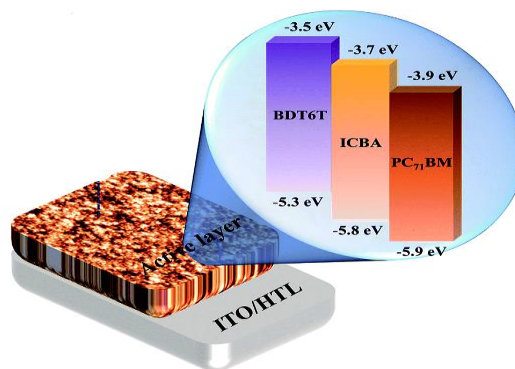
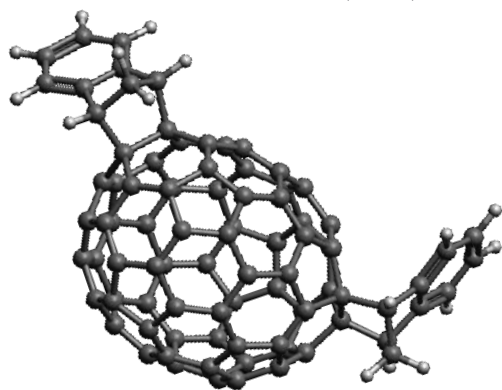




ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ  
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ  
«ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ»  
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Γ. ΚΑΡΑΝΤΖΙΝΗΣ

ΑΔΡΟΠΟΙΗΜΕΝΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΓΙΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΩΝ C<sub>70</sub> ΜΕ  
ΔΙΣ-ΙΝΔΕΝΙΚΑ ΠΡΟΣΘΕΤΑ (IC<sub>70</sub>BA)



ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 2020

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διατριβή εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για την απόκτηση του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης στην εξειδίκευση:

## ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΥΛΙΚΩΝ

που απονέμει το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Εγκρίθηκε την .....από την εξεταστική επιτροπή:

**ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ**

**ΒΑΘΜΙΑΔΑ**

.....Επιβλέπων.....

1. ....

2. ....

3. ....

### *ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ*

*"Δηλώνω υπεύθυνα ότι η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε κάτω από τους διεθνείς ηθικούς και ακαδημαϊκούς κανόνες δεοντολογίας και προστασίας της πνευματικής ιδιοκτησίας. Σύμφωνα με τους κανόνες αυτούς, δεν έχω προβεί σε ιδιοποίηση ξένου επιστημονικού έργου και έχω πλήρως αναφέρει τις πηγές που χρησιμοποίησα στην εργασία αυτή."*

(Υπογραφή υποψηφίου)

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Υπολογιστικής Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, το χρονικό διάστημα 2017-2018, στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών «Προηγμένα Υλικά» του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμότερες ευχαριστίες μου σε όσους συνετέλεσαν στην υλοποίησή της:

Στον Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών κ. **Δημήτριο Γ. Παπαγεωργίου** που μου έδωσε το έναυσμα για να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα και τη σημαντική βοήθειά του. Η συμβολή του στην πραγματοποίηση της διατριβής αυτής ήταν πραγματικά καταλυτική και οφείλω να τον ευχαριστήσω ιδιαίτερα για τον χρόνο που δαπάνησε και τις πολύτιμες συμβουλές του.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να αποδώσω επίσης σε όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Υπολογιστικής Επιστήμης Υλικών για την πολύτιμη βοήθειά τους και για το ευχάριστο κλίμα που δημιούργησαν κατά την πορεία της εκπόνησης της μεταπτυχιακής μου διατριβής.

Κλείνοντας τον κύκλο των ευχαριστιών θα ήθελα να εκφράσω τις θερμότερες ευχαριστίες στην οικογένεια μου.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το IC<sub>70</sub>BA έχει εφαρμοστεί με επιτυχία σε οργανικά φωτοβολταϊκά ηλιακά κύτταρα, ως δότης ηλεκτρονίων, με βάση το P3HT, κάτι το οποίο καθιστά απαραίτητο την κατανόηση της μορφολογίας του σε τέτοια συστήματα καθώς και την πλήρη περιγραφή της σύνδεσης χημείας-συμπεριφοράς. Ενώ οι προσμοιώσεις Μοριακής Δυναμικής μπορούν θεωρητικά να αντλήσουν συμπεράσματα σχετικά με την μοριακή δομή και τις ιξωδοελαστικές ιδιότητες, στην πράξη οι μεγάλοι χρόνοι χαλάρωσης οι οποίοι σχετίζονται με την δυναμική του πολυμερούς, καθιστούν αυτούς τους υπολογισμούς πρακτικά αδύνατους. Για την διευθέτηση αυτού του ζητήματος αναπτύξαμε ένα αδροποιημένο μοντέλο του IC<sub>70</sub>BA, στο οποίο η μονάδα του φουλλερενίου (C<sub>70</sub>) απεικονίζεται ως μια σφαίρα επικεντρωμένη στο κέντρο μάζας (C<sub>1</sub>) της μεμονωμένης μονάδας που αντιπροσωπεύει, ενώ οι πλευρικές ομάδες θεωρήθηκαν ως δύο σφαίρες τοποθετημένες και αυτές στο κέντρο μάζας των μονάδων αυτών (C<sub>2</sub> και C<sub>3</sub>). Οι παράμετροι των δια- και ενδο-μοριακών πεδίων δυνάμεων που κατασκευάστηκαν για το αδροποιημένο μοντέλο, υπολογίστηκαν μέσω της μεθόδου της Επαναληπτικής Αναστροφής Boltzmann. Επιπλέον, για τον έλεγχο της εγκυρότητας λειτουργίας του Αδροποιημένου μοντέλου, που στοχεύει στον επαρκή προσδιορισμό των δομικών και θερμοδυναμικών ιδιοτήτων του αντίστοιχου Ατομιστικού, πραγματοποιήσαμε επιπλέον προσμοιώσεις Μοριακής Δυναμικής στο NPT στατιστικό σύνολο και υπολογίστηκαν η πυκνότητα του συστήματος προσομοίωσης και οι συναρτήσεις ακτινικής κατανομής. Τέλος, ελέγξαμε την μεταφερσιμότητα των Αδροποιημένων δυναμικών του IC<sub>70</sub>BA που κατασκευάσαμε, για την περιγραφή του C<sub>70</sub> με προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής στο NPT στατιστικό σύνολο και υπολογίστηκαν η πυκνότητα του συστήματος και οι συναρτήσεις ακτινικής κατανομής.

## ABSTRACT

The IC<sub>70</sub>BA has been successfully applied to organic solar cells, as an electron donor, based on P3HT, which makes it necessary to understand its morphology in such systems as well as a full description of the chemistry-behavior link. While Molecular Dynamics simulations can theoretically draw conclusions about molecular structure and viscoelastic properties, in practice the long relaxation times associated with polymer dynamics make these calculations practically impossible. To resolve this issue we developed an IC<sub>70</sub>BA-modulated model, in which the C<sub>70</sub>-unit is represented as a sphere centered on the mass center (C<sub>1</sub>) of the individual unit it represents, while the lateral groups were considered as two bullets also placed in the mass center of these units (C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub>). The parameters of the inter- and intra-molecular force fields constructed for the stratified model were calculated using the Boltzmann Inversion method. In addition, in order to check the validity of the Modulated model, which aims to adequately determine the structural and thermodynamic properties of the corresponding Atomic Energy, we have performed additional Molecular Dynamics simulations in the NPT statistical total and calculated the simulation system density and radial distribution functions. Finally, we tested the transferability of our IC<sub>70</sub>BA Unstructured Dynamics to describe the C<sub>70</sub> in Molecular Dynamics Simulations in the NPT statistical total and calculated system density and radial distribution functions.

## Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	1
ABSTRACT	1
1 Οργανικές Φωτοβολταϊκές Διατάξεις (Organic Photovoltaics, OPVs)	1
1.1 Εισαγωγή	1
1.2 Τυπική δομή	2
1.3 Αρχή λειτουργίας των Οργανικών Φωτοβολταϊκών κελιών	3
1.4 Η έννοια των εξιτονίων	4
1.5 Συζυγή Πολυμερή	5
1.6 Είδη Οργανικών Φωτοβολταϊκών ( <i>Organic Photovoltaics – OPV’s</i> )	6
1.6.1 OPVs Μονού Υποστρώματος ( <i>Single Layer OPV’s</i> )	6
1.6.2 OPVs Διπλού Υποστρώματος ( <i>Bilayer OPV’s</i> )	7
1.6.3 Διατάξεις διεσπαρμένης ετεροεπαφής (Bulk Heterojunction OPVs)	8
1.7 Παράμετροι χαρακτηρισμού οργανικών φωτοβολταϊκών κελιών	9
1.8 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των Οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων	12
1.9 Μειονεκτήματα	13
1.10 Υλικά ενεργού στρώματος σε οργανικά ηλιακά κελιά	14
1.10.1 Φωτοενεργό υλικό	14
2. Μέθοδος Μοριακής Δυναμικής	19
2.1 Εισαγωγή	19
2.2 Ο ρόλος των προσομοιώσεων	20
2.2.1 Οι Υπολογιστικές Επιστήμες	20
2.2.2 Το υπολογιστικό πείραμα, η μοντελοποίηση και η προσομοίωση	21
2.3 Θεωρητική προσέγγιση και ερευνητική ανασκόπηση	22
2.4 Ατομιστικά και Αδρομερή μοντέλα	24
2.5 Πεδίο Δυνάμεων (Force-Field)	25
2.6 Περιοδικές Συνθήκες (ΠΣ)	29
2.7 Επίλυση των εξισώσεων κίνησης μέσω αριθμητικής ολοκλήρωσης	31
2.8 Θερμοστάτες και βαροστάτες	31
2.9 Η μέθοδος IBI	32
2.10 Εκτέλεση της προσομοίωσης	34
2.11 Υπολογιστικά πακέτα προσομοιώσεων	36
3 Προσδιορισμός CG δυναμικών – Βιβλιογραφική ανασκόπηση	38

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	44
Ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις	44
Προσδιορισμός δυναμικού του μήκους δεσμού του IC <sub>70</sub> BA	45
Προσδιορισμός δυναμικού της γωνίας δεσμού του IC <sub>70</sub> BA	46
Διαμοριακές (non-bonded) αλληλεπιδράσεις	48
Έλεγχος εγκυρότητας (Validation)	54
Μεταφεριμότητα (Transferability)	58
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	61
ΠΡΟΟΠΤΙΚΗ ΓΙΑ ΤΟ ΜΕΛΛΟΝ	62
Βιβλιογραφία	65

# 1 Οργανικές Φωτοβολταϊκές Διατάξεις (Organic Photovoltaics, OPVs)

## 1.1 Εισαγωγή

Η ανθρωπότητα τις τελευταίες δεκαετίες, λόγω της μείωσης των φυσικών πόρων παγκοσμίως έχει οδηγηθεί σε αναζήτηση νέων εναλλακτικών πηγών ενέργειας όπως η αιολική, η ηλιακή, η γεωθερμία κ.α. Η τεχνολογία που έχει αναπτυχθεί, δίνει την δυνατότητα εκμετάλλευσης της ηλιακής ακτινοβολίας, κυρίως μέσω της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας, και την μετατροπή της σε ηλεκτρική ενέργεια. Επί του παρόντος, η κύρια τεχνολογία φωτοβολταϊκών έχει αναπτυχθεί γύρω από το κρυσταλλικό πυρίτιο (crystalline silicon). Ωστόσο, λόγω του υψηλού κόστους κατασκευής των φωτοβολταϊκών το οποίο αποτελεί άμεση συνέπεια της δαπανηρής επένδυσης σε τεχνολογίες επεξεργασίας ημιαγωγών, το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας είναι στραμμένο πλέον στην μείωση του κόστους παραγωγής της φωτοβολταϊκής ενέργειας. Λόγω αυτού, η σκέψη για φωτοβολταϊκά στοιχεία που στηρίζονται σε λεπτούς πλαστικούς φορείς, κατασκευάζονται από τεχνικές επίστρωσης και εκτύπωσης από κύλινδρο σε κύλινδρο, και συσκευάζονται με τεχνικές πλαστικοποίησης δεν είναι μόνο ενδιαφέρουσα αλλά και ιδιαίτερα ελκυστική από την άποψη κόστους. Για την εκπλήρωση αυτών των απαιτήσεων είναι σημαντικό, οι υψηλές τεχνολογίες παραγωγής επιστρώσεων επιφάνειας μεγάλου όγκου να εφαρμόζονται σε υλικά χαμηλού κόστους, με τους ημιαγωγούς οργανικών και ανόργανων υλικών να παρουσιάζουν, μέχρι στιγμής, πολλές δυνατότητες να εκπληρώσουν αυτές τις απαιτήσεις.

Η αύξηση του ενδιαφέροντος για τα ηλιακά κύτταρα που βασίζονται σε οργανικά υλικά την τελευταία δεκαετία, οφείλεται τόσο στην ταχεία ανάπτυξη της φωτοβολταϊκής αγοράς, η οποία έχει υποκινήσει την έρευνα στις πιο μακροπρόθεσμες, πιο καινοτόμες φωτοβολταϊκές τεχνολογίες, όσο και στον σχεδιασμό και την ανάπτυξη των οργανικών ηλεκτρονικών υλικών για μια πληθώρα εφαρμογών. Η γρήγορη πρόοδος στα οπτικοηλεκτρονικά μοριακά υλικά έχει εισάγει μια σειρά πιθανών νέων φωτοβολταϊκών υλικών, καθώς επίσης και μια βελτιωμένη κατανόηση των ικανοτήτων τέτοιων υλικών και της εμπιστοσύνης στην εφαρμογή και στη χρήση τους. Οι οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις (OPVs) είναι ημιαγωγίμες διατάξεις οι οποίες αποτελούνται από ένα ή περισσότερα πολυμερικά στρώματα-ταινίες (polymeric films).[1]

Τα OPV's εντοπίστηκαν για πρώτη φορά ήδη από το 1906, όταν το φωτοβολταϊκό φαινόμενο παρατηρήθηκε στην οργανική σύνθεση ανθρακένιο (anthracene). Το ενδιαφέρον αναζωπυρώθηκε από τα τέλη της δεκαετίας του 1970 όταν ανακαλύφθηκαν τα πολυμερή, ενώ



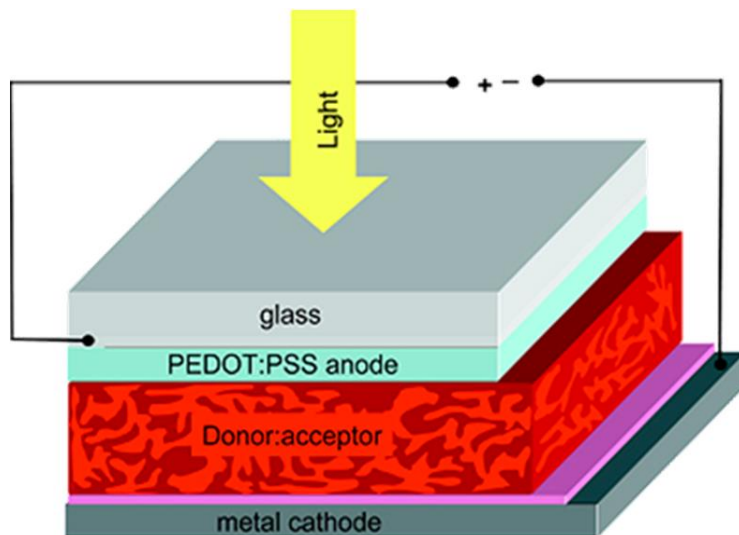
άρχισαν να μελετώνται και να κατασκευάζονται πριν από το 1986. Το μεγάλο βήμα έγινε από τον Tang ο οποίος παρουσίασε μια νέα προσέγγιση οργανικών φωτοβολταϊκών χρησιμοποιώντας δύο οργανικά υλικά με ανόμοιες ηλεκτρικές ιδιότητες, παρατηρώντας πως η ετεροεπιφάνεια μεταξύ των οργανικών υλικών επιτρέπει έναν εύκολο διαχωρισμό του φωτοπαραγόμενου εξιτονίου και συνεπώς μια βελτίωση των φωτοβολταϊκών ιδιοτήτων. Οι αποδόσεις των ηλιακών κελιών του έφτασαν έτσι το 1%. [2]

Ορισμένα πλαστικά, τυπικά πολυμερή μακράς αλυσίδας με διπλούς δεσμούς, όταν έρθουν σε επαφή με το υλικό «δότη», συμπεριφέρονται όπως τα μέταλλα σε ορισμένα σημεία και επιτρέπουν τη ροή ηλεκτρονίων. Ένας αριθμός από αυτά τα πλαστικά είναι μεταξύ αγωγών και μονωτών, δηλαδή είναι ημιαγωγοί. Όπως και με το συμβατικό πυρίτιο, η ένωση μπορεί να δημιουργήσει ημιαγωγούς. Ειδικοί συνδυασμοί υλικών, όπου ένα υλικό ενώνεται με ένα δεύτερο μπορεί να δημιουργήσουν κόμβους δότη και δέκτη ηλεκτρονίων, γνωστοί ως ενώσεις τύπου p-n. Συγκεκριμένα, τα υλικά μπορεί να αναφέρονται ως p είτε ως n σύμφωνα με το αν τα ηλεκτρόνια (n) ή οι κενές θέσεις ή 'οπές' ηλεκτρονίων (p) είναι η πλειοψηφία του ηλεκτρικού φορτίου. Αυτές οι διασταυρώσεις είναι θεμελιώδους σημασίας για την ηλεκτρονική και οπτικο-ηλεκτρονική δραστηριότητα. Διαφορετικοί συνδυασμοί οργανικών και οργανικών/ ανόργανων υλικών παρέχουν διαφορετικά επίπεδα δραστηριότητας. [3]

## 1.2 Τυπική δομή

Τα οργανικά φωτοβολταϊκά κύτταρα αποτελούνται από ένα:

- ❖ Διαφανές ηλεκτρόδιο καθόδου: Πρόκειται για το σημείο απορρόφησης των οπών που σχηματίζονται και της ηλιακής ακτινοβολίας. Το υλικό που χρησιμοποιείται κατά κόρον για το ηλεκτρόδιο καθόδου είναι το ITO.
- ❖ Ηλεκτρόδιο ανόδου: Πρόκειται για το σημείο συλλογής των διεγερμένων ηλεκτρονίων. Το πιο συνηθισμένο υλικό με το οποίο κατασκευάζεται είναι το αλουμίνιο (Al) καθώς και τα Ca, Mg, Cu κα.
- ❖ Ενεργό στρώμα (Active Layer): Το ενεργό στρώμα βρίσκεται ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια και είναι το μέσο στο οποίο δημιουργούνται τα ζεύγη ηλεκτρονίων – οπών. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται σαν υπόστρωμα είναι οργανικές ενώσεις, με τα πιο σημαντικά εξ αυτών να είναι τα P3HT, MEH-PPV, PFO, ICBA, PCBM. [4]



Εικόνα 1 Τυπική δομή ενός Οργανικού Φωτοβολταϊκού κελιού

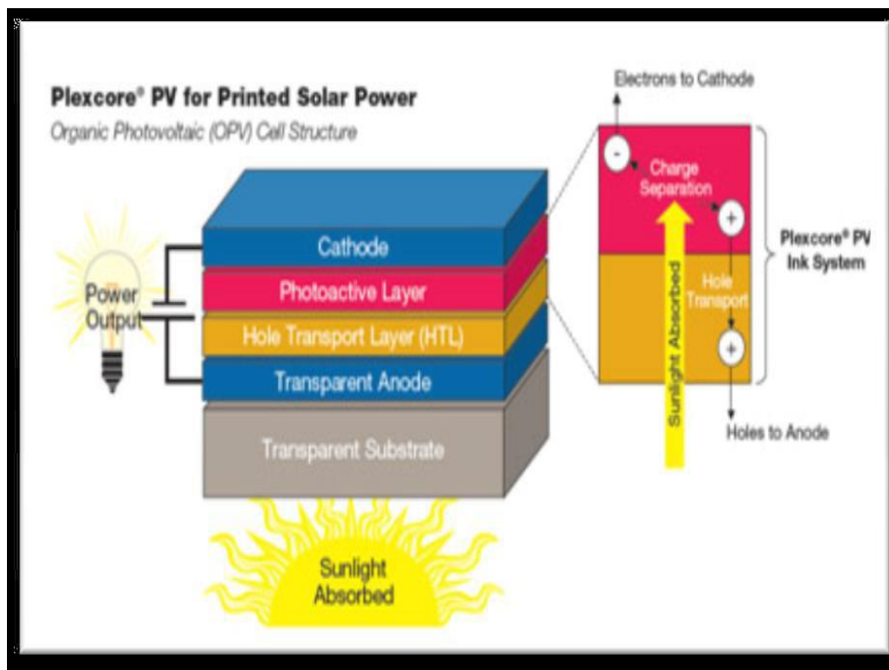
### 1.3 Αρχή λειτουργίας των Οργανικών Φωτοβολταϊκών κελιών

Τα Οργανικά Φωτοβολταϊκά κελιά αποτελούν διατάξεις παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, εκεμεταλλευόμενα το φως του ήλιου, οι οποίες βασίζονται στην λειτουργία τους στο φωτοβολταϊκό φαινόμενο, σύμφωνα με το οποίο όταν προσπίπτει ηλιακό φως στον ημιαγωγό λαμβάνουν χώρα δύο λειτουργίες:

α) Η παραγωγή, μέσω φωτός, δεσμευμένων φορέων ηλεκτρονίων -με το δεσμευμένο ζευγάρι θετικού και αρνητικού φορτίου (ηλεκτρόνια ή οπές) να είναι γνωστό ως εξιτόνιο- σε ένα ελαφρύ απορροφητικό υλικό και,

β) ο διαχωρισμός των φορέων αγωγιμότητας στην αγώγιμη επαφή η οποία θα μετατρέψει το διαχωρισμό αυτό σε ηλεκτρική ενέργεια.

Συγκεκριμένα, όπως εξηγήθηκε προηγουμένως, το φωτοενεργό υλικό, συνήθως είναι ένα μείγμα πολυμερούς με κάποια νανοδομή και τοποθετείται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων, ενός διαφανούς, απ' όπου εισέρχεται το φως, και ενός μεταλλικού. Όταν φωτιστεί το φωτοενεργό υλικό, το φως που απορροφάται διεγείρει τα ηλεκτρόνια του πολυμερούς. Η διέγερση αυτή έχει σαν αποτέλεσμα την απομάκρυνση των ηλεκτρονίων από τον πυρήνα, οπότε το πολυμερές εμφανίζεται σαν να σχηματίζεται από δύο τμήματα, ένα με θετικό και ένα με αρνητικό φορτίο. Ο συνδυασμός των δύο αντίθετων φορτίων είναι το εξιτόνιο, το οποίο μπορεί να διαχωριστεί σε ελεύθερα φορτία μέσω ενός ηλεκτρικού πεδίου.



Εικόνα 2 Παραγωγή ενέργειας στα οργανικά φωτοβολταϊκά

#### 1.4 Η έννοια των εξιτονίων

Η έννοια των εξιτονίων προτάθηκε για πρώτη φορά από τον Υακον Frenkel το 1931 όταν περιέγραψε τη διεγερση ατόμων σε μια κυψελωτή δομή μονωτών. Με τον όρο εξιτόνιο, στους ημιαγωγούς και στα πολυμερή, κάνουμε λόγο για ένα ηλεκτρικά ουδέτερο ζεύγος ηλεκτρονίων-οπών, συνδεδεμένα μεταξύ τους με ηλεκτροστατικές δυνάμεις Coulomb.

Ο σχηματισμός ενός εξιτονίου έχει ως αφετηρία την απορρόφηση ηλιακής ακτινοβολίας από κάποιο ημιαγώγιμο υλικό, κάτι το οποίο οδηγεί στην διεγερση ενός ηλεκτρονίου από την ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Συνέπεια αυτού είναι μια θετικά φορτισμένη οπή στην συγκεκριμένη θέση, η οποία συνδέεται με το διεγερμένο ηλεκτρόνιο με ελκτική δύναμη Coulomb. Είναι δυνατός ο διαχωρισμός των εξιτονίων και μπορεί να επιτευχθεί από το εσωτερικό πεδίο που δημιουργεί το διαφορετικό δυναμικό ιονισμού των δύο ηλεκτροδίων. Ωστόσο, οι φορείς αγωγιμότητας που δημιουργούνται έχουν την τάση να επανασυνδέονται μετά από μετακίνηση τους κατά 9-10 nm, απόσταση πολύ μικρότερη από τη διαδρομή που πρέπει να διανύσουν μέχρι τα ηλεκτρόδια. Για να ενισχυθεί ο διαχωρισμός των εξιτονίων αλλά και να ελαχιστοποιηθεί η επανασύνδεση των φορέων φορτίου, μπορεί να ενσωματωθεί μέσα στο πολυμερές ένα επιπλέον ανόργανο, αλλά και μερικές φορές οργανικό, υλικό το οποίο μπορεί να υποδέχεται και να μεταφέρει ηλεκτρόνια. Η ανάμειξη των δύο υλικών, του πολυμερούς που αποδίδει ηλεκτρόνια και του ανόργανου που τα υποδέχεται,

προκαλεί την ανάπτυξη διεπιφανειών μεταξύ διαφορετικών υλικών (ετεροεπαφές), όπου αναπτύσσεται εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο που προκαλεί διαχωρισμό των εξιτονίων. Στη συνέχεια, το πολυμερές δότης ηλεκτρονίων και ο δέκτης ηλεκτρονίων μεταφέρουν τα θετικά και τα αρνητικά φορτία αντίστοιχα στα ηλεκτρόδια. Μια πυκνή κατανομή των διεπιφανειών μέσα στο σύνθετο υλικό αποτελεί εγγύηση ενός πετυχημένου διαχωρισμού εξιτονίων και κινητικότητας των φορέων αγωγιμότητας στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια.[5]

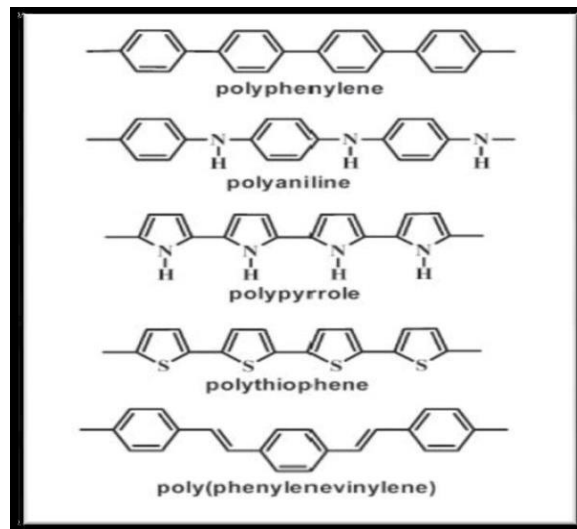
## 1.5 Συζυγή Πολυμερή

Πολυμερή ονομάζονται οι χημικές ενώσεις αποτελούμενες από μία ή και περισσότερες ομάδες ατόμων οι οποίες επαναλαμβάνονται (μονομερή) και συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς σε ένα ικανοποιητικό αριθμό, ώστε η ουσία να παρουσιάζει ένα σύνολο ιδιοτήτων που δεν μεταβάλλεται πρακτικά με την προσθήκη ή αφαίρεση μιας ή περισσότερων τέτοιων δομικών μονάδων.

Κατά βάση, τα πολυμερικά υλικά χαρακτηρίζονται από πολύ χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα (ηλεκτρομονωτικά υλικά) κάτι το οποίο οφείλεται στους κορεσμένους (πλήρεις) χημικούς δεσμούς ανάμεσα στα μονομερή της πολυμερικής αλυσίδας – τα ηλεκτρόνια σθένους παρουσιάζουν πολύ χαμηλή κινητικότητα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα πολυμερικών υλικών αποτελούν η πλαστική μονωτική επένδυση από PVC, PE, ή σιλικόνη των χάλκινων συρμάτων στα ηλεκτρολογικά καλώδια.

Ωστόσο υπάρχουν και κατηγορίες πολυμερών οι οποίες δακρίνονται για την αγωγιμότητά τους (ηλεκτροενεργά πολυμερή). Μία εξ αυτών περιλαμβάνει πολυμερή τα οποία ονομάζονται πολυμερικοί ηλεκτρολύτες ή ιοντικά πολυμερή. Συγκεκριμένα, πρόκειται για οργανικές ενώσεις στα οποία η μεταφορά φορτίου γίνεται με ιοντικό μηχανισμό. Μια άλλη κατηγορία αγώγιμων πολυμερικών υλικών είναι τα λεγόμενα συζυγή πολυμερή, στα οποία ο μηχανισμός μεταφοράς φορτίου είναι κυρίως ηλεκτρονιακής φύσεως. Στην Εικόνα 3, παρουσιάζονται οι χημικές δομές μερικών από τα πιο χαρακτηριστικά συζυγή πολυμερή. Τα συζυγή πολυμερή χαρακτηρίζονται από την παρουσία συζυγών διπλών δεσμών κατά μήκος της μοριακής αλυσίδας και έτσι συμπεριφέρονται ως μονωτές ή ημιαγωγοί, ενώ υπάρχει η δυνατότητα τροποποίησης της ηλεκτρονιακής δομής τους με χημικές ή ηλεκτροχημικές διεργασίες ντοπαρίσματος (doping) και να συμπεριφερθούν ως αγωγοί. Η υψηλή ανισοτροπία στην αγωγιμότητά τους, κυρίως κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας, είναι χαρακτηριστικό που συνδέεται με την ύπαρξη αυτών των δεσμών. Η χημική αντίδραση που πραγματοποιείται

είναι οξείδωση ή αναγωγή αυτών των συζυγών πολυμερών από δέκτες (νόθευση p-τύπου) ή δότες ηλεκτρονίων (νόθευση n-τύπου), αντίστοιχα.[6]



Εικόνα 3 Οι χημικές δομές διαφόρων συζυγή πολυμερών

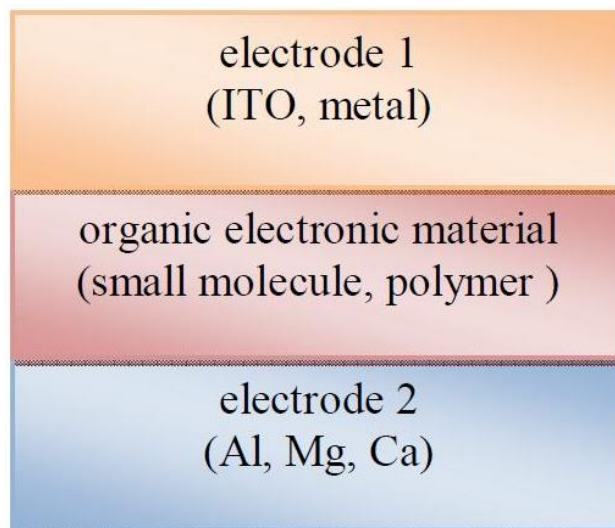
## 1.6 Είδη Οργανικών Φωτοβολταϊκών ( *Organic Photovoltaics – OPV's* )

Οι τρεις κυριότερες κατηγορίες Οργανικών Φωτοβολταϊκών διατάξεων (OPV's) παρουσιάζονται συνοπτικά παρακάτω.

### 1.6.1 OPVs Μονού Υποστρώματος ( *Single Layer OPV's* )

Τα Οργανικά Φωτοβολταϊκά Μονού Υποστρώματος (Single Layer OPV's) παρουσιάζουν την εξής δομή: ένα διαφανές στρώμα μετάλλου ή διαφανούς αγώγιμου οξειδίου όπως για παράδειγμα το Indium Tin Oxide (ITO), ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο κατασκευασμένο κυρίως από αλουμίνιο ή χαλκό καθώς και ένα οργανικό υπόστρωμα, ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια. Τα δύο ηλεκτρόδια συνδέονται μέσω εξωτερικού κυκλώματος με αγωγό, με άμεση συνέπεια την δημιουργία ηλεκτρικού πεδίου εντός του οργανικού υποστρώματος λόγω της διαφοράς στο έργο εξόδου μεταξύ των δυο ηλεκτροδίων. Το ηλεκτρικό πεδίο στο οργανικό υλικό υποβοηθά στη διάσπαση των εξιτονίων, έλκοντας τα ηλεκτρόνια στο θετικό ηλεκτρόδιο και τις οπές στο αρνητικό ηλεκτρόδιο κάτι το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία ηλεκτρικού ρεύματος. Τα κυριότερα χαρακτηριστικά αυτής της κατηγορίας οργανικών

φωτοβολταϊκών, είναι η απλή δομή τους, καθώς και η χαμηλή κβαντική απόδοση σε συνδυασμό με τον μικρό συντελεστή μετατροπής ηλεκτρικής ενέργειας. Ο κύριος παράγοντας που συντελεί στη χαμηλή τους απόδοση είναι, αφενός, το μικρό ηλεκτρικό πεδίο που σχηματίζεται εντός του οργανικού υλικού, με αποτέλεσμα να μην επιτυγχάνεται επαρκής διαχωρισμός της οπής και του ηλεκτρονίου στο εξιτόνιο, και αφετέρου το γεγονός, ότι εντός του οργανικού υποστρώματος, τα ηλεκτρόνια και οι οπές κινούνται μαζί στην ίδια περιοχή, με αποτέλεσμα να υπάρχει ένα αρκετά υψηλό ποσοστό ηλεκτρονίων και οπών που επανασυνδέονται. Στην Εικόνα 4 παρουσιάζεται η τυπική δομή των Οργανικών Φωτοβολταϊκών Μονού Υποστρώματος (Single Layer OPV's). [6]



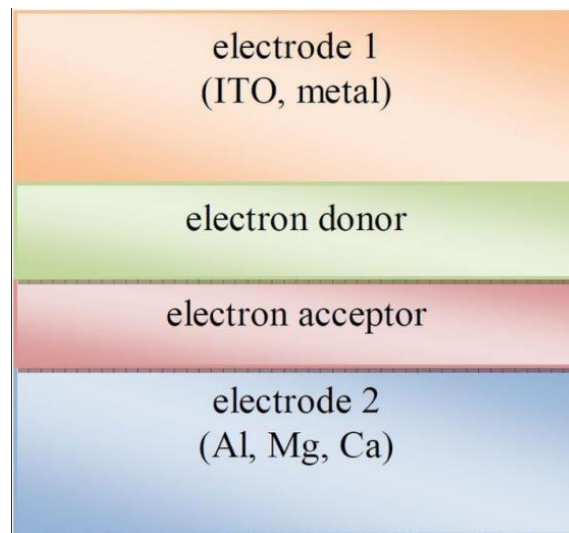
Εικόνα 4 Τυπική δομή Οργανικών Φωτοβολταϊκών Μονού Υποστρώματος (Single Layer OPV)

### 1.6.2 OPVs Διπλού Υποστρώματος (*Bilayer OPV's*)

Τα Οργανικά Φωτοβολταϊκά Διπλού Υποστρώματος έχουν αναπτυχθεί ως μια βελτιωμένη εκδοχή των αντίστοιχων Μονού Υποστρώματος. Όπως φαίνεται από την Εικόνα 5, παρουσιάζουν δύο επιπλέον υποστρώματα μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Ένα υπόστρωμα οργανικού δότη ηλεκτρονίων, το οποίο χαρακτηρίζεται από μεγάλη ηλεκτρονιακή συγγένεια και μεγάλο δυναμικό ιονισμού, και ένα υπόστρωμα οργανικού δέκτη ηλεκτρονίων μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Με αυτή την διάταξη, οι δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσεως που παρουσιάζονται στη διεπαφή του δότη και του δέκτη μεγιστοποιούν τα τοπικά ηλεκτρικά πεδία και κατά συνέπεια παρουσιάζεται μεγαλύτερη διάσπαση εξιτονίων σε σχέση με τα Οργανικά Φωτοβολταϊκά Μονού Υποστρώματος. Ένα σημαντικό μειονέκτημα αυτού του είδους της



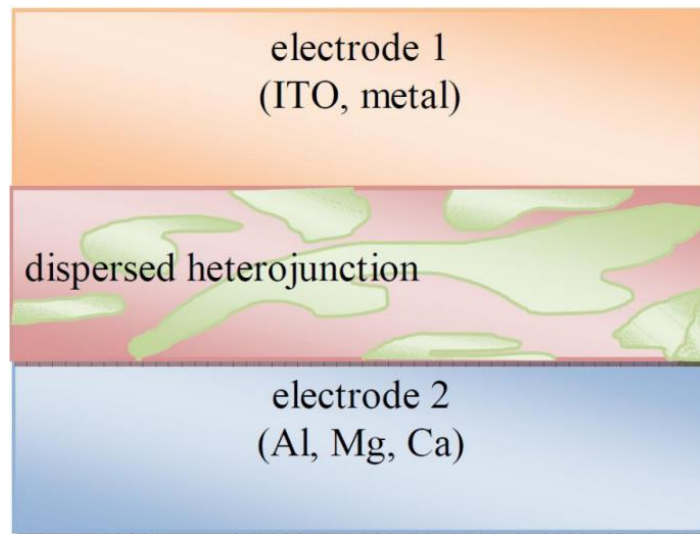
δομής αποτελεί η σχετικά μικρή επιφάνεια διεπαφής μεταξύ του δότη και δέκτη ηλεκτρονίων.  
[7]



Εικόνα 5 Τυπική δομή Οργανικών Φωτοβολταϊκών Διπλού Υποστρώματος ( Bilayer OPV)

### 1.6.3 Διατάξεις διεσπαρμένης ετεροεπαφής (Bulk Heterojunction OPVs)

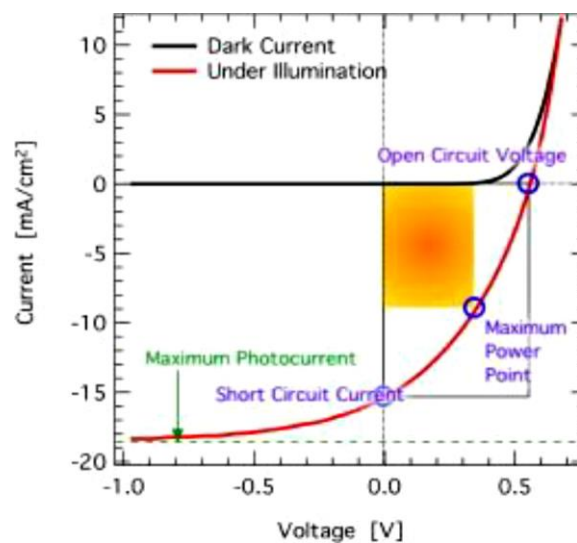
Στα Οργανικά Φωτοβολταϊκά Διεσπαρμένης Ετεροεπαφής (Bulk Heterojunction OPVs), αντί να υπάρχουν διακριτά υποστρώματα δότη και δέκτη, τα δύο αυτά υποστρώματα συγχωνεύονται σε ένα. Σε αυτού το είδους την αρχιτεκτονική, καίριο ρόλο τόσο στον διαχωρισμό των εξιτονίων όσο και στην απόδοση ηλεκτρικής ενέργειας της διάταξης, επιτελεί το πάχος του μικτού υποστρώματος. Ειδικότερα, θα πρέπει να έχει πάχος παραπλήσιο του μήκους διάχυσης των εξιτονίων, ούτως ώστε ένα αρκούντως μεγάλο ποσοστό εξιτονίων να είναι ικανό να φτάσει στην διεπαφή και να διασπαστούν, προς σχηματισμό ηλεκτρονίων, τα οποία μετακινούνται και συλλέγονται στην περιοχή του δέκτη ηλεκτρονίων, και οπών οι οποίες μετακινούνται προς την αντίθετη κατεύθυνση. Ένα μεγάλο πλεονέκτημα αυτής της αρχιτεκτονικής κατασκευής οργανικών φωτοβολταϊκών είναι η μεγάλη επιφάνεια διεπαφής. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, αν η μίξη του δότη και του δέκτη γίνει σε μοριακό επίπεδο κατάλληλης κλίμακας και έχουμε καλή επαφή μεταξύ όμοιων μορίων, είναι δυνατό να καταγραφεί μεγαλύτερο ποσοστό εξιτονίων στη διεπαφή. Ωστόσο, η πυκνότητα του ηλεκτρικού ρεύματος περιορίζεται κυρίως από την ελλιπή αξιοποίηση του προσπίπτοντος φωτός λόγω του ότι το φάσμα απορρόφησης του ενεργού υλικού με αυτό του ηλιακού φάσματος δεν συμπίπτουν καθώς επίσης και λόγω της χαμηλής ευκινησίας των φορέων αγωγιμότητας στους οργανικούς ημιαγωγούς. Η Εικόνα 6 παρουσιάζει την τυπική δομή ενός



Εικόνα 6 Τυπική δομή ενός Οργανικού Φωτοβολταϊκού Διεσπαρμένης Ετεροεπαφής (Bulk Heterojunction OPV)

### 1.7 Παράμετροι χαρακτηρισμού οργανικών φωτοβολταϊκών κελιών

Οι διατάξεις των οργανικών ηλιακών κελιών συμπεριφέρονται ηλεκτρικά σαν διοδικές διατάξεις. Όταν λειτουργούν απουσία φωτός, η χαρακτηριστική καμπύλη J-V είναι της μορφής διόδου, ενώ παρουσία φωτός μεταβάλλεται εξαιτίας της γένεσης φορέων αγωγιμότητας. Στην Εικόνα 7, φαίνονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες J-V παρουσία και απουσία φωτός.



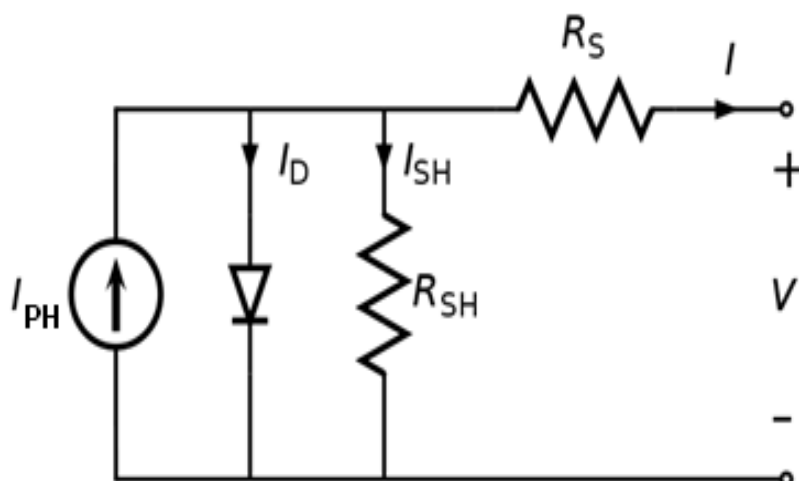
Εικόνα 7 Λιάγραμμα τάσης-ρεύματος με την χαρακτηριστική καμπύλη J-V φωτοβολταϊκού κελιού παρουσία και απουσία φωτός



Συμπαιρένουμε λοιπόν, ότι η απόδοση ενός φωτοβολταϊκού κελιού αποτελεί άμεση συνάρτηση του ρεύματος βραχυκυκλώσεως  $I_{sc}$  (short– circuit current,  $I_{sc}$ ), της τάσεως ανοιχτού κυκλώματος  $V_{oc}$  (open– circuit voltage,  $V_{oc}$ ) και του συντελεστή πλήρωσης (Fill Factor, FF). Οι παράμετροι αυτές αντλούνται από το τέταρτο τεταρτημόριο του διαγράμματος J–V. Βασιζόμενοι στο ισοδύναμο κύκλωμα ενός φωτοβολταϊκού κελιού, Εικόνα 8, η χαρακτηριστική ρεύματος– τάσης, I–V, περιγράφεται από τη σχέση:

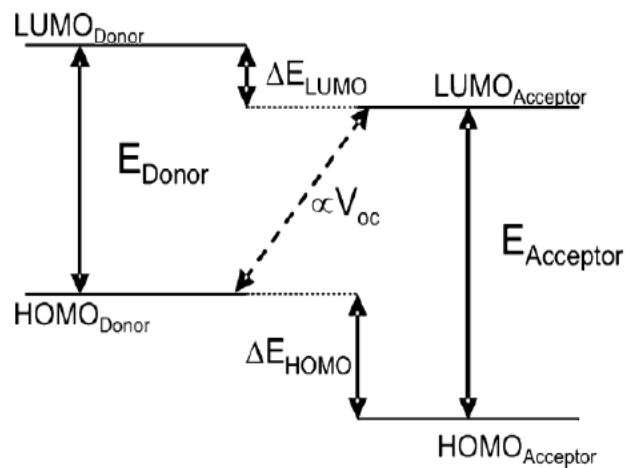
$$I = I_0 \left[ \exp\left( e \frac{U - IR_S}{nkT} \right) - 1 \right] + \frac{U - IR_S}{R_{sh}} - I_{PH} \quad (1.1)$$

όπου  $I_0$  είναι το ρεύμα απουσία φωτός,  $e$  είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου,  $n$  είναι ο παράγοντας ιδανικότητας της διόδου με τιμή  $\geq 1-2$  (για ιδανική δίοδο  $n=1$ ),  $V$  είναι η εφαρμοζόμενη τάση,  $R_s$  είναι η σειριακή αντίσταση του κυκλώματος,  $R_{sh}$  είναι η παράλληλη αντίσταση και  $I_{PH}$  είναι το φωτόρευμα. Συνεπώς, για την απόκτηση υψηλού  $I_{sc}$  ( $V=0$  Volts) οι διατάξεις φωτοβολταϊκών είναι σημαντικό να έχουν μικρή σειριακή και μεγάλη παράλληλη αντίσταση [10].



Εικόνα 8 Ισοδύναμο κύκλωμα φωτοβολταϊκού κελιού

Ισχύει ότι η τάση ανοιχτού κυκλώματος ( $V_{oc}$ ) αντιστοιχεί στην τάση για  $I=0$ , ενώ εξαρτάται κυρίως από τη διαφορά των ενεργειακών επιπέδων HOMO του δότη και LUMO του δέκτη ηλεκτρονίων (Εικόνα 9), από τους ίδιους τους οργανικούς ημιαγωγούς καθώς και από τα μέταλλα των ηλεκτροδίων. Μπορούμε να θεωρήσουμε επίσης, ότι ακόμα και η παρουσία ανομοιογένειας της σύνθεσης του ίδιου του ενεργού στρώματος των οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων αποτελεί βαρύνουσα σημασίας παράγοντα που επηρεάζει την τάση του ανοιχτού κυκλώματος [11].



Εικόνα 9 Σχηματική αναπαράσταση ενεργειακών επιπέδων δότη και δέκτη

Ο συντελεστής πλήρωσης μιας φωτοβολταϊκής διάταξης είναι ίσος με τον λόγο της μέγιστης ισχύος,  $P_{max}$ , που απέδωσε η διάταξη στο εξωτερικό κύκλωμα προς το γινόμενο  $I_{sc} \cdot V_{oc}$ :

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} = \frac{I_{max} \cdot V_{max}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (1.2)$$

Η τιμή του FF είναι μικρότερη ή ίση της μονάδας ( $FF \leq 1$ ) και σχετίζεται άμεσα με την επίδοση που παρουσιάζει η διάταξη. Συγκεκριμένα, για μεγάλη τιμή του FF, το φωτόρευμα αυξάνεται απότομα καθώς η εφαρμοζόμενη τάση  $V$  προσεγγίζει την  $V_{oc}$ , κάτι το οποίο ισχύει μόνο όταν οι παραγόμενοι φορείς αγωγιμότητας εξάγονται χωρίς να υπάρχει απώλεια φορέων λόγω επανασύνδεσης. Γι' αυτό και ο FF περιορίζεται από το μήκος μετατόπισης των φορέων,  $L_d = \mu \cdot \tau \cdot E$ , όπου  $\mu$  είναι η ευκινησία των φορέων,  $\tau$  είναι ο μέσος χρόνος ζωής των φορέων

πριν επανασυνδεθούν και  $E$  είναι η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου. Όπως έχει περιγραφεί και νωρίτερα, είναι σημαντικό το μήκος μετατόπισης των φορέων αγωγιμότητας να είναι μεγαλύτερο από το πάχος του ενεργού στρώματος, έτσι ώστε να αποφεύγεται η επανασύνδεση των φορέων, κάτι το οποίο προϋποθέτει υψηλή ευκινησία φορέων ή ένα λεπτό ενεργό στρώμα, για την αποτελεσματική συλλογή φορέων [12].

Τέλος, η απόδοση μετατροπής φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια,  $\eta_e$ , είναι ίση με τον λόγο της μέγιστης ισχύος,  $P_{\max}$ , που απέδωσε η διάταξη στο εξωτερικό κύκλωμα προς την ισχύ της ακτινοβολίας,  $P_o$ , που την διέγειρε κατά τη διάρκεια της μέτρησης:

$$\eta_e = \frac{P_{\max}}{P_o} = \frac{I_{\max} \cdot V_{\max}}{P_o} = \frac{I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_o} \quad (1.3)$$

Σύμφωνα λοιπόν με τα παραπάνω, η αύξηση των παραμέτρων  $I_{sc}$ ,  $V_{oc}$  και  $FF$  οδηγεί σε αύξηση της απόδοσης μετατροπής της ενέργειας του φωτοβολταϊκού κελιού.

## 1.8 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των Οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων

Ο σχεδιασμός και η περαιτέρω ανάπτυξη των οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων, αποτελούν σημαντικούς ερευνητικούς τομείς, που απότερο σκοπό έχουν την εμπορευματοποίησή τους. Όπως συμβαίνει και με άλλες διατάξεις, έτσι και τα οργανικά φωτοβολταϊκά πρέπει να πληρούν ορισμένες βασικές απαιτήσεις για την παραγωγή ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές. Στην αγορά ενέργειας η ανταγωνιστική θέση της κάθε τεχνολογίας καθορίζεται κυρίως από παράγοντες όπως η απόδοση, η διάρκεια ζωής και το κόστος. Ειδικότερα, στις οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις, η μετατροπή ενέργειας κυμαίνεται σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Η επιστημονική κοινότητα, με την αξιοποίηση της κατάλληλης τεχνολογίας, έχει θέσει ως στόχο της επίτευξη απόδοσης μεγαλύτερης από 5%, σε σύγκριση με το 20% που επιτεύχθηκε από συμβατικά φωτοβολταϊκά κρυσταλλικού πυριτίου, ώστε να μπορέσουν τα OPV's να γίνουν εμπορικά διαθέσιμα. Παρ' όλη την έρευνα που έχει γίνει για τα OPVs, εξακολουθούν να υπάρχουν επιπλέον εμπόδια που αποτρέπουν τη χρήση τους εκτός εργαστηρίου. Ένα από αυτά είναι η ευαισθησία που παρουσιάζουν στο οξυγόνο, ενώ ιδιαίτερα αποτρεπτικό παράγοντα αποτελεί και η γρήγορη υποβάθμισή τους με την έκθεσή τους στο φως. Συγκεκριμένα, πολλά από τα κύτταρα που παράγονται σε εργαστήρια σήμερα

κατασκευάζονται και δοκιμάζονται χωρίς ποτέ να έχουν εκτεθεί στον αέρα (και τη φυσική υγρασία που περιέχει). Ένα άλλο ζήτημα το οποίο χρήζει επίλυσης είναι το μέγεθος των κυττάρων που κατασκευάζονται. Επί του παρόντος, τα περισσότερα κύτταρα κατασκευάζονται για περιοχές της τάξεως του  $1 \text{ mm}^2$ . Για να είναι όμως αξιοποιήσιμα, θα πρέπει να κατασκευάζονται για περιοχές της τάξης των  $10$  ή  $100 \text{ cm}^2$  και αυτά τα κύτταρα θα πρέπει να είναι σε θέση να συναρμολογηθούν σε μεγαλύτερα πάνελ για περιοχές της τάξεως  $\text{m}^2$ . Περαιτέρω θέματα προς επίλυση είναι η δυνατότητα αποθήκευσης της παραγόμενης ενέργειας, κάτι το οποίο μέχρι σήμερα δεν έχει διερευνηθεί.

Ενδεικτικά, παραθέτουμε ορισμένα χαρακτηριστικά που ευνοούν την εμπορευματοποίησή τους:

- Χαμηλότερο κόστος σε σύγκριση με άλλες πιο παραδοσιακές λύσεις.
- Μικρό βάρος.
- Μηχανική ευκαμψία και διαφάνεια.
- Το χάσμα ζωνών των οργανικών υλικών μπορεί εύκολα να ρυθμιστεί χημικά με την ενσωμάτωση διαφορετικών λειτουργικών ομάδων.
- Μεγάλο εύρος εφαρμογών.
- Σημαντικά οικολογικά και οικονομικά πλεονεκτήματα.
- Λόγω των ιδιοτήτων τους (εύκαμπτα και εύκολα προσαρμοζόμενα) μπορούν να ενσωματωθούν σε μαλακές επιφάνειες.
- Εύκολη επεξεργασία με διάφορες τεχνικές (spin coating, printing, evaporation) [13]

## 1.9 Μειονεκτήματα

Μερικά από τα πιο κατανοητά προβλήματα που παρουσιάζουν τα οργανικά φωτοβολταϊκά είναι:

- Η παρουσία ισχυρής οδηγούσας δύναμης για την διάσπαση του εξιτονίου.
- Παρατηρείται μικρή κινητικότητα του φορτίου.
- Σχετικά μικρός χρόνος ζωής που κυμαίνεται σε λιγότερο από 5 χρόνια

- Μικρή απόδοση μετατροπής ενέργειας (~ 5 %) συγκριτικά με την τεχνολογία του πυριτίου
- Προβλήματα σταθερότητας- Ευαισθησία στο οξυγόνο και την υγρασία. [14]

## 1.10 Υλικά ενεργού στρώματος σε οργανικά ηλιακά κελιά

Ένα οργανικό φωτοβολταϊκό κελί (OPV) αποτελείται από ένα λεπτό στρώμα ενός οργανικού φωτοβολταϊκού ενεργού στρώματος, τοποθετημένο μεταξύ ενός διάφανου και ενός μεταλλικού ηλεκτροδίου. Συνήθως, το ενεργό στρώμα αποτελείται από ένα φιλμ συζυγούς πολυμερούς (ως δότης ηλεκτρονίων) και ενός παραγωγού φουλλερενίου (ως δέκτης ηλεκτρονίων).

Η δομή διεσπαρμένης ετεροεπαφής (BHJ), που περιγράφηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο και επινοήθηκε από τους Yu et al., αποτελεί την πλέον επιτυχημένη δομή για οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις, στην οποία υπάρχει η δυνατότητα σχηματισμού μίγματος δότη-δέκτη με διττό διαχωρισμό φάσεων. [15]

Επιπλέον, η κινητικότητα των φορέων αγωγιμότητας στα υλικά του δότη και του δέκτη αποτελεί επίσης ένα σημαντικό ζήτημα για τα οργανικά φωτοβολταϊκά υλικά. Σε σύγκριση με τους ανόργανους ημιαγωγούς, τα οργανικά ημιαγωγά υλικά παρουσιάζουν πολύ χαμηλότερη κινητικότητα αγώγιμων φορέων.

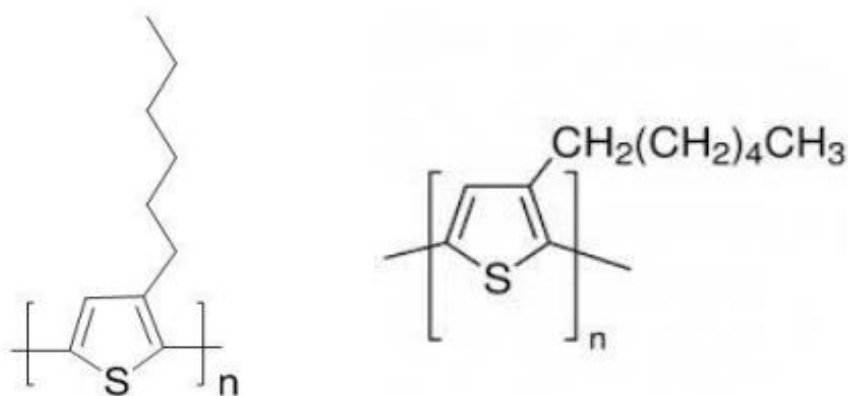
Εκτός από τη ζώνη απορρόφησης, τα επίπεδα HOMO και LUMO και την κινητικότητα, εξακολουθούν να υπάρχουν πολλά άλλα θέματα όπως η διαλυτότητα σε διαφορετικούς διαλύτες και η χημική σταθερότητα, που πρέπει να εξεταστούν κατά τον μοριακό σχεδιασμό των οργανικών φωτοβολταϊκών υλικών.[16]

### 1.10.1 Φωτοενεργό υλικό

Αποτελεί το σημαντικότερο υλικό στην κατασκευή ενός οργανικού φωτοβολταϊκού κυττάρου καθώς μέσα σε αυτό λαμβάνουν χώρα ο σχηματισμός του εξιτονίου, η διάχυση (diffusion) και ο διαχωρισμός (dissociation) του και έπειτα η μεταφορά φορτίου. Το φωτοενεργό υλικό αποτελείται από τον συνδυασμό δύο υλικών, του δότη ηλεκτρονίων (donor) και του δέκτη ηλεκτρονίων (acceptor). Υπάρχει εκτενής βιβλιογραφία σχετικά με τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως δότες και δέκτες ηλεκτρονίων, στην οποία καταγράφονται και οι πιο αποτελεσματικοί συνδυασμοί τους για την αύξηση της απόδοσης των OPV's. Παρακάτω, παραθέτουμε τα πιο χαρακτηριστικά εξ αυτών. [17]

### 1.10.1.1 P3HT

Τα πολυθειοφαίνια (PTs) αποτελούν κλασικά είδη συζευγμένων πολυμερών τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως σε φωτοβολταϊκά κύτταρα και σε διόδους εκπομπής φωτός. Συγκεκριμένα, το πολύ(3-έξυλο-θειοφαίνιο) (P3HT), ένα πολυμερές του θειοφαίνιου με χημικό τύπο  $(C_{10}H_{14}S)_n$ , έχει μελετηθεί και χρησιμοποιηθεί ευρέως ως δότης ηλεκτρονίων, επιτυγχάνοντας τιμές απόδοσης σε συνδυασμό με παράγωγα του φουλερενίου 3-5%. Βασικά χαρακτηριστικά του αποτελούν η χημική σταθερότητα, η δυνατότητα σύνθεσης μέσω χημικών και ηλεκτροχημικών μεθόδων καθώς και οι υψηλές τιμές κινητικότητας των φορέων αγωγιμότητας της τάξης του  $10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Ωστόσο, η τιμή του θεμελιώδους ενεργειακού χάσματος ( $\sim 1.9 \text{ eV}$ ), η οποία επιτρέπει μόνο το 46% των φωτονίων να απορροφηθούν, και οι τιμές των αποδόσεων που έχουν επιτευχθεί έως τώρα, οδηγούν στην ανάγκη σύνθεσης νέων οργανικών ημιαγωγών ως δοτών ηλεκτρονίων που θα εμφανίζουν βελτιωμένες ιδιότητες έναντι του P3HT και θα οδηγήσουν σε υψηλότερες τιμές απόδοσης στα OPV's. [18]

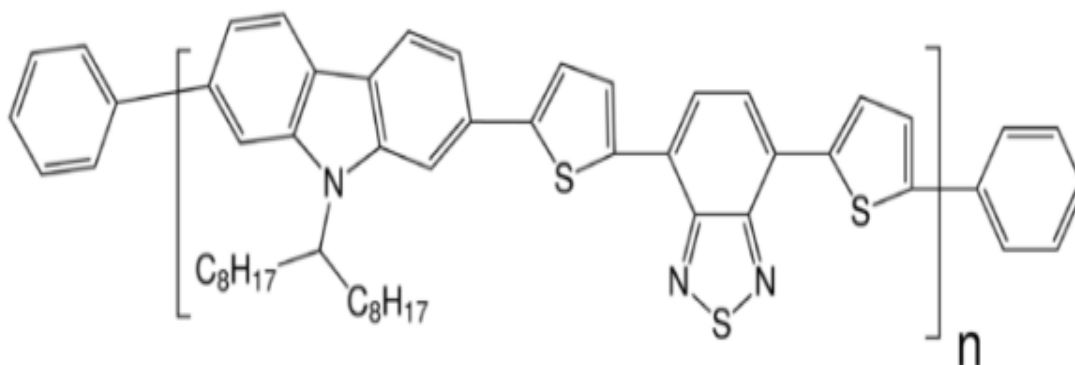


Εικόνα 10 Η χημική δομή του μορίου του P3HT σε δύο συμβολισμούς.

### 1.10.1.2 PCDTBT

Το PCDTBT (πολυ(N-9'-δεκαεπτάνυλο-2,7-καρβαζόλη-alt-5,5-(4',7-διθειένυλο-2',1',3'-βενζοθειαζόλη)) είναι ένα πολυμερές καρβαζολίων-Φουλερενίων με χαμηλό ενεργειακό χάσμα που χρησιμοποιείται ως δότης ηλεκτρονίων στα οργανικά φωτοβολταϊκά για την παραγωγή διατάξεων αυξημένης απόδοσης. Οι σημαντικές ιδιότητες του PCDTBT είναι αποτέλεσμα του υψηλού ενεργειακού επιπέδου του HOMO του δότη ( $-5.3 \text{ eV}$ ) και του χαμηλού ενεργειακού επιπέδου LUMO του δέκτη ( $-3.5 \text{ eV}$ ). Βασικά χαρακτηριστικά του αποτελούν η

μέγιστη απορρόφηση σε μήκος κύματος περίπου 600 nm και το ενεργειακό χάσμα, που είναι ανάλογο του μήκους των oligομερών, είναι 1.8 eV. Αυτό οδηγεί σε βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με άλλα υλικά που χρησιμοποιούνται ως δότες ηλεκτρονίων (πχ P3HT) όπως είναι η αυξημένη τάση ανοιχτού κυκλώματος, η απορρόφηση σε μεγαλύτερα μήκη κύματος και η βελτιωμένη σταθερότητα υπό συνθήκες περιβάλλοντος. [19]



Εικόνα 11 Η χημική δομή του μορίου PCDTBT

### 1.10.1.3 PCBM

Το φουλερένιο  $C_{60}$  και τα παράγωγά του, σε οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις, λόγω της συμμετρικής δομής του σε συνδυασμό με την καλή κινητικότητα ηλεκτρονίων που παρουσιάζει, χρησιμοποιείται ευρέως ως υλικό δέκτη ηλεκτρονίων. Χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά ως δέκτης ηλεκτρονίων το 1992 από τους Sariciftci et al. και παρατηρήθηκε η φωτοδιεγερμένη υπερταχύτατη μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ δότη και δέκτη ηλεκτρονίων [20]. Ωστόσο, η διαλυτότητα του μη υποκατεστημένου φουλλερενίου είναι αρκετά φτωγή, πράγμα που περιορίζει την εφαρμογή του στη διαδικασία κατασκευής διατάξεων. Για αυτό τον λόγο, διάφοροι υποκαταστάτες εισήχθησαν στο φουλλερένιο. Συγκεκριμένα, το 1995, οι Hummelen και Wudl et al. παρουσίασαν μια εφικτή προσέγγιση για τη σύνθεση του PCBM ([6,6]-φαινυλο- $C_{61}$ -βουτυρικό οξύ-μεθυλεστέρα), ένα από τα πιο επιτυχημένα παράγωγα φουλλερενίου, το οποίο εμφανίζει εξαιρετικές φωτοβολταϊκές ιδιότητες ως υλικό δέκτη ηλεκτρονίων, όπως η μειωμένη πιθανότητα διαχωρισμού των φάσεων του μείγματος δότη/δέκτη. Ήδη από την περασμένη δεκαετία, το  $PC_{60}BM$  και το αντίστοιχο παράγωγο του  $C_{70}$  ( $PC_{70}BM$ ) χρησιμοποιούνται ευρέως ως δέκτες ηλεκτρονίων σε OPVs. Σε σύγκριση με το  $PC_{60}BM$ , το  $PC_{70}BM$  παρουσιάζει ισχυρότερο εύρος απορρόφησης στο ορατό φάσμα και, επομένως, προσέλκυσε πρόσφατα μεγάλο ενδιαφέρον. Ωστόσο, το  $C_{70}$  είναι πολύ ακριβό από





βάση τα P3HT/IC<sub>60</sub>BA και P3HT/IC<sub>70</sub>BA έφθασαν τα 5.44 και 5.64%, αντίστοιχα, αυξημένα κατά περισσότερο από 40% σε σχέση με τις φωτοβολταϊκές διατάξεις με βάση το μίγμα P3HT/PC<sub>60</sub>BM. [21]



**IC<sub>60</sub>BA**



**IC<sub>70</sub>BA**

Εικόνα 13 Χημική δομή του μορίου του IC<sub>60</sub>BA (πάνω) και του μορίου του IC<sub>70</sub>BA (κάτω)

## 2. Μέθοδος Μοριακής Δυναμικής

### 2.1 Εισαγωγή

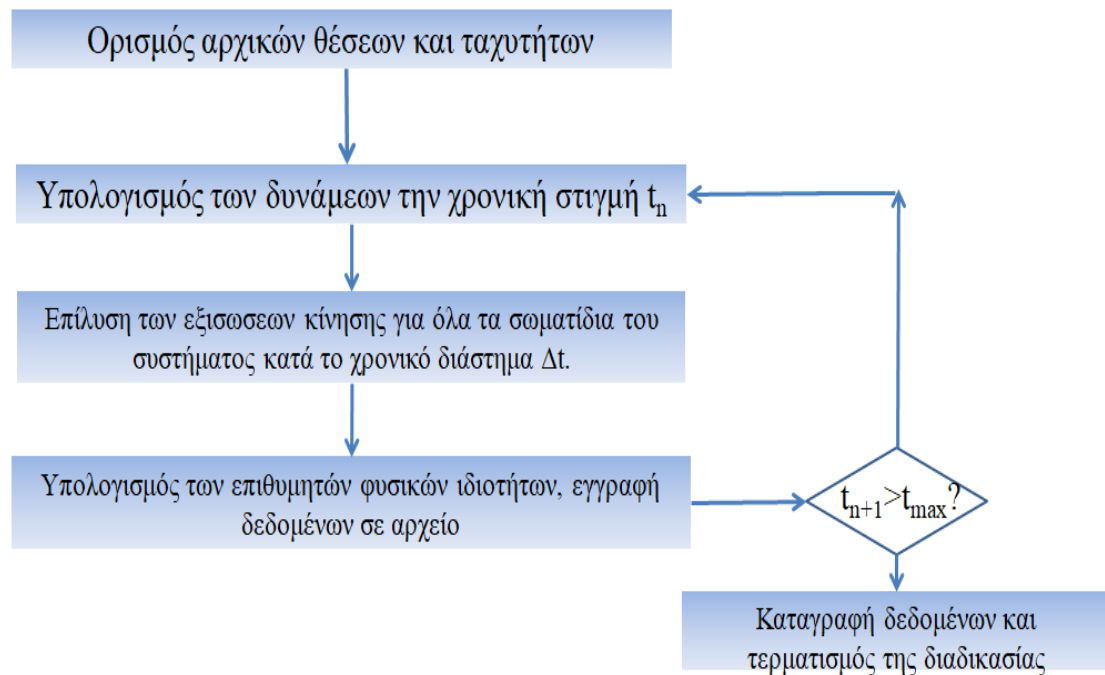
Η Μοριακή Δυναμική είναι μια μέθοδος για την παραγωγή τροχιάς για ένα σύστημα  $N$  σωματιδίων, στα οποία εφαρμόζονται οι εξισώσεις κίνησης του Νεύτωνα. Για τον σκοπό αυτό, είναι απαραίτητο ένα σύνολο αρχικών συνθηκών (θέσεις και ταχύτητες κάθε σωματιδίου) ενσωματωμένο σε ένα αρχείο καταγραφής τροχιάς, ένα αξιόπιστο μοντέλο για την αναπαράσταση των δυνάμεων (πεδίο δυνάμεων) που δρουν μεταξύ των σωματιδίων (είτε από υπολογισμούς ηλεκτρονικής δομής είτε χρησιμοποιώντας τα πεδία εμπειρικής δύναμης που παρουσιάστηκαν στην προηγούμενη ενότητα), και για τον καθορισμό των οριακών συνθηκών που θα χρησιμοποιηθούν. Τότε πρέπει να λύσουμε την κλασική εξίσωση κίνησης του Νεύτωνα:

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i = -\vec{\nabla} U(\vec{R}) \quad (2.1)$$

όπου  $U(r_1, r_2, \dots, r_N)$  είναι η συνολική δυναμική ενέργεια του συστήματος συναρτήσει των συντεταγμένων των  $N$  σωματιδίων. Όπως είναι κατανοητό, πρόκειται για ένα σύστημα μη γραμμικών διαφορικών εξισώσεων δεύτερης τάξης οι οποίες δεν μπορούν να επιλυθούν επακριβώς και για αυτόν τον λόγο η εξίσωση 2.1, κρίνεται απαραίτητο να λυθεί αριθμητικά βήμα προς βήμα χρησιμοποιώντας έναν κατάλληλο αλγόριθμο ολοκλήρωσης, γνωρίζοντας τις αρχικές θέσεις και τις ταχύτητες κάθε σωματιδίου του υπό μελέτης συστήματος.

Για ένα σύστημα που δεν βρίσκεται σε ισορροπία, οι θέσεις-συντεταγμένες των σωματιδίων μπορούν να οριστούν τυχαία, ενώ η ταχύτητα κάθε σωματιδίου αποδίδεται τυχαία από μια κατανομή Maxwell συναρτήσει της θερμοκρασίας του. [22]

Με δεδομένες τις ταχύτητες και τις θέσεις των μορίων, η κατάσταση του συστήματος προσομοίωσης μπορεί να προβλεφθεί, αφού σε όλες τις επαναλαμβανόμενες όμοιες προσομοιώσεις το αποτέλεσμα δυνητικά θα είναι όμοιο. Για την καταγραφή και μελέτη μιας ιδιότητας του συστήματος, είναι απαραίτητο να βρεθεί μια έκφραση της ιδιότητας αυτής ως συνάρτηση των θέσεων και της ταχύτητας των σωματιδίων. Στην Εικόνα 14 παρουσιάζεται ο αλγόριθμος που ακολουθείται για την εκτέλεση μιας προσομοίωσης Μοριακής Δυναμικής. [23] [24]



Εικόνα 14 Αλγόριθμος Μοριακής Δυναμικής

## 2.2 Ο ρόλος των προσομοιώσεων

### 2.2.1 Οι Υπολογιστικές Επιστήμες

Με τον όρο Υπολογιστική Επιστήμη ορίζουμε την επιστήμη που περιλαμβάνει τρεις ερευνητικούς τομείς: τη μαθηματική μοντελοποίηση φαινομένων, τις αριθμητικές μεθόδους για επιστημονικούς υπολογισμούς και την επιστημονική οπτικοποίηση. Πρόκειται για έναν βαρυσήμαντο πυλώνα του επιστημονικού κόσμου για την επίλυση σύνθετων επιστημονικών προβλημάτων, ο οποίος συνδυάζει το πείραμα με τη θεωρία. Μαζί με την Υπολογιστική Φυσική, πρόκειται ουσιαστικά για ένα διεπιστημονικό πεδίο που συνδυάζει τη Φυσική, τα Εφαρμοσμένα Μαθηματικά και την Επιστήμη των Υπολογιστών, με σκοπό την επίλυση ρεαλιστικών επιστημονικών προβλημάτων, ενώ η υπολογιστική προσέγγιση και οι προσομοιώσεις θεωρούνται ως θεμελιώδη συστατικά της επιστήμης.

Αρχίζοντας την αναφορά στις συνιστώσες της Υπολογιστικής Επιστήμης, είναι αυτονόητο ότι δεν είναι δυνατή η υλοποίηση ενός υπολογιστικού πειράματος δίχως την χρήση των γλωσσών προγραμματισμού υψηλού επιπέδου για την διεξαγωγή προσομοιώσεων.

Όσον αφορά την οπτικοποίηση, επιτυγχάνεται με τον χειρισμό των συναρτήσεων και των δεδομένων-αποτελεσμάτων ενώ ήδη εργαζόμαστε στο πρόβλημα. Αυτό είναι εντελώς

διαφορετικό από την άποψη ότι η οπτικοποίηση αναφέρεται μόνο στην εικόνα. Οι βασικές συνιστώσες της επικοινωνίας με τον Η/Υ είναι:

1. η ρύθμιση των παραμέτρων κατά τη διαδικασία εκτέλεσης του προγράμματος,
2. η οπτικοποίηση των αποτελεσμάτων και,
3. η παρουσίαση έτοιμων αποτελεσμάτων μετά το τέλος του πειράματος

### 2.2.2 Το υπολογιστικό πείραμα, η μοντελοποίηση και η προσομοίωση

Τις τελευταίες δεκαετίες, οι υπολογιστικές προσομοιώσεις αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι της σύγχρονης βασικής και εφαρμοσμένης έρευνας. Σε αρκετά νέα πεδία της Υπολογιστικής Επιστήμης, οι προσομοιώσεις θεωρούνται το σημαντικότερο μέσον για την απόκτηση βασικών πληροφοριών ενός συστήματος που μελετάται, ιδιαίτερα σε περιπτώσεις συστημάτων που για την μελέτη τους απαιτούνται πολύπλοκοι και χρονοβόροι υπολογισμοί.

Ειδικότερα, οι προσομοιώσεις χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με μοντέλα που περιλαμβάνουν τη χρονική εξέλιξη και ουσιαστικά είναι οι μαθηματικές μέθοδοι (συμπεριλαμβανομένων και των αλγορίθμων), με σκοπό την επίλυση των εξισώσεων κίνησης αυτού του μοντέλου, το οποίο αντιστοιχεί σε κάποιο σύστημα.

Όσον αφορά τα μοντέλα προσομοίωσης που επιλέγονται, έχουν τεθεί τρία κριτήρια που καθορίζουν την ακρίβειά τους για τον επαρκή προσδιορισμό και περιγραφή ενός φαινομένου:

1. Επαλήθευση (Verification)
2. Αποτίμηση (Validation)
3. Αξιοπιστία (Credibility)

Η επαλήθευση ενός μοντέλου, έγκειται στην εξασφάλιση της ορθής διαξαγωγής της υπολογιστικής προσομοίωσης του μοντέλου που έχουμε επιλέξει. Ειδικότερα, πραγματοποιείται έλεγχος τόσο για την σωστή υλοποίηση του μοντέλου στον υπολογιστή όσο και για την ορθή αντιπροσώπευση των παραμέτρων εισόδου και για την λογική δομή του μοντέλου. Για τον σκοπό αυτό, οι τεχνικές που επιλέγονται είναι η τμηματοποιημένη ανάπτυξη του κώδικα και το τρέξιμο του μοντέλου κάτω από διαφορετικές συνθήκες με γνωστή συμπεριφορά και διαφορετικές παραμέτρους εισόδου .

Επιπλέον, η αποτίμηση του μοντέλου έγκειται με την σειρά της στην ορθή ανταπόκριση του μοντέλου στο πραγματικό σύστημα. Συνήθως επιτυγχάνεται με την επαναληπτική

διαδικασία σύγκρισης του μοντέλου με την πραγματική συμπεριφορά του συστήματος και την ανεύρεση διαφορών μεταξύ τους, με τελικό σκοπό την επίτευξη της απαραίτητης ακρίβειας. Η σύγκριση μπορεί να γίνει με την ανάλυση της συνάρτησης κατανομής μεγεθών του φυσικού συστήματος και της συνάρτησης κατανομής των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης ή με τη μέθοδο που ακολουθείται στη διακριτικοποίηση των διαφορικών εξισώσεων.

Τέλος, η αξιοπιστία του μοντέλου έγκειται στην εξασφάλιση αποτελεσμάτων με ακρίβεια τα οποία μπορούν να είναι και χρήσιμα σε επεκτάσεις του μοντέλου.[25]

### 2.3 Θεωρητική προσέγγιση και ερευνητική ανασκόπηση

Πληθώρα επιστημονικών μελετών έχει πραγματοποιηθεί τα τελευταία έτη προκειμένου να εξεταστούν οι παράμετροι για την αύξηση της απόδοσης των οργανικών ηλιακών κελιών. Όπως παρουσιάστηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, έχει δηχθεί ότι τα χαρακτηριστικά που παίζουν σημαντικό ρόλο στην αύξηση της απόδοσης μετατροπής ενέργειας είναι ο επαρκής διαχωρισμός των εξιτονίων σε συνδυασμό με την αποτροπή επανασύνδεσης των φορέων αγωγιμότητας (ηλεκτρόνια και οπές). [26]

Αυτές οι απαιτήσεις μπορούν να ικανοποιηθούν σε ένα ενεργό στρώμα διεσπαρμένης ετεροεπαφής, με τον σχηματισμό ενός αλληλοδιεισδυόμενου δικτύου που αποτελείται τόσο από περιοχές με δότη ηλεκτρονίων (συζυγή πολυμερή) όσο και από περιοχές με δέκτη ηλεκτρονίων (παράγωγα φουλλερενίων). [27]

Συνεπώς, υπάρχουν τρεις μορφολογικές ποσότητες που επηρεάζουν την απόδοση των BHJ κελιών:

1. Το μέγεθος της περιοχής της φάσης του δότη ηλεκτρονίων θα πρέπει να είναι επαρκώς μικρό έτσι ώστε τα εξιτόνια να μπορούν να διαχυθούν στην διεπιφάνεια μεταξύ δότη-δέκτη ηλεκτρονίων.
2. Ο λόγος της διεπιφάνειας δότη-δέκτη ηλεκτρονίων προς τον συνολικό όγκο του μείγματος θα πρέπει να είναι μεγάλος ούτως ώστε να διασφαλιστεί ο επαρκής διαχωρισμός του εξιτονίου.
3. Ο λόγος διήθησης (δηλ. το κλάσμα όγκου των φάσεων δότη ηλεκτρονίων και δέκτη που διέρχεται μέσω του μείγματος) πρέπει να είναι υψηλός ώστε να εξασφαλίζεται η μεταφορά και η συλλογή των φορέων αγωγιμότητας και στα δύο ηλεκτρόδια για τη δημιουργία φωτορεύματος.

Έτσι, η μορφολογία της νανοκλίμακας της φωτοενεργούς στρώματος είναι ένας κρίσιμος παράγοντας που επηρεάζει την απόδοση των κυττάρων BHJ, και μια βαθιά

κατανόηση των αποτελεσμάτων που έχουν διάφορες συνθήκες επεξεργασίας (π.χ. λόγοι βάρους δότη ηλεκτρονίων / δέκτη ηλεκτρονίων) στις προκύπτουσες μορφολογίες του BHJ ενεργού στρώματος θα είναι σημαντική για την κατασκευή ηλιακών κελιών BHJ με υψηλότερη απόδοση.

Αν και η μορφολογία της νανοκλίμακας του στρώματος BHJ έχει πολύ σημαντική επίδραση στη συνολική απόδοση της συσκευής, ο πειραματικός χαρακτηρισμός της τρισδιάστατης μικροδομής του στρώματος BHJ δεν είναι ασήμαντος. Οι μορφολογικοί χαρακτηρισμοί των στρώσεων BHJ βασίστηκαν κυρίως στη μικροσκοπία μετάδοσης ηλεκτρονίων (TEM) και στη μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM), παρόλο που μπορούν να παρέχουν μόνο δισδιάστατες εικόνες. Ως εκ τούτου, η μορφολογία του μίγματος μπορεί να χαρακτηριστεί μόνο για εκείνες τις περιοχές κοντά στα ηλεκτρόδια (η λεπτομερής δομή μέσα στο στρώμα BHJ δεν αποκαλύπτεται). Αρκετές τεχνικές έχουν αναπτυχθεί πρόσφατα για να δώσουν μια εικόνα για τις δομές χύδην των στρωμάτων BHJ, οι οποίες μπορούν να υπολογίσουν μόνο το μέσο μέγεθος τομέα. Ο προσδιορισμός του λόγου διεπιφάνειας δότη-δέκτη προς τον συνολικό όγκο του μίγματος και του λόγου διάχυσης, παραμένουν πέραν της ικανότητας των σημερινών πειραματικών τεχνικών.

Οι προσομοιώσεις υπολογιστών είναι δυνητικά πολύτιμα εργαλεία για τον εμπλουτισμό των πειραμάτων προκειμένου να γεφυρωθεί το χάσμα μεταξύ των πρωτοκόλλων κατασκευής και της απόδοσης των οργανικών φωτοβολαϊκών κυττάρων. Οι υπολογισμοί πρώτων αρχών αποτελούν ισχυρά εργαλεία για τον προσδιορισμό των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων όπως τα επίπεδα HOMO και LUMO. Ωστόσο, το μέγεθος του συστήματος που μπορούν να χειριστούν οι υπολογισμοί *Ab initio* περιορίζεται σε μεμονωμένα ή μερικά μικρά μόρια, τα οποία είναι πολύ μικρά για τη διερεύνηση της μορφολογίας τρισδιάστατων στρωμάτων διεσπαρμένης ετεροεπαφής. Οι ατομιστικές προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής (AMD) μπορούν να προσομοιώσουν τις τροχιές ενός μεγάλου αριθμού ατόμων (της τάξεως των εκατομμυρίων) βασιζόμενα σε κλασικά δυναμικά πεδία που είναι ισχυρά στην αποκάλυψη της λεπτομερούς ατομιστικής δομής του PCBM και των διεπαφών P3HT/PCBM. Ωστόσο, το μέγιστο μέγεθος του συστήματος που μπορεί να χειριστεί η AMD είναι της τάξεως των δέκα νανόμετρων, το οποίο εξακολουθεί να υπερβαίνει το τυπικό μέγεθος του συστήματος του στρώματος BHJ των ηλιακών κυψελών. Τα υπολογιστικά μοντέλα συνεχούς όπως η μέθοδος πεδίου φάσης μπορούν να μοντελοποιήσουν τη μορφολογική εξέλιξη της στιβάδας BHJ με κλίμακες μήκους και χρόνου συμβατές με πειράματα. Ωστόσο, το μοντέλο πεδίου φάσης αποτυγχάνει σε ανάλυση λεπτομερειών όπως η ταυτοποίηση τοπικών κρυσταλλικών και άμορφων περιοχών. [28]

## 2.4 Ατομιστικά και Αδρομερή μοντέλα

Σε μία μόνο προσομοίωση, μπορούν να ληφθούν υπόψη πολλαπλά επίπεδα αναπαράστασης του συστήματος, προσέγγιση η οποία συχνά αναφέρεται ως «πολλαπλή κλίμακα». Κατά τη διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας, διάφορες ερευνητικές ομάδες έχουν αναπτύξει τόσο ατομιστικές όσο και αδρομερείς προσεγγίσεις πολλαπλών κλιμάκων. Τέτοια μοντέλα πολλαπλών κλιμάκων μπορούν να εξετάσουν διαφορετικά μέρη σε διαφορετικά επίπεδα περιγραφής του ίδιου συστήματος.

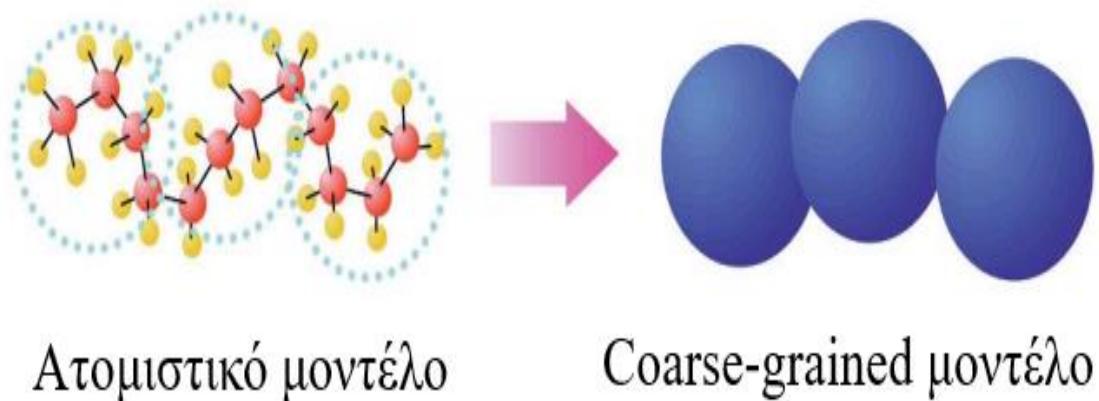
Η προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής με εφαρμογή σε ατομιστικό μοντέλο (AMD) παρέχει πληροφορίες για την δομή και την δυναμική εξέλιξη μοριακών συστημάτων σε κλίμακα μήκους κάτω του νανομέτρου, με χρονική ανάλυση femtosecond. Πρόκειται για ένα ισχυρό εργαλείο για την ερμηνεία των πειραμάτων, την πρόβλεψη της δομής και της δυναμικής των απλών συστημάτων και την πλήρη κατανόηση των διαδικασιών που είναι δύσκολο να εξερευνηθούν πειραματικά εξαιτίας της περιορισμένης χρονικής ή χρονικής ανάλυσης. Βιολογικά φαινόμενα όπως οι αναδίπλωση των πρωτεϊνών, συχνά λαμβάνουν χώρα σε χρονικές κλίμακες των μs. Αυτές οι χρονικές κλίμακες, είναι υπολογιστικά απαιτητικές για ατομιστικές προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής, οι οποίες σπάνια εκτείνονται πέραν του μs. Επομένως, μερικά φαινόμενα δεν μπορούν να περιγραφούν επαρκώς μέσω ατομιστικών προσομοιώσεων. [29] [30]

Μια άλλη προσέγγιση είναι η αδρομερής αναπαράσταση των μορίων (Coarse-grain representation) για την αντιμετώπιση των ζητημάτων δειγματοληψίας και των περιορισμών μεγέθους, καθώς βασίζεται στη μείωση της πολυπλοκότητας του προσομοιωμένου συστήματος με την ομαδοποίηση των ατόμων σε εικονικά σωματίδια. Αυτός ο χειρισμός έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του αριθμού των αλληλεπιδράσεων προς υπολογισμό άρα και τον απαιτούμενο χρόνο προσομοίωσης. Ωστόσο, πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν να μην υπεραπλουστευτεί η περιγραφή του συστήματος σε επίπεδο λεπτομέρειας, προκειμένου να διατηρηθούν αμετάβλητα τα δομικά και δυναμικά χαρακτηριστικά που περιγράφουν το υπό μελέτη σύστημα. Η χαρτογράφηση των μοντέλων CG ποικίλλει ανάλογα με το σκοπό του μοντέλου: όταν ο σκοπός έγκειται στην αναπαράσταση κινήσεων που περιλαμβάνουν μεγάλα μοριακά συγκροτήματα (δεκάδες nm ή περισσότερα), τότε η χαρτογράφηση είναι συνήθως πιο αδρομερής. [31]

Γενικά, το εύρος εφαρμογής των μοντέλων CG, είναι αρκετά περιορισμένο σε σχέση με τα



αντίστοιχα ατομιστικά, δηλαδή τα μοντέλα CG που έχουν παραμετροποιηθεί για την αναπαραγωγή ορισμένων φαινομένων και ιδιοτήτων ενδέχεται να μην αναπαράγουν άλλα φαινόμενα και ιδιότητες. Αυτό οφείλεται σε εγγενείς περιορισμούς στη δυνατότητα μεταφοράς των δυναμικών μεταξύ διαφορετικών χημικών περιβαλλόντων, θερμοδυναμικών συνθηκών κ.λπ. [32][33][34]



## 2.5 Πεδίο Δυνάμεων (Force-Field)

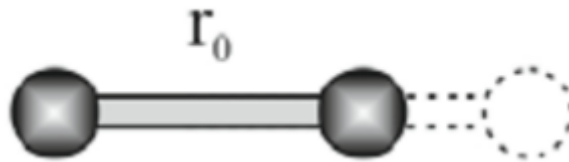
Για τον πληρέστερο ορισμό του μοντέλου προσομοίωσης του υπό μελέτη συστήματος, είναι απαραίτητος και ο σαφής ορισμός των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των σωματιδίων. Συγκεκριμένα, οι αλληλεπιδράσεις αυτές λαμβάνουν χώρα μεταξύ σωματιδίων που είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους (δυναμικά δεσμών και γωνιών), ή μεταξύ σωματιδίων που δεν είναι συνδεδεμένα (αλληλεπιδράσεις Van der Waals και ηλεκτροστατικές) και ορίζονται με την μορφή εξισώσεων ενέργειας, το σύνολο των οποίων ονομάζεται Δυναμικό αλληλεπίδρασης (Πεδίο Δυνάμεων-Force Field). Πρόκειται για μια μαθηματική έκφραση που σκοπό έχει την περιγραφή της εξάρτησης της συνολικής ενέργειας ενός συστήματος από τις συντεταγμένες των θέσεων των σωματιδίων που το απαρτίζουν. Ειδικότερα, τα μόρια θεωρούνται ως ένα σύνολο ατόμων που συγκρατούνται μεταξύ τους από ελατήρια (ύπαρξη απλών ελαστικών-αρμονικών δυνάμεων). Ιδανικά, είναι σημαντικό να είναι αρκετά απλό προς την γρήγορη αξιολόγησή του, αλλά επαρκώς λεπτομερές για την αναπαραγωγή των ιδιοτήτων ενδιαφέροντος του υπό μελέτη συστήματος. Μία τυπική έκφραση του δυναμικού αλληλεπίδρασης έχει την εξής μορφή:



$$\begin{aligned}
U = & \sum_{\text{bonds}} k_{ij} (r_{ij} - r_0)^2 + \\
& \sum_{\text{angles}} k_{ijk} (\theta_{ij} - \theta_0)^2 + \\
& \sum_{\text{dihedrals}} k_{ijkl} (1 + \cos(n\psi_{ijkl} - \delta)) + \\
& \sum_{\text{improper}} k_{ijkl} (\psi_{ijkl} - \psi_0)^2 + \\
& \sum_{\text{LJ}} 4\epsilon_{ij} \left( \frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}^6} \right) + \\
& \sum_{\text{elec}} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}
\end{aligned}$$

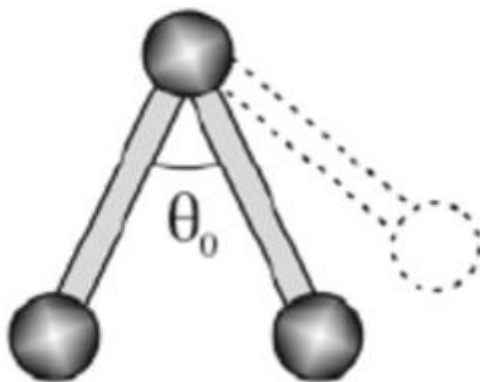
όπου οι τέσσερις πρώτοι όροι αναφέρονται σε ενδομοριακές ενεργειακές αλληλεπιδράσεις (παραμόρφωση δεσμών, κάμψη γωνιών, στρέψης δεσμών και μη κανονικές γωνίες) ενώ οι δύο τελευταίοι όροι χρησιμεύουν για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων Van der Waals και των αλληλεπιδράσεων Coulomb (διαμοριακές ενεργειακές αλληλεπιδράσεις).

Συγκεκριμένα, ο πρώτος όρος της εξίσωσης, αντιπροσωπεύει την παραμόρφωση των δεσμών με μια απλή αρμονική συνάρτηση με σκοπό τον έλεγχο του μήκους των ομοιοπολικών δεσμών. Να σημειωθεί ωστόσο, πως, το αρμονικό δυναμικό αποτελεί μια κακή προσέγγιση για μετατοπίσεις δεσμών μεγαλύτερες από 10% της τιμής ισορροπίας.



Εικόνα 15 Γραφική απεικόνιση της παραμόρφωσης ενός δεσμού μεταξύ 2 ατόμων [47]

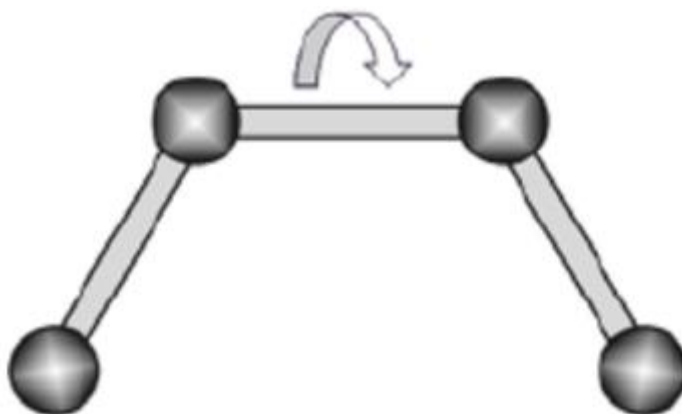
Η γωνία κάμψης, αν και σε ορισμένες περιπτώσεις προτιμάται ένα τριγωνομετρικό δυναμικό: Ο δεύτερος όρος αντιπροσωπεύει την ενέργεια που οφείλεται στην παραμόρφωση γωνιών που σχηματίζουν 3 άτομα και περιγράφεται συνήθως από ένα αρμονικό δυναμικό.



Εικόνα 16 Γραφική απεικόνιση της στρέψης της γωνίας που σχηματίζουν 3 άτομα [47]

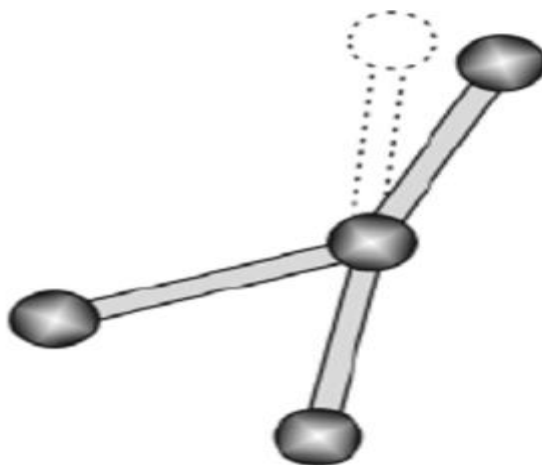
Σε οποιοδήποτε μόριο που περιέχει περισσότερα από τέσσερα άτομα συνδεδεμένα στη σειρά, είναι απαραίτητο να συμπεριληφθούν και όροι που να περιγράφουν την δίδρη γωνία και την γωνία στρέψης. Τόσο η κάμψη της γωνίας, όσο και η παραμόρφωση των δεσμών, αποτελούν κινήσεις υψηλής συχνότητας, κάτι το οποίο δεν ισχύει με τις στρεπτικές κινήσεις. Αυτές είναι συνήθως λιγότερο δύσκαμπτες σε σχέση με τις προαναφερθέντες κινήσεις των δεσμών, προκειμένου να διασφαλιστεί ο σωστός βαθμός ακαμψίας του μορίου, για αυτό και θεωρούνται αρκετά σημαντικές στην επαρκή περιγραφή της τοπικής δομής ενός μακρομορίου ή της σχετικής σταθερότητας διαφορετικών μοριακών διαμορφώσεων.

Η ενέργεια του συστήματος που οφείλεται στην γωνία στρέψης των δεσμών αντιπροσωπεύεται συνήθως από μια συνάρτηση συνημίτονων, όπου  $k_{ijkl}$  η σταθερά,  $\psi_{ijkl}$  η δίδρη γωνία,  $\delta$  η φάση και  $n$  η πολλαπλότητα.



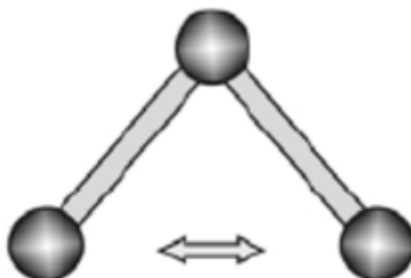
Εικόνα 17 Γραφική απεικόνιση της δίδρης γωνίας μεταξύ 4 ατόμων [47]

Ο τέταρτος όρος αναφέρεται σε μία ιδιαίτερη κατηγορία διεδρων γωνιών, τις μη κανονικές διεδρες γωνίες. Χρησιμοποιείται για τη σταθεροποίηση των ατόμων σε ένα επίπεδο. Προορίζεται για να διατηρήσει ομάδες, όπως οι αρωματικοί δακτύλιοι, επίπεδες.



Εικόνα 18 Γραφική απεικόνιση της μη κανονικής γωνίας μεταξύ 4 ατόμων [47]

Ο πέμπτος όρος αντιπροσωπεύει την ενέργεια που οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις Van der Waals. Οι αλληλεπιδράσεις Van der Waals μεταξύ δύο ατόμων προκύπτουν από την ισορροπία μεταξύ απωθητικών και ελκυστικών δυνάμεων. Το δυναμικό 12-6 Lennard Jones (LJ) χρησιμοποιείται πολύ συχνά για την αναπαράσταση αυτών των αλληλεπιδράσεων. Συγκεκριμένα, αυτές οι αλληλεπιδράσεις είναι το αποτέλεσμα δυνάμεων που δρουν μεταξύ οποιουδήποτε ζεύγους ατόμων που ανήκουν είτε σε διαφορετικά μόρια είτε μεταξύ ατόμων που ανήκουν στο ίδιο μόριο που διαχωρίζονται επαρκώς.



Εικόνα 19 Γραφική απεικόνιση της μη δεσμικής αλληλεπίδρασης μεταξύ 2 ατόμων [47]

Ο τελικός όρος περιγράφει τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Παρόλο που η ηλεκτρονιακή πυκνότητα ενός μορίου είναι δυνατό να προσδιορισθεί με υψηλή ακρίβεια μέσω υψηλού επιπέδου κβαντομηχανικών υπολογισμών, η μείωση αυτής ωστόσο σε μια διαχειρίσιμη περιγραφή για την διεξαγωγή μια προσομοίωσης Μοριακής Δυναμικής, αποτελεί ένα σημαντικό θέμα προς επίλυση. Συνήθως, επιλέγεται η εκχώρηση ενός μερικού ατομικού φορτίου σε κάθε πυρήνα και εν συνεχεία εφαρμόζεται ο νόμος του Coulomb, για τον υπολογισμό της συμβολής τους στην συνολική ενέργεια.

Η επιλογή του κατάλληλου δυναμικού αλληλεπιδράσεως μεταξύ των ατόμων εξαρτάται από το υπό μελέτη σύστημα. Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί πολλά είδη δυναμικών για την περιγραφή ατομιστικών και αδροποιημένων μοντέλων, με διαφορετικό σκοπό το καθένα, οπότε και χρειάζεται πλήρης κατανόηση του συστήματος πριν την επιλογή του κατάλληλου δυναμικού προσομοίωσης.

## 2.6 Περιοδικές Συνθήκες (ΠΣ)

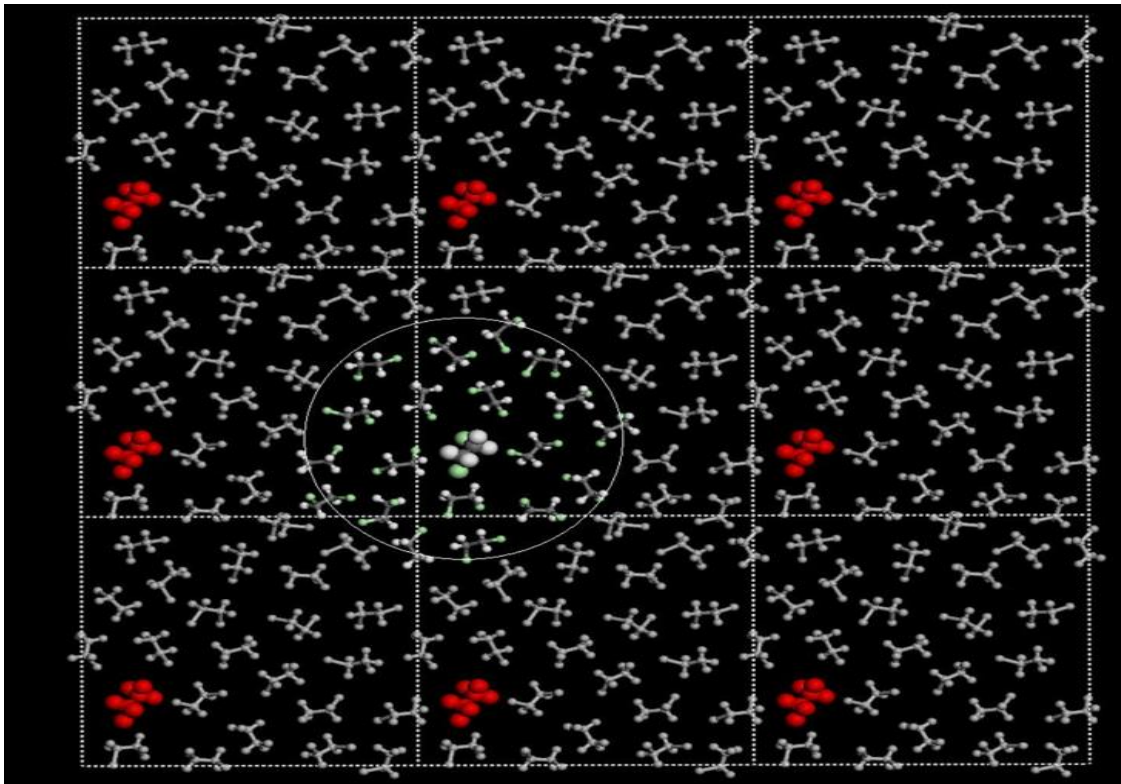
Με την μέθοδο της Μοριακής Δυναμικής, πέραν της δυνατότητας να προσομοιώσουμε ένα απομονωμένο σύστημα  $N$  σωματιδίων (στο κενό), μπορούμε να προσομοιώσουμε και συστήματα που αποτελούνται από μερικές χιλιάδες άτομα, τα οποία κυριαρχούνται από επιφανειακά φαινόμενα (αλληλεπιδράσεις των ατόμων με τα τοιχώματα του δοχείου). Η προσομοίωση ενός τέτοιου συστήματος θα παρείχε πληροφορίες για το υγρό δίπλα σε μια στερεή επιφάνεια και όχι πληροφορίες για τον όγκο του υγρού. Όπως είναι κατανοητό, σε αυτές τις περιπτώσεις, το ενδιαφέρον εστιάζεται στις ενδογενείς ιδιότητες ενός υγρού ή στερεού συστήματος, οπότε κρίνεται απαραίτητος ο ορισμός ορισμένων συνοριακών συνθηκών.

Για την εφαρμογή περιοδικών συνθηκών σε μια προσομοίωση  $N$  ατόμων που περιέχονται σε όγκο  $V$ , θεωρούμε ότι ο όγκος αποτελεί ένα κλάσμα του συνολικού όγκου του υλικού (κυρίως κυψελίδα), και αποτελεί πιστή απεικόνισή του ενώ υποθέτουμε ότι αποτελείται από την κυρίως κυψελίδα περιτριγυρισμένη από αντίγραφα του εαυτού της (είδωλα). Έτσι η κυρίως κυψελίδα επαναλαμβάνεται περιοδικά σε όλες τις διευθύνσεις ώστε να δημιουργηθεί ένα μακροσκοπικό δείγμα του υλικού που μας ενδιαφέρει, περιλαμβάνοντας επίσης τις θέσεις και τις ορμές των ατόμων. Οι κυψελίδες χωρίζονται με (νοητά) ανοιχτά όρια, έτσι άτομα και είδωλα ατόμων μπορούν να εισέλθουν και να εξέλθουν από οποιαδήποτε κυψελίδα, με τον συνολικό αριθμό των ατόμων της κάθε κυψελίδας να διατηρείται αμετάβλητος, αφού όταν ένα άτομο αναχωρεί από την κυρίως κυψελίδα, ένα είδωλο του ταυτόχρονα εισέρχεται στην κυρίως

κυψελίδα από την αντίθετη πλευρά. Στην γενική περίπτωση, το πραγματικό σύστημα που προσομοιώνεται αποτελείται από την κυρίως κυψελίδα και όλα τα είδωλά της.

Κατά την διάρκεια μιας προσομοίωσης χρειάζεται να αποθηκεύουμε μόνο τις θέσεις των  $N$  ατόμων της κυρίως κυψελίδας, ενώ οι συντεταγμένες των σωματιδίων στα είδωλα υπολογίζονται μέσω μετασχηματισμών των συντεταγμένων.

Η Εικόνα 22 απεικονίζει ένα επιλεγμένο μόριο στην κυρίως κυψελίδα του κουτιού προσομοίωσης το οποίο περιτριγυρίζεται από 8 κυψελίδες-είδωλα. Τα χρωματισμένα μόρια αποτελούν τα μόρια τα οποία βρίσκονται σε μικρότερη απόσταση από την ακτίνα αποκοπής του μορίου αναφοράς. Συνήθως, η αποκοπή εφαρμόζεται σε πλήρη μόρια (για παράδειγμα, χρησιμοποιώντας την απόσταση μεταξύ του κέντρου μάζας τους ως αναφοράς), προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν τα φαινόμενα αποκοπής.



Εικόνα 20 Περιοδικές συνθήκες σε δύο διαστάσεις. Η κύρια κυψελίδα (κέντρο της απεικόνισης) περιτριγυρίζεται από οχτώ κυψελίδες-είδωλα. [48]

## 2.7 Επίλυση των εξισώσεων κίνησης μέσω αριθμητικής ολοκλήρωσης

Η μέθοδος Μοριακής Δυναμικής όπως περιγράφηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, επιχειρεί να επιλύσει ένα πρόβλημα αρχικών τιμών. Επομένως, είναι απαραίτητο να πραγματοποιηθεί διακριτοποίηση της τροχιάς και να εφαρμοστεί ένας παράγοντας ολοκλήρωσης με μικρά χρονικά βήματα:

$$r_i(t_0) \rightarrow r_i(t_0 + \Delta t) \rightarrow r_i(t_0 + 2\Delta t) \rightarrow \dots r_i(t_0 + n\Delta t) \quad (2.4)$$

Έχει αναπτυχθεί εάν ευρύ σύνολο αλγορίθμων για την αριθμητική επίλυση των εξισώσεων κίνησης του Νεύτωνα. Πρόκειται για αλγόριθμους πολύ απλούς στην εφαρμογή τους, αλλά παρόλα αυτά αρκετά αποτελεσματικούς, που οδηγούν σε αποτελέσματα αρκετά ακριβή. Επιπλέον, είναι επίσης χρονικά αναστρέψιμοι και symplectic, έτσι ώστε να αποτελούν μια καλή επιλογή ως παράγοντες ολοκλήρωσης για μια προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής. Ο πιο σημαντικός από αυτούς είναι ο αλγόριθμος Verlet.

## 2.8 Θερμοστάτες και βαροστάτες

Εκτός από τη δομή των μορίων και τον τρόπο αλληλεπίδρασής τους, πρέπει επίσης να καθοριστούν σαφώς οι συνθήκες στις οποίες θα λάβει χώρα η προσομοίωση. Ο όγκος του συστήματος μπορεί να υπολογιστεί από τις διαστάσεις του κουτιού προσομοίωσης, ενώ ιδιότητες όπως η θερμοκρασία προσομοίωσης και πίεση, μπορούν να οριστούν από φυσικές συνθήκες ή μέσω πειραμάτων. Σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές, οι προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής εκτελούνται συνήθως σε συνθήκες όπου ο αριθμός των σωματιδίων  $N$ , ο όγκος  $V$  και η θερμοκρασία  $T$  παραμένουν σταθεροί (NVT), ή σε συνθήκες όπου  $N$ , η πίεση  $P$  και η θερμοκρασία  $T$  παραμένουν σταθερές (NPT). Αυτό επιτυγχάνεται με την ενσωμάτωση αλγορίθμων ζεύξης θερμοκρασίας και πίεσης, που συχνά ονομάζονται θερμοστάτες και βαροστάτες. Υπάρχουν διαφορετικοί θερμοστάτες όπως ο Berendsen και ο Nosé-Hoover. Οι επιλογές για τον βαροστάτη περιλαμβάνουν για παράδειγμα τους Berendsen, τον Parrinello-Rahman και τον βαροστάτη Martyna-Tuckerman-Tobias-Klein (MTTK). [36], [37], [38], [39], [40]

## 2.9 Η μέθοδος IBI

Η μέθοδος Επαναληπτικής Αναστροφής Boltzmann (Iterative Boltzmann Inversion, IBI) είναι μια επαναληπτική μέθοδος που κάνει χρήση πινακοποιημένων δυναμικών μη αναλυτικής μορφής (tabulated potentials), ενώ σημαντικό πλεονέκτημά της αποτελεί η δυνατότητα χρήσης δυναμικών συγκεκριμένης μορφής (λ.χ δυναμικά τύπου Lennard-Jones). [41]

Τα δυναμικά μέσης δυνάμεως (*potentials of mean force*) έχουν σημαντικό ρόλο στη μέθοδο IBI, επειδή χρησιμοποιούνται ως αρχικές εκτιμήσεις για τα δυναμικά αλληλεπίδρασης στο μεσοσκοπικό επίπεδο, ενώ παράλληλα εκλαμβάνονται και ως συνδυαστικοί κρίκοι μεταξύ ατομιστικού και μεσοσκοπικού επιπέδου, αφού το πρώτο σύνολο δυναμικών για τις μεσοσκοπικές προσομοιώσεις υπολογίζεται από συναρτήσεις κατανομής οι οποίες προκύπτουν από μια εξισορροπημένη ατομιστική τροχιά. Οι εξισώσεις που παρατίθενται ορίζουν τα δυναμικά μέσης δυνάμεως και αφορούν τους δεσμούς του μεσοσκοπικού μοντέλου, τις γωνίες κάμψης, τις διέδρες γωνίες και τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ μορίων, αντίστοιχα.

$$V_{str}(l) = -k_B T \ln(P(l) / l^2) \quad (2.8)$$

$$V_{bend}(\theta) = -k_B T \ln(P(\theta) / \sin(\theta)) \quad (2.9)$$

$$V_{tor}(\varphi) = -k_B T \ln(P(\varphi)) \quad (2.10)$$

$$V_{inter}(r) = -k_B T \ln(g(r)) \quad (2.11)$$

Οι ποσότητες εντός των λογαρίθμων αποτελούν τις συναρτήσεις κατανομής που προέρχονται από τις ατομιστικές προσομοιώσεις. Η συνάρτηση κατανομής  $g(r)$  είναι η γνωστή συνάρτηση ακτινικής κατανομής ζευγών (radial distribution function). [42]

Όπως ήδη έχει αναφερθεί, η μέθοδος IBI είναι επαναληπτική. Θα πρέπει να γίνει σαφές ότι κάθε επανάληψη στην IBI απαιτεί μια προσομοίωση σε μεσοσκοπικό επίπεδο. Οι εξισώσεις που ακολουθούν αποτελούν το κορμό της υπό μελέτης μεθόδου:

$$V_{i+1}(a) = V_i(a) + k_B T \ln \frac{P_i(a)}{P^*(a)} \quad (2.12)$$



$$V_{i+1}(r) = V_i(r) + k_B T \ln \frac{g_i(r)}{g^*(r)} \quad (2.13)$$

Η εξίσωση (2.12) περιγράφει τα δυναμικά όλων των ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων, ενώ η εξίσωση (2.13) περιγράφει τα δυναμικά όλων των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων. Όσες ποσότητες έχουν αστερίσκο προκύπτουν από ατομιστικές τροχιές και αποτελούν τις συναρτήσεις-στόχους (target functions), αφού, όταν ολοκληρωθεί η διαδικασία, θα πρέπει όλες οι μεσοσκοπικές κατανομές να συγκλίνουν με τις αντίστοιχες ατομιστικές. Τα δυναμικά που απαιτούνται προκειμένου να ξεκινήσει μια νέα προσομοίωση υπολογίζονται από τα δυναμικά και τις κατανομές της προηγούμενης προσομοίωσης όπως υποδεικνύουν οι εξισώσεις (2.12) και (2.13).

Όλες οι προσομοιώσεις διεξάγονται στα πλαίσια του κανονικού συνόλου (NVT ensemble), όμως, σχεδόν πάντα, η πίεση μετά από τις επαναλήψεις είναι αρκετά διαφορετική από την πίεση που έχει το σύστημα στην ατομιστική προσομοίωση. Για αυτό τον λόγο, είναι απαραίτητο να εφαρμοστεί ένας επιπρόσθετος όρος (γραμμική διόρθωση-ramp correction) στα δυναμικά που περιγράφουν όλες τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, ώστε να έλθει η πίεση στη επιθυμητή τιμή [130]. Αυτός ο νέος όρος περιγράφεται από την εξίσωση:

$$V_{\alpha\beta}(r) = V_{0,\alpha\beta}(r) - Ck_B T \left(1 - \frac{r}{r_c}\right) \quad (2.14)$$

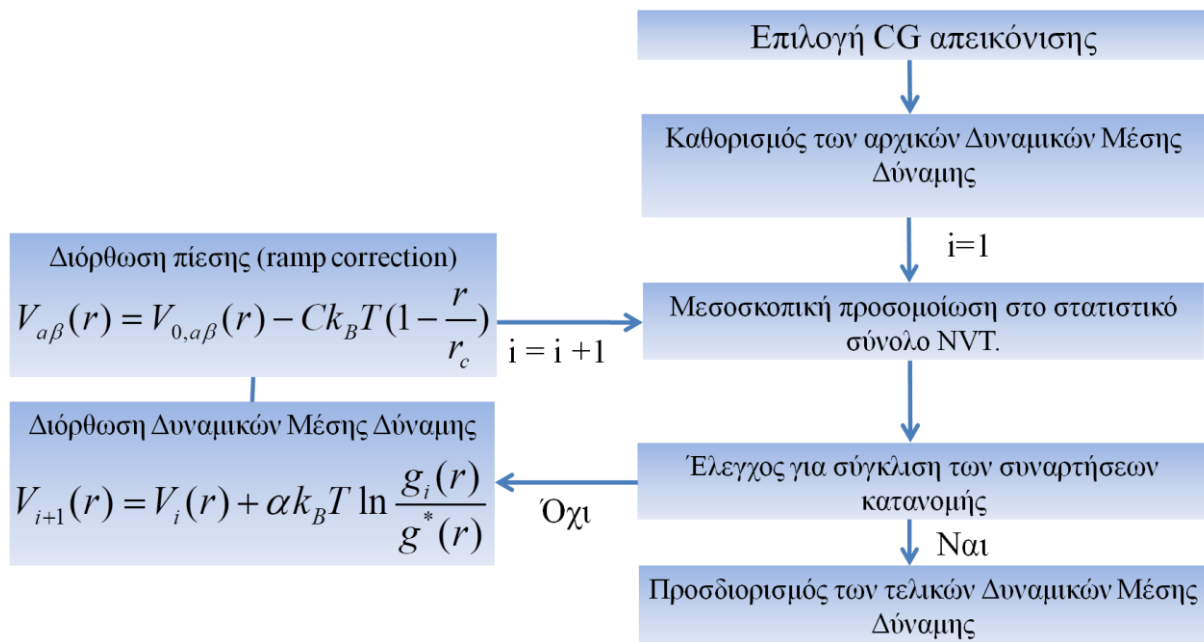
Το αριστερό μέλος της ανωτέρω εξίσωσης ορίζει το νέο διαμοριακό μεσοσκοπικό δυναμικό μεταξύ σωματιδίων τύπου  $\alpha$  και  $\beta$ , που εμπεριέχει τη γραμμική διόρθωση πίεσης, η οποία αφαιρείται από το δυναμικό  $V_{0,\alpha\beta}$  που έχει προέλθει από την εξίσωση (2.13), και αποτελεί συνάρτηση μιας αδιάστατης παραμέτρου  $C$  (με  $C > 0$ ) καθώς και της ακτίνας αποκοπής των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων στο μεσοσκοπικό μοντέλο, γ.ε. [43]

Μετά την επιλογή της απεικόνισης του συστήματος, σειρά έχει ο υπολογισμός των ενδομοριακών συναρτήσεων κατανομής πιθανότητας, από την ατομιστική προσομοίωση, καθώς και οι συναρτήσεις ακτινικής κατανομής ζευγών σφαιρών. Με αυτόν τον τρόπο υπάρχει η δυνατότητα υπολογισμού των δυναμικών για την πρώτη μεσοσκοπική προσομοίωση, εφαρμόζοντας τις εξισώσεις (2.8)-(2.11). Μετά το πέρας της πρώτης μεσοσκοπικής προσομοίωσης υπολογίζονται όλες οι συναρτήσεις κατανομής και, αν δεν υπάρχει ικανοποιητική σύγκλιση με τις συναρτήσεις-στόχους για όλες τις περιόδους ο λόγος ποσότητες,



πραγματοποιείται δεύτερη μεσοσκοπική προσομοίωση. Τα νέα δυναμικά για τη δεύτερη αυτή μεσοσκοπική προσομοίωση υπολογίζονται εκ νέου από τις εξισώσεις (2.12) και (2.13) με  $i=1$ . Αυτό το μέρος του αλγορίθμου εφαρμόζεται συνεχώς, μέχρις ότου επιτευχθεί η επιθυμητή σύγκλιση με τις ατομιστικές συναρτήσεις κατανομής που αποτελούν και τις συναρτήσεις στόχους. [44]

Μια συνολική εικόνα της μεθόδου IBI δίνεται στο διάγραμμα ροής που ακολουθεί.



Εικόνα 21 Διάγραμμα ροής μεθόδου IBI

## 2.10 Εκτέλεση της προσομοίωσης

Μία προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής αποτελείται από τα εξής βήματα:

1. **Καθορισμός του συστήματος:** Πριν την έναρξη μιας προσομοίωσης Μοριακής Δυναμικής κρίνεται απαραίτητο, να καθοριστεί μια διαμόρφωση του συστήματος με επαρκή και ξεκάθαρο τρόπο, και εν συνεχεία να επιλεγεί ένα έγκυρο Δυναμικό Αλληλεπίδρασης (Πεδίο Δυνάμεων). Όσον αφορά τις συνοριακές συνθήκες που θα εφαρμοστούν, είναι σημαντική η επιλογή μιας ακτίνας αποκοπής καθώς και η μέθοδος αντιμετώπισης των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων εάν το σύστημα περιέχει μερικά φορτία. Επιπλέον, σημαντικό ρόλο παίζει και η επιλογή του κατάλληλου αλγορίθμου ολοκλήρωσης για την αριθμητική επίλυση των εξισώσεων κίνησης του Νεύτωνα επιλέξτε έναν αλγόριθμο ολοκλήρωσης σε συνδυασμό με το σωστό χρονικό

βήμα. Τέλος, η χωρική και η χρονική κλίμακα του συστήματος παίζει σημαντικό ρόλο στην διερεύνηση των ιδιοτήτων του υπό μελέτη συστήματος.

2. **Ισορροπία συστήματος**: Η αρχική διαμόρφωση του συστήματος δεν είναι αντιπροσωπευτική των συνθηκών που θέλουμε να εξερευνήσουμε. Ο τυχαίος προσδιορισμός των αρχικών θέσεων, μπορεί να οδηγήσει σε φαινόμενα όπου κάποια άτομα να είναι πολύ κοντά. Για αυτό τον λόγο, σε αυτό το βήμα, επιλέγεται προσομοίωση στο στατιστικό σύνολο NPT, προκειμένου να επιτραπεί στο σύστημα να επιτύχει την ισορροπία που αντιστοιχεί στην επιθυμητή πίεση και θερμοκρασία. Ωστόσο, η επιλογή του θερμοστάτη και του βαροστάτη δεν είναι κρίσιμη, καθώς αυτό το μέρος της προσομοίωσης δεν θα χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό οποιασδήποτε ιδιότητας, παρ' όλα αυτά είναι σημαντικό να διασφαλιστεί ότι έχουμε επιτύχει μια εξισορροπημένη κατάσταση, οπότε κατά τη διάρκεια αυτής της φάσης θα πρέπει να εξασφαλίσουμε ότι η πίεση και η πυκνότητα θα κυμαίνονται γύρω από κάποια μέση τιμή, χωρίς να καταγράφονται μεγάλες αποκλίσεις. Τέλος, είμαστε σε θέση να επαληθεύσουμε ότι ορισμένες ιδιότητες όπως συνάρτηση ακτινικής κατανομής, είναι ανεξάρτητες από το τμήμα της τροχιάς που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό τους,
3. **Παραγωγή τροχιάς**: Μόλις το σύστημα φτάσει σε κατάσταση ισορροπίας σε μια δεδομένη θερμοκρασία και πίεση, μπορούμε να ξεκινήσουμε με την εκτέλεση του αλγορίθμου για την παραγωγή τροχιάς. Θεωρείται βολικό η προσομοίωση στο στατιστικό σύνολο NVE αυτή την φορά, για την αποφυγή οποιασδήποτε επιρροής του επιβαλλόμενου θερμοστάτη ή βαροστάτη. Ωστόσο, σε προσομοιώσεις με μεγάλους χρόνους, η μετατόπιση της θερμοκρασίας που προήλθε κυρίως από τα φαινόμενα περικοπής θεωρείται ανεπιθύμητη, επομένως ίσως χρειαστεί να εφαρμόσουμε οποιονδήποτε από τους θερμοστάτες που περιγράφονται παραπάνω. Επιπλέον, η πίεση του συστήματος θα πρέπει να κυμαίνεται γύρω από τη μέση τιμή που επιτυγχάνεται κατά τη διάρκεια της εξισορρόπησης. Με αυτόν τον τρόπο, καθίσταται δυνατή η εργασία σε ένα κελί προσομοίωσης χωρίς φαινόμενα διακύμανσης του όγκου κατά την ανάλυση της τροχιάς. Τέλος, σημαντικός είναι και ο καθορισμός του χρόνου σε μια προσομοίωση. Να σημειωθεί ότι για αρκετά μεγάλους χρόνους, εξασφαλίζεται η εγκυρότητα μιας ιδιότητας, με την έννοια ότι ο μέσος χρόνος της συμπίπτει με αυτή του συνολικού συστήματος
4. **Ανάλυση τροχιάς**: Τελευταίο βήμα, αποτελεί η ανάλυση της προσομοιωμένης τροχιάς

με σκοπό την εξαγωγή και τον υπολογισμό των επιθυμητών ιδιοτήτων. Μας δίνεται λοιπόν πρόσβαση στις σωματιδιακές θέσεις και ταχύτητες καθώς και στο δυναμικό πεδίο ως συνάρτηση του χρόνου, προκειμένου να γίνουν οι υπολογισμοί για οποιαδήποτε στατιστική μηχανική ιδιότητα που μπορεί να εκφραστεί με όρους αυτών των μεταβλητών.

## 2.11 Υπολογιστικά πακέτα προσομοιώσεων

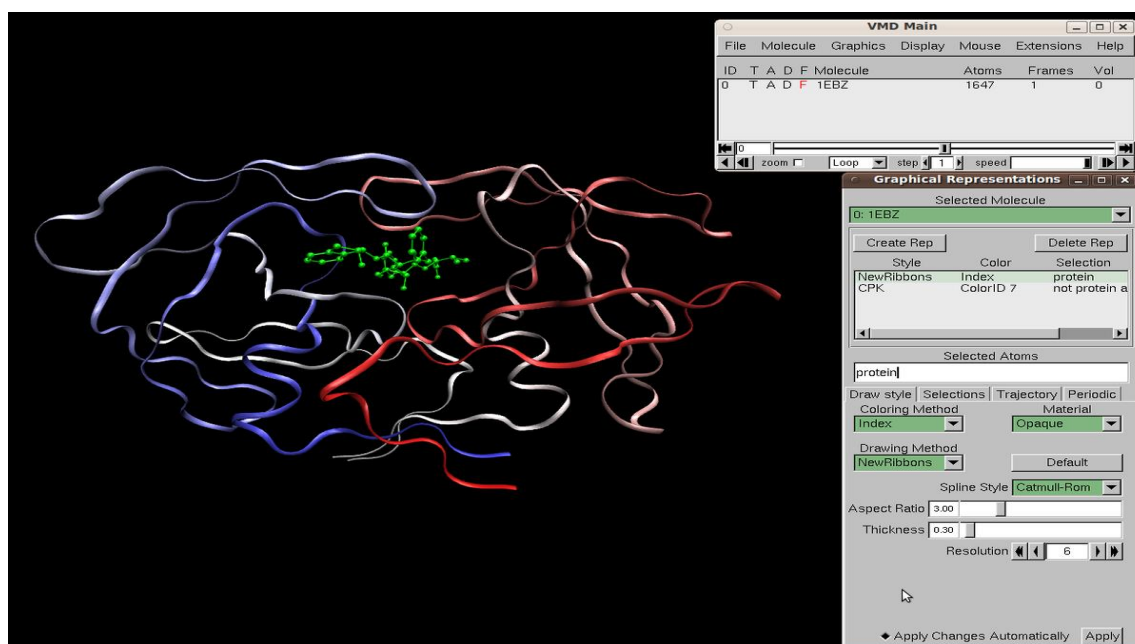
Η ραγδαία αύξηση της ισχύος των υπολογιστών σε συνδυασμό με την παρατηρούμενη βελτίωση των πληροφορικών συστημάτων, έχει οδηγήσει τους επιστήμονες στην σύνθεση κώδικα με σκοπό την αριθμητική επίλυση των διαφορικών εξισώσεων κίνησης του Νεύτωνα για την διεξαγωγή προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής καθώς την εφαρμογή του σε χιλιάδες σωματίδια, στοχεύοντας παράλληλα στην μείωση του χρόνου που απαιτείται για τους υπολογισμούς αυτούς. Ορισμένοι από αυτούς τους κώδικες είναι οι LAMMPS, NAMD, GROMACS, κλπ. Η παρούσα εργασία χρησιμοποίησε το κώδικα ελεύθερης πρόσβασης LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) καθώς και το πρόγραμμα μοριακών γραφικών VMD (Visual Molecular Dynamics)

### 2.11.1 Ο κώδικας LAMMPS

Ο LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) είναι ένας κλασικός κώδικας που έχει αναπτυχθεί για προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής (MD), ο οποίος μοντελοποιεί σύνολα σωματιδίων (άτομα ή μόρια) σε υγρή, στερεή ή αέρια κατάσταση, δισδιάστατα ή τρισδιάστατα συστήματα με λίγα μόρια έως και εκατομμύρια ή δισεκατομμύρια. Στις άπειρες δυνατότητές του συγκαταλέγονται η εκτέλεσή του σε φορητό ή επιτραπέζιο υπολογιστή, αλλά έχει σχεδιαστεί και για παράλληλους υπολογιστές. Είναι γραμμένο στην γλώσσα προγραμματισμού C++, ενώ έχει σχεδιαστεί έτσι ώστε να είναι εύκολο να τροποποιηθεί ή να επεκταθεί με νέες δυνατότητες, όπως νέα πεδία δύναμης (force fields), τύποι ατόμων και συνοριακές συνθήκες. Γενικότερα, ο κώδικας προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής LAMMPS έχει σχεδιαστεί για την επίλυση των εξισώσεων κίνησης του Νεύτωνα για ένα σύνολο αλληλεπιδρώντων σωματιδίων. Ένα μεμονωμένο σωματίδιο μπορεί να είναι άτομο ή μόριο ή ηλεκτρόνιο, ένα αδροποιημένο σύνολο ατόμων, ή μια μεσοσκοπική ή μακροσκοπική συστάδα υλικού. [45]

### 2.11.2 VMD (Visual Molecular Dynamics)

Το VMD είναι ένα πρόγραμμα μοριακών γραφικών σχεδιασμένο για την απεικόνιση και ανάλυση οποιονδήποτε μοριακών δομών, μέσω μιας τεράστιας ποικιλίας από στυλ απεικόνισης των ατόμων και μεθόδων χρωματισμού. Σημαντικό ρόλο στον όλο χειρισμό και έλεγχο του εν λόγω προγράμματος παίζει η πλήρης γραφική διεπαφή χρήστη σε συνδυασμό με μια διεπαφή κειμένου που χρησιμοποιεί τον ενσωματωμένο αναλυτή Tcl για να επιτρέπει σύνθετα σενάρια με μεταβλητή υποκατάσταση, βρόχους ελέγχου και κλήσεις λειτουργιών. Υποστηρίζεται η πλήρης καταγραφή περιόδου λειτουργίας, η οποία παράγει ένα σενάριο εντολών VMD για μελλοντική αναπαραγωγή. Επιπλέον, δίνεται η δυνατότητα στον χρήστη να παράξει εικόνες υψηλής ανάλυσης των απεικονιζόμενων μορίων, δημιουργώντας σενάρια εισόδου για χρήση από διάφορες εφαρμογές φωτορεαλιστικής απόδοσης εικόνας. Το VMD, γραμμένο σε γλώσσα C++, σχεδιασμένο με αντικειμενοστραφή σχεδίαση, παρουσιάζει την ικανότητα να απεικονίζει τροχιές ατόμων και μορίων σε προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής οι οποίες εισάγονται είτε από αρχεία είτε από απευθείας σύνδεση σε μια τρέχουσα προσομοίωση MD. Το πρόγραμμα, συμπεριλαμβανομένου του πηγαίου κώδικα, διατίθεται δωρεάν μέσω του Παγκόσμιου Ιστού.



Εικόνα 22 Απεικόνιση μορίων και ατόμων με την βοήθεια του προγράμματος VMD

### 3 Προσδιορισμός CG δυναμικών – Βιβλιογραφική ανασκόπηση

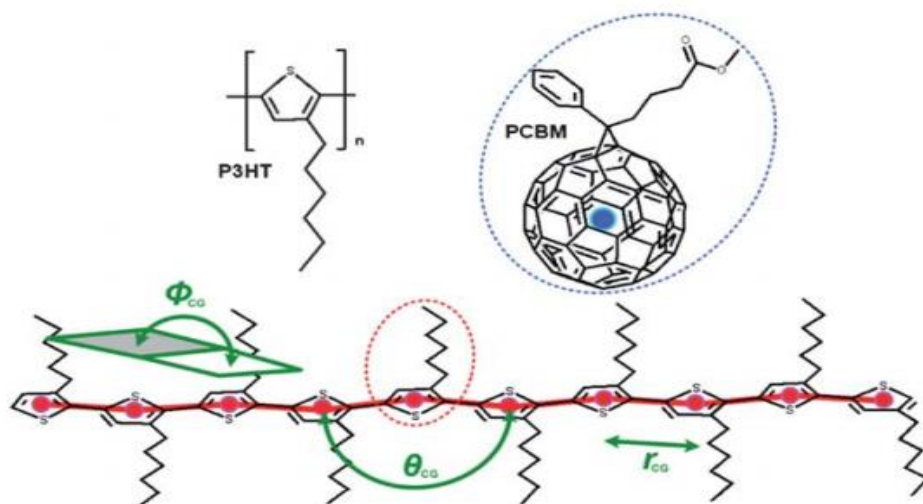
Τα τελευταία χρόνια, παρατηρείται έντονο ενδιαφέρον για την μέθοδο Μοριακής Δυναμικής από την ερευνητική κοινότητα, για ένα μεγάλο εύρος προσεγγίσεων που αφορούν διάφορα πολυμερικά συστήματα. Όσον αφορά την προσέγγιση CG, έχει αναπτυχθεί μια μεγάλη σειρά αδροποιημένων πεδίων δυνάμεων (coarse-grained force-fields) τόσο για συστήματα μεμονωμένων πολυμερών όσο και για μίγματα δεκτών-δοτών που αποτελούν το ενεργό στρώμα των οργανικών φωτοβολταϊκών κελιών, με πιο σημαντικό από αυτά το σύστημα P3HT/PCBM. Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η ανάπτυξη αδροποιημένου μοντέλου για το IC<sub>70</sub>BA για προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής.

Στην εργασία τους, οι V. A. Harmandaris, N. P. Adhikari, N. F. A. van der Vegt, and K. Kremer ανέπτυξαν μια προσέγγιση προσομοίωσης για πολυμερή βινυλίου και συγκεκριμένα για το ατακτικό πολυστυρένιο (atactic PS), η οποία συνδυάζει προσομοιώσεις τόσο σε ατομιστικό όσο και σε μεσοσκοπικό επίπεδο. Αρχικά, επιλέχθηκε μια αδρομερής περιγραφή του PS, όπου κάθε μονομερές PS απεικονίζεται ως δύο σφαιρίδια CG. Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα της ατομιστικής προσομοίωσης, αναπτύχθηκαν τα CG δυναμικά πεδία (CG force-fields). Το παρόν μοντέλο CG επιλέχθηκε έτσι ώστε να είναι ικανό να διατηρεί τη στερεοχημεία του PS και επίσης να είναι αρκετά γρήγορο προς την μελέτη συστημάτων πολυμερών υψηλού μοριακού βάρους.

Το προτεινόμενο μεσοσκοπικό μοντέλο έχει δοκιμαστεί για μια σειρά διαφόρων ιδιοτήτων. Η δομή των μικρών αλυσίδων ενός μονομερούς PS (συνάρτηση κατανομής δεσμών, κάμψης και δίεδρων γωνιών) καθώς και σε επίπεδο ολόκληρης της αλυσίδας (γυροσκοπική ακτίνα, απόσταση από άκρο σε άκρο), βρέθηκε σε άριστη συμφωνία με την με αυτή που προβλέφθηκε έπειτα από μια εκτεταμένη ατομιστική προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής.

Σε μια άλλη εργασία, οι Cheng-Kuang Lee, Chun-Wei Pao και Chin-Wei Chu, ανέπτυξαν ένα πλαίσιο μοριακής προσομοίωσης πολλαπλής κλίμακας που αποτελείται από μοριακή προσομοίωση Coarse-grained, αντίστροφη χαρτογράφηση και σχήμα αξιολόγησης μορφολογίας προκειμένου να ερευνήσουν τις μορφολογίες νανοκλίμακας του μίγματος διεσπαρμένης ετεροεπαφής (BHJ) αποτελούμενο από το πολύ-(3-εξυλθιοφένιο) (P3HT) και το παράγωγο μεθανοφουλερένιο (PCBM). Για την κατασκευή του μοντέλου CG, απεικόνισαν κάθε μονάδα επανάληψης του P3HT σαν μια σφαίρα επικεντρωμένη στο κέντρο μάζας της μεμονωμένης μονάδας που αντιπροσωπεύει. Το μόριο του PCBM απεικονίζεται ως ένα μοναδικό σφαιρίδιο. Χρησιμοποιώντας ένα τέτοιο μοντέλο CG, είναι δυνατόν να προσομοιωθούν οι επιδράσεις της πολυδιασποράς με την εισαγωγή αλυσίδων P3HT με δεδομένη κατανομή μήκους αλυσίδας ή να προσομοιωθούν οι επιδράσεις της

χωροκεντρικότητας με την εισαγωγή "ελαττωματικών" σφαιριδίων P3HT CG. Επιπλέον, χρησιμοποίησαν ένα σχήμα CG με δομή που να ταιριάζει στο πεδίο δυνάμεων μεταξύ των σωματιδίων CG. Σε αυτό το σχήμα CG, το πεδίο δυνάμεων CG προσαρμόστηκε για την αναπαραγωγή δομικών ιδιοτήτων (π.χ. RDF, μήκος δεσμού, κατανομή γωνίας) των CG βαθμών ελευθερίας που υπολογίζονται από τις ατομικές προσομοιώσεις του συστήματος ενδιαφέροντος.



Εικόνα 23 Χημικές δομές των P3HT και PCBM. Οι ροζ σφαίρες υποδεικνύουν την CG αναπαράσταση των μονομερών του P3HT και οι μπλε σφαίρες υποδεικνύουν την CG αναπαράσταση των μονομερών του PCBM καθώς και οι διαμοριακοί βαθμοί ελευθερίας μεταξύ των CG P3HT.

Προκειμένου να ληφθούν οι παράμετροι του πεδίου δυνάμεων που περιγράφουν τις ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αδροποιημένων σφαιρών εντός των μορίων του P3HT, αναλύθηκαν οι τροχιές της ατομικής προσομοίωσης ενός συστήματος που περιλαμβάνει μια 10μερή αλυσίδα P3HT και καταγράφηκαν οι κατανομές του μήκους δεσμού των σωματιδίων CG, της γωνία δεσμού  $\theta$ , και της δίεδρης γωνίας  $\phi$  για την κατασκευή των συναρτήσεων δυναμικού CG, κάνοντας χρήση της αναστροφής Boltzmann. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε το στατιστικό σύνολο Nose-Hoover NVT (423 K) και εφαρμόστηκαν περιοδικές συνοριακές συνθήκες με χρονικό βήμα 1 fs και με μήκος αποκοπής 15 Å για όλες τις μη-δεσμικές αλληλεπιδράσεις.

Για να κατασκευαστεί το δυναμικό για μη συνδεδεμένα σωματίδια στο μοντέλο CG, υπολογίστηκαν οι συναρτήσεις ακτινικής κατανομής  $g(r)$  από τις ατομικές προσομοιώσεις (AMD) των συστημάτων που περιείχαν μονομερή P3HT και PCBM. Τέλος,



χρησιμοποιήθηκε η επαναληπτική μέθοδος της αναστροφής Boltzmann για τον προσδιορισμό του αποτελεσματικού δυναμικού της μορφής Lennard-Jones.

Οι αναλυτικές μορφές της δυναμικής ενέργειας και οι παράμετροι του μοντέλου δίνονται στον Πίνακα 1.

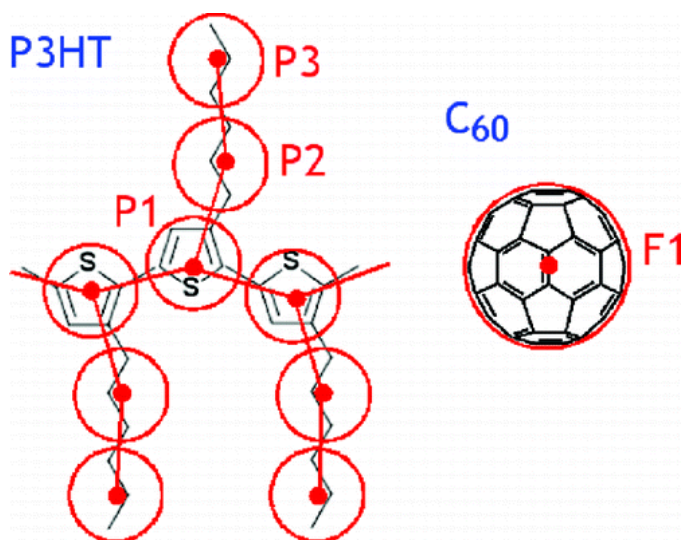
*Πίνακας 1 Συναρτήσεις δυναμικής ενέργειας και παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για τα CG μοντέλα του μίγματος P3HT: PCBM*

	Intra-/intermolecular potentials	Notation	Parameters
Bond	$U_{\text{bond}} = \frac{1}{2}k_b(r_{ij} - r_0)^2$	$k_b$ : force constant, $r_0$ : equilibrium bond length	$k_b = 216.19 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$ , $r_0 = 3.82 \text{ \AA}$
Bond angle	$U_{\text{angle}} = \frac{1}{2}k_\theta(\theta_{ijk} - \theta_0)^2$	$k_\theta$ : force constant, $\theta_0$ : equilibrium bond angle	$k_\theta = 130.25 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$ , $\theta_0 = 2.65 \text{ rad}$
Dihedral angle	$U_{\text{dihed}} = \frac{1}{2}V_1(1 + \cos \phi) + \frac{1}{2}V_2(1 - \cos 2\phi) + \frac{1}{2}V_3(1 + \cos 3\phi)$	$V_1, V_2, V_3$ : constants	$V_1 = 0.56 \text{ kcal mol}^{-1}$ , $V_2 = -1.08 \text{ kcal mol}^{-1}$ , $V_3 = 0.28 \text{ kcal mol}^{-1}$
van der Waals	$U_{\text{vdw}} = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$	$\epsilon, \sigma$ : van der Waals parameters	$\epsilon_{\text{P3HT-P3HT}} = 0.26 \text{ kcal mol}^{-1}$ , $\sigma_{\text{P3HT-P3HT}} = 4.95 \text{ \AA}$ , $\epsilon_{\text{PCBM-PCBM}} = 1.61 \text{ kcal mol}^{-1}$ , $\sigma_{\text{PCBM-PCBM}} = 9.35 \text{ \AA}$ , $\epsilon_{\text{P3HT-PCBM}} = 0.45 \text{ kcal mol}^{-1}$ , $\sigma_{\text{P3HT-PCBM}} = 7.15 \text{ \AA}$

Οι προσομοιώσεις έδειξαν ότι τα μίγματα με αναλογίες βάρους κοντά στο 1:1, παρουσιάζουν τον υψηλότερο λόγο της διεπιφάνειας δότη-δέκτη ηλεκτρονίων προς τον συνολικό όγκο του μίγματος καθώς την πιο ισορροπημένη μεταφορά φέροντος φορτίου τόσο στις φάσεις του P3HT όσο και του PCBM, κάτι το οποίο συμφωνεί με την πειραματική παρατήρηση ότι ο λόγος βάρους 1:1 είναι βέλτιστος για τα μείγματα P3HT: PCBM.

Στην έρευνα που διεξήγαν οι David M. Huang, Roland Faller, Khan Do και Adam J. Moule (2009), ανέπτυξαν αδρομερή (CG) μοντέλα υπολογιστικής προσομοίωσης των μιγμάτων P3HT και P3HT / C60 και επαλήθευσαν ότι τα μοντέλα αυτά περιγράφουν με ακρίβεια τη δομή αυτών των υλικών σε μια σειρά θερμοδυναμικών συνθηκών διαφορετικών από εκείνες στις οποίες τα μοντέλα CG έχουν παραμετροποιηθεί. Απέδειξαν επίσης, σε μια προκαταρκτική μελέτη του διαχωρισμού φάσεων ενός μίγματος P3HT / C60, ότι τα μοντέλα CG μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την μελέτη της δομής και της δυναμικής εξέλιξης των διεσπαρμένων ετεροεπαφών σε μοριακό επίπεδο για συστήματα που προσεγγίζουν την κλίμακα των

οργανικών φωτοβολταϊκών διατάξεων. Συγκεκριμένα, η στρατηγική τους για το σχεδιασμό αδρομερών μοντέλων (CG) των P3HT και C<sub>60</sub> ήταν η χρήση των απλούστερων μοντέλων που θα αναπαριστούσαν με ακρίβεια τη δομή αυτών των μορίων. Για το σκοπό αυτό, μοντελοποίησαν το μονομερές του P3HT χρησιμοποιώντας τρεις θέσεις: (1) το κέντρο μάζας (COM) του δακτυλίου του θειοφενίου και το COM των ατόμων άνθρακα των (2) πρώτων τριών και (3) τελευταίων τριών πλευρικών ομάδων μεθυλίου. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των θέσεων CG βελτιστοποιήθηκαν επαναληπτικά για την αναπαραγωγή της δομής του ατομικού συστήματος (συναρτήσεις ακτινικής κατανομής (RDF's) μη δεσμευμένων θέσεων και κατανομές δεσμών, γωνιών και διέδρων) κάνοντας χρήση της επαναληπτικής μεθόδου αναστροφής Boltzmann (IBI).



Εικόνα 24 Χημικές δομές των CG μορίων P3HT και C<sub>60</sub> with coarse-grained sites depicted and labeled.

Οι προσομοιώσεις CG, στις οποίες βελτιστοποιήθηκαν οι αλληλεπιδράσεις CG, πραγματοποιήθηκαν σε σταθερή θερμοκρασία (στατιστικό σύνολο NVT) με θερμοστάτη Nose - Hoover. Μετά τη βελτιστοποίηση των αλληλεπιδράσεων χρησιμοποιώντας την παραπάνω διαδικασία, μια γραμμική διόρθωση, προστέθηκε σε όλες τις μη δεσμευμένες αλληλεπιδράσεις έτσι ώστε η πίεση των προσομοιώσεων CG να ταιριάζει με αυτές των ατομικών προσομοιώσεων (1 atm σε όλες τις περιπτώσεις) και έτσι ώστε οι RDF να παραμένουν αμετάβλητες από το βήμα αναστροφής Boltzmann.

Η βελτιστοποίηση των αλληλεπιδράσεων CG διεξήχθη σε θερμοκρασία 550 K για να διασφαλιστεί ότι τα συστήματα βρίσκονται στην υγρή κατάσταση, επειδή η χρήση ισότροπων δυναμικών αλληλεπίδρασης μεταξύ μη δεσμευμένων ζευγών προϋποθέτει, σιωπηρά, ότι οι

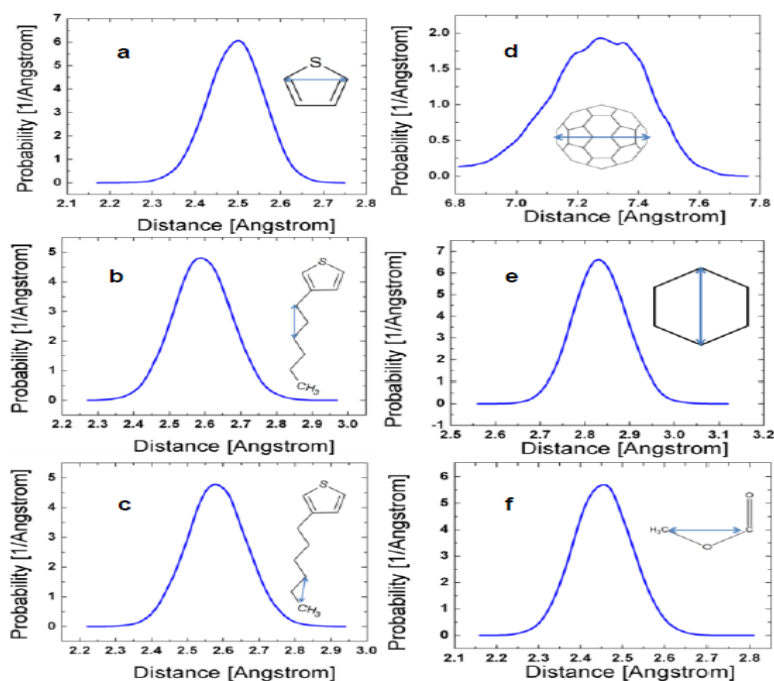


κατανομές μη δεσμικών θέσεων στα ατομικά συστήματα από τα οποία οι αντίστοιχες CG αλληλεπιδράσεις, είναι ισοτροπικές.

Το μέσο μήκος του κουτιού προσομοίωσης είναι περίπου 25 nm, ίδια τάξη μεγέθους με τα 100 nm, που τυπικά χρησιμοποιούνται για το πάχος του ενεργού στρώματος σε οργανικά ηλιακά κύτταρα. Η προσομοίωση χρειάστηκε περίπου 24 ώρες σε 256 επεξεργαστές 2,3 GHz AMD Opteron.

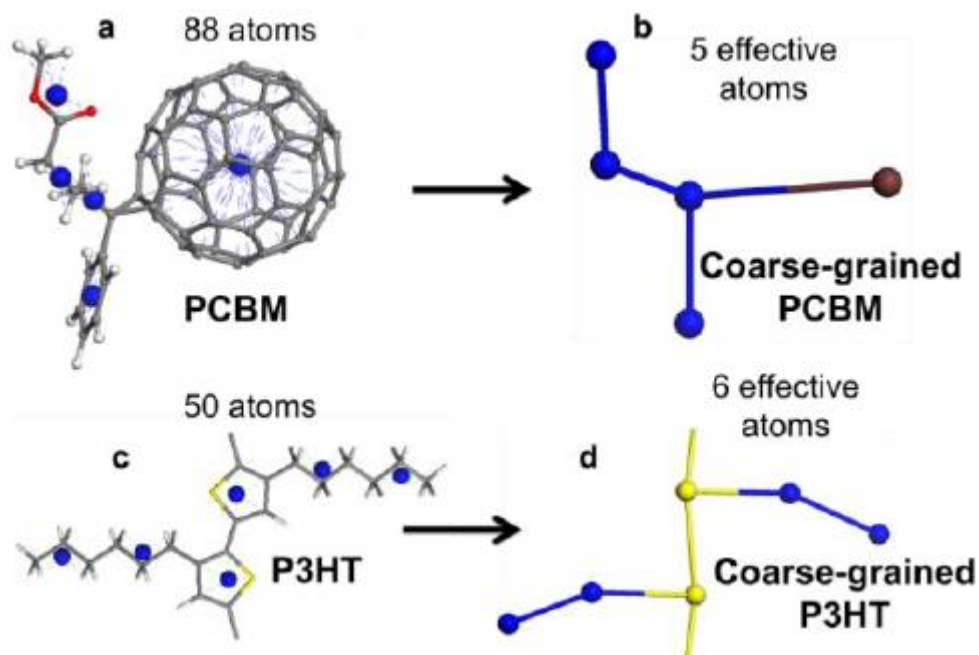
Τέλος, οι T.T. To και S. Adams για να κατανοήσουν τη μορφολογική εξέλιξη του μίγματος P3HT:PCBM, που χρησιμοποιείται ευρέως στα οργανικά φωτοβολταϊκά διεσπαρμένης ετεροεπαφής, κατά τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας, πραγματοποίησαν CG προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής (MD) με ένα πεδίο δυνάμεων που προέρχεται από το ατομικό μοντέλο και από πειραματικά δεδομένα όπως η κρυσταλλική δομή και η θερμοκρασία τήξης.

Συγκεκριμένα, προκειμένου να κατασκευαστεί το πεδίο δυνάμεων (force field) του αδρομερούς συστήματος με βάση τα ατομικά πεδία δυνάμεων, παρήγαγαν αρχικά έναν κατάλληλο CG σχηματισμό, σύμφωνα με τον οποίο μια άκαμπτη ομάδα ατόμων αντιπροσωπεύεται από ένα μόνο σφαιρίδιο ή ψευδο-άτομο που τοποθετείται στο κέντρο της ομάδας. Για τον προσδιορισμό του κατάλληλου CG σχηματισμού, πραγματοποίησαν ατομικές προσομοιώσεις στο στατιστικό σύνολο NPT τόσο για το P3HT όσο και για το PCBM για χρόνο ίσο με 3,000 ps και ανέλυσαν τις τροχιές με βάση την ακαμψία των διάφορων ομάδων ατόμων.



Εικόνα 25 Κατανομές μήκους δεσμού για διάφορες ομάδες ατόμων στον CG σχηματισμό του P3HT (a-c) και του PCBM (d-f)

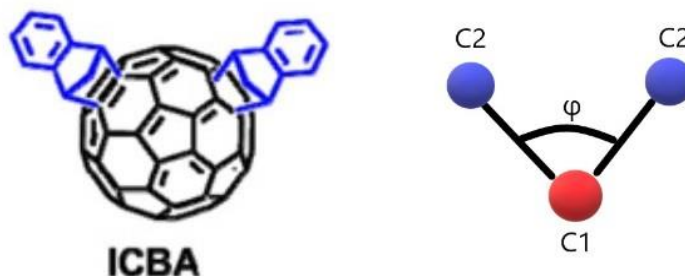
Για το P3HT, το σύνολο αποτελείται από 6 μόρια, το καθένα με Μοριακό Βάρος = 6.653 g/mol, T = 500 K και P = 1 atm. Για το PCBM, το σύνολο αποτελείται από 48 μόρια με T = 600 K και P = 1 atm. Όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 26, οι αποστάσεις εντός των προτεινόμενων αδροποιημένων μονάδων παρουσιάζουν μικρή διασπορά, επιβεβαιώνοντας την ακαμψία και συνεπώς την καταλληλότητα των ομάδων για τον CG σχηματισμό.



Εικόνα 26 Ατομική δομή του a) PCBM και c) P3HT, με τις αντίστοιχες CG δομές (b και d). Με μπλε σφαίρες αναπαριστώνται τα κέντρα μάζας κάθε ομάδας ατόμων.

Για την κατασκευή των CG πεδίων δυνάμεων καθώς και τον προσδιορισμό των παραμέτρων τους, ταίριαξαν διάφορες ιδιότητες με τα αποτελέσματα πειραμάτων και προσομοιώσεων που είχαν ως βάση τους τα ατομικά πεδία δυνάμεων. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των θέσεων CG βελτιστοποιήθηκαν επαναληπτικά για την αναπαραγωγή της δομής του ατομικού συστήματος (συναρτήσεις ακτινικής κατανομής (RDF' s) μη δεσμευμένων θέσεων και κατανομές δεσμών, γωνιών και διεδρων) κάνοντας χρήση της επαναληπτικής μεθόδου αναστροφής Boltzmann (IBI).

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ



Εικόνα 27 Χημική δομή του IC<sub>70</sub>BA. Η κόκκινη σφαίρα υποδεικνύει την CG αναπαράσταση της μονάδας του φουλλερενίου (C<sub>70</sub>) και οι μπλε σφαίρες υποδεικνύουν την CG αναπαράσταση των δύο πλευρικών ομάδων.

Η Εικόνα 28 απεικονίζει την δομή του IC<sub>70</sub>BA. Για την κατασκευή του μοντέλου CG, απεικονίσαμε την μονάδα του φουλλερενίου (C<sub>70</sub>) σαν μια κόκκινη σφαίρα επικεντρωμένη στο κέντρο μάζας (C1) της μεμονωμένης μονάδας που αντιπροσωπεύει, ενώ οι πλευρικές ομάδες θεωρήθηκαν ως δύο σφαίρες (μπλε) τοποθετημένες και αυτές στο κέντρο μάζας των μονάδων αυτών (C2). Χρησιμοποιήσαμε ένα σχήμα CG με δομή που να ταιριάζει στο πεδίο δυνάμεων μεταξύ των σωματιδίων CG. Σε αυτό το σχήμα CG, το πεδίο δυνάμεων CG προσαρμόστηκε για την αναπαραγωγή δομικών ιδιοτήτων (π.χ. RDF, μήκος δεσμού, κατανομή γωνίας) των CG βαθμών ελευθερίας που υπολογίζονται από τις ατομιστικές προσομοιώσεις του συστήματος ενδιαφέροντος.

### Ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις

Για τον προσδιορισμό των παραμέτρων του πεδίου δυνάμεων (force-field) που περιγράφουν τις ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αδροποιημένων σφαιρών εντός των μορίων IC<sub>70</sub>BA, αναλύθηκαν οι τροχιές της ατομιστικής προσομοίωσης ενός συστήματος που περιλαμβάνει 500 μόρια IC<sub>70</sub>BA σε θερμοκρασία 900K, για τον υπολογισμό των κατανομών πιθανότητας του μήκους δεσμού  $l$  καθώς και της γωνίας δεσμού  $\theta$ .

### Προσδιορισμός δυναμικού του μήκους δεσμού του IC<sub>70</sub>BA

Στην Εικόνα 29, φαίνεται η κατανομή πιθανότητας  $P(l)/l^2$  σαν συνάρτηση του μήκους δεσμού  $l$ . Παρατηρούμε ότι πρόκειται για κατανομή Gauss με κέντρο το  $l_0 = 6.8208 \text{ \AA}$ .

Από την κατανομή αυτή, θα λάβουμε το δυναμικό  $V_{\text{bond}}(l)$ , εφαρμόζοντας την αναστροφή Boltzmann:

$$V_{\text{bond}}(l) = -k_B T \ln[P(l) / l^2]$$

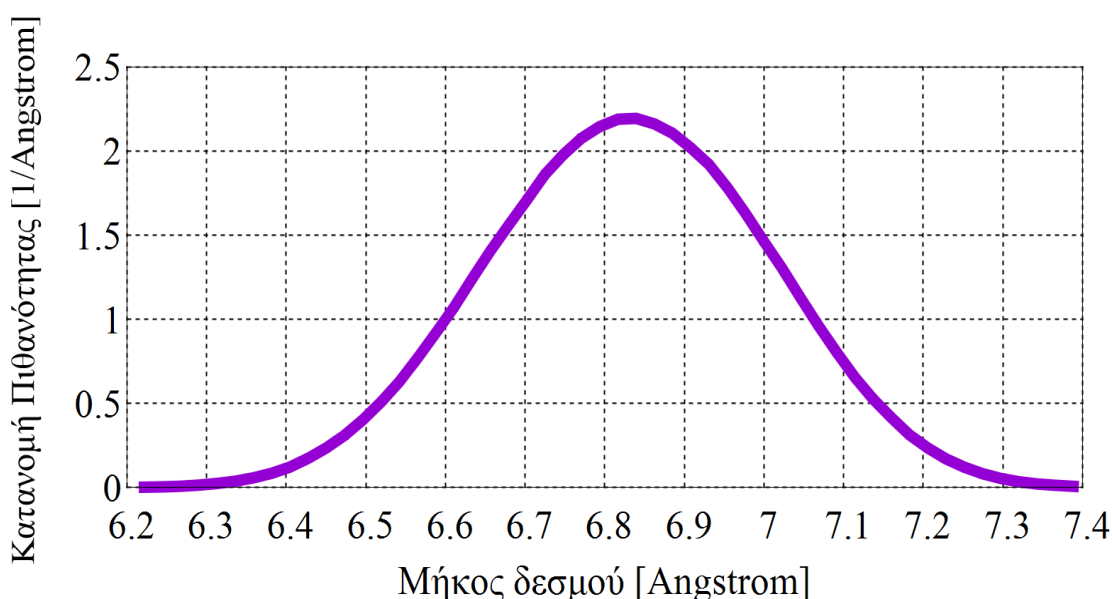
όπου  $k_B$  η σταθερά του Boltzmann και  $l^2$  ο όρος που περιγράφει τον εκφυλισμό στην θέση μιας CG σφαίρας τοποθετημένη σε μια καθορισμένη απόσταση  $l$  από μια άλλη σφαίρα.

Το αποτέλεσμα της αναστροφής Boltzmann, φαίνεται στην Εικόνα 30. Πρόκειται για αρμονικό δυναμικό το οποίο μπορεί να περιγραφεί από την σχέση:

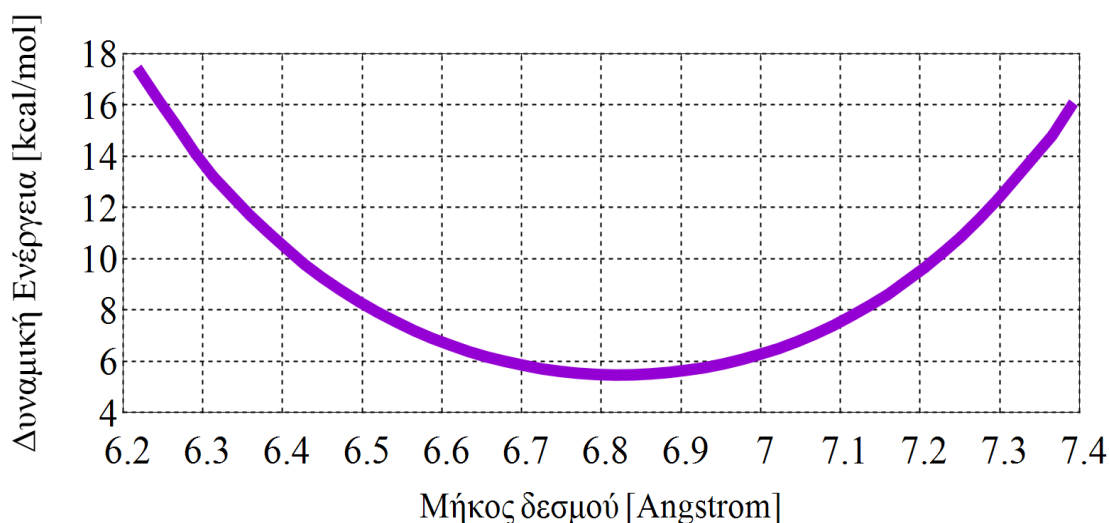
$$V_{\text{bond}}(l) = \frac{k_b}{2} (l - l_0)^2$$

όπου  $k_b$  το μέτρο δυσκαμψίας του δεσμού και  $l_0$  το μήκος ισορροπίας του.

Στην συνέχεια πραγματοποιήσαμε προσαρμογή ελαχίστων τετραγώνων αυτής της σχέσης στα δεδομένα της Εικόνας 30, όπου προσδιορίστηκε η σταθερά  $k_l = 31.6283$  και  $l_0 = 6.8208 \text{ \AA}$ . Δεδομένου ότι το δυναμικό δεσμού  $V_{\text{bond}}(l)$  δεν συσχετίζεται μεταξύ των άλλων δυναμικών, δεν χρειάζεται να επαναλάβουμε επαναληπτικά την διαδικασία.



Εικόνα 28 Κατανομή πιθανότητας μήκους δεσμού για το αδρομερές μόριο του IC<sub>70</sub>BA.



Εικόνα 29 Δυναμική ενέργεια ως συνάρτηση του μήκους δεσμού του αδρομερούς μορίου του IC<sub>70</sub>BA.

### Προσδιορισμός δυναμικού της γωνίας δεσμού του IC<sub>70</sub>BA

Παρόμοια διαδικασία ακολουθήσαμε για τον προσδιορισμό του δυναμικού της γωνίας δεσμού του IC<sub>70</sub>BA. Συγκεκριμένα, η Εικόνα 32 απεικονίζει την κατανομή πιθανότητας  $P(\theta)/\sin(\theta)$  σαν συνάρτηση της γωνίας δεσμού  $\theta$ , η οποία πρόκειται για μια κατανομή Gauss με κέντρο το  $\theta_0 = 118.159^\circ$ .

Κάνοντας χρήση της αναστροφής Boltzmann, λαμβάνουμε από την εν λόγω κατανομή, το δυναμικό της γωνίας δεσμού  $V_{angle}(\theta)$ :

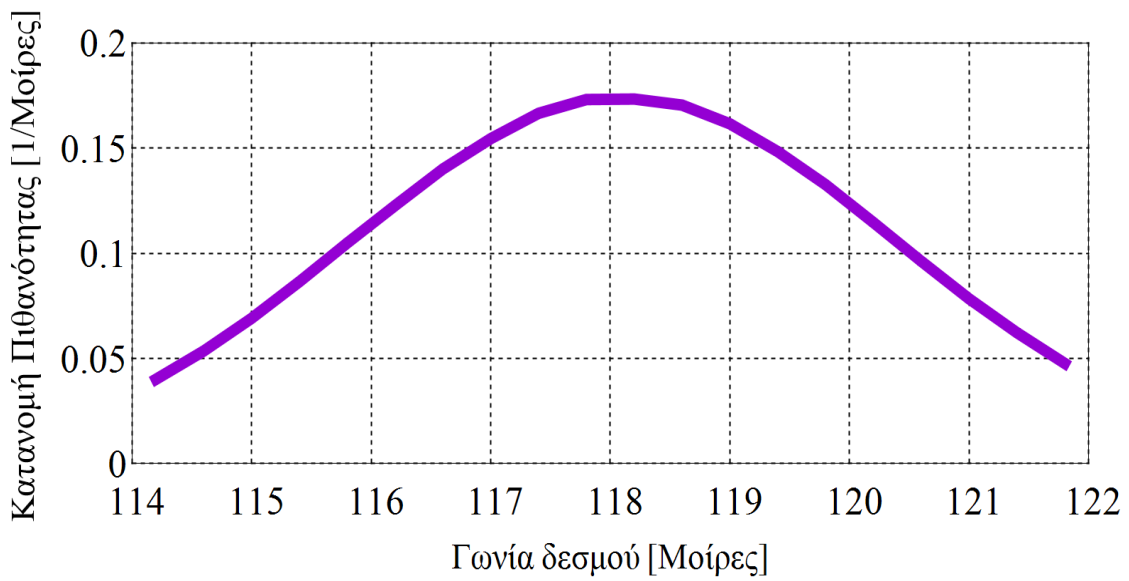
$$V_{angle}(\theta) = -k_B T \ln[P(\theta) / \sin \theta],$$

όπου  $\sin \theta$  ο όρος που περιγράφει τον εκφυλισμό στην θέση μιας σφαίρας. Το αποτέλεσμα της αναστροφής παρουσιάζεται στην Εικόνα 33. Όπως και στην περίπτωση του μήκους δεσμού, θεωρήσαμε το δυναμικό της γωνίας ως ένα αρμονικό δυναμικό το οποίο περιγράφεται από την σχέση:

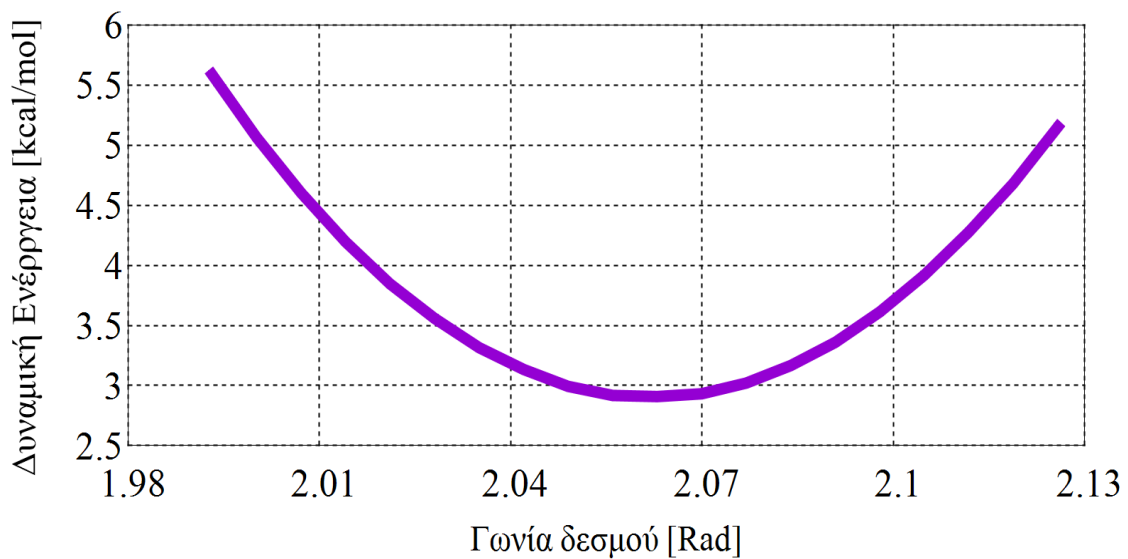
$$V_{angle}(\theta) = \frac{k_a}{2} (\theta - \theta_0)^2$$

όπου  $k_a$  το μέτρο της δυσκαμψίας της γωνίας δεσμού και  $\theta_0$  η γωνία ισορροπίας.

Πραγματοποιώντας προσαρμογή ελαχίστων τετραγώνων αυτής της σχέσης στα δεδομένα της Εικόνας 33, προσδιορίστηκαν οι σταθερές  $k_a = 559.23$  και  $\theta_0 = 118.159^\circ$ .



Εικόνα 30 Κατανομή πιθανότητας γωνίας δεσμού  $\theta$  για το CG μόριο του IC<sub>70</sub>BA



Εικόνα 31 Δυναμική ενέργεια ως συνάρτηση της γωνίας δεσμού του αδρομερούς μορίου του IC<sub>70</sub>BA.

Οι αναλυτικές μορφές της δυναμικής ενέργειας και οι παράμετροι του μοντέλου καταρτίζονται στον Πίνακα 2

Πίνακας 2 Συναρτήσεις Δυναμικής Ενέργειας και οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για το αδρομερές μοντέλο του IC<sub>70</sub>BA.

Ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις	Παράμετροι
$V_{bond}(l) = \frac{k_l}{2}(l - l_0)^2$	$k_l = 31.6283 \text{ (kcal / mol} \cdot \text{Å}^2)$ $l_0 = 6.8208 \text{ Å}$
$V_{angle}(\theta) = \frac{k_\theta}{2}(\theta - \theta_0)^2$	$k_\theta = 559.23 \text{ (kcal/mol} \cdot \text{rad}^2)$ $\theta_0 = 118.159^\circ \text{ ή } 2.06 \text{ rad}$

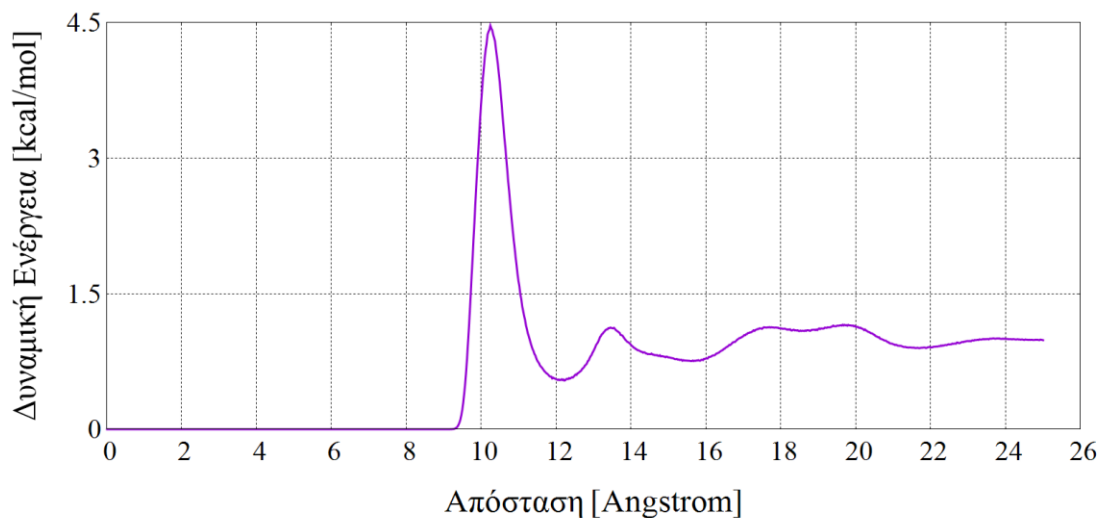
### Διαμοριακές (non-bonded) αλληλεπιδράσεις

Τα δυναμικά του μήκους και της γωνίας δεσμού του αδρομερούς μορίου IC<sub>70</sub>BA που παρήχθησαν από τις αντίστοιχες κατανομές πιθανότητας με χρήση της αναστροφής Boltzmann αποτελούν πολύ καλές προσεγγίσεις των πραγματικών δυναμικών δεσμικών αλληλεπιδράσεων. Ο λόγος είναι ότι κάθε κατανομή έχει μια εντοπισμένη εξάρτηση με την αντίστοιχη παράμετρο (μήκος  $l$  ή γωνία δεσμού  $\theta$ ) και επομένως είναι ασυσχέτιστη με οποιαδήποτε άλλη κατανομή.

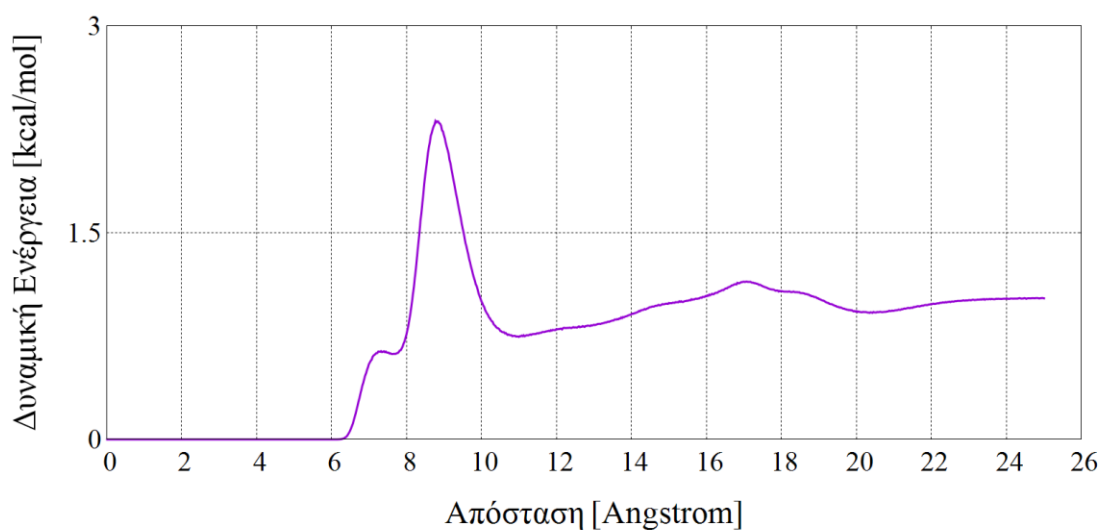
Τα παραπάνω δεν ισχύουν για τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα. Συγκεκριμένα, οι συναρτήσεις ακτινικής κατανομής (RDFs) των μη-δεσμικών αλληλεπιδράσεων, περιλαμβάνουν συνεισφορές από σφαίρες πέραν του ζεύγους σφαιρών που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των RDFs.

Οι Εικόνες 33-35 απεικονίζουν τις συναρτήσεις ακτινικής κατανομής (RDFs)  $g_{1-1}(r)$ ,  $g_{1-2}(r)$ ,  $g_{2-2}(r)$  οι οποίες αντιστοιχούν στους τρεις διαφορετικούς τύπους μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων του CG IC<sub>70</sub>BA, όπως υπολογίστηκαν από τις ατομιστικές προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής. Η γραφική παράσταση της συνάρτησης ακτινικής κατανομής για την αλληλεπίδραση 1-1 παρουσιάζει μία κορυφή σε απόσταση  $l=10.2451 \text{ Å}$  που αντιστοιχεί στην απόσταση των πρώτων γειτόνων. Επιπλέον, στην γραφική παράσταση της συνάρτησης ακτινικής κατανομής για την αλληλεπίδραση 1-2 παρατηρείται μια μεγάλη κορυφή που αντιστοιχεί σε απόσταση  $l = 8.79 \text{ Å}$ , στην οποία παρατηρείται ο κύριος όγκος των πρώτων γειτόνων, ενώ μια μικρότερη κορυφή που αντιστοιχεί σε μικρότερη απόσταση  $l = 7.27 \text{ Å}$  υποδηλώνει την ύπαρξη ενός πολύ μικρού ποσοστού πρώτων γειτόνων. Τέλος, στην γραφική

παράσταση της συνάρτησης ακτινικής κατανομής για την αλληλεπίδραση 2-2 λαμβάνουμε την πληροφορία ότι οι πρώτοι γείτονες παρατηρούνται σε απόσταση  $l = 7.10 \text{ \AA}$  με ένα μικρό ποσοστό τους να αντιστοιχίζεται για απόσταση  $l = 15.45 \text{ \AA}$ .

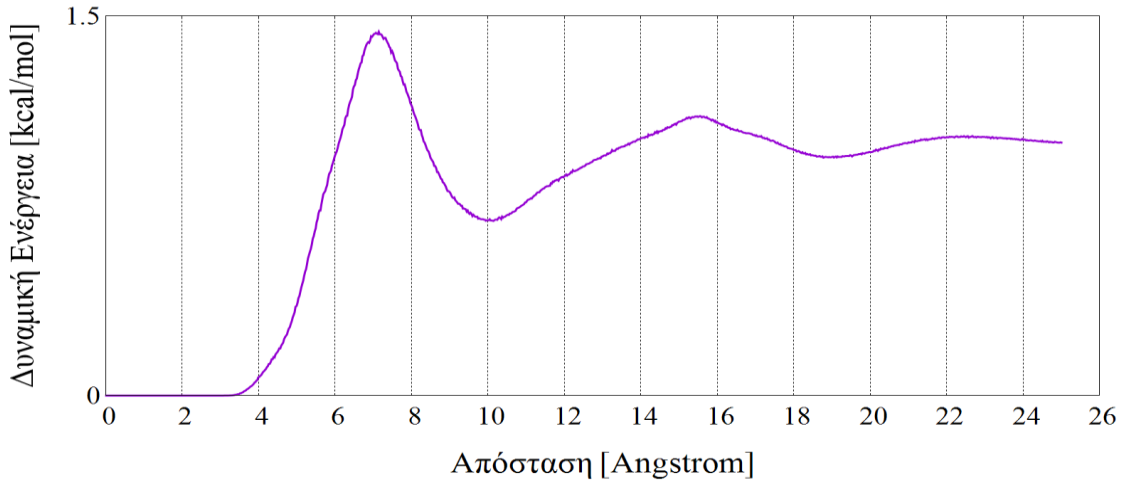


Εικόνα 32 Συνάρτηση ακτινικής κατανομής (RDF)  $g_{1-1}(r)$ , όπως υπολογίστηκε από τις ατομιστικές προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής



Εικόνα 33 Συνάρτηση ακτινικής κατανομής (RDF)  $g_{1-2}(r)$ , όπως υπολογίστηκε από τις ατομιστικές προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής





Εικόνα 34 Συνάρτηση ακτινικής κατανομής (RDF)  $g_{2-2}(r)$ , όπως υπολογίστηκε από τις ατομιστικές προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής

Στην συνέχεια, κάνουμε χρήση αυτών των αρχικών δυναμικών για την έναρξη της επαναληπτικής αναστροφής Boltzmann. Τα αρχικά δυναμικά μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων έπειτα από την αναστροφή Boltzmann, δίνονται ως εξής:

$$V_{nonb,1-1}(r) = -k_b T \ln g_{1-1}(r)$$

$$V_{nonb,1-2}(r) = -k_b T \ln g_{1-2}(r)$$

$$V_{nonb,2-2}(r) = -k_b T \ln g_{2-2}(r)$$

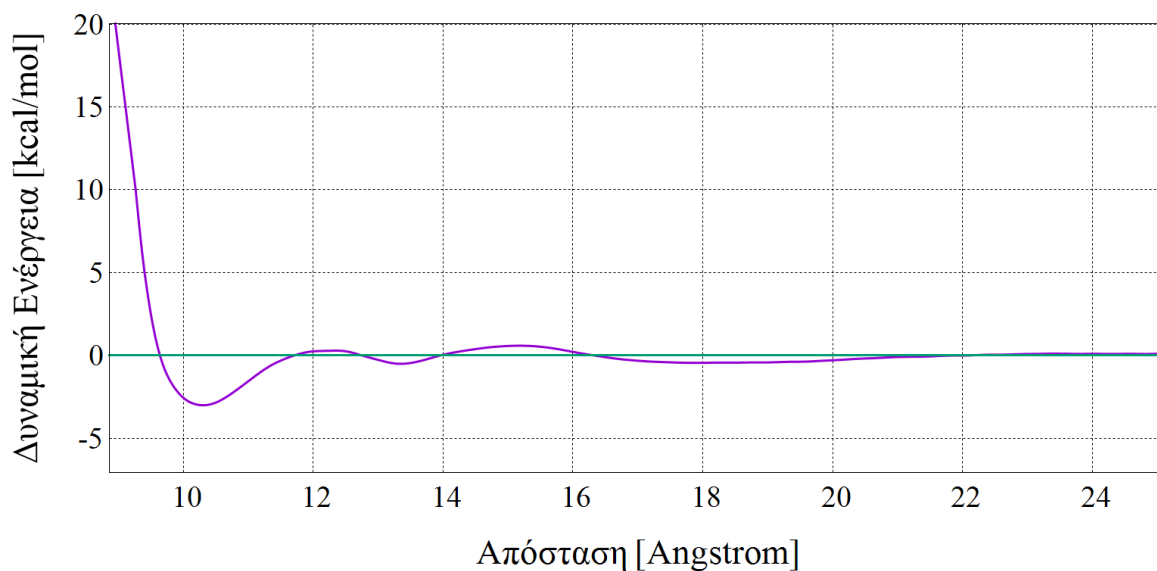
Οι συναρτήσεις ακτινικής κατανομής που προέκυψαν από τις CG προσομοιώσεις, διαφέρουν από τις αντίστοιχες που λαμβάνονται μέσω των Ατομιστικών προσομοιώσεων. Στην βάση αυτών των διαφορών, τα CG δυναμικά μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων διορθώθηκαν μέσω της επαναληπτικής αναστροφής Boltzmann (IBI) σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$V_{i+1}^{nonb} = V_i^{nonb} + \alpha k_B T \ln[g_i(r) / g^*(r)]$$

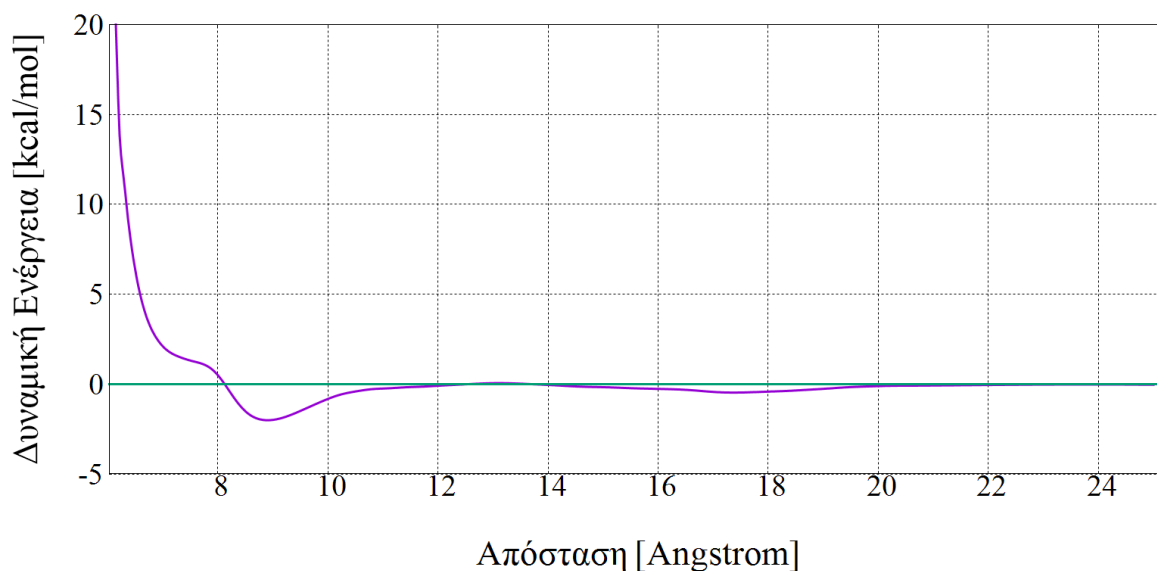
όπου  $i$  ο αριθμός επανάληψης και  $\alpha < 1$  ένας συντελεστής κλίμακας που συνεισφέρει στην βελτίωση της σύγκλισης και την σταθερότητα της διαδικασίας IBI. Συγκεκριμένα, για ισχυρή βελτιστοποίηση, ορίσαμε την τιμή του  $\alpha$  ίση με 0.3. Εν συνεχεία, εφαρμόστηκε η γραμμική διόρθωση (ramp correction) με μήκος αποκοπής  $r_c = 25$  Angstrom.

Έπειτα από κάθε επανάληψη, είναι απαραίτητο να ελέγχουμε κατά πόσο οι αδροποιημένες συναρτήσεις ακτινικής κατανομής διαφέρουν από τις αντίστοιχες ατομιστικές. Για αυτόν τον λόγο, ορίσαμε και εφαρμόσαμε την συνάρτηση ταύτισης στην οποία ορίσαμε η επαναληπτική διαδικασία της Αναστροφής Boltzmann να τερματίζεται

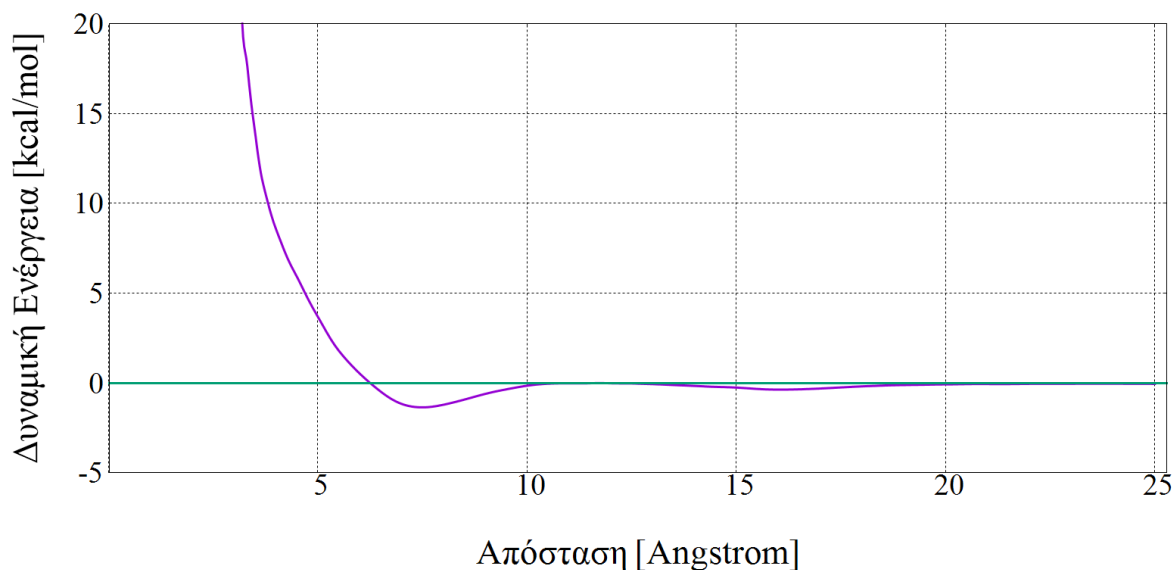
εφόσον επιτευχθεί ποσοστό σύγκλισης 99% και για των τριών ειδών μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων, καθώς επίσης και μια τυπική απόκλιση 1 atm από την επιθυμητή πίεση. Με βάση αυτά τα κριτήρια, η επαναληπτική διαδικασία τερματίστηκε έπειτα από 28 επαναλήψεις. Τα τελικά δυναμικά μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων δίνονται στις Εικόνες 37-39.



Εικόνα 35 CG δυναμικό μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων  $V_{\text{nonb},1-1}$  μετά το πέρας της επαναληπτικής διαδικασίας της Αναστροφής Boltzmann

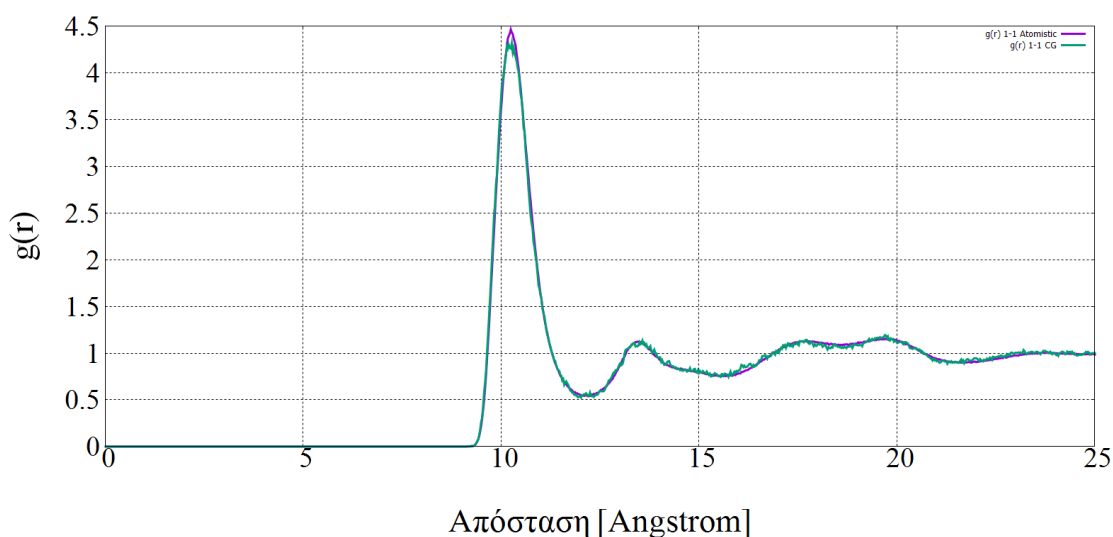


Εικόνα 36 CG δυναμικό μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων  $V_{\text{nonb},1-2}$  μετά το πέρας της επαναληπτικής διαδικασίας της Αναστροφής Boltzmann

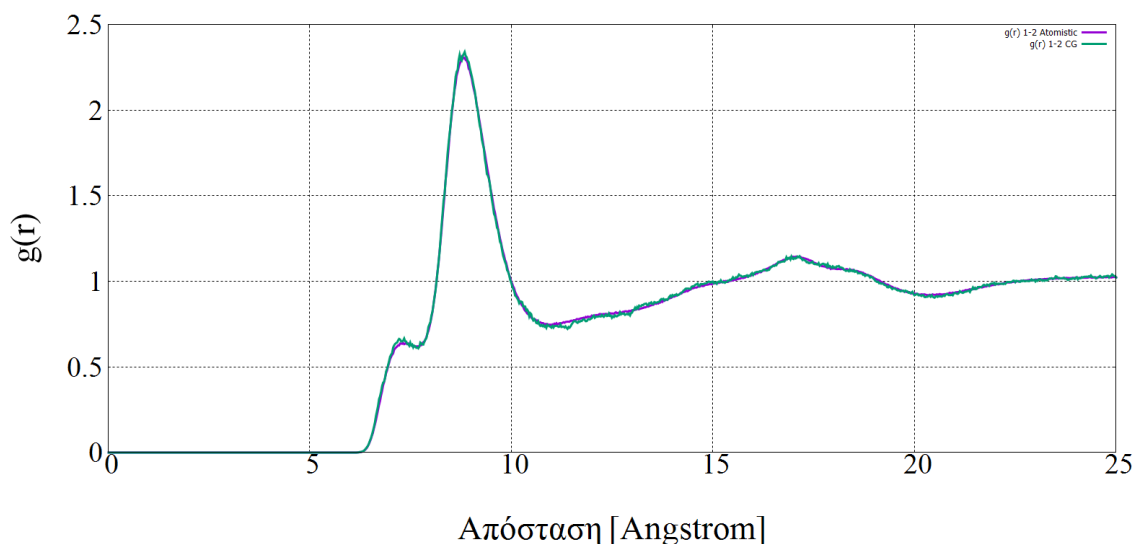


Εικόνα 37 CG δυναμικό μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων  $V_{nonb,2-2}$  μετά το πέρας της επαναληπτικής διαδικασίας της Αναστροφής Boltzmann

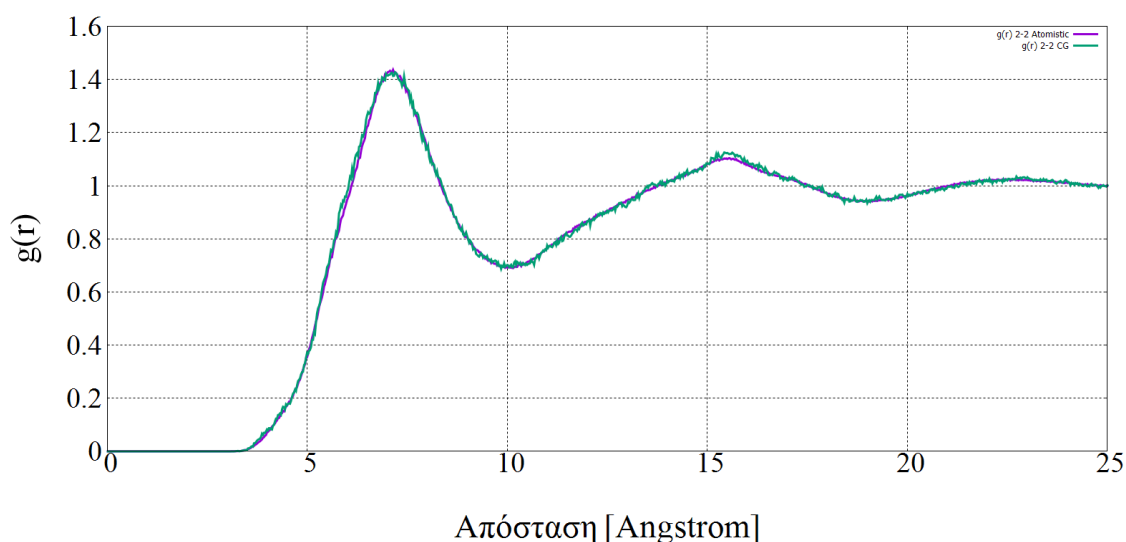
Παρατηρούμε ότι στην γραφική παράσταση του δυναμικού  $V_{nonb,1-1}$  (Εικόνα 36), το πρώτο ελάχιστο εμφανίζεται σε απόσταση  $l=10.2451 \text{ \AA}$ , χωρίς ωστόσο να φθίνει μονότονα. Όσον αφορά το δυναμικό  $V_{nonb,1-2}$  (Εικόνα 37), το πρώτο ελάχιστο αντιστοιχεί σε απόσταση  $l = 8.79 \text{ \AA}$ , ενώ τέλος στη γραφική παράσταση του δυναμικού  $V_{nonb,2-2}$  (Εικόνα 38) το ελάχιστο αντιστοιχεί σε απόσταση  $l = 7.10 \text{ \AA}$ .



Εικόνα 38 Γραφική παράσταση της τελικής συνάρτησης ακτινικής κατανομής (RDF)  $g_{1-1}(r)$  κατά την σύγκλιση της με την αντίστοιχη ατομική.



Εικόνα 39 Γραφική παράσταση της τελικής συνάρτησης ακτινικής κατανομής (RDF)  $g_{1-2}(r)$  κατά την σύγκλιση της με την αντίστοιχη ατομιστική.

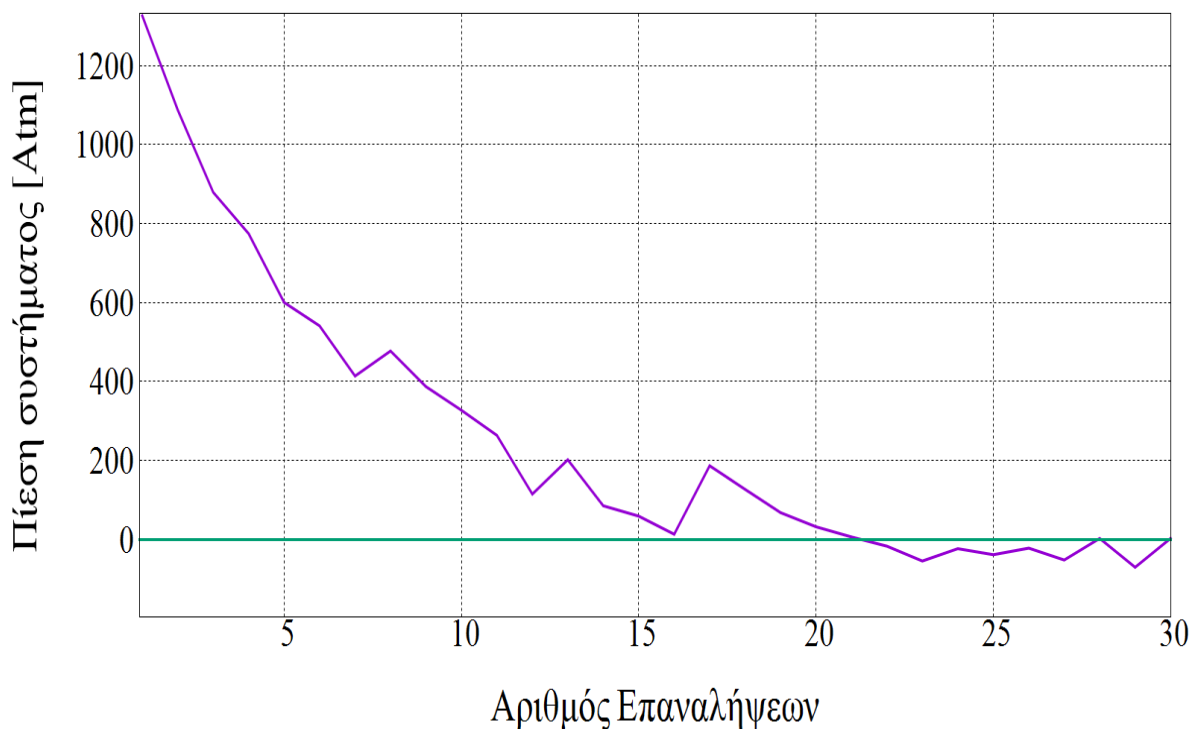


Εικόνα 40 Γραφική παράσταση της τελικής συνάρτησης ακτινικής κατανομής (RDF)  $g_{2-2}(r)$  κατά την σύγκλιση της με την αντίστοιχη ατομιστική.

Οι Εικόνες 40-42 παρουσιάζουν τις γραφικές παραστάσεις των τελικών συναρτήσεων ακτινικής κατανομής όπως αυτές κατεγράφησαν κατά την σύγκλιση τους με τις αντίστοιχες αρχικές ατομιστικές. Παρατηρούμε ότι και στις τρεις περιπτώσεις, έχει επιτευχθεί μια πολύ καλή σύμπτωση.

Επιπλέον, στην Εικόνα 43 παρουσιάζεται η γραφική παράσταση της πίεσης του συστήματος συναρτήσει του αριθμού των επαναλήψεων εφαρμογής της Αναστροφής Boltzmann. Είναι φανερό ότι η πίεση του συστήματος παρουσιάζει μια πτωτική

συμπεριφορά μετά από κάθε επανάληψη, και προσεγγίζει την τιμή 1 atm, κάτι το οποίο αποτελεί άμεση συνέπεια της εφαρμογής της διόρθωσης της πίεσης (ramp correction).



Εικόνα 41 Γραφική παράσταση της πίεσης του συστήματος συναρτήσει του αριθμού των επαναλήψεων εφαρμογής της αναστροφής Boltzmann.

### Έλεγχος εγκυρότητας (Validation)

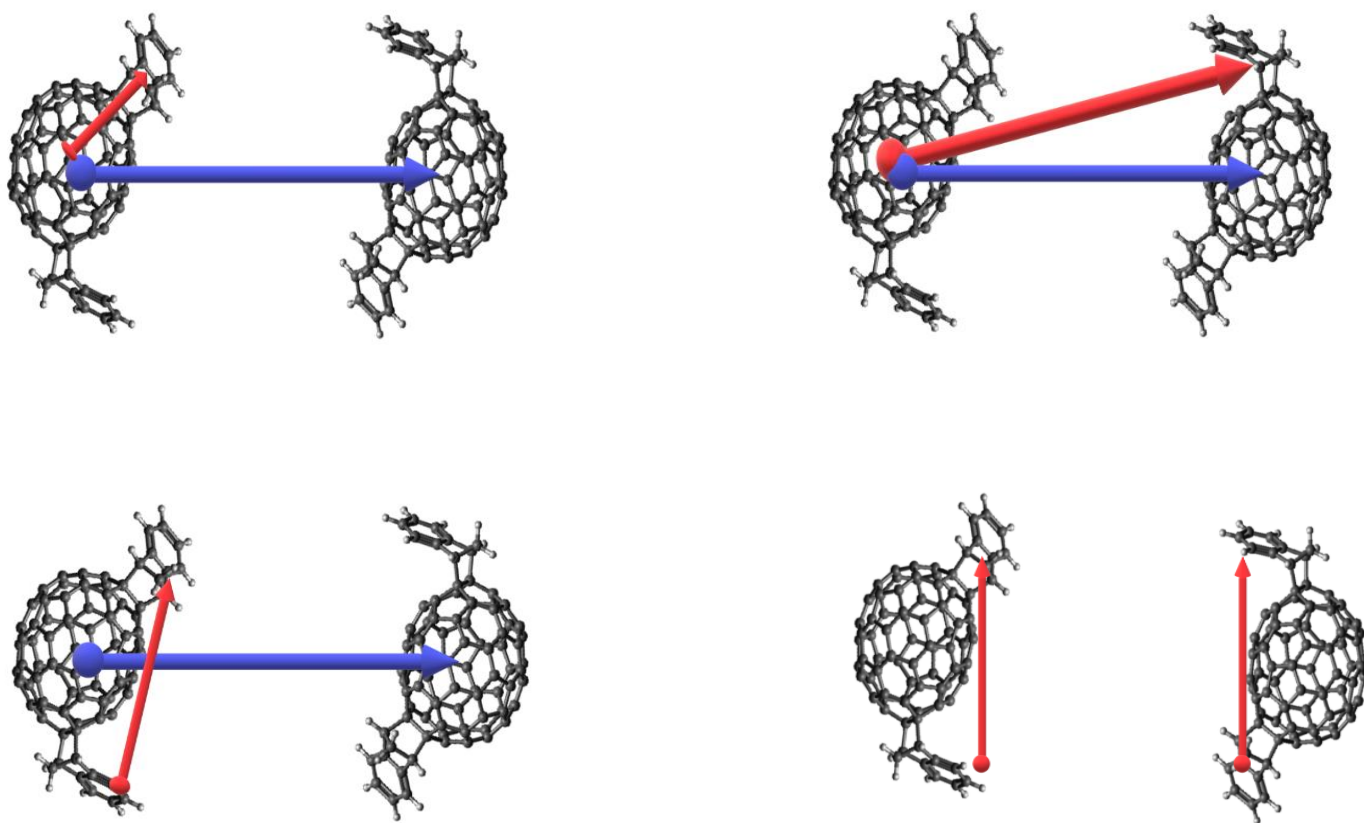
Η εγκυρότητα ενός μοντέλου CG έγκειται στην ικανότητά του να προσδιορίζει σωστά τις δομικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες του Ατομιστικού προσέγγισης.

Για να ελέγξουμε την εγκυρότητα των τελικών δυναμικών, πραγματοποιήσαμε επιπλέον προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής, κάνοντας χρήση του κώδικα LAMMPS. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής σε 500 μόρια CG IC<sub>70</sub>BA με εφαρμογή περιοδικών συνθηκών στο NPT στατιστικό σύνολο σε θερμοκρασία 900 K. Ο αριθμός των βημάτων (steps) που επιλέχθηκε για την ισορροπία του συστήματος είναι ίσος με  $5 \cdot 10^6$ , με χρονικό βήμα (time step) ορισμένο στα 0.01 fs, ενώ για την καταγραφή τροχιάς επιλέχθηκαν επιπλέον  $10^6$  βήματα. Από την τροχιά αυτή, υπολογίστηκε η πυκνότητα του συστήματος και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

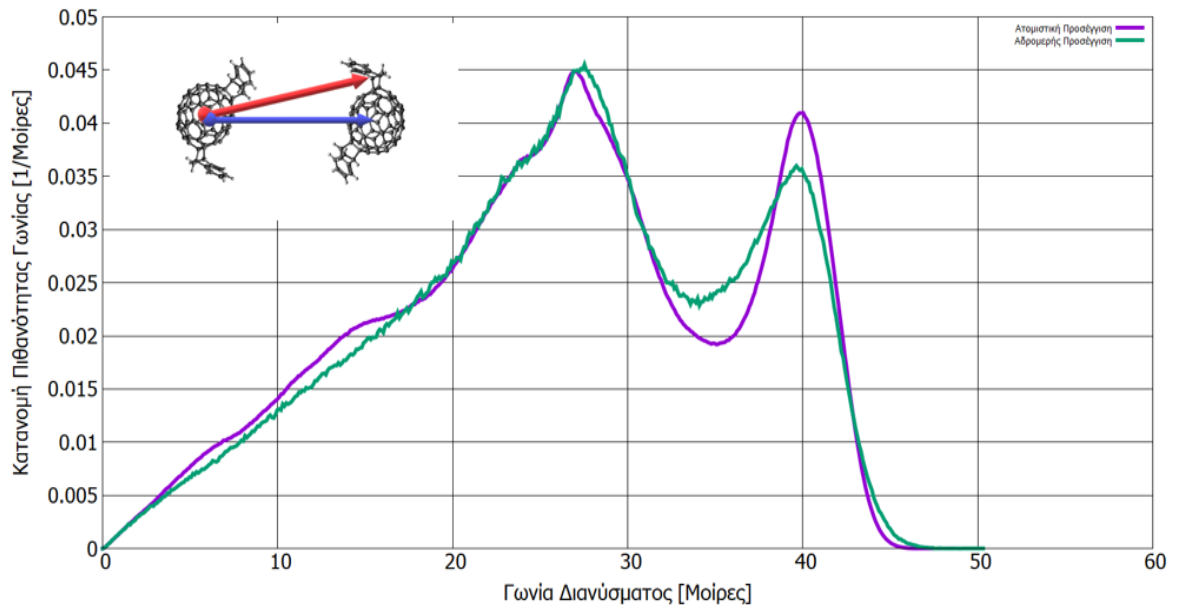
Πίνακας 3 Καταγραφή και σύγκριση της πυκνότητας του συστήματος προσομοίωσης σε ατομικό και αδροποιημένο επίπεδο.

Προσομοίωση	Πυκνότητα συστήματος
Ατομική	1.4330 g/cm <sup>3</sup>
Coarse-grained	1.4396 g/cm <sup>3</sup>
Σφάλμα	0.4 %

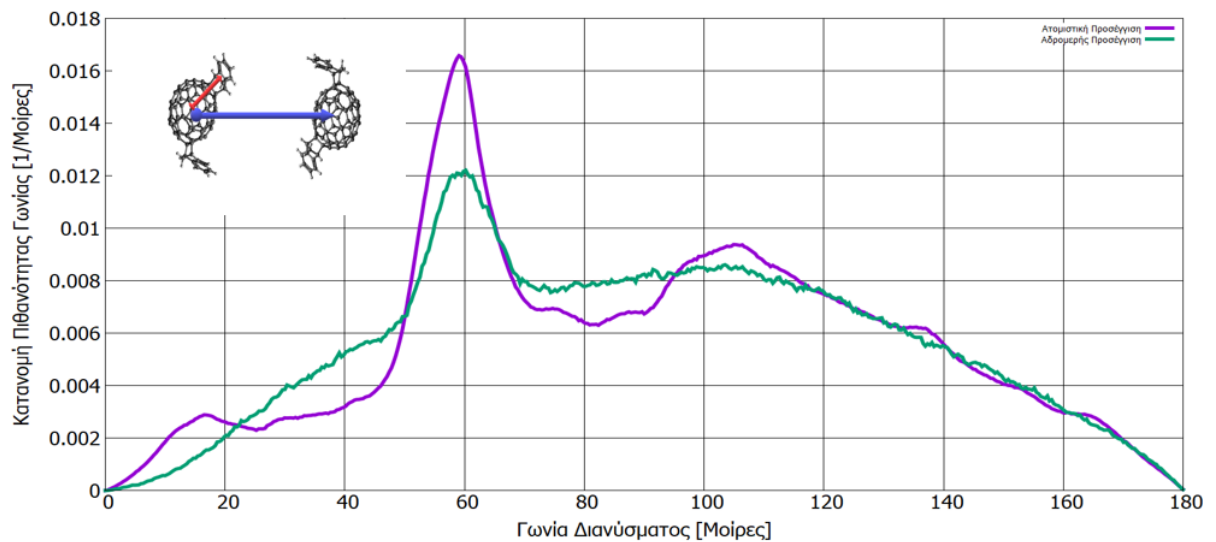
Στο επόμενο, στάδιο εξετάσαμε τον τρόπο με τον οποίο διευθετούνται στον χώρο μεταξύ τους τα ζεύγη των σφαιρών του IC<sub>70</sub>BA. Για τον σκοπό αυτό, ορίσαμε δύο διανύσματα, όπως φαίνονται παρακάτω.



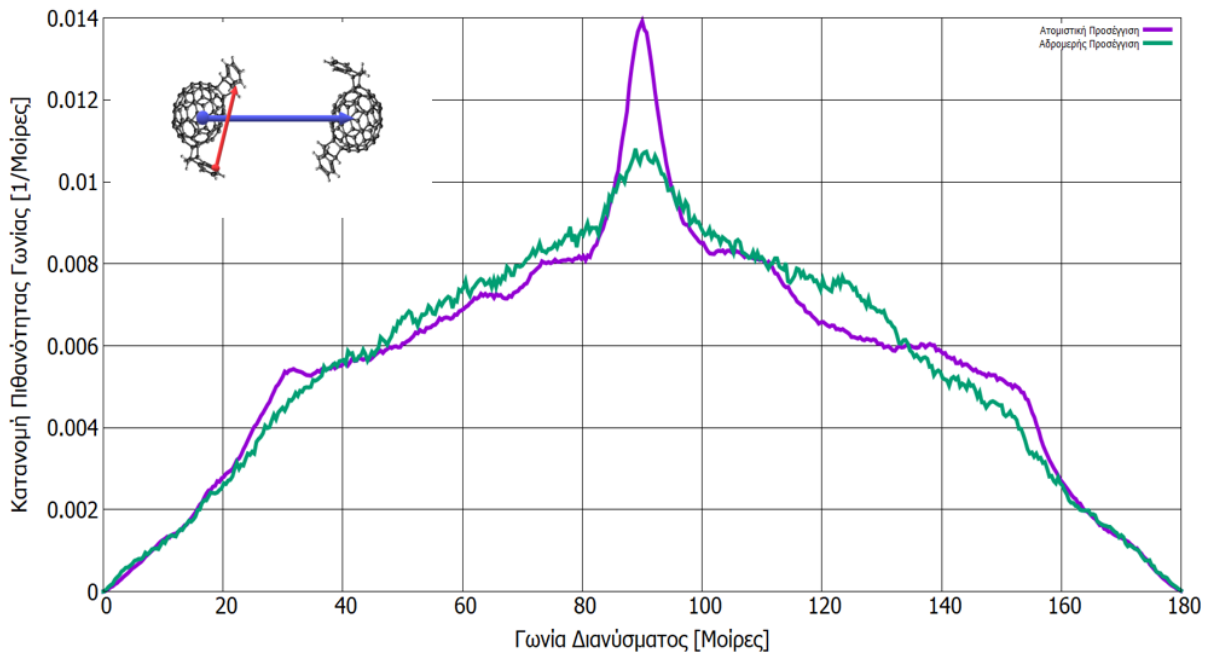
Εξετάσαμε τέσσερις περιπτώσεις διανυσμάτων για κάθε περίπτωση και υπολογίσαμε την κατανομή πιθανότητας γωνίας σαν συνάρτηση της γωνίας διανύσματος.



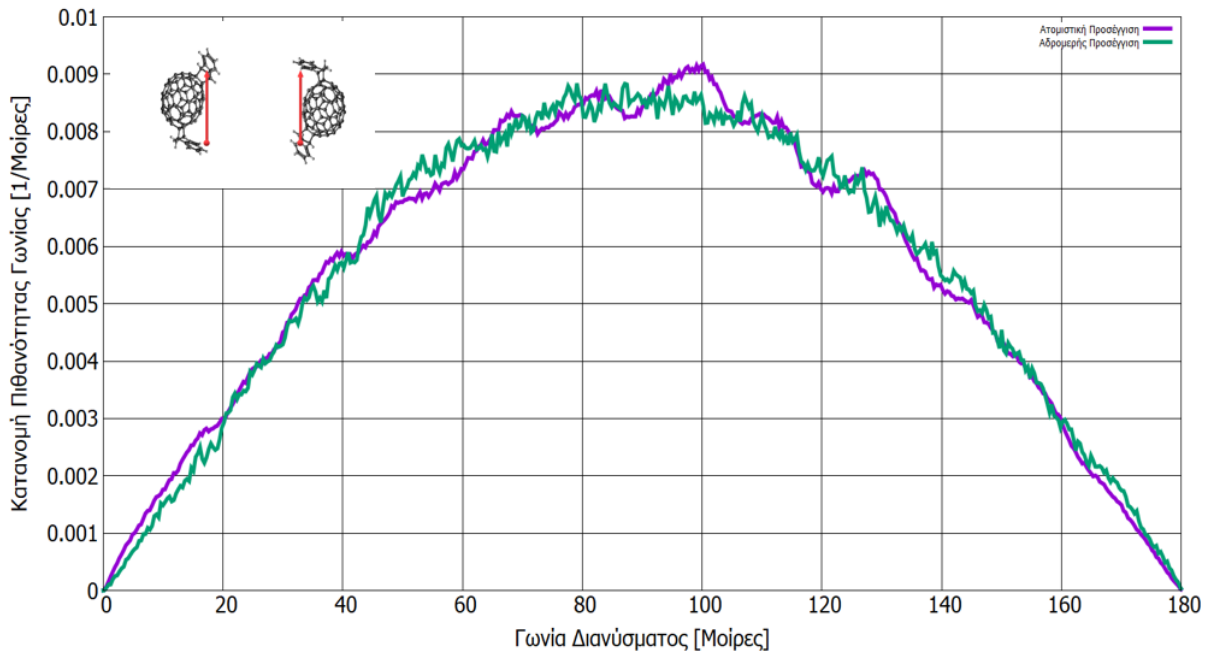
Εικόνα 42 Γραφική παράσταση της κατανομής πιθανότητας γωνίας του πρώτου συνδυασμού διανυσμάτων σαν συνάρτηση της γωνίας διανύσματος.



Εικόνα 43 Γραφική παράσταση της κατανομής πιθανότητας γωνίας του δεύτερου συνδυασμού διανυσμάτων σαν συνάρτηση της γωνίας διανύσματος.



Εικόνα 44 Γραφική παράσταση της κατανομής πιθανότητας γωνίας του τρίτου συνδυασμού διανυσμάτων σαν συνάρτηση της γωνίας διανύσματος.



Εικόνα 45 Γραφική παράσταση της κατανομής πιθανότητας γωνίας του τέταρτου συνδυασμού διανυσμάτων σαν συνάρτηση της γωνίας διανύσματος.



Μεταξύ των δύο αναπαραστάσεων, παρατηρούμε ότι υπάρχει πολύ καλή σύμπτωση, πράγμα που σημαίνει ότι τα δυναμικά που κατασκευάσαμε περιγράφουν ικανοποιητικά την σχετική χωρική διευσθέτηση των ινδενίων σε κάθε ζεύγος IC<sub>70</sub>BA.

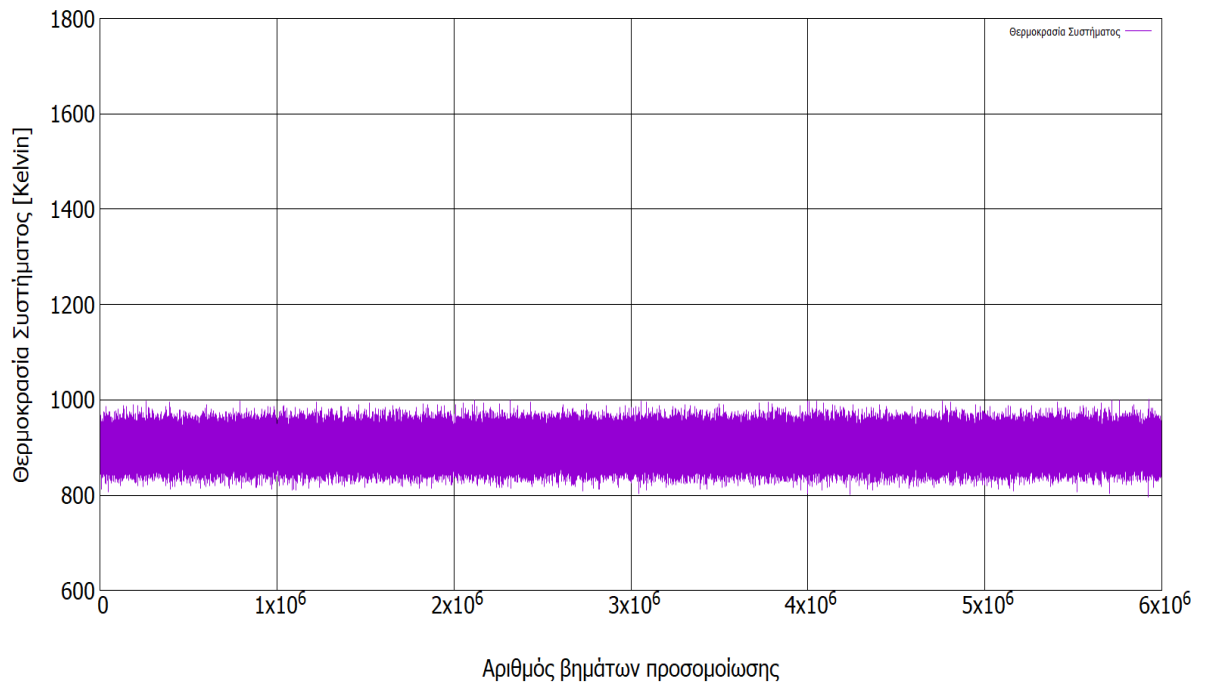
### Μεταφερσιμότητα (Transferability)

Είναι γνωστό ότι τα CG δυναμικά αναπαράγουν ικανοποιητικά τις ιδιότητες του συστήματος για το οποίο κατασκευάστηκαν. Επόμενο βήμα αποτελεί ο έλεγχος της μεταφερσιμότητάς τους σε παρόμοια συστήματα για την ικανοποιητική περιγραφή των δομικών και θερμοδυναμικών ιδιοτήτων τους. Θέλοντας να εξετάσουμε εάν το καινούριο CG δυναμικό που κατασκευάσαμε για την περιγραφή του IC<sub>70</sub>BA μπορεί να μεταφερθεί και να περιγράψει ικανοποιητικά παρόμοια συστήματα, επιλέξαμε να το εφαρμόσουμε στο C<sub>70</sub>.

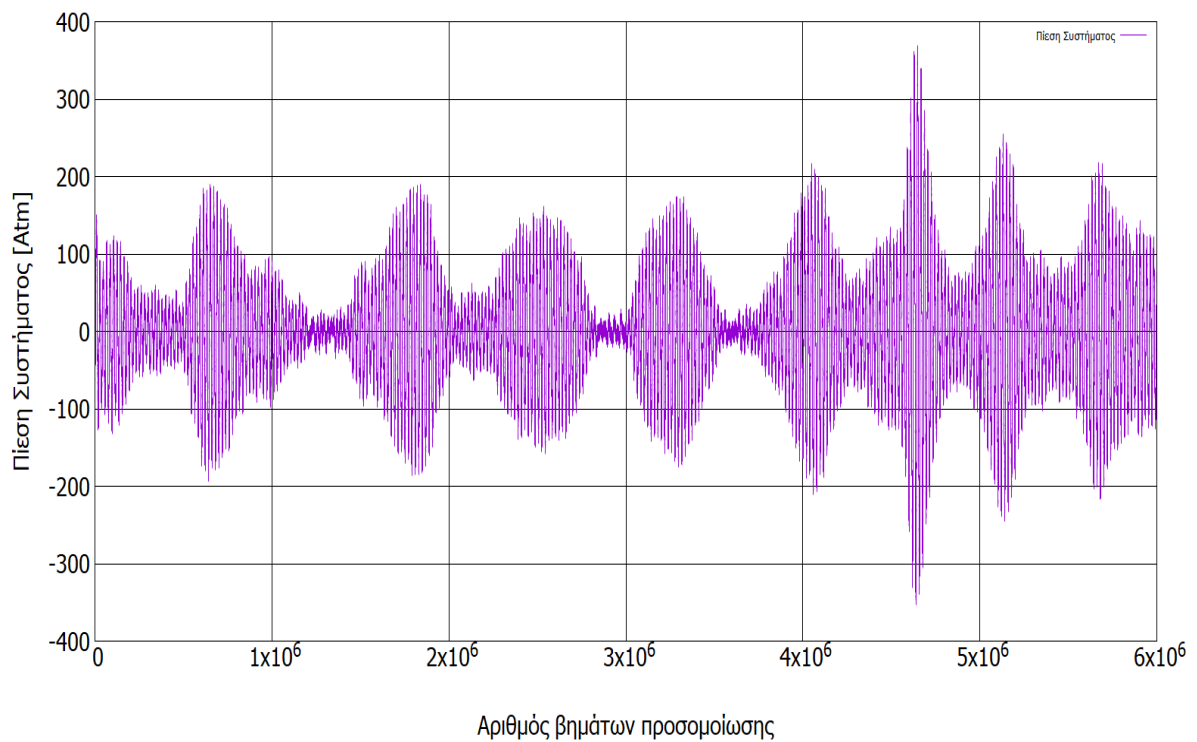
Για τον σκοπό αυτό, πραγματοποιήσαμε CG προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής στον ανοιχτό κώδικα LAMMPS για 5000 CG μόρια C<sub>70</sub> με εφαρμογή περιοδικών συνθηκών στο NPT στατιστικό σύνολο σε θερμοκρασία 900 K. Το κουτί προσομοίωσης είχε διαστάσεις  $L_x=L_y=L_z=93.1797 \text{ \AA}$ . Ο αριθμός των βημάτων (steps) που επιλέχθηκε για την ισορροπία του συστήματος είναι ίσος με  $5 \cdot 10^6$ , με χρονικό βήμα (time step) ορισμένο στα 0.01 fs, ενώ για την καταγραφή τροχιάς επιλέχθηκαν επιπλέον  $10^6$  βήματα. Με το πέρας των προσομοιώσεων, καταγράφησαν οι θερμοδυναμικές ιδιότητες του συστήματος προσομοίωσης (πίεση, θερμοκρασία, δυναμική ενέργεια), ενώ υπολογίστηκε η πυκνότητα του συστήματος, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4, καθώς και η CG συνάρτηση ακτινικής κατανομής. Συγκεκριμένα, η μέση θερμοκρασία του συστήματος προσομοίωσης που καταγράφηκε είναι ίση με  $T= 899.96 \text{ Kelvin}$ , η πίεση ίση με  $P= -0.559 \text{ Atm}$  ενώ τέλος, η μέση δυναμική ενέργεια του συστήματος ίση με  $U= -17276.49 \text{ kcal/mol}$ .

Όσον αφορά την συνάρτηση ακτινικής κατανομής του CG C<sub>70</sub>, όπως αυτή καταγράφηκε κατά την σύγκλισή της με την αντίστοιχη ατομιστική, σύμφωνα με την Εικόνα 50, παρατηρούμε ότι έχει επιτευχθεί μια πολύ καλή σύμπτωση.

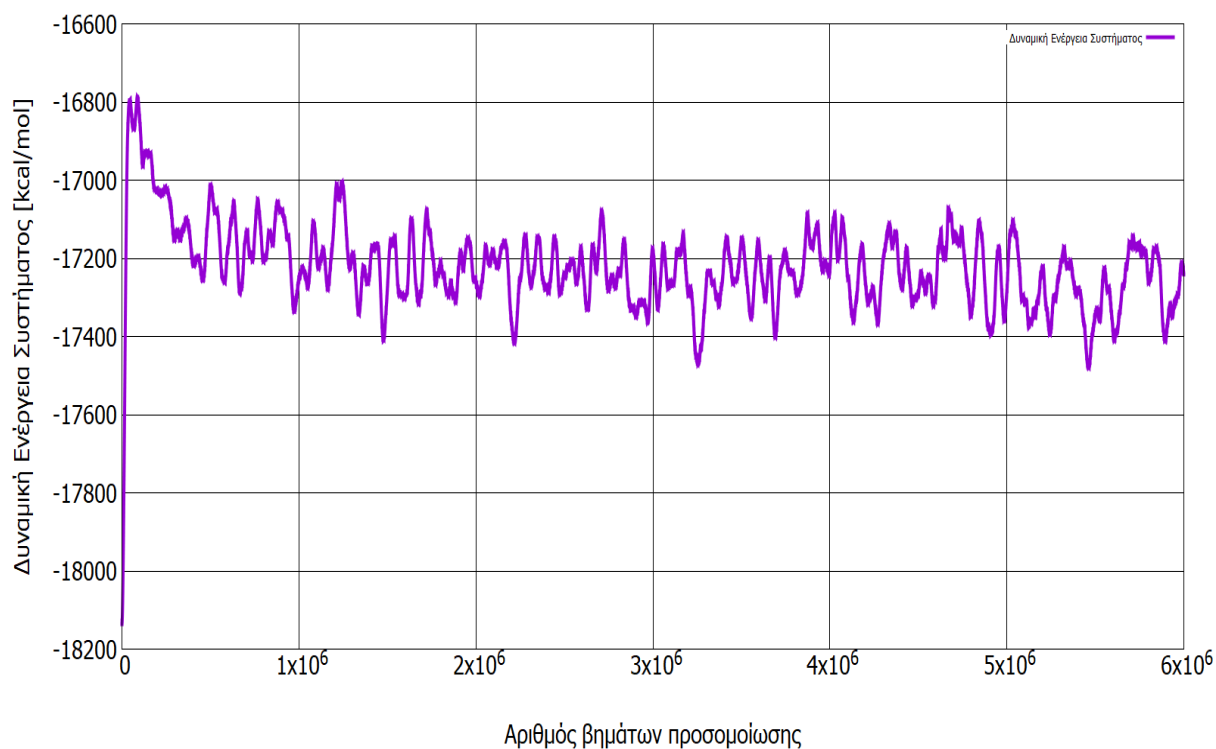
Σύμφωνα λοιπόν με τις παραπάνω καταγραφές, είμαστε σε θέση να δηλώσουμε ότι το καινούριο CG πεδίο δυνάμεων που κατασκευάσαμε για την περιγραφή του IC<sub>70</sub>BA είναι σε θέση να μεταφερθεί και να περιγράψει με ικανοποιητικό τρόπο τις δομικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες παρόμοιων συστημάτων, όπως το C<sub>70</sub>.



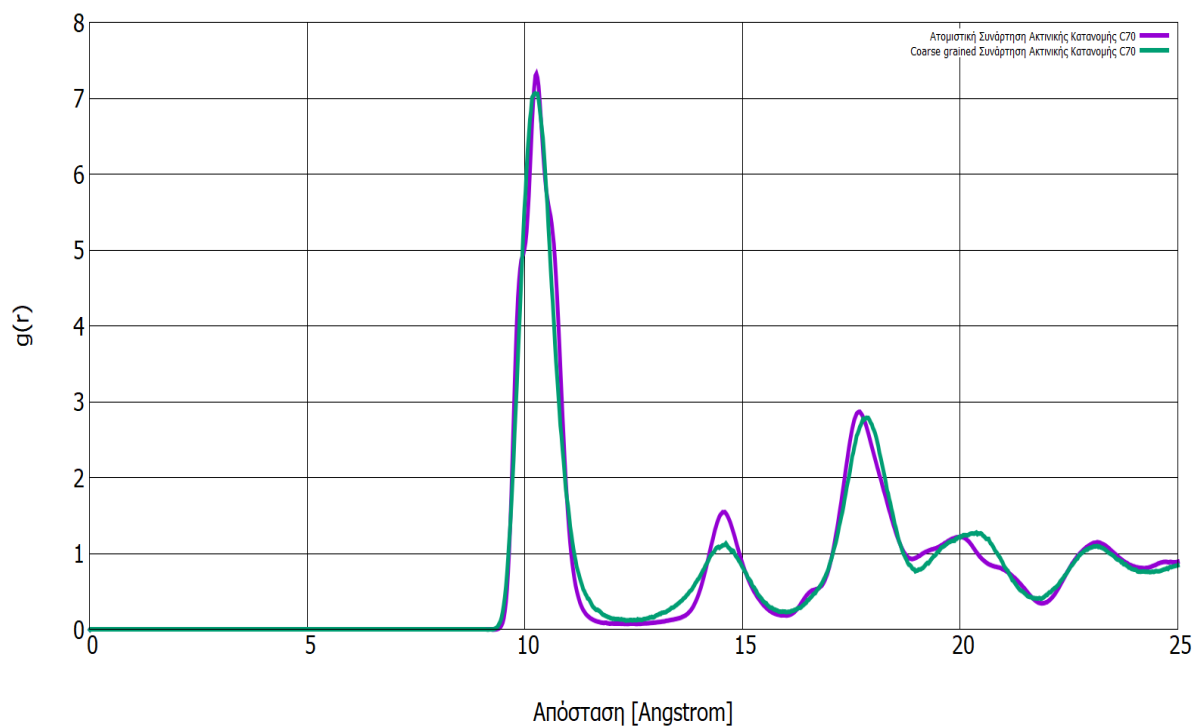
Εικόνα 46 Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας του συστήματος προσομοίωσης του,  $C_{70}$  συναρτήσει του αριθμού των βημάτων προσομοίωσης.



Εικόνα 47 Γραφική παράσταση της πίεσης του συστήματος προσομοίωσης του,  $C_{70}$  συναρτήσει του αριθμού των βημάτων προσομοίωσης.



Εικόνα 48 Γραφική παράσταση της δυναμικής ενέργειας του συστήματος προσομοίωσης του  $C_{70}$ , συναρτήσει του αριθμού των βημάτων προσομοίωσης.



Εικόνα 49 Γραφική παράσταση της συνάρτησης ακτινικής κατανομής (RDF)  $g(r)$  του αδροποιημένου συστήματος προσομοίωσης  $C_{70}$  κατά την σύγκρισή της με την αντίστοιχη ατομική.

Πίνακας 4 Καταγραφή και σύγκριση της πυκνότητας του συστήματος προσομοίωσης C<sub>70</sub> σε ατομικό και αδροποιημένο επίπεδο.

Προσομοίωση	Πυκνότητα Συστήματος Προσομοίωσης C <sub>70</sub>
Ατομιστική	0.86 g/cm <sup>3</sup>
Coarse-Grained	0.83 g/cm <sup>3</sup>
Σφάλμα	3.4%

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, αναπτύξαμε ένα αδροποιημένο μοντέλο του IC<sub>70</sub>BA, στο οποίο η μονάδα του φουλλερενίου (C<sub>70</sub>) απεικονίζεται ως μια σφαίρα επικεντρωμένη στο κέντρο μάζας (C<sub>1</sub>) της μεμονωμένης μονάδας που αντιπροσωπεύει, ενώ οι πλευρικές ομάδες θεωρήθηκαν ως δύο σφαίρες τοποθετημένες και αυτές στο κέντρο μάζας των μονάδων αυτών (C<sub>2</sub> και C<sub>3</sub>) και υπολογίστηκαν οι παράμετροι των δια- και ενδο-μοριακών πεδίων δυνάμεων μέσω της μεθόδου της Επαναληπτικής Αναστροφής Boltzmann. Συγκεκριμένα, για ισχυρή βελτιστοποίηση, ορίσαμε την τιμή του  $\alpha$  ίση με 0.3. και εφαρμόστηκε η γραμμική διόρθωση (ramp correction) με μήκος αποκοπής  $r_c = 25$  Angstrom. Η επαναληπτική διαδικασία της Αναστροφής Boltzmann ορίστηκε να τερματίζεται εφόσον επιτευχθεί ποσοστό σύγκλισης 99% και για των τριών ειδών μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων, καθώς επίσης και μια τυπική απόκλιση 1 atm από την επιθυμητή πίεση. Με βάση αυτά τα κριτήρια, η επαναληπτική διαδικασία τερματίστηκε έπειτα από 28 επαναλήψεις.

Επιπλέον, για τον έλεγχο της εγκυρότητας λειτουργίας του Αδροποιημένου μοντέλου, που στοχεύει στον επαρκή προσδιορισμό των δομικών και θερμοδυναμικών ιδιοτήτων του αντίστοιχου Ατομιστικού, πραγματοποιήσαμε επιπλέον προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής, κάνοντας χρήση του κώδικα LAMMPS με εφαρμογή περιοδικών συνθηκών στο NPT στατιστικό σύνολο σε θερμοκρασία 900 K σε 500 μόρια CG IC<sub>70</sub>BA και υπολογίστηκαν η πυκνότητα του συστήματος προσομοίωσης, ενώ έχει επιτευχθεί μια πολύ καλή σύμπτωση και των τριών συναρτήσεων ακτινικής κατανομής, όπως παρουσιάζουν και οι αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις, των τελικών συναρτήσεων ακτινικής κατανομής κατά την σύγκλισή τους με τις αντίστοιχες αρχικές ατομιστικές.

Τέλος, ελέγξαμε την μεταφερσιμότητα των Αδροποιημένων δυναμικών του IC<sub>70</sub>BA που κατασκευάσαμε, για την περιγραφή του C<sub>70</sub> με προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής στο NPT στατιστικό σύνολο στον ανοιχτό κώδικα LAMMPS για 5000 CG μόρια C<sub>70</sub> σε θερμοκρασία

900 K. Το κουτί προσομοίωσης είχε διαστάσεις  $L_x=L_y=L_z=93.1797 \text{ \AA}$ . Ο αριθμός των βημάτων (steps) που επιλέχθηκε για την ισορροπία του συστήματος είναι ίσος με  $5 \cdot 10^6$ , με χρονικό βήμα (time step) ορισμένο στα 0.01 fs, ενώ για την καταγραφή τροχιάς επιλέχθηκαν επιπλέον  $10^6$  βήματα. Με το πέρας των προσομοιώσεων, καταγράφησαν οι θερμοδυναμικές ιδιότητες του συστήματος προσομοίωσης (πίεση, θερμοκρασία, δυναμική ενέργεια), ενώ υπολογίστηκε η πυκνότητα του συστήματος, καθώς και η CG συνάρτηση ακτινικής κατανομής, για την οποία παρατηρούμε ότι έχει επιτευχθεί μια πολύ καλή σύμπτωση με την αντίστοιχη ατομιστική.

Σύμφωνα λοιπόν με τις παραπάνω καταγραφές, είμαστε σε θέση να δηλώσουμε ότι το καινούριο CG πεδίο δυνάμεων που κατασκευάσαμε για την περιγραφή του IC<sub>70</sub>BA είναι σε θέση να μεταφερθεί και να περιγράψει με ικανοποιητικό τρόπο τις δομικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες παρόμοιων συστημάτων, όπως το C<sub>70</sub>.

## ΠΡΟΟΠΤΙΚΗ ΓΙΑ ΤΟ ΜΕΛΛΟΝ

Για την συνέχεια της εργασίας, προτείνεται η ανάπτυξη ενός αδροποιημένου μοντέλου ICMA, ενός παρόμοιου μορίου με αυτό του IC<sub>70</sub>BA. Συγκεκριμένα, θα μπορούσε η μονάδα του φουλλερενίου να απεικονιστεί ως μια σφαίρα στο κέντρο μάζας της και η πλευρική ομάδα ως μια άλλη σφαίρα τοποθετημένη και αυτή στο κέντρο μάζας της. Επόμενο βήμα θα αποτελούσε ο υπολογισμός των παραμέτρων των δια- και ενδο- μοριακών πεδίων δυνάμεων μέσω της μεθόδου της Επαναληπτικής Αναστροφής Boltzmann. Όσον αφορά τον έλεγχο της εγκυρότητας λειτουργίας του Αδροποιημένου μοντέλου, θα μπορούσε να προαγματοποιηθούν προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής για τον υπολογισμό της πυκνότητας του συστήματος προσομοίωσης καθώς και τον υπολογισμό των συναρτήσεων ακτινικής κατανομής.

Επίσης, προτείνεται η ανάπτυξη ενός πλαισίου μοριακής προσομοίωσης πολλαπλής κλίμακας που αποτελείται από μοριακή προσομοίωση Coarse-grained του μίγματος διεσπαρμένης ετεροεπαφής (BHJ) αποτελούμενο από το πολύ-(3-εξυλθιοφένιο) (P3HT) και το IC<sub>70</sub>BA. Για την κατασκευή του μοντέλου CG, δύναται να απεικονιστεί κάθε μονάδα επανάληψης του P3HT σαν μια σφαίρα επικεντρωμένη στο κέντρο μάζας της μεμονωμένης μονάδας που αντιπροσωπεύει, ενώ το μόριο του IC<sub>70</sub>BA απεικονίζεται με τον ίδιο τρόπο που παρουσιάστηκε στην συγκεκριμένη μεταπτυχιακή διατριβή. Το συγκεκριμένο σχήμα CG έχει την δομή που να ταιριάζει στο πεδίο δυνάμεων μεταξύ των σωματιδίων CG. Σε αυτό το

σχήμα CG, το πεδίο δυνάμεων CG μπορεί να προσαρμοστεί για την αναπαραγωγή δομικών ιδιοτήτων (π.χ. RDF, μήκος δεσμού, κατανομή γωνίας) των CG βαθμών ελευθερίας που υπολογίζονται από τις ατομιστικές προσομοιώσεις του συστήματος ενδιαφέροντος, ενώ για τον ακριβέστερο προσδιορισμό των παραμέτρων του πεδίου δυνάμεων που περιγράφουν τις ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αδροποιημένων σφαιρών εντός των μορίων του P3HT, προτείνεται να αναλυθούν οι τροχιές της ατομιστικής προσομοίωσης ενός συστήματος που περιλαμβάνει ορισμένο αριθμό αλυσίδων P3HT και να καταγραφούν οι κατανομές του μήκους δεσμού των σωματιδίων CG, της γωνία δεσμού  $\theta$ , και της δίεδρης γωνίας  $\phi$  για την κατασκευή των συναρτήσεων δυναμικού CG, κάνοντας χρήση της αναστροφής Boltzmann. Όσο για την κατασκευή του δυναμικού μη συνδεδεμένων σωματιδίων στο μοντέλο CG, προτείνεται να υπολογιστούν οι συναρτήσεις ακτινικής κατανομής  $g(r)$  από τις ατομιστικές προσομοιώσεις (AMD) των συστημάτων που περιείχαν μονομερή P3HT και IC<sub>70</sub>BA καθώς και χρήση της επαναληπτικής μεθόδου της αναστροφής Boltzmann για τον προσδιορισμό του αποτελεσματικού δυναμικού της μορφής Lennard-Jones.

Τέλος, παρουσιάζεται η δυνατότητα ανάπτυξης αδρομερών (CG) μοντέλων υπολογιστικής προσομοίωσης των μιγμάτων P3HT και P3HT / C<sub>70</sub> προς επαλήθευση ότι τα μοντέλα αυτά περιγράφουν με ακρίβεια τη δομή αυτών των υλικών σε μια σειρά θερμοδυναμικών συνθηκών διαφορετικών από εκείνες στις οποίες τα μοντέλα CG έχουν παραμετροποιηθεί. Συγκεκριμένα, η στρατηγική για το σχεδιασμό αδρομερών μοντέλων (CG) των P3HT και C<sub>70</sub> θεωρείται η χρήση των απλούστερων μοντέλων που θα αναπαριστούσαν με ακρίβεια τη δομή αυτών των μορίων. Για το σκοπό αυτό, θεωρείται μια πολύ καλή προσέγγιση η μοντελοποίηση του μονομερές του P3HT χρησιμοποιώντας τρεις θέσεις: (1) το κέντρο μάζας (COM) του δακτυλίου του θειοφενίου και το κέντρο μάζας των ατόμων άνθρακα των (2) πρώτων τριών και (3) τελευταίων τριών πλευρικών ομάδων μεθυλίου. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των θέσεων CG μπορούν να βελτιστοποιηθούν επαναληπτικά για την αναπαραγωγή της δομής του ατομιστικού συστήματος (συναρτήσεις ακτινικής κατανομής (RDF's) μη δεσμευμένων θέσεων και κατανομές δεσμών, γωνιών και δίεδρων) κάνοντας χρήση της επαναληπτικής μεθόδου αναστροφής Boltzmann (IBI).

Οι προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής CG μπορούν να πραγματοποιηθούν σε σταθερή θερμοκρασία (στατιστικό σύνολο NVT) με θερμοστάτη Nose - Hoover. Μετά τη βελτιστοποίηση των αλληλεπιδράσεων χρησιμοποιώντας την παραπάνω διαδικασία, μια γραμμική διόρθωση προτείνεται να προστεθεί σε όλες τις μη δεσμευμένες αλληλεπιδράσεις έτσι ώστε η πίεση των προσομοιώσεων CG να ταιριάζει με αυτές των ατομικών

προσομοιώσεων και έτσι ώστε οι RDF να παραμένουν αμετάβλητες από το βήμα αναστροφής Boltzmann.

## Βιβλιογραφία

- [1] M. Riede, T. Mueller, W. Tress, R. Schueppel, K. Leo, **2008**, *Nanotechnology*, 19, 424001.
- [2] Green M. A., Emery K., King D. L. Hisikawa Y., Werta W., **2007**, *Solar cell efficiency tables (version 29)*, *Prog. Photovolt.* 15, 35-40.
- [3] Gledhill S. E., Scott B., Gregg B. A., **2005**, *J. Matter. Res.*, 20, 3167-3179.
- [4] C. Li, M. Liu, N. G. Pschirer, M. Baumgarten, K. Müllen, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6817–6855
- [5] Γ. Βισκαδούρος, «Ανάπτυξη Καινοτόμων Οπτοηλεκτρονικών Διατάξεων Πολυμερούς- Νανοδομών για Εφαρμογές σε Οργανικά Φωτοβολταϊκά και Εκπομπή Πεδίου,» Χανιά, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2011.
- [6] Σ. Κουρελή, «Παρασκευή Υμενίων Αγώγιμων Πολυμερών μέσω Ηλεκτροπολυμερισμού για Εφαρμογή τους σε Φωτοβολταϊκά Κελιά,» Αθήνα, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2011.
- [7] Y. Zheng, J. Xue, **2010**, *Polymer Reviews*, 50, 4, 420-453.
- [8] Hill I. G., Kahn A, Soos z. G., Pascal R. A., **2000**, *Chem, Phys. Lett.*, 327, 181-188.
- [9] Peumans P., Yakimov A., Forrest S. R., **2003**, *J. Appl. Phys.*, 93, 3693-3723.
- [10] H. C. Raus, *Solar Cell Array Design Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1980**, p. 56.
- [11] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, **2005**, *Adv. Matre.*, 15, 1617-1622.
- [12] J. B. Kim, Z Guan, A. L. Shu, A. Kahn, Y. Loo, **2011**, *Langmuir*, 27, 11265-11271.
- [13] *Organic photovoltaics: technology and market*, Christoph J. Brabec, *Solar Energy Materials and Solar Cells Volume 83, Issues 2–3, 15 June 2004, Pages 273-292*
- [14] Π.Μ. Παπασάββα, «Σύγχρονες Ηλεκτρονικές Διατάξεις με Οργανικά Ημιαγώγιμα Υλικά,» Ηράκλειο, 2010.
- [15] Van Bavel, S.; Sourty, E.; de With, G.; Frolic, K.; Loos, J., Relation between photoactive layer thickness, 3D morphology, and device performance in P3HT/PCBM bulk-heterojunction solar cells. *Macromolecules* 2009, 42, 7396–7403.



- [16] Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J., Polymer photovoltaic cells—Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science* 1995, 270, 1789–1791.
- [17] Halls, J. J. M.; Walsh, C. A.; Greenham, N. C.; Marseglia, E. A.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B., Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks. *Nature* 1995, 376, 498–500.
- [18] Van Bavel, S. S. et al. (2010). “P3HT/PCBM Bulk Heterojunction Solar Cells: Impact of Blend Composition and 3D Morphology on Device Performance.” *Advanced Functional Materials* **20**(9): 1458–1463.
- [19] Alem, S., T.-Y. Chu, S. C. Tse et al. 2011. Effect of mixed solvents on PCDTBT: PC<sub>70</sub>BM based solar cells. *Organic Electronics* 12 (11):1788–1793.
- [20] Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F., Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. *Science* **1992**, 258 (5087), 1474–1476.
- [21] Y. He, H. Y. Chen, J. Hou and Y. Li: *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 1377–1382.
- [22] Παπαγεωργίου Δ. Γ., Σημειώσεις για το μάθημα “Τεχνικές προσομοίωσης και σχεδιασμού υλικών σε HY”, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, Ιωάννινα 2004.
- [23] 47. Alder B. J, Wainwright, J. *Chem. Phys.*, 27, 1208 (1957).
- [24] 48. Gibson J.B., Goland A.N., Milgram M. Vineyard G.H., *Phys. Rev.*, 120, 1229 (1960).
- [25] Frenkel D, Smit B (2000), *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press pp. 1-6.
- [26] Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J., Polymer photovoltaic cells—Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science* 1995, 270, 1789–1791.
- [27] Halls, J. J. M.; Walsh, C. A.; Greenham, N. C.; Marseglia, E. A.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B., Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks. *Nature* 1995, 376, 498–500.
- [28] Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S., Conjugated polymer-based organic solar cells. *Chemical Reviews* 2007, 107, 1324–1338.

- [29] Carrillo, J.-M. Y., Kumar, R., Goswami, M., Sumpter, B. G. and Brown, W. M. New insights into the dynamics and morphology of P3HT:PCBM active layers in bulk heterojunctions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 17873–17882 (2013).
- [30] Lee, C.-K., Pao, C.-W. and Chu, C.-W. Multiscale molecular simulations of the nanoscale morphologies of P3HT:PCBM blends for bulk heterojunction organic photovoltaic cells. *Energy Environ. Sci.* 4, 4124–4132 (2011).
- [31] To, T. T. and Adams, S. Modelling of P3HT: PCBM interface using coarse-grained force field derived from accurate atomistic force field. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 4653–4663 (2014).
- [32] Rudd, R. E. Coarse-grained molecular dynamics for computer modeling of nanomechanical systems. *Int. J. Multiscale Comput. Eng.* 2, 1–157 (2004).
- [33] Nielsen, S. O., Lopez, C. F., Srinivas, G. and Klein, M. L. Coarse grain models and the computer simulation of soft materials. *J. Phys.: Condens. Mater.* 16, R481 (2004).
- [34] Lipkowitz, K. B., Cundari, T. R. and Faller, R. *Coarse-Grain Modeling of Polymers: Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 23. (John Wiley and Sons, Inc., 2007).
- [35] Brooks, B. R.; Bruccoleri, R. E.; Olafson, B. D.; States, D. J.; Swaminathan, S.; Karplus, M., CHARMM—A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations. *Journal of Computational Chemistry* 1983, 4, 187–217.
- [36] W. C. Swope, H.C. Andersen, P.H. Berens, K. R. Wilson: A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *J. Chem. Phys.* 76, 637 (1982)
- [37] J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak: Molecular-Dynamics with Coupling to an External Bath. *J. Chem. Phys.* 81, 3684 (1982).
- [38] G. J. Martyna, M. L. Klein, M. Tuckerman: Nosé–Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics. *J. Chem. Phys.* 97, 2635 (1992)
- [39] W. F. van Gunsteren, H. J. C. Berendsen: A leap-frog algorithm for stochastic dynamics. *Mol. Sim.* 1, 173 (1988)
- [40] G. J. Martyna, D. J. Tobias, and M. L. Klein: Constant pressure molecular dynamics algorithms. *J. Chem. Phys.* 101, 4177 (1994)

- [41] Frenkel, D.; Smit, B. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*; Computational Science; Elsevier Science: Amsterdam, 2001.
- [42] Faller, R. *Polymer* 2004, 45, 3869– 3876
- [43] Ruhle, V.; Junghans, C.; Lukyanov, A.; Kremer, K.; Andrienko, D. *J. Chem. Theory Comput.* 2009, 5, 3211– 3223
- [44] Eslami, H.; Karimi–Varzaneh, H. A.; Müller–Plathe, F. *Macromolecules* 2011, 44, 3117– 3128
- [45] Plimpton, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *J. Comput. Phys.* 117, 1–19 (1995).
- [46] Humphrey, W., Dalke, A. and Schulten, K., "VMD - Visual Molecular Dynamics", *J. Molec. Graphics*, 1996, vol. 14, pp. 33-38.
- [47] Prediction of Young's Modulus of Graphene Sheets by the Finite Element Method Pavol Lengvarský , Jozef Bocko, Department of Applied Mechanics and Mechanical Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, Technical University of Košice, 042 00 Košice, Slovak Republic
- [48] Force fields and molecular dynamics simulations, M.A. González, Institut Laue Langevin, 6 rue Jules Horowitz, 38042 Grenoble Cedex 9, France