



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

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ  
ΚΑΡΥΩΤΗΣ ΠΡΟΔΡΟΜΟΣ**

**Η ΕΠΙΠΤΩΣΗ ΤΩΝ ΜΕΡΙΚΩΝ ΑΤΟΜΙΚΩΝ ΦΟΡΤΙΩΝ ΣΤΙΣ  
ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΟΛΩΣΗΣ ΣΕ ΟΡΓΑΝΙΚΑ  
ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ ΥΛΙΚΑ**

**ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2023**

## **Εσώφυλλο:**

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

### **Οργανικά Ηλεκτρονικά Υλικά**

που απονέμει το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

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

**Επιβλέπων: Παπαγεωργίου Δημήτριος,** Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

#### **Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή:**

- 1. Παπαγεωργίου Δημήτριος,** Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
- 2. Λοιδωρικής Ελευθέριος,** Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
- 3. Λέκκα Χριστίνα,** Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

#### **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."*

**ΚΑΡΥΩΤΗΣ ΠΡΟΔΡΟΜΟΣ**

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στο πλαίσιο περάτωσης του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Τεχνολογίες Προηγμένων Υλικών» του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Υπολογιστικής Επιστήμης Υλικών. Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου προς όλους όσους συντέλεσαν καταλυτικό ρόλο στην περάτωση αυτής της εργασίας. Αρχικά θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα αυτής της εργασίας κ. Παπαγεωργίου Δημήτριο, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών για την πολύτιμη καθοδήγηση και την συνεχή υποστήριξη που μου παρείχε. Επίσης θέλω να ευχαριστήσω τον Υποψήφιο Διδάκτορα κ. Κακλαμάνη Κωνσταντίνο, για την τεράστια συμβολή του δίχως την οποία θα ήταν αδύνατο να πραγματοποιηθεί η εργασία, παρέχοντάς μου συνεχή βοήθεια και συμβουλές. Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω τους αξιότιμους συναδέλφους μα πάνω από όλα αγαπητούς φίλους Τυρπένου Χρήστο και Κόρδο Κωνσταντίνο Υποψηφίους Διδάκτορες για την υποστήριξη που μου παρείχαν.



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	σελ.
Περίληψη .....	1
Abstract .....	3
Κατάλογος Σχημάτων.....	5
Κατάλογος Πινάκων .....	9
Πίνακας Συντομογραφιών .....	11
<b>Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή</b> .....	13
1.1 Οργανικά Φωτοβολταϊκά.....	13
1.1.1 Εισαγωγικές έννοιες .....	13
1.1.2 Αρχές λειτουργίας των οργανικών φωτοβολταϊκών .....	14
1.2 Πόλωση .....	17
1.2.1 Διπολική ροπή και πόλωση .....	17
1.2.2 Η επίδραση της πόλωσης στα ενεργειακά επίπεδα.....	18
1.3 Ολιγοακένια .....	19
1.4 Μερικά ατομικά φορτία .....	21
<b>Κεφάλαιο 2: Υπολογιστική διαδικασία</b> .....	23
2.1 Σύνοψη .....	23
2.2 Εύρεση κρυσταλλικών δομών .....	24
2.3 Μετατροπή σε καρτεσιανές συντεταγμένες .....	25
2.4 Παραγωγή ατομικών φορτίων .....	26
2.4.1 RESP .....	27
2.4.2 AM1-BCC .....	29
2.4.3 Mulliken .....	30
2.5 Εύρεση βέλτιστων πλεγματικών σταθερών .....	31
2.6 Δημιουργία τέλειου κρυστάλλου .....	32
2.7 Βελτιστοποίηση ατομικών πολωσιμότητων .....	32
2.8 Υπολογισμοί στον τέλειο κρύσταλλο .....	37
2.8.1 Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις .....	38
2.8.2 Αλληλεπιδράσεις πόλωσης .....	42
2.8.3 Διηλεκτρικός τανυστής .....	46
2.9 Μοριακή Δυναμική .....	47
2.9.1 Πεδία δυνάμεων .....	48
2.9.2 Βασικές αρχές της Μοριακής Δυναμικής .....	49
2.9.3 Περιοδικές οριακές συνθήκες .....	50
2.9.4 Επίλυση των εξισώσεων κίνησης .....	51
2.9.5 Στατιστικά σύνολα .....	52
2.9.6 Δημιουργία δομής διαταραγμένου κρυστάλλου με ΜΔ .....	52
2.9.7 Δημιουργία δομής άμορφου με ΜΔ .....	53
2.10 Υπολογισμοί στο διαταραγμένο κρύσταλλο .....	54
2.10.1 Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις .....	54
2.10.2 Αλληλεπιδράσεις πόλωσης .....	55
2.11 Υπολογισμοί στο άμορφο .....	56

2.11.1 Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις .....	56
2.11.2 Αλληλεπιδράσεις πόλωσης .....	57
2.12 Λογισμικό .....	57
2.12.1 Jmol .....	57
2.12.2 Gaussian .....	58
2.12.3 VMD .....	59
2.12.4 AmberTools .....	59
2.12.5 NAMD .....	60
2.12.6 MEL .....	60
<b>Κεφάλαιο 3: Αποτελέσματα</b> .....	63
3.1 Ατομικά φορτία .....	63
3.2 Βελτιστοποιημένες ατομικές πολωσιμότητες .....	70
3.3 Αποτελέσματα υπολογισμών στον τέλειο κρύσταλλο .....	74
3.3.1 Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις .....	74
3.3.2 Αλληλεπιδράσεις πόλωσης .....	75
3.3.3 Ενέργειες Πόλωσης .....	78
3.3.4 Διηλεκτρικός τανυστής .....	81
3.4 Αποτελέσματα υπολογισμών στο διαταραγμένο κρύσταλλο .....	84
3.4.1 Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις .....	84
3.4.2 Αλληλεπιδράσεις πόλωσης .....	86
3.4.3 Ενέργειες πόλωσης .....	88
3.5 Αποτελέσματα υπολογισμών στο άμορφο .....	89
3.5.1 Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις .....	89
3.5.2 Αλληλεπιδράσεις πόλωσης .....	92
3.5.3 Ενέργειες πόλωσης .....	94
3.6 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα .....	95
<b>Κεφάλαιο 4: Συμπεράσματα</b> .....	99
Βιβλιογραφία .....	101

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η επιτυχία των οργανικών ηλεκτρονικών και οπτοηλεκτρονικών τεχνολογιών βασίζεται στη δυνατότητα ελέγχου των ενεργειακών επιπέδων διεγέρσεων και μεταφοράς. Οι οργανικοί ημιαγωγοί παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με τους ανόργανους, όπως το χαμηλό τους κόστος και η δυνατότητα κατασκευής εύκαμπτων διατάξεων, αλλά έχουν και συγκεκριμένα χαρακτηριστικά τα οποία προκύπτουν κυρίως από το ασθενές μέγεθος των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων, οι οποίες καταλήγουν σε δομική διαταραχή και εντοπισμένους φορείς φορτίου, υπογραμμίζοντας το μοριακό χαρακτήρα των ηλεκτρονικών και οπτικών ιδιοτήτων. Οι ηλεκτροστατικές και επαγωγικές αλληλεπιδράσεις στους οργανικούς ημιαγωγούς ευθύνονται για μετατοπίσεις των επιπέδων ενέργειας των φορέων φορτίου της τάξης του eV, και ως εκ τούτου έχουν σημαντική επίπτωση στη μεταφορά φορτίου, σε μετρήσεις φωτοϊονισμού, στην έγχυση φορτίου σε διεπαφές μετάλλου-οργανικών και στο διαχωρισμό φορτίου σε οργανικές-οργανικές ετεροεπαφές για φωτοβολταϊκές εφαρμογές. Τα τελευταία χρόνια έχει δοθεί αυξημένη προσοχή στη μοντελοποίηση αυτών των φαινομένων με κλασικές αλλά ακριβείς μεθόδους που παρέχουν την απαραίτητη γέφυρα μεταξύ μοριακών ιδιοτήτων και ιδιοτήτων των υλικών.

Το μοντέλο Applequist–Thole είναι ένα σχήμα με επαγόμενα δίπολα που έχει υιοθετηθεί σε μεγάλο βαθμό από την υπολογιστική κοινότητα. Χρησιμοποιεί ισότροπες ατομικές πολωσιμότητες και έλλειψη διάκρισης μεταξύ δια- και ενδομοριακών διπολικών αλληλεπιδράσεων που όλες σταθμίζονται με μια συνάρτηση που εξαρτάται από την απόσταση. Στην προτεινόμενη εργασία θα διερευνηθεί η επίπτωση του τρόπου υπολογισμού των μερικών ατομικών φορτίων στις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και στις αλληλεπιδράσεις πόλωσης σε πρότυπα οργανικά ηλεκτρονικά υλικά σε κρυσταλλική και άμορφη μορφή. Θα χρησιμοποιηθεί το μοντέλο Applequist–Thole και θα εξεταστούν διαφορετικές μεθοδολογίες υπολογισμού των ατομικών φορτίων όπως RESP, AM1-BCC και Mulliken, εξετάζοντας τις μετατοπίσεις των ενεργειακών επιπέδων στις περιπτώσεις ηλεκτρονίων και οπών.

*Λέξεις κλειδιά:* οργανικοί ημιαγωγοί, ηλεκτρονική πόλωση, μερικά ατομικά φορτία, ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, αλληλεπιδράσεις πόλωσης





## ABSTRACT

### **The effect of partial atomic charges on the calculation of bulk polarization interactions in organic electronic materials**

Karyotis Prodromos

*Department of Materials Science and Engineering, University of Ioannina, Greece*

The success of organic electronic and optoelectronic technologies is based on the ability of controlling the energy levels of excitation and transport. Organic semiconductors have many advantages compared to inorganic semiconductors, such as their low cost and the ability of construction of flexible devices. They also have particular features due to the weak size of non-homopolar intermolecular interactions, which result in structural disorder and localized charge carriers, accentuating the molecular character of electronic and optical properties. Electrostatic and inductive interactions in organic semiconductors are responsible for shifts in energy levels of charge carriers on the order of eV, therefore they have a great impact in charge transport, in photo-ionization measurements, in charge injection at metal-organic interfaces and in charge separation at organic-organic heterojunctions for photovoltaic applications. Over the latest years there has been an increased interest in modelling of these phenomena with classic but accurate methods which provide the necessary bridge between molecular properties and material properties.

The Applequist-Thole model is a scheme with induced dipoles which has been widely used by the computing community. It utilizes isotropic polarizabilities and lack of distinction between inter- and intramolecular dipole interactions which are weighed with a distance depended function. In this study we will investigate the effect of the way of calculating the partial charges on the electrostatic and polarization interactions in standard organic electronic materials in crystal and amorphous structure. The Applequist-Thole model will be used and

different methodologies of partial charges calculation such as RESP, AM1-BCC and Mulliken will be tested while investigating the shifts in energy levels of electron and holes.

*Keywords:* organic semiconductors, electronic polarization, partial charges, electrostatic interactions, polarization interactions

## Κατάλογος Σχημάτων

<b>Σχήμα 1.1</b>	Τα ενεργειακά επίπεδα ενός οργανικού ημιαγωγού.	13
<b>Σχήμα 1.2</b>	Αρχή λειτουργίας των οργανικών ηλιακών κελιών	15
<b>Σχήμα 1.3</b>	Η διαδικασία διαχωρισμού φορτίου στα οργανικά φωτοβολταϊκά. α) Δημιουργία Εξιτονίου, β) Διάχυση Εξιτονίου, γ) Διάσπαση Εξιτονίου, δ) Συλλογή Φορτίου.	15
<b>Σχήμα 1.4</b>	Σχηματικό διάγραμμα μιας α) ετεροεπαφής και μιας β) μεικτής ετεροεπαφής	16
<b>Σχήμα 1.5</b>	Ορισμός της ηλεκτρικής διπολικής ροπής.	17
<b>Σχήμα 1.6</b>	Η αρχή της ηλεκτρονιακής πόλωσης.	18
<b>Σχήμα 1.7</b>	(α) Διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων που απεικονίζει το δυναμικό ιονισμού και την ηλεκτρονική συγγένεια σε αέρια και σε στερεή φάση, τις ενέργειες πόλωσης $P^\pm$ και το χάσμα μεταφοράς $E_t$ . (β) Ενεργειακά επίπεδα της διεπαφής δότη/δέκτη.	19
<b>Σχήμα 1.8</b>	Ολιγοακένια.	20
<b>Σχήμα 1.9</b>	Το ηλεκτροστατικό δυναμικό: α) ενός σημειακού φορτίου, β) ενός συνόλου φορτίων και γ) μιας συνεχούς κατανομής φορτίου.	21
<b>Σχήμα 2.1</b>	Η διαδικασία που ακολουθήθηκε.	24
<b>Σχήμα 2.2</b>	Οι μοναδιαίες κυψελίδες των μορίων.	26
<b>Σχήμα 2.3</b>	Ο τέλειος κρύσταλλος της ναφθαλίνης.	32
<b>Σχήμα 2.4</b>	α) Η απλωμένη κατανομή φορτίου, β) η συνάρτηση απόσβεσης $f3$ γ) η συνάρτηση απόσβεσης $f5$ για τα ζεύγη αρωματικών ατόμων $C - C$ , $C - H$ και $H - H$ .	35
<b>Σχήμα 2.5</b>	Σχηματική απεικόνιση της βασικής ιδέας πίσω από τον ευθύ υπολογισμό της εντατικής $E_m^{ele}$ . Το τελικό σύστημα είναι ένα σφαιρικό cluster με ακτίνα ίση με την απόσταση αποκοπής.	39
<b>Σχήμα 2.6</b>	α) Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας MWA για ένα παράθυρο $N_w = 3$ τιμών ηλεκτροστατικής ενέργειας. Για κάθε δημιουργημένο παράθυρο (κόκκινο ορθογώνιο), υπολογίζεται η μέση ηλεκτροστατική ενέργεια $M_k$ . β) διάγραμμα ροής της επαναληπτικής διαδικασίας MWA. Μία σειρά διαφορετικών παραθύρων δημιουργείται όταν δεν ικανοποιούνται τα κριτήρια σύγκλισης για τα $SEM_k$ και $D$ ταυτόχρονα.	41
<b>Σχήμα 2.7</b>	Διάγραμμα ροής της διαδικασίας υπολογισμού της συνεισφοράς πόλωσης	45
<b>Σχήμα 2.8</b>	Εύρεση της συνεισφοράς πόλωσης με προεκβολή.	45
<b>Σχήμα 2.9</b>	Ένας τυπικός αλγόριθμος Μοριακής Δυναμικής.	50
<b>Σχήμα 2.10</b>	Περιοδικές οριακές συνθήκες. Στο κέντρο βρίσκεται το κεντρικό κελί το οποίο αναπαράγεται στο χώρο.	50
<b>Σχήμα 2.11</b>	α) δομή του διαταραγμένου κρυστάλλου, β) δομή του άμορφου ανθρακενίου.	53
<b>Σχήμα 2.12</b>	Η ηλεκτροστατική πυκνότητα καταστάσεων για την περίπτωση του αρνητικά φορτισμένου τετρακενίου υπό μορφή διαταραγμένου κρυστάλλου.	54
<b>Σχήμα 2.13</b>	Η πυκνότητα καταστάσεων πόλωσης για την περίπτωση του αρνητικά φορτισμένου τετρακενίου υπό μορφή διαταραγμένου κρυστάλλου.	55

<b>Σχήμα 2.14</b>	Η ηλεκτροστατική πυκνότητα καταστάσεων για την περίπτωση του αρνητικά φορτισμένου τετρακενίου σε άμορφη κατάσταση.	56
<b>Σχήμα 2.15</b>	Η πυκνότητα καταστάσεων πόλωσης για την περίπτωση του αρνητικά φορτισμένου τετρακενίου σε άμορφη κατάσταση.	57
<b>Σχήμα 2.16</b>	Απεικονίσεις με το VMD: α) ενός μορίου ναφθαλίνης, β) της μοναδιαίας κυψελίδας και γ) της υπερκυψελίδας $8 \times 10 \times 7$ .	59
<b>Σχήμα 3.1</b>	Οι διαφορές της κάθε μεθόδου στην αναπαραγωγή του μοριακού ηλεκτροστατικού δυναμικού για το ουδέτερο μόριο της ναφθαλίνης.	63
<b>Σχήμα 3.2</b>	Οι διαφορές της κάθε μεθόδου στην αναπαραγωγή του μοριακού ηλεκτροστατικού δυναμικού για το ανιόν της ναφθαλίνης.	64
<b>Σχήμα 3.3</b>	Οι διαφορές της κάθε μεθόδου στην αναπαραγωγή του μοριακού ηλεκτροστατικού δυναμικού για το κατιόν της ναφθαλίνης.	64
<b>Σχήμα 3.4</b>	Οι διαφορές της κάθε μεθόδου στην αναπαραγωγή του μοριακού ηλεκτροστατικού δυναμικού για το ουδέτερο μόριο του ανθρακενίου.	65
<b>Σχήμα 3.5</b>	Οι διαφορές της κάθε μεθόδου στην αναπαραγωγή του μοριακού ηλεκτροστατικού δυναμικού για το ανιόν του ανθρακενίου.	66
<b>Σχήμα 3.6</b>	Οι διαφορές της κάθε μεθόδου στην αναπαραγωγή του μοριακού ηλεκτροστατικού δυναμικού για το κατιόν του ανθρακενίου.	66
<b>Σχήμα 3.7</b>	Οι διαφορές της κάθε μεθόδου στην αναπαραγωγή του μοριακού ηλεκτροστατικού δυναμικού για το ουδέτερο μόριο του τετρακενίου.	67
<b>Σχήμα 3.8</b>	Οι διαφορές της κάθε μεθόδου στην αναπαραγωγή του μοριακού ηλεκτροστατικού δυναμικού για το ανιόν του τετρακενίου.	67
<b>Σχήμα 3.9</b>	Οι διαφορές της κάθε μεθόδου στην αναπαραγωγή του μοριακού ηλεκτροστατικού δυναμικού για το κατιόν του τετρακενίου.	68
<b>Σχήμα 3.10</b>	Οι διαφορές της κάθε μεθόδου στην αναπαραγωγή του μοριακού ηλεκτροστατικού δυναμικού για το ουδέτερο μόριο του πεντακενίου.	68
<b>Σχήμα 3.11</b>	Οι διαφορές της κάθε μεθόδου στην αναπαραγωγή του μοριακού ηλεκτροστατικού δυναμικού για το ανιόν του πεντακενίου.	69
<b>Σχήμα 3.12</b>	Οι διαφορές της κάθε μεθόδου στην αναπαραγωγή του μοριακού ηλεκτροστατικού δυναμικού για το κατιόν του πεντακενίου.	69
<b>Σχήμα 3.13</b>	Σύγκριση ελλειψοειδών μοριακής πολωσιμότητας για διαφορετικές καταστάσεις φόρτισης (neutral, anion, cation) του μορίου της ναφθαλίνης από υπολογισμούς στα πλαίσια του προτύπου του Thole και πρώτων αρχών (Ab initio).	71
<b>Σχήμα 3.14</b>	Σύγκριση ελλειψοειδών μοριακής πολωσιμότητας για διαφορετικές καταστάσεις φόρτισης (neutral, anion, cation) του μορίου του ανθρακενίου από υπολογισμούς στα πλαίσια του προτύπου του Thole και πρώτων αρχών (Ab initio).	72
<b>Σχήμα 3.15</b>	Σύγκριση ελλειψοειδών μοριακής πολωσιμότητας για διαφορετικές καταστάσεις φόρτισης (neutral, anion, cation) του μορίου του τετρακενίου από υπολογισμούς στα πλαίσια του προτύπου του Thole και πρώτων αρχών (Ab initio).	72
<b>Σχήμα 3.16</b>	Σύγκριση ελλειψοειδών μοριακής πολωσιμότητας για διαφορετικές καταστάσεις φόρτισης (neutral, anion, cation) του μορίου του πεντακενίου από υπολογισμούς στα πλαίσια του προτύπου του Thole και πρώτων αρχών (Ab initio).	73
<b>Σχήμα 3.17</b>	α) η ηλεκτροστατική συνεισφορά του ανιόντος, β) η ηλεκτροστατική συνεισφορά του κατιόντος	75

<b>Σχήμα 3.18</b>	α) η συνεισφορά πόλωσης του ανιόντος, β) η συνεισφορά πόλωσης του κατιόντος, για το αρχικό σετ ατομικών πολωσιμότητων.	77
<b>Σχήμα 3.19</b>	α) η συνεισφορά πόλωσης του ανιόντος, β) η συνεισφορά πόλωσης του κατιόντος, για το σετ ατομικών φορτίων RESP με τις βελτιστοποιημένες ατομικές πολωσιμότητες.	77
<b>Σχήμα 3.20</b>	α) η ενέργεια πόλωσης του ανιόντος, β) η ενέργεια πόλωσης του κατιόντος, για όλα τα σετ ατομικών φορτίων, με τις αρχικές ατομικές πολωσιμότητες.	79
<b>Σχήμα 3.21</b>	α) η ενέργεια πόλωσης του ανιόντος, β) η ενέργεια πόλωσης του κατιόντος, για όλα τα σετ ατομικών φορτίων, με τις βελτιστοποιημένες ατομικές πολωσιμότητες.	80
<b>Σχήμα 3.22</b>	Η επίδραση της βελτιστοποίησης των ατομικών πολωσιμότητων στον υπολογισμό της $P^-$ για τα σετ φορτίων: α)RESP και β) AM1-BCC.	80
<b>Σχήμα 3.23</b>	Οι ιδιοτιμές του διηλεκτρικού τανυστή για το αρχικό σετ πολωσιμότητων: α) $k_{iso}$ , β) $k_1$ , γ) $k_2$ , δ) $k_3$ .	82
<b>Σχήμα 3.24</b>	Οι συνιστώσες του διηλεκτρικού τανυστή για τις αρχικές ατομικές πολωσιμότητες (αριστερά) και για τις βελτιστοποιημένες ατομικές πολωσιμότητες (δεξιά).	83
<b>Σχήμα 3.25</b>	Η ηλεκτροστατική πυκνότητα καταστάσεων του διαταραγμένου κρυστάλλου της ναφθαλίνης για το σετ φορτίων RESP.	84
<b>Σχήμα 3.26</b>	α) η μέση τιμή της ηλεκτροστατικής συνεισφοράς του ανιόντος, β) η μέση τιμή της ηλεκτροστατικής συνεισφοράς του κατιόντος για όλα τα σετ ατομικών φορτίων.	86
<b>Σχήμα 3.27</b>	Η πυκνότητα καταστάσεων της συνεισφοράς πόλωσης του διαταραγμένου κρυστάλλου της ναφθαλίνης για το σετ φορτίων RESP.	86
<b>Σχήμα 3.28</b>	α) η μέση τιμή της συνεισφοράς πόλωσης του ανιόντος, β) η μέση τιμή της συνεισφοράς πόλωσης του κατιόντος για όλα τα σετ ατομικών φορτίων.	88
<b>Σχήμα 3.29</b>	α) η ενέργεια πόλωσης του ανιόντος, β) η ενέργεια πόλωσης του κατιόντος, για την περίπτωση του διαταραγμένου κρυστάλλου για όλα τα σετ ατομικών φορτίων, με τις αρχικές ατομικές πολωσιμότητες.	88
<b>Σχήμα 3.30</b>	Η ηλεκτροστατική πυκνότητα καταστάσεων όλων των δομών του ανθρακενίου για το σετ φορτίων RESP.	90
<b>Σχήμα 3.31</b>	α) η μέση τιμή της ηλεκτροστατικής συνεισφοράς του ανιόντος, β) η μέση τιμή της ηλεκτροστατικής συνεισφοράς του κατιόντος για όλα τα σετ ατομικών φορτίων για την άμορφη κατάσταση.	91
<b>Σχήμα 3.32</b>	Η πυκνότητα καταστάσεων της συνεισφοράς πόλωσης όλων των δομών της ναφθαλίνης για το σετ φορτίων RESP.	92
<b>Σχήμα 3.33</b>	α) η μέση τιμή της συνεισφοράς πόλωσης του ανιόντος, β) η μέση τιμή της συνεισφοράς πόλωσης του κατιόντος για όλα τα σετ ατομικών φορτίων για την άμορφη κατάσταση.	94
<b>Σχήμα 3.34</b>	α) η ενέργεια πόλωσης του ανιόντος, β) η ενέργεια πόλωσης του κατιόντος, για την περίπτωση της άμορφης κατάστασης για όλα τα σετ ατομικών φορτίων με τις αρχικές ατομικές πολωσιμότητες.	94

<b>Σχήμα 3.35</b>	α) η ηλεκτροστατική συνεισφορά του ανιόντος, β) η ηλεκτροστατική συνεισφορά του κατιόντος και για τις 3 καταστάσεις όλων των μορίων για το σετ φορτίων RESP.	96
<b>Σχήμα 3.36</b>	α) η συνεισφορά πόλωσης του ανιόντος, β) η συνεισφορά πόλωσης του κατιόντος και για τις 3 καταστάσεις όλων των μορίων για το σετ φορτίων RESP.	96
<b>Σχήμα 3.37</b>	α) η ενέργεια πόλωσης του ανιόντος, β) η ενέργεια πόλωσης του κατιόντος και για τις 3 καταστάσεις όλων των μορίων για το σετ φορτίων RESP.	97

## Κατάλογος Πινάκων

<b>Πίνακας 2.1</b>	Οι πλεγματικές σταθερές και οι γωνίες της μοναδιαίας κυψελίδας του κάθε μορίου.	25
<b>Πίνακας 2.2</b>	Αρχικές και βέλτιστες πλεγματικές σταθερές	31
<b>Πίνακας 2.3</b>	Ισοτροπικές ατομικές πολωσιμότητες που χρησιμοποιήθηκαν	36
<b>Πίνακας 3.1</b>	Οι ιδιοτιμές της μοριακής πολωσιμότητας ( $a_1, a_2, a_3$ ), η ισοτροπική (μέση) πολωσιμότητα $a_{iso}$ και η ανισοτροπία τανυστή μοριακής πολωσιμότητας $\Delta a$ για κάθε ολιγοακένιο, οι οποίες προσδιορίστηκαν μέσω της κλασσικής προσέγγισης και της προσέγγισης πρώτων αρχών.	70
<b>Πίνακας 3.2</b>	Ο συντελεστής κλιμάκωσης $f$ και η συνάρτηση σφάλματος $\chi^2$ για όλα τα μόρια.	71
<b>Πίνακας 3.3</b>	Ηλεκτροστατική συνεισφορά ολιγοακενίων για όλα τα σετ ατομικών φορτίων. Οι δύο τιμές στα A4 και A5 αναφέρονται στα δύο μη ισοδύναμα μόρια στη μοναδιαία κυψελίδα.	74
<b>Πίνακας 3.4</b>	Συνεισφορά πόλωσης ολιγοακενίων για όλα τα σετ ατομικών φορτίων με τις αρχικές ατομικές πολωσιμότητες. Οι δύο τιμές στα A4 και A5 αναφέρονται στα δύο μη ισοδύναμα μόρια στη μοναδιαία κυψελίδα.	76
<b>Πίνακας 3.5</b>	Ενέργειες πόλωσης για όλα τα σετ φορτίων με τις αρχικές ατομικές πολωσιμότητες.	78
<b>Πίνακας 3.6</b>	Οι ιδιοτιμές του διηλεκτρικού τανυστή για το αρχικό σετ πολωσιμοτήτων.	81
<b>Πίνακας 3.7</b>	Ηλεκτροστατική συνεισφορά ολιγοακενίων για όλα τα σετ ατομικών φορτίων για το διαταραγμένο κρύσταλλο.	85
<b>Πίνακας 3.8</b>	Συνεισφορά πόλωσης ολιγοακενίων για όλα τα σετ ατομικών φορτίων για το διαταραγμένο κρύσταλλο.	87
<b>Πίνακας 3.9</b>	Ενέργειες πόλωσης για την περίπτωση του διαταραγμένου κρυστάλλου για όλα τα σετ φορτίων με τις αρχικές ατομικές πολωσιμότητες.	89
<b>Πίνακας 3.10</b>	Ηλεκτροστατική συνεισφορά ολιγοακενίων για όλα τα σετ ατομικών φορτίων για την άμορφη κατάσταση.	91
<b>Πίνακας 3.11</b>	Συνεισφορά πόλωσης ολιγοακενίων για όλα τα σετ ατομικών φορτίων για την άμορφη κατάσταση με τις αρχικές ατομικές πολωσιμότητες.	93
<b>Πίνακας 3.12</b>	Ενέργειες πόλωσης για την περίπτωση της άμορφης κατάστασης για όλα τα σετ φορτίων με τις αρχικές ατομικές πολωσιμότητες.	95





## Πίνακας Συντομογραφιών

OPV	Οργανικά Φωτοβολταϊκά
HOMO	Υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό
LUMO	Χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό
PAHs	Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες
OFET	οργανικά τρανζίστορ επίδρασης πεδίου
OLED	οργανικές διόδους εκπομπής φωτός
OTFT	Οργανικά τρανζίστορ λεπτού υμενίου
MEP	Μοριακό ηλεκτροστατικό δυναμικό
cif	Crystallographic Information File
pdb	Protein Data Bank
RESP	Restrained Electrostatic Potential
BCC	διορθώσεις φορτίων δεσμών
ΜΔ	Μοριακή Δυναμική
GAFF	General Amber Force Field
SCF	Αυτοσυνεπές πεδίο
NVE	Μικροκανονικό στατιστικό σύνολο
NVT	Κανονικό στατιστικό σύνολο
NPT	Ισόθερμο-ισοβαρές στατιστικό σύνολο
μVT	Μεγαλοκανονικό στατιστικό σύνολο
MEP	μοριακό ηλεκτροστατικό δυναμικό
VMD	Visual Molecular Dynamics
NAMD	Nanoscale Molecular Dynamics



# Κεφάλαιο 1

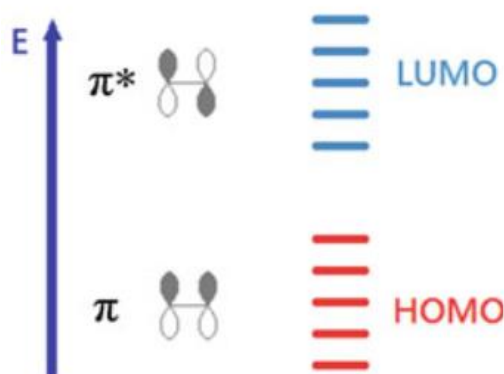
## Εισαγωγή

### 1.1 Οργανικά φωτοβολταϊκά

#### 1.1.1 Εισαγωγικές έννοιες

Τα οργανικά φωτοβολταϊκά (OPV) αποτελούν ένα ενδιαφέρον επιστημονικό και οικονομικό ζήτημα καθώς παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με τα ανόργανα φωτοβολταϊκά. Είναι ελαφριά, εύκαμπτα, επεξεργάζονται πιο εύκολα, έχουν χαμηλότερο κόστος και είναι πιο φιλικά για το περιβάλλον. Παρόλου που έχουν χαμηλότερη απόδοση από τα ανόργανα φωτοβολταϊκά, παρουσιάζουν μεγάλη βελτίωση της απόδοσής τους τα τελευταία χρόνια και υπάρχουν προοπτικές για περαιτέρω βελτιστοποίηση [1].

Τα οργανικά φωτοβολταϊκά κελιά κατασκευάζονται από συζευγμένα πολυμερή και μικρά μόρια τα οποία είναι οργανικοί ημιαγωγοί. Ένα συζευγμένο σύστημα (σύστημα απεντοπισμένων π-ηλεκτρονίων) σχηματίζεται όταν άτομα άνθρακα συνδέονται ομοιοπολικά με εναλλασσόμενες αλληλουχίες μονών-διπλών ή/και μονών-τριπλών δεσμών. Η πλευρική επικάλυψη μεταξύ δύο παράλληλων p τροχιακών σχηματίζει ένα δεσμικό π τροχιακό και ένα αντιδεσμικό π\* τροχιακό τα οποία αντιστοιχούν σε διαφορετικά ενεργειακά επίπεδα. Το δεσμικό τροχιακό π αντιστοιχεί στο υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (HOMO) ενώ το αντιδεσμικό τροχιακό π\* στο χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (LUMO) όπως φαίνεται στο σχήμα 1.1 [1-2].



Σχήμα 1.1: Τα ενεργειακά επίπεδα ενός οργανικού ημιαγωγού.

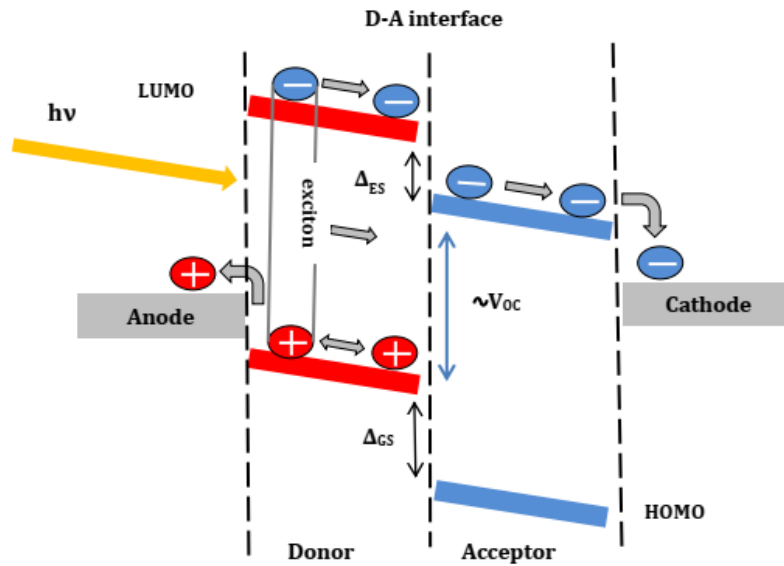
Στους οργανικούς ημιαγωγούς το HOMO και το LUMO αντιστοιχούν στη ζώνη σθένους και στη ζώνη αγωγιμότητας αντίστοιχα και το κενό ανάμεσα στο HOMO και το LUMO ονομάζεται ενεργειακό χάσμα [2].

## 1.1.2 Αρχές λειτουργίας των οργανικών φωτοβολταϊκών

Στους οργανικούς ημιαγωγούς οι ελκτικές δυνάμεις Coulomb μεταξύ των παραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών είναι πολύ ισχυρές εξαιτίας της χαμηλής ηλεκτρικής διηλεκτρικής σταθεράς. Δηλαδή παρατηρείται σχηματισμός μιας δέσμιας κατάστασης μεταξύ ηλεκτρονίου και οπής, το εξιτόνιο. Ένα εξιτόνιο που σχηματίζεται σε έναν οργανικό ημιαγωγό παρουσιάζει υψηλότερη ενέργεια δέσμευσης από ένα εξιτόνιο που σχηματίζεται σε έναν ανόργανο ημιαγωγό [1].

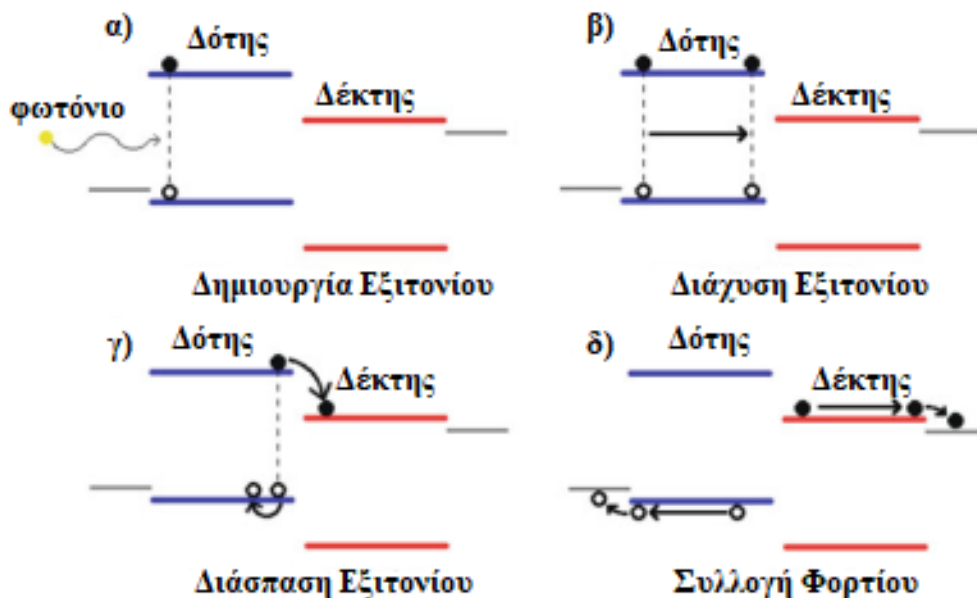
Μετά την παραγωγή του εξιτονίου, το επόμενο ερώτημα είναι το πως θα διαχωριστεί το ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής έτσι ώστε να παραχθεί ηλεκτρικό ρεύμα. Την απάντηση σε αυτό το ερώτημα έδωσε ο Tang ο οποίος απέδειξε ότι με τη χρήση δύο διαφορετικών οργανικών υλικών με κατάλληλα ενεργειακά επίπεδα μπορεί να δημιουργηθούν αποτελεσματικά ηλιακά κελιά [3]. Η διεπαφή ανάμεσα στα δύο υλικά ονομάζεται ετεροεπαφή. Συνήθως χρησιμοποιείται ένα συζευγμένο πολυμερές ως δότης ηλεκτρονίων και παράγωγα φουλερενίων ή άλλα μόρια ως δέκτες ηλεκτρονίων τα οποία έχουν υψηλό δυναμικό ιονισμού και υψηλή ηλεκτρονική συγγένεια αντίστοιχα [1].

Τα εξιτόνια που σχηματίζονται στον δότη μπορούν να διασπαστούν στην διεπαφή Δότη-Δέκτη (D-A). Η ενέργεια που απαιτείται για να διασπαστεί ένα εξιτόνιο ισούται με τη διαφορά του LUMO του δότη με το LUMO του δέκτη. Αυτή η ενέργεια ονομάζεται ενεργειακό κατώφλι διεγερμένης κατάστασης,  $\Delta E_S$ . Μετά τον διαχωρισμό, το ηλεκτρόνιο μπορεί να μεταφερθεί στον δέκτη και να συλλεχθεί στην κάθοδο, ενώ η οπή που δημιουργείται στον δότη μπορεί να ταξιδέψει μέσα στο υλικό και να συλλεχθεί στην άνοδο, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.2.



**Σχήμα 1.2:** Αρχή λειτουργίας των οργανικών ηλιακών κελιών

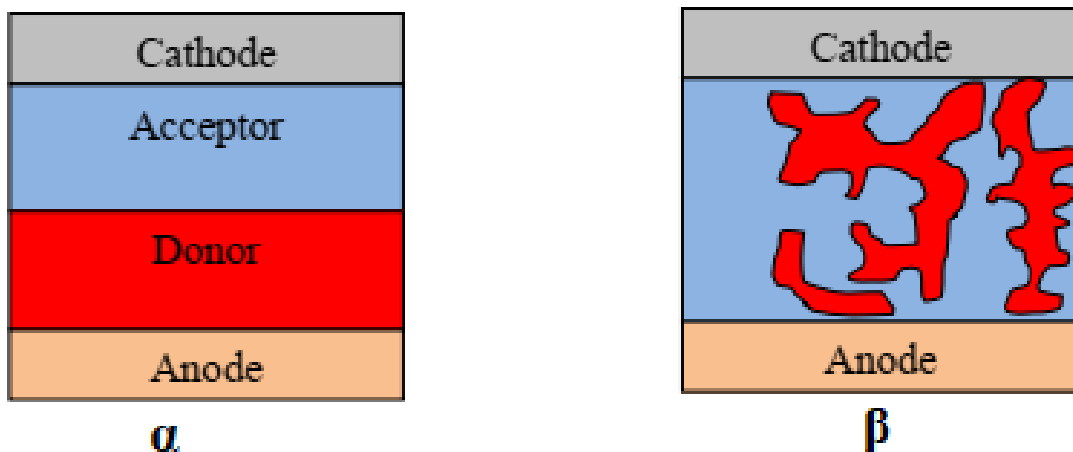
Ο δέκτης μπορεί επίσης να συνεισφέρει χρήσιμο φωτορεύμα. Όταν απορροφάται φωτόνιο στο δέκτη, το εξιτόνιο πρέπει να διασπαστεί και απαιτείται ενέργεια ίση με τη διαφορά του HOMO του δότη και του HOMO του δέκτη. Αυτή η ενέργεια ονομάζεται ενεργειακό κατώφλι της θεμελιώδους κατάστασης,  $\Delta_{GS}$  και απεικονίζεται στο σχήμα 1.2. Η οπή που δημιουργείται μεταφέρεται στην άνοδο ενώ το ηλεκτρόνιο στην κάθοδο [1]. Όλη η παραπάνω διαδικασία απεικονίζεται συνοπτικά στο σχήμα 1.3 [2].



**Σχήμα 1.3:** Η διαδικασία διαχωρισμού φορτίου στα οργανικά φωτοβολταϊκά. α) Δημιουργία Εξιτονίου, β) Διάχυση Εξιτονίου, γ) Διάσπαση Εξιτονίου, δ) Συλλογή Φορτίου.

Για να διασπαστεί επιτυχώς το παραγόμενο εξιτόνιο και να παραχθούν ελεύθεροι φορείς φορτίου, το εξιτόνιο πρέπει να φθάσει στην διεπιφάνεια Δότη-Δέκτη πριν χαθεί η ενέργεια διέγερσής του. Οργανικά φωτοβολταϊκά ετεροεπαφής όπως αυτό του σχήματος 1.4α) παρέχουν χαμηλό μήκος διάχυσης εξιτονίου, περίπου 10 nm ενώ το απαιτούμενο πάχος της στρώσης του δότη για να απορροφηθεί αρκετό φως είναι τουλάχιστον 100 nm [1]. Αν το πάχος της στρώσης του δότη ή του δέκτη είναι πολύ μεγάλο τότε τα εξιτόνια που παράγονται μακριά από την ετεροεπαφή μπορεί να επανασυνδεθούν πριν φθάσουν στην ετεροεπαφή [2].

Μια πιο επαρκής προσέγγιση είναι η μεικτή ετεροεπαφή που απεικονίζεται στο σχήμα 1.4β) η οποία απαιτεί μικρότερο μήκος διάχυσης εξιτονίου και επομένως αποφέρει πιο αποτελεσματική διάσπαση εξιτονίων. Επομένως, η διάταξη των φάσεων του δότη και δέκτη στο ενεργό υλικό, δηλαδή η μορφολογία, είναι πολύ σημαντική παράμετρος για την απόδοση ενός οργανικού φωτοβολταϊκού [1].



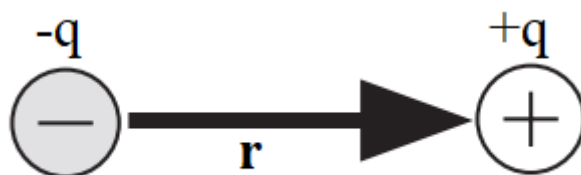
**Σχήμα 1.4:** Σχηματικό διάγραμμα μιας α) ετεροεπαφής και μιας β) μεικτής ετεροεπαφής.

Όπως είδαμε προηγουμένως, τα ενεργειακά επίπεδα αποτελούν έναν πολύ σημαντικό παράγοντα στα οργανικά φωτοβολταϊκά. Οι αλληλεπιδράσεις πόλωσης προκαλούν σημαντικές μεταβολές στα ενεργειακά επίπεδα, για αυτό τον λόγο θα δοθεί μεγάλη έμφαση σε αυτές στην παρουσία εργασίας.

## 1.2 Πόλωση

### 1.2.1 Διπολική ροπή και πόλωση

Η ηλεκτρική διπολική ροπή είναι ο συνδυασμός του θετικού φορτίου  $+q$  και του ίσου σε μέτρο αρνητικού φορτίου  $-q$ , όπως φαίνεται στο σχήμα 1.5 [4].

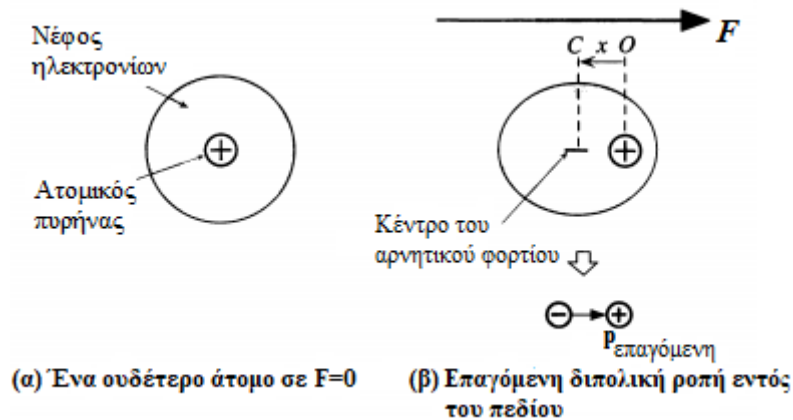


**Σχήμα 1.5:** Ορισμός της ηλεκτρικής διπολικής ροπής.

Αν  $\mathbf{r}$  είναι το διάνυσμα από το αρνητικό στο θετικό φορτίο, τότε η ηλεκτρική διπολική ροπή ορίζεται διανυσματικά ως:

$$\mathbf{p} = q\mathbf{r} \quad (1.1)$$

Σε ένα ουδέτερο άτομο το συνολικό φορτίο είναι μηδέν και το κέντρο του φορτίου των ηλεκτρονίων συμπίπτει κατά μέσο με το κέντρο του φορτίου του θετικού πυρήνα. Επομένως, το άτομο δεν έχει διπολική ροπή όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.6.(α). Όταν όμως το ουδέτερο άτομο τοποθετηθεί σε ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, τότε αναπτύσσει μια εξ επαγωγής διπολική ροπή. Τα ηλεκτρόνια έχουν πολύ μικρότερη μάζα από το θετικό πυρήνα επομένως μετατοπίζονται ευκολότερα από το πεδίο, οπότε προκύπτει διαχωρισμός του κέντρου του αρνητικού φορτίου από το κέντρο του θετικού φορτίου όπως φαίνεται στο σχήμα 1.6.(β). Ο διαχωρισμός του αρνητικού από το θετικό φορτίο ονομάζεται πόλωση. Αυτό το είδος πόλωσης ονομάζεται ηλεκτρονιακή πόλωση επειδή συνεπάγεται μετακίνηση ηλεκτρονίων [4].



**Σχήμα 1.6:** Η αρχή της ηλεκτρονιακής πόλωσης.

Η επαγόμενη διπολική ροπή είναι ανάλογη του ηλεκτρικού πεδίου  $\mathbf{F}$  που την προκαλεί:

$$\mathbf{p}_{\text{επαγ}} = \alpha \mathbf{F} \quad (1.2)$$

Όπου ο συντελεστής  $\alpha$  είναι η πολωσιμότητα του ατόμου και εξαρτάται από το μηχανισμό πόλωσης [4].

## 1.2.2 Η επίδραση της πόλωσης στα ενεργειακά επίπεδα

Οι ηλεκτροστατικές και επαγωγικές αλληλεπιδράσεις ευθύνονται για μεταβολές στα ενεργειακά επίπεδα των φορέων φορτίου σε οργανικούς ημιαγωγούς της τάξεως των eV [5]. Για αυτόν τον λόγο έχουν σημαντική επίπτωση στη μεταφορά φορτίου, σε μετρήσεις φωτοϊονισμού, στην έγχυση φορτίου σε διεπαφές μετάλλου-οργανικών και στον διαχωρισμό φορτίου σε οργανικές-οργανικές ετεροεπαφές για φωτοβολταϊκές εφαρμογές [6].

Τα ενεργειακά επίπεδα που σχετίζονται με την μεταφορά οπών και ηλεκτρονίων είναι το δυναμικό ιονισμού ή ενέργεια ιονισμού  $IP$  και η χημική συγγένεια  $EA$  αντίστοιχα, τα οποία δίνονται από τις σχέσεις:

$$IP = U^+ - U^0 \quad (1.3)$$

$$EA = U^0 - U^- \quad (1.4)$$

όπου  $U^0, U^+, U^-$  είναι οι ενέργειες του ουδέτερου, του θετικά και του αρνητικά φορτισμένου συστήματος αντίστοιχα.



Η ενέργεια που απαιτείται για τη δημιουργία ενός ηλεκτρονίου και μιας οπής ονομάζεται ενεργειακό χάσμα μεταφοράς:

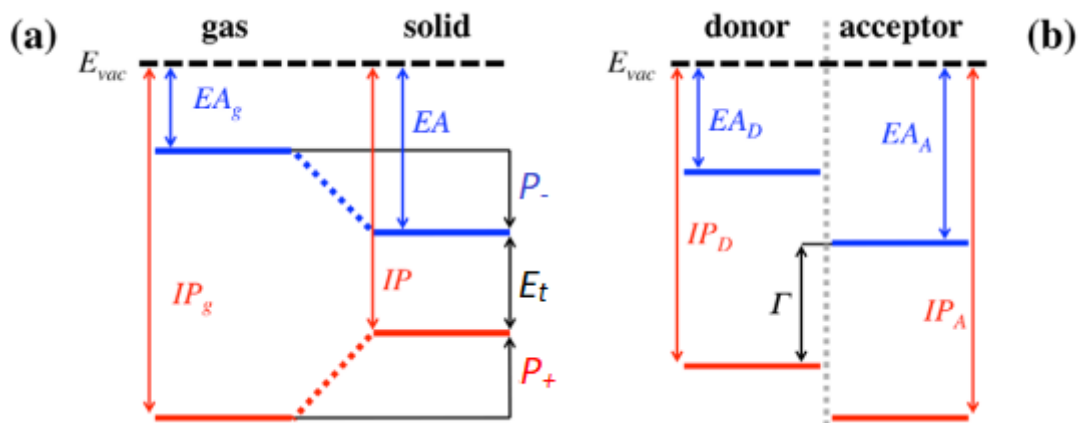
$$E_t = IP - EA \quad (1.5)$$

Η συνεισφορά των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων στην ενέργεια των φορτισμένων διεγέρσεων μπορεί να προσδιοριστεί ως η μετατόπιση του δυναμικού ιονισμού και της χημικής συγγένειας σε ένα μέσο (κρύσταλλο, άμορφο στερεό, διεπιφάνεια, υγρό) σε σχέση με την αέρια φάση:

$$P_+ = IP - IP^g \quad (1.6)$$

$$P_- = EA^g - EA \quad (1.7)$$

Όπου  $IP, EA$  το δυναμικό ιονισμού και η χημική συγγένεια της στερεής φάσης ενώ  $IP^g, EA^g$  είναι το δυναμικό ιονισμού και η χημική συγγένεια της αέριας φάσης (ενός μορίου). Οι διαφορές αυτές ονομάζονται ενέργειες πόλωσης και ενδέχεται αυτή η ονομασία να ακούγεται παραπλανητική, διότι περιέχουν μια ηλεκτροστατική συνεισφορά, μια συνεισφορά πόλωσης και έναν πρόσθετο όρο λόγω της μοριακής δομικής χαλάρωσης κατά τον ιονισμό, την εσωτερική ενέργεια αναδιοργάνωσης [6-7]. Οι ενέργειες πόλωσης απεικονίζονται στο Σχήμα 1.7.



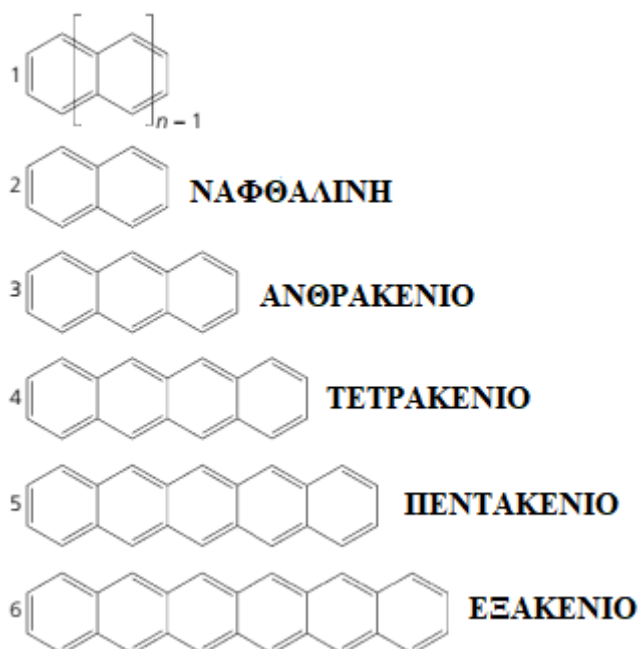
**Σχήμα 1.7:** (a) Διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων που απεικονίζει το δυναμικό ιονισμού και την ηλεκτρονική συγγένεια σε αέρια και σε στερεή φάση, τις ενέργειες πόλωσης  $P^\pm$  και το χάσμα μεταφοράς  $E_t$ . (b) Ενεργειακά επίπεδα της διεπαφής δότη/δέκτη.

Για μία ετεροεπαφή σαν αυτή του σχήματος 1.7b το φωτοβολταϊκό χάσμα ορίζεται ως:

$$\Gamma = IP_D - EA_A \quad (1.8)$$

### 1.3 Ολιγοακένια

Τα ολιγοακένια είναι μοριακοί κρύσταλλοι που ανήκουν στην κατηγορία των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons - PAHs) και έχουν μελετηθεί εκτενώς σε θεωρητικό και πειραματικό επίπεδο διότι παρουσιάζουν εξαιρετικές οπτικο-ηλεκτρονικές ιδιότητες. Υπάρχουν άπλετα πειραματικά δεδομένα για τα ολιγοακένια στη βιβλιογραφία, γεγονός που τα καθιστά εξαιρετικά σημεία αναφοράς για υπολογιστικές μεθόδους. Τα ολιγοακένια είναι οργανικοί ημιαγωγοί οι οποίοι αποτελούνται από δακτυλίους βενζολίου όπως απεικονίζεται στο σχήμα 1.8 [8-9].



**Σχήμα 1.8:** Ολιγοακένια.

Το τετρακένιο και το πεντακένιο παρουσιάζουν σχετικά υψηλό μήκος διάχυσης εξιτονίων και σχετικά υψηλή κινητικότητα φορέων για αυτό και χρησιμοποιούνται ως δότες

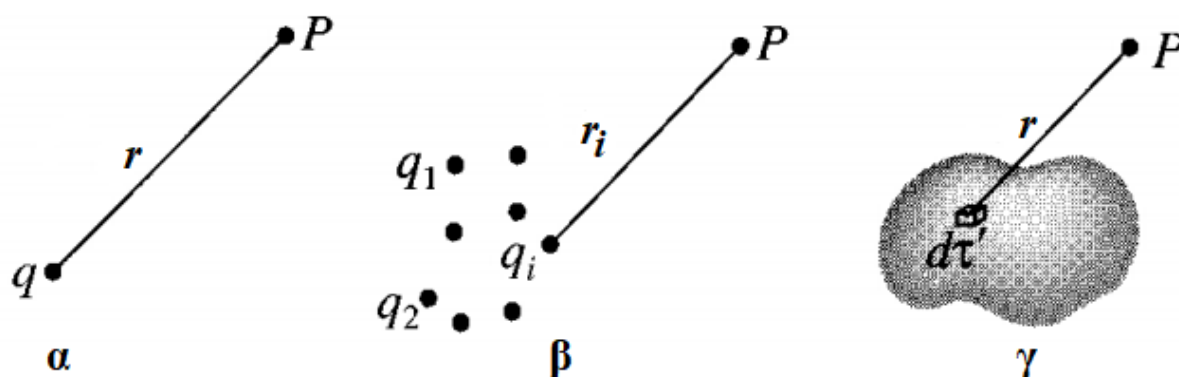
ηλεκτρονίων στα οργανικά φωτοβολταϊκά [10-11]. Το τετρακένιο χρησιμοποιείται επίσης στα οργανικά τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (OFET) και στις οργανικές διόδους εκπομπής φωτός (OLED) [12]. Το πεντακένιο χρησιμοποιείται επίσης στα οργανικά τρανζίστορ λεπτού υμενίου (OTFT) και στα οργανικά τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (OFET) [13-14].

## 1.4 Μερικά ατομικά φορτία

Τα ηλεκτραρνητικά στοιχεία έλκουν τα ηλεκτρόνια περισσότερο από ότι τα λιγότερα ηλεκτραρνητικά προκαλώντας μία άνιση κατανομή φορτίου σε ένα μόριο. Ένας δημοφιλής τρόπος περιγραφής αυτής της κατανομής φορτίου είναι η ανάθεση σημειακών φορτίων σε κάθε άτομο. Αυτά τα φορτία ονομάζονται μερικά ατομικά φορτία και τίθενται έτσι ώστε να αναπαράγουν ηλεκτροστατικές ιδιότητες του μορίου όπως το ηλεκτροστατικό δυναμικό [15].

Το ηλεκτροστατικό δυναμικό ενός σημειακού φορτίου  $q$  που απέχει απόσταση  $r$  από ένα σημείο  $P$  όπως φαίνεται στο σχήμα 1.9α υπολογίζεται ως:

$$V(P) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{r} \quad (1.9)$$



**Σχήμα 1.9:** Το ηλεκτροστατικό δυναμικό: α) ενός σημειακού φορτίου, β) ενός συνόλου φορτίων και γ) μιας συνεχούς κατανομής φορτίου.

Για ένα σύνολο  $N$  φορτίων όπως φαίνεται στο σχήμα 1.9β το ηλεκτροστατικό δυναμικό υπολογίζεται ως:

$$V(P) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \frac{q_i}{r_i} \quad (1.10)$$

Για μία συνεχόμενη κατανομή φορτίου όπως φαίνεται στο σχήμα 1.9γ το ηλεκτροστατικό δυναμικό υπολογίζεται ως:

$$V(P) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r} d\tau \quad (1.11)$$

όπου  $\rho(\mathbf{r})$  η πυκνότητα φορτίου [16].

Υπάρχουν αρκετά μοντέλα προσδιορισμού των μερικών ατομικών φορτίων μέσω της μοριακής κατανομής φορτίου επειδή τα μερικά ατομικά φορτία δεν είναι φυσικά παρατηρήσιμα μεγέθη ούτε υπάρχει αυστηρός κβαντομηχανικός ορισμός για αυτά [17]. Παραμένει αναπάντητο το ερώτημα για το ποιο μοντέλο είναι πιο αποτελεσματικό γενικότερα ωστόσο στην παρούσα εργασία μπορούμε να βγάλουμε σαφή συμπεράσματα όσον αφορά την καταλληλότητα ορισμένων μοντέλων για την περιγραφή αλληλεπιδράσεων πόλωσης. Τα μοντέλα προσδιορισμού των μερικών ατομικών φορτίων μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες [17].

Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν τα μοντέλα που βασίζονται στο διαχωρισμό της μοριακής κυματοσυνάρτησης σε ατομικές συνεισφορές μέσω μιας συνάρτησης βάσης. Σε αυτήν την κατηγορία ανήκει η ανάλυση πληθυσμού Mulliken [18] η οποία θα χρησιμοποιηθεί στην παρουσία εργασία. Είναι μια απλή και γρήγορη μέθοδος ωστόσο εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την συνάρτηση βάσης που θα επιλεγεί, οδηγώντας σε διαφορετικά αποτελέσματα.

Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν τα μοντέλα τα οποία διαχωρίζουν την μοριακή ηλεκτρονική πυκνότητα σε ατομικές περιοχές στον φυσικό χώρο. Ένα τέτοιο μοντέλο είναι αυτό του Hirshfeld [19] όπου το φορτίο του κάθε ατόμου υπολογίζεται υποθέτοντας ότι η ηλεκτρονική πυκνότητα σε κάθε σημείο μοιράζεται μεταξύ των γύρω ατόμων σε αναλογία με τις ηλεκτρονικές πυκνότητες των ελεύθερων ατόμων στις συγκεκριμένες αποστάσεις από τον πυρήνα.

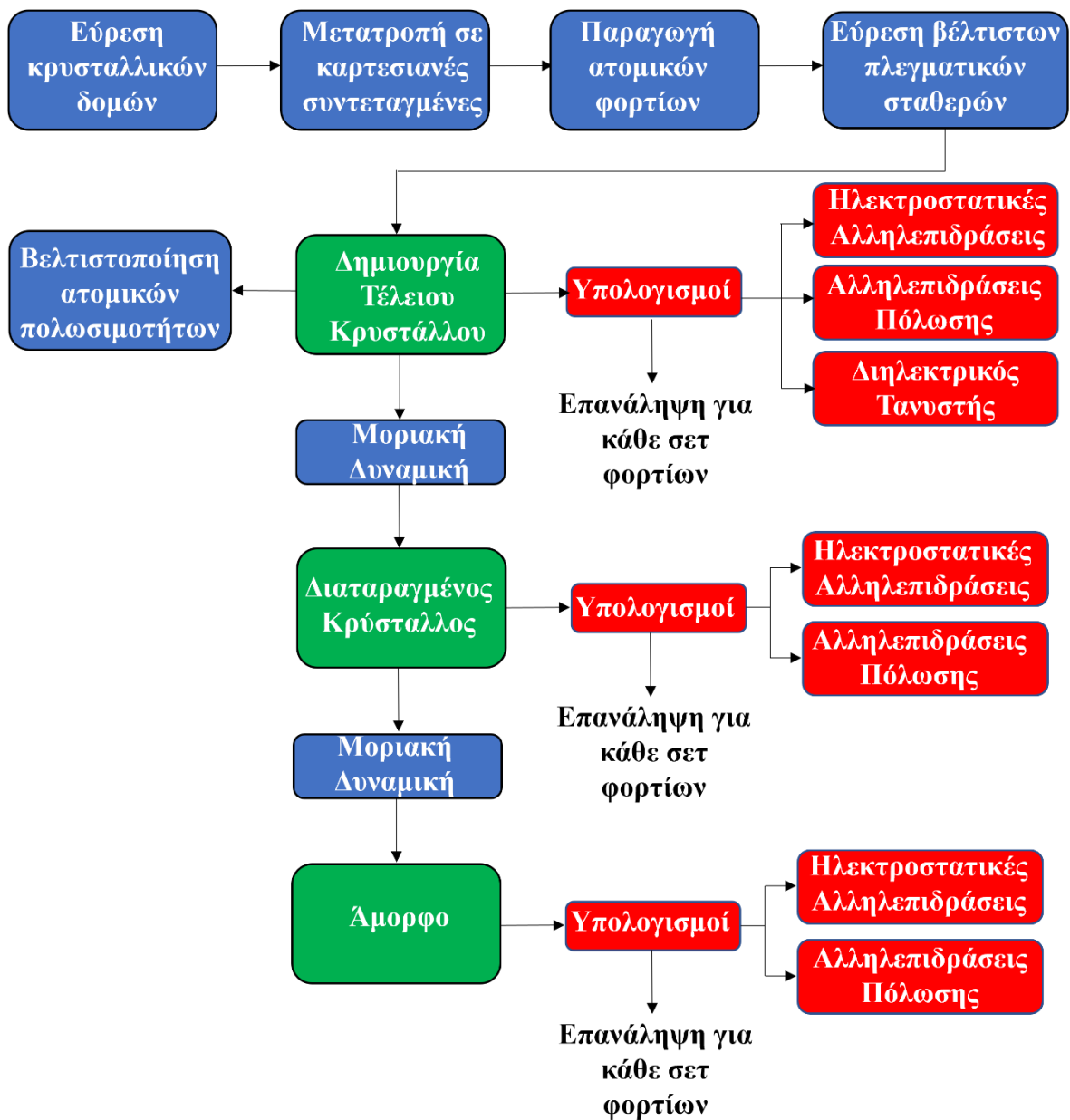
Τέλος, στην Τρίτη κατηγορία ανήκουν τα μοντέλα τα οποία βασίζονται στην αναπαραγωγή του μοριακού ηλεκτροστατικού δυναμικού (MEP). Τα μερικά ατομικά φορτία τίθενται έτσι ώστε να αναπαράγουν το μοριακό ηλεκτροστατικό δυναμικό σε σημεία γύρω από το μόριο [17]. Δημοφιλή μοντέλα αυτής της κατηγορίας είναι τα MKS [20-21] CHELP[22] και τα RESP[23] και AM1-BCC[24] τα οποία θα χρησιμοποιηθούν στην παρούσα εργασία.

## Κεφάλαιο 2

### Υπολογιστική διαδικασία

#### 2.1 Σύνοψη

Στην παρούσα εργασία θα διερευνηθεί η επίπτωση των μερικών ατομικών φορτίων στις αλληλεπιδράσεις πόλωσης σε οργανικά ηλεκτρονικά υλικά. Πιο συγκεκριμένα θα υπολογιστούν οι ενέργειες πόλωσης και οι διηλεκτρικοί τανυστές για γραμμικά ολιγοακένια. Αυτές τις ποσότητες υπολόγισε ο D'Avino το 2014 λαμβάνοντας υπόψη μονάχα τέλειες κρυσταλλικές δομές και χρησιμοποιώντας ένα σετ ατομικών φορτίων [7]. Στην παρούσα εργασία λάβαμε υπόψη και τις δομές του διαταραγμένου κρυστάλλου και του άμορφου υλικού, πραγματοποιώντας τους υπολογισμούς για 3 διαφορετικά σετ ατομικών φορτίων κάτι που δεν έχει επαναληφθεί στο παρελθόν διότι απαιτεί εξαιρετικά υψηλό υπολογιστικό κόστος. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε απεικονίζεται στο σχήμα 2.1.



Σχήμα 2.1: Η διαδικασία που ακολουθήθηκε.

## 2.2 Εύρεση κρυσταλλικών δομών

Τα μόρια που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι η ναφθαλίνη, το ανθρακένιο, το τετρακένιο και το πεντακένιο. Οι κρυσταλλικές δομές των μορίων λήφθηκαν από το Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) [25] οι οποίες είναι οι NAPHTA06 [26],

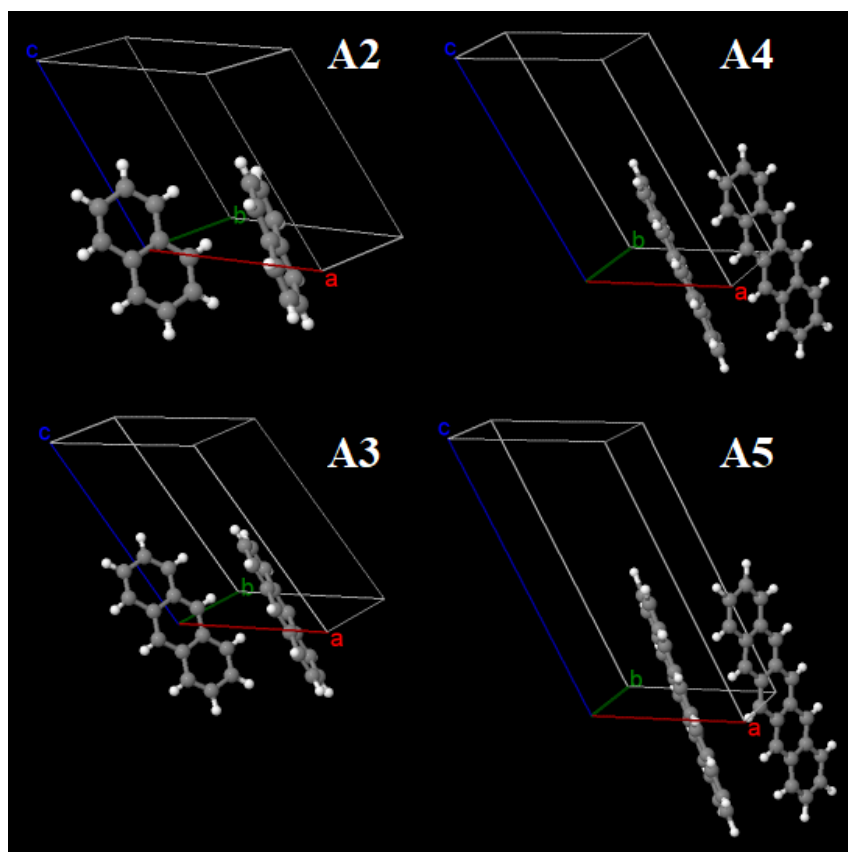
ANTCEN09 [27], TETCEN [28] και PENCEN [28] υπό τη μορφή αρχείων cif. Τα αρχεία cif (Crystallographic Information File) περιέχουν τις πλεγματικές σταθερές και τις γωνίες της μοναδιαίας κυψελίδας καθώς και τις συντεταγμένες των ατόμων. Οι συντεταγμένες των ατόμων σε αυτά τα αρχεία είναι εκφρασμένες σε κλασματικές συντεταγμένες και πρέπει να μετατραπούν σε καρτεσιανές. Οι πλεγματικές σταθερές  $a, b, c$  και οι γωνίες  $\alpha, \beta, \gamma$  της μοναδιαίας κυψελίδας του κάθε μορίου παρουσιάζονται στον πίνακα 2.1, όπου A2 είναι η ναφθαλίνη, A3 το ανθρακένιο, A4 το τετρακένιο, A5 το πεντακένιο.

**Πίνακας 2.1:** Οι πλεγματικές σταθερές και οι γωνίες της μοναδιαίας κυψελίδας του κάθε μορίου.

	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b><math>\beta</math></b>	<b><math>\gamma</math></b>
<b>A2</b>	8.1080	5.9397	8.6472	90.0000	124.3790	90.0000
<b>A3</b>	8.4144	5.9903	11.0953	90.0000	125.2930	90.0000
<b>A4</b>	7.9000	6.0300	13.5300	100.3000	113.2000	86.3000
<b>A5</b>	7.9000	6.0600	16.0100	101.9000	112.6000	85.8000

## 2.3 Μετατροπή σε καρτεσιανές συντεταγμένες

Η μετατροπή σε καρτεσιανές συντεταγμένες είναι απαραίτητη για την παραγωγή των ατομικών φορτίων και τη δημιουργία της υπερκυψελίδας (supercell) και πραγματοποιήθηκε με το jmol [29]. Από τα αρχεία cif εξήχθησαν οι συντεταγμένες του μεμονωμένου μορίου και της μοναδιαίας κυψελίδας σε δύο αρχεία pdb (Protein Data Bank) τα οποία είναι απαραίτητα για την παραγωγή των ατομικών φορτίων και την δημιουργία της υπερκυψελίδας αντίστοιχα. Οι μοναδιαίες κυψελίδες των μορίων απεικονίζονται στο σχήμα 2.2.



**Σχήμα 2.2:** Οι μοναδιαίες κυψελίδες των μορίων.

Όπου A2 η ναφθαλίνη, A3 το ανθρακένιο, A4 το τετρακένιο και A5 το πεντακένιο. Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.2, η ναφθαλίνη και το ανθρακένιο κρυσταλλώνονται στο μονοκλινές κρυσταλλικό σύστημα ενώ το τετρακένιο και το πεντακένιο στο τρικλινές. Τέλος, όλες οι μοναδιαίες κυψελίδες περιέχουν δύο μόρια.

## 2.4 Παραγωγή ατομικών φορτίων

Οι μέθοδοι προσδιορισμού ατομικών φορτίων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι οι RESP, AM1-BCC και Mulliken Population Analysis. Για κάθε μόριο παράχθηκαν ατομικά φορτία για το ουδέτερο μόριο, το ανιόν και το κατιόν τα οποία αποθηκεύτηκαν σε 3 ξεχωριστά αρχεία .mol2.



## 2.4.1 RESP

Οι μέθοδοι παραγωγής ατομικών φορτίων που βασίζονται στο μοριακό ηλεκτροστατικό δυναμικό μπορούν να αναπαράγουν τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ μορίων αρκετά καλά και χρησιμοποιούνται για την κατασκευή πεδίων δυνάμεων. Ωστόσο, το μοριακό ηλεκτροστατικό δυναμικό είναι ένα χαρακτηριστικό της επιφάνειας και κατά την προσαρμογή των ελαχίστων τετραγώνων τα σημεία εντός της ακτίνας Van der Waals του μορίου δεν λαμβάνονται υπόψη. Για αυτόν τον λόγο αυτές οι μέθοδοι δεν είναι κατάλληλες για μεγάλα συστήματα στα οποία υπάρχουν «θαμμένα άτομα» βαθιά στο μόριο [30]. Την λύση σε αυτό το πρόβλημα έδωσε ο Kollman εισάγοντας μια συνάρτηση ποινής στο μοντέλο RESP (Restrained Potential) [23]. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής:

Αρχικά πραγματοποιήθηκε βελτιστοποίηση της γεωμετρίας του μορίου σε επίπεδο B3LYP/6-31G(d,p) με το λογισμικό Gaussian 03 [31]. Έπειτα πραγματοποιήθηκε ο υπολογισμός του ηλεκτροστατικού δυναμικού  $V_i$  σε σημεία που βρίσκονται εκτός της ακτίνας Van der Waals του μορίου, με μεθόδους πρώτων αρχών σε επίπεδο HF/6-31G\*, με το λογισμικό Gaussian 03.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε προσαρμογή ελαχίστων τετραγώνων για την τοποθέτηση των φορτίων  $q_j$  σε κάθε ατομικό κέντρο  $j$  στο μόριο, χρησιμοποιώντας το Antechamber [32]. Το υπολογισθέν ηλεκτροστατικό δυναμικό  $\hat{V}_i$  δίνεται από τη σχέση:

$$\hat{V}_i = \sum_j \frac{q_j}{r_{ij}} \quad (2.1)$$

Η ποσότητα που θέλουμε να ελαχιστοποιηθεί ορίζεται ως:

$$\chi_{esp}^2 = \sum_i (V_i - \hat{V}_i)^2 \quad (2.2)$$

Στο ελάχιστο:

$$\partial(\chi_{esp}^2)/\partial q_j = 0 \quad (2.3)$$

όπου

$$\frac{\partial(\chi_{esp}^2)}{\partial q_j} = -2 \sum_i \frac{V_i - \hat{V}_i}{r_{ij}} = 0 \quad (2.4)$$

έτσι προκύπτει ένα σύστημα εξισώσεων το οποίο μπορεί να λυθεί υπό μορφή πινάκων, σε συνδυασμό με τον περιορισμό ότι το άθροισμα όλων των φορτίων πρέπει να ισούται με το συνολικό φορτίο του μορίου.

Με την προσθήκη μιας συνάρτησης ποινής η ποσότητα που θέλουμε να ελαχιστοποιηθεί γίνεται:

$$\chi^2 = \chi_{esp}^2 + \chi_{rstr}^2 \quad (2.5)$$

οπότε το ελάχιστο γίνεται:

$$\frac{\partial(\chi^2)}{\partial q_j} = \frac{\partial(\chi_{esp}^2)}{\partial q_j} + \frac{\partial(\chi_{rstr}^2)}{\partial q_j} = 0 \quad (2.6)$$

Η συνάρτηση ποινής έχει μορφή υπερβολής:

$$\chi_{rstr}^2 = a \sum_j ((q_j^2 + b^2)^{1/2} - b) \quad (2.7)$$

όπου  $a$  είναι ένας συντελεστής που καθορίζει τα ασυμπτωτικά όρια της ισχύς του περιορισμού και το  $b$  καθορίζει τη «σφικτότητα» της υπερβολής γύρω από το ελάχιστο. Ο δεύτερος όρος της εξίσωσης 2.6 γίνεται:

$$\frac{\partial(\chi_{rstr}^2)}{\partial q_j} = a q_j (q_j^2 + b^2)^{-1/2} \quad (2.8)$$

Το νέο σύστημα εξισώσεων που ορίζεται από την εξίσωση 2.6 μπορεί να εκφραστεί υπό μορφή πινάκων, όπου λύνοντας την εξίσωση:

$$\mathbf{Aq} = \mathbf{B} \quad (2.9)$$

για το διάνυσμα των φορτίων  $\mathbf{q}$  διατηρείται η κανονική μορφή του  $\mathbf{A}$  για τα μη διαγώνια στοιχεία που είναι ανεξάρτητα από το ηλεκτροστατικό δυναμικό:

$$A_{jk} = \sum_i \frac{1}{r_{ij}r_{ik}} \quad (2.10)$$

αλλά τα διαγώνια στοιχεία που εξαρτώνται από το ηλεκτροστατικό δυναμικό δίνονται από την εξίσωση:

$$A_{jj} = \sum_i \frac{1}{r_{ij}^2} + \frac{\partial(\chi_{rstr}^2)}{\partial q_j} \quad (2.11)$$

και τα στοιχεία του  $\mathbf{B}$  που εξαρτώνται από το ηλεκτροστατικό δυναμικό είναι:

$$B_j = \sum_i \frac{V_i}{r_{ij}} \quad (2.12)$$

Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε ξεχωριστά για το ουδέτερο μόριο, το ανιόν και το κατιόν.

## 2.4.2 AM1-BCC

Η μέθοδος AM1-BCC είναι μία απλή και γρήγορη μέθοδος η οποία παράγει υψηλής ποιότητας ατομικά φορτία που αναπαράγουν το ηλεκτροστατικό δυναμικό σε επίπεδο θεωρίας HF/6-31G\* [24]. Χαρακτηριστικά που οφείλονται στην ηλεκτρονική δομή όπως το τυπικό φορτίο και ο απεντοπισμός ηλεκτρονίων περιγράφονται αρχικά από τα φορτία πληθυσμού AM1 ενώ έπειτα προστίθενται απλές αθροιστικές διορθώσεις φορτίων δεσμών (BCC) για να παραχθούν τα τελικά AM1-BCC φορτία:

$$q_j^{AM1-BCC} = q_j^{AM1} + q_j^{BCC} \quad (2.13)$$

Τα φορτία  $q_j^{BCC}$  εξαρτώνται μονάχα από τους άμεσους δεσμικούς γείτονες του ατόμου  $j$  και υπολογίζονται ως:

$$q_j^{BCC} = \sum_{a=1}^{nb} T_{ja} B_a \quad (2.14)$$

όπου  $T_{ja}$  είναι ο πίνακας συνδεσιμότητας δεσμού,  $B_a$  είναι το BCC για τον τύπο δεσμού  $a$  και το άθροισμα πραγματοποιείται για όλους τους άμεσους δεσμικούς γείτονες του ατόμου  $j$ .

Ο προσδιορισμός των φορτίων AM1-BCC πραγματοποιήθηκε με το Antechamber μόνο για το ουδέτερο μόριο επειδή αυτή η μέθοδος δεν είναι κατάλληλη για ιόντα όπως το RESP. Έτσι, για την παραγωγή των φορτίων για το κατιόν απλά προσθέσαμε σε κάθε ουδέτερο ατομικό φορτίο εξίσου επιπλέον φορτίο έτσι ώστε το άθροισμα όλων των φορτίων του μορίου να ισούται με +1. Ομοίως για το ανιόν αφαιρώντας όμως έτσι ώστε το άθροισμα όλων των φορτίων του μορίου να είναι -1.

### 2.4.3 Mulliken

Η ανάλυση πληθυσμού Mulliken αναπτύχθηκε από τον Mulliken το 1955 και βασίζεται στο διαχωρισμό της μοριακής κυματοσυνάρτησης σε ατομικές συνεισφορές μέσω μιας συνάρτησης βάσης [18]. Αν οι συντελεστές των συναρτήσεων βάσης στο μοριακό τροχιακό είναι  $C_{\mu i}$  για τη  $\mu$ -οστή συνάρτηση βάσης στο  $i$ -οστό μοριακό τροχιακό, τότε οι όροι του πίνακα πυκνότητας είναι:

$$D_{\mu\nu} = 2 \sum_i C_{\mu i} C_{\nu i}^* \quad (2.15)$$

Ο πίνακας πληθυσμού ορίζεται ως:

$$P_{\mu\nu} = D_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (2.16)$$

όπου  $S$  είναι ο πίνακας επικάλυψης των συναρτήσεων βάσης. Το άθροισμα όλων των όρων του  $P_{\mu\nu}$  για όλα τα  $\mu$  είναι το μεικτό άθροισμα τροχιακού για το τροχιακό  $\nu$ ,  $GOP_\nu$ . Το άθροισμα των μεικτών αθροισμάτων των τροχιακών ισούται με  $N$ , το συνολικό αριθμό ηλεκτρονίων. Ο πληθυσμός Mulliken αναθέτει ένα ηλεκτρονικό φορτίο σε ένα άτομο  $A$ , γνωστό ως μεικτός ατομικός πληθυσμός  $GAP_A$ , ως το άθροισμα του  $GOP_\nu$  για όλα τα τροχιακά  $\nu$  που ανήκουν στο άτομο  $A$ . Το φορτίο  $Q_A$  ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ του αριθμού των ηλεκτρονίων στο απομονωμένο ελεύθερο άτομο, ο οποίος είναι ο ατομικός αριθμός  $Z_A$  και του μεικτού ατομικού πληθυσμού:

$$Q_A = Z_A - GAP_A \quad (2.17)$$

Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιήθηκε για το ουδέτερο μόριο το ανιόν και το κατιόν με το Gaussian 03. Η συγκεκριμένη μέθοδος είναι απλή και γρήγορη ωστόσο παρουσιάζει ένα εξαιρετικά μεγάλο μειονέκτημα. Παρουσιάζει υψηλή εξάρτηση από τη συνάρτηση βάσης που θα χρησιμοποιηθεί, οδηγώντας σε διαφορετικά αποτελέσματα για διαφορετικές συναρτήσεις βάσης [33].

## 2.5 Εύρεση βέλτιστων πλεγματικών σταθερών

Οι κρυσταλλικές δομές που ελήφθησαν από το CCDC βασίζονται σε πειραματικά δεδομένα για αυτό και υπάρχουν αρκετές δομές για κάθε μόριο οι οποίες εμφανίζουν διαφορετικές πλεγματικές σταθερές. Για αυτόν το λόγο είναι αναγκαία η εύρεση των βέλτιστων πλεγματικών σταθερών. Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι έπρεπε να βρεθεί ο κατάλληλος συνδυασμός των  $a, b, c$  για τον οποίο ελαχιστοποιείται η ενέργεια του συστήματος.

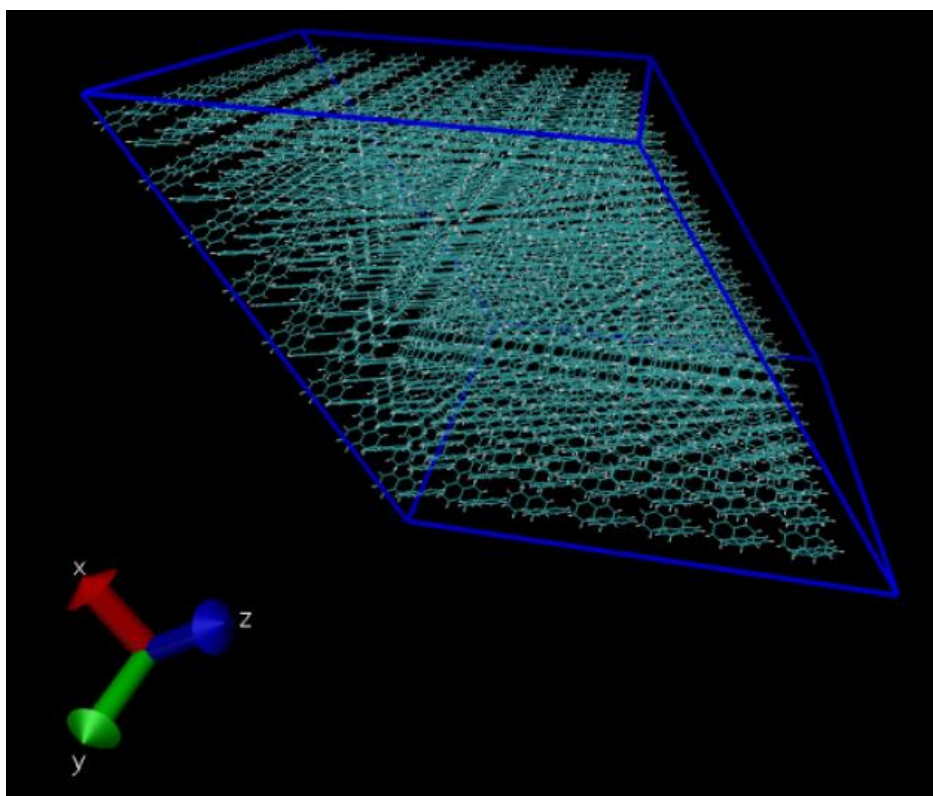
Για καθένα από τα  $a, b, c$  δημιουργήθηκε μια διαμέριση 40 σημείων μέσα σε ένα εύρος  $\pm 10\%$  από την πειραματική τιμή του αρχείου cif. Συνολικά εξετάστηκαν 64000 διαφορετικοί συνδυασμοί όπου για τον καθένα δημιουργήθηκε μια υπερκυψελίδα  $8 \times 10 \times 7$  και υπολογίστηκε μέσω του NAMD η ενέργεια του κάθε συστήματος. Το σύστημα με την ελάχιστη ενέργεια αντιστοιχεί στις βέλτιστες πλεγματικές σταθερές. Οι αρχικές και οι βέλτιστες πλεγματικές σταθερές παρουσιάζονται στον πίνακα 2.2.

**Πίνακας 2.2:** Αρχικές και βέλτιστες πλεγματικές σταθερές.

		<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>a</b>	<b>β</b>	<b>γ</b>
<b>A2</b>	<b>initial</b>	8.1080	5.9397	8.6472	90.0000	124.3790	90.0000
	<b>optimized</b>	8.1485	5.8506	8.6472	90.0000	124.3790	90.0000
<b>A3</b>	<b>initial</b>	8.4144	5.9903	11.0953	90.0000	125.2930	90.0000
	<b>optimized</b>	8.4565	5.8705	11.0953	90.0000	125.2930	90.0000
<b>A4</b>	<b>initial</b>	7.9000	6.0300	13.5300	100.3000	113.2000	86.3000
	<b>optimized</b>	7.8605	5.8792	13.3270	100.3000	113.2000	86.3000
<b>A5</b>	<b>initial</b>	7.9000	6.0600	16.0100	101.9000	112.6000	85.8000
	<b>optimized</b>	7.9395	5.8782	16.0100	101.9000	112.6000	85.8000

## 2.6 Δημιουργία τέλειου κρυστάλλου

Έχοντας βρει τις βέλτιστες πλεγματικές σταθερές μπορούμε πλέον να κατασκευάσουμε τον τέλειο κρύσταλλο. Κατασκευάστηκε μια υπερκυψελίδα  $8 \times 10 \times 7$  για κάθε μόριο με έναν κώδικα γραμμένο σε Fortran 90 από τον Υ.Δ Κακλαμάνη Κωνσταντίνο. Η κάθε υπερκυψελίδα περιέχει 1120 μόρια, με το μικρότερο σύστημα να αποτελείται από 20160 άτομα ενώ το μεγαλύτερο από 40320. Στο σχήμα 2.3 απεικονίζεται ο τέλειος κρύσταλλος της ναφθαλίνης.



Σχήμα 2.3: Ο τέλειος κρύσταλλος της ναφθαλίνης.

## 2.7 Βελτιστοποίηση ατομικών πολωσιμοτήτων

Η ατομική πολωσιμότητα είναι ένα μη παρατηρήσιμο μέγεθος και μπορεί να προσδιοριστεί μέσω της μοριακής πολωσιμότητας είτε πειραματικά είτε κβαντομηχανικά. Στη βιβλιογραφία υπάρχουν τιμές αναφοράς για ατομικές πολωσιμότητες οι οποίες υπολογίστηκαν

με τη βοήθεια του πεδίου δυνάμεων AMOEBA και θα χρησιμοποιηθούν στην παρούσα εργασία οι οποίες φαίνονται στον πίνακα 2.3. Αυτές οι τιμές μπορούν να βελτιστοποιηθούν και να χρησιμοποιηθούν στους υπολογισμούς. Η μέθοδος βασίζεται σε 3 βήματα τα οποία είναι I) μία προσέγγιση πρώτων αρχών σε κβαντο-μηχανικό επίπεδο, II) μια κλασική προσέγγιση βασισμένη σε ορισμένες υποθέσεις και προσεγγίσεις σε ατομική κλίμακα και III) μία διαδικασία βελτιστοποίησης.

#### I) Προσέγγιση πρώτων αρχών

Παρουσία ενός ασθενούς ηλεκτρικού πεδίου  $F$  η συνολική ενέργεια του συστήματος μπορεί να εκφραστεί ως ανάπτυγμα Taylor:

$$U = U^{(0)} - \mu^\beta F^\beta - \frac{1}{2} \alpha^{\beta\gamma} F^\beta F^\gamma + \dots O(F^3) \quad (2.18)$$

όπου  $U^{(0)}$  η ενέργεια του αδιατάρακτου συστήματος,  $\mu^\beta$  είναι η μοριακή διπολική ροπή,  $\alpha^{\beta\gamma}$  είναι τα στοιχεία του τανυστή της μοριακής πολωσιμότητας και  $\beta, \gamma$  είναι τα  $x, y, z$ . Τα στοιχεία του τανυστή της μοριακής πολωσιμότητας μπορούν να εξαχθούν μέσω των εξισώσεων:

$$\mu^\beta = \frac{\partial U}{\partial F^\beta}, \quad \alpha^{\beta\gamma} = \frac{\partial^2 U}{\partial F^\beta \partial F^\gamma} \quad (2.19)$$

#### II) Κλασική προσέγγιση

Στην κλασική προσέγγιση το μόριο σε ουδέτερη ή φορτισμένη κατάσταση θεωρείται ως μία συλλογή  $N$  ισοτροπικών ατομικών πολωσιμοτήτων. Όταν το σύστημα τοποθετείται σε ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο  $F$ , τότε μια ατομική διπολική ροπή μπορεί να επαχθεί σε κάθε ατομική θέση σύμφωνα με την εξίσωση:

$$p_i^\beta = \alpha_i \left[ F_i^\beta + \sum_j T_{ij}^{\beta\gamma} p_j^\gamma \right], \quad \beta, \gamma = x, y, z \quad (2.20)$$

όπου  $p_i^\beta$  είναι η συνιστώσα της επαγόμενης διπολικής ροπής στο άτομο  $i$  και  $\alpha_i$  είναι η αντίστοιχη ισοτροπική ατομική πολωσιμότητά του. Ο πρώτος όρος μέσα στην αγκύλη είναι η

συνιστώσα του εξωτερικού πεδίου που επάγει άμεσα το δίπολο, ενώ ο δεύτερος όρος είναι το διπολικό πεδίο που παράγεται από όλα τα υπόλοιπα επαγόμενα δίπολα μέσα στο μόριο, επάγοντας αμοιβαία το δίπολο στη θέση  $i$ , με τον  $T_{ij}^{\beta\gamma}$  να είναι ο τανυστής αλληλεπίδρασης για το διπολικό πεδίο. Επιπλέον, λαμβάνεται υπόψιν ένα τροποποιημένο σχήμα αλληλεπιδράσεων μεταξύ διπόλων βασισμένο στο μοντέλο του Thole [35]. Το συγκεκριμένο μοντέλο υποθέτει μια κανονικοποιημένη απλωμένη κατανομή για την διαμόρφωση φορτίου του κάθε ατόμου αντί της αναπαράστασης σημειακών φορτίων για να εξαλείψει προβλήματα στους υπολογισμούς που προκύπτουν όταν δύο σημειακά δίπολα βρίσκονται πολύ κοντά. Στην παρούσα εργασία θα χρησιμοποιηθεί η εκθετική συναρτησιακή μορφή για την κατανομή φορτίου η οποία εισήχθη από τον Thole και χρησιμοποιείται από το πολώσιμο πεδίο δυνάμεων AMOEBA [36], η οποία είναι:

$$\rho(u_{ij}) = \frac{3w}{4\pi} \exp(-wu_{ij}^3), \quad u_{ij} = r_{ij}/(\alpha_i\alpha_j)^{1/6} \quad (2.21)$$

Όπου  $u_{ij}$  είναι μία ενεργή αδιάστατη απόσταση,  $\alpha_i, \alpha_j$  οι πολωσιμότητες των ατόμων  $i$  και  $j$  και  $w$  είναι ο παράγοντας απόσβεσης του Thole οποίος ελέγχει την ισχύ της απόσβεσης σε κοντινή απόσταση. Η κατανομή φορτίου της εξίσωσης (2.21) τροποποιεί τον τανυστή αλληλεπίδρασης διπολικού πεδίου με τον ακόλουθο τρόπο:

$$T_{ij}^{\beta\gamma} = \frac{3r_{ij}^\beta r_{ij}^\gamma}{r_{ij}^5} - \frac{\delta_{\beta\gamma}}{r_{ij}^3} \rightarrow \frac{3r_{ij}^\beta r_{ij}^\gamma}{r_{ij}^5} f_5(u_{ij}) - \frac{\delta_{\beta\gamma}}{r_{ij}^3} f_3(u_{ij}) \quad (2.22)$$

Το αριστερό μέρος του βέλους της εξίσωσης (2.22) είναι ο τανυστής του διπολικού πεδίου που αντιστοιχεί σε ένα ζεύγος ιδανικών σημειακών διπόλων, ενώ το δεξί μέρος είναι η τελική έκφραση με τις εκθετικές συναρτήσεις απόσβεσης  $f_3(u_{ij})$  και  $f_5(u_{ij})$ ,  $r_{ij}$  είναι η απόσταση μεταξύ των θέσεων  $i$  και  $j$  και  $\delta_{\beta\gamma}$  είναι η συνάρτηση δέλτα του Kronecker. Οι συναρτήσεις απόσβεσης  $f_3(u_{ij})$  και  $f_5(u_{ij})$  δίνονται από τις εξισώσεις:

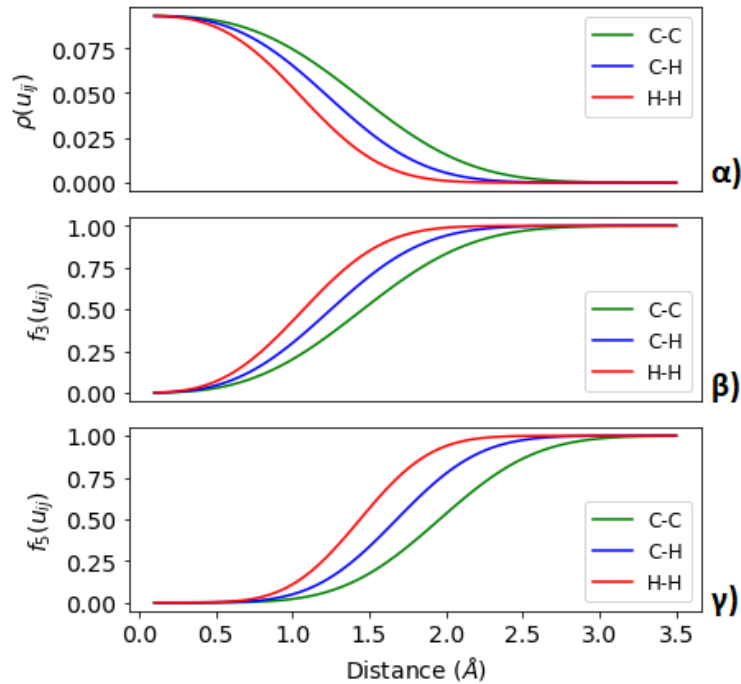
$$f_3(u_{ij}) = 1 - \exp(-wu_{ij}^3) \quad (2.23)$$

$$f_5(u_{ij}) = 1 - (1 + wu_{ij}^3)\exp(-wu_{ij}^3) \quad (2.24)$$

Οι συναρτήσεις απόσβεσης είναι ζωτικής σημασίας για την εξάλειψη ενός φαινομένου γνωστό ως «καταστροφή πόλωσης», που προκύπτει όταν δύο ιδανικά δίπολα βρίσκονται σε πολύ κοντινή απόσταση [35]. Αυτό το γεγονός είναι συνέπεια της κλασσικής ατομιστικής προσέγγισης που περιγράφει το σύστημα, η οποία υποθέτει σημειακά φορτία και ιδανικά



σημειακά δίπολα αντίστοιχα σε κάθε ατομική θέση. Η απλωμένη κατανομή φορτίου και οι συναρτήσεις απόσβεσης για ζεύγη αρωματικών ατόμων  $C - C$ ,  $C - H$  και  $H - H$  με παράγοντα απόσβεσης  $w = 0.39$  και ατομικές πολωσιμότητες  $1.750 \text{ \AA}^3$  για τον άνθρακα και  $0.696 \text{ \AA}^3$  για το υδρογόνο απεικονίζονται στο σχήμα 2.4.



**Σχήμα 2.4:** α) Η απλωμένη κατανομή φορτίου, β) η συνάρτηση απόσβεσης  $f_3$  γ) η συνάρτηση απόσβεσης  $f_5$  για τα ζεύγη αρωματικών ατόμων  $C - C$ ,  $C - H$  και  $H - H$  με παράγοντα απόσβεσης  $w = 0.39$  και ατομικές πολωσιμότητες  $1.750 \text{ \AA}^3$  για τον άνθρακα και  $0.696 \text{ \AA}^3$  για το υδρογόνο.

Σε μεγάλες αποστάσεις ( $\geq 2.5 \text{ \AA}$ ) ισχύει  $f_3 = f_5 = 1$ , ενώ σε μικρές αποστάσεις όπου η κατανομή φορτίου της εξίσωσης (2.21) παρουσιάζει μη μηδενικές τιμές, οι μονοπολικές και διπολικές αλληλεπιδράσεις αποσβένουν ομαλά, εξασφαλίζοντας την αποφυγή του φαινομένου της «καταστροφής πόλωσης».

Η εξίσωση (2.20) μπορεί να εκφραστεί υπό μορφή πινάκων και πλέον γίνεται:

$$\mathcal{R}\mathcal{P} = \mathcal{F} \quad (2.25)$$

όπου  $\mathcal{P}$  και  $\mathcal{F}$  είναι  $3N$  διανύσματα που περιέχουν τις συνιστώσες των επαγόμενων διπόλων και εξωτερικού πεδίου σε κάθε άτομο αντίστοιχα και  $\mathcal{R}$  είναι ένας πίνακας  $3N \times 3N$  της μορφής:

$$\mathcal{R} = \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1^{-1} & -\mathbf{T}_{12} & \cdots & -\mathbf{T}_{1N} \\ -\mathbf{T}_{21} & \mathbf{a}_2^{-1} & \cdots & -\mathbf{T}_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -\mathbf{T}_{N1} & -\mathbf{T}_{N2} & \cdots & \mathbf{a}_N^{-1} \end{pmatrix}. \quad (2.26)$$

Τα διαγώνια στοιχεία του  $\mathcal{R}$  είναι πίνακες  $3 \times 3$  του αντίστροφου ιστροπικού (διαγώνιου) τανυστή πολωσιμότητας του κάθε ατόμου, ενώ τα μη διαγώνια στοιχεία είναι τα  $\mathbf{T}_{ij}$  για τα άτομα  $i$  και  $j$  σύμφωνα με την εξίσωση (2.22). Γράφοντας την εξίσωση (2.25) υπό τη μορφή:

$$\mathcal{P} = \mathcal{R}^{-1}\mathcal{F} \quad (2.27)$$

υποδεικνύει ότι ο πίνακας  $3N \times 3N$   $\mathcal{R}^{-1}$  περιγράφει τη γραμμική απόκριση του συστήματος υπό την επιρροή ενός εξωτερικά εφαρμοζόμενου πεδίου  $\mathcal{F}$ . Αθροίζοντας για όλα τα άτομα μπορούμε να εξάγουμε την μοριακή πολωσιμότητα ως:

$$\alpha_{mol} = \sum_{i,j}^N (\mathcal{R}^{-1})_{ij} \quad (2.28)$$

### III) Διαδικασία βελτιστοποίησης

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήσαμε παράγοντα απόσβεσης  $w = 0.39$  και ορίσαμε ένα αρχικό σετ ιστροπικών ατομικών πολωσιμοτήτων βάσει των τιμών αναφοράς του πίνακα 2.3.

**Πίνακας 2.3:** Ιστροπικές ατομικές πολωσιμότητες που χρησιμοποιήθηκαν [34].

Στοιχείο	Ατομική Πολωσιμότητα [ $\text{\AA}^3$ ]
Υδρογόνο (αρωματικό)	0.696
Υδρογόνο (μη αρωματικό)	0.496
Άνθρακας (αρωματικός)	1.750
Άνθρακας (μη αρωματικός)	1.334

Έχοντας πλέον διαθέσιμους τους τανυστές μοριακής πολωσιμότητας, εξάγουμε τις αντίστοιχες ιδιοτιμές  $\alpha_{1,2,3}^{QM}$  και  $\alpha_{1,2,3}^{CL}$ , την ιστροπική (μέση) πολωσιμότητα  $a_{iso} = \text{Tr}(\mathbf{a}_{mol})/3$  και την ανισοτροπία τανυστή μοριακής πολωσιμότητας  $\Delta\alpha = \sqrt{(3\text{Tr}(\mathbf{a}_{mol}^2) - \text{Tr}(\mathbf{a}_{mol})^2)}/2$  και υπολογίζουμε τη συνάρτηση σφάλματος ως:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^3 (a_i^{QM} - a_i^{CL})^2 \quad (2.29)$$

Από το αρχικό σετ ατομικών πολωσιμοτήτων  $\{\alpha\}^{\alpha\rho\chi\iota\kappa\acute{o}}$  παράγεται το νέο σετ το οποίο είναι  $\{\alpha\}^{\nu\acute{\epsilon}o} = f\{\alpha\}^{\alpha\rho\chi\iota\kappa\acute{o}}$ , όπου  $f$  είναι ένας ομοιόμορφος συντελεστής κλιμάκωσης για όλα τα άτομα.. Το αρχικό σετ βελτιστοποιείται επαναληπτικά μέχρι να ελαχιστοποιηθεί το  $\chi^2$  και το τελικό σετ ατομικών πολωσιμοτήτων εξάγεται και αποθηκεύεται για να χρησιμοποιηθεί σε προσομοιώσεις σε ατομιστική κλίμακα.

Όλη η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας την λειτουργία `task scale_polarizability` του λογισμικού MEL που δημιουργήθηκε από τον Παπαγεωργίου Δημήτριο, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών και τον Κακλαμάνη Κωνσταντίνο, Υποψήφιο Διδάκτορα.

## 2.8 Υπολογισμοί στον τέλειο κρύσταλλο

Οι κύριες ποσότητες που θέλουμε να υπολογίσουμε είναι οι ενέργειες πόλωσης οι οποίες περιέχουν μία ηλεκτροστατική συνεισφορά και μία συνεισφορά πόλωσης:

$$P_{\pm} = E_{\pm}^{ele} + E_{\pm}^{pol} \quad (2.30)$$

Ο πρώτος όρος της παραπάνω εξίσωσης είναι η ενεργειακή συνεισφορά που σχετίζεται με τις διαμοριακές στατικές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις της μοριακής πυκνότητας φορτίου ενός επιπρόσθετου φορέα (ηλεκτρόνιο/οπή) με την πυκνότητα φορτίου του μοριακού περιβάλλοντος. Ο δεύτερος όρος είναι η συνεισφορά πόλωσης ο οποίος σχετίζεται με δυναμικές αλληλεπιδράσεις πόλωσης και υπολογίζεται με αυτοσυνεπή τρόπο [6-7].

Η πλήρης κβαντική περιγραφή της διέγερσης ενός φορέα στη συμπεκνωμένη φάση είναι αδύνατη για αυτό και είναι αναγκαία η χρήση μιας κλασικής προσέγγισης. Έτσι, επιτυγχάνεται μια ακριβής περιγραφή των πυκνοτήτων φορτίων των ουδέτερων και φορτισμένων μορίων, καθώς και των αντίστοιχων τανυστών μοριακής πολωσιμότητας, οι οποίοι είναι σημαντικές ποσότητες για τον προσδιορισμό των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων στη συμπεκνωμένη φάση.

## 2.8.1 Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις

Η ηλεκτροστατική συνεισφορά της ενέργειας πόλωσης για μία συγκεκριμένη φορτισμένη κατάσταση  $m$  (το περίσσιο φορτίο θεωρείται εξ' ολοκλήρου εντοπισμένο στο  $m$ -οστό μόριο του στερεού) ορίζεται ως η εντατική ποσότητα:

$$E_m^{ele} = U_{m,C}^{ele} - U_N^{ele} \quad (2.31)$$

όπου  $U_{m,C}^{ele}$  είναι η ηλεκτροστατική συνιστώσα της ολικής ενέργειας του συστήματος στη φορτισμένη κατάσταση  $m$ , όπου η μοριακή διαμόρφωση φορτίου του  $m$ -οστού μορίου έχει συνολικό φορτίο  $Q_m = \int \rho_m(\vec{r}') d^3r' = \pm 1e$ , ενώ τα υπόλοιπα μόρια είναι ουδέτερα και  $U_N^{ele}$  είναι η συνολική ηλεκτροστατική ενέργεια του ουδέτερου συστήματος. Το σύστημα περιγράφεται μέσω μιας συλλογής  $N$  μερικών ατομικών φορτίων και η διαμοριακή ηλεκτροστατική ενέργεια είναι:

$$E_{m,C/N}^{ele} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.32)$$

Όπου  $q_i, q_j$  είναι τα μερικά ατομικά φορτία που εμπλέκονται στην αλληλεπίδραση του ζεύγους που χωρίζονται από απόσταση  $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ , ενώ το τονισμένο άθροισμα αφορά μονάχα διαμοριακές αλληλεπιδράσεις.

Υπάρχουν τεχνικές προσδιορισμού των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μακράς εμβέλειας οι οποίες βασίζονται σε αθροίσματα στον αντίστροφο χώρο, αξιοποιώντας την μέθοδο της άθροισης Ewald[37]. Αυτές οι μέθοδοι συμπεριλαμβάνονται σε όλα τα πακέτα προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής και είναι γρήγορες και αποτελεσματικές. Ωστόσο, απαιτείται ουδετερότητα του συστήματος, γεγονός που είναι αδύνατον στην προκειμένη περίπτωση παρουσία περιπίσσιου φορτίου, οδηγώντας σε σφάλματα κατά την αναπαραγωγή του περιπίσσιου φορτίου στον αντίστροφο χώρο. Για αυτόν τον λόγο, χρησιμοποιήθηκε ένας διαφορετικός αλγόριθμος που εμπεριέχεται στο λογισμικό MEL και βασίζεται στον ευθύ υπολογισμό της εντατικής ποσότητας της εξίσωσης (2.31), χρησιμοποιώντας σφαιρικές αλληλεπιδράσεις βασισμένες σε απόσταση αποκοπής (cutoff) για το ηλεκτροστατικό δυναμικό. Εκμεταλλευόμαστε το γεγονός ότι όλοι οι όροι που αφορούν ζεύγη στη διπλή άθροιση για τον υπολογισμό των εκτατικών ποσοτήτων  $U_{m,C}^{ele}$  και  $U_N^{ele}$  που αντιστοιχούν στις

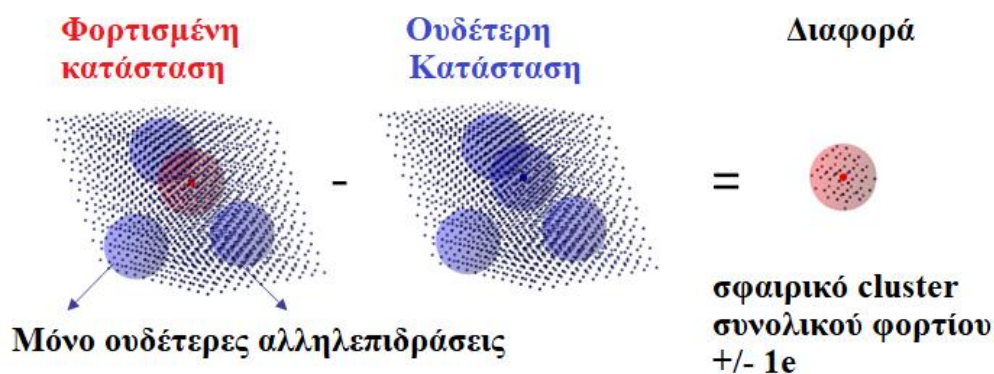
αλληλεπιδράσεις ουδέτερου-ουδέτερου, αναιρούνται κατά τον υπολογισμό του  $E_m^{ele}$ , αφήνοντας μόνο αλληλεπιδράσεις ζευγών ουδέτερου-φορτισμένου. Αυτό αντιστοιχεί στην ηλεκτροστατική ενέργεια ενός σφαιρικού cluster όπως αυτό του σχήματος 2.5 με τις εξής ιδιότητες:

- Η ακτίνα  $R$  του σφαιρικού cluster είναι ίδια με την απόσταση αποκοπής που εφαρμόστηκε για το ηλεκτροστατικό δυναμικό.
- Το συνολικό φορτίο του cluster είναι  $\pm 1e$  ανάλογα την φορτισμένη κατάσταση (ηλεκτρόνιο/οπή).
- Η διαμόρφωση των ατομικών φορτίων για το μόριο  $m$  στην αρχή δίνεται από  $\delta q_i = q_i^C - q_i^N \forall i \in m$

Λαμβάνοντας υπόψιν τις παραπάνω ιδιότητες η εξίσωση (2.31) γίνεται:

$$E_m^{ele}(R) = \sum_i (q_i^C - q_i^N) \varphi(\vec{r}_i), \quad \text{όπου } \varphi(\vec{r}_i) = \sum_{\substack{j \\ r_{ij} < R}} \frac{q_j}{r_{ij}} \quad (2.33)$$

όπου αντιστοιχεί στο συνολικό έργο που απαιτείται για να τοποθετηθεί ένα μόριο με διαμόρφωση φορτίου  $\{\delta q\}$  στην αρχή του σφαιρικού cluster, υπό την επιρροή του διαμοριακού ηλεκτροστατικού δυναμικού (τονισμένο άθροισμα) που παράγεται από όλα τα ουδέτερα μόρια μέσα στο σφαιρικό cluster.



**Σχήμα 2.5:** Σχηματική απεικόνιση της βασικής ιδέας πίσω από τον ευθύ υπολογισμό της εντατικής  $E_m^{ele}$ . Το τελικό σύστημα είναι ένα σφαιρικό cluster με ακτίνα ίση με την απόσταση αποκοπής.

Το πλεονέκτημα της εξίσωσης (2.33) είναι ότι το ηλεκτροστατικό δυναμικό  $\varphi(\vec{r}_i)$  πρέπει να υπολογιστεί μόνο για τις ατομικές συντεταγμένες του φορτισμένου μορίου, το οποίο μειώνει

δραστικά τον υπολογιστικό χρόνο ενώ ταυτόχρονα επιτρέπει τη χρήση μεγάλων μοριακών cluster ( $R > 100$  nm) τα οποία περιέχουν εκατομμύρια άτομα. Από την άλλη, η αποθήκευση των συντεταγμένων τέτοιων μεγάλων συστημάτων απαιτεί υψηλούς υπολογιστικούς πόρους σε όρους μνήμης RAM, ενώ επίσης απαιτείται σύγκλιση της ηλεκτροστατικής ενέργειας. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την επίτευξη σύγκλισης της συνεισφοράς της ηλεκτροστατικής ενέργειας στην παρούσα εργασία υιοθέτησε έναν αλγόριθμο μετακίνησης μέσου όρου παραθύρου (MWA) για σφαιρικά cluster αυξανόμενου μεγέθους. Η επαναληπτική διαδικασία μπορεί να περιγραφεί στα ακόλουθα βήματα:

1. Αρχικά ορίζουμε ένα παράθυρο ακτίνας cluster με ένα σύνολο τιμών ηλεκτροστατικής ενέργειας  $N_w$  που δίνονται από την εξίσωση (2.33) (σχήμα 2.6α)
2. Για κάθε επανάληψη  $k$  υπολογίζουμε:

Τη μέση ηλεκτροστατική ενέργεια  $M_k$  του παραθύρου  $k$

$$M_k = \frac{1}{N_w} \sum_{i=k-N_w+1}^k E_m^{ele}(R_i) \quad (2.34)$$

και το τυπικό σφάλμα του μέσου όρου  $SEM_k$

$$SEM_k = \sqrt{\sum_{i=k-N_w+1}^k \frac{(E_m^{ele}(R_i) - M_k)^2}{N_w(N_w - 1)}} \quad (2.35)$$

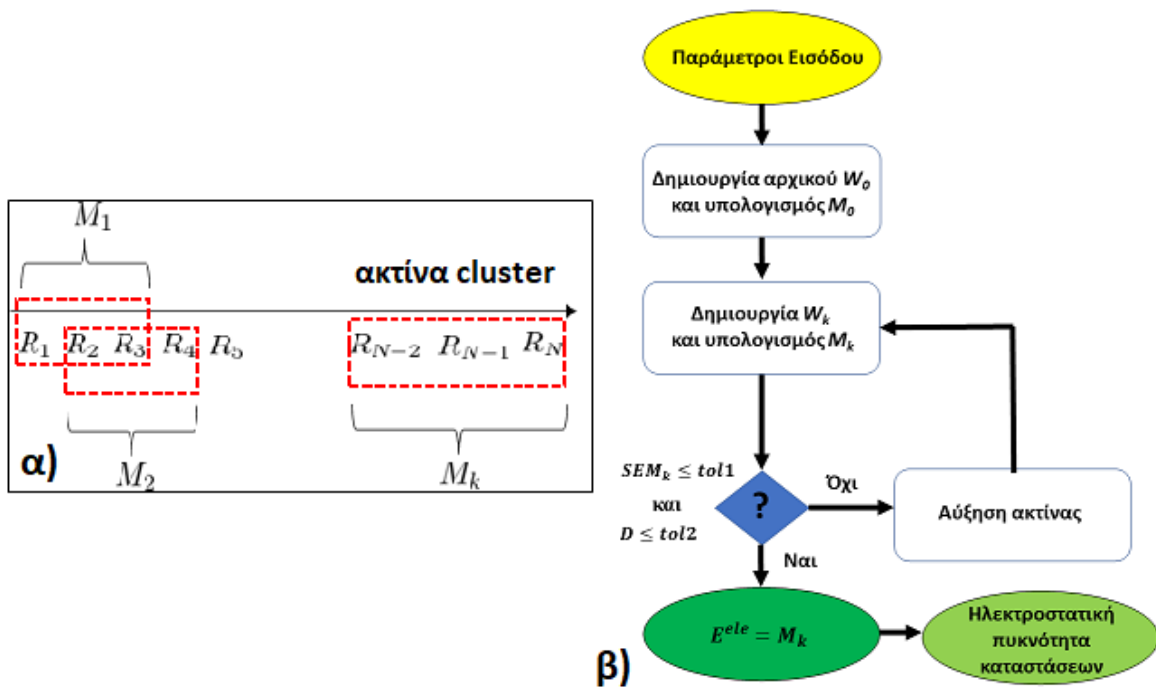
3. Όταν έχουν δημιουργηθεί δύο διαδοχικά παράθυρα ( $k - 1$  και  $k$ ), τότε υπολογίζουμε τη διαφορά των μέσων ηλεκτροστατικών ενεργειών

$$D = |M_{k-1} - M_k| \quad (2.36)$$

4. Αν τα  $SEM_k$  και  $D$  δεν είναι μικρότερα από μια προκαθορισμένη τιμή (tolerance), τότε δημιουργείται ένα νέο cluster αυξάνοντας την ακτίνα  $R_{k+1} = R_k + \delta R$  και η ελάχιστη τιμή της ακτίνας cluster μέσα στο προηγούμενο παράθυρο μετακινείται, απορρίπτοντας την πρώτη τιμή του προηγούμενου παραθύρου,  $i = k - N_w - 1$  (σχήμα 2.6α)

Επαναλαμβάνοντας για όλες τις πιθανές φορτισμένες καταστάσεις για ένα σύνολο μορίων, τότε μπορεί να προσδιοριστεί η πυκνότητα καταστάσεων που αντιστοιχεί στην ηλεκτροστατική ενέργεια. Οι παράμετροι εισόδου του μοντέλου είναι οι συντεταγμένες όλων των ατόμων του συστήματος (που παράχθηκαν κατά τη δημιουργία της υπερκυψελίδας, ενότητα 2.6), και δύο σετ διαμορφώσεων μερικών ατομικών φορτίων που αντιστοιχούν στα

ουδέτερα και τα φορτισμένα μόρια (ενότητα 2.4). Επειδή τα σφαιρικά cluster δημιουργούνται υπό όρους αποστάσεων των κέντρων μάζας, απαιτούνται επίσης οι τύποι των στοιχείων που εμπλέκονται στον υπολογισμό. Για την εφαρμογή της επαναληπτικής διαδικασίας MWA, πρέπει πρώτον να οριστεί ένα παράθυρο cluster από άποψη ελάχιστης τιμής, προσαύξησης ακτίνας cluster και αριθμού τιμών  $N_w$  μέσα σε κάθε παράθυρο και δεύτερον, τα κατώφλια σύγκλισης των  $SEM_k$  και  $D$ . Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν κατώφλια σύγκλισης  $SEM_k \leq 10^{-3} eV$  και  $D = |M_{k-1} - M_k| \leq 10^{-3} eV$ . Τα βήματα 1-4 απεικονίζονται στο σχήμα 2.6β).



**Σχήμα 2.6:** α) Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας MWA για ένα παράθυρο  $N_w = 3$  τιμών ηλεκτροστατικής ενέργειας. Για κάθε δημιουργημένο παράθυρο (κόκκινο ορθογώνιο), υπολογίζεται η μέση ηλεκτροστατική ενέργεια  $M_k$ . β) διάγραμμα ροής της επαναληπτικής διαδικασίας MWA. Μία σειρά διαφορετικών παραθύρων δημιουργείται όταν δεν ικανοποιούνται τα κριτήρια σύγκλισης για τα  $SEM_k$  και  $D$  ταυτόχρονα.

Για την περίπτωση του τέλει κρυστάλλου δεν είναι απαραίτητος ο υπολογισμός όλων των πιθανών καταστάσεων διότι όλες οι καταστάσεις έχουν την ίδια ηλεκτροστατική συνεισφορά. Έτσι ο υπολογισμός μίας κατάστασης είναι αρκετός σε αντίθεση με τις περιπτώσεις του διαταραγμένου κρυστάλλου και του άμορφου όπως θα δούμε αργότερα.

## 2.8.2 Αλληλεπιδράσεις πόλωσης

Η συνεισφορά πόλωσης η οποία σχετίζεται με διαμοριακές αλληλεπιδράσεις ορίζεται ως η εντατική ποσότητα:

$$E_m^{pol} = U_{m,c}^{pol} - U_N^{pol} \quad (2.37)$$

Ομοίως με την εξίσωση (2.31),  $U_{m,c}^{pol}$  είναι η συνιστώσα πόλωσης της συνολικής ενέργειας του συστήματος στη φορτισμένη κατάσταση  $m$ , ενώ η  $U_N^{pol}$  αντιστοιχεί στην ενέργεια πόλωσης του ουδέτερου συστήματος. Αυτοί οι όροι προκύπτουν όταν η γραμμική απόκριση του συστήματος στην παρουσία ενός περίσσιου φορτίου αντιμετωπίζεται υπό όρους δυναμικών αλληλεπιδράσεων επαγόμενων δίπολων. Σε αντίθεση με τη μεθοδολογία για τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις που αναλύθηκε προηγουμένως, οι εκτατικοί όροι του δεξιού μέρους της εξίσωσης (2.37) πρέπει να υπολογισθούν ρητά. Σε αυτήν την περίπτωση το σύστημα περιγράφεται από μία συλλογή  $N$  μερικών ατομικών φορτίων που περιγράφουν την διαμόρφωση φορτίου της φορτισμένης κατάστασης, η οποία μπορεί να πολωθεί επιπλέον με ιστροπικές ατομικές πολωσιμότητες υπό την επιρροή του συνολικού ηλεκτρικού πεδίου της συμπακνωμένης φάσης. Μία διπολική ροπή  $\vec{p}_i$  μπορεί να επαχθεί σε κάθε διαθέσιμη ατομική θέση σύμφωνα με τη γενική έκφραση:

$$p_i^\beta = \alpha_i \left[ \sum_j M_{ij}^\beta q_j' + \sum_{j \neq i} D_{ij}^{\beta\gamma} p_j^\gamma \right], \quad \beta, \gamma = x, y, z \quad (2.38)$$

όπου  $M_{ij}^\beta$  και  $D_{ij}^{\beta\gamma}$  είναι οι τανυστές αλληλεπίδρασης του μονοπολικού και του διπολικού πεδίου αντίστοιχα και  $\alpha_i$  είναι η ιστροπική ατομική πολωσιμότητα. Ο πρώτος όρος στις αγκύλες (τονισμένο άθροισμα) είναι το διαμοριακό μονοπολικό ηλεκτρικό πεδίο που παράγεται επειδή τα μερικά ατομικά φορτία επάγουν άμεσα το ατομικό δίπολο  $p_i^\beta$ , ενώ ο δεύτερος όρος είναι το διπολικό ηλεκτρικό πεδίο που παράγεται από όλα τα υπόλοιπα επαγόμενα δίπολα, διαμοριακά και ενδομοριακά.

Ο προσδιορισμός της διαμόρφωσης των επαγόμενων δίπολων που περιγράφει όλες τις ατομικές θέσεις στο σύστημα για μία φορτισμένη κατάσταση απαιτεί την ταυτόχρονη επίλυση ενός συστήματος  $3N \times 3N$  εξισώσεων με τυπικές τιμές  $N \sim 10^3 - 10^4$ , γεγονός που καθιστά



την αντιστροφή πινάκων υπολογιστικά απαγορευτική. Για αυτόν το λόγο, χρησιμοποιείται μία διαφορετική προσέγγιση μέσω μιας επαναληπτικής μεθόδου αυτοσυνεπούς πεδίου (SCF) με τροποποιημένους τανυστές αλληλεπιδράσεων πεδίων σύμφωνα με το μοντέλο του Thole [35]. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, σε κάθε αλληλεπίδραση μεταξύ ζεύγους ένα από τα μερικά ατομικά φορτία αντικαθίσταται από μία απλωμένη κατανομή φορτίου. Στην παρούσα εργασία θα χρησιμοποιηθεί η εκθετική συναρτησιακή μορφή για την κατανομή φορτίου,  $\rho(u_{ij})$  η οποία εισήχθη από τον Thole και χρησιμοποιείται από το πολύσιμο πεδίο δυνάμεων AMOEBA [36], η οποία έχει τη μορφή της εξίσωσης (2.21). Η εισαγωγή της απλωμένης κατανομής φορτίου τροποποιεί τους τανυστές αλληλεπίδρασης του μονοπολικού και του διπολικού πεδίου οι οποίοι γίνονται:

$$M_{ij}^{\beta} = \frac{r_{ij}^{\beta}}{r_{ij}^3} f_3(u_{ij}) \quad (2.39)$$

$$D_{ij}^{\beta} = \frac{3r_{ij}^{\beta} r_{ij}^{\gamma}}{r_{ij}^5} f_5(u_{ij}) - \frac{\delta_{\beta\gamma}}{r_{ij}^3} f_3(u_{ij}) \quad (2.40)$$

όπου  $u_{ij}$  είναι μία ενεργή αδιάστατη απόσταση,  $f_3(u_{ij})$  και  $f_5(u_{ij})$  οι εκθετικές συναρτήσεις απόσβεσης  $r_{ij}$  και  $\delta_{\beta\gamma}$  είναι η συνάρτηση δέλτα του Kronecker. Οι συναρτήσεις απόσβεσης  $f_3(u_{ij})$  και  $f_5(u_{ij})$  δίνονται από τις εξισώσεις (2.23) και (2.24) αντίστοιχα. Οι τροποποιημένοι τανυστές των εξισώσεων (2.39) και (2.40) είναι ζωτικής σημασίας για την εξάλειψη ενός φαινομένου γνωστό ως «καταστροφή πόλωσης», που προκύπτει όταν δύο ιδανικά δίπολα βρίσκονται σε πολύ κοντινή απόσταση [35].

Για τον προσδιορισμό της κατάστασης πόλωσης, που χαρακτηρίζεται από αυτοσυνεπή επαγόμενα ατομικά δίπολα, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Successive Over-Relaxation (SOR) [38]. Στο πρώτο βήμα της υπολογιστικής διαδικασίας, υπολογίζεται το πεδίο άμεσης επαγωγής  $\sum_j M_{ij}^{\beta} q_j'$  σε κάθε ατομική θέση με αλληλεπιδράσεις ζεύγους που περιορίζονται από μία προκαθορισμένη απόσταση αποκοπής  $r_c$ , παράγοντας την αρχική υπόθεση για τα επαγόμενα δίπολα  $p_i^{\beta,(0)} = \alpha_i \sum_j M_{ij}^{\beta} q_j'$ . Να σημειωθεί ότι όλα τα τονισμένα αθροίσματα αφορούν διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Ένα νέο σετ επαγόμενων διπόλων  $\{\vec{p}^{(k)}\}$  προκύπτει σε κάθε επανάληψη  $k$  χρησιμοποιώντας μια κατάλληλη ανάμιξη με το σετ  $\{\vec{p}^{(k-1)}\}$  της προηγούμενης  $(k-1)$  επανάληψης, σύμφωνα με την έκφραση:

$$p_i^{\beta,(k)} = (1 - \xi)p_i^{\beta,(k-1)} + \xi \left[ p_i^{\beta,(0)} + \alpha_i \sum_j D_{ij}^{\beta\gamma} p_j^{\gamma,(k-1)} \right] \quad (2.41)$$

όπου  $\xi \in (0,1)$  είναι ένας παράγοντας ανάμιξης για τα σετ διπόλων. Η ενέργεια πόλωσης του συστήματος υπολογίζεται σε κάθε επανάληψη ως:

$$U_m^{pol,(k)} = -\frac{1}{2} \sum_i p_i^{\beta,(k)} \sum_j M_{ij}^{\beta} q_j' \quad (2.42)$$

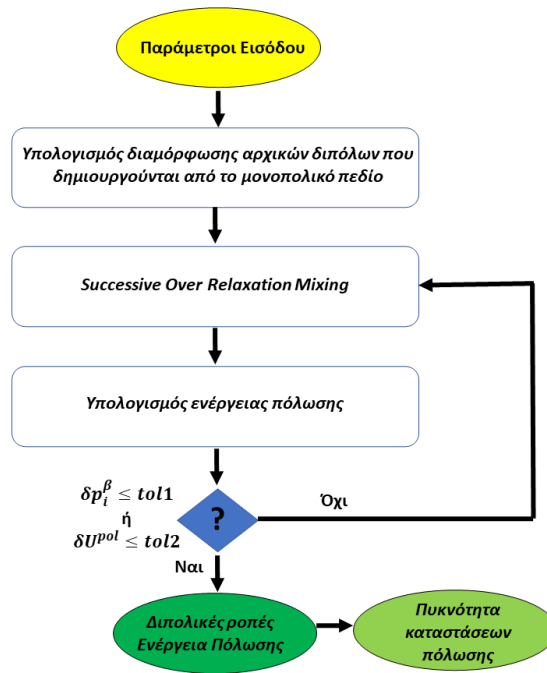
Η επαναληπτική διαδικασία συνεχίζεται μέχρι να ικανοποιηθεί ένα προκαθορισμένο κριτήριο σύγκλισης και λαμβάνεται η τελική διπολική συνεισφορά, μαζί με την αντίστοιχη ενέργεια πόλωσης για τη φορτισμένη κατάσταση  $m$ . Επαναλαμβάνοντας όλη την διαδικασία για όλες τις πιθανές φορτισμένες καταστάσεις που είναι διαθέσιμες σε ένα σύνολο μορίων, μπορεί να προσδιοριστεί η πυκνότητα καταστάσεων για την πόλωση.

Το συγκεκριμένο μοντέλο χρησιμοποιεί τις ίδιες παραμέτρους εισόδου με την διαδικασία υπολογισμού της ηλεκτροστατικής συνεισφοράς, δηλαδή τις ατομικές συντεταγμένες και τα σετ ατομικών φορτίων, αλλά απαιτεί και τις ισοτροπικές ατομικές πολωσιμότητες των ουδέτερων και των φορτισμένων μορίων. Για την επαναληπτική μέθοδο SOR πρέπει να οριστούν η απόσταση αποκοπής  $r_c$  για τις αλληλεπιδράσεις μονόπολων και δίπολων, το κατώφλι σύγκλισης για τη διαμόρφωση των επαγόμενων διπόλων και ο παράγοντας ανάμιξης  $\xi$ , προσεκτικά επιλεγμένος για να εξασφαλίσει γρήγορη σύγκλιση.

Δύο πιθανές ποσότητες μπορούν να ελεγχθούν για σύγκλιση μεταξύ δύο διαδοχικών επαναλήψεων  $k$  και  $k - 1$ :

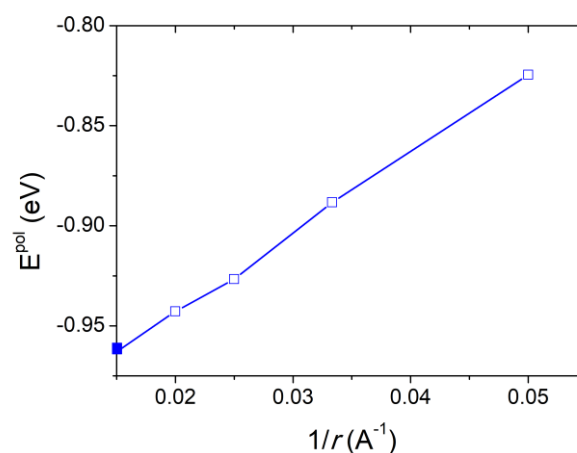
1. Η διαφορά της κάθε συνιστώσας της διπολικής ροπής,  $\delta p_i^{\beta} = \left| p_i^{\beta,(k)} - p_i^{\beta,(k-1)} \right|$
2. Η διαφορά στην ενέργεια πόλωσης του συστήματος,  $\delta U^{pol} = \left| U_{m,c}^{pol,(k)} - U_{m,c}^{pol,(k-1)} \right|$

Διαπιστώθηκε ότι για κριτήριο σύγκλισης  $\delta p_i^{\beta} \leq 10^{-5}$  Debye ή  $\delta U^{pol} \leq 10^{-3}$  eV και παράγοντα ανάμιξης  $\xi = 0.9$  οι καταστάσεις πόλωσης συγκλίνουν μετά από 7-13 επαναλήψεις ανάλογα με τη δομή του συστήματος (κρυσταλλική, άμορφη). Η συνολική διαδικασία περιγράφεται στο σχήμα 2.7.



**Σχήμα 2.7:** Διάγραμμα ροής της διαδικασίας υπολογισμού της συνεισφοράς πόλωσης.

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε η παραπάνω διαδικασία για ακτίνες αποκοπής  $r_c$  20,30,40 και 50 Å και η συνεισφορά πόλωσης προσδιορίστηκε με προεκβολή, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.8. Η συνεισφορά πόλωσης περιγράφεται από τη σχέση  $E_{\pm}^{pol}(r) = E_{\pm}^{pol}(\infty) + A/r$  οπότε όταν η απόσταση τείνει στο άπειρο λαμβάνουμε  $E_{\pm}^{pol}(r) = E_{\pm}^{pol}(\infty)$ .



**Σχήμα 2.8:** Εύρεση της συνεισφοράς πόλωσης με προεκβολή.

Οι παραπάνω υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με το λογισμικό MEL για το αρχικό σετ ατομικών πολωσιμότητων καθώς και για τις βελτιστοποιημένες ατομικές πολωσιμότητες.

### 2.8.3 Διηλεκτρικός τανυστής

Για τον προσδιορισμό του διηλεκτρικού τανυστή, εφαρμόσαμε ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο  $\mathbf{F}_{ext}$  και στις 3 διευθύνσεις σε σφαιρικό μοριακό σύμπλεγμα (cluster), ακτίνας  $r_c$ , οπότε ισχύει:

$$\mathbf{P} = \hat{\zeta}_{r_c} \mathbf{F}_{ext} \quad (2.43)$$

όπου  $\mathbf{P}$  είναι η επαγόμενη πόλωση και  $\hat{\zeta}_{r_c}$  είναι ο πίνακας γραμμικής απόκρισης του σφαιρικού cluster στο εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Εντός του cluster υπάρχει ένα ηλεκτρικό πεδίο αποπόλωσης  $\mathbf{F}_d$  οπότε η πόλωση που προκαλείται από το συνολικό πεδίο  $\mathbf{F}_{tot}$  είναι:

$$\mathbf{P} = \hat{\chi}_e \mathbf{F}_{tot} \quad (2.44)$$

όπου  $\hat{\chi}_e$  είναι ο τανυστής ηλεκτρικής επιδεκτικότητας και  $\mathbf{F}_{tot} = \mathbf{F}_{ext} + \mathbf{F}_d$ . Το ηλεκτρικό πεδίο αποπόλωσης  $\mathbf{F}_d$  ισούται με:

$$\mathbf{F}_d = -\frac{4\pi}{3} \mathbf{P} \quad (2.45)$$

οπότε η εξίσωση (2.44) γίνεται:

$$\mathbf{P} = \hat{\chi}_e \left( \mathbf{F}_{ext} - \frac{4\pi}{3} \mathbf{P} \right) \quad (2.46)$$

Λαμβάνοντας υπόψιν την εξίσωση (2.43) η παραπάνω εξίσωση γίνεται:

$$\hat{\zeta}_{r_c} \mathbf{F}_{ext} = \hat{\chi}_e \left( \mathbf{F}_{ext} - \frac{4\pi}{3} \hat{\zeta}_{r_c} \mathbf{F}_{ext} \right) \quad (2.47)$$

και έπειτα

$$\hat{\zeta}_{r_c} \mathbf{F}_{ext} = \hat{\chi}_e \left( \mathbf{1} - \frac{4\pi}{3} \hat{\zeta} \right) \mathbf{F}_{ext} \quad (2.48)$$

όπου  $\mathbf{1}$  είναι μοναδιαίος πίνακας. Επομένως, προκύπτει:

$$\hat{\zeta}_{r_c} = \hat{\chi}_e \left( \mathbf{1} - \frac{4\pi}{3} \hat{\zeta} \right) \quad (2.49)$$

Λύνοντας ως προς  $\hat{\chi}_e$  προκύπτει:

$$\hat{x}_e = \hat{\zeta}_{r_c} \left( \mathbf{1} - \frac{4\pi}{3} \hat{\zeta}_{r_c} \right)^{-1} \quad (2.50)$$

Τέλος, η ποσότητα που θέλουμε να υπολογίσουμε είναι οι συνιστώσες του διηλεκτρικού τανυστή, ο οποίος είναι:

$$\hat{k}_{r_c} = \mathbf{1} + 4\pi \hat{\zeta}_{r_c} \left( \mathbf{1} - \frac{4\pi}{3} \hat{\zeta}_{r_c} \right)^{-1} \quad (2.51)$$

Επίσης υπολογίζουμε τον ισότροπο διηλεκτρικό τανυστή ως:

$$k_{iso} = \frac{1}{3} Tr(\hat{k}_{r_c}) \quad (2.52)$$

όπου  $Tr(\hat{k}_{r_c})$  είναι το ίχνος του πίνακα  $(\hat{k}_{r_c})$ .

Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε για σφαιρικά cluster ακτίνων 20,30,40 και 50 Å και χωρίζεται σε 3 στάδια τα οποία είναι:

1. Προσδιορισμός της  $\mathbf{P}$  για κάθε cluster σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V_{cluster}} \sum_{i=1}^{N_{atoms}} \mathbf{p}_i, \quad V_{cluster} = \frac{4}{3} \pi r_c^3 \quad (2.53)$$

2. Προσδιορισμός του  $\hat{\zeta}_{r_c}$
3. Προσδιορισμός των συνιστωσών του διηλεκτρικού τανυστή με προεκβολή, υποθέτοντας ότι ο διηλεκτρικός τανυστής κλιμακώνεται όπως και η συνεισφορά πόλωσης, δηλ.  $k^{\beta\gamma}(r_c) = k^{\beta\gamma}(r_\infty) + A/r_c$ , και  $\beta, \gamma$  είναι τα  $x, y, z$ .

Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό MEL μία φορά με τις αρχικές ατομικές πολωσιμότητες και μία με τις βελτιστοποιημένες.

## 2.9 Μοριακή Δυναμική

Προκειμένου να δημιουργηθούν αξιόπιστες δομές διαταραγμένου κρυστάλλου και άμορφου υλικού χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της Μοριακής Δυναμικής (ΜΔ). Η βασική ιδέα

της ΜΔ είναι ότι με την επίλυση των εξισώσεων κίνησης του Νεύτωνα προσδιορίζονται οι τροχιές των ατόμων και μέσω αυτών μπορούν να υπολογισθούν ιδιότητες του συστήματος όπως η θερμοκρασία, η πίεση κ.α.

## 2.9.1 Πεδία δυνάμεων

Τα πεδία δυνάμεων είναι υπολογιστικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της δυναμικής ενέργειας του συστήματος χρησιμοποιώντας την προσέγγιση Born–Oppenheimer. Έτσι, η δυναμική ενέργεια υπολογίζεται συναρτήσει των θέσεων των πυρήνων αγνοώντας τις κινήσεις των ηλεκτρονίων [15]. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε το πεδίο δυνάμεων General Amber Force Field (GAFF) [39]. Η δυναμική ενέργεια του συστήματος υπολογίζεται ως:

$$\begin{aligned}
 U = & \sum_{\text{δεσμοί}} \frac{k_b}{2} (l_i - l_0)^2 + \sum_{\text{γωνίες}} \frac{k_a}{2} (\theta_i - \theta_0)^2 \\
 & + \sum_{\text{δίεδρες}} \frac{V_n}{2} (1 + \cos(\eta\omega - \gamma)) \\
 & + \sum_{\substack{\text{ζεύγη} \\ \text{ατόμων}}} 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \\
 & + \sum_{\substack{\text{ζεύγη} \\ \text{ατόμων}}} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}
 \end{aligned} \tag{2.54}$$

όπου οι 3 πρώτοι όροι είναι οι δεσμικές αλληλεπιδράσεις ενώ οι δύο τελευταίοι είναι οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις.

Ο πρώτος όρος της παραπάνω εξίσωσης περιγράφει την αλληλεπίδραση μεταξύ ζευγών δεσμικών ατόμων μέσω ενός αρμονικού δυναμικού που δίνει την αύξηση της ενέργειας καθώς το μήκος δεσμού  $l_i$  αποκλίνει από την τιμή αναφοράς  $l_0$ . Ο δεύτερος όρος περιγράφει την κάμψη γωνιών μέσω ενός αρμονικού δυναμικού. Ο τρίτος όρος είναι ένα δυναμικό στρέψης

το οποίο περιγράφει τη μεταβολή της ενέργειας όταν περιστρέφεται ένας δεσμός. Ο τέταρτος όρος περιγράφει τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ ζευγών με χρήση ενός δυναμικού Coulomb. Τέλος, ο πέμπτος όρος περιγράφει τις αλληλεπιδράσεις Van der Waals μεταξύ ζευγών χρησιμοποιώντας ένα δυναμικό Lennard-Jones [39,15].

## 2.9.2 Βασικές αρχές της Μοριακής Δυναμικής

Για ένα απομονωμένο σύστημα  $N$  ατόμων που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, η δύναμη που ασκείται σε κάθε άτομο λόγω της αλληλεπίδρασης ισούται με:

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (2.55)$$

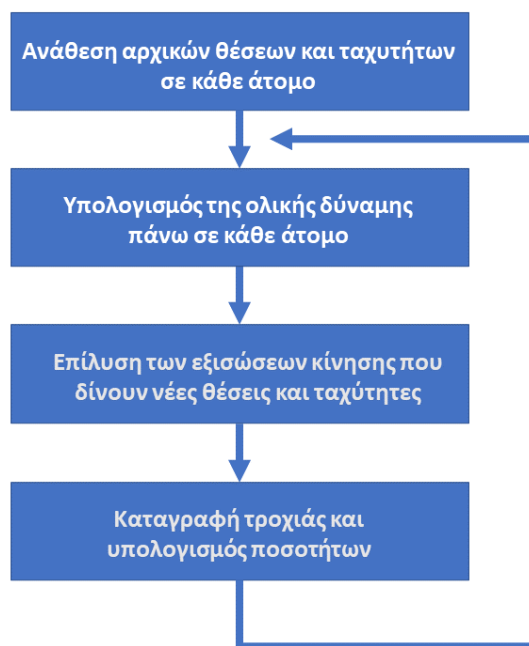
Η δύναμη που ασκείται στο άτομο προκαλεί κίνηση του ατόμου η οποία περιγράφεται από το 2<sup>ο</sup> νόμο του Νεύτωνα:

$$\mathbf{F}_i = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} \quad (2.56)$$

Έτσι έχουμε ένα σύστημα  $3N$  διαφορικών εξισώσεων 2<sup>ης</sup> τάξης με άγνωστα τα  $\mathbf{r}_i(t)$  οι οποίες λύνονται αριθμητικά σε διακριτά χρονικά βήματα [40]. Ξέροντας τις θέσεις και τις ταχύτητες των ατόμων σε κάθε χρονική στιγμή μπορούμε να υπολογίσουμε ιδιότητες του συστήματος. Για παράδειγμα, η θερμοκρασία υπολογίζεται ως η μέση τιμή στο χρόνο της κινητικής ενέργειας του συστήματος:

$$T = \frac{2}{3Nk_B} \left\langle \sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2 \right\rangle \quad (2.57)$$

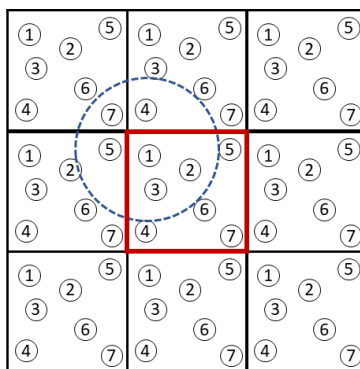
Ένας τυπικός αλγόριθμος Μοριακής Δυναμικής απεικονίζεται στο σχήμα 2.9.



Σχήμα 2.9: Ένας τυπικός αλγόριθμος Μοριακής Δυναμικής.

### 2.9.3 Περιοδικές οριακές συνθήκες

Οι περιοδικές οριακές συνθήκες κάνουν δυνατή τη προσομοίωση ενός άπειρου συστήματος χρησιμοποιώντας μικρό αριθμό ατόμων [15]. Τα άτομα τοποθετούνται στο κουτί προσομοίωσης πεπερασμένου όγκου, το οποίο αναπαράγεται στο χώρο όπως φαίνεται στο σχήμα 2.10.



Σχήμα 2.10: Περιοδικές οριακές συνθήκες. Στο κέντρο βρίσκεται το κεντρικό κελί το οποίο αναπαράγεται στο χώρο.



Όταν ένα σωματίδιο στο κεντρικό κελί μετακινείται τότε μετακινούνται με τον ίδιο τρόπο και οι εικόνες του. Όταν ένα σωματίδιο εξέρχεται από το κουτί προσομοίωσης, τότε εισέρχεται το είδωλό του από την αντίθετη πλευρά. Κάθε άτομο στο κελί αλληλεπιδρά μόνο με τα άτομα που βρίσκονται στο διακεκομμένο κύκλο του σχήματος 2.10, το οποίο αντιπροσωπεύει το cutoff. Η μέθοδος αυτή ονομάζεται «συνθήκη ελαχίστων εικόνων» επειδή κάθε σωματίδιο αλληλεπιδρά μόνο με την κοντινότερη εικόνα των υπολοίπων σωματιδίων στο κουτί προσομοίωσης. Το μέγιστο cutoff πρέπει να είναι μικρότερο του μισού της πλευράς του κουτιού προσομοίωσης,  $r_c < a/2$  [40].

## 2.9.4 Επίλυση των εξισώσεων κίνησης

Για την επίλυση των εξισώσεων κίνησης ο χρόνος διαχωρίζεται σε διακριτά διαστήματα, τα χρονικά βήματα  $\delta t$  στα οποία γίνεται αριθμητική επίλυση των εξισώσεων. Προκειμένου να γίνει αυτό είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε τις  $3N$  αρχικές θέσεις και τις  $3N$  αρχικές ταχύτητες. Οι αρχικές θέσεις είναι γνωστές και είναι αυτές που παράχθηκαν κατά τη δημιουργία του τέλειου κρυστάλλου ενώ οι αρχικές ταχύτητες επιλέγονται έτσι ώστε να ακολουθούν την κατανομή Maxwell-Boltzmann:

$$f(v) = 4\pi v^2 \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad (2.58)$$

Για την επίλυση των εξισώσεων κίνησης χρησιμοποιείται ο αλγόριθμος Verlet σύμφωνα με τον οποίο κάθε χρονικό βήμα εξαρτάται από τα δύο προηγούμενα χρονικά βήματα:

$$x(t + \delta t) = 2x(t) - x(t - \delta t) + \frac{F(t)}{m} \delta t^2 + O(\delta t^4) \quad (2.59)$$

Χρησιμοποιώντας για το πρώτο βήμα:

$$x(\delta t) = x(0) + v(0)\delta t + \frac{1}{2} \frac{F(0)}{m} \delta t^2 + O(\delta t^3) \quad (2.60)$$

Οι ταχύτητες υπολογίζονται ως:

$$v(t) = \frac{x(t + \delta t) - x(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (2.61)$$

## 2.9.5 Στατιστικά σύνολα

Η έννοια του στατιστικού συνόλου εισήχθη από τον Gibbs και αναφέρεται σε ένα σύνολο μεγάλου αριθμού όμοιων συστημάτων που περιγράφονται από τις ίδιες μικροσκοπικές αλληλεπιδράσεις και έχουν κοινές μακροσκοπικές ιδιότητες, αλλά ενδέχεται να βρίσκονται σε διαφορετική μικροκατάσταση. Τα πιο συνηθισμένα στατιστικά σύνολα είναι το μικροκανονικό (NVE), το κανονικό (NVT), το ισόθερμο-ισοβαρές (NPT) και το μεγαλοκανονικό ( $\mu$ VT) [41]. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε μόνο το ισόθερμο-ισοβαρές (NPT) στατιστικό σύνολο στο οποίο παραμένει σταθερός ο αριθμός των ατόμων και διατηρούνται σταθερές η πίεση και η θερμοκρασία.

Για να υπολογίσουμε κάποια ιδιότητα υποθέτουμε ότι το σύστημα είναι εργοδικό, δηλαδή το σύστημα θα περάσει από όλες τις πιθανές μικροκαταστάσεις αν δοθεί αρκετός χρόνος [42]. Έτσι, η ιδιότητα υπολογίζεται ως η μέση τιμή στο στατιστικό σύνολο:

$$\langle A \rangle_{obs} = \langle A \rangle_{time} = \langle A \rangle_{ens} \quad (2.62)$$

## 2.9.6 Δημιουργία δομής διαταραγμένου κρυστάλλου με ΜΔ

Για τη δημιουργία της δομής του διαταραγμένου κρυστάλλου πραγματοποιήθηκε μια προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής χρησιμοποιώντας το λογισμικό NAMD [43] και το πακέτο AmberTools [44] που περιέχει το πεδίο δυνάμεων GAFF.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε η προετοιμασία των αρχείων εισαγωγής με το πρόγραμμα LeaP που εμπεριέχεται στο πακέτο AmberTools. Στο LeaP εισήχθησαν το αρχείο pdb με τις ατομικές συντεταγμένες του τέλειου κρυστάλλου και το αρχείο mol2 με τα μερικά ατομικά φορτία (resp) για το ουδέτερο μόριο και δημιουργήθηκε το αρχείο prmtop που περιέχει τις απαραίτητες παραμέτρους για το πεδίο δυνάμεων GAFF.

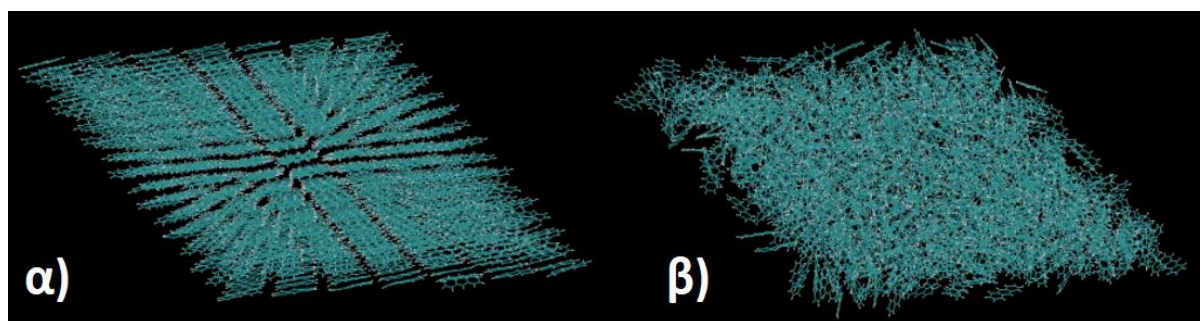
Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε μία προσομοίωση ΜΔ με το NAMD σε στατιστικό σύνολο NPT στους 300 K για 500.000 χρονικά βήματα (αρκετά για να ισορροπήσουν όλα τα συστήματα) με χρονικό βήμα 1fs που είναι κατάλληλο για τη χρήση του αλγορίθμου SHAKE [45]. Ως κουτί προσομοίωσης επιλέχθηκε η υπερκυψελίδα που δημιουργήθηκε προηγουμένως.

Τα προϊόντα αυτής της προσομοίωσης είναι οι συντεταγμένες του διαταραγμένου κρυστάλλου (αρχείο .coor) και οι διαστάσεις του νέου συστήματος (αρχείο .xsc), τα οποία θα χρησιμοποιηθούν στους υπολογισμούς για το διαταραγμένο κρύσταλλο καθώς και για τη δημιουργία της δομής του άμορφου υλικού.

## 2.9.7 Δημιουργία δομής άμορφου με ΜΔ

Για τη δημιουργία της δομής του άμορφου πραγματοποιήθηκε θέρμανση του διαταραγμένου κρυστάλλου που δημιουργήθηκε προηγουμένως, σε θερμοκρασία μεγαλύτερη της θερμοκρασίας τήξης του κάθε μορίου έτσι ώστε να τηχθεί. Στα μικρότερα μόρια 500.000 χρονικά βήματα ήταν αρκετά, ενώ για τα μεγαλύτερα χρειάστηκαν παραπάνω.

Στη συνέχεια, το σύστημα ψύχθηκε στους 300 K με ρυθμό 5 K/ps και έπειτα αφέθηκε να χαλαρώσει στους 300 K σε NPT στατιστικό σύνολο όπου να ισορροπήσει, 500.000 χρονικά βήματα έως μερικά εκατομμύρια για τα μεγαλύτερα μόρια. Στη συνέχεια εξακριβώσαμε ότι πράγματι δημιουργήθηκαν άμορφες δομές μέσω της συνάρτησης ακτινικής κατανομής του κάθε συστήματος. Στο σχήμα 2.11 απεικονίζονται οι δομές του διαταραγμένου κρυστάλλου και του άμορφου ανθρακενίου.

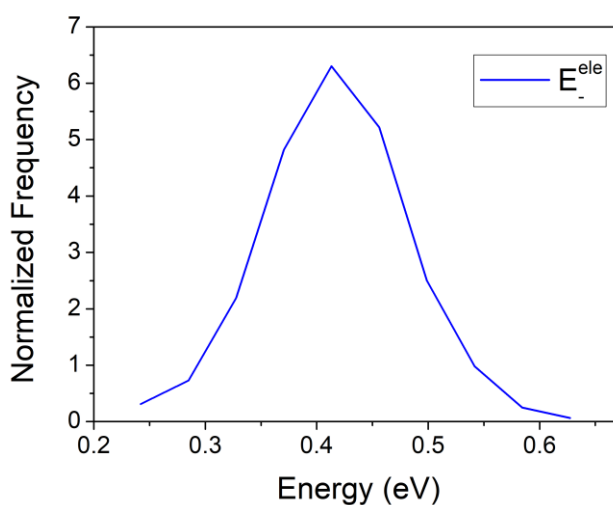


**Σχήμα 2.11:** α) δομή του διαταραγμένου κρυστάλλου, β) δομή του άμορφου ανθρακενίου.

## 2.10 Υπολογισμοί στο διαταραγμένο κρύσταλλο

### 2.10.1 Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις

Η μεθοδολογία υπολογισμού της ηλεκτροστατικής συνεισφοράς είναι η ίδια με αυτή που αναλύθηκε προηγουμένως, ωστόσο ως είσοδος χρησιμοποιήθηκαν τα αρχεία που παράχθηκαν από τη Μοριακή Δυναμική (ενότητα 2.9.6), το αρχείο συντεταγμένων `rdb` και το αρχείο διαστάσεων του συστήματος `xsc` του διαταραγμένου κρυστάλλου. Για τη συγκεκριμένη περίπτωση πραγματοποιήθηκε ο υπολογισμός για όλες τις καταστάσεις του συστήματος που είναι 1120 και λήφθηκε ο μέσος όρος αυτών καθώς και η τυπική απόκλιση. Στο σχήμα 2.12 απεικονίζεται η ηλεκτροστατική πυκνότητα καταστάσεων για την περίπτωση του αρνητικά φορτισμένου τετρακενίου υπό μορφή διαταραγμένου κρυστάλλου.

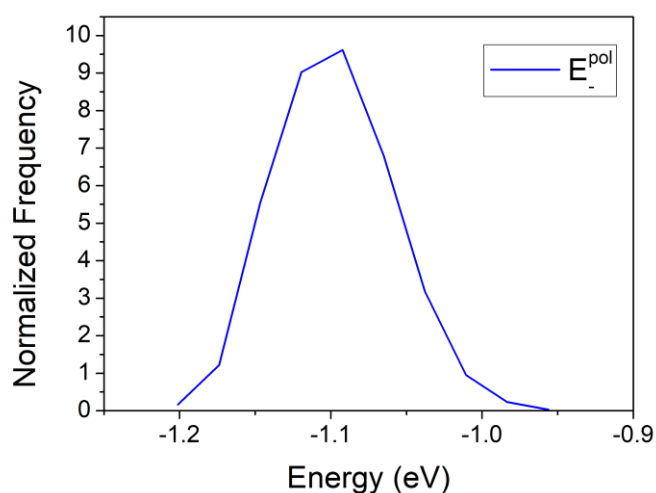


**Σχήμα 2.12:** Η ηλεκτροστατική πυκνότητα καταστάσεων για την περίπτωση του αρνητικά φορτισμένου τετρακενίου υπό μορφή διαταραγμένου κρυστάλλου.

Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν για τις δύο φορτισμένες καταστάσεις και για τα 3 σετ ατομικών φορτίων. Οι συγκεκριμένοι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν παράλληλα σε 4 πυρήνες και ήταν πολύ σύντομοι, απαιτώντας μερικά λεπτά για να ολοκληρωθούν.

## 2.10.2 Αλληλεπιδράσεις πόλωσης

Η μεθοδολογία αναλύθηκε προηγουμένως ωστόσο ως είσοδος χρησιμοποιήθηκαν τα αρχεία που παράχθηκαν από τη Μοριακή Δυναμική (ενότητα 2.9.6), το αρχείο συντεταγμένων `pdb` και το αρχείο διαστάσεων του συστήματος `xsc` του διαταραγμένου κρυστάλλου. Για τη συγκεκριμένη περίπτωση πραγματοποιήθηκε ο υπολογισμός για όλες τις καταστάσεις του συστήματος που είναι 1120 και λήφθηκε ο μέσος όρος αυτών καθώς και η τυπική απόκλιση. Στο σχήμα 2.13 απεικονίζεται η πυκνότητα καταστάσεων πόλωσης για την περίπτωση του αρνητικά φορτισμένου τετρακενίου υπό μορφή διαταραγμένου κρυστάλλου.



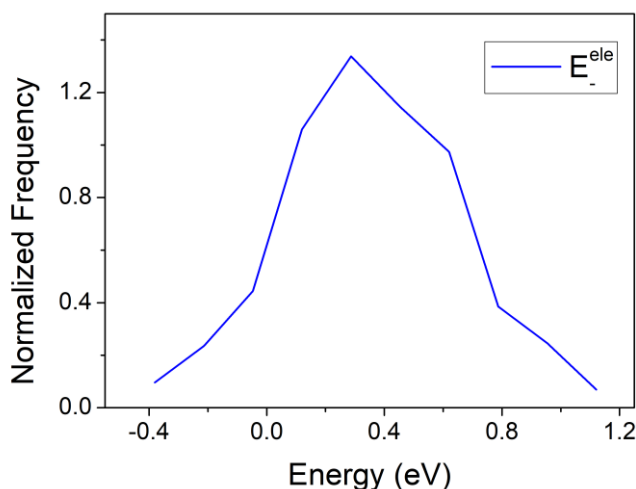
**Σχήμα 2.13:** Η πυκνότητα καταστάσεων πόλωσης για την περίπτωση του αρνητικά φορτισμένου τετρακενίου υπό μορφή διαταραγμένου κρυστάλλου.

Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν για τις δύο φορτισμένες καταστάσεις και για τα 3 σετ ατομικών φορτίων. Οι συγκεκριμένοι υπολογισμοί είναι εξαιρετικά χρονοβόροι για αυτό και πραγματοποιήθηκαν παράλληλα σε 40 πυρήνες απαιτώντας μερικές μέρες για να ολοκληρωθούν.

## 2.11 Υπολογισμοί στο άμορφο

### 2.11.1 Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις

Σε αυτήν την περίπτωση ακολουθήθηκε η ίδια ακριβώς πορεία με τον υπολογισμό της ηλεκτροστατικής συνεισφοράς για το διαταραγμένο κρύσταλλο με μόνη διαφορά τα αρχεία εισόδου που εισήχθησαν στο λογισμικό MEL. Χρησιμοποιήθηκαν τα αρχεία που παράχθηκαν από τη Μοριακή Δυναμική (ενότητα 2.9.7), το αρχείο συντεταγμένων rdb και το αρχείο διαστάσεων του συστήματος xsc του άμορφου. Στο σχήμα 2.14 απεικονίζεται η ηλεκτροστατική πυκνότητα καταστάσεων για την περίπτωση του αρνητικά φορτισμένου τετρακενίου σε άμορφη κατάσταση.

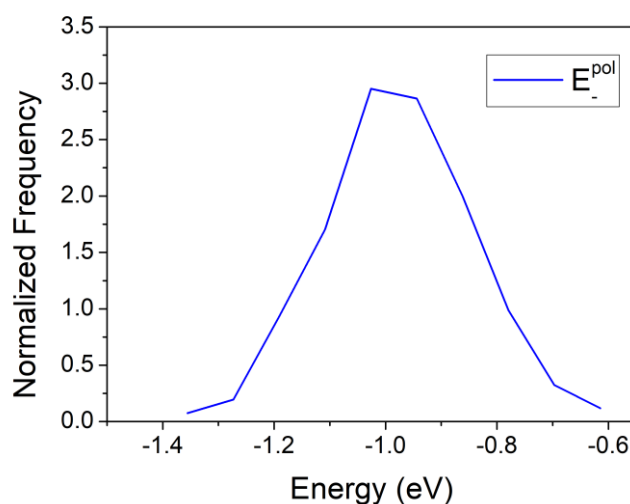


**Σχήμα 2.14:** Η ηλεκτροστατική πυκνότητα καταστάσεων για την περίπτωση του αρνητικά φορτισμένου τετρακενίου σε άμορφη κατάσταση.

\Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν για τις δύο φορτισμένες καταστάσεις και για τα 3 σετ ατομικών φορτίων. Οι συγκεκριμένοι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν παράλληλα σε 4 πυρήνες και ήταν πολύ σύντομοι, απαιτώντας μερικά λεπτά για να ολοκληρωθούν.

## 2.11.2 Αλληλεπιδράσεις πόλωσης

Σε αυτήν την περίπτωση ακολουθήθηκε η ίδια ακριβώς πορεία με τον υπολογισμό της συνεισφοράς πόλωσης για το διαταραγμένο κρύσταλλο με μόνη διαφορά τα αρχεία εισόδου που εισήχθησαν στο λογισμικό MEL. Χρησιμοποιήθηκαν τα αρχεία που παράχθηκαν από τη Μοριακή Δυναμική (ενότητα 2.9.7), το αρχείο συντεταγμένων rdb και το αρχείο διαστάσεων του συστήματος xsc του άμορφου. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν για τις δύο φορτισμένες καταστάσεις και για τα 3 σετ ατομικών φορτίων. Οι συγκεκριμένοι υπολογισμοί είναι εξαιρετικά χρονοβόροι για αυτό και πραγματοποιήθηκαν παράλληλα σε 40 πυρήνες απαιτώντας μερικές μέρες για να ολοκληρωθούν. Στο σχήμα 2.15 απεικονίζεται η πυκνότητα καταστάσεων πόλωσης για την περίπτωση του αρνητικά φορτισμένου τετρακενίου σε άμορφη κατάσταση.



**Σχήμα 2.15:** Η πυκνότητα καταστάσεων πόλωσης για την περίπτωση του αρνητικά φορτισμένου τετρακενίου σε άμορφη κατάσταση.

## 2.12 Λογισμικό

### 2.12.1 Jmol

Το Jmol είναι ένα λογισμικό μοντελοποίησης μορίων ανοιχτού κώδικα για τρισδιάστατες χημικές δομές υλικών, κρυστάλλων και βιομορίων. Είναι γραμμένο στη γλώσσα προγραμματισμού Java και είναι συμβατό στα λειτουργικά συστήματα Windows, macOS, Linux και Unix [29]. Οι λειτουργίες που διαθέτει το Jmol είναι πολλές αλλά θα επικεντρωθούμε στις δύο σημαντικότερες οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. Η έκδοση που χρησιμοποιήθηκε είναι η 14.31.61.

Η πρώτη λειτουργία του Jmol που χρησιμοποιήθηκε είναι η μετατροπή των κλασματικών συντεταγμένων (αρχείο cif) σε καρτεσιανές (αρχείο pdb). Τα αρχεία cif είναι εξαιρετικά πολύπλοκα και δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως είσοδος στα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα προγράμματα μοντελοποίησης. Αξίζει να σημειωθεί ότι για αυτή τη λειτουργία το Jmol είναι εξαιρετικά αξιόπιστο για αυτό και προτιμήθηκε.

Η δεύτερη λειτουργία που χρησιμοποιήθηκε είναι ο προσδιορισμός του μοριακού ηλεκτροστατικού δυναμικού (MEP). Το Jmol παρέχει τη δυνατότητα χρήσης πολλών συνδυασμών χρωμάτων και μεταβολής του εύρους. Είναι αξιοσημείωτη η απλότητα αυτής της λειτουργίας διότι το μόνο που απαιτεί είναι ένα αρχείο mol2 με τα ατομικά φορτία και μπορεί να πραγματοποιηθεί για διαφορετικές μεθόδους προσδιορισμού των ατομικών φορτίων.

## 2.12.2 Gaussian

Το Gaussian είναι ένα λογισμικό υπολογιστικής χημείας που κυκλοφόρησε αρχικά το 1970 ως Gaussian 70 από τον John Pople και την ερευνητική του ομάδα στο Πανεπιστήμιο Carnegie Mellon και ανανεώνεται συνεχώς από τότε [46]. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε το Gaussian 03 [31] που διαθέτει ένα μεγάλο σύνολο λειτουργιών, οι οποίες μπορούν να πραγματοποιηθούν σε διαφορετικά επίπεδα θεωρίας, με τις κυριότερες να είναι:

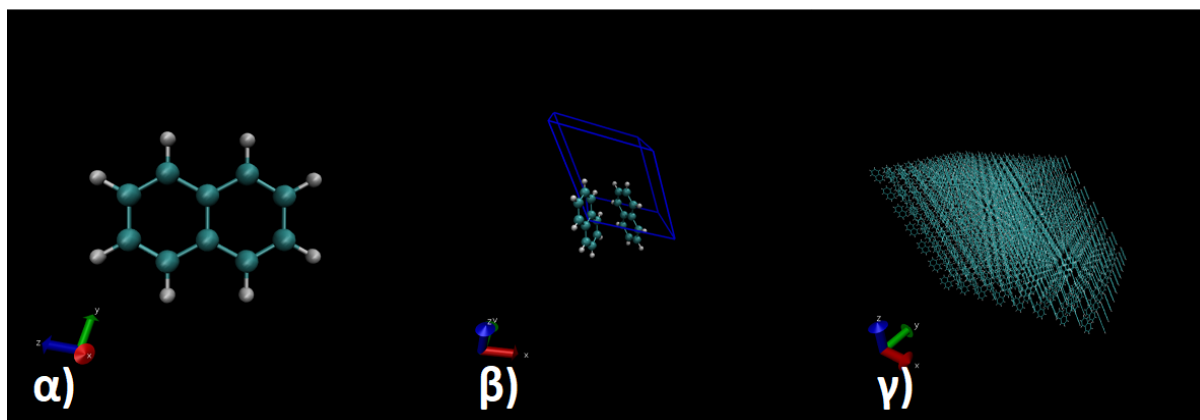
- Βελτιστοποίηση γεωμετρίας του μορίου
- Προσδιορισμός του ηλεκτροστατικού δυναμικού
- Ανάλυση πληθυσμού Mulliken
- Ημιεμπειρικοί υπολογισμοί
- Υπολογισμοί αυτοσυνεπούς πεδίου



Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν οι 3 πρώτες λειτουργίες του Gaussian 03.

### 2.12.3 VMD

Το Visual Molecular Dynamics (VMD) είναι ένα πρόγραμμα μοντελοποίησης και οπτικοποίησης μορίων [47]. Το VMD παρέχει μια ποικιλία μεθόδων απεικόνισης μορίων και χρησιμοποιείται επίσης για την ανάλυση της τροχιάς μίας προσομοίωσης Μοριακής Δυναμικής. Στο σχήμα 2.16 απεικονίζονται ορισμένες οπτικοποιήσεις που λήφθηκαν με το VMD



**Σχήμα 2.16:** Απεικονίσεις με το VMD: α) ενός μορίου ναφθαλίνης, β) της μοναδιαίας κυψελίδας και της υπερκυψελίδας  $8 \times 10 \times 7$ .

### 2.12.4 AmberTools

Το AmberTools18 είναι ένα πακέτο προγραμμάτων που εφαρμόζουν τα πεδία δυνάμεων AMBER σε προσομοιώσεις. Είναι γραμμένο στις γλώσσες προγραμματισμού Fortran 90 και C και υποστηρίζεται από τα περισσότερα λειτουργικά συστήματα τύπου Unix [44]. Από τα προγράμματα που περιέχει το AmberTools18 χρησιμοποιήθηκαν τα Antechamber και LeaP. Το Antechamber αυτοματοποιεί τη διαδικασία παραμετροποίησης μικρών οργανικών μορίων κάνοντας χρήση του πεδίου δυνάμεων GAFF και χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των

ατομικών φορτίων με τις μεθόδους RESP και AM1-BCC. Το LEaP προετοιμάζει τα αρχεία εισαγωγής για τα προγράμματα προσομοίωσης.

## 2.12.5 NAMD

Το Nanoscale Molecular Dynamics (NAMD) είναι ένα λογισμικό για προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής, το οποίο έχει γραφτεί χρησιμοποιώντας το μοντέλο παράλληλου προγραμματισμού Charm++. Είναι γνωστό για την αποδοτικότητά του στους παράλληλους υπολογισμούς και χρησιμοποιείται για την προσομοίωση εξαιρετικά μεγάλων συστημάτων που περιέχουν εκατομμύρια άτομα. Αναπτύχθηκε από τη συνεργασία του τμήματος Θεωρητικής και Υπολογιστικής Βιοφυσικής (TCB) και του εργαστηρίου Παράλληλου Προγραμματισμού (PPL) του πανεπιστημίου του Illinois. Το NAMD μπορεί να συνδεθεί με ένα πρόγραμμα μοριακών γραφικών μέσω ενός συστήματος επικοινωνίας προκειμένου να παρέχει ένα διαδραστικό εργαλείο μοντελοποίησης και τροποποίησης μιας εκτελούμενης προσομοίωσης [43,48].

## 2.12.6 MEL

Το MEL είναι ένα λογισμικό ανοιχτού κώδικα που δημιουργήθηκε από τον Παπαγεωργίου Δημήτριο, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών και τον Κακλαμάνη Κωνσταντίνο, Υποψήφιο Διδάκτορα. Είναι γραμμένο σε Fortran 90 και υποστηρίζει παράλληλους υπολογισμούς σε πολλαπλούς επεξεργαστές μέσω του πρωτόκολλου MPI.

Αξίζει να σημειωθεί ότι παρέχει τη δυνατότητα διεξαγωγής πρωτότυπων υπολογισμών που μέχρι πρότινος κανείς δεν έχει καταφέρει να πραγματοποιήσει. Επίσης, κάνει χρήση ενός μοντέλου ηλεκτροστατικών υπολογισμών που αναπτύχθηκε από τους δημιουργούς του MEL το οποίο δίνει λύση σε ένα πρόβλημα που δεν μπορούσε να επιλυθεί με άλλες μεθοδολογίες. Οι κυριότερες λειτουργίες του MEL είναι:

- task scale\_polarizability: βελτιστοποίηση ατομικών πολωσιμότητων
- task electrostatics: υπολογισμός ηλεκτροστατικής συνεισφοράς
- task polarization: υπολογισμός συνεισφοράς πόλωσης

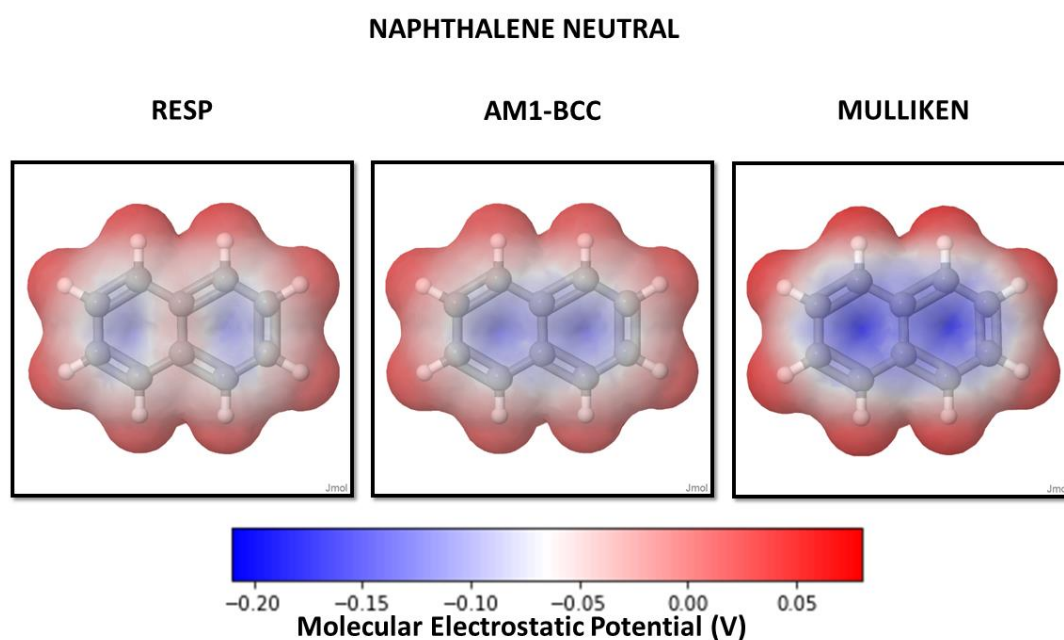


## Κεφάλαιο 3

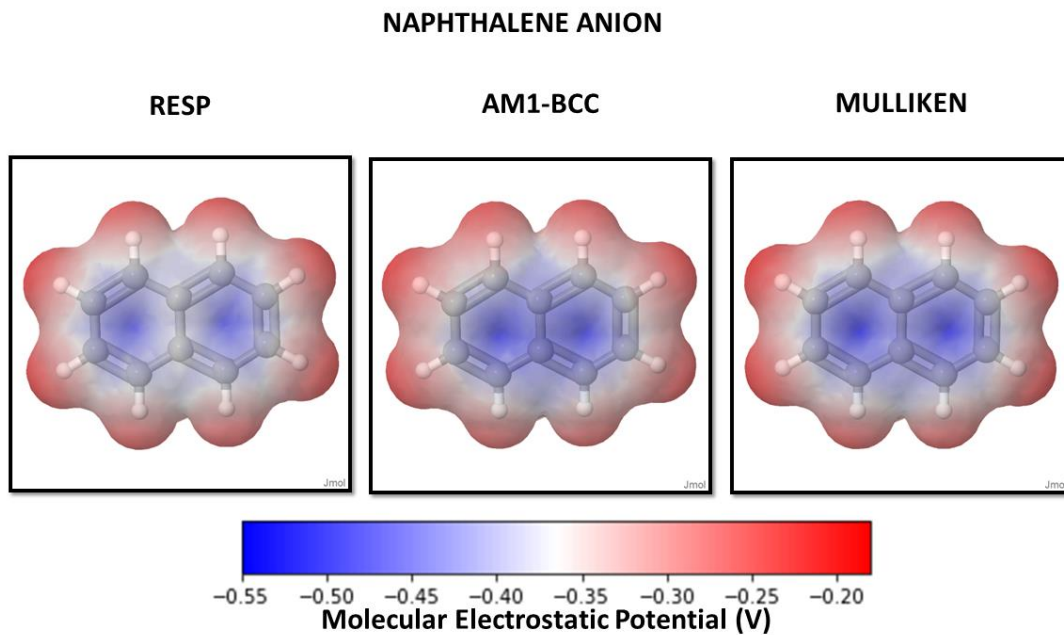
### Αποτελέσματα

#### 3.1 Ατομικά φορτία

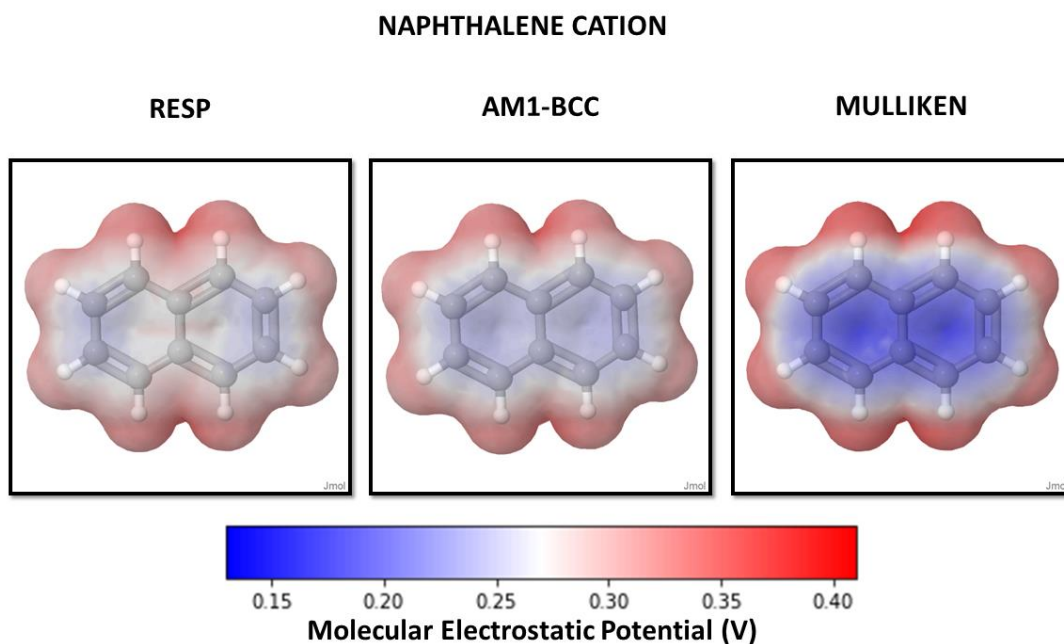
Στην παρούσα εργασία παράχθηκαν ατομικά φορτία για το ουδέτερο μόριο, το ανιόν και το κατιόν με τις μεθόδους RESP, AM1-BCC και Mulliken Population Analysis. Ένας ακριβής τρόπος σύγκρισης των διαφορών μεταξύ των 3 μεθόδων είναι μέσω του μοριακού ηλεκτροστατικού δυναμικού. Στα σχήματα 3.1, 3.2 και 3.3 απεικονίζονται οι διαφορές της κάθε μεθόδου στην αναπαραγωγή του μοριακού ηλεκτροστατικού δυναμικού για την περίπτωση του ουδέτερου μορίου, του ανιόντος και του κατιόντος της ναφθαλίνης αντίστοιχα.



**Σχήμα 3.1:** Οι διαφορές της κάθε μεθόδου στην αναπαραγωγή του μοριακού ηλεκτροστατικού δυναμικού για το ουδέτερο μόριο της ναφθαλίνης.



**Σχήμα 3.2:** Οι διαφορές της κάθε μεθόδου στην αναπαραγωγή του μοριακού ηλεκτροστατικού δυναμικού για το ανιόν της ναφθαλίνης.

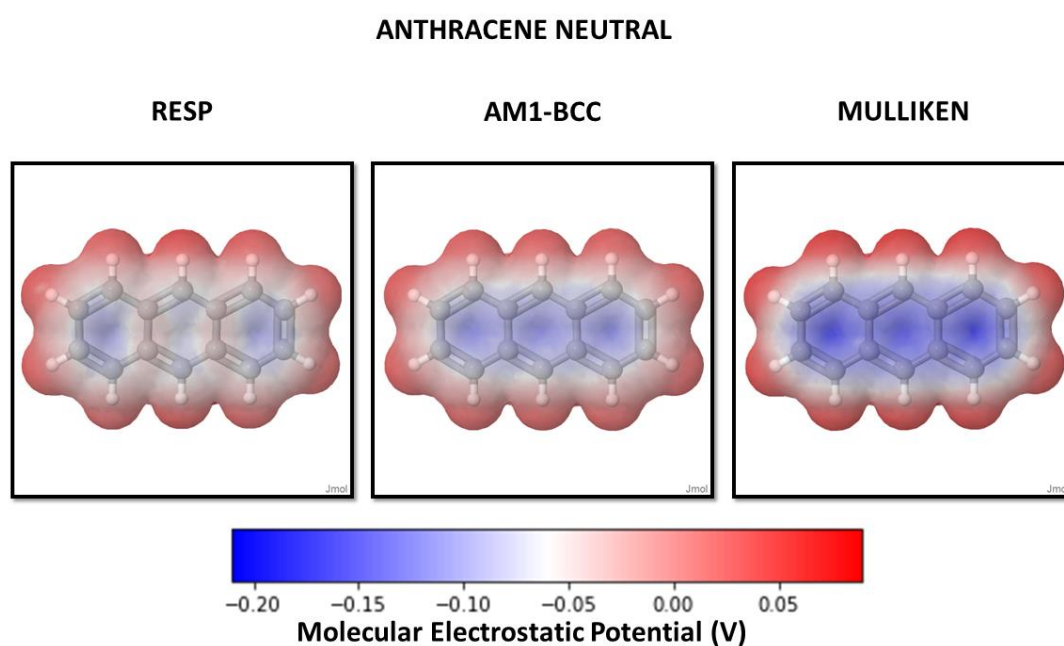


**Σχήμα 3.3:** Οι διαφορές της κάθε μεθόδου στην αναπαραγωγή του μοριακού ηλεκτροστατικού δυναμικού για το κατιόν της ναφθαλίνης.

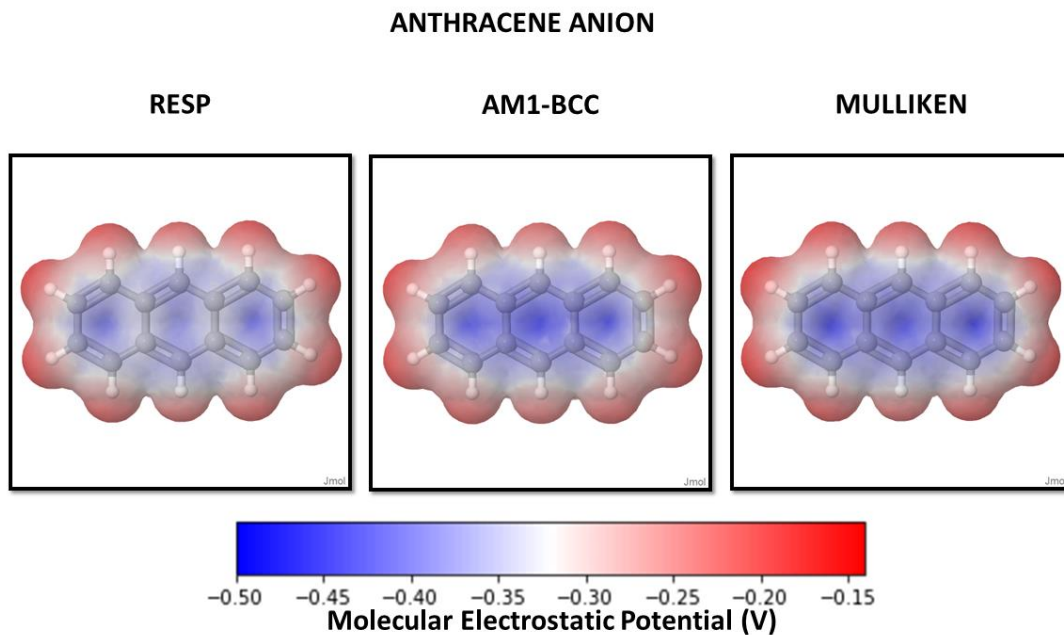
Οι παραπάνω εικόνες λήφθηκαν από το Jmol όπου το μπλε χρώμα αντιστοιχεί στις πιο αρνητικές τιμές ενώ το κόκκινο στις πιο θετικές. Να σημειωθεί ότι σε κάθε σχήμα χρησιμοποιείται διαφορετικό εύρος τιμών ανάλογα με την περίπτωση έτσι ώστε να είναι πιο

εμφανείς οι διαφορές ανάμεσα στην αποτελεσματικότητα της κάθε μεθόδου. Αυτό που προκύπτει από τα παραπάνω σχήματα είναι ότι σε όλες τις περιπτώσεις η πυκνότητα ηλεκτρονίων είναι μεγαλύτερη στις μπλε περιοχές, δηλαδή στο κέντρο του μορίου όπου το μοριακό ηλεκτροστατικό δυναμικό είναι αρνητικό. Επίσης παρατηρούμε ότι στις κόκκινες περιοχές όπου βρίσκονται τα υδρογόνα, εμφανίζεται μικρή πυκνότητα ηλεκτρονίων.

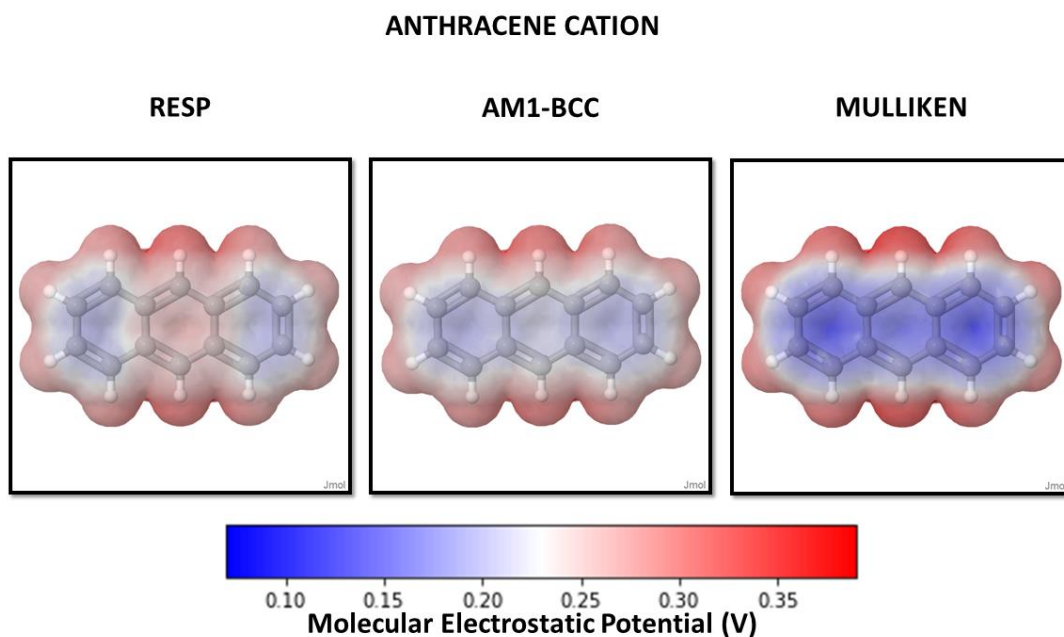
Όσον αφορά τις διαφορές της κάθε μεθόδου, παρατηρούμε ότι η μέθοδος RESP και η AM1-BCC παρουσιάζουν πολύ μεγάλη ομοιότητα, γεγονός που ίσως οφείλεται στο ότι ανήκουν στην ίδια κατηγορία μεθόδων. Από την άλλη, είναι ξεκάθαρο ότι η μέθοδος Mulliken επιφέρει διαφορετικά αποτελέσματα από τις άλλες μεθόδους. Για το Mulliken παρατηρούμε επίσης ότι και στις τρεις περιπτώσεις (Neutral, Anion, Cation) το δυναμικό είναι πιο αρνητικό στο κέντρο και πιο αρνητικό στα άκρα από ότι τα RESP και AM1-BCC. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται και στα υπόλοιπα μόρια όπως φαίνεται στα παρακάτω σχήματα. Στα σχήματα 3.4, 3.5 και 3.6 απεικονίζονται οι διαφορές της κάθε μεθόδου στην αναπαραγωγή του μοριακού ηλεκτροστατικού δυναμικού για την περίπτωση του ουδέτερου μορίου, του ανιόντος και του κατιόντος του ανθρακενίου αντίστοιχα.



**Σχήμα 3.4:** Οι διαφορές της κάθε μεθόδου στην αναπαραγωγή του μοριακού ηλεκτροστατικού δυναμικού για το ουδέτερο μόριο του ανθρακενίου.



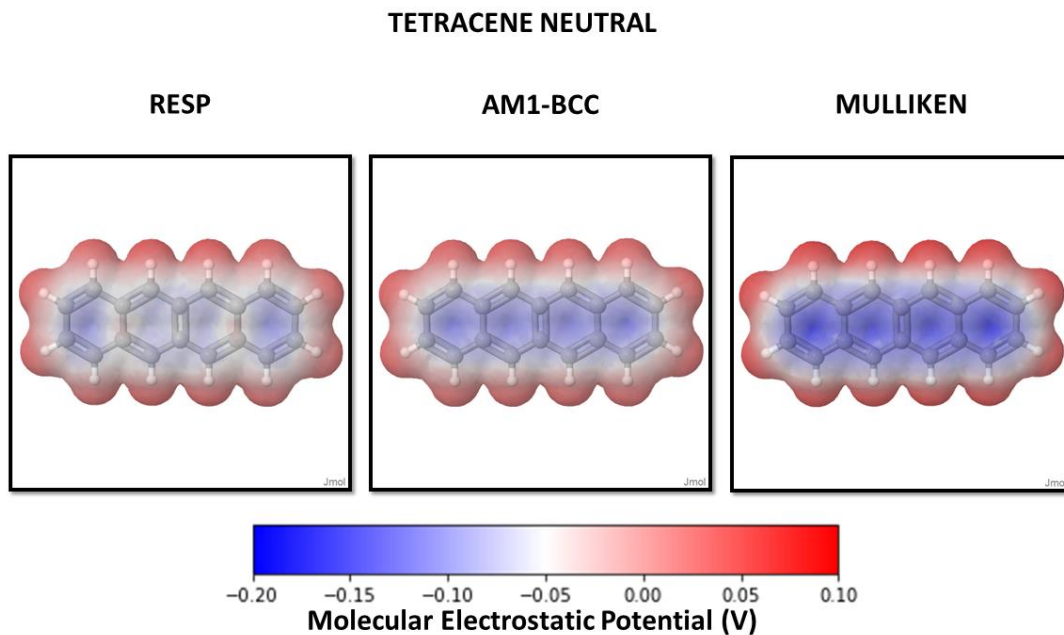
**Σχήμα 3.5:** Οι διαφορές της κάθε μεθόδου στην αναπαραγωγή του μοριακού ηλεκτροστατικού δυναμικού για το ανιόν του ανθρακενίου.



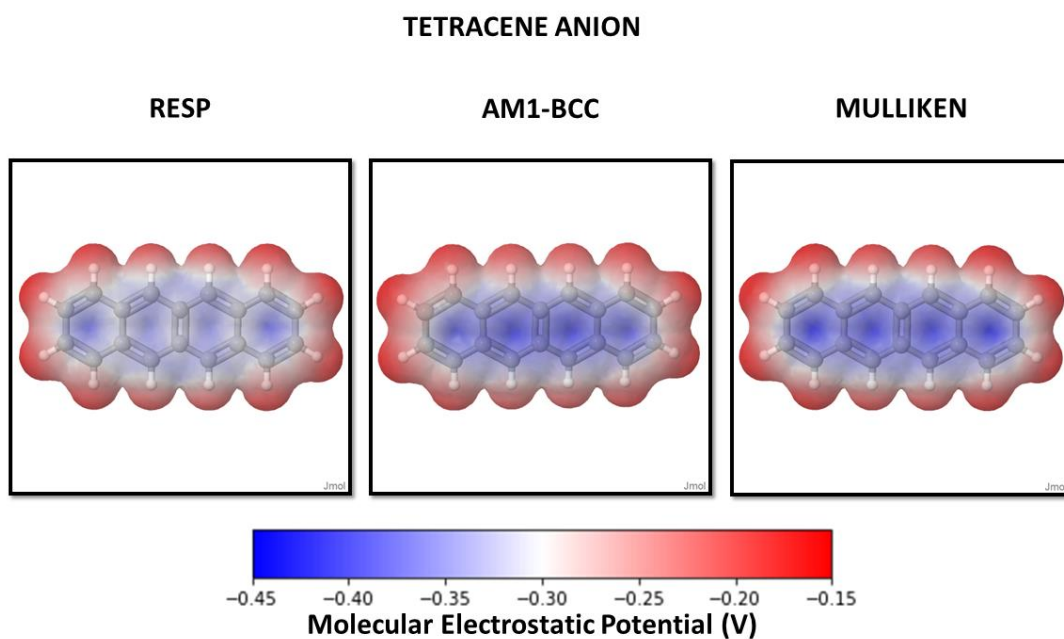
**Σχήμα 3.6:** Οι διαφορές της κάθε μεθόδου στην αναπαραγωγή του μοριακού ηλεκτροστατικού δυναμικού για το κατιόν του ανθρακενίου.

Στα σχήματα 3.7, 3.8 και 3.9 απεικονίζονται οι διαφορές της κάθε μεθόδου στην αναπαραγωγή του μοριακού ηλεκτροστατικού δυναμικού για την περίπτωση του ουδέτερου μορίου, του ανιόντος και του κατιόντος του τετρακενίου αντίστοιχα.

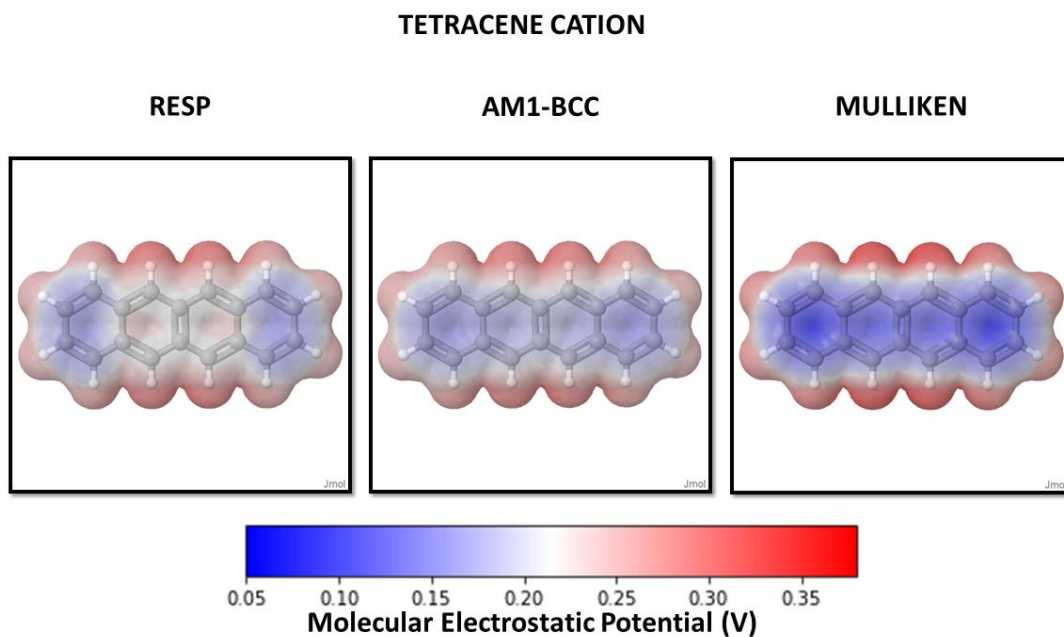




**Σχήμα 3.7:** Οι διαφορές της κάθε μεθόδου στην αναπαραγωγή του μοριακού ηλεκτροστατικού δυναμικού για το ουδέτερο μόριο του τετρακενίου.

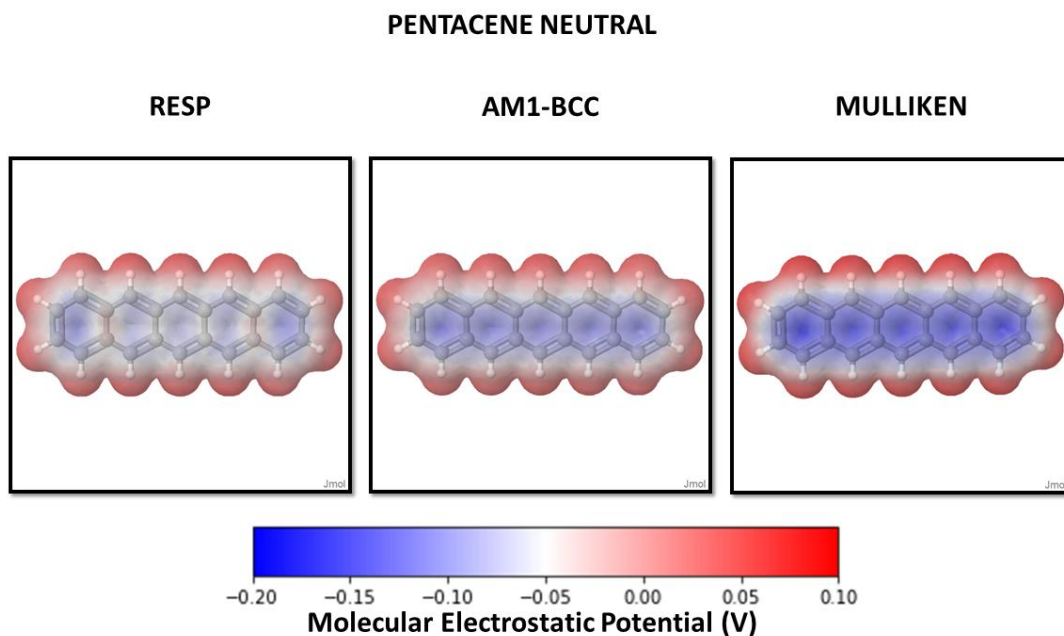


**Σχήμα 3.8:** Οι διαφορές της κάθε μεθόδου στην αναπαραγωγή του μοριακού ηλεκτροστατικού δυναμικού για το ανιόν του τετρακενίου.

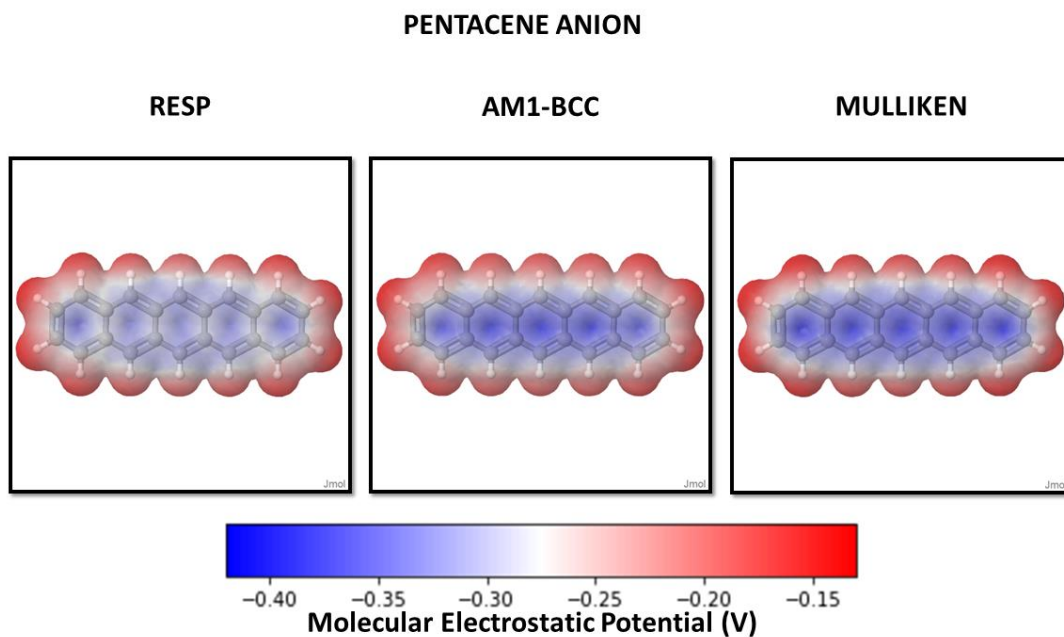


**Σχήμα 3.9:** Οι διαφορές της κάθε μεθόδου στην αναπαραγωγή του μοριακού ηλεκτροστατικού δυναμικού για το κατιόν του τετρακενίου.

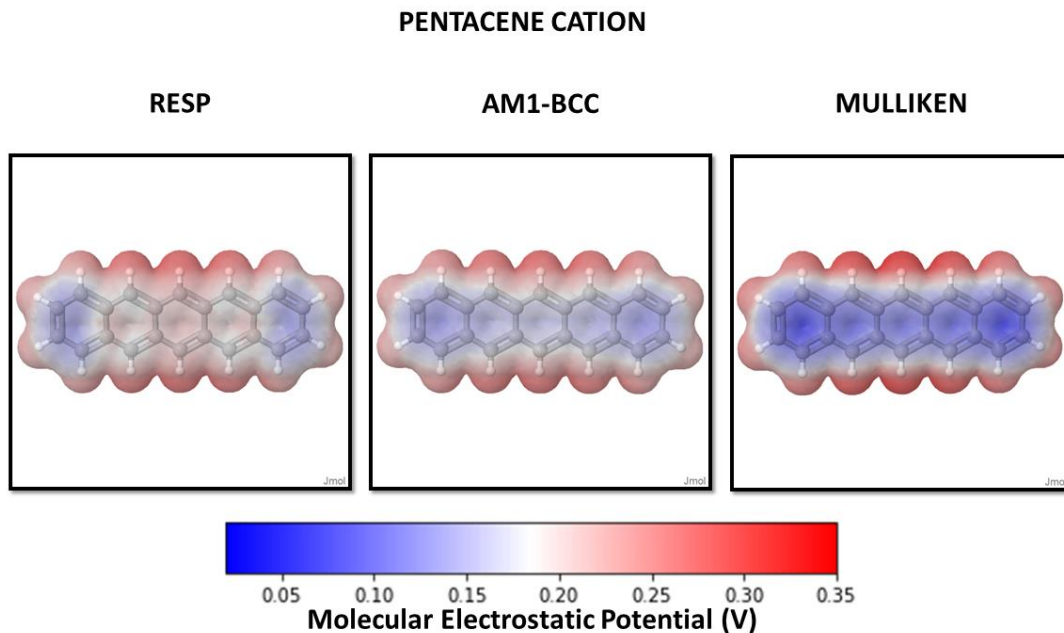
Στα σχήματα 3.10, 3.11 και 3.12 απεικονίζονται οι διαφορές της κάθε μεθόδου στην αναπαραγωγή του μοριακού ηλεκτροστατικού δυναμικού για την περίπτωση του ουδέτερου μορίου, του ανιόντος και του κατιόντος του πεντακενίου αντίστοιχα.



**Σχήμα 3.10:** Οι διαφορές της κάθε μεθόδου στην αναπαραγωγή του μοριακού ηλεκτροστατικού δυναμικού για το ουδέτερο μόριο του πεντακενίου.



**Σχήμα 3.11:** Οι διαφορές της κάθε μεθόδου στην αναπαραγωγή του μοριακού ηλεκτροστατικού δυναμικού για το ανιόν του πεντακενίου.



**Σχήμα 3.12:** Οι διαφορές της κάθε μεθόδου στην αναπαραγωγή του μοριακού ηλεκτροστατικού δυναμικού για το κατιόν του πεντακενίου.

Τέλος, παρατηρούμε ότι στα μεγαλύτερα ακένια το δυναμικό είναι πιο αρνητικό στο κέντρο των δύο ακριανών δακτυλίων.

## 3.2 Βελτιστοποιημένες ατομικές πολωσιμότητες

Στον πίνακα 3.1 παρουσιάζονται οι ιδιοτιμές της μοριακής πολωσιμότητας ( $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ), η ιστροπική (μέση) πολωσιμότητα  $a_{iso}$  και η ανισοτροπία τανυστή μοριακής πολωσιμότητας  $\Delta a$  για κάθε ολιγοακένιο, οι οποίες προσδιορίστηκαν μέσω της κλασσικής προσέγγισης και της προσέγγισης πρώτων αρχών.

**Πίνακας 3.1:** Οι ιδιοτιμές της μοριακής πολωσιμότητας ( $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ), η ιστροπική (μέση) πολωσιμότητα  $a_{iso}$  και η ανισοτροπία τανυστή μοριακής πολωσιμότητας  $\Delta a$  για κάθε ολιγοακένιο, οι οποίες προσδιορίστηκαν μέσω της κλασσικής προσέγγισης και της προσέγγισης πρώτων αρχών.

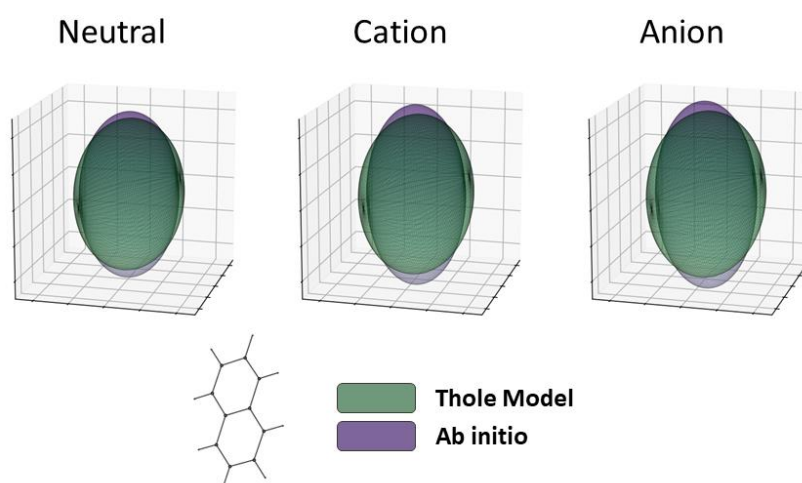
Oligoacene		Molecular Polarizabilities ( $\text{\AA}^3$ )					
		Anion		Cation		Neutral	
		Classical	Ab Initio	Classical	Ab Initio	Classical	Ab Initio
<b>A2</b>	$a_1$	10.46	7.12	10.10	5.98	9.66	6.39
	$a_2$	19.79	17.13	19.11	17.05	18.30	17.12
	$a_3$	23.69	26.95	22.76	25.88	21.63	23.79
	$a_{iso}$	17.98	17.07	17.32	16.30	16.53	15.77
	$\Delta a$	11.77	17.17	11.29	17.27	10.70	15.20
<b>A3</b>	$a_1$	17.05	9.09	15.77	8.14	14.22	8.56
	$a_2$	32.30	25.49	30.09	22.96	27.25	23.26
	$a_3$	46.14	52.65	42.19	48.79	37.30	41.44
	$a_{iso}$	31.83	29.08	29.35	26.63	26.26	24.42
	$\Delta a$	25.20	38.11	22.91	35.63	20.04	28.52
<b>A4</b>	$a_1$	24.05	11.22	22.83	10.29	19.42	10.71
	$a_2$	44.96	31.81	43.07	29.12	37.24	29.66
	$a_3$	74.49	84.42	70.26	80.48	57.98	63.99
	$a_{iso}$	47.83	42.48	45.39	39.97	38.21	34.79
	$\Delta a$	43.89	65.38	41.23	62.92	33.42	46.78
<b>A5</b>	$a_1$	32.41	13.35	31.34	12.45	25.11	12.87
	$a_2$	59.41	38.63	57.88	35.72	47.89	36.33
	$a_3$	112.27	125.74	108.18	122.17	83.41	91.08
	$a_{iso}$	68.03	59.24	65.80	56.78	52.13	46.76
	$\Delta a$	70.36	102.12	67.60	100.14	50.89	69.52

Ο συντελεστής κλιμάκωσης  $f$  και η συνάρτηση σφάλματος  $\chi^2$  παρουσιάζονται στον πίνακα 3.2.

**Πίνακας 3.2:** Ο συντελεστής κλιμάκωσης  $f$  και η συνάρτηση σφάλματος  $\chi^2$  για όλα τα μόρια.

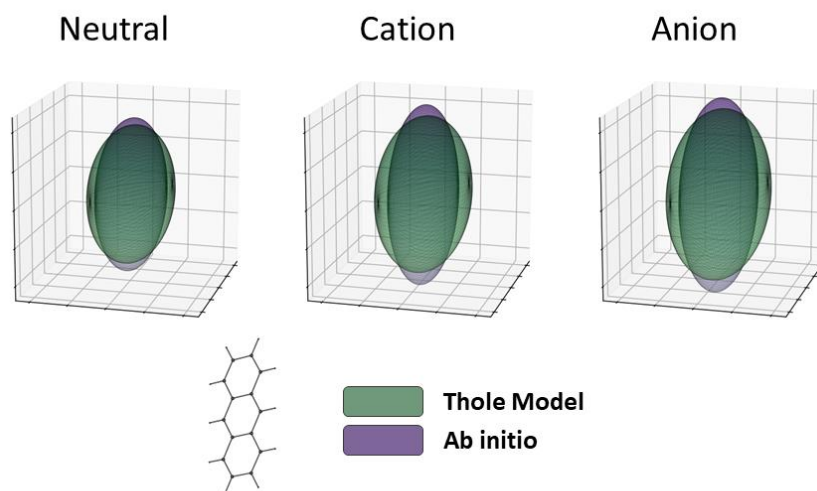
System	anion		cation		neutral	
	$f$	$\chi^2[\text{\AA}^6]$	$f$	$\chi^2[\text{\AA}^6]$	$f$	$\chi^2[\text{\AA}^6]$
A2	1.108	28.566	1.057	30.562	0.985	16.754
A3	1.536	152.350	1.369	152.350	1.169	65.080
A4	1.903	436.090	1.764	455.860	1.366	169.340
A5	2.338	976.410	2.228	1043.770	1.561	342.260

Στο σχήμα 3.13 απεικονίζεται η σύγκριση ελλειψοειδών μοριακής πολωσιμότητας για διαφορετικές καταστάσεις φόρτισης (neutral, anion, cation) του μορίου της ναφθαλίνης από υπολογισμούς στα πλαίσια του προτύπου του Thole και πρώτων αρχών (Ab initio).

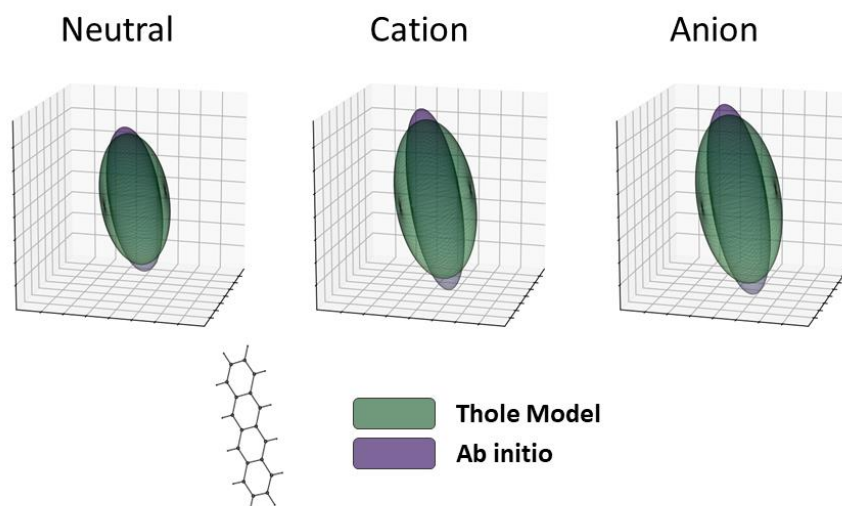


**Σχήμα 3.13:** Σύγκριση ελλειψοειδών μοριακής πολωσιμότητας για διαφορετικές καταστάσεις φόρτισης (neutral, anion, cation) του μορίου της ναφθαλίνης από υπολογισμούς στα πλαίσια του προτύπου του Thole και πρώτων αρχών (Ab initio).

Στα σχήματα 3.14 και 3.15 απεικονίζεται η σύγκριση ελλειψοειδών μοριακής πολωσιμότητας για διαφορετικές καταστάσεις φόρτισης (neutral, anion, cation) του μορίου του ανθρακενίου και του τετρακενίου από υπολογισμούς στα πλαίσια του προτύπου του Thole και πρώτων αρχών (Ab initio).

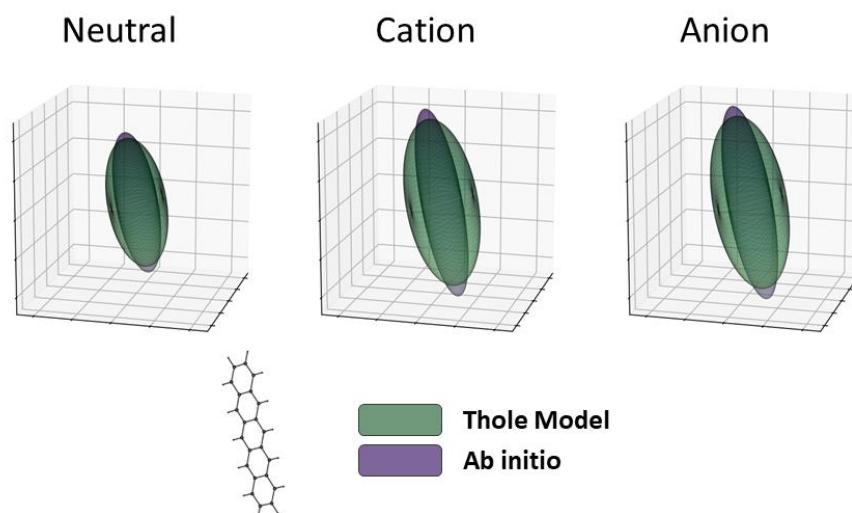


**Σχήμα 3.14:** Σύγκριση ελλειψοειδών μοριακής πολωσιμότητας για διαφορετικές καταστάσεις φόρτισης (neutral, anion, cation) του μορίου του ανθρακενίου από υπολογισμούς στα πλαίσια του προτύπου του Thole και πρώτων αρχών (Ab initio).



**Σχήμα 3.15:** Σύγκριση ελλειψοειδών μοριακής πολωσιμότητας για διαφορετικές καταστάσεις φόρτισης (neutral, anion, cation) του μορίου του τετρακενίου από υπολογισμούς στα πλαίσια του προτύπου του Thole και πρώτων αρχών (Ab initio).

Στο σχήμα 3.16 απεικονίζεται η σύγκριση ελλειψοειδών μοριακής πολωσιμότητας για διαφορετικές καταστάσεις φόρτισης (neutral, anion, cation) του μορίου του πεντακενίου από υπολογισμούς στα πλαίσια του προτύπου του Thole και πρώτων αρχών (Ab initio).



**Σχήμα 3.16:** Σύγκριση ελλειψοειδών μοριακής πολωσιμότητας για διαφορετικές καταστάσεις φόρτισης (neutral, anion, cation) του μορίου του πεντακενίου από υπολογισμούς στα πλαίσια του προτύπου του Thole και πρώτων αρχών (Ab initio).

Από τα παραπάνω σχήματα συμπεραίνουμε ότι το μοντέλο του Thole βρίσκεται σε πολύ καλή συμφωνία με την προσέγγιση πρώτων αρχών για την περίπτωση της ουδέτερης κατάστασης σε όλα τα μόρια. Για τις φορτισμένες καταστάσεις παρουσιάζεται μια απόκλιση από την προσέγγιση πρώτων αρχών, η οποία αυξάνεται για τα μεγαλύτερα μόρια. Τέλος, παρατηρούμε ότι όσο μεγαλύτερο το μέγεθος του μορίου, τόσο αυξάνεται η ανισοτροπία του.

## 3.3 Αποτελέσματα υπολογισμών στον τέλειο κρύσταλλο

### 3.3.1 Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις

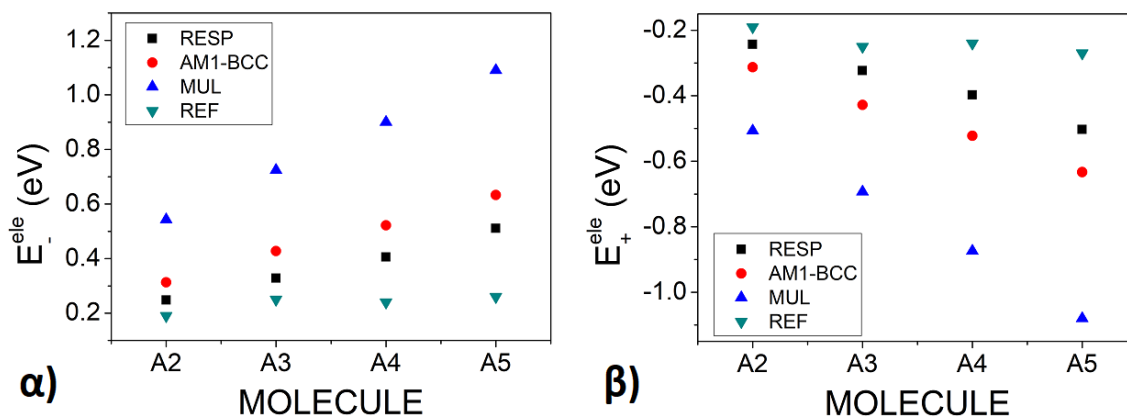
Στον πίνακα 3.3 και στο σχήμα 3.17 συνοψίζονται τα αποτελέσματα υπολογισμών της ηλεκτροστατικής συνεισφοράς για όλα τα μόρια για την περίπτωση του τέλειου κρυστάλλου, όπου A2 είναι η ναφθαλίνη, A3 το ανθρακένιο, A4 το τετρακένιο και A5 το πεντακένιο.

**Πίνακας 3.3:** Ηλεκτροστατική συνεισφορά ολιγοακενίων για όλα τα σετ ατομικών φορτίων. Οι δύο τιμές στα A4 και A5 αναφέρονται στα δύο μη ισοδύναμα μόρια στη μοναδιαία κυψελίδα.

		$E_-^{ele}$ (eV)	$E_+^{ele}$ (eV)
<b>A2</b>	RESP	0.248	-0.243
	AM1-BCC	0.313	-0.313
	Mulliken	0.543	-0.507
	ref <sup>7</sup>	0.190	-0.190
<b>A3</b>	RESP	0.328	-0.323
	AM1-BCC	0.428	-0.428
	Mulliken	0.724	-0.693
	ref <sup>7</sup>	0.250	-0.250
<b>A4</b>	RESP	0.406/0.365	-0.397/-0.361
	AM1-BCC	0.522/0.493	-0.522/-0.493
	Mulliken	0.900/0.838	-0.874/-0.806
	ref <sup>7</sup>	0.240/0.250	-0.240/-0.260
<b>A5</b>	RESP	0.511/0.462	-0.503/-0.456
	AM1-BCC	0.633/0.583	-0.633/-0.583
	Mulliken	1.090/1.020	-1.080/-1.000
	ref <sup>7</sup>	0.260/0.310	-0.270/-0.310



Να σημειωθεί ότι η τιμή αναφοράς βασίζεται σε έναν υπολογισμό που πραγματοποίησε ο D'Avino που βασίζεται σε διαφορετικό μοντέλο από το μοντέλο MEL, δίνοντάς μας μια εκτίμηση.



**Σχήμα 3.17:** α) η ηλεκτροστατική συνεισφορά του ανιόντος, β) η ηλεκτροστατική συνεισφορά του κατιόντος.

Παρατηρούμε ότι η ηλεκτροστατική συνεισφορά που αντιστοιχεί στο σετ φορτίων RESP βρίσκεται σε μεγαλύτερη συμφωνία με την τιμή αναφοράς σε σύγκριση με τα άλλα δύο σετ φορτίων. Ενδεχομένως επειδή και ο D'Avino χρησιμοποίησε φορτία βασισμένα στο ηλεκτροστατικό δυναμικό. Δυστυχώς δεν υπάρχει πειραματική τιμή. Το σετ φορτίων AM1-BCC παρουσιάζει κάποια απόκλιση από την τιμή αναφοράς ενώ το σετ φορτίων Mulliken παρουσιάζει εξαιρετικά μεγάλη απόκλιση από την τιμή αναφοράς. Όπως προαναφέρθηκε, η ανάλυση πληθυσμού Mulliken είναι εξαιρετικά ευαίσθητη στην επιλογή της συνάρτησης βάσης για αυτό και φροντίσαμε να χρησιμοποιηθεί η ίδια συνάρτηση βάσης σε όλες τις μεθόδους. Παρόλα αυτά, η μέθοδος αυτή παρουσίασε μια εξωφρενικά μεγάλη απόκλιση. Τέλος, παρατηρήσαμε ότι για όλα τα σετ φορτίων ισχύει ότι η  $E_-^{ele}$  είναι ανάλογη του μεγέθους του μορίου ενώ η  $E_+^{ele}$  είναι αντιστρόφως ανάλογη.

### 3.3.2 Αλληλεπιδράσεις πόλωσης

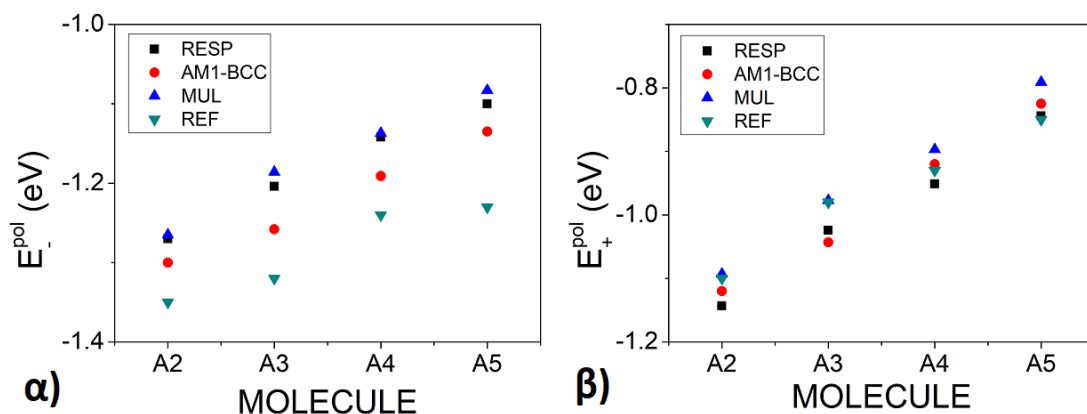
Στον πίνακα 3.4 και στο σχήμα 3.18 συνοψίζονται τα αποτελέσματα υπολογισμών της συνεισφοράς πόλωσης χρησιμοποιώντας το αρχικό σετ ατομικών πολωσιμότητων για όλα τα

μόρια για την περίπτωση του τέλειου κρυστάλλου.

**Πίνακας 3.4:** Συνεισφορά πόλωσης ολιγοακενίων για όλα τα σετ ατομικών φορτίων με τις αρχικές ατομικές πολωσιμότητες. Οι δύο τιμές στα A4 και A5 αναφέρονται στα δύο μη ισοδύναμα μόρια στη μοναδιαία κυψελίδα.

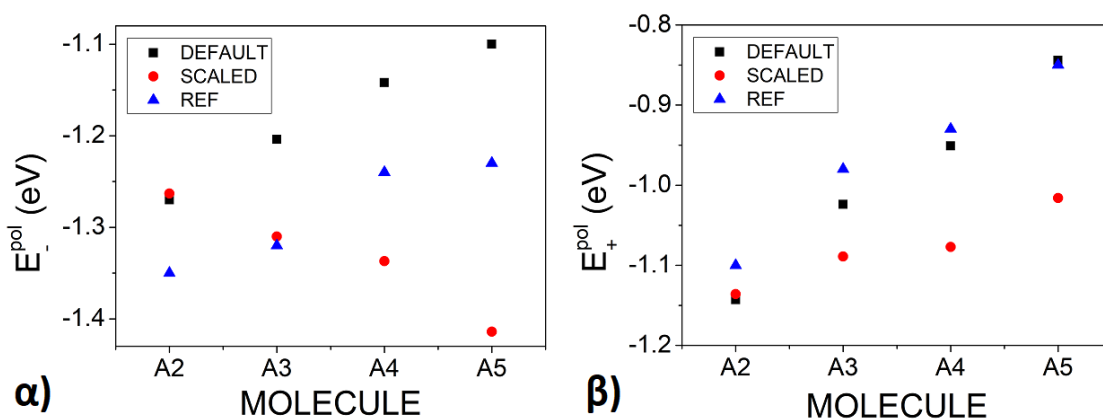
		$E_-^{pol}$ (eV)	$E_+^{pol}$ (eV)
<b>A2</b>	RESP	-1.270	-1.143
	AM1-BCC	-1.300	-1.120
	Mulliken	-1.265	-1.093
	ref <sup>7</sup>	-1.350	-1.100
<b>A3</b>	RESP	-1.204	-1.024
	AM1-BCC	-1.258	-1.043
	Mulliken	-1.186	-0.977
	ref <sup>7</sup>	-1.320	0.980
<b>A4</b>	RESP	-1.142/-1.134	-0.951/-1.038
	AM1-BCC	-1.191/-1.166	-0.920/-0.945
	Mulliken	-1.137/-1.100	-0.897/-0.936
	ref <sup>7</sup>	-1.240/-1.260	-0.930/-0.910
<b>A5</b>	RESP	-1.100/-1.086	-0.844/-0.848
	AM1-BCC	-1.135/-1.095	-0.825/-0.853
	Mulliken	-1.083/-1.025	-0.791/-0.837
	ref <sup>7</sup>	-1.230/-1.260	-0.850/-0.810

Να σημειωθεί ότι η τιμή αναφοράς βασίζεται σε έναν υπολογισμό που πραγματοποίησε ο D'Avino για μικρότερη απόσταση αποκοπής από ότι εμείς, αλλά εξακολουθεί να είναι ένα αξιόπιστο μέτρο σύγκρισης με τα δικά μας αποτελέσματα. Παρατηρούμε ότι όλα τα σετ φορτίων παράγουν αποτελέσματα που βρίσκονται σε καλή συμφωνία με την τιμή αναφοράς, ιδίως στην περίπτωση του κατιόντος. Ενδεχομένως επειδή ο D'Avino χρησιμοποίησε φορτία βασισμένα στο ηλεκτροστατικό δυναμικό. Τέλος, παρατηρούμε ότι και οι δύο συνεισφορές πόλωσης είναι ανάλογες του μεγέθους του μορίου όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.18, σε αντίθεση με τις ηλεκτροστατικές συνεισφορές όπου η  $E_+^{ele}$  είναι αντιστρόφως ανάλογη του μεγέθους του μορίου.



**Σχήμα 3.18:** α) η συνεισφορά πόλωσης του ανιόντος, β) η συνεισφορά πόλωσης του κατιόντος, για το αρχικό σετ ατομικών πολωσιμότητων.

Στο σχήμα 3.19 απεικονίζονται οι συνεισφορές πόλωσης που υπολογίστηκαν για το σετ ατομικών φορτίων RESP με τις βελτιστοποιημένες ατομικές πολωσιμότητες.



**Σχήμα 3.19:** α) η συνεισφορά πόλωσης του ανιόντος, β) η συνεισφορά πόλωσης του κατιόντος, για το σετ ατομικών φορτίων RESP με τις βελτιστοποιημένες ατομικές πολωσιμότητες.

Παρατηρούμε ότι οι τιμές που αντιστοιχούν στις βελτιστοποιημένες ατομικές πολωσιμότητες βρίσκονται κοντά στις τιμές αναφοράς για τα A2 και A3 ενώ για τα A4 και A5 εμφανίζουν απόκλιση. Επίσης προκύπτει ότι για τις βελτιστοποιημένες ατομικές πολωσιμότητες η  $E_{-}^{pol}$  είναι αντιστρόφως ανάλογη του μεγέθους του μορίου ενώ η  $E_{+}^{pol}$  είναι ανάλογη του μεγέθους του μορίου.

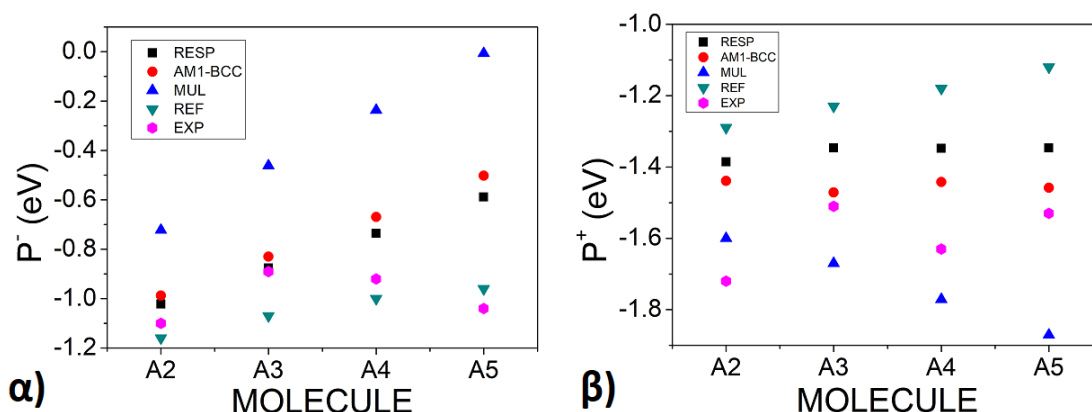
### 3.3.3 Ενέργειες Πόλωσης

Στον πίνακα 3.5 και στο σχήμα 3.20 συνοψίζονται οι υπολογισμοί των ενεργειών πόλωσης για όλα τα σετ φορτίων με τις αρχικές ατομικές πολωσιμότητες AMOEBA.

**Πίνακας 3.5:** Ενέργειες πόλωσης για όλα τα σετ φορτίων με τις αρχικές ατομικές πολωσιμότητες.

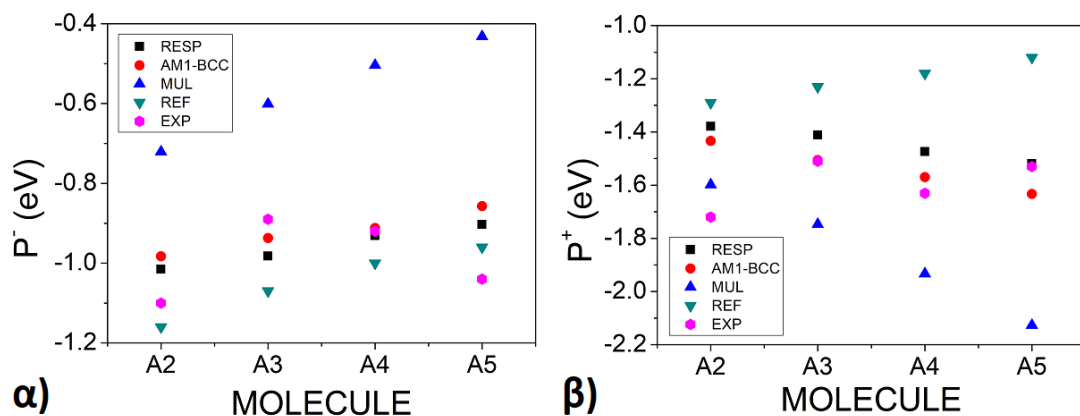
		<b>P<sup>-</sup> (eV)</b>	<b>P<sup>+</sup> (eV)</b>
<b>A2</b>	RESP	-1.022	-1.386
	AM1-BCC	-0.987	-1.439
	Mulliken	-0.722	-1.600
	ref <sup>7</sup>	-1.160	-1.290
	ref <sup>249</sup>	-1.090	-1.330
	EXP <sup>50</sup>	-1.100	-1.720
<b>A3</b>	RESP	-0.876	-1.347
	AM1-BCC	-0.830	-1.471
	Mulliken	-0.462	-1.67
	ref <sup>7</sup>	-1.070	-1.23
	ref <sup>249</sup>	-1.040	-1.290
	EXP <sup>50,51</sup>	-0.890	-1.510
<b>A4</b>	RESP	-0.736/-0.769	-1.348/-1.40
	AM1-BCC	-0.669/-0.673	-1.442/-1.438
	Mulliken	-0.237/-0.262	-1.771/1.742
	ref <sup>7</sup>	-1.000/-1.010	-1.180/-1.170
	ref <sup>249</sup>	-0.950	-1.330
	EXP <sup>52,53</sup>	-0.920	-1.630
<b>A5</b>	RESP	-0.588/-0.624	-1.347/-1.304
	AM1-BCC	-0.502/-0.512	-1.458/-1.436
	Mulliken	-0.007/-0.005	-1.871/-1.837
	ref <sup>7</sup>	-0.960/-0.940	-1.120//1.130
	ref <sup>249</sup>	-0.910	-1.390
	EXP <sup>50,51</sup>	-1.040	-1.530

Να σημειωθεί ότι το ref αναφέρεται στον υπολογισμό του D'Avino ενώ το ref2 στον Xu.



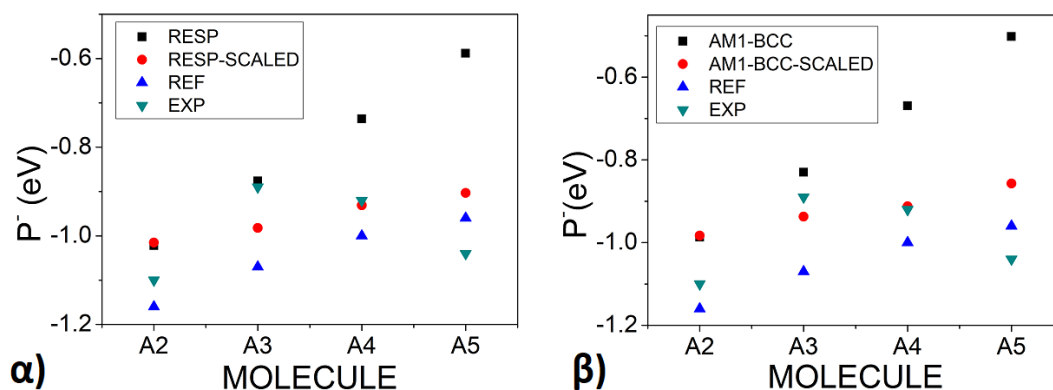
**Σχήμα 3.20:** α) η ενέργεια πόλωσης του ανιόντος, β) η ενέργεια πόλωσης του κατιόντος, για όλα τα σετ ατομικών φορτίων, με τις αρχικές ατομικές πολωσιμότητες.

Αυτό που προκύπτει από τα παραπάνω δεδομένα είναι ότι για όλα τα σετ φορτίων και τα αποτελέσματα του D'Avino η  $P^-$  είναι ανάλογη του μεγέθους του μορίου. Παρατηρούμε ότι οι  $P^-$  που αντιστοιχούν στα σετ φορτίων RESP και AM1-BCC βρίσκονται σε πάρα πολύ καλή συμφωνία με τις πειραματικές τιμές για τη ναφθαλίνη και το ανθρακένιο, ενώ για το τετρακένιο και το πεντακένιο παρουσιάζουν απόκλιση. Όσον αφορά το σετ φορτίων Mulliken, παρατηρούμε ότι για την  $P^+$  παρουσιάζει κάποια απόκλιση ενώ για την  $P^-$  εμφανίζει εξωφρενικά μεγάλη απόκλιση για το πεντακένιο. Τέλος, όσον αφορά την  $P^+$  παρατηρούμε ότι το σετ φορτίων AM1-BCC βρίσκεται σε πολύ καλή συμφωνία με τα πειραματικές τιμές για το ανθρακένιο και το πεντακένιο ενώ δεν απέχει κατά πολύ και το RESP, ωστόσο παρουσιάζεται μία απόκλιση από τις πειραματικές τιμές της ναφθαλίνης και του τετρακενίου. Αυτό ίσως οφείλεται στο γεγονός ότι οι πειραματικές τιμές προέρχονται από διαφορετικές μελέτες. Όσον αφορά τη σύγκριση των αποτελεσμάτων μας με αυτά του D'Avino παρατηρούμε ότι για την  $P^-$  φαίνεται να βρίσκονται σε καλή συμφωνία τόσο μεταξύ τους όσο και με τις πειραματικές τιμές για τη ναφθαλίνη και το ανθρακένιο. Για το τετρακένιο και το πεντακένιο, τα αποτελέσματά μας παρουσιάζουν μία απόκλιση και από αυτά του D'Avino και από τις πειραματικές τιμές. Αυτό ίσως οφείλεται στο γεγονός ότι ο D'Avino χρησιμοποίησε βελτιστοποιημένες ατομικές πολωσιμότητες. Όσον αφορά την  $P^+$  όμως παρατηρούμε ότι τα αποτελέσματά μας βρίσκονται σε μεγαλύτερη συμφωνία με τις πειραματικές τιμές από τα αποτελέσματα του D'Avino. Στο σχήμα 3.21 απεικονίζονται οι ενέργειες πόλωσης με τις βελτιστοποιημένες ατομικές πολωσιμότητες.



**Σχήμα 3.21:** α) η ενέργεια πόλωσης του ανιόντος, β) η ενέργεια πόλωσης του κατιόντος, για όλα τα σετ ατομικών φορτίων, με τις βελτιστοποιημένες ατομικές πολωσιμότητες.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 3.21, η βελτιστοποίηση των ατομικών πολωσιμοτήτων βελτίωσε κατά πολύ τα αποτελέσματά μας. Όσον αφορά την  $P^-$  μειώθηκε σημαντικά η απόκλιση από τις πειραματικές τιμές ενώ για την  $P^+$  παρατηρούμε ότι τα αποτελέσματά μας συμπίπτουν με τις πειραματικές τιμές για το ανθρακένιο και το πεντακένιο, γεγονός εξαιρετικά ικανοποιητικό. Στο σχήμα 3.22 παρουσιάζεται η επίδραση της βελτιστοποίησης των ατομικών πολωσιμοτήτων στον υπολογισμό της  $P^-$  για τα σετ φορτίων RESP και AM1-BCC.



**Σχήμα 3.22:** Η επίδραση της βελτιστοποίησης των ατομικών πολωσιμοτήτων στον υπολογισμό της  $P^-$  για τα σετ φορτίων: α)RESP και β) AM1-BCC.

Από το σχήμα 3.22 συμπεραίνουμε ότι είναι αξιοσημείωτη η βελτίωση που επέφερε η βελτιστοποίηση των ατομικών πολωσιμοτήτων καθώς μείωσε δραστικά την απόκλιση από την πειραματική τιμή της  $P^-$  για το τετρακένιο και το πεντακένιο.

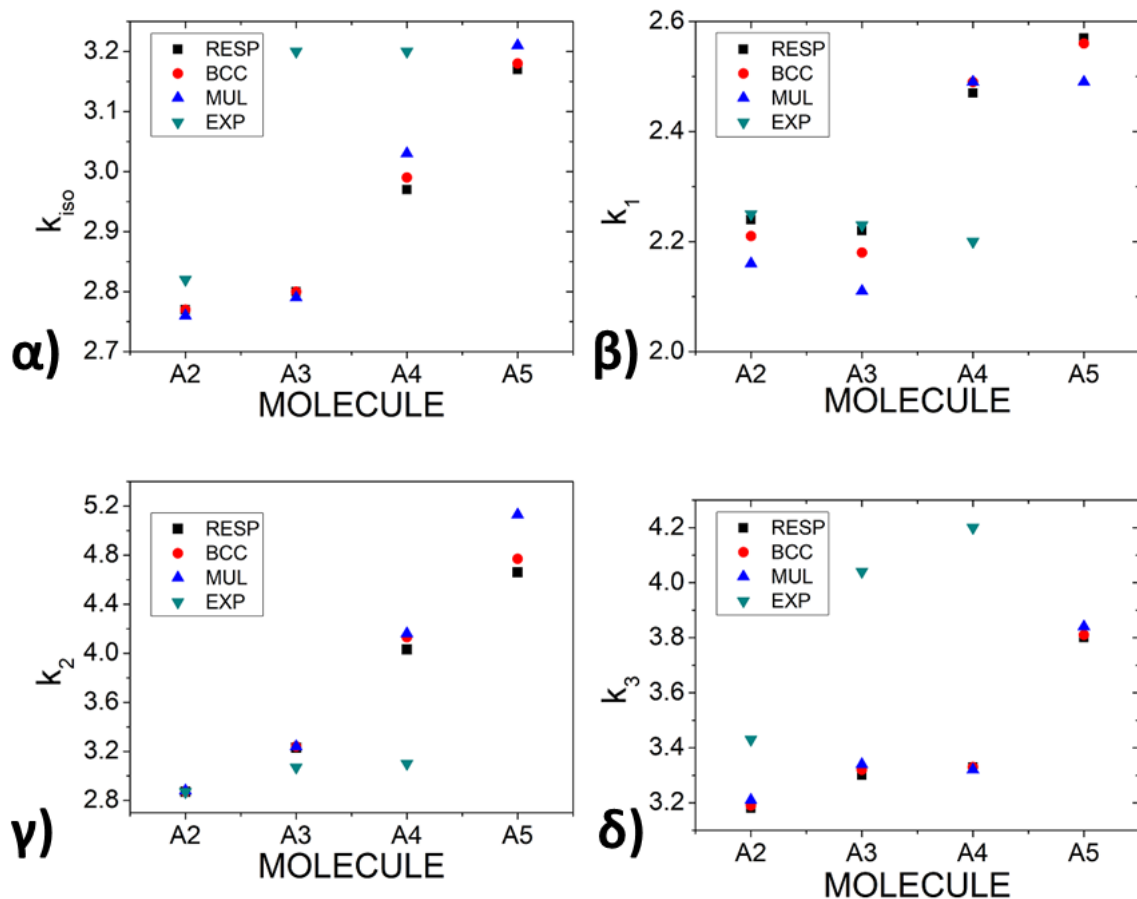
### 3.3.4 Διηλεκτρικός τανυστής

Τα αποτελέσματά μας για τον υπολογισμό των ιδιοτιμών του διηλεκτρικού τανυστή χρησιμοποιώντας τις αρχικές ατομικές πολωσιμότητες συνοψίζονται στον πίνακα 3.6.

**Πίνακας 3.6:** Οι ιδιοτιμές του διηλεκτρικού τανυστή για το αρχικό σετ πολωσιμότητων.

		$k_{iso}$	$k_1$	$k_2$	$k_3$
<b>A2</b>	RESP	2.77	2.24	2.90	3.18
	BCC	2.77	2.21	2.90	3.19
	MUL	2.76	2.16	2.91	3.21
	EXP <sup>54</sup>	2.82	2.25	2.87	3.43
<b>A3</b>	RESP	2.80	2.22	2.89	3.30
	BCC	2.80	2.18	2.90	3.32
	MUL	2.79	2.11	2.90	3.34
	EXP <sup>55,56</sup>	3.20	2.23	3.07	4.04
<b>A4</b>	RESP	2.97	2.47	3.10	3.33
	BCC	2.99	2.49	3.15	3.33
	MUL	3.03	2.49	3.28	3.32
	EXP <sup>57</sup>	3.20	2.20	3.10	4.20
<b>A5</b>	RESP	3.17	2.57	3.13	3.80
	BCC	3.18	2.56	3.17	3.81
	MUL	3.21	2.49	3.30	3.84
	EXP	-	-	-	-

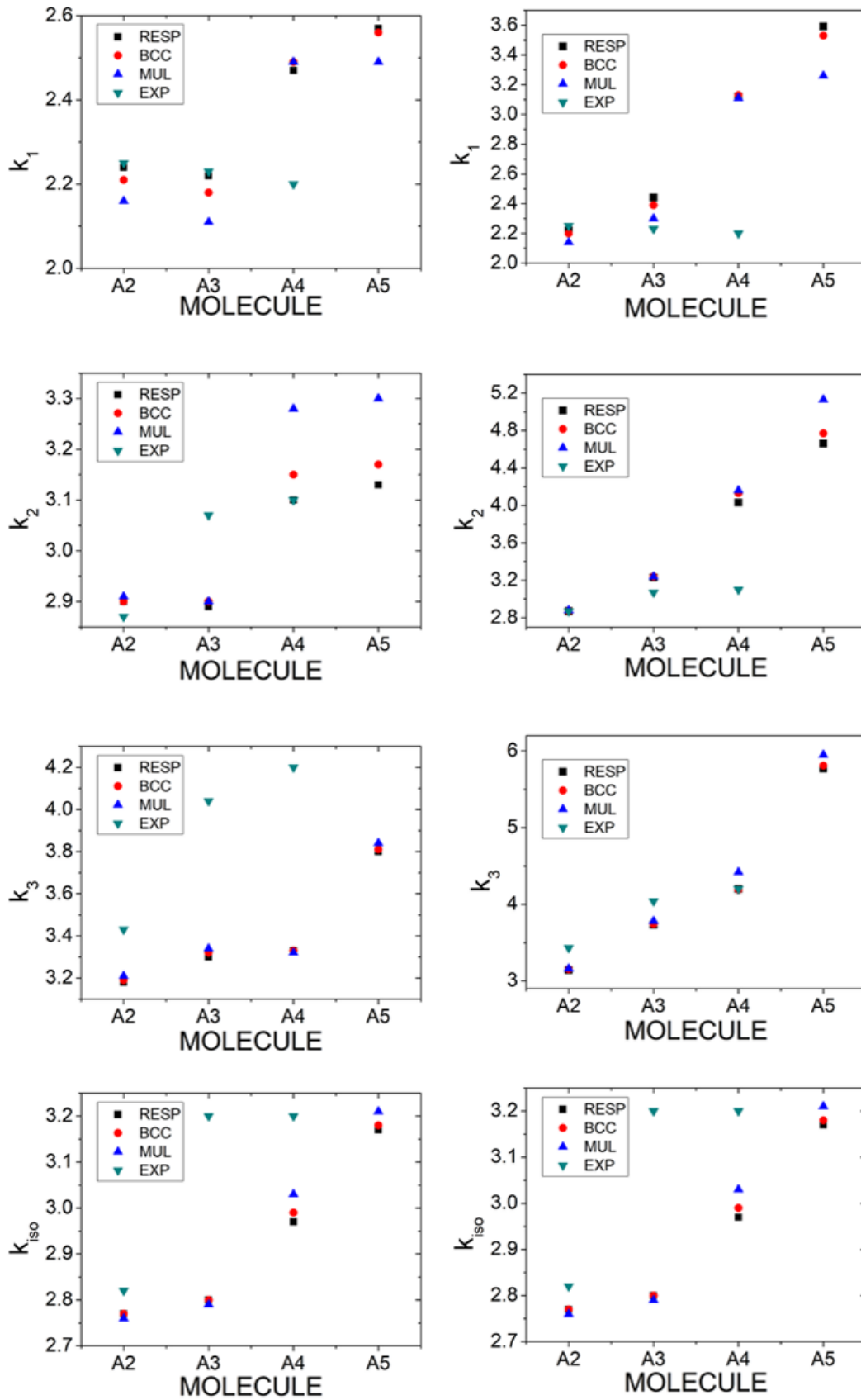
Παρατηρούμε ότι όλα τα σετ φορτίων παράγουν πανομοιότυπα αποτελέσματα σε αντίθεση με τις προηγούμενες περιπτώσεις όπου ήταν εμφανείς οι διαφορές μεταξύ τους. Επίσης, προκύπτει ότι για τα  $k_1$  και  $k_2$  τα αποτελέσματά μας βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τις πειραματικές τιμές για τη ναφθαλίνη και το τετρακένιο, ενώ για τα  $k_3$  και  $k_{iso}$  εμφανίζεται κάποια απόκλιση, όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.23.



**Σχήμα 3.23:** Οι ιδιοτιμές του διηλεκτρικού τανυστή για το αρχικό σετ πολωσιμότητων: α)  $k_{iso}$ , β)  $k_1$ , γ)  $k_2$ , δ)  $k_3$ .

Ο ίδιος υπολογισμός πραγματοποιήθηκε επίσης για τις βελτιστοποιημένες ατομικές πολωσιμότητες και οι σύγκριση ανάμεσα στα δύο σετ απεικονίζεται στο σχήμα 3.24. Παρατηρούμε ότι η χρήση των βελτιστοποιημένων πολωσιμότητων βελτιώνει τα αποτελέσματα για τα  $k_3$  και  $k_{iso}$  αλλά επιφέρει μεγάλες αποκλίσεις για τα  $k_1$  και  $k_2$ .



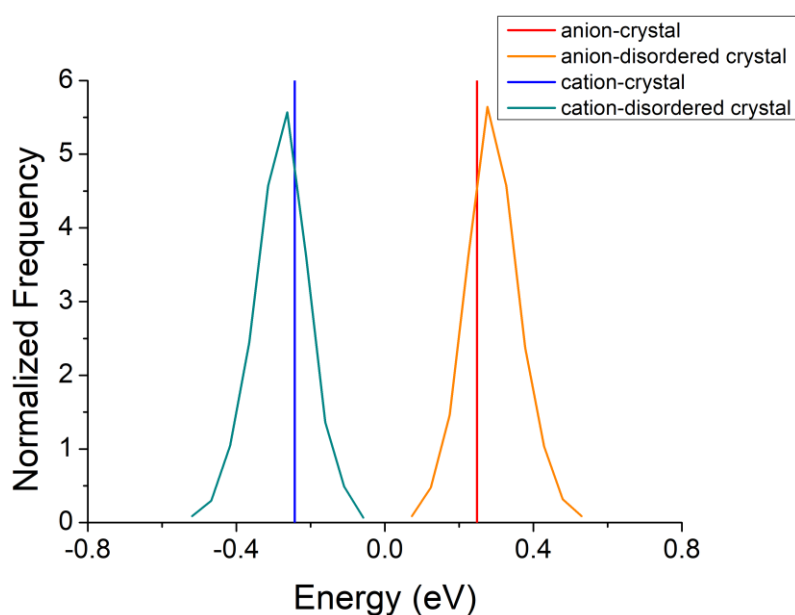


**Σχήμα 3.24:** Οι συνιστώσες του διηλεκτρικού τανυστή για τις αρχικές ατομικές πολωσιμότητες (αριστερά) και για τις βελτιστοποιημένες ατομικές πολωσιμότητες (δεξιά).

## 3.4 Αποτελέσματα υπολογισμών στο διαταραγμένο κρύσταλλο

### 3.4.1 Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις

Η ηλεκτροστατική συνεισφορά για την περίπτωση του διαταραγμένου κρυστάλλου υπολογίζεται για όλες τις καταστάσεις του συστήματος και λαμβάνεται η μέση τιμή και η τυπική απόκλιση. Δεν υπάρχουν δεδομένα στη βιβλιογραφία για τον συγκεκριμένο υπολογισμό διότι έγινε εφικτός κάνοντας χρήση ενός πρωτότυπου μοντέλου, το οποίο αναπτύχθηκε από τους δημιουργούς του MEL. Η ηλεκτροστατική πυκνότητα καταστάσεων του διαταραγμένου κρυστάλλου της ναφθαλίνης για το σετ φορτίων RESP απεικονίζεται στο σχήμα 3.25.



**Σχήμα 3.25:** Η ηλεκτροστατική πυκνότητα καταστάσεων του διαταραγμένου κρυστάλλου της ναφθαλίνης για το σετ φορτίων RESP.

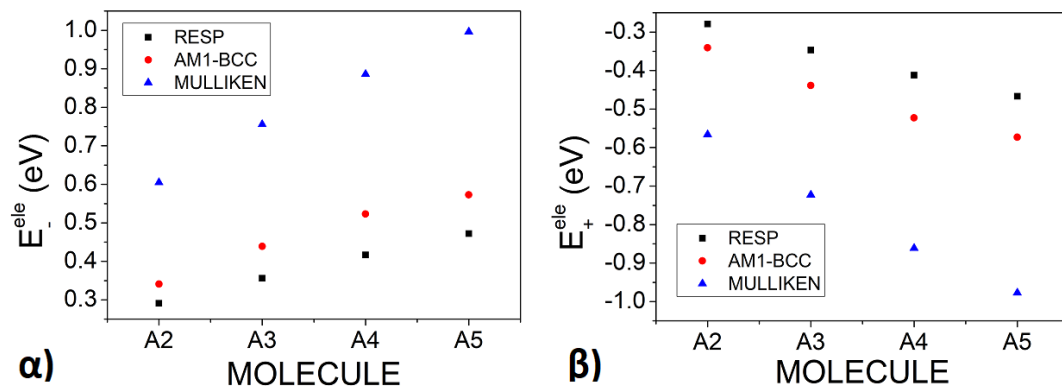
Παρατηρούμε ότι οι δύο συνεισφορές είναι συμμετρικές και ακολουθείται η γκαουσιανή κατανομή όπου η μέση τιμή αντιστοιχεί στην κορυφή της καμπύλης ενώ η τυπική απόκλιση καθορίζει το πλάτος της καμπύλης. Η μέση τιμή δίνει τη μετατόπιση των ενεργειακών

επιπέδων και όσο μεγαλύτερη η τυπική απόκλιση, τόσο πιο διαταραγμένο είναι το σύστημα. Στον πίνακα 3.7 συνοψίζονται τα αποτελέσματά μας για όλα τα σετ ατομικών φορτίων.

**Πίνακας 3.7:** Ηλεκτροστατική συνεισφορά ολιγοακενίων για όλα τα σετ ατομικών φορτίων για το διαταραγμένο κρύσταλλο.

		$E_-^{ele}$ (eV)		$E_+^{ele}$ (eV)	
		Average	Standard Deviation	Average	Standard Deviation
<b>A2</b>	RESP	0.291	0.098	-0.279	0.097
	AM1-BCC	0.341	0.076	-0.341	0.076
	Mulliken	0.605	0.110	-0.566	0.110
<b>A3</b>	RESP	0.356	0.071	-0.347	0.071
	AM1-BCC	0.439	0.072	-0.439	0.072
	Mulliken	0.756	0.104	-0.723	0.104
<b>A4</b>	RESP	0.417	0.064	-0.412	0.065
	AM1-BCC	0.523	0.069	-0.523	0.069
	Mulliken	0.886	0.100	-0.861	0.100
<b>A5</b>	RESP	0.472	0.060	-0.467	0.06
	AM1-BCC	0.573	0.060	-0.573	0.06
	Mulliken	0.996	0.088	-0.977	0.089

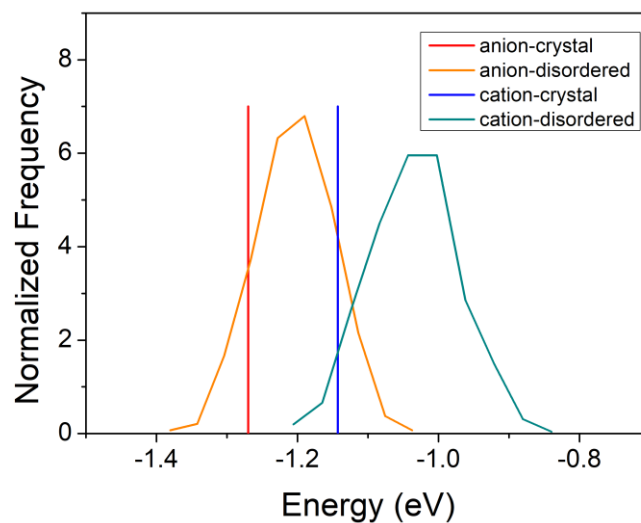
Είναι ξεκάθαρο ότι το σετ φορτίων Mulliken παρουσιάζει πολύ μεγάλη απόκλιση από τα άλλα 2 σετ και σε αυτήν την περίπτωση. Παρατηρούμε ότι όπως και στην περίπτωση του τέλειου κρυστάλλου ισχύει ότι για όλα τα σετ φορτίων η  $E_-^{ele}$  είναι ανάλογη του μεγέθους του μορίου ενώ η  $E_+^{ele}$  είναι αντιστρόφως ανάλογη. Αυτό το γεγονός παρουσιάζεται στο σχήμα 3.26 όπου απεικονίζονται οι μέσες τιμές των ηλεκτροστατικών συνεισφορών για κάθε μόριο.



**Σχήμα 3.26:** α) η μέση τιμή της ηλεκτροστατικής συνεισφοράς του ανιόντος, β) η μέση τιμή της ηλεκτροστατικής συνεισφοράς του κατιόντος για όλα τα σετ ατομικών φορτίων.

### 3.4.2 Αλληλεπιδράσεις πόλωσης

Η συνεισφορά πόλωσης για την περίπτωση του διαταραγμένου κρυστάλλου υπολογίζεται για όλες τις καταστάσεις του συστήματος και λαμβάνεται η μέση τιμή και η τυπική απόκλιση. Δεν υπάρχουν δεδομένα στη βιβλιογραφία για τον συγκεκριμένο υπολογισμό διότι δεν έχει αναπτυχθεί κάποιο λογισμικό που να τον πραγματοποιεί όπως το MEL. Η πυκνότητα καταστάσεων της συνεισφοράς πόλωσης του διαταραγμένου κρυστάλλου της ναφθαλίνης για το σετ φορτίων RESP απεικονίζεται στο σχήμα 3.27.



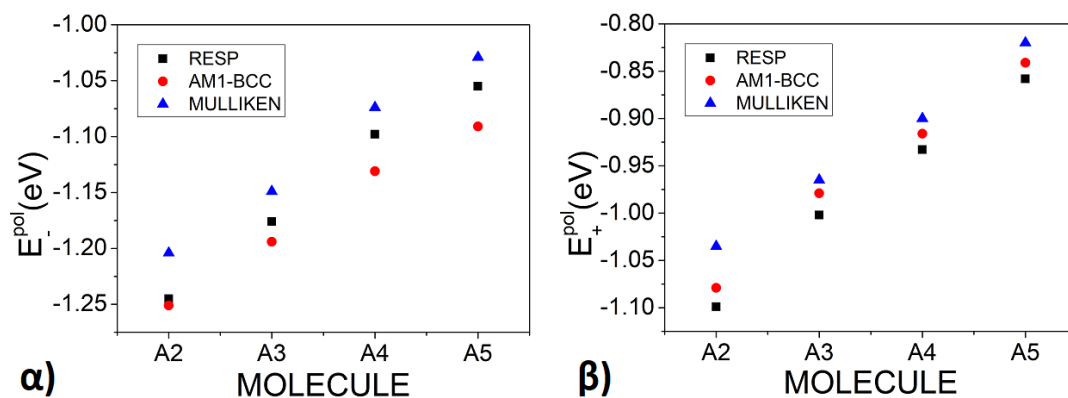
**Σχήμα 3.27:** Η πυκνότητα καταστάσεων της συνεισφοράς πόλωσης του διαταραγμένου κρυστάλλου της ναφθαλίνης για το σετ φορτίων RESP.

Παρατηρούμε ότι ακολουθείται η γκαουσιανή κατανομή όπως και για την περίπτωση της ηλεκτροστατικής συνεισφοράς, ωστόσο τώρα οι δύο συνεισφορές δεν είναι συμμετρικές. Η μέση τιμή αντιστοιχεί στην κορυφή της καμπύλης ενώ η τυπική απόκλιση καθορίζει το πλάτος της καμπύλης. Η μέση τιμή δίνει τη μετατόπιση των ενεργειακών επιπέδων και όσο μεγαλύτερη η τυπική απόκλιση, τόσο πιο διαταραγμένο είναι το σύστημα.. Ο υπολογισμός πραγματοποιήθηκε μόνο για τις αρχικές ατομικές πολωσιμότητες και τα αποτελέσματά μας για όλα τα σετ ατομικών φορτίων συνοψίζονται στον πίνακα 3.8.

**Πίνακας 3.8:** Συνεισφορά πόλωσης ολιγοακενίων για όλα τα σετ ατομικών φορτίων για το διαταραγμένο κρύσταλλο.

		$E_-^{pol}$ (eV)		$E_+^{pol}$ (eV)	
		Average	Standard Deviation	Average	Standard Deviation
<b>A2</b>	RESP	-1.245	0.037	-1.099	0.042
	AM1-BCC	-1.251	0.043	-1.079	0.044
	Mulliken	-1.204	0.055	-1.035	0.062
<b>A3</b>	RESP	-1.176	0.041	-1.002	0.041
	AM1-BCC	-1.194	0.043	-0.979	0.040
	Mulliken	-1.149	0.054	-0.965	0.058
<b>A4</b>	RESP	-1.098	0.040	-0.933	0.040
	AM1-BCC	-1.131	0.050	-0.916	0.050
	Mulliken	-1.074	0.066	-0.900	0.070
<b>A5</b>	RESP	-1.055	0.040	-0.858	0.040
	AM1-BCC	-1.091	0.050	-0.841	0.040
	Mulliken	-1.029	0.060	-0.820	0.062

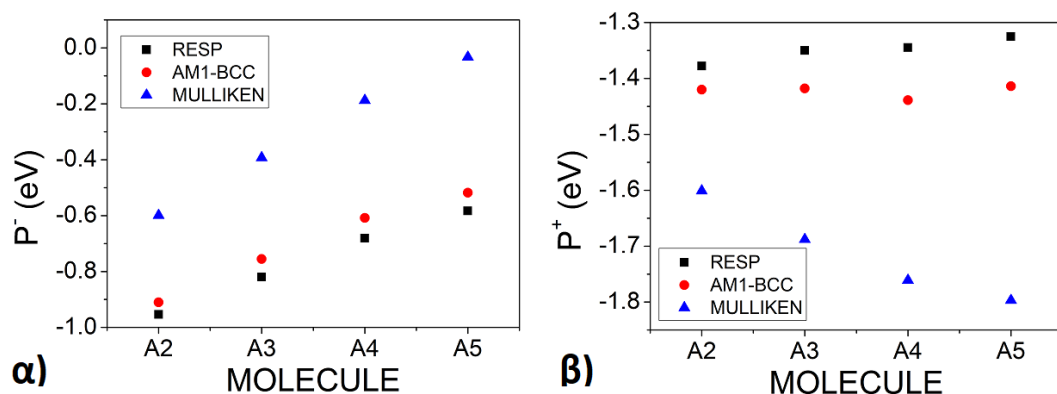
Όπως και στην περίπτωση του τέλειου κρυστάλλου, το σετ φορτίων Mulliken δεν απέχει πολύ από τα υπόλοιπα σετ σε αντίθεση με την ηλεκτροστατική συνεισφορά. Παρατηρούμε ότι όπως και στην περίπτωση του τέλειου κρυστάλλου ισχύει ότι για όλα τα σετ φορτίων και οι δύο συνεισφορές πόλωσης είναι ανάλογες του μεγέθους του μορίου. Αυτό το γεγονός παρουσιάζεται στο σχήμα 3.28 όπου απεικονίζονται οι μέσες τιμές των συνεισφορών πόλωσης για κάθε μόριο.



**Σχήμα 3.28:** α) η μέση τιμή της συνεισφοράς πόλωσης του ανιόντος, β) η μέση τιμή της συνεισφοράς πόλωσης του κατιόντος για όλα τα σετ ατομικών φορτίων.

### 3.4.3 Ενέργειες πόλωσης

Οι ενέργειες πόλωσης του διαταραγμένου κρυστάλλου υπολογίστηκαν μόνο για τις αρχικές ατομικές πολωσιμότητες AMOEBA. Να σημειωθεί ότι δεν υπάρχουν δεδομένα στην βιβλιογραφία για ενέργειες πόλωσης διαταραγμένων κρυστάλλων. Τα αποτελέσματά μας παρουσιάζονται στο σχήμα 3.29 και στον πίνακα 3.9.



**Σχήμα 3.29:** α) η ενέργεια πόλωσης του ανιόντος, β) η ενέργεια πόλωσης του κατιόντος, για την περίπτωση του διαταραγμένου κρυστάλλου για όλα τα σετ ατομικών φορτίων, με τις αρχικές ατομικές πολωσιμότητες.

**Πίνακας 3.9:** Ενέργειες πόλωσης για την περίπτωση του διαταραγμένου κρυστάλλου για όλα τα σετ φορτίων με τις αρχικές ατομικές πολωσιμότητες.

		$P^-$ (eV)		$P^+$ (eV)	
		Average	Standard Deviation	Average	Standard Deviation
<b>A2</b>	RESP	-0.954	0.072	-1.378	0.059
	AM1-BCC	-0.910	0.075	-1.420	0.060
	Mulliken	-0.599	0.096	-1.601	0.089
<b>A3</b>	RESP	-0.820	0.064	-1.350	0.055
	AM1-BCC	-0.755	0.067	-1.418	0.056
	Mulliken	-0.393	0.087	-1.688	0.083
<b>A4</b>	RESP	-0.681	0.057	-1.345	0.051
	AM1-BCC	-0.608	0.061	-1.439	0.051
	Mulliken	-0.188	0.078	-1.761	0.075
<b>A5</b>	RESP	-0.583	0.052	-1.325	0.046
	AM1-BCC	-0.518	0.061	-1.414	0.048
	Mulliken	-0.033	0.071	-1.797	0.069

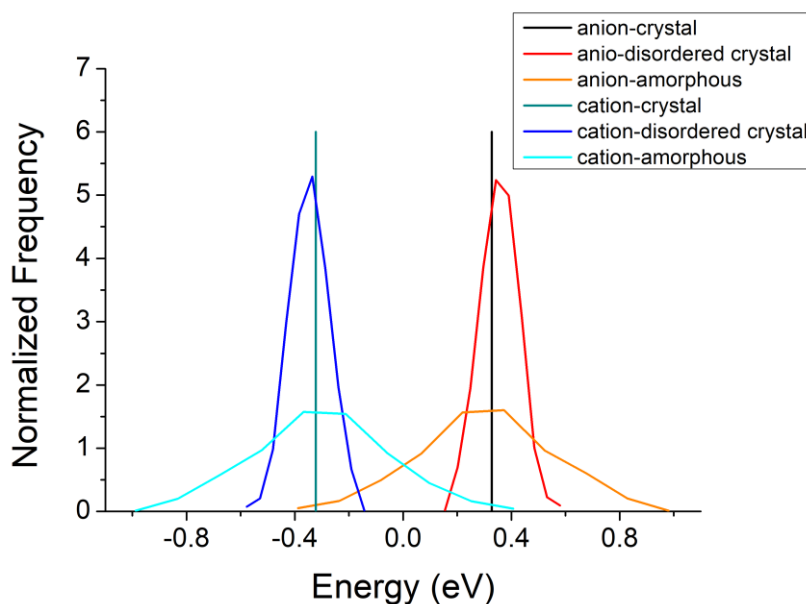
Παρατηρούμε ότι η  $P^-$  είναι ανάλογη του μεγέθους του μορίου ενώ η  $P^+$  δεν φαίνεται να μεταβάλλεται σημαντικά. Τα σετ φορτίων RESP και AM1-BCC παρουσιάζουν για άλλη μία φορά ομοιότητες ενώ το σετ φορτίων Mulliken εμφανίζει μεγάλες αποκλίσεις.

## 3.5 Αποτελέσματα υπολογισμών στο άμορφο

### 3.5.1 Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις

Η ηλεκτροστατική συνεισφορά για την περίπτωση του άμορφου υπολογίζεται για όλες τις καταστάσεις του συστήματος και λαμβάνεται η μέση τιμή και η τυπική απόκλιση. Δεν

υπάρχουν δεδομένα στη βιβλιογραφία για τον συγκεκριμένο υπολογισμό διότι έγινε εφικτός κάνοντας χρήση ενός πρωτότυπου μοντέλου, το οποίο αναπτύχθηκε από τους δημιουργούς του MEL. Η ηλεκτροστατική πυκνότητα καταστάσεων του άμορφου ανθρακενίου σε σύγκριση με τον διαταραγμένο κρύσταλλο και τον τέλειο κρύσταλλο για το σετ φορτίων RESP απεικονίζεται στο σχήμα 3.30.



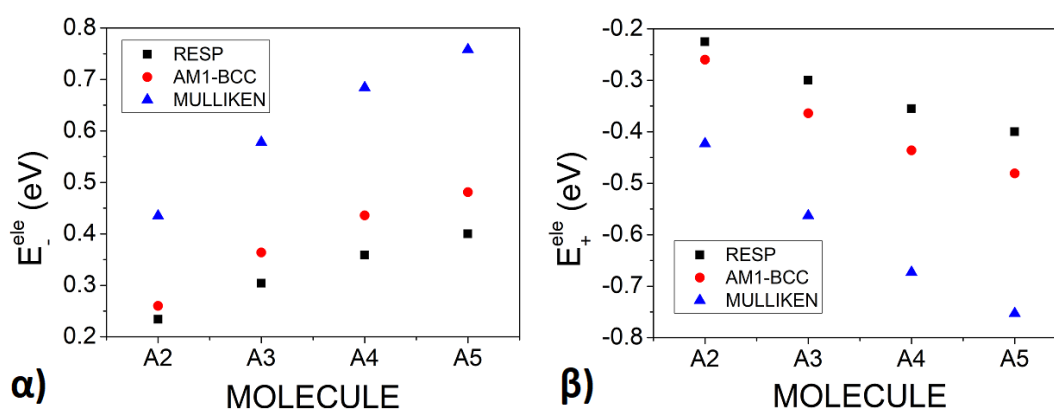
**Σχήμα 3.30:** Η ηλεκτροστατική πυκνότητα καταστάσεων όλων των δομών του ανθρακενίου για το σετ φορτίων RESP.

Παρατηρούμε ότι οι κατανομές του άμορφου είναι πιο απλωμένες από αυτές του διαταραγμένου κρυστάλλου, συνεπώς έχουν μεγαλύτερη τυπική απόκλιση. Τέλος, ο διαταραγμένος κρύσταλλος και για το άμορφο παρουσιάζουν μια μικρή μετατόπιση από την τιμή του τέλειου κρυστάλλου. Στον πίνακα 3.10 και στο σχήμα 3.31 συνοψίζονται τα αποτελέσματά μας για όλα τα σετ ατομικών φορτίων.



**Πίνακας 3.10:** Ηλεκτροστατική συνεισφορά ολιγοακενίων για όλα τα σετ ατομικών φορτίων για την άμορφη κατάσταση.

		$E_-^{ele}$ (eV)		$E_+^{ele}$ (eV)	
		Average	Standard Deviation	Average	Standard Deviation
<b>A2</b>	RESP	0.234	0.224	-0.225	0.225
	AM1-BCC	0.260	0.224	-0.26	0.225
	Mulliken	0.435	0.325	-0.423	0.325
<b>A3</b>	RESP	0.304	0.245	-0.300	0.244
	AM1-BCC	0.364	0.295	-0.364	0.295
	Mulliken	0.578	0.406	-0.563	0.408
<b>A4</b>	RESP	0.359	0.300	-0.355	0.300
	AM1-BCC	0.436	0.366	-0.436	0.366
	Mulliken	0.684	0.504	-0.673	0.507
<b>A5</b>	RESP	0.400	0.310	-0.400	0.310
	AM1-BCC	0.481	0.370	-0.481	0.370
	Mulliken	0.758	0.520	-0.753	0.520

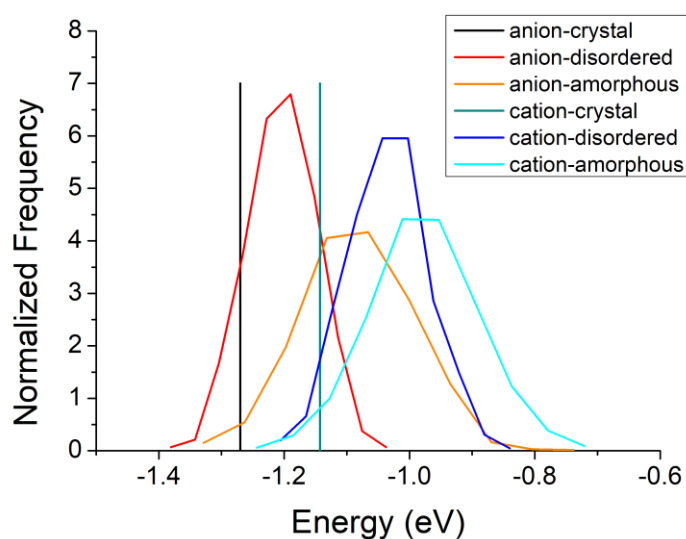


**Σχήμα 3.31:** α) η μέση τιμή της ηλεκτροστατικής συνεισφοράς του ανιόντος, β) η μέση τιμή της ηλεκτροστατικής συνεισφοράς του κατιόντος για όλα τα σετ ατομικών φορτίων για την άμορφη κατάσταση.

Παρατηρούμε ότι όπως και στις περιπτώσεις του τέλει και του διαταραγμένου κρυστάλλου ισχύει ότι για όλα τα σετ φορτίων η  $E_{-}^{ele}$  είναι ανάλογη του μεγέθους του μορίου ενώ η  $E_{+}^{ele}$  είναι αντιστρόφως ανάλογη. Αυτό το γεγονός παρουσιάζεται στο σχήμα 3.31 όπου απεικονίζονται οι μέσες τιμές των ηλεκτροστατικών συνεισφορών για κάθε μόριο.

### 3.5.2 Αλληλεπιδράσεις πόλωσης

Η συνεισφορά πόλωσης για την περίπτωση της άμορφης κατάστασης υπολογίζεται για όλες τις καταστάσεις του συστήματος και λαμβάνεται η μέση τιμή και η τυπική απόκλιση. Δεν υπάρχουν δεδομένα στη βιβλιογραφία για τον συγκεκριμένο υπολογισμό διότι δεν έχει αναπτυχθεί κάποιο λογισμικό που να τον πραγματοποιεί όπως το MEL. Η πυκνότητα καταστάσεων της συνεισφοράς πόλωσης όλων των δομών της ναφθαλίνης για το σετ φορτίων RESP απεικονίζεται στο σχήμα 3.32.



**Σχήμα 3.32:** Η πυκνότητα καταστάσεων της συνεισφοράς πόλωσης όλων των δομών της ναφθαλίνης για το σετ φορτίων RESP.

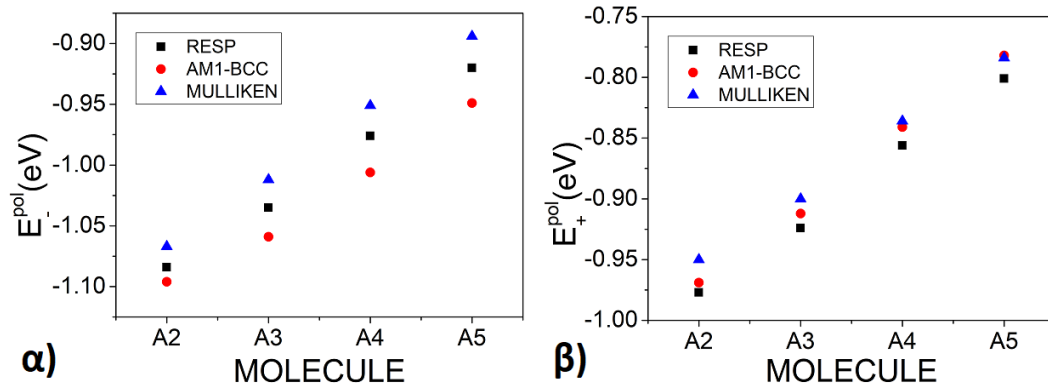
Παρατηρούμε ότι ακολουθείται η γκαουσιανή κατανομή όπως και για την περίπτωση της ηλεκτροστατικής συνεισφοράς, ωστόσο τώρα οι δύο συνεισφορές δεν είναι συμμετρικές. Η μετατόπιση της συνεισφοράς πόλωσης του διαταραγμένου κρυστάλλου και του άμορφου από

την συνεισφορά πόλωσης του τέλειου κρυστάλλου είναι εμφανώς μεγαλύτερη από τη μετατόπιση της αντίστοιχης ηλεκτροστατικής συνεισφοράς. Τέλος, οι κατανομές του άμορφου είναι πιο απλωμένες από αυτές του διαταραγμένου κρυστάλλου, συνεπώς έχουν μεγαλύτερη τυπική απόκλιση. Ο υπολογισμός πραγματοποιήθηκε μόνο για τις αρχικές ατομικές πολωσιμότητες AMOEBΑ και τα αποτελέσματά μας για όλα τα σετ ατομικών φορτίων συνοψίζονται στον πίνακα 3.11.

**Πίνακας 3.11:** Συνεισφορά πόλωσης ολιγοακενίων για όλα τα σετ ατομικών φορτίων για την άμορφη κατάσταση με τις αρχικές ατομικές πολωσιμότητες.

		$E_-^{pol}$ (eV)		$E_+^{pol}$ (eV)	
		Average	Standard Deviation	Average	Standard Deviation
<b>A2</b>	RESP	-1.084	0.085	-0.977	0.085
	AM1-BCC	-1.096	0.096	-0.969	0.094
	Mulliken	-1.067	0.128	-0.950	0.131
<b>A3</b>	RESP	-1.035	0.125	-0.924	0.130
	AM1-BCC	-1.059	0.146	-0.912	0.150
	Mulliken	-1.012	0.198	-0.900	0.200
<b>A4</b>	RESP	-0.976	0.133	-0.856	0.137
	AM1-BCC	-1.006	0.170	-0.841	0.170
	Mulliken	-0.951	0.224	-0.836	0.231
<b>A5</b>	RESP	-0.920	0.130	-0.801	0.130
	AM1-BCC	-0.949	0.160	-0.782	0.160
	Mulliken	-0.894	0.220	-0.784	0.230

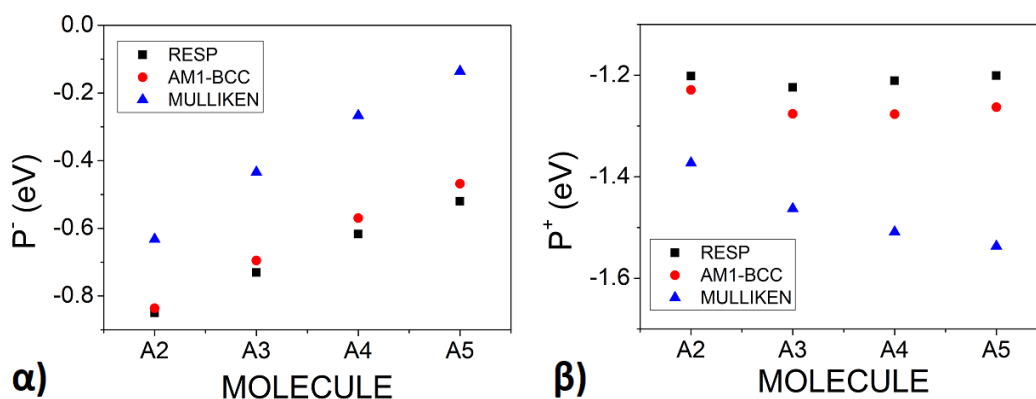
Όπως και στην περίπτωση του τέλειου και του διαταραγμένου κρυστάλλου, το σετ φορτίων Mulliken δεν απέχει πολύ από τα υπόλοιπα σετ σε αντίθεση με την ηλεκτροστατική συνεισφορά. Επίσης ισχύει ότι για όλα τα σετ φορτίων και οι δύο συνεισφορές πόλωσης είναι ανάλογες του μεγέθους του μορίου. Αυτό το γεγονός παρουσιάζεται στο σχήμα 3.33 όπου απεικονίζονται οι μέσες τιμές των συνεισφορών πόλωσης για κάθε μόριο.



**Σχήμα 3.33:** α) η μέση τιμή της συνεισφοράς πόλωσης του ανιόντος, β) η μέση τιμή της συνεισφοράς πόλωσης του κατιόντος για όλα τα σετ ατομικών φορτίων για την άμορφη κατάσταση.

### 3.5.3 Ενέργειες πόλωσης

Οι ενέργειες πόλωσης της άμορφης κατάστασης υπολογίστηκαν μόνο για τις αρχικές ατομικές πολωσιμότητες AMOEBA. Να σημειωθεί ότι δεν υπάρχουν δεδομένα στην βιβλιογραφία για ενέργειες πόλωσης στην άμορφη κατάσταση. Τα αποτελέσματά μας παρουσιάζονται στο σχήμα 3.34 και στον πίνακα 3.12.



**Σχήμα 3.34:** α) η ενέργεια πόλωσης του ανιόντος, β) η ενέργεια πόλωσης του κατιόντος, για την περίπτωση της άμορφης κατάστασης για όλα τα σετ ατομικών φορτίων με τις αρχικές ατομικές πολωσιμότητες.

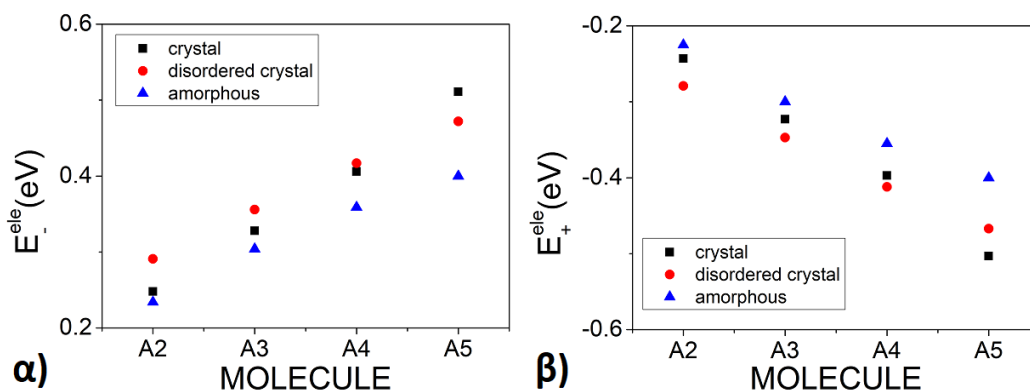
**Πίνακας 3.12:** Ενέργειες πόλωσης για την περίπτωση της άμορφης κατάστασης για όλα τα σετ φορτίων με τις αρχικές ατομικές πολωσιμότητες.

		$P^-$ (eV)		$P^+$ (eV)	
		Average	Standard Deviation	Average	Standard Deviation
<b>A2</b>	RESP	-0.850	0.162	-1.202	0.149
	AM1-BCC	-0.836	0.179	-1.229	0.164
	Mulliken	-0.632	0.249	-1.373	0.240
<b>A3</b>	RESP	-0.731	0.180	-1.224	0.172
	AM1-BCC	-0.695	0.216	-1.276	0.206
	Mulliken	-0.434	0.292	-1.463	0.288
<b>A4</b>	RESP	-0.617	0.216	-1.211	0.209
	AM1-BCC	-0.570	0.258	-1.277	0.249
	Mulliken	-0.267	0.355	-1.509	0.351
<b>A5</b>	RESP	-0.520	0.220	-1.201	0.214
	AM1-BCC	-0.468	0.261	-1.263	0.252
	Mulliken	-0.136	0.364	-1.537	0.362

Παρατηρούμε ότι η  $P^-$  είναι ανάλογη του μεγέθους του μορίου ενώ η  $P^+$  δεν φαίνεται να μεταβάλλεται σημαντικά. Τα σετ φορτίων RESP και AM1-BCC παρουσιάζουν για άλλη μία φορά ομοιότητες ενώ το σετ φορτίων Mulliken εμφανίζει μεγάλες αποκλίσεις.

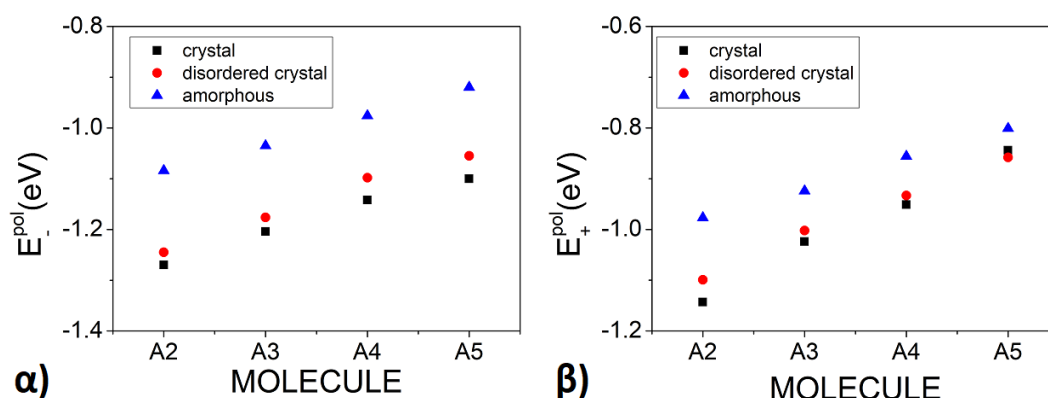
### 3.6 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα

Στα παρακάτω σχήματα συνοψίζονται τα αποτελέσματα των υπολογισμών των ηλεκτροστατικών συνεισφορών, των συνεισφορών πόλωσης και των ενεργειών πόλωσης και για τις 3 καταστάσεις για το σετ φορτίων RESP. Να σημειωθεί ότι η ίδια τάση ακολουθείται για όλα τα σετ φορτίων απλά προτιμήσαμε να παρουσιάσουμε το σετ φορτίων RESP ενδεικτικά.



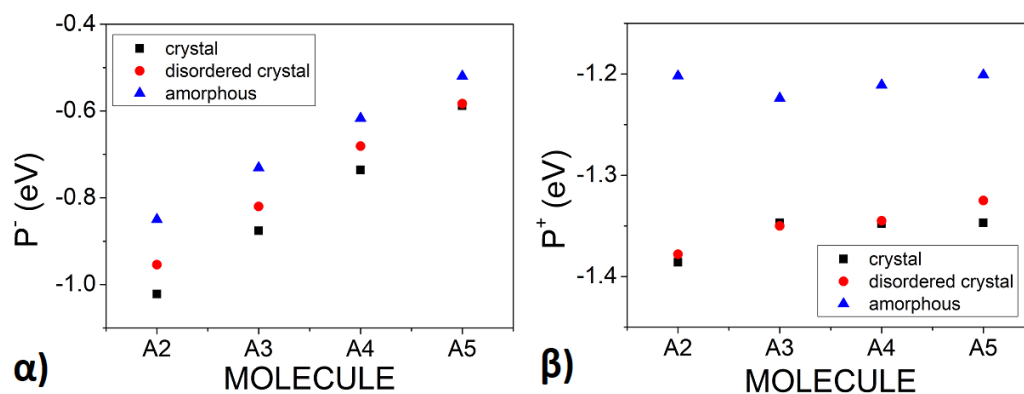
**Σχήμα 3.35:** α) η ηλεκτροστατική συνεισφορά του ανιόντος, β) η ηλεκτροστατική συνεισφορά του κατιόντος και για τις 3 καταστάσεις όλων των μορίων για το σετ φορτίων RESP.

Όσον αφορά την  $E_-^{ele}$  παρατηρούμε ότι για κάθε μόριο είναι μέγιστη στη περίπτωση του διαταραγμένου κρυστάλλου, ελάχιστη για την άμορφη κατάσταση ενώ για τον τέλειο κρύσταλλο παρουσιάζει ενδιάμεσες τιμές. Το πεντακένιο αποτελεί την εξαίρεση έχοντας μέγιστη  $E_-^{ele}$  στην τέλεια κρυσταλλική δομή, γεγονός που οφείλεται στο ότι λάβαμε υπόψιν την πρώτη από τις δύο διαφορετικές καταστάσεις που βρίσκονται στην μοναδιαία κυψελίδα. Όσον αφορά την  $E_+^{ele}$  παρατηρούμε ότι για κάθε μόριο είναι μέγιστη στην άμορφη κατάσταση, ελάχιστη για το διαταραγμένο κρύσταλλο, ελάχιστη ενώ για τον τέλειο κρύσταλλο παρουσιάζει ενδιάμεσες τιμές. Το πεντακένιο αποτελεί εξαίρεση και σε αυτή την περίπτωση.



**Σχήμα 3.36:** α) η συνεισφορά πόλωσης του ανιόντος, β) η συνεισφορά πόλωσης του κατιόντος και για τις 3 καταστάσεις όλων των μορίων για το σετ φορτίων RESP.

Η κατάσταση είναι διαφορετική για τη συνεισφορά πόλωσης όπου βλέπουμε ότι και στις δύο περιπτώσεις ισχύει η ίδια λογική. Δηλαδή, οι συνεισφορές πόλωσης είναι ελάχιστες για την τέλεια κρυσταλλική δομή, μέγιστες για την άμορφη κατάσταση και ενδιάμεσες για το διαταραγμένο κρύσταλλο. Το πεντακένιο αποτελεί εξαίρεση για τη  $E_+^{pol}$  για το λόγο που εξηγήθηκε παραπάνω.



**Σχήμα 3.37:** α) η ενέργεια πόλωσης του ανιόντος, β) η ενέργεια πόλωσης του κατιόντος και για τις 3 καταστάσεις όλων των μορίων για το σετ φορτίων RESP.

Παρατηρούμε και στις τρεις περιπτώσεις ότι η  $P^-$  είναι ανάλογη του μεγέθους του μορίου ενώ η  $P^+$  δεν φαίνεται να μεταβάλλεται σημαντικά. Επίσης, οι ενέργειες πόλωσης είναι ελάχιστες για την τέλεια κρυσταλλική δομή, μέγιστες για την άμορφη κατάσταση και ενδιάμεσες για το διαταραγμένο κρύσταλλο.





## Κεφάλαιο 4

### Συμπεράσματα

Ο σκοπός της παρουσίας εργασίας είναι η διερεύνηση της επίπτωσης των μερικών ατομικών φορτίων στις αλληλεπιδράσεις πόλωσης σε οργανικά ηλεκτρονικά υλικά. Διαπιστώσαμε ότι πράγματι τα μερικά ατομικά φορτία είναι μία ευαίσθητη παράμετρος στους συγκεκριμένους υπολογισμούς καθώς η μέθοδος παραγωγής τους διαφοροποιεί τα αποτελέσματα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματά μας, η μέθοδος Mulliken είναι ακατάλληλη για τους συγκεκριμένους υπολογισμούς καθώς οι αποκλίσεις που εμφάνισε είναι απαγορευτικές. Η μέθοδος RESP παρουσιάζει την μεγαλύτερη ακρίβεια και κρίθηκε ως η αποτελεσματικότερη μέθοδος από τις 3 που εξετάσαμε. Η μέθοδος AM1-BCC αποδείχθηκε επίσης αξιόπιστη παρουσιάζοντας σχεδόν εξίσου ποιοτικά αποτελέσματα με τη μέθοδο RESP, επομένως θεωρούμε ότι αποτελεί και αυτή μια κατάλληλη μέθοδο για τους συγκεκριμένους υπολογισμούς.

Όσον αφορά τα αποτελέσματά μας για τις ενέργειες πόλωσης είμαστε απόλυτα ικανοποιημένοι διότι βρισκόμαστε σε μεγαλύτερη συμφωνία με τις πειραματικές τιμές από αντίστοιχες μελέτες που υπάρχουν στη βιβλιογραφία. Επίσης, διαπιστώσαμε ότι η  $P^-$  είναι ανάλογη του μεγέθους του μορίου ενώ η  $P^+$  δεν είναι. Καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι όσο πιο διαταραγμένο το σύστημα, τόσο μεγαλύτερη η ενέργεια πόλωσής του.

Επίσης καταλήξαμε στο γεγονός ότι η βελτιστοποίηση των ατομικών πολωσιμότητων με τη μεθοδολογία του λογισμικού MEL βελτιώνει σημαντικά τα αποτελέσματά μας με αποτέλεσμα να συμπίπτουν με τα πειραματικά δεδομένα σε κάποιες περιπτώσεις, γεγονός αξιοσημείωτο.

Όσον αφορά την τυπική απόκλιση στις περιπτώσεις του διαταραγμένου κρυστάλλου και της άμορφης κατάστασης διαπιστώσαμε ότι το σετ φορτίων RESP παρουσίασε τις μικρότερες τιμές, το AM1-BCC ενδιάμεσες τιμές και το Mulliken τις μεγαλύτερες τιμές.

Σχετικά με τον υπολογισμό του διηλεκτρικού τανυστή καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι δεν είναι δυνατός ο ακριβής προσδιορισμός όλων των συνιστωσών του. Με τις αρχικές ατομικές πολωσιμότητες καταφέραμε να προσδιορίσουμε με ακρίβεια κάποιες από τις

συνιστώσες του. Χρησιμοποιώντας τις βελτιστοποιημένες πολωσιμότητες καταφέραμε να υπολογίσουμε με ακρίβεια τις συνιστώσες που αδυνατούσαν να περιγράψουν οι αρχικές ατομικές πολωσιμότητες αλλά εμφανίστηκαν μεγάλες αποκλίσεις στις υπόλοιπες συνιστώσες.

## Βιβλιογραφία

- [1] Arbouch, *et al* (2014). Organic photovoltaic cells: Operating principles, recent developments, and current challenges – review. *Physical and Chemical News*, 72, 73-84.
- [2] Fung, D.D.S. and Choy, W.C.H. (2012). Introduction to Organic Solar Cells. *Organic Solar Cells*, pp.1–16. doi:10.1007/978-1-4471-4823-4\_1.
- [3] Tang, C.W. (1986). Two-layer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letters*, 48(2), pp.183–185. doi:10.1063/1.96937.
- [4] Safa Kasap (2013). *Optoelectronics and photonics : principles and practices*. Boston: Pearson.
- [5] Cornil *et al* (2012). Exploring the Energy Landscape of the Charge Transport Levels in Organic Semiconductors at the Molecular Scale. *Accounts of Chemical Research*, 46(2), pp.434–443. doi:10.1021/ar300198p.
- [6] D’Avino, G. *et al* (2016). Electrostatic phenomena in organic semiconductors: fundamentals and implications for photovoltaics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28(43), p.433002. doi:10.1088/0953-8984/28/43/433002.
- [7] D’Avino, G. *et al* (2014). Electronic Polarization in Organic Crystals: A Comparative Study of Induced Dipoles and Intramolecular Charge Redistribution Schemes. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 10(11), pp.4959–4971. doi:10.1021/ct500618w.
- [8] Schatschneider, B. *et al* (2013). Understanding the Structure and Electronic Properties of Molecular Crystals Under Pressure: Application of Dispersion Corrected DFT to Oligoacenes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 117(34), pp.8323–8331. doi:10.1021/jp406573n.
- [9] Forrest, S.R. (2020). *Organic electronics : foundations to applications*. Oxford England: New York, Ny: Oxford University Press. Copyright.
- [10] Shao, Y. *et al* (2007). Enhancement of tetracene photovoltaic devices with heat treatment. *Applied Physics Letters*, 90(10), p.103501. doi:10.1063/1.2709505.
- [11] Yoo, S. *et al* (2004). Efficient thin-film organic solar cells based on pentacene/C60 heterojunctions. *Applied Physics Letters*, 85(22), pp.5427–5429. doi:10.1063/1.1829777.
- [12] Takahashi, T. *et al* (2007). Ambipolar Light-Emitting Transistors of a Tetracene Single Crystal. *Advanced Functional Materials*, 17(10), pp.1623–1628. doi:10.1002/adfm.200700046
- [13] Koch, N. (2007). Organic Electronic Devices and Their Functional Interfaces. *ChemPhysChem*, 8(10), pp.1438–1455. doi:10.1002/cphc.200700177.

- [14] Hasegawa, T. and Takeya, J. (2009). Organic field-effect transistors using single crystals. *Science and Technology of Advanced Materials*, [online] 10(2), p.024314. doi:10.1088/1468-6996/10/2/024314.
- [15] Leach, A.R. (2001). *Molecular modelling : principles and applications*. Harlow, England, New York: Prentice Hall.
- [16] Griffiths, D.J. and College, R. (1999). *Introduction to Electrodynamics*. Addison-Wesley.
- [17] Matczak, P. (2016). A Test of Various Partial Atomic Charge Models for Computations on Diheteroaryl Ketones and Thioketones. *Computation*, 4(1), p.3. doi:10.3390/computation4010003.
- [18] Mulliken, R.S. (1955). Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I. *The Journal of Chemical Physics*, 23(10), pp.1833–1840. doi:10.1063/1.1740588.
- [19] Hirshfeld, F.L. (1977). Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theoretica Chimica Acta*, 44(2), pp.129–138. doi:10.1007/bf00549096.
- [20] Singh, U.C. and Kollman, P.A. (1984). An approach to computing electrostatic charges for molecules. *Journal of Computational Chemistry*, 5(2), pp.129–145. doi:10.1002/jcc.540050204.
- [21] Besler, B.H., Merz, K.M. and Kollman, P.A. (1990). Atomic charges derived from semiempirical methods. *Journal of Computational Chemistry*, 11(4), pp.431–439. doi:10.1002/jcc.540110404.
- [22] Chirlian, L.E. and Francl, M.M. (1987). Atomic charges derived from electrostatic potentials: A detailed study. *Journal of Computational Chemistry*, 8(6), pp.894–905. doi:10.1002/jcc.540080616.
- [23] Bayly, C.I *et al* (1993). A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraints for deriving atomic charges: the RESP model. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(40), pp.10269–10280. doi:10.1021/j100142a004.
- [24] Jakalian, A., Jack, D.B. and Bayly, C.I. (2002). Fast, efficient generation of high-quality atomic charges. AM1-BCC model: II. Parameterization and validation. *Journal of Computational Chemistry*, 23(16), pp.1623–1641. doi:10.1002/jcc.10128.
- [25] www.ccdc.cam.ac.uk. (n.d.). *Home - The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)*. [online] Available at: <https://www.ccdc.cam.ac.uk/>.
- [26] Brock, C. P., Dunitz, J. D. (1982). Temperature dependence of thermal motion in crystalline naphthalene. *Acta Crystallogr., Sect. B* 1982, 38, 2218-2228.
- [27] Brock, C. P., Dunitz, J. D. (1990). Temperature dependence of thermal motion in crystalline anthracene. *Acta Crystallogr., Sect. B* 1990, 46, 795-806.

- [28] Campbell, R. B., Robertson J. M., Trotter J. (1962). The crystal structure of hexacene, and a revision of the crystallographic data for tetracene. *Acta Cryst.*, (1962). 15, 289-290.
- [29] jmol.sourceforge.net. (n.d.). *Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D*. [online] Available at: <https://www.jmol.sourceforge.net/>.
- [30] Mao, J.X. (2014). Atomic Charges in Molecules: A Classical Concept in Modern Computational Chemistry. *Postdoc journal*, 2(2). doi:10.14304/surya.jpvr.v2n2.2.
- [31] Gaussian 03, Revision C.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [32] Wang, J. *et al* (2006). Automatic atom type and bond type perception in molecular mechanical calculations. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 25(2), pp.247–260. doi:10.1016/j.jmgm.2005.12.005.
- [33] Csizmadia, I.G. (1976). *Theory and Practice of MO Calculations on Organic Molecules*. Elsevier.
- [34] Ren, P., Wu, C. and Ponder, J.W. (2011). Polarizable Atomic Multipole-Based Molecular Mechanics for Organic Molecules. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 7(10), pp.3143–3161. doi:10.1021/ct200304d.
- [35] Thole, B.T. (1981). Molecular polarizabilities calculated with a modified dipole interaction. *Chemical Physics*, 59(3), pp.341–350. doi:10.1016/0301-0104(81)85176-2.
- [36] Ponder, J.W. *et al* (2010). Current Status of the AMOEBA Polarizable Force Field. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(8), pp.2549–2564. doi:10.1021/jp910674d.

- [37] Toukmaji, A.Y. and Board, J.A. (1996). Ewald summation techniques in perspective: a survey. *Computer Physics Communications*, 95(2-3), pp.73–92. doi:10.1016/0010-4655(96)00016-1.
- [38] Young, D. (1954). Iterative methods for solving partial difference equations of elliptic type. *Transactions of the American Mathematical Society*, 76(1), pp.92–111. doi:10.1090/s0002-9947-1954-0059635-7.
- [39] Wang, J. *et al* (2004). Development and testing of a general amber force field. *Journal of Computational Chemistry*, [online] 25(9), pp.1157–1174. doi:10.1002/jcc.20035.
- [40] LeSar, R. (2013). *Introduction to Computational Materials Science*. Cambridge University Press.
- [41] Tuckerman, M.E. (2010). *Statistical mechanics : theory and molecular simulation*. Oxford England ; New York: Oxford University Press.
- [42] Allen, M.P. and Tildesley, D.J. (1987). *Computer simulation of liquids*. Oxford: Oxford University Press.
- [43] Phillips, J.C., Hardy, D.J., Maia, J.D.C., Stone, J.E., Ribeiro, J.V., Bernardi, R.C., Buch, R., Fiorin, G., Hémin, J., Jiang, W., McGreevy, R., Melo, M.C.R., Radak, B.K., Skeel, R.D., Singharoy, A., Wang, Y., Roux, B., Aksimentiev, A., Luthey-Schulten, Z. and Kalé, L.V. (2020). Scalable molecular dynamics on CPU and GPU architectures with NAMD. *The Journal of Chemical Physics*, 153(4), p.044130. doi:10.1063/5.0014475.
- [44] D.A. Case, I.Y. Ben-Shalom, S.R. Brozell, D.S. Cerutti, T.E. Cheatham, III, V.W.D. Cruzeiro, T.A. Darden, R.E. Duke, D. Ghoreishi, M.K. Gilson, H. Gohlke, A.W. Goetz, D. Greene, R Harris, N. Homeyer, Y. Huang, S. Izadi, A. Kovalenko, T. Kurtzman, T.S. Lee, S. LeGrand, P. Li, C. Lin, J. Liu, T. Luchko, R. Luo, D.J. Mermelstein, K.M. Merz, Y. Miao, G. Monard, C. Nguyen, H. Nguyen, I. Omelyan, A. Onufriev, F. Pan, R. Qi, D.R. Roe, A. Roitberg, C. Sagui, S. Schott-Verdugo, J. Shen, C.L. Simmerling, J. Smith, R. SalomonFerrer, J. Swails, R.C. Walker, J. Wang, H. Wei, R.M. Wolf, X. Wu, L. Xiao, D.M. York and P.A. Kollman (2018), AMBER 2018, University of California, San Francisco.
- [45] Ryckaert, J.-P., Ciccotti, G. and Berendsen, H.J.C. (1977). Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of n-alkanes. *Journal of Computational Physics*, 23(3), pp.327–341. doi:10.1016/0021-9991(77)90098-5.
- [46] W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton, and J. A. Pople, Gaussian 70 (Quantum Chemistry Program Exchange, Program No. 237, 1970).

- [47] Humphrey, W., Dalke, A. and Schulten, K. (1996). VMD: Visual molecular dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, 14(1), pp.33–38. doi:10.1016/0263-7855(96)00018-5.
- [48] Nelson, M.T., Humphrey, W., Gursoy, A., Dalke, A., Kalé, L.V., Skeel, R.D. and Schulten, K. (1996). NAMD: a Parallel, Object-Oriented Molecular Dynamics Program. *The International Journal of Supercomputer Applications and High Performance Computing*, 10(4), pp.251–268. doi:10.1177/109434209601000401.
- [49] Xu, T., Wang, W. and Yin, S. (2018). Electrostatic Polarization Energies of Charge Carriers in Organic Molecular Crystals: A Comparative Study with Explicit State-Specific Atomic Polarizability Based AMOEBA Force Field and Implicit Solvent Method. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 14(7), pp.3728–3739. doi:10.1021/acs.jctc.8b00132.
- [50] Sato, N., Inokuchi, H. and Silinsh, E.A. (1987). Reevaluation of electronic polarization energies in organic molecular crystals. *Chemical Physics*, 115(2), pp.269–277. doi:10.1016/0301-0104(87)80041-1.
- [51] Sato, N., Seki, K. and Inokuchi, H. (1981). Polarization energies of organic solids determined by ultraviolet photoelectron spectroscopy. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, 77(9), p.1621. doi:10.1039/f29817701621.
- [52] Pope, M., Burgos, J. and Giachino, J. (1965). Charge-Transfer Exciton State and Energy Levels in Tetracene Crystal. *The Journal of Chemical Physics*, 43(9), pp.3367–3371. doi:10.1063/1.1726399.
- [53] Berry, R.S., Jortner, J., Mackie, J.C., Pysh, E.S. and Rice, S.A. (1965). Search for a Charge-Transfer State in Crystalline Anthracene. *The Journal of Chemical Physics*, 42(5), pp.1535–1540. doi:10.1063/1.1696155.
- [54] Munn, R.W. and Williams, D.F. (1973). Dielectric tensor and the local electric field in naphthalene. *The Journal of Chemical Physics*, 59(4), pp.1742–1746. doi:10.1063/1.1680258.
- [55] Karl, N., Rohrbacher, H. and Siebert, D. (1971). Dielectric tensor and relaxation of photoexcited charge carriers in single crystal anthracene in an alternating field without direct contacts. *Physica Status Solidi (a)*, 4(1), pp.105–109. doi:10.1002/pssa.2210040111.
- [56] Munn, R.W., Nicholson, J.R., Schwob, H.P. and Williams, D.F. (1973). Dielectric tensor of anthracene as a function of temperature and pressure. *The Journal of Chemical Physics*, 58(9), pp.3828–3832. doi:10.1063/1.1679735.
- [57] Tavazzi, S. *et al* (2008). Dielectric tensor of tetracene single crystals: The effect of anisotropy on polarized absorption and emission spectra. *The Journal of Chemical Physics*, 128(15), p.154709. doi:10.1063/1.2897436.

