνεια για α) πριν την ελαχιστοποίηση του 3HT4 του θείου S4 και αναλόγως για μετά την ελαχιστοποίηση β).

Τέλος, για το S4 άτομο του θείου παρατηρούμε κατά τον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 52 α)) μια μέγιστη κορυφή στα 3,5 Å, ενώ μετά τον στατικό υπολογισμό (εικόνα 52 β)), δυο κορυφές, η μια στα 3,5 Å και η άλλη στα 4 Å.



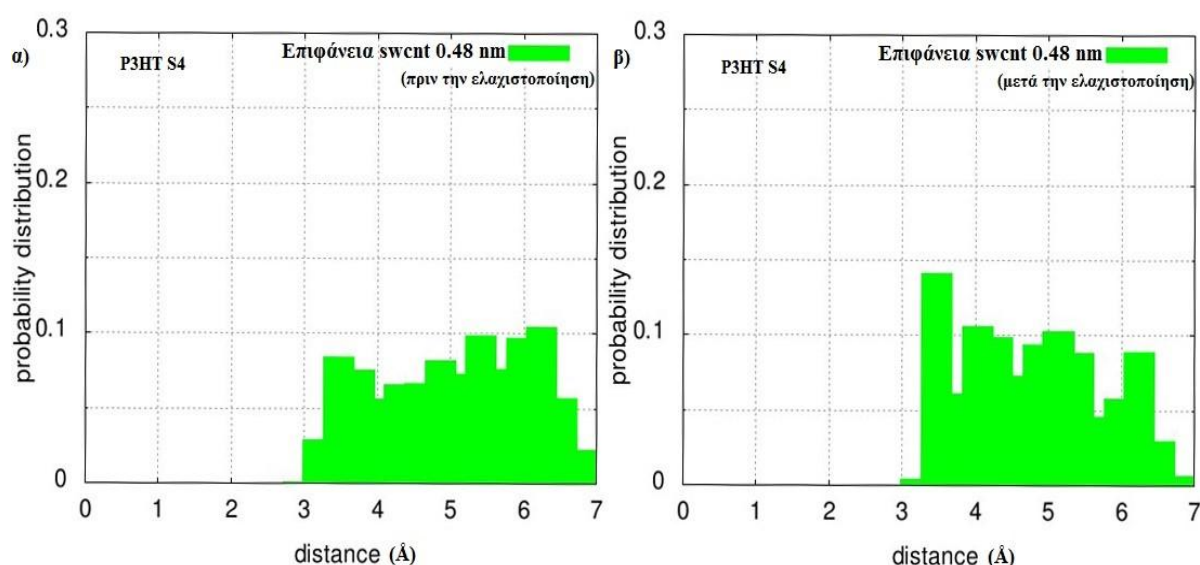
Εικόνα 53: Αναπαράσταση της πιθανότητας κατανομής σε συνάρτηση με την απόσταση των θείων από την επιφάνεια για α), γ) και ε) πριν την ελαχιστοποίηση του 3HT4 των θείων S1, S2 και S3 αντίστοιχα και αναλόγως για μετά την ελαχιστοποίηση β), δ) και στ).

Στη συνέχεια μελετήθηκε η επιφάνεια ενός μονού νανοσωλήνα άνθρακα μονού τοιχώματος και ακτίνας 0.48 nm.

Ξεκινώντας με το άτομο S1, βλέπουμε κατά τον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 53 α)), μια κορυφή στα 3,5 Å, ενώ κατά τον στατικό υπολογισμό (εικόνα 53 β)), δύο κορυφές στα 3,5 και 5,5 Å.

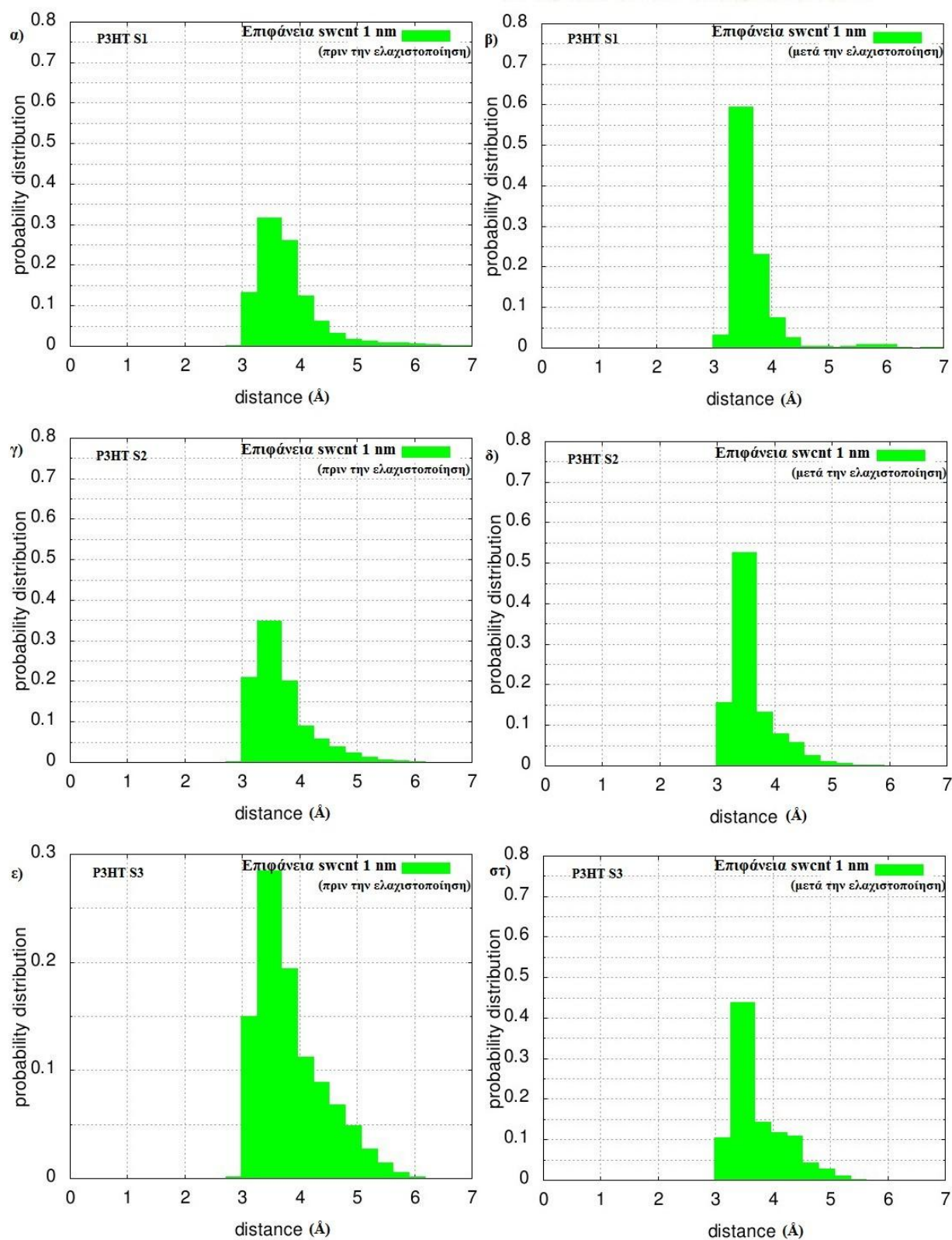
Συνεχίζοντας με τη S2 άτομο, κατά τον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 53 γ)), παρατηρούμε μια κορυφή στα 3,5 Å η οποία εμφανίζεται και μετά τον στατικό υπολογισμό (εικόνα 53 δ)).

Έπειτα, το S3 άτομο εμφανίζει παρόμοια συμπεριφορά. Στον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 53 ε)) βλέπουμε την ίδια κορυφή που βλέπουμε και στον στατικό (εικόνα 53 στ)), στα 3,5 Å.



Εικόνα 54: Αναπαράσταση της πιθανότητας κατανομής σε συνάρτηση με την απόσταση των θείων από την επιφάνεια για α) πριν την ελαχιστοποίηση του 3HT4 του θείου S4 και αναλόγως για μετά την ελαχιστοποίηση β).

Τέλος, για το S4 άτομο παρατηρούμε μετά τον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 54 α)), πως δεν υπάρχει κάποια συγκεκριμένη απόσταση που προτιμά το άτομο αλλά βλέπουμε μια συμπεριφορά που η πιθανότητα κατανομής ξεκινάει από τα 3 Å έως τα 7 Å. Μετά τον στατικό υπολογισμό (εικόνα 54 β)), βλέπουμε την ίδια συμπεριφορά με πριν, με την μόνη αλλαγή της εμφάνισης μια κορυφής στα 3,5 Å.



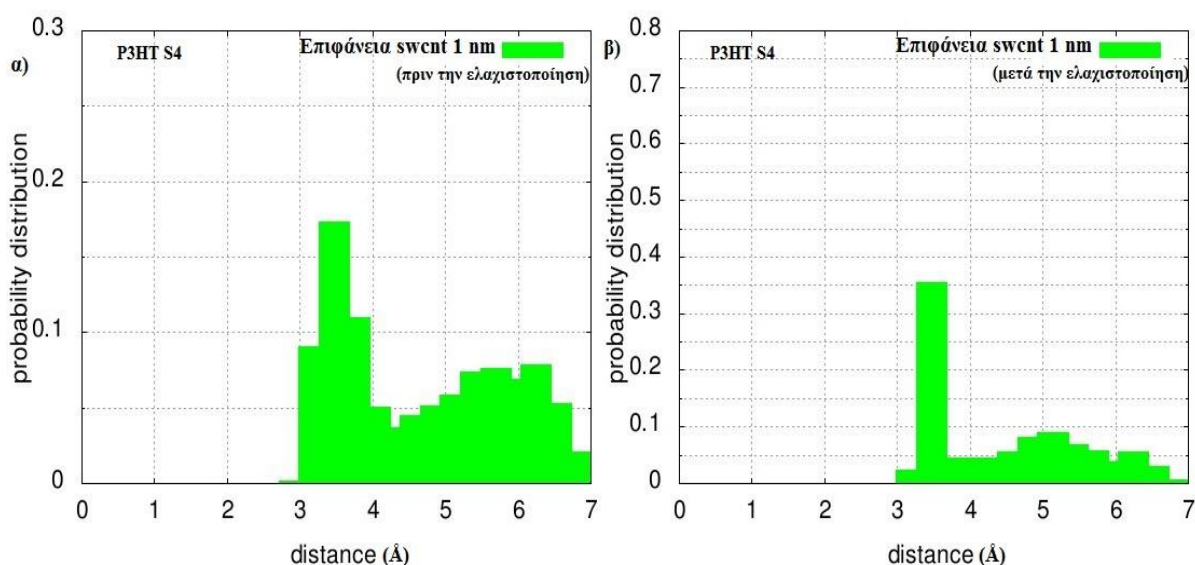
Εικόνα 55: Αναπαράσταση της πιθανότητας κατανομής σε συνάρτηση με την απόσταση των θείων από την επιφάνεια για α), γ) και ε) πριν την ελαχιστοποίηση του 3HT4 των θείων S1, S2 και S3 αντίστοιχα και αναλόγως για μετά την ελαχιστοποίηση β), δ) και στ).

Τέλος, μελετήσαμε την επιφάνεια ενός νανοσωλήνα άνθρακα μονού τοιχώματος και ακτίνας 1 nm.

Για το S1 άτομο του μορίου παρατηρούμε στον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 55 α)) και στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 55 β)), μια κορυφή στα 3,5 Å.

Για το S2 άτομο παρατηρούμε πάλι όπως και πριν τόσο στον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 55 γ)), όσο και στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 55 δ)), την ίδια κορυφή στα 3,5 Å.

Συνεχίζοντας με το S3 άτομο βλέπουμε στον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 55 ε)), μια σημαντική κορυφή στα 3,5 Å. Κατά τον στατικό υπολογισμό (εικόνα 55 στ)), βλέπουμε την ίδια κορυφή στα 3,5 Å.



Εικόνα 56: Αναπαράσταση της πιθανότητας κατανομής σε συνάρτηση με την απόσταση των θείων από την επιφάνεια για α) πριν την ελαχιστοποίηση του 3HT4 του θείου S4 και αναλόγως για μετά την ελαχιστοποίηση β).

Τέλος, για το S4 άτομο του μορίου, στον δυναμικό υπολογισμό (εικόνα 56 α)), παρατηρούμε μια κορυφή στα 3,5 Å και στον στατικό υπολογισμό (εικόνα 56 β)), βλέπουμε την ίδια κορυφή στα 3,5 Å.

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα από τα διαγράμματα, προκύπτει ο παρακάτω πίνακας (πίνακας 8), όπου φαίνεται η απόσταση των θείων του μορίου για όλες τις επιφάνειες που μελετήθηκαν.

Πίνακας 8: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων των αποστάσεων των θείων του 3HT4, από τις εκάστοτε επιφάνειες. Οι αποστάσεις είναι μετρημένες σε Å.

Επιφάνεια		S1	S2	S3	S4
Cnt	Δυναμικό	3.2	3	3.5	5
	Στατικό	3	3	3.5	5
Γραφένιο	Δυναμικό	3.5	3.5	3.5	3.5
	Στατικό	3.5	3.5	3.5	3.5, 4
Swcnt 1 nm	Δυναμικό	3.5	3.5	3.5	3-7
	Στατικό	3.5, 5.5	3.5	3.5	3-7, 3.5
Swcnt 2 nm	Δυναμικό	3.5	3.5	3.5	3.5
	Στατικό	3.5	3.5	3.5	3.5

4 Συμπεράσματα

4.1 Συμπεράσματα για το PCBM

Ξεκινώντας τον σχολιασμό για τα αποτελέσματα που προέκυψαν για το PCBM, κατά τον δυναμικό και στατικό υπολογισμό των δίδρωνων γωνιών, μπορούμε να αναφέρουμε πως δεν παρατηρούμε σημαντικές αλλαγές. Ξεκινώντας με την αέρια μορφή, δεν προκύπτει κάποια διαφορά στις γωνίες μεταξύ στατικού και δυναμικού υπολογισμού. Συνεχίζοντας με τις επιφάνειες, προκύπτει το συμπέρασμα ότι το μόριο συνεχίζει να προτιμά τη δομή που έχει στην αέρια μορφή, ανεξάρτητα από την εκάστοτε επιφάνεια με την οποία έρχεται σε επαφή. Στον δυναμικό υπολογισμό, οι προτιμητέες γωνίες εμφανίζονται γύρω από τις προτιμητέες γωνίες, ενώ μετά τον δυναμικό υπολογισμό, επικεντρώνονται στην εκάστοτε γωνία.

Έπειτα, μελετώντας τα αποτελέσματα της απόστασης των δύο οξυγόνων, προκύπτουν διάφορες αποκλίσεις, μικρότερες ή μεγαλύτερες. Για την επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα, παρατηρούμε ότι κατά τον δυναμικό υπολογισμό προκύπτει μια σταθερή απόσταση των δύο οξυγόνων από την επιφάνεια. Ύστερα από τον στατικό υπολογισμό, βλέπουμε ότι το μόριο πλησιάζει αρκετά προς την επιφάνεια και προκύπτει και μια μεγάλη πιθανότητα κατανομής ενδιάμεσα από τους νανοσωλήνες άνθρακα. Για την επιφάνεια γραφενίου, δεν βλέπουμε κάποια σημαντική διαφορά των αποτελεσμάτων μετά τον δυναμικό και τον στατικό υπολογισμό. Το ίδιο συμπέρασμα προκύπτει και για τις δύο υπολειπόμενες επιφάνειες, όπου οι διαφορές μεταξύ δυναμικού και στατικού υπολογισμού είναι είτε πολύ μικρές είτε συμπίπτουν. Σημαντικές διαφορές θα μπορούσαμε να πούμε πως προκύπτουν μόνο στην επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα.

Η διασπορά της ενέργειας των μορίων από την ελάχιστη ενέργεια είναι μικρότερη για την περίπτωση της επιφάνειας των νανοσωλήνων άνθρακα και του υποστρώματος μικρής διαμέτρου νανοσωλήνα άνθρακα και μεγαλύτερη για το υπόστρωμα του νανοσωλήνα άνθρακα μεγαλύτερης διαμέτρου. Την μεγαλύτερη προσρόφηση την συναντούμε στην επιφάνεια του γραφενίου.

4.2 Συμπεράσματα για το 3HT4

Συνεχίζουμε με τον σχολιασμό των αποτελεσμάτων του μορίου 3HT4. Ξεκινώντας με την αέρια φάση, δεν βλέπουμε διαφορές μεταξύ στατικού και δυναμικού υπολογισμού. Οι κορυφές συμπίπτουν, συνεπώς θα μπορούσαμε να πούμε πως δεν αλλάζει η επιθυμητή γωνία. Συνεχίζοντας όμως με την μελέτη με την παρουσία επιφάνειας, αμέσως βλέπουμε αλλαγές στις προτιμητέες γωνίες του μορίου. Μετά τον στατικό υπολογισμό οι προτιμητέες γωνίες επικεντρώνονται στις 180 μοίρες με την παρουσία όλων των επιφανειών. Οι προτιμητέες γωνίες των δυναμικών υπολογισμών, διαφέρουν αρκετά μεταξύ τους, τόσο στην αέρια μορφή όσο και με την παρουσία επιφάνειας.

Τέλος, σχολιάζοντας τα αποτελέσματα της απόστασης των θείων του μορίου, παρατηρούμε μια σχεδόν ίδια σταθερή απόσταση των ατόμων από τις εκάστοτε επιφάνειες. Βλέποντας τις αποστάσεις κατά τον δυναμικό και στατικό υπολογισμό, οι διαφορές είναι ελάχιστες και στις περισσότερες περιπτώσεις συμπίπτουν. Μια σημαντική διαφορά παρατηρείται στην περίπτωση των νανοσωλήνων άνθρακα, όπου το τέταρτο θείο του μορίου εμφανίζεται πιο μακριά από την επιφάνεια σε σχέση με τις υπόλοιπες επιφάνειες.

Η διασπορά της ενέργειας των μορίων από την ελάχιστη ενέργεια είναι μικρότερη για τις περιπτώσεις των επιφανειών γραφενίου και υποστρώματος μικρής διαμέτρου νανοσωλήνα άνθρακα και μεγαλύτερης ενώ, την μεγαλύτερη απομάκρυνση καταλαμβάνει η αέρια φάση. Την μεγαλύτερη προσρόφηση του μορίου τη συναντάμε στην επιφάνεια του γραφενίου και στην επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα.

Βιβλιογραφία

- [1] “Ανθρακας,” *Βικιπαίδεια*. 11-Jun-2016.
- [2] F. Diederich and Y. Rubin, “Synthetic Approaches toward Molecular and Polymeric Carbon Allotropes,” *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 31, no. 9, pp. 1101–1123, 1992.
- [3] E. L. Wolf, *Applications of Graphene*. Cham: Springer International Publishing, 2014.
- [4] J. H. Los, K. V. Zakharchenko, M. I. Katsnelson, and A. Fasolino, “Melting temperature of graphene,” *Phys. Rev. B*, vol. 91, no. 4, p. 45415, 2015.
- [5] S. Mikhailov, Ed., *Physics and Applications of Graphene - Experiments*. InTech, 2011.
- [6] “Carbon Nanotubes as Molecular Quantum Wires - dekker nanotube quantum wires phys today 1999.pdf.” .
- [7] “Carbon Nanotubes and Related Structures,” *Cambridge University Press*. [Online]. Available: <http://www.cambridge.org/cr/academic/subjects/engineering/materials-science/carbon-nanotubes-and-related-structures-new-materials-twenty-first-century>. [Accessed: 26-Jun-2016].
- [8] “Carbon Nanotubes and Graphene. Edition No. 2 - Research and Markets.” [Online]. Available: http://www.researchandmarkets.com/reports/2088976/carbon_nanotubes_and_graphene_edition_no_2.pdf. [Accessed: 26-Jun-2016].
- [9] M. Endo, S. Iijima, and M. S. Dresselhaus, Eds., *Carbon nanotubes*, 1st ed. Oxford ; Tarrytown, N.Y: Pergamon, 1996.
- [10] C. Li and T.-W. Chou, “A structural mechanics approach for the analysis of carbon nanotubes,” *Int. J. Solids Struct.*, vol. 40, no. 10, pp. 2487–2499, May 2003.
- [11] V. Saini, Z. Li, S. Bourdo, E. Dervishi, Y. Xu, X. Ma, V. P. Kunets, G. J. Salamo, T. Viswanathan, A. R. Biris, D. Saini, and A. S. Biris, “Electrical, Optical, and Morphological Properties of P3HT-MWNT Nanocomposites Prepared by in Situ Polymerization,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 19, pp. 8023–8029, 2009.
- [12] D. H. Kim, H. S. Lee, H.-J. Shin, Y.-S. Bae, K.-H. Lee, S.-W. Kim, D. Choi, and J.-Y. Choi, “Graphene surface induced specific self-assembly of poly(3-hexylthiophene) for nanohybrid optoelectronics: from first-principles calculation to experimental characterizations,” *Soft Matter*, vol. 9, no. 22, pp. 5355–5360, May 2013.
- [13] S. Qu, M. Li, L. Xie, X. Huang, J. Yang, N. Wang, and S. Yang, “Noncovalent Functionalization of Graphene Attaching [6,6]-Phenyl-C61-butyric Acid Methyl Ester (PCBM) and Application as Electron Extraction Layer of Polymer Solar Cells,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 5, pp. 4070–4081, 2013.
- [14] P. Lazar, F. Karlický, P. Jurečka, M. Kocman, E. Otyepková, K. Šafářová, and M. Otyepka, “Adsorption of small organic molecules on graphene,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 16, pp. 6372–6377, Apr. 2013.
- [15] H. Sitter, C. Draxl, and M. Ramsey, Eds., *Small Organic Molecules on Surfaces*, vol. 173. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [16] T. Takenobu, T. Takano, M. Shiraishi, Y. Murakami, M. Ata, H. Kataura, Y. Achiba, and Y. Iwasa, “Stable and controlled amphoteric doping by encapsulation

- of organic molecules inside carbon nanotubes,” *Nat. Mater.*, vol. 2, no. 10, pp. 683–688, 2003.
- [17] A. N. Khlobystov, D. A. Britz, and G. A. D. Briggs, “Molecules in Carbon Nanotubes,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 38, no. 12, pp. 901–909, 2005.
- [18] S. Yamashita, *Carbon Nanotubes and Graphene for Photonic Applications, 1st Edition | Shinji Yamashita, Yahachi Saito, Jong Hyun Choi | ISBN 9780857094179*. .
- [19] W. Fan, J. Zeng, and R. Zhang, “Quantum Mechanical Quantification of Weakly Interacting Complexes of Peptides with Single-Walled Carbon Nanotubes,” *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 5, no. 10, pp. 2879–2885, 2009.
- [20] D. L. Cheung and A. Troisi, “Theoretical Study of the Organic Photovoltaic Electron Acceptor PCBM: Morphology, Electronic Structure, and Charge Localization,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 48, pp. 20479–20488, 2010.
- [21] “CAS 160848-22-6 3’H-Cyclopropa[1,9][5,6]fullerene-C60-Ih-3’-butanoic acid, 3’-phenyl-, methyl ester Properties, manufacturers, suppliers, fob price.” [Online]. Available: <http://www.guidechem.com/cas-160/160848-22-6.html>. [Accessed: 26-Jun-2016].
- [22] N. D. Treat, C. G. Shuttle, M. F. Toney, C. J. Hawker, and M. L. Chabinyc, “In situ measurement of power conversion efficiency and molecular ordering during thermal annealing in P3HT:PCBM bulk heterojunction solar cells,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 39, pp. 15224–15231, Sep. 2011.
- [23] “Phenyl-C61-butyric acid methyl ester,” *Wikipedia, the free encyclopedia*. 03-Feb-2016.
- [24] D. Fichou and C. Ziegler, “Structure and Properties of Oligothiophenes in the Solid State: Single Crystals and Thin Films,” in *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*, D. Fichou, Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH, 1998, pp. 183–282.
- [25] P. Sista and C. K. Luscombe, “Progress in the Synthesis of Poly (3-hexylthiophene),” in *P3HT Revisited – From Molecular Scale to Solar Cell Devices*, vol. 265, S. Ludwigs, Ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014, pp. 1–38.
- [26] N. V. Handa, A. V. Serrano, M. J. Robb, and C. J. Hawker, “Exploring the synthesis and impact of end-functional poly(3-hexylthiophene),” *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 53, no. 7, pp. 831–841, 2015.
- [27] C. M. Baker, E. Darian, and A. D. MacKerell Jr, “Chapter 3. Towards Biomolecular Simulations with Explicit Inclusion of Polarizability: Development of a CHARMM Polarizable Force Field based on the Classical Drude Oscillator Model,” in *RSC Biomolecular Sciences*, vol. 1, T. Schlick, Ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2012, pp. 23–50.
- [28] A. R. Leach, *Molecular Modelling: Principles and Applications*. Pearson Education, 2001.
- [29] J. Chowdhary, E. Harder, P. E. M. Lopes, L. Huang, A. D. MacKerell, and B. Roux, “A Polarizable Force Field of Dipalmitoylphosphatidylcholine Based on the Classical Drude Model for Molecular Dynamics Simulations of Lipids,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 117, no. 31, pp. 9142–9160, Aug. 2013.
- [30] T. Yaoquan, “Molecular Dynamics Simulations.” [Online]. Available: <http://docplayer.net/15065631-Molecular-dynamics-simulations.html>. [Accessed: 26-Jun-2016].
- [31] C. Sagui and T. A. Darden, “Molecular dynamics simulations of biomolecules: long-range electrostatic effects,” *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.*, vol. 28, no. 1, pp. 155–179, 1999.

- [32] N. L. Allinger, Y. H. Yuh, and J. H. Lii, "Molecular mechanics. The MM3 force field for hydrocarbons. 1," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 111, no. 23, pp. 8551–8566, 1989.
- [33] D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge University Press, 2004.
- [34] J. M. Haile, *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*. Wiley, 1997.
- [35] Gustav-Stresemann-Institut e.V. für Übernationale Bildung und Europäische Zusammenarbeit, John von Neumann-Institut für Computing, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, and Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Eds., *Computational soft matter:: from synthetic polymers to proteins; Winter School, 29 February - 6 March 2004, Gustav-Stresemann-Institut, Bonn, Germany. [2]: Lecture notes*. Jülich: NIC, 2004.
- [36] J. Meller and others, "Molecular dynamics," *eLS*, 2001.
- [37] "Verlet Explained." [Online]. Available: <http://lonsocket.net/article/verlet.html>. [Accessed: 26-Jun-2016].
- [38] G. Makov and M. C. Payne, "Periodic boundary conditions in ab initio calculations," *Phys. Rev. B*, vol. 51, no. 7, p. 4014, 1995.
- [39] T. W. TE, "Phase transition for a hard sphere system," *J Chem Phys*, vol. 27, pp. 1208–1209, 1957.
- [40] null Kresse and null Hafner, "Ab initio molecular dynamics for liquid metals," *Phys. Rev. B Condens. Matter*, vol. 47, no. 1, pp. 558–561, Jan. 1993.
- [41] J. R. Shewchuk, *An introduction to the conjugate gradient method without the agonizing pain*. Carnegie-Mellon University. Department of Computer Science, 1994.
- [42] S. F. O'Handley, D. G. Sanford, R. Xu, C. C. Lester, B. E. Hingerty, S. Broyde, and T. R. Krugh, "Structural characterization of an N-acetyl-2-aminofluorene (AAF) modified DNA oligomer by NMR, energy minimization, and molecular dynamics," *Biochemistry (Mosc.)*, vol. 32, no. 10, pp. 2481–2497, 1993.
- [43] R. Car and M. Parrinello, "Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 55, no. 22, p. 2471, 1985.
- [44] "Energy Minimization (NAMD 2.10 User's Guide)." [Online]. Available: <http://www.ks.uiuc.edu/Research/namd/2.10/ug/node34.html>. [Accessed: 26-Jun-2016].
- [45] *Global Optimization Techniques for Modeling, Control, And, Estimation of Large-scale Systems*. ProQuest, 2006.
- [46] K. Vijayakumar, G. Prabhakaran, P. Asokan, and R. Saravanan, "Optimization of multi-pass turning operations using ant colony system," *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, vol. 43, no. 15, pp. 1633–1639, Dec. 2003.
- [47] I. Andricioaei and J. E. Straub, "Global optimization using bad derivatives: derivative-free method for molecular energy minimization," *J. Comput. Chem.*, vol. 19, no. 13, pp. 1445–1455, 1998.
- [48] A. R. Kan and G. T. Timmer, "Stochastic global optimization methods part I: Clustering methods," *Math. Program.*, vol. 39, no. 1, pp. 27–56, 1987.
- [49] "Langevin Dynamics (LD) Simulation." [Online]. Available: https://cmm.cit.nih.gov/intro_simulation/node24.html. [Accessed: 26-Jun-2016].
- [50] X. Wu and B. R. Brooks, "Self-guided Langevin dynamics simulation method," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 381, no. 3–4, pp. 512–518, Nov. 2003.

- [51] X. Wu and B. R. Brooks, "Toward canonical ensemble distribution from self-guided Langevin dynamics simulation," *J. Chem. Phys.*, vol. 134, no. 13, p. 134108, 2011.
- [52] "Amber15.pdf." [Online]. Available: <http://ambermd.org/doc12/Amber15.pdf>. [Accessed: 26-Jun-2016].
- [53] "NAMD 2.10 User's Guide." [Online]. Available: <http://www.ks.uiuc.edu/Research/namd/2.10/ug/>. [Accessed: 26-Jun-2016].