



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

Υπολογιστική Μελέτη Δομής και Ιδιοτήτων Οργανικών Οπτοηλεκτρονικών Υλικών

Κωνσταντίνος Κορδός

Διδακτορική Διατριβή

Ιωάννινα, 2025



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

Υπολογιστική Μελέτη Δομής και Ιδιοτήτων Οργανικών Οπτοηλεκτρονικών Υλικών

Κωνσταντίνος Κορδός

Διδακτορική Διατριβή

Ιωάννινα, 2025

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα Ν. 5343/32, άρθρο 202, παράγραφος 2»

Ημερομηνία αίτησης του κ. Κωνσταντίνου Κορδού: 14/9/2018

Ημερομηνία ορισμού Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής: 19/9/2018

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων

Δημήτριος Παπαγεωργίου, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Μέλη

Ελευθέριος Λοιδωρίκης, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Χριστίνα Λέκκα, Καθηγήτρια του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 19/9/2018

Τίτλος: « Υπολογιστική Μελέτη Δομής και Ιδιοτήτων Οργανικών Οπτοηλεκτρονικών Υλικών ».

ΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ: 15/7/2025

Δημήτριος Παπαγεωργίου, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Επιβλέπων

Ελευθέριος Λοιδωρίκης, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, μέλος της 3μελους Σ.Ε.,

Χριστίνα Λέκκα, Καθηγήτρια του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, 3μελους Σ.Ε.,

Απόστολος Αυγερόπουλος, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων,

Λεωνίδας Γεργίδης, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων,

Κωνσταντίνος Βλάχος, Καθηγητής του Τμήματος Χημείας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων,

Ιωάννης Σκαρμούτσος, Επίκουρος Καθηγητής του Τμήματος Χημείας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «ΑΡΙΣΤΑ» στις 16/10/2025.

Ο Πρόεδρος του Τμήματος
Συμεών Αγαθόπουλος
Καθηγητής

Η Γραμματέας του Τμήματος
Μαρία Κόντου



Περίληψη

Τα οργανικά οπτοηλεκτρονικά υλικά είναι υλικά που βασίζονται σε ενώσεις άνθρακα, έχουν την ικανότητα να αλληλοεπιδρούν με το φως και χρησιμοποιούνται κατά κόρον σε ηλεκτρονικές διατάξεις τελευταίας τεχνολογίας. Αποτελούν πεδίο υψηλού ερευνητικού ενδιαφέροντος λόγω της μηχανικής τους ευελιξίας, της δυνατότητας για την εύκολη και χαμηλής οικονομικά παραγωγής τους σε βιομηχανική κλίμακα καθώς και λόγω της χρήσης τους σε εφαρμογές αιχμής όπως οι δίοδοι εκπομπής φωτός (OLED), τα τρανζίστορ (OFET) και τα φωτοβολταϊκά (OPVs). Η αγωγιμότητα και η μεταφορά φορτίου στα οργανικά οπτοηλεκτρονικά υλικά βασίζεται στις συζυγείς δομές των μορίων που σχηματίζουν τις περιοχές απεντοπισμένων ηλεκτρονίων. Ως συνέπεια, η δομή και η μορφολογία των οργανικών ημιαγωγών επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τις ηλεκτρονικές τους ιδιότητες. Αντικείμενο της διατριβής αποτελεί η υπολογιστική μελέτη και η μοντελοποίηση οργανικών οπτοηλεκτρονικών υλικών χρησιμοποιώντας σε πρώτο επίπεδο κλίμακας μεθόδους από πρώτες αρχές, δεύτερο επίπεδο προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής και τρίτο επίπεδο στατιστικές μεθόδους ανάλυσης των δεδομένων. Πιο συγκεκριμένα, η έρευνα που διεξήχθη μπορεί να χωριστεί σε τρεις τομείς.

Πρώτον, στη μελέτη του συμπολυμερούς PCDTBT το οποίο δεν παρουσιάζει κρυσταλλικότητα και είναι κατάλληλο ως δότης ηλεκτρονίων σε διατάξεις OPVs. Το μονομερές του PCDTBT αποτελείται από ομάδες δοτών και αποδεκτών ηλεκτρονίων με σκοπό τη μείωση του οπτικού χάσματος για την υψηλότερη απορρόφηση φωτός. Για τη μοντελοποίηση του PCDTBT υπολογίστηκαν τα μερικά ατομικά φορτία από πρώτες αρχές, παραμετροποιήθηκε το πεδίο δυνάμεων για τα δυναμικά στρέψης των διέδρων γωνιών του μονομερούς και στη συνέχεια δημιουργήθηκαν αρχικά κελιά προσομοίωσης με διαφορετικό αριθμό μονομερών και διαφορετικό προσανατολισμό των πλευρικών αλυσίδων στην πολυμερική αλυσίδα. Τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη των δομικών χαρακτηριστικών του πολυμερούς σε διαφορετικές συνθήκες καθώς και για τη μελέτη της συμπεριφοράς του ανάλογα με το μήκος της αλυσίδας. Τα μεγέθη που υπολογίστηκαν και συγκρίθηκαν με πειραματικά δεδομένα για το PCDTBT είναι το μήκος εμμονής, το μήκος του τμήματος $Kuhn$, η πυκνότητα σε θερμοκρασία δωματίου και η θερμοκρασία μετάβασης στην υαλώδη κατάσταση.

Δεύτερον, στη μελέτη επίπεδων μορίων πολλών ατόμων τελευταίας τεχνολογίας που είναι κατάλληλα για τη χρήση ως μη φουλερενικοί αποδέκτες ηλεκτρονίων (NFAs) σε διατάξεις

OPVs. Πιο συγκεκριμένα, μοντελοποιήθηκαν NFAs που λήφθηκαν από τη βάση δεδομένων CCDC με πειραματικές ατομικές συντεταγμένες κρυσταλλικών συστημάτων από το πανεπιστήμιο του Cambridge και παρουσιάζουν διαφορετικό πλήθος και διαφορετική δομή συντηγμένων δακτυλίων στον κύριο κορμό τους αλλά έχουν την ίδια ομάδα άκρου IC. Η μοντελοποίηση διεξήχθη με τον υπολογισμό των μερικών ατομικών φορτίων, την παραμετροποίηση του γενικού πεδίου δυνάμεων των μορίων για τα δυναμικά στρέψης δύο διέδρων γωνιών και στη συνέχεια την επανάληψη της μοναδιαίας κυψελίδας στο χώρο για την δημιουργία των κρυσταλλικών συστημάτων. Εξετάστηκε η εγκυρότητα της παραμετροποίησης συγκρίνοντας τις κρυσταλλικές πλεγματικές σταθερές με τις αντίστοιχες πειραματικές καθώς και τις τιμές των διέδρων γωνιών και της πυκνότητας ως προς τα πειραματικά δεδομένα. Επιπλέον, υπολογίσθηκαν από πρώτες αρχές τα ολοκληρώματα μεταφοράς σε θερμοκρασία δωματίου για δυο συστήματα και εξετάστηκε η διαφορά μεταξύ της προεπιλεγμένης και της νέας παραμετροποίησης.

Τρίτον, στον υπολογισμό της θερμοκρασίας μετάβασης στην υαλώδη κατάσταση άμορφων συστημάτων από παραμετροποιημένα IC-NFA και φουλερενικών αποδεκτών ηλεκτρονίων. Πιο συγκεκριμένα, αναπτύχθηκε νέα πιο αποδοτική υπολογιστική μέθοδος για την εκτέλεση ταυτόχρονων προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής ώστε να είναι εφικτός ο υπολογισμός της θερμοκρασίας μετάβασης σε περιπτώσεις όπου τα μόρια παρουσιάζουν χαμηλή διάχυση. Με την νέα μέθοδο υπολογίσθηκαν οι θερμοκρασίες μετάβασης στην υαλώδη κατάσταση όλων των συστημάτων με μεγάλη ακρίβεια και τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με πειραματικές μετρήσεις.

Abstract

Organic optoelectronic materials are materials based on carbon compounds that have the ability to interact with light and are extensively used in state-of-the-art electronic devices. They represent a field of high research interest due to their mechanical flexibility, the potential for easy and cost-effective industrial-scale production, as well as their application in cutting-edge technologies such as organic light-emitting diodes (OLEDs), organic field-effect transistors (OFETs), and organic photovoltaics (OPVs). Conductivity and charge transport in organic optoelectronic materials are based on the conjugated structures of the molecules, which form π -regions of delocalized electrons. As a result, the structure and morphology of organic semiconductors greatly affect their electronic properties. The subject of this dissertation is the computational study and modeling of organic optoelectronic materials, using a multi-scale approach: Ab initio methods at the first level, Molecular Dynamics (MD) simulations at the second level, and statistical data analysis methods at the third level. More specifically, the research conducted can be divided into three areas.

First, the study of the copolymer PCDTBT, which does not exhibit crystallinity and is suitable as an electron donor in OPV devices. The monomer of PCDTBT consists of electron donor - acceptor withdrawing groups in order to reduce the optical bandgap for enhanced light absorption. For the modeling of PCDTBT, partial atomic charges were calculated using Ab initio methods, the force-field for the torsional potentials of the monomer's dihedral angles was parameterized and then initial simulation cells were created with different numbers of monomers and different orientations of side chains along the polymer backbone. The results from the MD simulations were used to study the structural characteristics of the polymer under various conditions and to analyze its behavior depending on chain length. The calculated properties compared with experimental data for PCDTBT include the persistence length, the Kuhn segment length, the density at room temperature and the glass transition temperature.

Second, the study of planar, many atoms and next-generation molecules suitable for use as Non-fullerene electron acceptors (NFAs) in OPV devices. Specifically, NFAs from the Cambridge CCDC database were modeled using experimental atomic coordinates of crystalline systems. These NFAs feature different numbers and structures of fused rings in their backbone but share the same IC - end group. The modeling involved calculating partial atomic charges, parameterizing the general force-field for the torsional potentials of two dihedral angles and then multiplying the unit cell in space to create crystalline systems. The validity of the

parameterization was verified by comparing the crystalline lattice constants, dihedral angles, and density values against experimental data. Additionally, transfer integrals at room temperature were calculated using Ab initio methods for some systems and the difference between the default and the new parameterization was analyzed.

Third, the calculation of the glass transition temperature (T_g) of amorphous systems composed of parameterized IC - NFAs and fullerene-based electron acceptors. More specifically, a new, more efficient computational method was developed to perform concurrent MD simulations, enabling the calculation of T_g in cases where molecules exhibit low diffusivity. Using the new method, the T_g values of all systems were calculated with high accuracy and the results were compared with experimental measurements.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων Δρ. Δημήτρη Παπαγεωργίου για την καθοδήγηση του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διδακτορικής μου διατριβής καθώς και τον καθηγητή Δρ. Ελευθέριο Λοιδωρίκη και την καθηγήτρια Δρ. Χριστίνα Λέκκα για τα εποικοδομητικά τους σχόλια και τις ουσιαστικές παρατηρήσεις. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη και τους φοιτητές του εργαστηρίου του τμήματος με τους οποίους συνεργάστηκα καθώς και τους συνεργάτες μου, καθηγητές και ερευνητές από τα άλλα τμήματα του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Η διδακτορική διατριβή διεκπεραιώθηκε στα πλαίσια ελληνικής υποτροφίας ΕΣΠΑ για την Υπολογιστική μελέτη σε πολλαπλές κλίμακες των μορφολογικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων μη φουλερενικών αποδεκτών για εφαρμογές σε διατάξεις οργανικών φωτοβολταϊκών, του ευρωπαϊκού προγράμματος Cornet Project EU Horizon 2020 και του ευρωπαϊκού προγράμματος Musicode Project EU Horizon 2020.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1.....	1
Εισαγωγή.....	1
1.1 Οργανικά Οπτοηλεκτρονικά Υλικά	1
1.1.1 Βασικές Αρχές.....	1
1.1.2 Μηχανισμοί Δημιουργίας Ελεύθερων Φορέων.....	7
1.2 Εφαρμογές.....	9
1.2.1 OLEDs.....	9
1.2.2 OFETs	11
1.3 Οργανικά Φωτοβολταϊκά	14
1.3.1 Μηχανισμός Δημιουργίας Ρεύματος	19
1.3.2 Απόδοση Μετατροπής Ισχύος.....	23
1.3.3 Δότες Ηλεκτρονίων	24
1.3.4 Αποδέκτες Ηλεκτρονίων	28
1.4 Αντικείμενο της Διδακτορικής Διατριβής.....	30
Κεφάλαιο 2.....	33
Προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής.....	33
2.1 Κλασσική Μηχανική.....	33
2.2 Στατιστική Θερμοδυναμική	37
2.3 Υπολογιστικές Μέθοδοι Προσομοίωσης	40
2.3.1 Γενικευμένο Πεδίο Δυνάμεων	40
2.3.2 Μερικά Ατομικά Φορτία.....	43
2.3.3 Περιοδικές Συνθήκες και Αλληλεπιδράσεις Van der Waals	44
2.3.4 Αλγόριθμος Σωματιδίων Πλέγματος Ewald (PME)	47
2.3.5 Αλγόριθμοι Verlet και Leapfrog	51
2.3.6 Θερμοστάτης Langevin.....	53
2.3.7 Βαροστάτης Nose-Hoover Langevin	54
2.3.8 Αλγόριθμος SHAKE	55
2.4 Επεξεργασία Αποτελεσμάτων.....	57
2.4.1 Υπολογισμός Σφαλμάτων	57

2.4.2 Υπολογισμός Συνάρτησης Ακτινικής Κατανομής (RDF)	60
2.4.3 Υπολογισμός Χρονικής Συνάρτησης Αυτοσυσχέτισης	62
Κεφάλαιο 3.....	65
Συμπολυμερές PCDTBT.....	65
3.1 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση	65
3.2 Υπολογιστικές Μέθοδοι.....	69
3.2.1 Πεδίο Δυνάμεων.....	69
3.2.2 Παράμετροι Διέδρων Γωνιών	70
3.2.3 Μερικά Ατομικά Φορτία.....	72
3.2.4 Προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής.....	73
3.3 Αποτελέσματα.....	75
3.3.1 Δομική Εξισορρόπηση των Συστημάτων.....	75
3.3.2 Ακαμψία της Αλυσίδας	78
3.3.3 Θερμοκρασία Μετάβασης στην Υαλώδη Κατάσταση.....	83
Κεφάλαιο 4.....	85
Πεδίο Δυνάμεων IC-FRC NFAs	85
4.1 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση	85
4.2 Υπολογιστικές Μέθοδοι.....	88
4.2.1 Μοριακές Δομές.....	88
4.2.2 Υπολογισμοί από Πρώτες Αρχές	92
4.2.3 Προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής.....	93
4.3 Αποτελέσματα.....	93
4.3.1 Παραμετροποίηση του Δυναμικού Στρέψης των Διέδρων	93
4.3.2 Εγκυρότητα και Ιδιότητες σε Μηδενική Θερμοκρασία	96
4.3.3 IC-FRC Διέδρες Γωνίες	99
4.3.4 Επίδραση στις Ηλεκτρονικές Ιδιότητες	100
Κεφάλαιο 5.....	103
Θερμοκρασία Μετάβασης στην Υαλώδη Κατάσταση.....	103
5.1 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση	103
5.2 Υπολογιστικές Μέθοδοι.....	107
5.1.1 Μοριακές Δομές και Πεδίο Δυνάμεων	107
5.1.2 Μοριακή Δυναμική	110

5.1.3 Υπολογισμός Θερμοκρασίας Μετάβασης στην Υαλώδη Κατάσταση.....	111
5.3 Αποτελέσματα.....	113
5.3.1 Δομική Εξισορρόπηση	113
5.3.2 Χρόνος Ισορροπίας και Θερμοκρασία Μετάβασης.....	115
5.3.3 Σύγκριση με Πειραματικά Δεδομένα.....	118
Συμπεράσματα και Περαιτέρω Έρευνα	121
Παράρτημα Α.....	125
Παράρτημα Β	133
Παράρτημα Γ.....	139
Αναφορές	142

Κατάλογος Σχημάτων

Εικόνα 1. Οργανικοί ημιαγωγοί (a) Μικρά μόρια και (b) Μακρομόρια-Πολυμερή.....	2
Εικόνα 2. Συζυγείς δομές οργανικών ημιαγωγών και το κυκλοεξάνιο ως μονωτής. Τα p_z ατομικά τροχιακά δημιουργούν τις π-απεντοπισμένες περιοχές των ηλεκτρονίων, η επικάλυψη των οποίων οδηγεί στη μεταφορά φορτίου.....	3
Εικόνα 3. Τα εξιτόνια Wannier που δημιουργούνται με τη πρόσπτωση του φωτός στους ανόργανους ημιαγωγούς και τα εξιτόνια Frenkel που δημιουργούνται με την πρόσπτωση του φωτός στους οργανικούς ημιαγωγούς αντίστοιχα. Με τ συμβολίζεται το μέγεθος και με E_b η ενέργεια δέσμευσης του εξιτονίου αντίστοιχα. Με E_T συμβολίζεται η θερμική ενέργεια του ηλεκτρονίου σε θερμοκρασία δωματίου. Η εικόνα έχει εισαχθεί από την αναφορά ¹	5
Εικόνα 4. Οι επαφές (a) δότη-δέκτη ηλεκτρονίων (D/A) σε έναν οργανικό και (b) p/n σε έναν ανόργανο ημιαγωγό αντίστοιχα. Η εικόνα έχει εισαχθεί από την αναφορά ¹	8
Εικόνα 5. Η δημιουργία φορέων με (a) χημική νόθευση (οξειδωτική νόθευση – p doping) και με (b) θερμική νόθευση.....	8
Εικόνα 6. (a) Τα ενεργειακά επίπεδα και τα βήματα για τη λειτουργία του OLED και (b) η διάταξη OLED. Η εικόνα έχει εισαχθεί από την αναφορά ²³	9
Εικόνα 7. Διάταξη tandem με 3 Oleds και μερικά οργανικά μόρια ως παραδείγματα για κάθε λειτουργικό στρώμα της διάταξης.....	11
Εικόνα 8. Η διάταξη ενός OTFT με top-contact configuration. Η εικόνα έχει εισαχθεί από την αναφορά ²⁷	12
Εικόνα 9. Υλικά κατάλληλα για τη λειτουργία ενός OTFT ανάλογα με στρώμα τοποθέτησης.	13
Εικόνα 10. Διάταξη BHJ που αποτελείται από έναν δότη και δέκτη ηλεκτρονίων, μια άνοδο, μια κάθοδο και τα στρώματα μεταφοράς οπών (hole transport layer - HTL) και ηλεκτρονίων (electron transport layer - ETL) αντίστοιχα. Η εικόνα έχει εισαχθεί από την αναφορά ⁴⁴	14
Εικόνα 11. Η εξέλιξη της απόδοσης μετατροπής ισχύος (PCE %) των διεσπαρμένων ετεροεπαφών BHJ ανάλογα με τα υλικά στο ενεργό υλικό. Η εικόνα έχει εισαχθεί από την αναφορά ⁵⁰	16
Εικόνα 12. Τα ενεργειακά επίπεδα και οι ηλεκτρονιακές μεταβάσεις σε μια επαφή D/A. Η εικόνα έχει εισαχθεί από την αναφορά ¹	17
Εικόνα 13. Απλή διάταξη ενός OPV και το PSS-PEDOT.	18
Εικόνα 14. Η διάταξη ενός tandem OPV. Η εικόνα έχει εισαχθεί από την αναφορά ¹	19
Εικόνα 15. Τα ενεργειακά επίπεδα των φωτοβολταϊκών κελιών για (a) έναν μονό ανόργανο ημιαγωγό (κελί Fritz), (b) για δύο ανόργανους ημιαγωγούς επαφής p/n (κελί Bell Lab), (c) για έναν μονό οργανικό ημιαγωγό (κελί Schottky) και (d) για δύο οργανικούς ημιαγωγούς επαφής D/A (κελί Tang). Η εικόνα έχει εισαχθεί από την αναφορά ¹	20

Εικόνα 16. Τα ενεργειακά επίπεδα υλικών που χρησιμοποιούνται στα OPVs και κάποιοι οργανικοί ημιαγωγοί ως δότες και αποδέκτες ηλεκτρονίων.	22
Εικόνα 17. Το διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος – τάσης για τον υπολογισμό της απόδοσης μετατροπής ισχύος σε ένα οργανικό φωτοβολταϊκό και τα ενεργειακά επίπεδα δότη και δέκτη ηλεκτρονίων που χρησιμοποιούνται σε μια διεσπαρμένη ετεροεπαφή.	24
Εικόνα 18. Οι ετεροκυκλικές μοριακές δομές από κάποια σημαντικά αγωγίμα πολυμερή δεύτερης γενιάς. Η εικόνα έχει εισαχθεί από την αναφορά ¹	26
Εικόνα 19. Συζυγή συμπολυμερή Δ-Α βασισμένα στην FBT ομάδα (κόκκινο) ως αποδέκτη ηλεκτρονίων και συνδεδεμένη με δακτυλίους και παράγωγα θειοφαινίων ως δότες ηλεκτρονίων. Η εικόνα έχει εισαχθεί από την αναφορά ⁸³	28
Εικόνα 20. Φουλερενικοί και μη-φουλερενικοί αποδέκτες ηλεκτρονίων.	29
Εικόνα 21. Το πολυμερές PCDTBT και οι δυο αρχικές διαμορφώσεις E,Z.	30
Εικόνα 22. Η ομάδα άκρου IC συνδεδεμένη με την ομάδα συντηγμένων δακτυλίων (FRC). 31	
Εικόνα 23. (a) Μικροκανονικό (NVE) (b) Κανονικό (NVT) και (c) Ισόθερμο-Ισοβαρές (NPT) στατιστικό θερμοδυναμικό σύνολο, αντίστοιχα.	40
Εικόνα 24. Σχηματική αναπαράσταση των ενδομοριακών δεσμικών αλληλεπιδράσεων. (a) Δεσμός μεταξύ δύο ατόμων. (b) Γωνία μεταξύ τριών ατόμων (c) Κανονική διέδρη γωνία. (d) Μη κανονική διέδρη γωνία.	41
Εικόνα 25. Το δυναμικό Lennard-Jones και οι αποστάσεις εξομάλυνσης και αποκοπής.	42
Εικόνα 26. Ένα δισδιάστατο περιοδικό σύστημα. Η εικόνα έχει εισαχθεί από την αναφορά ⁹⁷	45
Εικόνα 27. Η λίστα γειτόνων για το μόριο 1 και οι αποστάσεις r_c και r_l . Η εικόνα έχει εισαχθεί από την αναφορά ⁹⁷	46
Εικόνα 28. Η μέθοδος δείκτη κελιού στις δύο διαστάσεις για ένα τετραγωνικό κελί προσομοίωσης. Με L συμβολίζεται το μήκος του κελιού προσομοίωσης και με S_c το μήκος των υποδιαγεγραμμένων τετραγωνικών κελιών της μεθόδου. Με γκρι είναι σχεδιασμένα τα κελιά που περιέχουν τους γείτονες του κελιού 8 και με πιο ανοιχτόχρωμο γκρι είναι σχεδιασμένα τα κελιά που περιέχουν τους γείτονες του κελιού 8 για τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων. Η εικόνα έχει εισαχθεί από την αναφορά ⁹⁷	47
Εικόνα 29. Η κατανομή φορτίου για το άθροισμα του Ewald. (a) Τα φορτία και η θωράκιση τους στον πραγματικό χώρο (b) Η αφαίρεση της θωράκισης ως κατανομή φορτίου στον αντίστροφο χώρο. Η εικόνα έχει εισαχθεί από την αναφορά ⁹⁷	49
Εικόνα 30. Η ποσότητα s σε συνάρτηση με τα χρονικά βήματα t_b της προσομοίωσης.	59
Εικόνα 31. Η απεικόνιση των κέντρων μάζας μορίων ως σφαίρες, με ένα κέντρο αναφοράς (κόκκινη σφαίρα) και δυο είδη μορίων (μπλε και κίτρινες σφαίρες).	60
Εικόνα 32. Η συνάρτηση ακτινικής κατανομής στις τρεις φάσεις στερεού, υγρού και αέριου για ένα υλικό.	61

Εικόνα 33. Η $TACF_v$ για τις τρεις φάσεις στερεού, υγρού και αέριου για ένα σύστημα.	63
Εικόνα 34. Το μονομερές του PCDTBT. Οι διέδρες του κύριου κορμού ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 έχουν σηματοδοτηθεί με κόκκινο χρώμα.	70
Εικόνα 35. Το μονομερές του PCDTBT χωρίς τις πλευρικές αλυσίδες. Οι διέδρες του κύριου κορμού ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 έχουν σηματοδοτηθεί με κόκκινο χρώμα.	70
Εικόνα 36. Τα ενεργειακά διαγράμματα περιστροφής από πρώτες αρχές (ab initio, κόκκινα σημεία) μαζί με τις προεπιλεγμένες παραμέτρους (Default) του GAFF (μαύρα σημεία) για την ϕ_1 (αριστερή εικόνα) και για την $\phi_{2,3}$ (δεξιά εικόνα). Η μαύρη γραμμή απεικονίζει την ενεργειακή καμπύλη περιστροφής με την παραμετροποίηση του GAFF (This work).	71
Εικόνα 37. Μοντέλο PCDTBT που δημιουργήθηκε από τις ξεχωριστές υποομάδες.	73
Εικόνα 38. Σχηματική αναπαράσταση των PCDTBT oligομερών σε δυο διαφορετικές διαμορφώσεις ανάλογα την κατεύθυνση των πλευρικών αλυσίδων.	74
Εικόνα 39. Χρονικές συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης άκρο-προς-άκρο (TACF) (μαύρες γραμμές), P_2 (TACF(τ)) (μαύρα σημεία) και εκθετική προσαρμογή (κόκκινη γραμμή) για τα P6, P8 και P16 σε θερμοκρασία $T=1100$ K.	76
Εικόνα 40. Το τετράγωνο του μέτρου του διανύσματος άκρο σε άκρο για όλα τα PCDTBT συστήματα σε θερμοκρασία $T=1100$ K.	77
Εικόνα 41. Μερικές RDF για όλες τις αλυσίδες PCDTBT σε θερμοκρασία $T=1100$ K.	77
Εικόνα 42. Συνολικές ακτινικές συναρτήσεις κατανομής (RDFs) για τα P6, P8 και P16 σε θερμοκρασία $T = 1100$ K.	78
Εικόνα 43. Οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης ως συνάρτηση των $l_{k,m}$ (κόκκινα σημεία) και η αντίστοιχη εκθετική προσαρμογή τους (μαύρες καμπύλες) για τα P6, P8 και P16.	79
Εικόνα 44. Παρέκταση του (a) μήκους εμμονής l_p και (b) μήκους Kuhn l_k . Τα κόκκινα σημεία είναι οι τιμές του πίνακα 4. Οι μαύρες καμπύλες αντιστοιχούν στην προσαρμογή της συνάρτησης όπως περιεγράφηκε στο κείμενο και οι μαύρες διακεκομμένες γραμμές είναι το όριο σύγκλισης.	80
Εικόνα 45. Το τετράγωνο του μέτρου του διανύσματος από άκρο-προς-άκρο για το σύστημα P8Z σε θερμοκρασίες $T= 900$ K και $T=700$ K.	82
Εικόνα 46. Τα ιστογράμματα των διέδρων γωνιών στις τρεις θερμοκρασίες που μελετήθηκαν.	82
Εικόνα 47. Πυκνότητα μάζας (πάνω εικόνα) και ο συντελεστής προσδιορισμού R^2 (κάτω εικόνα) συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα συστήματα P6 και P8. Οι κάθετες διακεκομμένες γραμμές με παύλες διαχωρίζουν την περιοχή χαμηλής θερμοκρασίας (LTR) από την περιοχή υψηλής θερμοκρασίας (HTR). Οι κάθετες διακεκομμένες γραμμές με τελείες στην πάνω εικόνα υποδεικνύουν το T_g για το P6 (388 K) και το P8 (403 K).	84
Εικόνα 48. Οι δύο διέδρες γωνίες της ομάδα άκρου IC (μπλέ φόντο) με τον πυρήνα συντηγμένων συζυγών δακτυλίων (πορτοκαλί φόντο).	86
Εικόνα 49. Η οικογένεια μορίων ITIC.	89

Εικόνα 50. Η οικογένεια μορίων IDIC.	89
Εικόνα 51. Η οικογένεια μορίων Y.....	90
Εικόνα 52. Οι μοναδιαίες κυψελίδες για τα μόρια ITIC, IDIC και Y5.....	91
Εικόνα 53. Τα δυναμικά στρέψης (από πρώτες αρχές, προεπιλεγμένα του GAFF και παραμετροποιημένα) των δίδρων γωνιών 1 για τα μόρια ITIC, IDIC και Y5.	94
Εικόνα 54. Τα δυναμικά στρέψης ως ο μέσος όρος (από πρώτες αρχές, προεπιλεγμένα του GAFF και παραμετροποιημένα) των δίδρων γωνιών 2 για τα μόρια ITIC, IDIC και Y5.....	95
Εικόνα 55. Η κατανομή πιθανότητας του λογαρίθμου των ολοκληρωμάτων μεταφοράς για το σύστημα IDIC-H.	102
Εικόνα 56. Η καμπύλη $\rho(T)$ και η υπερβολή προσαρμογής (μπλε διακεκομμένη). Το T_g καθορίζεται από το κέντρο της υπερβολής (μπλε σημείο) για τη μέθοδο 1 και από την τομή των ευθειών προσαρμογής (αστέρι) στις γραμμικές περιοχές LTR, HTR για τις δυο μεθόδους 1, 2 αντίστοιχα.....	105
Εικόνα 57. Η οικογένεια μορίων IDIC, με x να είναι H, Cl ή F.	108
Εικόνα 58. Η οικογένεια μορίων ITIC.	108
Εικόνα 59. Η οικογένεια μορίων Y.....	109
Εικόνα 60. Τα μόρια IC70BA (αριστερά) και PC60BM (δεξιά).	109
Εικόνα 61. Τα βήματα ψύξης από τα οποία προκύπτουν τα αρχεία επανεκκίνησης για τις επιπλέον προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής (αριστερά) και η ταυτόχρονη εκτέλεση προσομοιώσεων Μοριακής δυναμικής από τα αρχεία επανεκκίνησης αντίστοιχα για την επιπλέον ισορροπία (δεξιά).	110
Εικόνα 62. Οι συντελεστές προσδιορισμού γραμμικής προσαρμογής R^2 για την οριοθέτηση των δυο γραμμικών περιοχών LTR και HTR.....	112
Εικόνα 63. Τα μόρια IDIC, PC60BM και το IC70BA. Με κόκκινη διακεκομμένη γραμμή έχει σχεδιαστεί το διάνυσμα άκρου-προς-άκρο για τον υπολογισμό της TACF(τ) για το κάθε σύστημα.....	113
Εικόνα 64. Η χρονική συνάρτηση αυτοσυσχέτισης TACF(τ) για το μόριο IDIC ως σύστημα αναφοράς.....	114
Εικόνα 65. Η συνολική RDF μεταξύ των κέντρων μάζας των μορίων για το σύστημα IDIC σε θερμοκρασία 700 K.....	114
Εικόνα 66. Ο συντελεστής γραμμικής προσαρμογής R^2 για τις δυο γραμμικές περιοχές LTR και HTR για τη περίπτωση της εξισορρόπησης με την απλή ψύξη και την επιπλέον εξισορρόπηση για το σύστημα IDIC.....	116
Εικόνα 67. Πρώτο πλαίσιο: Οι γραμμικές προσαρμογές στις δύο περιοχές LTR και HTR της $\rho(T)$ για το IDIC ως σύστημα αναφοράς και η τομή τους που καθορίζει την T_g (κόκκινη διακεκομμένη γραμμή). Δεύτερο πλαίσιο: Ο συντελεστής της γραμμικής προσαρμογής R^2 για τις δύο περιοχές LTR και HTR της $\rho(T)$ για το IDIC αντίστοιχα.....	117

Εικόνα 68. End-to-end (TACF) για όλα τα PCDTBT συστήματα σε θερμοκρασία $T=1100\text{ K}$	125
Εικόνα 69. TACF(τ) και $P_2(\text{TACF}(\tau))$ για όλα τα PCDTBT συστήματα σε θερμοκρασία $T = 1100\text{ K}$	126
Εικόνα 70. Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης του συνημίτονου των γωνιών που σχηματίζουν τα μονομερή μεταξύ τους ως συνάρτηση του lk, m (κόκκινα σημεία) και η αντίστοιχη προσαρμογή (μαύρες γραμμές) για όλα τα PCDTBT συστήματα σε θερμοκρασία $T=1100\text{K}$	127
Εικόνα 71. Η μοναδιαία κυψελίδα για το ITIC και δύο διαφορετικές απεικονίσεις της υπερκυψελίδας. Οι πλευρικές αλυσίδες και τα υδρογόνα έχουν αφαιρεθεί για μεγαλύτερη σαφήνεια.	133
Εικόνα 72. Η μοναδιαία κυψελίδα για το ITIC-4F και δύο διαφορετικές απεικονίσεις της υπερκυψελίδας. Οι πλευρικές αλυσίδες και τα υδρογόνα έχουν αφαιρεθεί για μεγαλύτερη σαφήνεια.	133
Εικόνα 73. Η μοναδιαία κυψελίδα για το ITIC-2Br και δύο διαφορετικές απεικονίσεις της υπερκυψελίδας. Οι πλευρικές αλυσίδες και τα υδρογόνα έχουν αφαιρεθεί για μεγαλύτερη σαφήνεια.	134
Εικόνα 74. Η μοναδιαία κυψελίδα για το FBDIC και δύο διαφορετικές απεικονίσεις της υπερκυψελίδας. Οι πλευρικές αλυσίδες και τα υδρογόνα έχουν αφαιρεθεί για μεγαλύτερη σαφήνεια.	134
Εικόνα 75. Τα δυναμικά στρέψης για τα NFAs της οικογένειας ITIC.	134
Εικόνα 76. Η μοναδιαία κυψελίδα για το IDIC και δύο διαφορετικές απεικονίσεις της υπερκυψελίδας. Οι πλευρικές αλυσίδες και τα υδρογόνα έχουν αφαιρεθεί για μεγαλύτερη σαφήνεια.	135
Εικόνα 77. Η μοναδιαία κυψελίδα για το IDIC-H και δύο διαφορετικές απεικονίσεις της υπερκυψελίδας. Οι πλευρικές αλυσίδες και τα υδρογόνα έχουν αφαιρεθεί για μεγαλύτερη σαφήνεια.	135
Εικόνα 78. Η μοναδιαία κυψελίδα για το IDIC-RG-4Cl και δύο διαφορετικές απεικονίσεις της υπερκυψελίδας. Οι πλευρικές αλυσίδες και τα υδρογόνα έχουν αφαιρεθεί για μεγαλύτερη σαφήνεια.	136
Εικόνα 79. Τα δυναμικά στρέψης για τα NFAs της οικογένειας IDIC.	136
Εικόνα 80. Η μοναδιαία κυψελίδα για το Y5 και δύο διαφορετικές απεικονίσεις της υπερκυψελίδας. Οι πλευρικές αλυσίδες και τα υδρογόνα έχουν αφαιρεθεί για μεγαλύτερη σαφήνεια.	137
Εικόνα 81. Η μοναδιαία κυψελίδα για το Y5-2Cl και δύο διαφορετικές απεικονίσεις της υπερκυψελίδας. Οι πλευρικές αλυσίδες και τα υδρογόνα έχουν αφαιρεθεί για μεγαλύτερη σαφήνεια.	137

Εικόνα 82. Η μοναδιαία κυψελίδα για το L8-BO και δύο διαφορετικές απεικονίσεις της υπερκυψελίδας. Οι πλευρικές αλυσίδες και τα υδρογόνα έχουν αφαιρεθεί για μεγαλύτερη σαφήνεια.....	137
Εικόνα 83. Η μοναδιαία κυψελίδα για το BT-LIC και δύο διαφορετικές απεικονίσεις της υπερκυψελίδας. Οι πλευρικές αλυσίδες και τα υδρογόνα έχουν αφαιρεθεί για μεγαλύτερη σαφήνεια.....	138
Εικόνα 84. Τα δυναμικά στρέψης για τα NFAs της οικογένειας Y.	138
Εικόνα 85. DSC για το ICBA-12.	139
Εικόνα 86. DSC για το IDIC-4Cl.....	140
Εικόνα 87. DSC για το IDIC-4F	141

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1. Βασικά χαρακτηριστικά οργανικών και ανόργανων ημιαγωγών.	6
Πίνακας 2. Οι παράμετροι στρέψης για τις διέδρες φ_1 και $\varphi_{2,3}$ (σε kcal/mol).	72
Πίνακας 3. P_2 (TACF(τ)) χρόνοι χαλάρωσης (σε ns) για τα P6, P8 και P16 σε θερμοκρασία $T=1100$ K.	76
Πίνακας 4. Το μήκος εμμονής l_p (σε nm) και το μήκος Kuhn l_k (σε nm) για τα P6, P8 και P16 σε θερμοκρασία $T=1100$ K.	80
Πίνακας 5. Μήκος εμμονής l_p και μήκος Kuhn l_k (σε nm) για το P8Z σε θερμοκρασίες $T = 900$ K και 700 K.	82
Πίνακας 6. Τα χαρακτηριστικά των κρυσταλλικών δομών που μελετήθηκαν.	91
Πίνακας 7. Οι παράμετροι του δυναμικού στρέψης V_n για τη διέδρη γωνία 1.	96
Πίνακας 8. Οι AAD αποκλίσεις ab initio και δυναμικού στρέψης με τη νέα παραμετροποίηση για τη διέδρη 1. ΔB είναι το ύψος του ενεργειακού φράγματος στρέψης σε kcal/mol.	97
Πίνακας 9. Υπολογισμένα (πρώτη γραμμή) και πειραματικά (δεύτερη γραμμή) μήκη μοναδιαίας κυψέλης (a, b, c), όγκος κυψελίδας (V) και πυκνότητα μάζας (ρ). Παρουσιάζονται επίσης η μέση απόλυτη διαφορά από τις πειραματικές τιμές αναφοράς στα μήκη της κυψέλης (AAD-CL) καθώς και στις ατομικές συντεταγμένες του FRC (AAD-FRC).	98
Πίνακας 10. Η τιμή των διέδρων γωνιών IC-FRC 1,2 στις πειραματικές κρυσταλλικές δομές, μαζί με τη μέση απόλυτη διαφορά από την προεπιλεγμένη παραμετροποίηση (AAD-D) και τη νέα παραμετροποίηση (AAD-N). Όλες οι τιμές εκφράζονται σε μοίρες.	100
Πίνακας 11. Οι μέσες τιμές των ολοκληρωμάτων μεταφοράς (σε meV) σε θερμοκρασία $T=300$ K για τα δύο συστήματα με τις προεπιλεγμένες και τις παραμετροποιημένες τιμές των διέδρων γωνιών αντίστοιχα και η επί τοις εκατό διαφορά τους.	101
Πίνακας 12. Οι πυκνότητες όλων των συστημάτων σε θερμοκρασία 300 K.	115
Πίνακας 13. Οι θερμοκρασίες μετάβασης στην υαλώδη κατάσταση για τους φουλερενικούς αποδέκτες ηλεκτρονίων.	118
Πίνακας 14. Οι θερμοκρασίες μετάβασης στην υαλώδη κατάσταση για την οικογένεια IDIC.	119
Πίνακας 15. Οι θερμοκρασίες μετάβασης στην υαλώδη κατάσταση για την οικογένεια ITIC.	119
Πίνακας 16. Οι θερμοκρασίες μετάβασης στην υαλώδη κατάσταση για την οικογένεια Y..	119
Πίνακας 17. Tc unit partial charges.	128
Πίνακας 18. Ci unit partial charges.	128
Πίνακας 19. Ti unit partial charges.	129
Πίνακας 20. Bi unit partial charges.	129

Πίνακας 21. Tb unit partial charges.	129
Πίνακας 22. Side chain partial charges.	130
Πίνακας 23. $P_2(\text{TACF}(\tau))$ χρόνοι χαλάρωσης για όλα τα PCDTBT συστήματα σε θερμοκρασία $T = 1100 \text{ K}$	130
Πίνακας 24. Μήκος εμμόνης (l_p) και μήκος Kuhn (l_k) για όλα τα PCDTBT συστήματα σε θερμοκρασία $T = 1100 \text{ K}$	131
Πίνακας 25. Πειραματικά κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την οικογένεια ITIC.	133
Πίνακας 26. Πειραματικά κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την οικογένεια IDIC.	135
Πίνακας 27. Πειραματικά κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την οικογένεια Y.	136
Πίνακας 28. Η πυκνότητα σε θερμοκρασία $T=300\text{K}$ (σε g/cm^3).	138

Ακρωνύμια

AAD	Absolute Average Deviation
BHJ	Bulk Heterojunction
CGenFF	CHARMM General Force Field
D-A, Δ-A	Donor – Acceptor, Δότης – Αποδέκτης
DFT	Density Functional Theory
FA	Fullerene Acceptor
FF	Filling Factor
FRC	Fused Ring Core
FREA	Fuser Ring Electron Acceptor
GAFF	General Amber Force Field
GROMOS	GRoningen MOlecular Simulation
HTR	High Temperature Region
IC	1,1-dicyanomethylene-3-indanone
ICBA	1',1'',4',4''-tetrahydro-di[1,4]methanonaphthaleno[5,6]fullerene-C60
IDIC	2,2'-((2Z,2'Z)-((4,4,9,9-tetrahexyl-4,9-dihydro-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene-2,7-diyl) bis(methanylylidene))bis(3-oxo-2,3-dihydro-1H-indene-2,1-diylidene))dimalononitrile
ITIC	3,9-bis(2-methylene-(3-(1,1-dicyanomethylene)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexylphenyl)-dithieno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene
l_p , l_k	Persistence Length, Kuhn Length
L8-BO	2,2'-((2Z,2'Z)-((12,13-bis(2-ethylhexyl)-3,9-(2-butyloctyl)-12,13-dihydro-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-e]thieno[2'',3'':4',5']thieno[2',3':4,5]pyrrolo[3,2-g]thieno[2',3':4,5]thieno[3,2-b]indole-2,10-diyl) bis(methanylylidene))bis(5,6-difluoro-3-oxo-2,3-dihydro-1H-indene-2,1-diylidene)) dimalononitrile

LTR	Low Temperature Region
MD, ΜΔ	Molecular Dynamics, Μοριακή Δυναμική
MEH-PPV	Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]
MM3	Molecular mechanics 3
NAMD	Nanoscale Molecular Dynamics
NCL	Non-covalent Conformational Lock
NFA	Non Fullerene Acceptor
OFET	Organic Field Effect Transistor
OLED	Organic Light Emitting Diode
OPD	Organic Photodetector
OPLS	Optimized Potentials for Liquid Simulation
OPV	Organic Photovoltaic
PCBM	3'-H-cyclopropa[1,9][5,6]fullerene-C60-Ih-3'-butanoic acid 3'-phenyl methyl ester
PCDTBT	Poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]
PCE	Power Conversion Efficiency
P3HT	Poly(3-hexylthiophene)
PCPDTBT	Poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophene)-alt-4,7(2,1,3-benzothiadiazole)]
PME	Particle Mesh Ewald
RDF	Radial Distribution Function
RESP	Restrained Electrostatic Potential

TACF	Time Autocorrelation Function
TACF	Time Autocorrelation Function
VdW	Van der Waals
Y5	2,2'-((2Z,2'Z)-((12,13-bis(2-ethylhexyl)-3,9-diundecyl-12,13-dihydro[1,2,5]thiadiazolo[3,4e] thieno[2'',3'':4',5'] thieno[2',3':4,5]pyrrolo[3,2-g] thieno[2',3':4,5]thieno[3,2-b]indole-2,10-diyl)bis(methanylylidene))bis(3-oxo-2,3-dihydro1H-indene-2,1-diylidene))dimalononitrile
ΠΔ	Πεδίο Δυνάμεων/Πεδία Δυνάμεων
ΣΠ	Συζυγές Πολυμερές / Συζυγή Πολυμερή
TN	Τεχνητή Νοημοσύνη

Κεφάλαιο 1

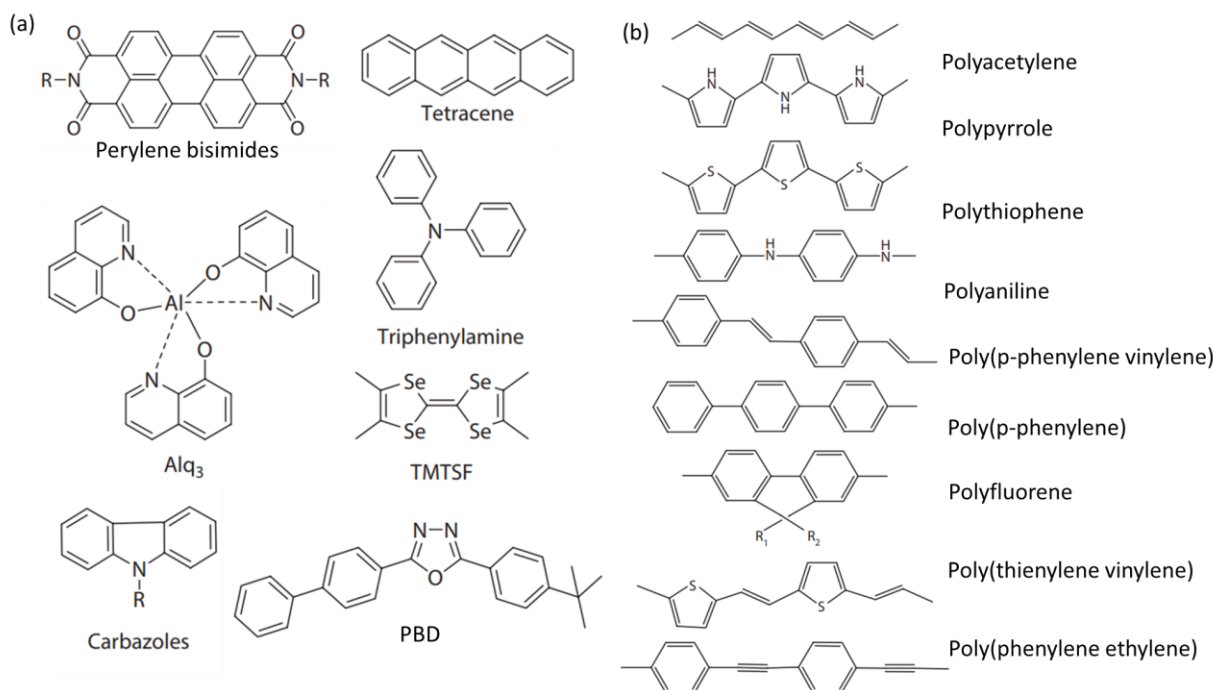
Εισαγωγή

1.1 Οργανικά Οπτοηλεκτρονικά Υλικά

1.1.1 Βασικές Αρχές

Οι οπτοηλεκτρονικές διατάξεις κατασκευάζονται από μια ευρεία γκάμα υλικών.¹⁻³ Η επιλογή του υλικού βασίζεται σε διάφορους παράγοντες, όπως οι οπτικές ιδιότητες (δείκτης διάθλασης, απορρόφηση και εκπομπή φωτός), οι ηλεκτρονικές ιδιότητες (κινητικότητα φορέων και αγωγιμότητα), η σταθερότητα και η συμβατότητα με τις διαδικασίες επεξεργασίας. Ως κυματοδηγοί, τα υλικά θα πρέπει να παρουσιάζουν πολύ χαμηλή απορρόφηση ή απώλειες σκέδασης. Οι οπτικοί διαμορφωτές και οι διακόπτες βασίζονται σε υλικά με υψηλούς ηλεκτρο-οπτικούς συντελεστές. Οι δίοδοι εκπομπής φωτός (LEDs) και τα λέιζερ απαιτούν υλικά με υψηλή απόδοση ακτινοβολίας και ενίσχυση. Τέλος, οι ανιχνευτές απαιτούν υλικά που απορροφούν στην επιθυμητή περιοχή μηκών κύματος. Τα οπτοηλεκτρονικά υλικά διακρίνονται στα οργανικά, τα ανόργανα και τα υβριδικά καθώς και στους αγωγούς, τους μονωτές και τους ημιαγωγούς.

Τα οργανικά οπτοηλεκτρονικά υλικά είναι υλικά (*Εικόνα 1*) με βάση οργανικές ενώσεις (που αποτελούνται κυρίως από άνθρακα) και χρησιμοποιούνται σε διατάξεις που αλληλοεπιδρούν με το φως. Οι πρώτες μελέτες οργανικών οπτοηλεκτρονικών υλικών διεξήχθησαν από το 1910⁴ και αποτέλεσαν τομέα μεγάλου ερευνητικού ενδιαφέροντος από το 1960 και μετά που ανακαλύφθηκε η ηλεκτροφωταύγεια στους μοριακούς κρυστάλλους⁵ και τα αγωγιμα πολυμερή το 1977.⁶ Αποτελούν υλικά με συνεχή προοπτική για καινοτομίες και προσφέρουν πολλά πλεονεκτήματα, ιδιαίτερα αν τα συγκρίνουμε με τα ανόργανα οπτοηλεκτρονικά υλικά που η επεξεργασία τους καθίσταται δύσκολη λόγω της απαίτησης υψηλών θερμοκρασιών ή κενού αέρος. Επιπλέον, έχουν μεγάλη μηχανική ευελιξία και χαμηλό κόστος παραγωγής λόγω της εύκολης επεξεργασίας τους. Η μαζική τους παραγωγή και η ενσωμάτωση τους σε εφαρμογές είναι εύκολη λόγω της επεξεργασίας τους και της κατασκευής των εφαρμογών με εκτύπωση ψεκασμού μελάνης (inkjet printing)⁷⁻⁹ ή με τη μέθοδο επεξεργασίας σε ρολό (roll-to-roll processing).^{10,11} Στην *Εικόνα 1* παρουσιάζονται ορισμένοι οργανικοί ημιαγωγοί.

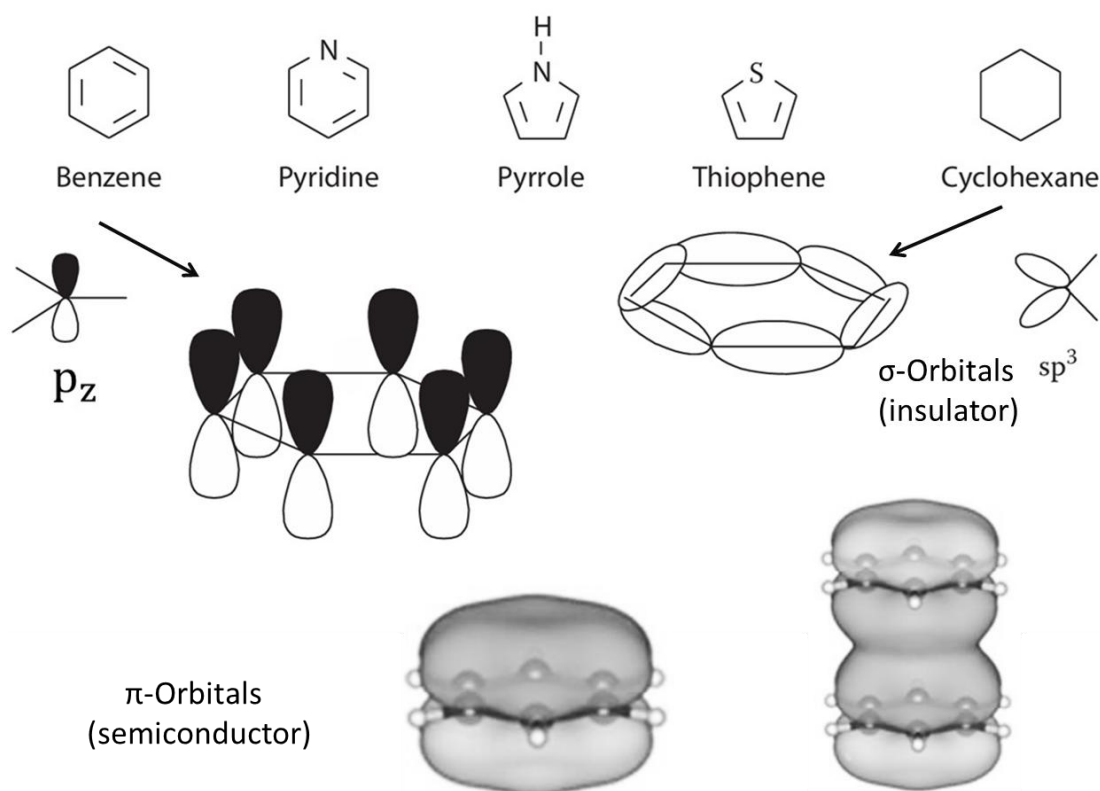


Εικόνα 1. Οργανικοί ημιαγωγοί (α) Μικρά μόρια και (β) Μακρομόρια-Πολυμερή.

Μερικές από τις σημαντικότερες εφαρμογές των οργανικών οπτοηλεκτρονικών υλικών είναι οι διατάξεις οργανικών φωτοανιχνευτών (OPDs) για τη πιθανή χρήση τους σε αισθητήρες, περιβαλλοντικές παρακολουθήσεις και βιοϊατρικές απεικονίσεις,¹² οι φωτοδιαθλαστικές συσκευές,¹³ οι οργανικές δίοδοι εκπομπής φωτός (OLEDs),¹⁴ τα οργανικά τρανζίστορ (OFETs)¹⁵ και τα οργανικά φωτοβολταϊκά (OPVs).¹⁶

Η αγωγιμότητα των οργανικών οπτοηλεκτρονικών υλικών οφείλεται στον π-απεντοπισμό των ηλεκτρονίων σε συζυγείς δομές και ανάλογα με την λειτουργία τους και την διάταξη στην οποία χρησιμοποιούνται μπορεί να είναι πολυμερή ή μικρά μόρια (Εικόνα 1). Για να εξηγηθούν οι οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες και η αγωγιμότητα των οργανικών οπτοηλεκτρονικών υλικών, είναι απαραίτητο να παρουσιαστεί αναλυτικότερα η ηλεκτρονιακή δομή των μονάδων τους. Πιο συγκεκριμένα, στα ηλεκτρονιακά κορεσμένα μόρια, οι υδρογονανθρακικές αλυσίδες συνδέονται μέσω δεσμών σ (Εικόνα 2, κυκλοεξάνιο - cyclohexane) και έτσι διαθέτουν μεγάλο ενεργειακό χάσμα με αποτέλεσμα να είναι μονωτές. Τέτοιο παράδειγμα αποτελεί το διαμάντι με ενεργειακό χάσμα 5.5 eV ή το μακρομόριο του πολυαιθυλενίου με ενεργειακό χάσμα περίπου 8 eV.¹⁷ Αντίθετα, τα οργανικά υλικά με συζυγείς δομές, δηλαδή δομές που αποτελούνται από εναλλασσόμενους απλούς και διπλούς δεσμούς μεταξύ ατόμων άνθρακα (C–C) κατά μήκος του κύριου κορμού του μορίου είναι ακόρεστα ηλεκτρονιακά μόρια (ή μακρομόρια) λόγω του π-απεντοπισμού των φορτίων. Η μεταφορά φορτίου στις συζυγείς δομές των οργανικών ημιαγωγών επιτυγχάνεται όταν οι δομές αυτές πλησιάσουν και τα π-ηλεκτρόνια

μεταπηδήσουν από τη μια δομή στην άλλη μέσω της επικάλυψης των π -περιοχών των ηλεκτρονίων των δυο δομών αντίστοιχα. Στην *Εικόνα 2* παρουσιάζονται ορισμένες συζυγείς οργανικές δομές ημιαγωγών και το κυκλοεξάνιο ως μονωτής. Επιπλέον παρουσιάζεται η δομή του βενζολίου στη δεσμική κατάσταση με τη χαμηλότερη ενέργεια όταν τα p_z μη υβριδισμένα ατομικά τροχιακά είναι όλα συμφασικά και η επικάλυψη τους οδηγεί στον π -απεντοπισμό των ηλεκτρονίων σε όλο το μόριο. Επίσης παρουσιάζεται ο τρόπος για τη μεταφορά φορτίου από τη μια συζυγή δομή στην άλλη μέσω της επικάλυψης των π -περιοχών των p_z ατομικών τροχιακών των ηλεκτρονίων.



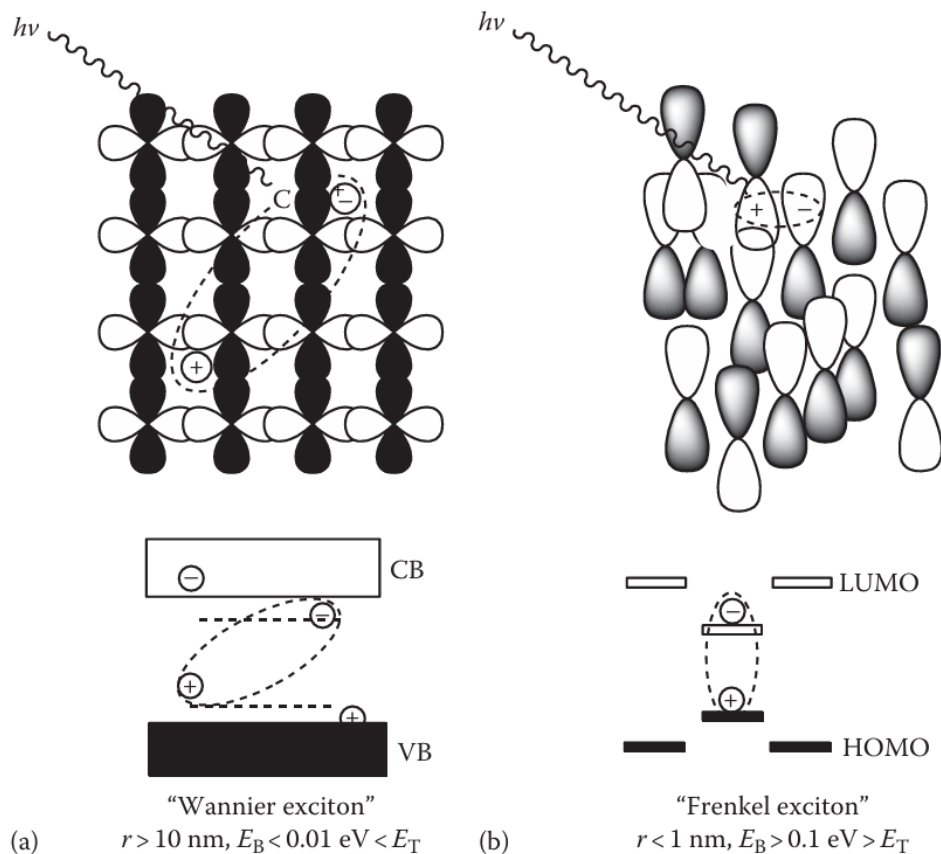
Εικόνα 2. Συζυγείς δομές οργανικών ημιαγωγών και το κυκλοεξάνιο ως μονωτής. Τα p_z ατομικά τροχιακά δημιουργούν τις π -απεντοπισμένες περιοχές των ηλεκτρονίων, η επικάλυψη των οποίων οδηγεί στη μεταφορά φορτίου. Η εικόνα έχει εισαχθεί από την αναφορά ¹.

Το πολυακετυλένιο παρουσιάζει την πιο απλή συζυγή δομή μακρομορίου και το βενζόλιο τη πιο απλή συζυγή δομή μικρού μορίου. Πιο συγκεκριμένα, το βενζόλιο περιλαμβάνει έξι ομοιοπολικούς δεσμούς σ μεταξύ γειτονικών ατόμων άνθρακα, οι οποίοι προκύπτουν από την επικάλυψη των επίπεδων sp^2 υβριδικών τροχιακών. Οι δεσμοί σ συνθέτουν και συγκρατούν τη βασική δομή του και σχηματίζονται όταν δύο ατομικά υβριδικά τροχιακά άνθρακα επικαλύπτονται και δημιουργούν δύο νέα σ μοριακά τροχιακά με διαφορετικά επίπεδα ενέργειας. Το μοριακό τροχιακό χαμηλής ενέργειας ονομάζεται σ -δεσμικό τροχιακό και

σχηματίζεται ως αποτέλεσμα της συμφασικής επικάλυψης των ατομικών τροχιακών (ενισχυτική συμβολή), προκαλώντας αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας κατά μήκος του άξονα του δεσμού. Το μοριακό τροχιακό υψηλής ενέργειας αναφέρεται ως σ^* -αντιδεσμικό τροχιακό και σχηματίζεται λόγω της εκτός φάσης επικάλυψης των ατομικών τροχιακών που αλληλεπιδρούν καταστροφικά με αποτέλεσμα την χαμηλή ηλεκτρονιακή πυκνότητα μεταξύ των δύο ατόμων άνθρακα. Το ενεργειακό χάσμα (E_g), αναφέρεται στην απαιτούμενη ενέργεια που χρειάζεται ένα ηλεκτρόνιο για να διεγερθεί από το δεσμικό τροχιακό στο αντιδεσμικό τροχιακό. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, τα υδρογονανθρακικά μόρια που περιέχουν μόνο δεσμούς σ (π.χ κυκλοεξάνιο) θεωρούνται μονωτές καθώς διαθέτουν σχετικά μεγάλο E_g με αποτέλεσμα κανένα ηλεκτρόνιο να μην μπορεί να διεγερθεί από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας και επομένως να μην υπάρχουν φορείς φορτίου που να μπορούν να κινηθούν μέσω της δομής της αλκυλικής αλυσίδας. Οι π -δεσμοί προέρχονται από τα κάθετα στο επίπεδο και μη υβριδισμένα p_z τροχιακά των ατόμων άνθρακα. Η επικάλυψη των τροχιακών p_z των ατόμων άνθρακα με τα αντίστοιχα τροχιακά των γειτονικών ατόμων οδηγεί στη δημιουργία των π -δεσμών, με αποτέλεσμα την απεντοπισμένη διάταξη των π -ηλεκτρονίων. Ωστόσο, οι π -δεσμοί που σχηματίζονται μέσω της επικάλυψης των p_z ατομικών τροχιακών οδηγούν και αυτοί στον σχηματισμό δύο νέων μοριακών τροχιακών με διαφορετικά επίπεδα ενέργειας αλλά μικρότερης ενεργειακής διαφοράς σε σχέση με τα αντίστοιχα σ μοριακά τροχιακά. Το μοριακό τροχιακό χαμηλής ενέργειας ονομάζεται π -δεσμικό τροχιακό (Ανώτατο Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό – HOMO), ενώ το μοριακό τροχιακό υψηλότερης ενέργειας αναφέρεται ως π^* -αντιδεσμικό τροχιακό (Κατώτατο Μη Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό – LUMO).

Το ενεργειακό χάσμα HOMO-LUMO στην αέρια φάση είναι μεγαλύτερο σε σχέση με το αντίστοιχο ενεργειακό χάσμα μέσα στο στερεό υλικό (thin film) το οποίο μειώνεται καθώς εκτείνεται το μήκος σύζευξης στα οργανικά μόρια με εναλλασσόμενους μονούς και διπλούς δεσμούς και είναι της τάξης 1-4 eV.¹⁷

Όταν ένα φωτόνιο με την κατάλληλη ενέργεια προσπίπτει σε έναν ημιαγωγό, συνήθως σχηματίζεται αρχικά ένα εξιτόνιο. Το εξιτόνιο είναι ένα συσχετισμένο ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής. Ο όρος "συσχετισμένο" σημαίνει ότι το σπιν του ηλεκτρονίου που είναι ζεύγος με την αντίστοιχη οπή στο εξιτόνιο, δεν είναι ανιχνεύσιμο μέσω πειραματικών μεθόδων όπως της φασματοσκοπίας ηλεκτρονιακού παραμαγνητικού συντονισμού (EPR). Τα εξιτόνια μπορούν να διαχυθούν μέσα στο υλικό από μια θέση σε μια άλλη και έχουν διαφορετικές ιδιότητες ανάλογα με το αν το υλικό είναι οργανικός ή ανόργανος ημιαγωγός και ονομάζονται εξιτόνια Frenkel και Wannier αντίστοιχα (Εικόνα 3).¹



Εικόνα 3. Τα εξιτόνια Wannier που δημιουργούνται με τη πρόσπτωση του φωτός στους ανόργανους ημιαγωγούς και τα εξιτόνια Frenkel που δημιουργούνται με την πρόσπτωση του φωτός στους οργανικούς ημιαγωγούς αντίστοιχα. Με r συμβολίζεται το μέγεθος και με E_B η ενέργεια δέσμευσης του εξιτονίου αντίστοιχα. Με E_T συμβολίζεται η θερμική ενέργεια του ηλεκτρονίου σε θερμοκρασία δωματίου. Η εικόνα έχει εισαχθεί από την αναφορά ¹.

Σε έναν κλασσικό ανόργανο ημιαγωγό, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3, η διηλεκτρική σταθερά ϵ είναι συνήθως μεγάλη και έτσι η θωράκιση του φορτίου μειώνει αποτελεσματικά τη δύναμη της αλληλεπίδρασης Coulomb μεταξύ των ηλεκτρονίων και των οπών των φωτοδιεγερμένων εξιτονίων.¹ Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός σχετικά μεγάλου εξιτονίου τύπου Wannier–Mott (ή Wannier), με τυπικό μέγεθος πάνω από 10 nm, δηλαδή πολύ μεγαλύτερο από την τυπική απόσταση μεταξύ των πυρήνων στο πλέγμα του ημιαγωγού. Λόγω της μικρής ενεργής μάζας και της θωρακισμένης αλληλεπίδρασης Coulomb, η ενέργεια δέσμευσης του εξιτονίου (Binding Energy - EB) είναι σχετικά μικρή (συνήθως πολύ μικρότερη από 0.01 eV για εξιτόνια τύπου Wannier). Επομένως, η θερμική ενέργεια ενός ηλεκτρονίου ($E_T = kT = 0.025 \text{ eV}$ σε θερμοκρασία δωματίου, ή η θερμική ενέργεια $h\omega$ ενός φωνονίου) είναι επαρκής για να διασπάσει τα εξιτόνια τύπου Wannier. Συνεπώς, σε θερμοκρασία δωματίου τα ηλεκτρόνια σε έναν ανόργανο ημιαγωγό είναι ελεύθερα (ή ασυσχέτιστα) στη ζώνη

αγωγιμότητας (CB) και οι οπές είναι ελεύθερες να ταξιδέψουν στην ζώνη σθένους (VB) αντίστοιχα.

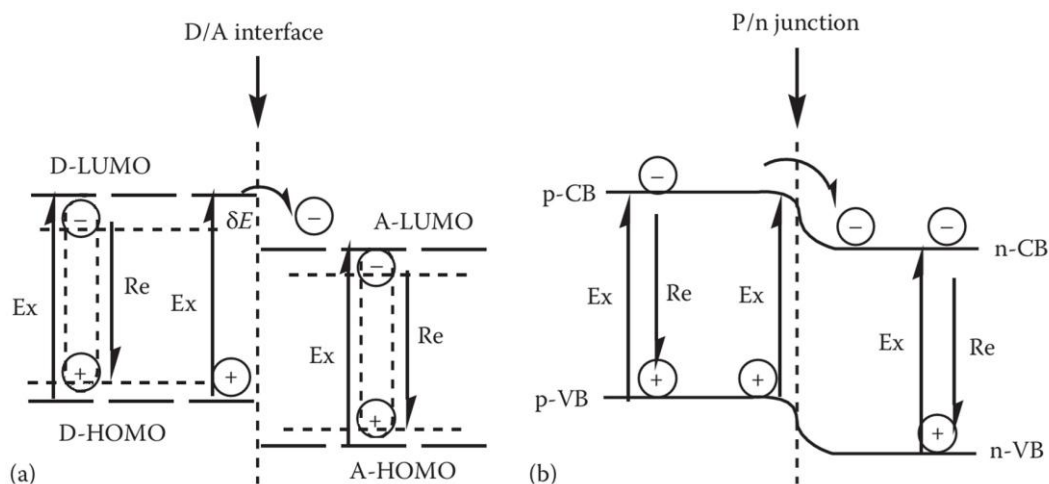
Στους περισσότερους οργανικούς ημιαγωγούς, η διηλεκτρική σταθερά είναι αρκετά μικρότερη από τους ανόργανους, με αποτέλεσμα την ισχυρότερη αλληλεπίδραση Coulomb μεταξύ ηλεκτρονίου-οπής και ένα μικρότερο από 2 nm εξιτόνιο τύπου Frenkel (Εικόνα 3). Κάποιες βασικές διαφορές μεταξύ οργανικών και ανόργανων ημιαγωγών παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.^{18–20}

Πίνακας 1. Βασικά χαρακτηριστικά οργανικών και ανόργανων ημιαγωγών.

Παράμετρος	Οργανικοί Ημιαγωγοί	Ανόργανοι Ημιαγωγοί
Μηχανική αντοχή	Μικρή	Υψηλή
Μηχανική ευελιξία	Υψηλή	Χαμηλή
Δομή	Άμορφη ή Πολυκρυσταλλική	Κρυσταλλική ή Πολυκρυσταλλική
Φορείς φορτίου	Εντοπισμένοι	Απεντοπισμένοι
Μεταφορά φορτίου	Μεταπήδηση	Ενεργειακές ζώνες
Διηλεκτρική σταθερά	~ 3 – 4	~ 11
Πόλωση	Ισχυρή	Ασθενής
Εξιτόνια	Frenkel	Wannier-Mott
Κινητικότητα φορέων	~ 10 ⁻⁶ – 1 cm ² /Vs	~ 1000 cm ² /Vs
Αγωγιμότητα	Εξωγενής	Εγγενής

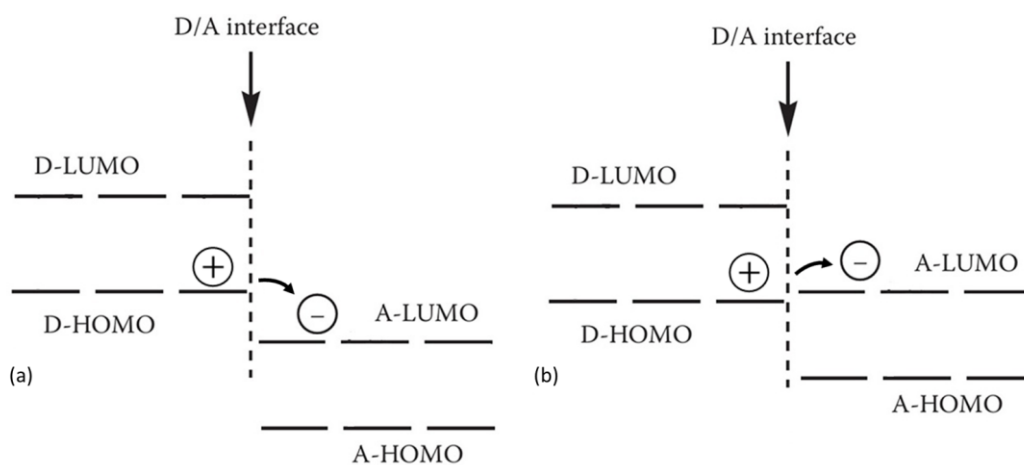
1.1.2 Μηχανισμοί Δημιουργίας Ελεύθερων Φορέων

Επειδή η ενέργεια δέσμευσης του εξιτονίου Frenkel είναι μεγάλη (0.1-1.5 eV),^{1,21} σε θερμοκρασία δωματίου το εξιτόνιο παραμένει δεσμευμένο και για την αποδεσμευσή του χρειάζονται τεχνικές όπως η εφαρμογή εξωτερικών ηλεκτρικών πεδίων, η επιπλέον θερμική διέγερση ή η δημιουργία διεπιφανειών με υλικά που δρουν ως δότες (D) και αποδέκτες (A) ηλεκτρονίων ώστε η μεταφορά των ηλεκτρονίων να γίνει από τα ενεργειακά επίπεδα του δότη στα αντίστοιχα χαμηλότερα ενεργειακά επίπεδα του δέκτη ηλεκτρονίων και το αντίστροφο για τις οπές. Αν το εξιτόνιο Frenkel έχει δημιουργηθεί στον δότη ηλεκτρονίων με την απορρόφηση ενός φωτονίου ονομάζεται φωτοδιέγερση και η αποδέσμευση του εξιτονίου συμβαίνει λόγω της παρουσίας του αποδέκτη ηλεκτρονίων. Πιο συγκεκριμένα, για τη διαδικασία της αποδέσμευσης των εξιτονίων το ενεργειακό επίπεδο A-LUMO του δέκτη βρίσκεται ελαφρώς χαμηλότερα από εκείνο του δότη ηλεκτρονίων και η ενεργειακή διαφορά είναι κατάλληλη ώστε η μετάβαση του ηλεκτρονίου από τον δότη στον δέκτη (D-LUMO $\rightarrow$ A-LUMO) να γίνει πιο γρήγορα από την επανασύνδεση (recombination) του εξιτονίου στον δότη (D-LUMO $\rightarrow$ D-HOMO) η οποία ορίζει και το χρόνο ζωής του εξιτονίου (ps – ns). Ο χρόνος ζωής του εξιτονίου καθορίζει και το μήκος διάχυσης του, το οποίο μπορεί να είναι από 5 nm σε άμορφα πολύφενυλεβινυλένια (PPVs) έως και πάνω από 100 nm σε κάποιους μοριακούς οργανικούς μονοκρυστάλλους.¹ Στην *Εικόνα 4a* παρουσιάζεται η διεπαφή D/A με φωτοδιέγερση που είναι παρόμοια με την επαφή p/n τους ανόργανους ημιαγωγούς (*Εικόνα 4b*) με τα ηλεκτρόνια να κινούνται από τον ημιαγωγό τύπου p στον ημιαγωγό τύπο n ενώ οι οπές αντίθετα. Η ενέργεια για τη δημιουργία (Excitation – Ex) και αντίστοιχα για την επανασύνδεση (Recombination – Re) του εξιτονίου παρουσιάζεται επίσης στην *Εικόνα 4* καθώς και οι ζώνες σθένους (valence band - VB) και αγωγιμότητας (conduction band - CB) στην επαφή p/n αντίστοιχα.



Εικόνα 4. Οι επαφές (a) δότη-δέκτη ηλεκτρονίων (D/A) σε έναν οργανικό και (b) p/n σε έναν ανόργανο ημιαγωγό αντίστοιχα. Η εικόνα έχει εισαχθεί από την αναφορά ¹.

Η δημιουργία ελεύθερων φορέων στην επαφή D/A μπορεί να επιτευχθεί και με χημική νόθευση. Πιο συγκεκριμένα, αν το ενεργειακό επίπεδο A-LUMO του δέκτη (A) βρίσκεται λίγο χαμηλότερα από το επίπεδο D-HOMO του δότη (D), το ηλεκτρόνιο μπορεί να μεταβεί απευθείας από το D-HOMO του δότη στο A-LUMO του δέκτη (D-HOMO $\rightarrow$ A-LUMO) χωρίς τη δημιουργία εξιτονίου στον δότη ή κάποια άλλη εξωτερική διέγερση ακόμα και σε θερμοκρασία 0 K (Εικόνα 5a, οξειδωτική χημική νόθευση). Σε υψηλότερες θερμοκρασίας αν το A-LUMO του δέκτη βρίσκεται ελαφρώς υψηλότερα από το D-HOMO του δότη (Εικόνα 5b) η μεταφορά του ηλεκτρονίου D-HOMO $\rightarrow$ A-LUMO μπορεί να γίνει με θερμική νόθευση (θερμοηλεκτρική διαδικασία). Μέσω διαδικασιών νόθευσης²² (οξειδωτική ή αναγωγική νόθευση) υλικά που χαρακτηρίζονται ως μονωτές μπορούν να αποκτήσουν μεταλλικές και αγώγιμες ιδιότητες.



Εικόνα 5. Η δημιουργία φορέων με (a) χημική νόθευση (οξειδωτική νόθευση – p doping) και με (b) θερμική νόθευση.

1.2 Εφαρμογές

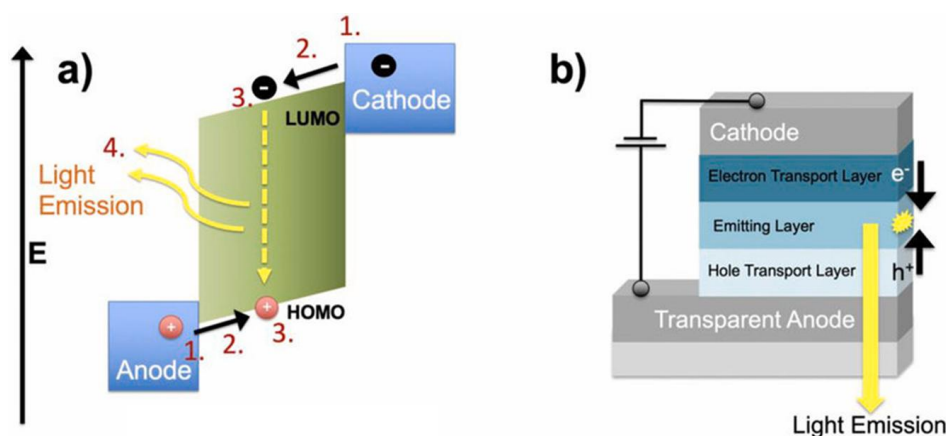
Κάποιες σημαντικές εφαρμογές στις οποίες χρησιμοποιούνται και ερευνώνται καινούργια οργανικά υλικά ως υποστρώματα για τη μεταφορά φορτίων και ως φωτοενεργά υλικά είναι οι δίοδοι εκπομπής φωτός (OLEDs), τα τρανζίστορ (OFETs) και τα φωτοβολταϊκά (OPVs). Η αρχή λειτουργίας των τελευταίας τεχνολογίας OLEDs βασίζεται στην εκπομπή φωτός λόγω της επανασύνδεσης ηλεκτρονίων-οπών σε πολυστρωματικές δομές και είναι παρόμοια με αυτή των LEDs όπου χρησιμοποιούνται ανόργανοι ημιαγωγοί με επαφές p/n.

1.2.1 OLEDs

Η βασική δομή ενός OLED αποτελείται από μία άνοδο και μία κάθοδο για την έγχυση των οπών και των ηλεκτρονίων αντίστοιχα, ένα στρώμα μεταφοράς οπών, ένα στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων και το στρώμα όπου γίνεται η επανασύνδεση οπών-ηλεκτρονίων στο οποίο βρίσκεται το ενεργό υλικό και ακτινοβολεί. Στην *Εικόνα 6* παρουσιάζεται η δομή ενός OLED και τα ενεργειακά επίπεδα τα οποία είναι παραμορφωμένα λόγω της εφαρμογής της πηγής.²³

Τα βήματα για τη λειτουργία του OLED είναι:

1. Έγχυση οπών και ηλεκτρονίων από την άνοδο και την κάθοδο αντίστοιχα.
2. Διάχυση των φορέων.
3. Δημιουργία του εξιτονίου στο ενεργό υλικό του OLED.
4. Επανασύνδεση του εξιτονίου και ακτινοβολία φωτός.

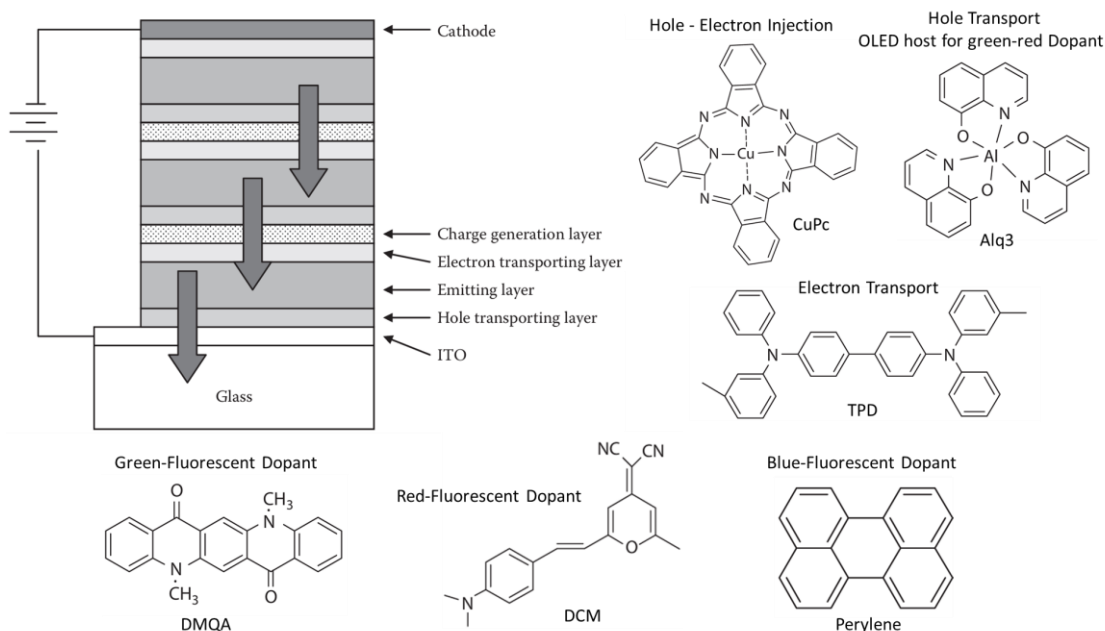


Εικόνα 6. (a) Τα ενεργειακά επίπεδα και τα βήματα για τη λειτουργία του OLED και (b) η διάταξη OLED. Η εικόνα έχει εισαχθεί από την αναφορά ²³.

Τα πολυστρωματικά OLEDs αποτελούνται από μια άνοδο, ένα στρώμα μεταφοράς οπών, ένα στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων, ένα στρώμα για την επανασύνδεση ηλεκτρονίων-οπών και μια κάθοδο.^{1,23} Κατά τη λειτουργίας τους, τα ηλεκτρόνια και οι οπές εισέρχονται από την κάθοδο

και την άνοδο αντίστοιχα και η επανασύνδεση τους οδηγεί στην εκπομπή φωτός. Για εφαρμογές φωτισμού, η απαιτούμενη φωτεινότητα είναι πολλαπλάσια σε σχέση με εκείνη μιας τυπικής επίπεδης οθόνης. Υπό αυτές τις συνθήκες, τα OLEDs πρέπει να λειτουργούν σε πολύ υψηλές πυκνότητες ρεύματος με αποτέλεσμα να μειώνεται ταχύτερα ο χρόνος ζωής των συσκευών που λειτουργούν σε τέτοιες συνθήκες σε σύγκριση με όσες λειτουργούν σε χαμηλότερες πυκνότητες ρεύματος. Επιπλέον, καθώς αυξάνεται η πυκνότητα του ρεύματος απαιτείται και η αύξηση της τάσης λειτουργίας της συσκευής για να μην υπάρξει μείωση της απόδοσης της διάταξης λόγω διάφορων φαινομένων όπως η χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, η ύπαρξη αντίστασης στα οργανικά στρώματα και στα ηλεκτρόδια (IR drop), οι απώλειες φορτίων πριν την επανασύνδεση τους στο ενεργό υλικό αλλά και η παραμόρφωση των ενεργειακών επιπέδων και της μορφολογίας των υλικών λόγω της αύξησης της θερμότητας. Για την αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων κατασκευάζονται πολλαπλές OLED διατάξεις ενσωματωμένες σε μία στοίβα (tandem OLEDs).¹ Σε σύγκριση με μια απλή μονή διάταξη, κάθε OLED συνδεδεμένο σε σειρά με τα υπόλοιπα χρειάζεται να λειτουργεί μόνο σε ένα κλάσμα της απαιτούμενης τάσης για συγκεκριμένη πυκνότητα ρεύματος και μπορεί να εκπέμπει φως ανεξάρτητα σε διαφορετικό ή ίδιο χρώμα. Για εφαρμογές όπου απαιτείται εκπομπή λευκού φωτός, η στοίβα περιλαμβάνει κόκκινα, πράσινα και μπλε OLEDs. Δεδομένου ότι η στοίβα αποτελείται από πολλαπλά κελιά OLEDs, η συνολική τάση λειτουργίας της στοίβας θα είναι υψηλότερη, ανάλογα με τον αριθμό των κελιών. Ένα τυπικό παράδειγμα tandem διάταξης με τρία OLEDs σε σειρά παρουσιάζεται στην *Εικόνα 7*. Ένα βασικό χαρακτηριστικό της αρχιτεκτονικής αυτής είναι η ύπαρξη διαφανούς καθόδου για να έχει τη μέγιστη διαπερατότητα φωτός η διάταξη. Για την άνοδο συνήθως χρησιμοποιείται ένα λεπτό ημιδιαφανές υμένιο από οξείδιο ινδίου και κασσίτερου (ITO). Για να ταιριάζουν τα ενεργειακά επίπεδα HOMO-LUMO μεταξύ των στρωματικών επιπέδων για τη μεταφορά φορτίων (ηλεκτρονίων και οπών) χρησιμοποιείται ένα λεπτό υμένιο ως ρυθμιστής των ενεργειακών επιπέδων μεταξύ των ηλεκτροδίων και των στρωμάτων μεταφοράς φορτίων. Για το κάθε στρώμα και ανάλογα με τη λειτουργία του χρησιμοποιούνται τα κατάλληλα οργανικά μόρια, με μερικά παραδείγματα να παρουσιάζονται στην *Εικόνα 7*. Το στρώμα για την εκπομπή φωτός δεν μπορεί να αποτελείται από μόνο ένα τύπο οργανικού μορίου που ακτινοβολεί διότι στη συμπυκνωμένη φάση που βρίσκονται τα μόρια στο υπόστρωμα, η απόδοση του φθορισμού μειώνεται δραματικά λόγω του σχηματισμού ασταθών σύμπλοκων διεγερμένων καταστάσεων μεταξύ των μορίων (exciplexes).¹ Για αυτόν τον λόγο, τα φθορίζοντα μόρια ενσωματώνονται (νοθεύονται) σε ένα κατάλληλο οργανικό υλικό υποδοχής (OLED host) στη διάταξη OLED και η ακτινοβολία μπορεί να επιτευχθεί με δύο τρόπους. Πρώτον με την επανασύνδεση ηλεκτρονίων-οπών στο

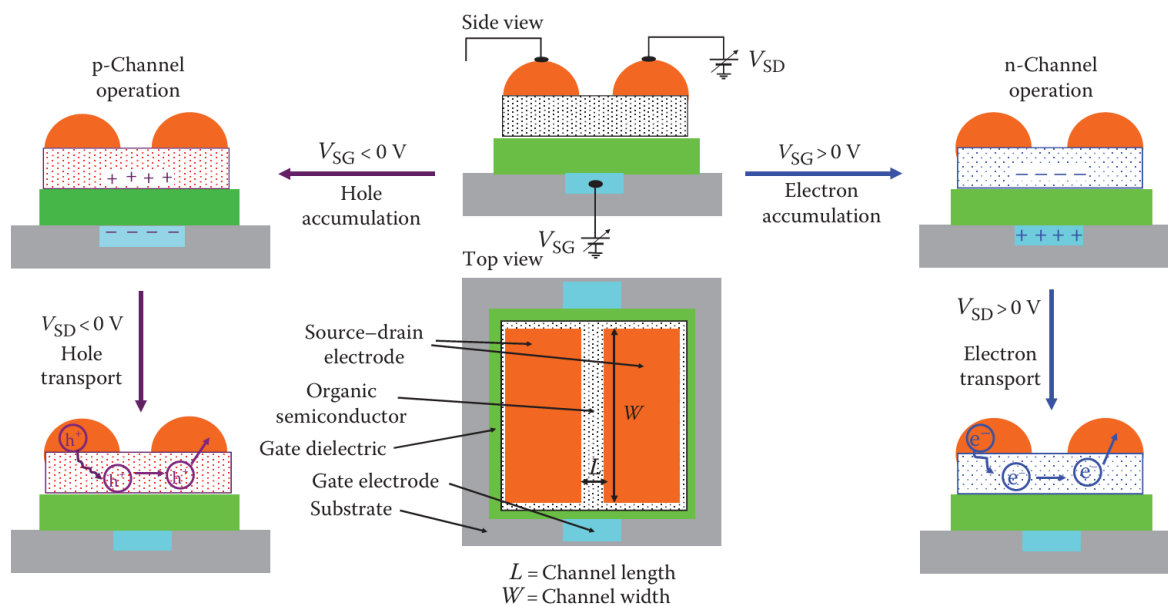
υλικό υποδοχής ή δεύτερον με άμεση έγχυση ηλεκτρονίων και οπών στα νοθευμένα μόρια, όπου και πραγματοποιείται η επανασύνδεση.



Εικόνα 7. Διάταξη tandem με 3 Oleds και μερικά οργανικά μόρια ως παραδείγματα για κάθε λειτουργικό στρώμα της διάταξης.

1.2.2 OFETs

Τα OFETs λόγω της χαμηλής κατανάλωσης τους σε ενέργεια για τη λειτουργία τους, ενσωματώνονται σε βιοαισθητήρες, σε ανιχνευτές ραδιοσυχνοτήτων (RFIDs), σε έξυπνες κάρτες και νευρονικές συσκευές που μιμούνται τον τρόπο λειτουργίας του ανθρώπινου εγκεφάλου,^{24,25} σε ολοκληρωμένες οπτοηλεκτρονικές συσκευές όπως οι μονάδες pixel και τα στοιχεία εναλλαγής που χρησιμοποιούνται σε οθόνες καθώς και σε εύκαμπτες ηλεκτρονικές διατάξεις σε ρούχα και φορητές συσκευές.^{24,26} Η πιο κοινή διαμόρφωση μιας διάταξης OFET είναι το τρανζίστορ λεπτού φίλμ (OTFT), στο οποίο ένα λεπτό στρώμα οργανικού ημιαγωγού εναποτίθενται πάνω σε ένα στρώμα διηλεκτρικού υλικού με υποκείμενη πύλη (G) ένα ηλεκτρόδιο (Εικόνα 8). Τα ηλεκτρόδια της πηγής (source-drain, SD) λειτουργούν ως επαφές για την έγχυση των φορτίων και τοποθετούνται στην κορυφή του οργανικού φίλμ (top-contact configuration) ή πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος (FET substrate) πριν από την εναπόθεση του οργανικού λεπτού υμενίου (bottom-contact configuration). Στην Εικόνα 8 παρουσιάζεται ένα top-contact OTFT με W , L το πλάτος και το μήκος του καναλιού αντίστοιχα, V_{SD} την τάση της πηγής και V_{SG} η τάση μεταξύ της πηγής και της πύλης.²⁷

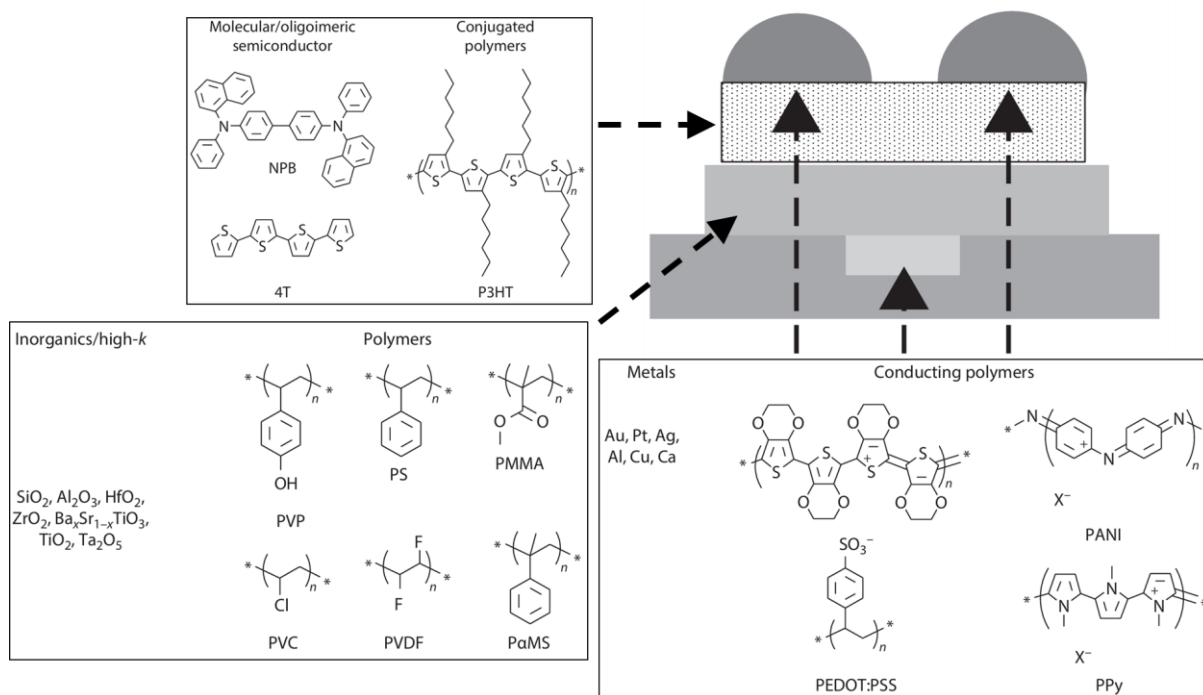


Εικόνα 8. Η διάταξη ενός OTFT με top-contact configuration. Η εικόνα έχει εισαχθεί από την αναφορά ²⁷.

Στην ηλεκτρονική διάταξη του OTFT, το ρεύμα μεταξύ των ηλεκτροδίων της πηγής είναι ελάχιστο όταν δεν έχει εφαρμοστεί τάση δυναμικού μεταξύ της πύλης και της πηγής και η συσκευή είναι κλειστή. Όταν η συσκευή είναι ανοικτή, εφαρμόζεται τάση στην πύλη και τα ηλεκτρόνια και οι οπές εγγέονται μέσα στον ημιαγωγό στη διεπιφάνεια με το διηλεκτρικό στρώμα και το ρεύμα στα ηλεκτρόδια της πηγής αυξάνεται. Επιπλέον υπάρχει το ρεύμα της πηγής το οποίο είναι γραμμικό στο διάγραμμα $I_{SD} - V_{SD}$ στις χαμηλές τάσεις ($V_{SD} < V_{SG}$) και το ρεύμα κορεσμού που επέρχεται στη συνέχεια όταν η τάση της πηγής ξεπερνά τη τάση της πύλης. Τα OFETs λειτουργούν κανονικά σε λειτουργία συσσώρευσης, όπου η τάση V_{SG} αυξάνει την αγωγιμότητα του καναλιού σε αντίθεση με τα ανόργανα τρανζίστορ.

Η αποτελεσματική μεταφορά φορτίου στα τρανζίστορ επιφέρει και υψηλή απόδοση στη συσκευή και μπορεί να επιτευχθεί μέσω της χρήσης και τον συνδυασμό των κατάλληλων υλικών κατά τη κατασκευή των τρανζίστορ.^{1-3,21} Η πηγή και η πύλη πρέπει να διαθέτουν υψηλή αγωγιμότητα και να εξασφαλίζουν ωμικές επαφές, ώστε να ενισχύεται η ταχύτητα της συσκευής. Το διηλεκτρικό της πύλης πρέπει να παρουσιάζει υψηλή διηλεκτρική αντοχή, ώστε να επιτυγχάνεται η συσσώρευση φορέων φορτίου στο κανάλι του FET όταν εφαρμόζεται πεδίο στην πύλη. Το σημαντικότερο υλικό του τρανζίστορ είναι ο οργανικός ημιαγωγός και αυτός πρέπει να ικανοποιεί γενικά κριτήρια που σχετίζονται τόσο με τα χαρακτηριστικά έγχυσης όσο και με τη δυνατότητα μεταφοράς ρεύματος. Πιο συγκεκριμένα, οι ενέργειες του HOMO-LUMO των μεμονωμένων μορίων (όπως αυτές μεταβάλλονται εντός του κρυσταλλικού

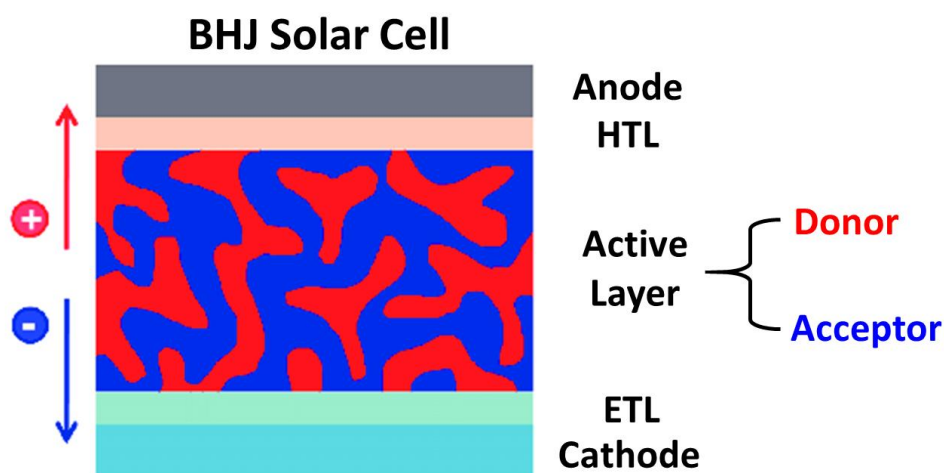
πλέγματος) πρέπει να βρίσκονται σε τέτοια επίπεδα ώστε να είναι δυνατή η εισαγωγή οπών και ηλεκτρονίων σε προσβάσιμα εφαρμοζόμενα ηλεκτρικά πεδία. Η κρυσταλλική δομή του υλικού πρέπει να εξασφαλίζει επαρκή επικάλυψη των μοριακών τροχιακών για την αποδοτική μεταφορά φορτίου μεταξύ γειτονικών μορίων. Το στερεό πρέπει να είναι εξαιρετικά καθαρό, καθώς οι προσμείξεις λειτουργούν ως παγίδες για τους φορείς φορτίου. Τα μόρια πρέπει να προσανατολίζονται κατά προτίμηση με τους μακρούς μοριακούς άξονες περίπου παράλληλους προς την κάθετο του υποστρώματος του FET, καθώς η πιο αποδοτική μεταφορά φορτίου πραγματοποιείται κατά μήκος της διεύθυνσης της διαμοριακής στοίβαξης τύπου π-π. Οι κρυσταλλικές περιοχές του οργανικού ημιαγωγού πρέπει να καλύπτουν ομοιόμορφα την περιοχή μεταξύ των επαφών της πηγής και επομένως η μεμβράνη πρέπει να παρουσιάζει μορφολογία αντίστοιχη ενός μονοκρυστάλλου. Στην *Εικόνα 9* παρουσιάζονται μερικά οργανικά και ανόργανα υλικά για τη χρήση στη πύλη, το διηλεκτρικό και τη πηγή καθώς και μερικοί ανόργανοι ημιαγωγοί για τη χρήση στο λεπτό οργανικό υμένιο του OTFT.



Εικόνα 9. Υλικά κατάλληλα για τη λειτουργία ενός OTFT ανάλογα με στρώμα τοποθέτησης.

1.3 Οργανικά Φωτοβολταϊκά

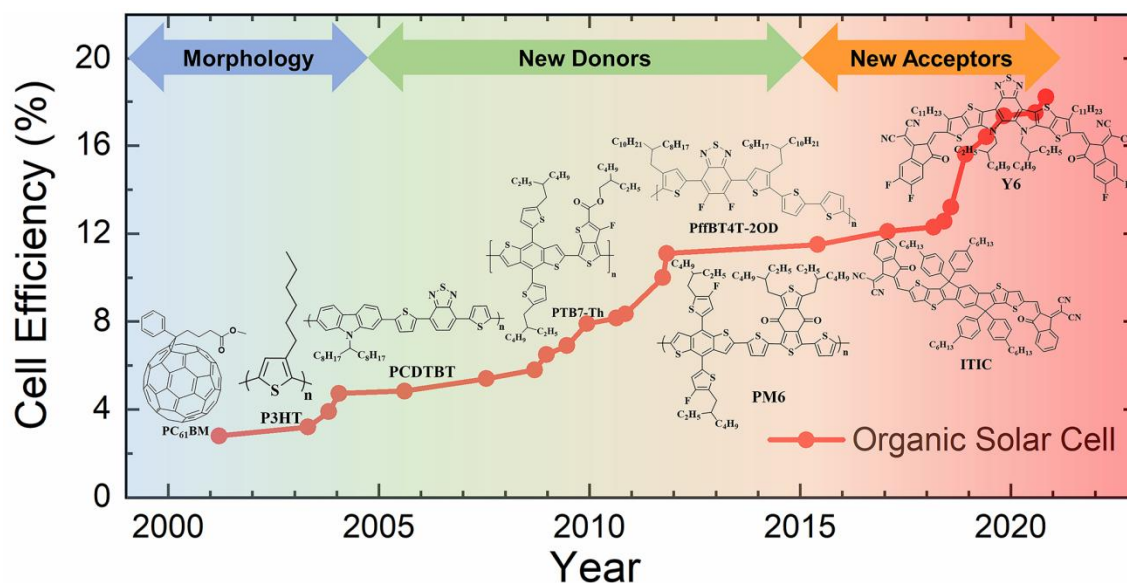
Τα οργανικά φωτοβολταϊκά (OPVs) ή οργανικά ηλιακά κύτταρα (OSCs) που κατασκευάζονται μέσω επεξεργασίας σε διάλυμα αποτελούν μια καινοτόμο τεχνολογία εκμετάλλευσης της ηλιακής ενέργειας με σημαντικές δυνατότητες για τη μαζική τους παραγωγή και με επιπλέον πλεονεκτήματα τη κατασκευή τους από μη τοξικά και άφθονα στη φύση υλικά με χαμηλή ενεργειακή κατανάλωση για την παραγωγή τους.^{2,3,21,28} Μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ελαφριές, εύκαμπτες, μορφοπροσαρμοζόμενες, αισθητικά αποδεκτές και χαμηλού κόστους πηγές ενέργειας για ποικίλες εφαρμογές, όπως φορητές ηλεκτρονικές συσκευές και ενσωματωμένα φωτοβολταϊκά σε κτήρια (building integrated photovoltaics - BIPVs).²⁹⁻³² Πιο συγκεκριμένα, τα OSCs έχουν αναδειχθεί ως μια καθαρή και βιώσιμη τεχνολογία αφού παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τα αντίστοιχα συμβατικά ανόργανα συστήματα, όπως η ημιδιαφάνεια, η μηχανική ευκαμψία, το μικρό βάρος και η συμβατότητα με μαζική παραγωγή μέσω τεχνολογίας επεξεργασίας σε ρολό (roll-to-roll).³³⁻³⁶ Αυτά τα χαρακτηριστικά επιτρέπουν την καινοτόμα ενσωμάτωσή τους σε εφαρμογές όπως θερμοκήπια, σκίαστρα, φορητές συσκευές, παράθυρα και συστήματα συλλογής φωτός σε εσωτερικούς χώρους.³⁷⁻⁴¹ Στις μέρες μας, ο σχεδιασμός με διεσπαρμένη ετεροεπαφή (bulk heterojunctions - BHJ) είναι ο κυρίαρχος τύπος στα OSCs. Σε αυτόν τον σχεδιασμό ένα υλικό δότης και ένα υλικό δέκτης ηλεκτρονίων αναμιγνύονται σχηματίζοντας δύο αλληλοδιεισδύοντα δίκτυα, μεγιστοποιώντας έτσι την επιφάνεια επαφής τους,^{30,42,43} όπως παρουσιάζεται στην *Εικόνα 10*.⁴⁴



Εικόνα 10. Διάταξη BHJ που αποτελείται από έναν δότη και δέκτη ηλεκτρονίων, μια άνοδο, μια κάθοδο και τα στρώματα μεταφοράς οπών (hole transport layer - HTL) και ηλεκτρονίων (electron transport layer - ETL) αντίστοιχα. Η εικόνα έχει εισαχθεί από την αναφορά ⁴⁴.

Είναι απαραίτητη η κατάλληλη ανάμειξη του δότη και του δέκτη στο ενεργό στρώμα ώστε η διαδικασία φωτοηλεκτρικής μετατροπής να προχωρά ομαλά.^{45,46} Πιο συγκεκριμένα, πρέπει να σχηματιστεί ένα διαπερατό δίκτυο μεγέθους 5–50 nm ώστε τα εξιτόνια να μπορούν να διαχυθούν στη διεπαφή δότη-δέκτη κατά τη διάρκεια του χρόνου ζωής τους.⁴⁷

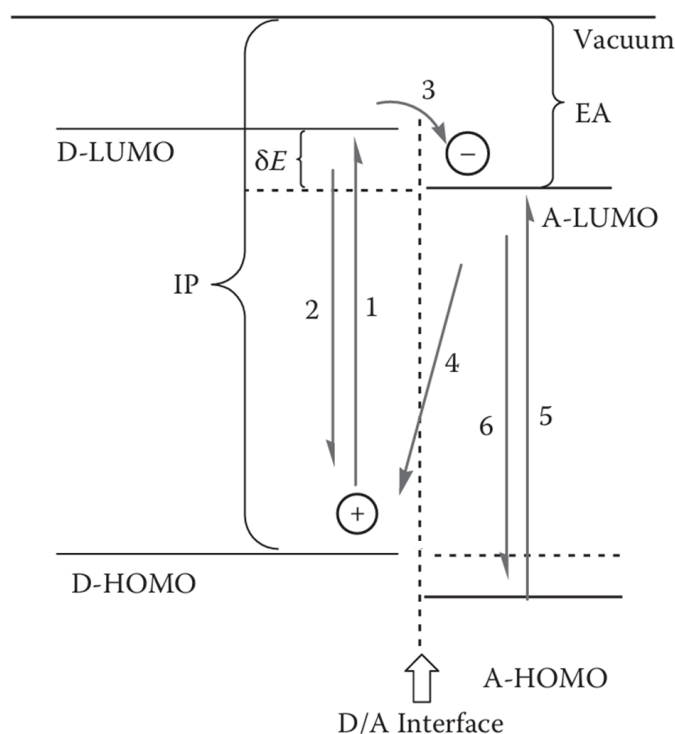
Η πρώτη OPV διάταξη κατασκευάστηκε από τον Tang το 1986 και παρουσίασε πολύ χαμηλή απόδοση μετατροπής ισχύος (PCE) της τάξης του 1%,⁴⁸ κυρίως λόγω των περιορισμένων επιφανειών επαφής δότη-δέκτη (Δ -A) ηλεκτρονίων στην διάταξη διπλής στρώσης, που δεν επέτρεπε τον αποτελεσματικό διαχωρισμό των εξιτονίων στα επιμέρους φορτία. Το 1995, ο Yu και οι συνεργάτες του ανέπτυξαν μια ευφυή λύση μέσω της κατασκευής διατάξεων με φωτοενεργό υλικό τύπου διεσπαρμένης ετεροεπαφής (bulk heterojunction – BHJ), αποτελούμενη από ένα ασυνεχές δίκτυο ετεροδιαμόρφωσης Δ -A ηλεκτρονίων που επέτρεπε τον πιο αποδοτικό διαχωρισμό εξιτονίων και την δημιουργία των φορέων φορτίου.⁴⁹ Με βάση αυτή την προσέγγιση, η έρευνα στα OPVs εξελίχθηκε ραγδαία, με την ανάπτυξη νέων καινοτόμων υλικών και διατάξεων, οδηγώντας την απόδοση PCE από ~3% σε πάνω από 20% τα τελευταία 20 χρόνια (*Εικόνα 11*).⁵⁰ Στο αρχικό στάδιο της έρευνας, πρόοδος επιτεύχθηκε μέσω της βελτιστοποίησης της μορφολογίας των BHJ ενεργών στρωμάτων, οι οποίες βασίζονταν συνήθως σε μείγματα πολυ(3-εξυλοθειοφαίνης) (P3HT) με φουλερενικούς αποδέκτες (FAs), όπως το PC61BM.⁵¹ Κατόπιν, η έρευνα επικεντρώθηκε στον σχεδιασμό νέων υλικών δοτών (συζυγή πολυμερή ή μικρά μόρια) με βελτιωμένες ιδιότητες απορρόφησης φωτός για να αναμειχθούν με τα FAs καθώς και με βελτιωμένη μεταφορά φορτίου λόγω της διδιάστατης δομής τους και του ισχυρότερου μοριακού πακεταρίσματος τους (π.χ PCDTBT και PM6). Αυτές οι εξελίξεις, σε συνδυασμό με τη σημαντικά αυξημένη ηλεκτρονιοελκτική και αγωγή ικανότητα των FAs, κατέστησαν δυνατή την κατασκευή διατάξεων με απόδοση PCE άνω του 11%. Τέλος, η επόμενη γενιά των BHJ διατάξεων εισήχθηκε με την σύνθεση και χρησιμοποίηση των διάφορων τύπων NFAs ως αποδέκτες ηλεκτρονίων στο φωτοενεργό τους υλικό και την αύξηση της PCE έως και 20%.⁵²



Εικόνα 11. Η εξέλιξη της απόδοσης μετατροπής ισχύος (PCE %) των διεσπαρμένων ετεροεπαφών BHJ ανάλογα με τα υλικά στο ενεργό υλικό. Η εικόνα έχει εισαχθεί από την αναφορά ⁵⁰.

Οι οργανικές διατάξεις φωτοβολταϊκών με την χημική τροποποίηση και τον έλεγχο των συνθετικών μεθόδων παραγωγής εισάγουν διάφορες εγγενείς και υποσχόμενες ιδιότητες προσελκύοντας το ενδιαφέρον από την ερευνητική και τη βιομηχανική κοινότητα. Ωστόσο λόγω των δυσκολιών της εφαρμογής τους, δεν έχουν εισέλθει στην αγορά σε βιομηχανική κλίμακα σε αντίθεση με τα παραδοσιακά ανόργανα φωτοβολταϊκά κύτταρα. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, σε σύγκριση με τα ανόργανα ημιαγώγιμα υλικά, τα οποία διαθέτουν υψηλές διηλεκτρικές σταθερές που ευνοούν την άμεση δημιουργία φορέων φορτίου (οπών και ηλεκτρονίων) μετά την απορρόφηση φωτός, τα οργανικά ημιαγώγιμα υλικά συνήθως παράγουν τα εξιτόνια Frenkel, τα οποία παραμένουν δεσμευμένα λόγω της ισχυρής έλξης Coulomb (~ 0.5 eV) εξαιτίας των χαμηλότερων διηλεκτρικών σταθερών τους και της μικρής ακτίνας Bohr ηλεκτρονίου-οπής. Η ενέργεια δέσμευσης των εξιτονίων Frenkel είναι περίπου 20 φορές μεγαλύτερη από τη διαθέσιμη θερμική ενέργεια σε θερμοκρασία δωματίου ($k_B T \approx 25$ meV).⁵³ Επιπλέον, το μήκος διάχυσης του εξιτονίου είναι 5-50 nm στους περισσότερους οργανικούς ημιαγωγούς με το χρόνο ζωής να κυμαίνεται από pico σε nanoseconds.¹ Συνεπώς απαιτείται επιπλέον ενέργεια για τον διαχωρισμό των εξιτονίων Frenkel και την παραγωγή ελεύθερων φορέων φορτίου. Για την επίτευξη αυτού του διαχωρισμού, το φωτοενεργό στρώμα μιας OPV διάταξης αποτελείται συνήθως από υλικά δότη και δέκτη ηλεκτρονίων (επαφή D/A) με κατάλληλα προσαρμοσμένα επίπεδα ενεργειακής συγγένειας (electron affinity - EA) ή ιονισμού (ionization potential - IP), ώστε να διευκολύνεται ο αποτελεσματικός διαχωρισμός

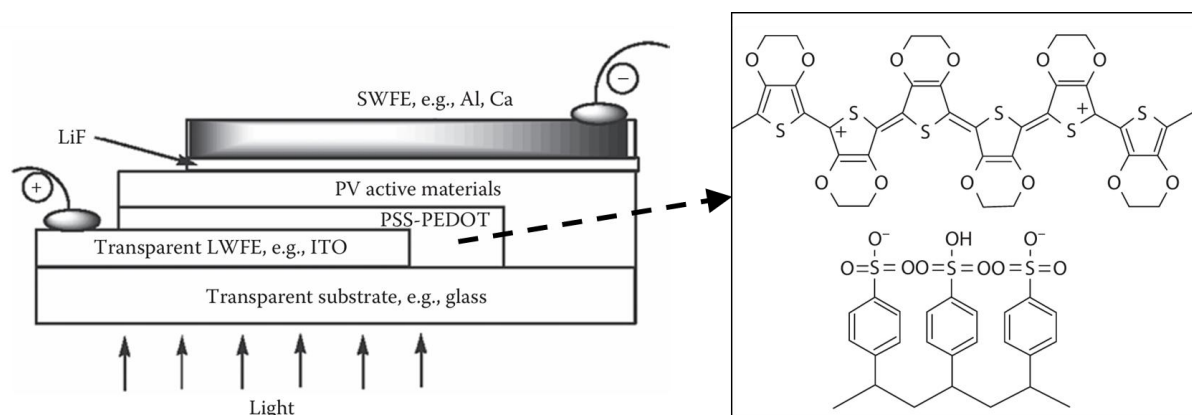
των εξιτονίων και η μεταφορά των φορέων φορτίου.^{53,54} Επιπλέον, για τη μέγιστη απόδοση της φωτοηλεκτρικής μετατροπής και την ελαχιστοποίηση της επανασύνδεσης των εξιτονίων τα ενεργειακά επίπεδα μεταξύ δότη και δέκτη θα πρέπει να είναι έτσι ρυθμισμένα ώστε και η ενεργειακή διαφορά δE (Εικόνα 12) να είναι και αυτή κατάλληλη. Στη Εικόνα 12 παρουσιάζονται οι μεταβάσεις σε μια διεπαφή D/A.¹



Εικόνα 12. Τα ενεργειακά επίπεδα και οι ηλεκτρονιακές μεταβάσεις σε μια επαφή D/A. Η εικόνα έχει εισαχθεί από την αναφορά ¹.

Οι μεταβάσεις 1,5 δηλώνουν την φωτοδιέγερση για τη δημιουργία του εξιτονίου, οι μεταβάσεις 2,4,6 δηλώνουν την επανασύνδεση του εξιτονίου και η μετάβαση 3 δηλώνει τον διαχωρισμό των φορέων φορτίου (διάσπαση εξιτονίου) στην επαφή D/A. Μεγάλη διαφορά μεταξύ του D-LUMO του δότη και του A-LUMO του δέκτη μπορεί να οδηγήσει στην επανασύνδεση του εξιτονίου στο D-HOMO του δότη από το A-LUMO του δέκτη (μετάβαση 4, σχηματισμός exciplex μέσω φωτοδιεγερμένης μεταφοράς φορτίου ή αλλιώς χημική νόθευση), αντί για τη μεταφορά ηλεκτρονίου στη διεγερμένη κατάσταση (φωτοδιέγερση), κάτι που θεωρείται ανεπιθύμητο για τις εφαρμογές των φωτοβολταϊκών. Μια μεγάλη διαφορά δE μειώνει επίσης την τάση ανοικτού κυκλώματος. Για υλικά συστήματα όπου τόσο ο δότης όσο και ο δέκτης απορροφούν φως, είναι επίσης κρίσιμο να υπάρχει βέλτιστη διαφορά ενεργειών στα HOMO επίπεδα.

Ένα τυπικό οργανικό φωτοβολταϊκό παρουσιάζεται στην *Εικόνα 13*, το οποίο αποτελείται από το φωτοενεργό στρώμα με τους οργανικούς ημιαγωγούς (OPV active layer) που βρίσκεται ανάμεσα σε ένα διαφανές ηλεκτρόδιο (large work function electrode - LWFE, π.χ γυαλί με επίστρωση ITO, κάτω) και ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο (small work function electrode - SWFE, π.χ αλουμίνιο, πάνω). Επιπλέον, συνήθως χρησιμοποιείται και κάποια ρυθμιστική επίστρωση (π.χ PEDOT-PSS) ώστε να ταιριάζουν τα HOMO-LUMO του LWFE με το ενεργό υλικό του οργανικού ημιαγωγού για τη μεταφορά των οπών, καθώς επίσης και ένα λεπτό στρώμα μικρότερο από 1 nm (π.χ LiF) μεταξύ του ενεργού υλικού και του SWFE ως ρυθμιστική επίστρωση για την προσαρμογή των ενεργειακών επιπέδων για τη μεταφορά των ηλεκτρονίων.

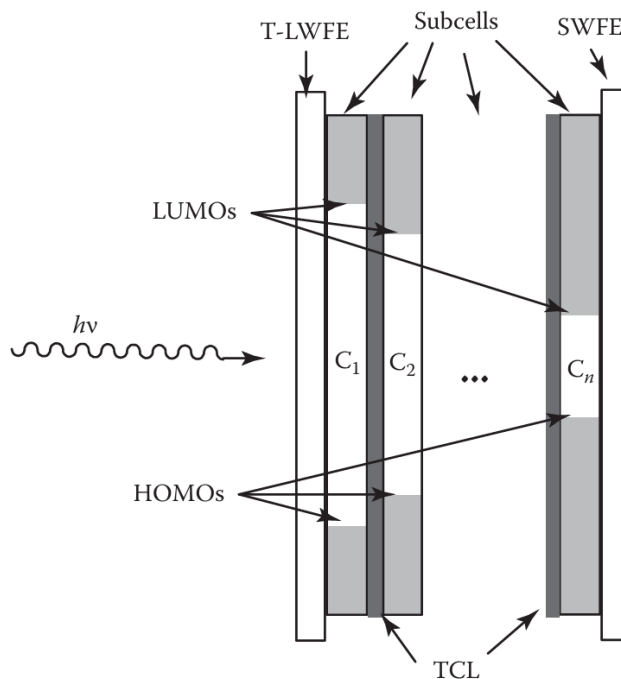


Εικόνα 13. Απλή διάταξη ενός OPV και το PSS-PEDOT.

Το ηλιακό φάσμα ακτινοβολίας από το υπεριώδες (> 400 nm) έως το υπέρυθρο (<1200 nm) αντιστοιχεί σε ενέργειες φωτονίων από μεγαλύτερες από 0.5 eV και μικρότερες από 3 eV με τη μέγιστη ροή ακτινοβολίας να βρίσκεται μεταξύ 500-600 nm (2 – 2.5 eV).¹ Ένα υλικό απορροφά ακτινοβολία όταν η αντίστοιχη ενέργεια των φωτονίων αντιστοιχεί στο οπτικό ενεργειακό χάσμα φωτοδιέγερσης. Για την απορρόφηση της μέγιστης δυνατής ακτινοβολίας, μπορεί να δημιουργηθεί μια διάταξη όπου τα φωτοβολταϊκά κελιά είναι στοιβαγμένα σε σειρά (tandem OPV διάταξη) με το κάθε ένα να έχει διαφορετικό ενεργειακό χάσμα (*Εικόνα 14*).¹

Για την αποτελεσματική απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας, ένα ιδανικό tandem κύτταρο θα πρέπει να διαθέτει ενεργειακά χάσματα στις επιμέρους υπομονάδες του που να καλύπτουν το φάσμα του ηλιακού φωτός από την υπεριώδη (UV) μέχρι την υπέρυθη (IR) περιοχή, σε φθίνουσα σειρά. Ανάμεσα σε κάθε δύο γειτονικά κύτταρα θα πρέπει να υπάρχει ένα πολύ λεπτό, διαφανές αγωγίμο στρώμα (transparent conductive layer - TCL), το οποίο λειτουργεί ως σημείο επανασύνδεσης ηλεκτρονίων-οπών. Καθώς τα κύτταρα συνδέονται σε σειρά, οι φωτοτάσεις αθροίζονται από κάθε υπομονάδα. Ωστόσο, η πυκνότητα ρεύματος πρέπει να εξισορροπείται μεταξύ των υπομονάδων για να επιτευχθεί η βέλτιστη απόδοση. Δεδομένου ότι

τα περισσότερα από τα ευρέως χρησιμοποιούμενα συμπολυμερή ημιαγωγών έχουν συνήθως ενεργειακά χάσματα πάνω από 2.0 eV, η κύρια πρόκληση για την ανάπτυξη πολυμερικών tandem κυττάρων είναι η δημιουργία νέων ημιαγωγικών πολυμερών με μικρό ενεργειακό χάσμα, που να είναι κατεργάσιμα και σταθερά.



Εικόνα 14. Η διάταξη ενός tandem OPV. Η εικόνα έχει εισαχθεί από την αναφορά ¹.

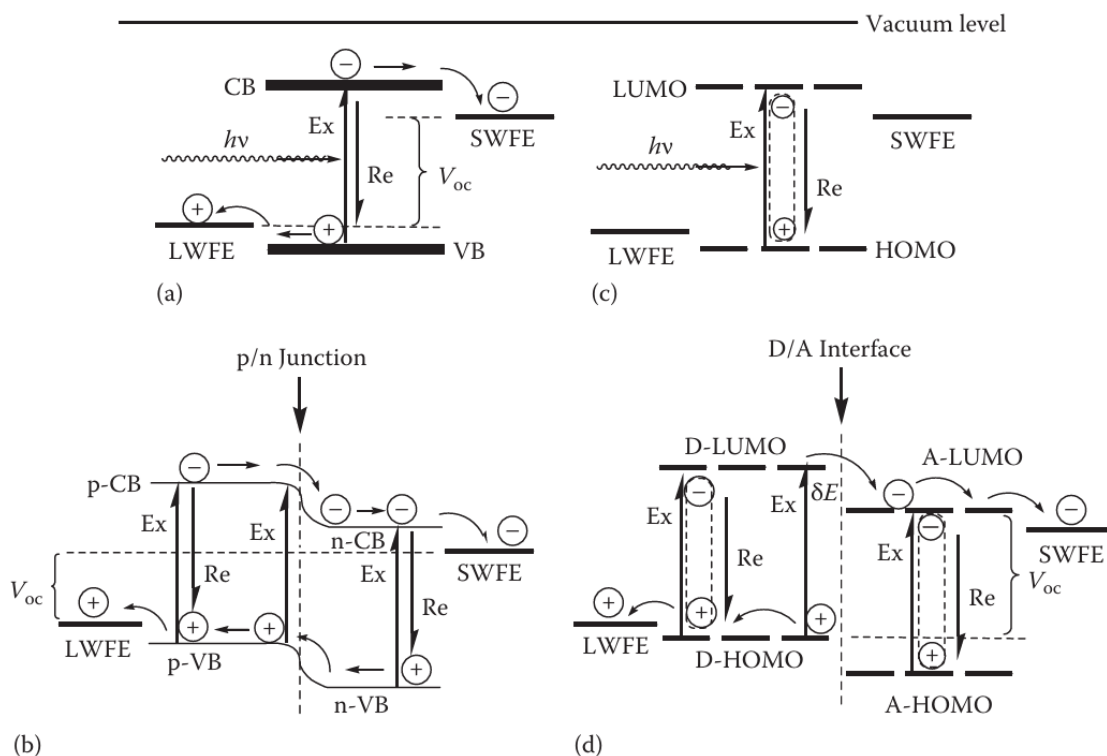
1.3.1 Μηχανισμός Δημιουργίας Ρεύματος

Σε μια OPV διάταξη που αποτελείται από μια διεσπαρμένη ετεροεπαφή δότη-δέκτη (D/A BHJ), η φωτοηλεκτρική μετατροπή πραγματοποιείται σε πέντα στάδια:^{1,55}

1. Την απορρόφηση των φωτονίων και τη δημιουργία των εξιτονίων.
2. Τη διάχυση των εξιτονίων στην επαφή D/A.
3. Τον διαχωρισμό των φορτίων στην διεπαφή.
4. Τη μεταφορά των φορέων φορτίου στην άνοδο (οπές) και την κάθοδο (ηλεκτρόνια).
5. Τη συλλογή των φορέων φορτίου από τα ηλεκτρόδια.

Σε μια επαφή p/n των ανόργανων φωτοβολταϊκών οι φορείς φορτίου είναι ελεύθεροι μετά την απορρόφηση των φωτονίων και έτσι πραγματοποιούνται μόνο τα στάδια 4 και 5. Τα πρώτης και δεύτερης γενιάς ηλιακά κελιά για τους ανόργανους και οργανικούς ημιαγωγούς καθώς και τα ενεργειακά τους επίπεδα παρουσιάζονται στην *Εικόνα 15*.¹ Πιο συγκεκριμένα τα πρώτης

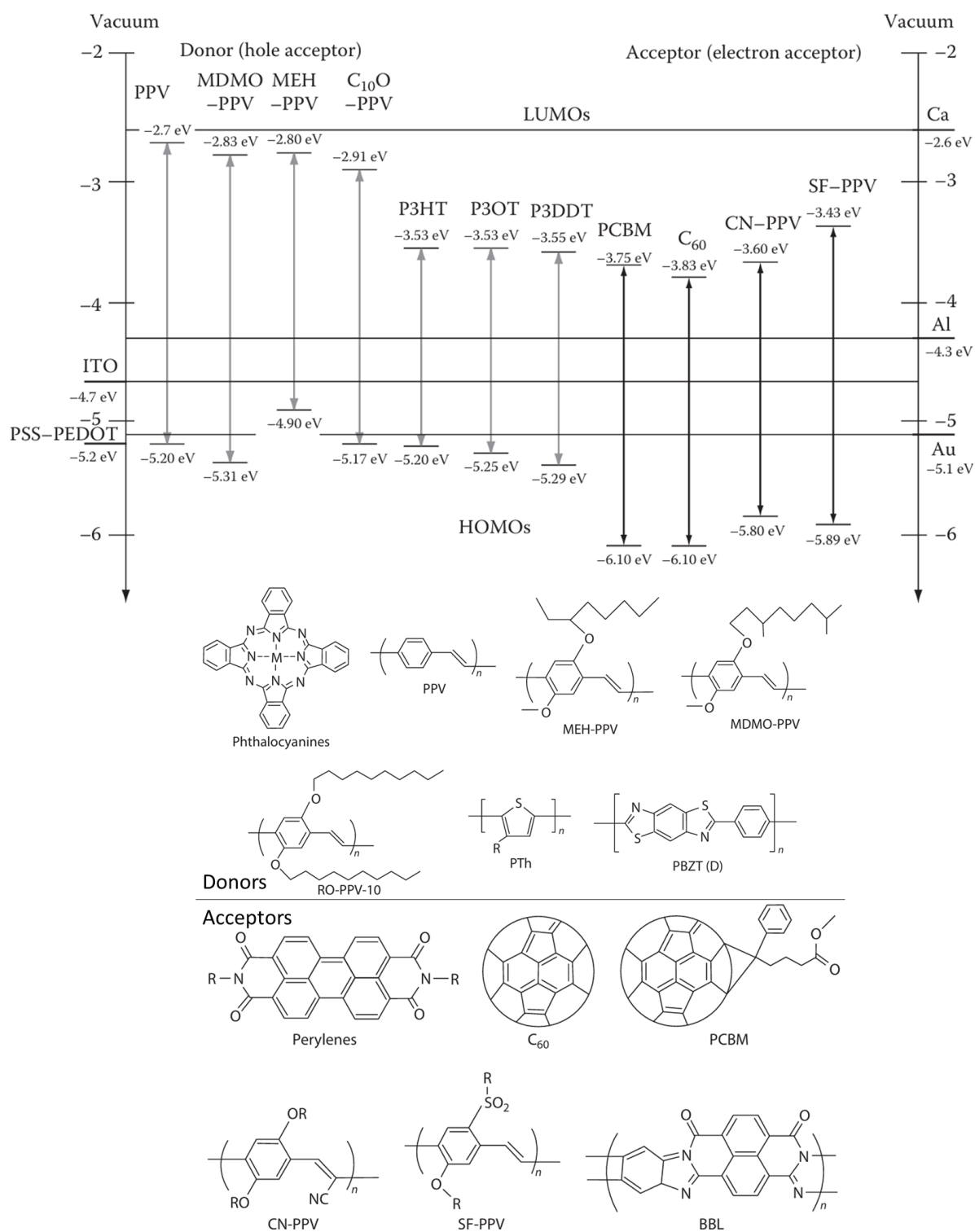
γενιάς ηλιακά κελιά είναι το κελί Fritz που περιέχει μόνο έναν ανόργανο ημιαγωγό ως ενεργό υλικό και το κελί Schottky που περιέχει μόνο έναν οργανικό ημιαγωγό αντίστοιχα στο φωτοενεργό υλικό. Τα δεύτερης γενιάς ηλιακά κελιά είναι η επαφή p/n που περιέχει έναν ανόργανο ημιαγωγό τύπου p και έναν ανόργανο ημιαγωγό τύπου n στο ενεργό υλικό για τα ανόργανα φωτοβολταϊκά και η επαφή D/A για τα οργανικά φωτοβολταϊκά που περιέχει έναν οργανικό ημιαγωγό δότη (D) και έναν οργανικό ημιαγωγό δέκτη (A) ηλεκτρονίων αντίστοιχα.



Εικόνα 15. Τα ενεργειακά επίπεδα των φωτοβολταϊκών κελιών για (a) έναν μονό ανόργανο ημιαγωγό (κελί Fritz), (b) για δύο ανόργανους ημιαγωγούς επαφής p/n (κελί Bell Lab), (c) για έναν μονό οργανικό ημιαγωγό (κελί Schottky) και (d) για δύο οργανικούς ημιαγωγούς επαφής D/A (κελί Tang). Η εικόνα έχει εισαχθεί από την αναφορά ¹.

Με Ex και Re δηλώνονται η δημιουργία και η επανασύνδεση του εξιτονίου αντίστοιχα και με SWFE και LWFE τα ηλεκτρόδια για τη συλλογή των ηλεκτρονίων και των οπών αντίστοιχα. Η ενεργειακή διαφορά των δυο ηλεκτροδίων καθορίζει και την τάση ανοικτού κυκλώματος V_{oc} (δηλαδή η τάση μηδενικού ρεύματος) στην επαφή p/n και η ενεργειακή διαφορά των A-LUMO, D-HOMO την V_{oc} στην επαφή D/A. Η ενέργεια των φωτονίων ($h\nu$) θα πρέπει να ταιριάζει με το ενεργειακό χάσμα των υλικών για την καλύτερη απορρόφηση της ενέργειας, γι' αυτό και είναι κρίσιμη η κατάλληλη επιλογή του δότη και δέκτη σε μια επαφή D/A. Στην Εικόνα 16 παρουσιάζονται ορισμένα ενεργειακά επίπεδα και οργανικά υλικά ως δότες και αποδέκτες ηλεκτρονίων.

Συνήθως οι ανόργανοι ημιαγωγοί σχηματίζουν τις ζώνες σθένους (VB) και αγωγιμότητας (CG), όπου οι φορείς φορτίου είναι απεντοπισμένοι και η μεταφορά τους γίνεται εύκολα με το χάσμα VB-CG να είναι μεταξύ 1 και 2 eV (π.χ 1.1 eV για το Si και 1.34 eV για το GaAs). Αντίθετα οι οργανικοί ημιαγωγοί έχουν οπτικό ενεργειακό χάσμα πάνω από 2 eV, το οποίο αντιστοιχεί σε μεγαλύτερες ενέργειες από αυτές των φωτονίων (1-2 eV), με αποτέλεσμα οι οργανικοί ημιαγωγοί να απορροφούν μικρό ποσοστό ηλιακής ακτινοβολίας.¹ Μακριά από τις επαφές p/n και D/A δεν πραγματοποιείται φωτοηλεκτρική μετατροπή λόγω της επανασύνδεσης των φορέων ή της επανασύνδεσης του εξιτονίου αντίστοιχα. Επιπλέον, λόγω της χαμηλής κινητικότητας των φορέων φορτίου το πάχος τους ενεργού υλικού στα OPVs πρέπει να είναι 100-200 nm, αρκετά μικρότερο από το ενεργό υλικό σε ένα ανόργανο φωτοβολταϊκό (~μm). Η επιμήκυνση του χρόνου ζωής των εξιτονίων και η βελτίωση της κινητικότητας των φορέων φορτίου μέσω της εξάλειψης της μικροσκοπικής αταξίας στο ενεργό υλικό μπορούν να βοηθήσουν στη διάσπαση του εξιτονίου. Επιπλέον, η διάσπαση των εξιτονίων μπορεί να ενισχυθεί από τις διεπιφάνειες δότη-δέκτη, όπου οι ενεργειακές διαφορές στα μοριακά τροχιακά τους την ευνοούν. Η ενέργειας διάσπασης του εξιτονίου (~0.4 eV)⁵⁶ ευνοεί το σχηματισμό μερικώς διαχωρισμένων καταστάσεων μεταφοράς φορτίου, όπου το ηλεκτρόνιο και η οπή βρίσκονται αντίστοιχα σε γειτονικά μόρια δότη και δέκτη ηλεκτρονίων. Συνεπώς η μορφολογία του ενεργού στρώματος παίζει καθοριστικό ρόλο στην απόδοση της συσκευής.⁵⁷ Η επαρκής κρυσταλλικότητα και καθαρότητα των περιοχών είναι κρίσιμες για τη μεταφορά φορτίων.⁵⁸ Η υπερβολική κρυσταλλικότητα, δηλαδή η ύπαρξη μεγάλων συνεχόμενων κρυσταλλικών περιοχών, μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της κινητικότητας των φορτίων και την ικανότητα απορρόφησης φωτός του ενεργού στρώματος λόγω της μη καλής ανάμειξης των υλικών του δότη και του δέκτη ηλεκτρονίων αντίστοιχα στη διεσπαρμένη ετεροεπαφή. Αντίθετα, πολύ χαμηλή κρυσταλλικότητα οδηγεί σε παρουσία άμορφων και μη επιθυμητών περιοχών στο ενεργό στρώμα του OPV οι οποίες επηρεάζουν αρνητικά τη μεταφορά φορτίων. Υψηλή καθαρότητα περιοχών προκαλεί έντονο φασικό διαχωρισμό στη διεπαφή δότη-δέκτη και χαμηλή απόδοση στη διάχυση εξιτονίων, ενώ η ύπαρξη μικρών κόκκων (domains) στις περιοχές οδηγεί στην επανασύνδεση ηλεκτρονίου-οπής στη διαδικασία μεταφοράς φορτίου. Η βελτίωση της απόδοσης ενός δυαδικού φωτοβολταϊκού κελιού επαφής D/A μέσω της μεγιστοποίησης της διεπαφής δότη-δέκτη με μήκος όσο το μήκος διάχυσης του εξιτονίου αποτελεί την τρίτη γενιά των OPVs.



Εικόνα 16. Τα ενεργειακά επίπεδα υλικών που χρησιμοποιούνται στα OPVs και κάποιοι οργανικοί ημιαγωγοί ως δότες και αποδέκτες ηλεκτρονίων.

1.3.2 Απόδοση Μετατροπής Ισχύος

Η απόδοση μετατροπής ισχύος (PCE) χρησιμοποιείται ως ένας αποτελεσματικός δείκτης σύγκρισης για την απόδοση των φωτοβολταϊκών. Αντιπροσωπεύει τον λόγο μετατροπής της προσπίπτουσας ηλιακής ενέργειας (P_{in}) σε ηλεκτρική ενέργεια (P_{out}) και εκφράζεται ως^{2,21}

$$PCE = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{J_{sc}V_{oc}FF}{P_{in}} \quad (1)$$

όπου J_{sc} είναι η πυκνότητα του φωτορεύματος βραχυκύκλωσης που αντιστοιχεί σε φορτίο μηδενικής αντίστασης (π.χ. μέταλλο) και υπολογίζεται από τη ροή φωτονίων και την απορρόφηση του ενεργού υλικού στο φωτοβολταϊκό, V_{oc} είναι η τάση ανοικτού κυκλώματος για μηδενική πυκνότητα ρεύματος και FF είναι ο παράγοντας πλήρωσης. Μετριέται η πυκνότητα ρεύματος J και όχι το ρεύμα I διότι η ποσότητα του ρεύματος που εξάγεται από μια ηλιακή κυψέλη εξαρτάται από το μέγεθος της ενεργής επιφάνειας και έτσι μπορούν να συγκριθούν οι αποδόσεις διατάξεων με διαφορετικές ενεργές επιφάνειες. Η μέτρηση της ισχύος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας P_{in} εξαρτάται από τη συσκευή προσομοίωσης του ηλιακού φωτός. Ωστόσο, όλοι οι ηλιακοί προσομοιωτές θα πρέπει να παρέχουν ισχύ $\sim 100 \text{ mW/cm}^2$ στην επιφάνεια της συσκευής.

Ο παράγοντας FF αποτελεί μέτρο του τετραγωνισμού της καμπύλης $J - V$ (Εικόνα 17) και ορίζεται ως²¹

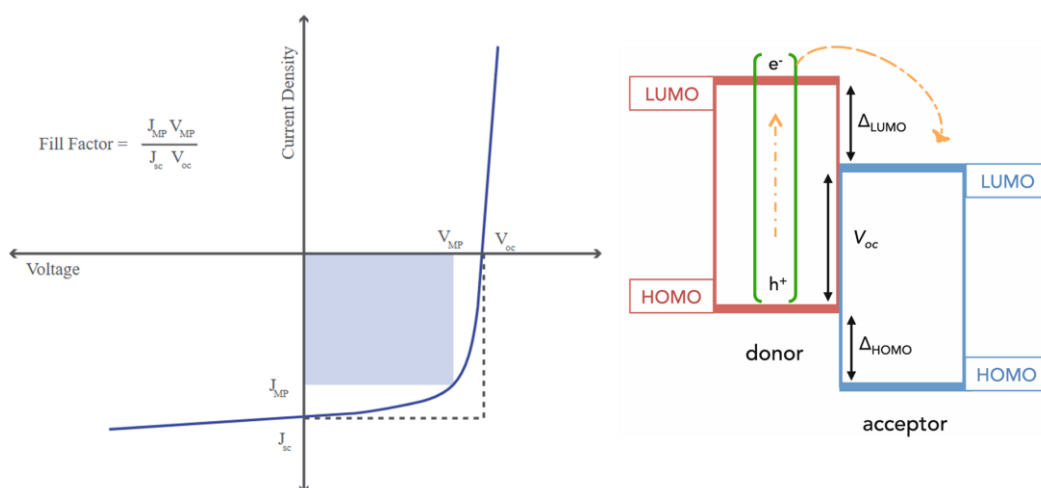
$$FF = \frac{J_{MP}V_{MP}}{J_{sc}V_{oc}} \quad (2)$$

όπου J_{MP} και V_{MP} είναι η πυκνότητα μεγίστου ρεύματος και η μέγιστη τάση αντίστοιχα που αντιστοιχούν στο σημείο της καμπύλης μέγιστης ισχύος (maximum power point – MP).

Η PCE υπολογίζεται με τον ίδιο τρόπο και για τις ανόργανες φωτοβολταϊκές διατάξεις. Όπως έχει αναφερθεί, τα οργανικά ημιαγώγιμα υλικά περιορίζουν την ικανότητα απορρόφησης του ηλιακού φωτός λόγω του μεγάλου τους ενεργειακού χάσματος σε σύγκριση με τις παραδοσιακές διατάξεις από κρυσταλλικό πυρίτιο, οι οποίες φτάνουν απόδοση της τάξης του 25%.

Στην Εικόνα 17 παρουσιάζεται η καμπύλη πυκνότητας ρεύματος και τάσης ($J - V$) για τη λειτουργία μιας διεσπαρμένης ετεροεπαφής στη διάταξη ενός OPV καθώς και τα ενεργειακά επίπεδα του δότη και δέκτη ηλεκτρονίων που χρησιμοποιούνται στην επαφή. Η τάση ανοικτού

κυκλώματος V_{oc} στις οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις εξαρτάται κυρίως από τη διαφορά ενεργειακών σταθμών μεταξύ της HOMO του υλικού δότη (D-HOMO) και της LUMO του υλικού δέκτη (A-LUMO). Ωστόσο, η πραγματική τιμή του V_{oc} είναι μικρότερη από αυτή τη θεωρητική διαφορά, λόγω απωλειών ενέργειας που σχετίζονται με τα φαινόμενα της επανασύνδεσης φορτίων, της μη ιδανικής μεταφοράς φορτίων και τις απώλειες στη διεπιφάνεια δότη–δέκτη ηλεκτρονίων.



Εικόνα 17. Το διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος – τάσης για τον υπολογισμό της απόδοσης μετατροπής ισχύος σε ένα οργανικό φωτοβολταϊκό και τα ενεργειακά επίπεδα δότη και δέκτη ηλεκτρονίων που χρησιμοποιούνται σε μια διεσπαρμένη ετεροεπαφή.

1.3.3 Δότες Ηλεκτρονίων

Τα πολυμερή για μεγάλο χρονικό διάστημα θεωρούνταν και χρησιμοποιούνταν ως μονωτικά υλικά. Μέχρι σχετικά πρόσφατα, οποιαδήποτε μορφή ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε πολυμερή, κυρίως εξαιτίας των χαλαρά δεσμευμένων ιόντων, αντιμετωπιζόταν γενικά ως ανεπιθύμητο φαινόμενο. Αν και η ιοντική αγωγιμότητα των πολυμερικών ηλεκτρολυτών (δηλαδή μακρομοριακών διαλυτών που περιέχουν ιόντα χαμηλού μοριακού βάρους) και των πολυηλεκτρολυτών (δηλαδή μακρομορίων με ιονίσιμες ομάδες) έχει αξιοποιηθεί ευρέως σε ηλεκτροχημικά συστήματα τις τελευταίες δεκαετίες (π.χ. σε πηγές ενέργειας, αισθητήρες και στην ανάπτυξη στερεάς κατάστασης ηλεκτροχημικών συσκευών), η εμφάνιση των αγωγίμων πολυμερών προκάλεσε ριζική αλλαγή στην αντιμετώπιση των πολυμερών και άνοιξε νέους ορίζοντες στη χημεία και τη φυσική.⁵⁹

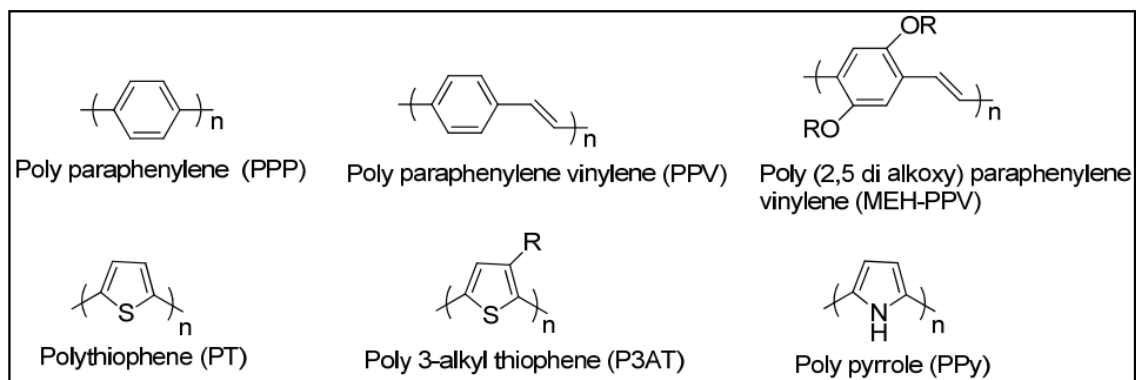
Τα αγωγή πολυμερή ανακαλύφθηκαν την δεκαετία του 1970 ως μια νέα κατηγορία πολυμερών που παρουσίαζε υψηλή ηλεκτρονική αγωγιμότητα σε μερικώς οξειδωμένη κατάσταση (ή, λιγότερο συχνά, σε αναγωγική). Τρεις επιστήμονες που συνεργάζονταν, οι Alan

J. Heeger, Alan G. MacDiarmid και Hideki Shirakawa, διαδραμάτισαν καθοριστικό ρόλο σε αυτή την ανακάλυψη και τιμήθηκαν με το Βραβείο Νόμπελ Χημείας το 2000 για την ανακάλυψη και την ανάπτυξη των αγώγιμων πολυμερών.⁶ Προάγγελοι αυτής της ανακάλυψης ήταν θεωρητικές προβλέψεις από φυσικούς και κβαντικούς χημικούς, καθώς και διάφορων αγώγιμων πολυμερών που είχαν ήδη παρασκευαστεί. Για παράδειγμα, ήδη από το 1862, ο Henry Letheby παρασκεύασε πολυανιλίνη μέσω ανοδικής οξείδωσης της ανιλίνης, η οποία παρουσίαζε αγωγιμότητα και ηλεκτροχρωμική συμπεριφορά.⁶⁰ Ωστόσο, η παρασκευή του πολυακετυλενίου από τον Shirakawa και τους συνεργάτες του, καθώς και η ανακάλυψη της μεγάλης αύξησης της αγωγιμότητάς του μετά από το doping με ιώδιο που διεξήγαγε η ομάδα των MacDiarmid και Heeger ήταν αυτό που πραγματικά εγκαινίασε αυτόν τον νέο τομέα έρευνας.

Η μεταφορά ηλεκτρονίων στα αγώγιμα πολυμερή μπορεί να θεωρηθεί ότι συμβαίνει μέσω ανταλλαγής ηλεκτρονίων (electron hopping) μεταξύ γειτονικών κέντρων οξειδοαναγωγής και μέσω της κίνησης απεντοπισμένων ηλεκτρονίων σε συζυγή συστήματα στην περίπτωση των λεγόμενων εγγενώς αγώγιμων πολυμερών όπως η πολυανιλίνη και η πολυπυρρόλη. Έχουν εξεταστεί πολλοί μηχανισμοί αγωγιμότητας, όπως η μεταπήδηση ηλεκτρονίων μεταβλητού εύρους (variable-range hopping - VRH) και η διάνοιξη σήραγγας που προκαλείται από διακυμάνσεις (fluctuation-induced tunneling).^{61,62} Σχεδόν σε κάθε περίπτωση, το φορτίο μεταφέρεται επίσης από την κίνηση ηλεκτροχημικά ανενεργών ιόντων κατά την ηλεκτρόλυση. Με άλλα λόγια, τα υλικά αυτά αποτελούν μικτούς αγωγούς ιόντων και ηλεκτρονίων. Η ποικιλομορφία και η δομική πολυπλοκότητα αυτών των συστημάτων που περιλαμβάνει φαινόμενα όπως ο διμερισμός, η διασύνδεση πολυμερών και ο σχηματισμός ιοντικών ζευγών καθώς και οι διάφορες ιδιότητες των πολυμερών όπως η κίνηση των αλυσίδων και των τμημάτων τους, οι αλλαγές στη μορφολογία και η βραδεία χαλάρωση μιας πολυμερικής αλυσίδας⁶³⁻⁶⁵ καθιστά την ανακάλυψη κάθε νέου συστήματος ως ένα καινούριο πρόβλημα προς επίλυση και απαιτείται ακόμα εκτενής έρευνα για την πλήρη κατανόηση όλων των διεργασιών που σχετίζονται με τις δυναμικές και στατικές ιδιότητες των διαφόρων αλληλοεπιδρώντων μορίων που βρίσκονται περιορισμένα μέσα σε ένα πολυμερικό δίκτυο αλλά και για τις καινοτόμες τεχνολογικές ευκαιρίες που παρουσιάζονται σε κάθε περίπτωση.

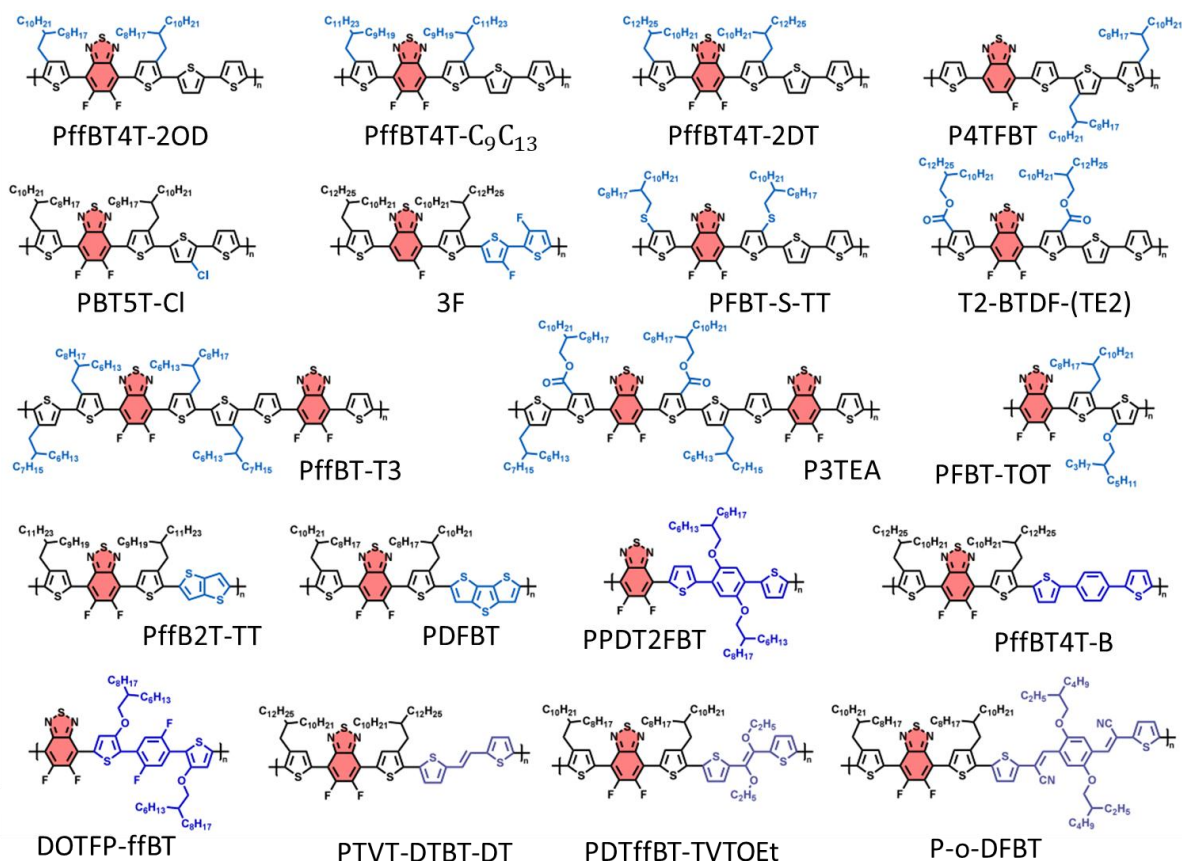
Στις διατάξεις των οργανικών φωτοβολταϊκών, όπου τα συζυγή πολυμερή χρησιμοποιούνται ως δότες ηλεκτρονίων και η μεταφορά φορτίου σε αυτά επιτυγχάνεται με τη θερμική διέγερση των αλυσίδων και κατά συνέπεια των φορέων φορτίου (ηλεκτρόνια ή οπές αντίστοιχα) ώστε να αποκτήσουν αρκετή ενέργεια οι φορείς και να μεταπηδήσουν από το ένα κομμάτι της

αλυσίδα σε άλλο ή σε γειτονική αλυσίδα όπου υπάρχει αλληλοεπικάλυψη των π-τροχιακών.^{66,67} Πιο συγκεκριμένα, τα π-συζυγή οργανικά πολυμερή (ΣΠ) είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη κατηγορία δοτών ηλεκτρονίων σε ένα οργανικό φωτοβολταϊκό, αν και εξετάζονται και μη πολυμερικά υλικά ως δότες ηλεκτρονίων.⁶⁸ Τα ΣΠ είναι οργανικά μακρομόρια που χαρακτηρίζονται δομικά από εναλλασσόμενους απλούς και διπλούς δεσμούς κατά μήκος του κυρίως σώματος τους. Αυτή η δομική τους ιδιομορφία προσδίδει στα ΣΠ τις ιδιαίτερες οπτοηλεκτρονικές τους ιδιότητες, όπως αγωγιμότητα ή απορρόφηση-εκπομπή φωτός. Τα περισσότερα αγωγή συζυγή πολυμερή έχουν ακανόνιστες δομές και χαρακτηρίζονται ως άμορφα υλικά. Οι ασθενείς αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων των μακρομορίων αποτελούν ένα από τα μειονεκτήματα των πολυμερών διότι δημιουργούν ενεργειακά φράγματα για τον απεντοπισμό των π-ηλεκτρονίων και επιπλέον μειώνουν το πακετάρισμα των αλυσίδων.²² Επιπλέον, οι ακανόνιστες δομές οδηγούν στον εντοπισμό των ζευγών ηλεκτρονίου-οπής, τα οποία δεσμεύονται πιο ισχυρά από τις ηλεκτροστατικές Coulomb αλληλεπιδράσεις.^{17,22} Πολυμερή όπως το πολυακετυλένιο (PA), το οποίο διαθέτει σχετικά εκτεταμένο σύστημα π-ηλεκτρονίων στο βασικό του σκελετό, είναι μονωτές στη φυσική τους κατάσταση. Αν και το PA είναι ένα από τα πιο μελετημένα αγωγή πολυμερή μέχρι σήμερα, η αστάθειά του στον αέρα και η δύσκολη επεξεργασία του παραμένουν προβλήματα⁶⁹ τα οποία ώθησαν την ερευνητική κοινότητα να αναπτύξει άλλα πιο σταθερά και εύκολα επεξεργάσιμα πολυμερικά υλικά. Τέτοια υλικά βασίζονται σε αρωματικές δομές ή ετεροκυκλικές ενώσεις και αποτελούν τη δεύτερη γενιά ημιαγώγιμων πολυμερών (Εικόνα 2). Για παράδειγμα, το πολυθειοφαίνιο (PT) και το πολυ(φαινυλένιο-βινυλένιο) (MEH-PPV) κατέστησαν διαλυτά και επεξεργάσιμα με την προσθήκη αλκυλικών ή αλκοξυλικών πλευρικών αλυσίδων.⁷⁰ Παρ' όλα αυτά, αυτά τα υλικά δεν διαθέτουν ιδανικό ενεργειακό χάσμα (Eg), γεγονός που επηρεάζει αρνητικά την ικανότητά τους να απορροφούν ηλιακή ακτινοβολία ως πολυμερή.⁷¹



Εικόνα 18. Οι ετεροκυκλικές μοριακές δομές από κάποια σημαντικά αγωγή πολυμερή δεύτερης γενιάς. Η εικόνα έχει εισαχθεί από την αναφορά ¹.

Τα συζυγή πολυμερή μπορούν να ομαδοποιηθούν σε κατηγορίες ομοπολυμερών και συμπολυμερών. Τα ομοπολυμερή αποτελούνται από την ίδια επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα (μονομερές) στον κύριο κορμό τους. Παράδειγμα συζυγή ομόπολυμερών αποτελούν τα πολυθειοφαίνια, οι πολυπυρρόλες, τα πολυφθορένια και διάφορες παραλλαγές αυτών.^{72,73} Τα συμπολυμερή αντίστοιχα αποτελούνται από δύο ή περισσότερα διαφορετικά μονομερή στον κύριο κορμό τους, τα οποία μπορεί να είναι διατεταγμένα με συγκεκριμένο ή τυχαίο τρόπο ή και ομαδοποιημένα σε μπλόκα κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας. Στα συμπολυμερή βασίζεται η τρίτη γενιά αγωγίμων πολυμερών που έχει αναδειχθεί τα τελευταία χρόνια ως αποτέλεσμα των εξελίξεων στα φωτοβολταϊκά στοιχεία βασισμένα σε πολυμερή. Πιο συγκεκριμένα, για να ρυθμιστούν τα ενεργειακά επίπεδα και να μειωθεί ακόμα περισσότερο το χάσμα μεταξύ ζώνης σθένους και ζώνης αγωγιμότητας σε ένα συζυγές πολυμερές (ΣΠ) δημιουργήθηκε η δομή ΣΠ δότη-αποδέκτη (Δ-Α) ηλεκτρονίων,⁷⁴⁻⁸⁰ όπου τα μονομερή δότες και τα μονομερή αποδέκτες ηλεκτρονίων κατανέμονται και συνδέονται μεταξύ τους κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας ώστε να συνθέσουν ένα συμπολυμερές Δ-Α. Στον κύριο κορμό των ΣΠ κατά την εργαστηριακή τους σύνθεση προστίθενται συνήθως πλευρικές αλυσίδες ώστε να αυξηθεί η διαλυτότητα τους σε διαλύματα και να μπορούν να παρασκευασθούν πιο εύκολα τα φωτοενεργά στρώματα στις οργανικές φωτοβολταϊκές διατάξεις. Κοινοί δότες ηλεκτρονίων αποτελούν τα συστήματα με δακτυλίους θειοφαινίων (συνδεδεμένοι ή γεφυρωμένοι), ενώ αποδέκτες ηλεκτρονίων αποτελούν οι κετόνες, οι θιδιαζόλες και κάποιες αλογονωμένες ομάδες. Στόχος της προσέγγισης Δ-Α είναι η επίτευξη στενού ενεργειακού χάσματος και υψηλής τάξης στη διάταξη των πολυμερικών αλυσίδων. Επιπλέον, η ενσωμάτωση εναλλασσόμενων μοτίβων δοτών – δεκτών ηλεκτρονίων στις αλυσίδες μπορεί να διευκολύνει τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις⁸¹ και να ενισχύσει τη μεταφορά ηλεκτρονίων μέσα στην οργανική διάταξη.⁸² Ωστόσο, η ακανόνιστη δομή και η χαμηλή κρυσταλλικότητα των συζυγή πολυμερών έχουν σημαντική επίδραση στην κινητικότητα των φορέων φορτίου και στην τελική απόδοση της διάταξης. Στην *Εικόνα 19* παρουσιάζονται μερικά συζυγή συμπολυμερή Δ-Α με δακτυλίους θειοφαινίων και κάποια παράγωγά τους ως δότες ηλεκτρονίων, στους οποίους ενσωματώνονται οι πλευρικές αλυσίδες, και συνδέονται με φθοριωμένες βενζοθειαζόλες (FBT) ως αποδέκτες ηλεκτρονίων.⁸³



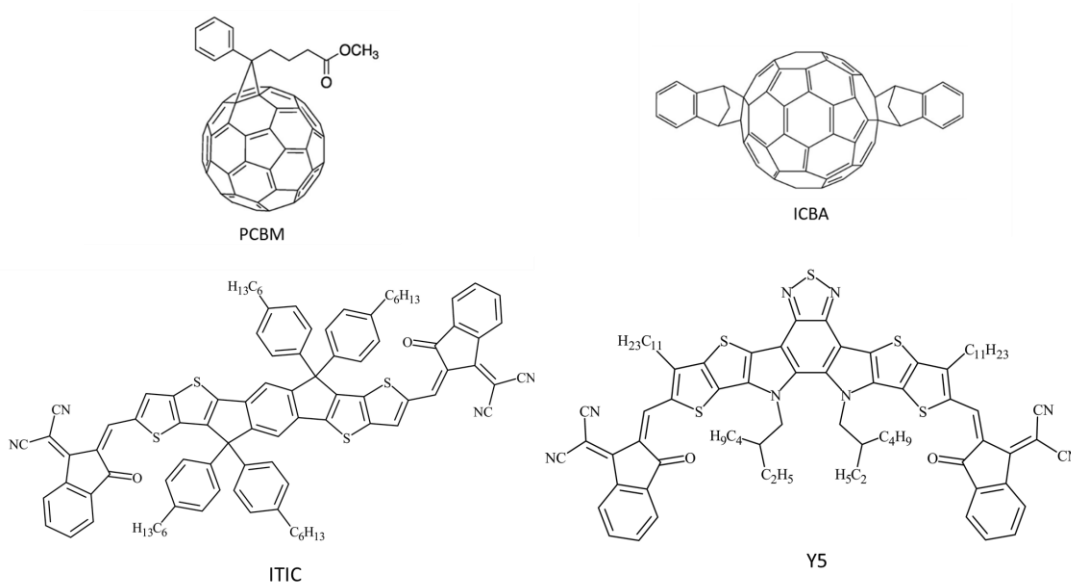
Εικόνα 19. Συζυγή συμπολυμερή Δ-Α βασισμένα στην FBT ομάδα (κόκκινο) ως αποδέκτη ηλεκτρονίων και συνδεδεμένη με δακτυλίους και παράγωγα θειοφανείων ως δότες ηλεκτρονίων. Η εικόνα έχει εισαχθεί από την αναφορά ⁸³.

1.3.4 Αποδέκτες Ηλεκτρονίων

Εστιάζοντας στους αποδέκτες ηλεκτρονίων, μόρια βασισμένα σε φουλερένια όπως τα PCBM ή ICBA αποτέλεσαν τη βασική επιλογή στην αρχιτεκτονική διεσπαρμένης ετεροεπαφής (BHJ) από την αρχή της ανάπτυξής της.⁸⁴ Αυτή η κατηγορία υλικών ως αποδέκτες ηλεκτρονίων διαθέτει βασικά χαρακτηριστικά, όπως ισχυρή ικανότητα απορρόφησης και υψηλή κινητικότητα ηλεκτρονίων καθώς και ισοτροπική μεταφορά φορτίου λόγω της τρισδιάστατης δομής τους. Παρ' όλα αυτά, παρουσιάζουν σημαντικούς περιορισμούς, όπως χαμηλή απορρόφηση στο ορατό και κοντά στο υπέρυθρο φάσμα φωτός, δυσκολία στην ρύθμιση των ηλεκτρονιακών ενεργειακών τους επιπέδων μέσω χημικών παρεμβάσεων και περίπλοκες συνθετικές διαδικασίες. Ορισμένοι από αυτούς τους περιορισμούς έχουν ξεπεραστεί με την εισαγωγή των μη φουλερενικών αποδεκτών ηλεκτρονίων (NFAs).^{85–88} Σε αντίθεση με τους φουλερενικούς αποδέκτες ηλεκτρονίων, τα NFAs εμφανίζουν ισχυρή απορρόφηση και μπορούν να συντεθούν εύκολα με τη χρήση ευρέως διαθέσιμων υλικών. Επιπλέον, οι

οπτοηλεκτρονικές τους ιδιότητες, όπως τα συνοριακά μοριακά τροχιακά και το οπτικό χάσμα, μπορούν να τροποποιηθούν μέσω χημικής επεξεργασίας, και σε συνδυασμό με νέους δότες, οι BHJ διατάξεις παρουσιάζουν αυξημένες αποδόσεις μετατροπής ισχύος, οι οποίες πλέον ξεπερνούν το 20%.⁵²

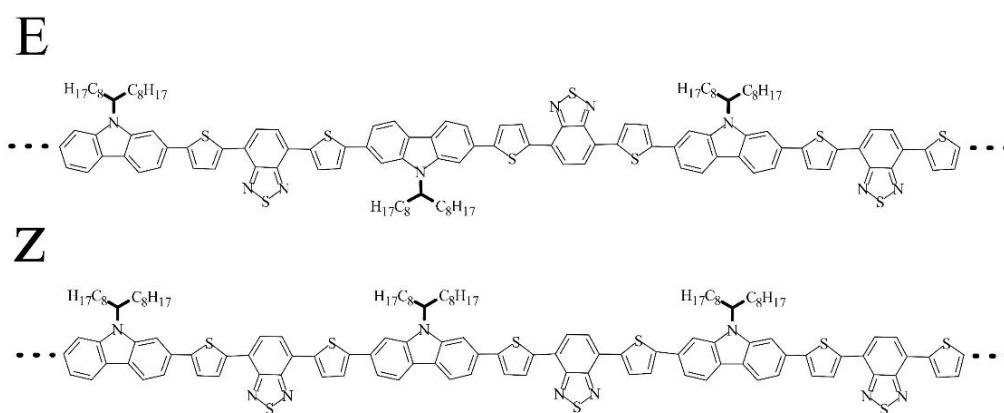
Τα μικρά μόρια που χρησιμοποιούνται ως αποδέκτες ηλεκτρονίων με συντηγμένες δακτυλιοειδείς δομές (FREAs) αποτελούν μια ευρέως χρησιμοποιούμενη κατηγορία μη φουλερενικών δεκτών (NFAs). Περιλαμβάνουν έναν πυρήνα ως δότη ηλεκτρονίων τύπου σκάλας με συντηγμένους (ή συνδεδεμένους) δακτυλίους (FRC) πέντε και έξι μελών, καλυμμένο με ηλεκτραρνητικές ομάδες απόσπασης ηλεκτρονίων, γνωστή ως αρχιτεκτονική A-D-A. Πλευρικές αλυσίδες προστίθενται στον πυρήνα για τη βελτίωση της διαλυτότητας και τον έλεγχο του μοριακού πακεταρίσματος. Πολλά NFAs αυτής της κατηγορίας, με ποικίλους συντηγμένους δακτυλιοειδείς πυρήνες καθώς και ομάδες άκρων και πλευρικές αλυσίδες έχουν συντεθεί και μελετηθεί.^{87,89-91} Στην προσπάθεια βελτίωσης των χαρακτηριστικών των οργανικών φωτοβολταϊκών κυττάρων έχουν διερευνηθεί διάφορες σχεδιαστικές προσεγγίσεις στη βιβλιογραφία, όπως η ενσωμάτωση δακτυλίων έξι μελών (γνωστών και ως π-αποστάτες) στον πυρήνα. Ως επέκταση της αρχιτεκτονικής A-D-A, ο πυρήνας μπορεί να χωριστεί σε μία ομάδα απόσπασης ηλεκτρονίων και δύο μονάδες δοτών ηλεκτρονίων, δημιουργώντας μια δομή τύπου A-D-A'-D-A. Ο πιο χαρακτηριστικός εκπρόσωπος αυτής της αρχιτεκτονικής είναι η σειρά Υ των NFAs.⁹² Στην *Εικόνα 20* παρουσιάζονται οι φουλερενικές δομές των PCBM και ICBA καθώς και οι μη φουλερενικοί αποδέκτες ITIC και Y5 με επταμελή ομάδα συντηγμένων δακτυλίων στον κύριο κορμό τους.



Εικόνα 20. Φουλερενικοί και μη-φουλερενικοί αποδέκτες ηλεκτρονίων.

1.4 Αντικείμενο της Διδακτορικής Διατριβής

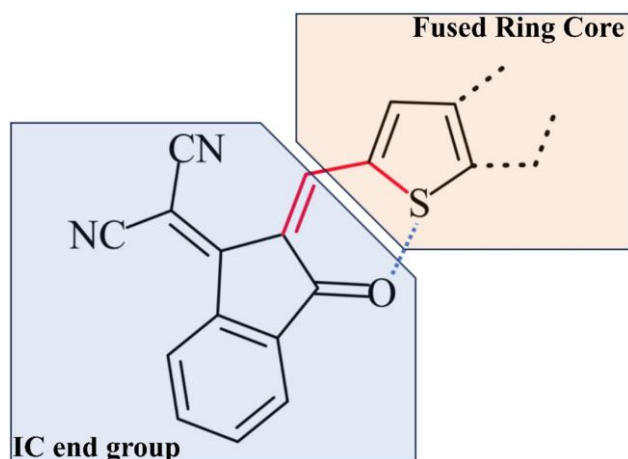
Αντικείμενο της διατριβής αποτελεί η μελέτη καινούργιων οργανικών οπτοηλεκτρονικών υλικών που είναι κατάλληλα για χρήση στο στρώμα με το φωτοενεργό υλικό ενός οργανικού φωτοβολταϊκού. Πιο συγκεκριμένα η έρευνα που διεξήχθη αποτελείται από τρία μέρη. Πρώτον τη μελέτη του συζυγούς συμπολυμερούς δότη-αποδέκτη PCDTBT που χρησιμοποιείται ως δότης ηλεκτρονίων στις διεσπαρμένες ετεροεπαφές. Για το σκοπό αυτό, παραμετροποιήθηκε το πεδίο δυνάμεων κατάλληλα και εκτελέστηκαν προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής μεγάλης κλίμακας σε συστήματα με αλυσίδες μακρομορίων διαφορετικών αρχικών διαμορφώσεων E,Z και διαφορετικού μήκους και αριθμού μονομερών κάθε φορά (Εικόνα 21).



Εικόνα 21. Το πολυμερές PCDTBT και οι δυο αρχικές διαμορφώσεις E,Z.

Τα αποτελέσματα χαρακτηρίζουν τη δομική συμπεριφορά του PCDTBT.

Δεύτερον τη μελέτη μη φουλερενικών αποδεκτών (NFA) ηλεκτρονίων τελευταίας τεχνολογίας με συντηγμένους δακτυλίους στον κύριο κορμό τους και συνδεδεμένους με ομάδες άκρων IC (Εικόνα 22) σε κρυσταλλικές διατάξεις. Για το σκοπό δημιουργήθηκε ένα βελτιστοποιημένο Πεδίο Δυνάμεων για την γενική παραμετροποίηση όλων των μορίων με ομάδες άκρου IC και στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν πειραματικά δεδομένα για την προσομοίωση με Μοριακή Δυναμική των κρυσταλλικών συστημάτων NFAs. Τα αποτελέσματα αποδεικνύουν την εγκυρότητα του γενικού Πεδίου Δυνάμεων που κατασκευάστηκε για γενική χρήση σε όλα τα μόρια με ομάδες άκρου IC καθώς και ότι τα προεπιλεγμένα πεδία δυνάμεων παρουσιάζουν σφάλματα στους υπολογισμούς των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των IC-NFAs.



Εικόνα 22. Η ομάδα άκρου IC συνδεδεμένη με την ομάδα συντηγμένων δακτυλίων (FRC).

Τέλος, τη μελέτη της θερμοκρασίας μετάβασης στην υαλώδη κατάσταση (T_g) για τα IC-NFAs και για δυο φουλερενικούς αποδέκτες (FAs) ηλεκτρονίων που δεν χρειάζονται παραμετροποίηση. Για το σκοπό αυτό αναπτύχθηκε νέα υπολογιστική μέθοδος ώστε να γίνει εφικτός ο υπολογισμός για το T_g . Στη συνέχεια εκτελέστηκαν οι κατάλληλες προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής με το βελτιστοποιημένο Πεδίο Δυνάμεων για το κάθε σύστημα και αφού υπολογίστηκε το T_g για το κάθε υλικό συγκρίθηκε με πειραματικές μετρήσεις και τη βιβλιογραφία.

Κεφάλαιο 2

Προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής

Η προσομοίωση με τη μέθοδο της μοριακής δυναμικής (ΜΔ) (Molecular Dynamics - MD) αποτελεί μια από τις πρώτες υπολογιστικές μεθόδους της θεωρητικής φυσικής για την περιγραφή της δυναμικής εξέλιξης ενός συστήματος μορίων στο χώρο και στο χρόνο. Βασίζεται στη επίλυση των κλασσικών εξισώσεων κίνησης του Νεύτωνα σε ατομική κλίμακα αφού έχουν υπολογισθεί πρώτα οι δυνάμεις μεταξύ των ατόμων. Με τη προσομοίωση της Μοριακής Δυναμικής μπορεί να μοντελοποιηθεί ένα σύστημα μορίων και να χαρακτηριστεί ως προς τις δομικές του ιδιότητες. Επιπλέον, τα αποτελέσματα της ΜΔ μπορούν χρησιμοποιηθούν ως δεδομένα εισαγωγής σε λογισμικά προσομοίωσης ή άλλες μεθόδους για την περαιτέρω επεξεργασία ώστε να χαρακτηριστεί μακροσκοπικά το σύστημα ως προς τις ηλεκτρονικές ή χημικές ιδιότητες του. Τα συστήματα μορίων της εκάστοτε προσομοίωσης με ΜΔ μπορεί να αντιπροσωπεύουν φυσικά συστήματα οργανικά ή ανόργανα.

2.1 Κλασσική Μηχανική

Ως δυναμικό αλληλεπίδρασης ορίζεται μια συνάρτηση ικανή να περιγράψει την αλληλεπίδραση σωματιδίων (ή οιονεί σωματιδίων) καθορίζοντας τη δυναμική τους ενέργεια, βάση της οποίας μπορούν να υπολογισθούν οι δυνάμεις που ορίζουν την κίνηση τους. Στην μέθοδο της Μοριακής Δυναμικής όπου τα σωματίδια είναι μόρια, το δυναμικό αλληλεπίδρασης που περιγράφει τη συνολική δυναμική εξέλιξη του συστήματος είναι ενδομοριακό και διαμοριακό. Το ενδομοριακό δυναμικό περιλαμβάνει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων που συνθέτουν το κάθε μόριο, δηλαδή τους δεσμούς δύο ή περισσότερων ατόμων και τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις Coulomb και Van der Waals (VdW). Το διαμοριακό δυναμικό περιλαμβάνει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων που είναι οι μικρής εμβέλειας αλληλεπιδράσεις VdW και οι μακράς εμβέλειας ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις Coulomb. Κατά συνέπεια η μοριακή αλληλεπίδραση μπορεί να αντιμετωπιστεί και να περιγραφεί μόνο από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ όλων των ατόμων ενός συστήματος μορίων.

Για τη χρονική παράγωγο ενός μεγέθους x , χρησιμοποιείται ο συμβολισμός:

$$\dot{x}(t) = \frac{dx}{dt}, \quad \ddot{x}(t) = \frac{d^2x}{dt^2} \quad (3)$$

Αν έχει καθοριστεί η δυναμική ενέργεια U (ή το δυναμικό) ενός σωματιδίου σε ένα σύστημα, π.χ. ατόμων, τότε μπορεί να καθοριστεί και η δυναμική του εξέλιξη. Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με τη Νευτώνεια μηχανική για ένα άτομο i μάζας m στη θέση $\mathbf{r}$ θα ασκείται δύναμη:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla U(\mathbf{r}_i) = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = m_i \ddot{\mathbf{r}}_i(t) \quad (4)$$

και η ορμή του ατόμου ορίζεται ως

$$\mathbf{p} = m_i \dot{\mathbf{r}}_i(t) \quad (5)$$

Η εξίσωση (4) είναι ένα σύστημα εξισώσεων που λύνονται ανάλογα με το δυναμικό του συστήματος και η λύση τους περιγράφει την εξέλιξη του συστήματος. Για τη μελέτη της δυναμικής εξέλιξης ενός μηχανικού συστήματος είναι κατάλληλη η θεωρητική μηχανική Lagrange και Hamilton και ο φορμαλισμός της. Σύμφωνα με την αρχή του Χάμιλτον, υπάρχει μια θεμελιώδης συνάρτηση των θέσεων και των ταχυτήτων που χαρακτηρίζει το εκάστοτε φυσικό σύστημα. Αυτή η θεμελιώδης συνάρτηση είναι η συνάρτηση Lagrange, $\mathcal{L}$. Για μηχανικά συστήματα που βρίσκονται υπό την επίδραση συντηρητικών δυνάμεων η συνάρτηση Lagrange είναι η διαφορά μεταξύ της κινητικής και της δυναμικής ενέργειας του συστήματος:

$$\mathcal{L} = K - V \quad (6)$$

και η δυναμική εξέλιξη του συστήματος καθορίζεται από την αρχή της ελάχιστης (ή στάσιμης) δράσης S , όπου το χρονικό ολοκλήρωμα της συνάρτησης Lagrange,

$$S = \int \mathcal{L} dt \quad (7)$$

δίνει την ελάχιστη τιμή. Αν εκφράσουμε την συνάρτηση Lagrange ως συνάρτηση γενικευμένων θέσεων q και ταχυτήτων $\dot{q}$: $\mathcal{L} = \mathcal{L}(q, \dot{q}, t)$, όπου q και $\dot{q}$ μπορεί να συμβολίζουν ένα ολόκληρο πλήθος από συντεταγμένες που απαιτούνται για τον καθορισμό της θέσης και αντίστοιχα της ταχύτητας των μερών του συστήματος, τότε με την εφαρμογή της αρχής της ελάχιστης δράσης ο δυναμικός νόμος του Νεύτωνα (εξίσωση 4) γενικεύεται στις εξισώσεις Euler-Lagrange:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}(q, \dot{q}, t)}{\partial \dot{q}_k} \right) - \left(\frac{\partial \mathcal{L}(q, \dot{q}, t)}{\partial q_k} \right) = 0 \quad (8)$$

όπου k είναι οι συνιστώσες της γενικευμένης ταχύτητας και θέσης αντίστοιχα. Συνεπώς, αντί για τον καθορισμό του δυναμικού και τη λύση της εξίσωσης (4) για την εξέλιξη ενός συστήματος, στην μηχανική Lagrange αρκεί ο καθορισμός της συνάρτησης Lagrange, $\mathcal{L}(q, \dot{q}, t)$ για τη λύση του συστήματος των εξισώσεων (8) και την περιγραφή της δυναμικής εξέλιξης του συστήματος. Η γενικευμένη ορμή και δύναμη εκφράζεται ως εξής:

$$p_k = \frac{\partial \mathcal{L}(q, \dot{q}, t)}{\partial \dot{q}_k} \quad (9)$$

$$F_k = \frac{\partial \mathcal{L}(q, \dot{q}, t)}{\partial q_k}$$

Για παράδειγμα, στη περίπτωση του απλού μονοδιάστατου αρμονικού ταλαντωτή με $q = x$ και $\dot{q} = \dot{x}$ η συνάρτηση Lagrange (6) περιγράφεται ως:

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} (m\dot{x}^2 - kx^2) \quad (10)$$

και λύνοντας τις εξισώσεις Euler-Lagrange (8) προκύπτει

$$m\ddot{x} = -kx \quad (11)$$

Αν η δυναμική εξέλιξη του συστήματος και κατά συνέπεια η κίνηση των N σωματιδίων υπόκειται σε M ολόνομους περιορισμούς (ή δεσμούς), τότε τα σωματίδια δεσμεύονται να ικανοποιούν τις σχέσεις:

$$f_i(q_1, \dots, q_N, t) = 0, \text{ για } i = 1, \dots, M \quad (12)$$

Η συνάρτηση Lagrange με την εφαρμογή των περιορισμών μπορεί να εκφραστεί:

$$\mathcal{L} = K - V + \sum_{i=1}^M \lambda_i(t) f_i \quad (13)$$

όπου $\lambda_i(t)$ οι πολλαπλασιαστές Lagrange. Με την εισαγωγή των πολλαπλασιαστών Lagrange στη συνάρτηση Lagrange η διευρυμένη αρχή του Χάμιλτον οδηγεί συγχρόνως και στην εύρεση των εξισώσεων κίνησης και των δεσμεύσεων που πρέπει να ικανοποιεί η κίνηση.

Στη μηχανική Lagrange η δυναμική εξέλιξη του συστήματος περιγράφεται στο χώρο των γενικευμένων θέσεων και ταχυτήτων $(q, \dot{q})$ και η γενικευμένη ορμή είναι η συνάρτηση $p(q, \dot{q})$. Η συμβολή του Χάμιλτον συνίσταται στην παρατήρηση ότι η τροχιά πρέπει να θεωρηθεί ότι εκτυλίσσεται στο χώρο των γενικευμένων θέσεων και ορμών (q, p) , ο χώρος αυτός καλείται χώρος των φάσεων ή φασικός χώρος και η γενικευμένη ταχύτητα είναι η συνάρτηση $\dot{q}(q, p)$. Από την συνάρτηση Lagrange μπορεί να κατασκευαστεί μια νέα συνάρτηση των θέσεων και των ορμών $H(q, p, t)$ μέσω του μετασχηματισμού Legendre και το αντίστροφο αν εκφράσουμε αντίστοιχα:

$$H(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N, t) = \sum_{i=1}^n p_i \dot{q}_i - \mathcal{L} \quad (14)$$

$$\mathcal{L}(q_1, \dots, q_N, \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_N, t) = \sum_{i=1}^n p_i \dot{q}_i - H$$

Η συνάρτηση $H(q, p, t)$ είναι η συνάρτηση Hamilton η οποία εκφράζει τη συνολική ενέργεια ενός κλειστού συστήματος:

$$H = K + V \quad (15)$$

Η γενικευμένη ταχύτητα μπορεί να εκφραστεί:

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H(q, p, t)}{\partial p_k} \quad (16)$$

Χρησιμοποιώντας τον ορισμό του μετασχηματισμού Legendre ισχύει ότι

$$\frac{\partial H}{\partial q_k} = -\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_k} \quad (17)$$

$$\frac{\partial H}{\partial t} = -\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t}$$

και από τις εξισώσεις (8), (9) έχουμε

$$\dot{p}_k = -\frac{\partial H(q, p, t)}{\partial q_k} \quad (18)$$

Συνοψίζοντας η δυναμική εξέλιξη ενός συστήματος μπορεί να περιγραφεί λύνοντας τις εξισώσεις 2,3:

$$\begin{aligned}\dot{q}_k &= \frac{\partial H(q, p, t)}{\partial p_k} \\ \dot{p}_k &= -\frac{\partial H(q, p, t)}{\partial q_k}\end{aligned}\tag{19}$$

και η ορμή εκφράζεται ως:

$$p_k = \frac{\partial \mathcal{L}(q, \dot{q}, t)}{\partial \dot{q}_k}\tag{20}$$

2.2 Στατιστική Θερμοδυναμική

Σε μια προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής υποθέτουμε ότι ισχύει η εργοδικότητα. Πιο συγκεκριμένα, η εργοδική υπόθεση συνδέει τη χρονική μέση τιμή μια ποσότητας για ένα σύστημα με τη μέση τιμή του συνόλου του συστήματος και διατυπώνει ότι η χρονική μέση τιμή μιας ποσότητας $\langle x \rangle_{time}$ για ένα στατιστικό σύνολο μετά από αρκετό χρόνο είναι ίση με τη μέση τιμή όλων των δυνατών καταστάσεων (τιμών της ποσότητας) του συνόλου, δηλαδή $\langle x \rangle_{time} = \langle x \rangle_{ensemble}$.

Για να περιγράψουμε ένα θερμοδυναμικό στατιστικό σύνολο χρειαζόμαστε την πυκνότητα των καταστασεών του ρ στον χώρο των φάσεων και τη συνάρτηση επιμερισμού του Z , δηλαδή το άθροισμα όλων των πιθανών καταστάσεων του στον φασικό χώρο αντίστοιχα. Σύμφωνα με το θεώρημα Liouville, κάθε χαμιλτονιανό σύστημα, δηλαδή κάθε σύστημα που μπορεί να περιγραφεί μέσω κάποιας συνάρτησης Hamilton, κατά τη κίνηση του στο χώρο των φάσεων διατηρεί τον όγκο του. Πιο συγκεκριμένα, ένα χαμιλτονιανό σύστημα συμπεριφέρεται ως ένα ασυμπίεστο υγρό διότι η ροή του στο χώρο των φάσεων είναι ασυμπίεστη και έτσι το σύστημα διατηρεί τον αρχικό του όγκο ή αντίστοιχα την πυκνότητα των καταστάσεων του $\rho = \rho(H(q, p))$. Συνεπώς:

$$\frac{\partial \rho(q, p)}{\partial t} = 0 \text{ ή } \rho(q, p) = \text{σταθερή}\tag{21}$$

Η συνάρτηση επιμερισμού μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$Z = \int_{3N} \rho(H(q, p)) dp dq \quad (22)$$

όπου το ολοκλήρωμα είναι $3N$ διαστάσεων και η πυκνότητα καταστάσεων μπορεί να κανονικοποιηθεί με την συνάρτηση επιμερισμού:

$$\rho = \frac{1}{Z} \rho(H(q, p)) \quad (23)$$

Το βασικό στατιστικό θερμοδυναμικό σύνολο από το οποίο προκύπτουν τα υπόλοιπα είναι το Μικροκανονικό (NVE) στατιστικό σύνολο (Εικόνα 23a), όπου ο αριθμός των σωματιδίων N , ο όγκος V και η συνολική ενέργεια E διατηρούνται. Στο Μικροκανονικό στατιστικό σύνολο κάθε προσβάσιμη από το σύστημα κατάσταση στο φασικό χώρο έχει την ίδια πιθανότητα σύμφωνα με την εργοδική υπόθεση και μοντελοποιεί ένα πλήρως απομονωμένο σύστημα στο χώρο χωρίς εξωτερικές αλληλεπιδράσεις. Είναι χρήσιμο σε μια προσομοίωση μοριακής δυναμικής για την παρατήρηση της μετατροπής της ενέργειας από κινητική σε δυναμική και το αντίστροφο. Κατά συνέπεια η πυκνότητα καταστάσεων μπορεί να οριστεί μέσω της συνάρτησης δ του Dirac ως:

$$\rho \sim \delta(H(q, p) - E) \quad (24)$$

ώστε να εκφράζει μόνο τις καταστάσεις $H(q, p) = E$ όπου διατηρείται η συνολική ενέργεια και αντίστοιχα η συνάρτηση επιμερισμού $Z(N, V, E)$ ορίζεται ως:

$$Z(N, V, E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{3N} \delta(H(q, p) - E) dp dq \quad (25)$$

όπου h η σταθερά του Planck. Το Μικροκανονικό σύνολο (Εικόνα 23a) είναι θεμελιώδες στη στατιστική θερμοδυναμική, ωστόσο δεν αντιπροσωπεύει σωστά τα συστήματα σε πραγματικές συνθήκες και δεν έχει πρακτική εφαρμογή στις προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής και τα πειράματα και ένας λόγος είναι το ότι η θερμοκρασία δεν ελέγχεται άμεσα αλλά προκύπτει έμμεσα από την ενεργειακή κατανομή του συστήματος. Αν στο στατιστικό θερμοδυναμικό σύνολο διατηρούνται σταθερά ο αριθμός των σωματιδίων N , ο όγκος V και η θερμοκρασία T , τότε έχουμε το Κανονικό στατιστικό σύνολο (canonical ensemble - NVT) όπου θεωρείται ότι το σύστημα ανταλλάσσει θερμότητα Q (δηλαδή ενέργεια) με λουτρό θερμότητας ώστε να διατηρείται σταθερή η θερμοκρασία του (Εικόνα 23b). Η ανταλλαγή ενέργειας με το λουτρό θερμότητας δημιουργεί μη ισοπίθανες καταστάσεις για το σύστημα που ακολουθούν την

κατανομή Boltzmann στο φασικό χώρο και η πιθανότητα για οποιαδήποτε πιθανή κατάσταση δίνεται από την κατανομή Boltzmann και τη συνάρτηση επιμερισμού:

$$\rho(H(q, p)) = \frac{1}{Z(N, V, T)} e^{H(q, p)/k_B T} \quad (26)$$

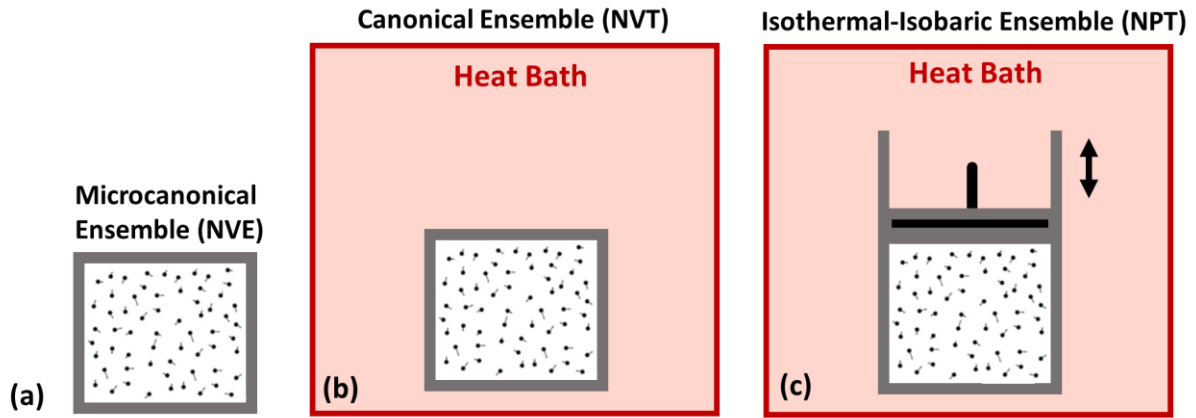
όπου k_B η σταθερά του Boltzmann και

$$Z(N, V, T) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{3N} e^{H(q, p)/k_B T} dp dq \quad (27)$$

Το Κανονικό στατιστικό σύνολο προσφέρει μια πιο ρεαλιστική προσέγγιση από το Μικροκανονικό σύνολο ενός φυσικού συστήματος, ωστόσο αν θέλουμε να μελετήσουμε και τις διακυμάνσεις του όγκου ενός συστήματος είναι αναγκαία η εισαγωγή του Ισόθερμου-Ισοβαρούς στατιστικού θερμοδυναμικού συνόλου (isothermal-isobaric ensemble - NPT) όπου ο αριθμός των σωματιδίων N , η πίεση P και η θερμοκρασία T , διατηρούνται σταθερά. Το σύστημα θεωρείται ότι εκτός από την ανταλλαγή θερμότητας Q με θερμό λουτρό είναι συνδεδεμένο και με ένα ισोटροπικό έμβολο, το οποίο επιτρέπει τη μεταβολή του όγκου ανάλογα με την εσωτερική πίεση που ασκούν τα σωματίδια στα τοιχώματα του, ώστε να διατηρείται σταθερή η πίεση του (Εικόνα 23c). Το Ισόθερμο-Ισοβαρές στατιστικό σύνολο είναι το πλησιέστερο μοντέλο αναπαράστασης ενός φυσικού συστήματος σε πραγματικές εργαστηριακές συνθήκες και με αυτό το σύνολο μπορούν να μοντελοποιηθούν και αλλαγές φάσης όπως η τήξη. Η πιθανότητα να βρεθεί το σύστημα σε μια κατάσταση στον φασικό χώρο στο Ισόθερμο-Ισοβαρές σύνολο δίνεται από την κατανομή Boltzmann της ενθαλπίας και τη συνάρτηση επιμερισμού αντίστοιχα:

$$\rho(H(q, p)) = \frac{1}{Z(N, P, T)} e^{(H(q, p) + PV)/k_B T} \quad (28)$$

$$Z(N, P, T) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int dV \int_{3N} e^{(H(q, p) + PV)/k_B T} dp dq$$



Εικόνα 23. (a) Μικροκανονικό (NVE) (b) Κανονικό (NVT) και (c) Ισόθερμο-Ισοβαρές (NPT) στατιστικό θερμοδυναμικό σύνολο, αντίστοιχα.

2.3 Υπολογιστικές Μέθοδοι Προσομοίωσης

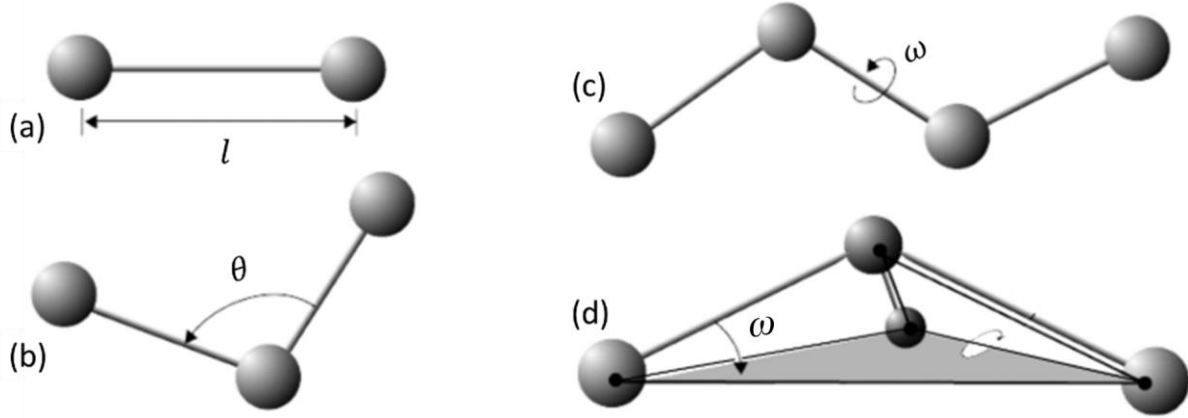
2.3.1 Γενικευμένο Πεδίο Δυνάμεων

Για να εκτελεστεί μια προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής για ένα σύστημα μορίων θα πρέπει να μοντελοποιηθούν όλες οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ όλων των ατόμων ώστε να είναι δυνατός ο υπολογισμός της δυναμικής ενέργειας που καθορίζει τη δυναμική εξέλιξη του συστήματος. Αυτό επιτυγχάνεται με το μαθηματικό μοντέλο του Πεδίου Δυνάμεων (ΠΔ) το οποίο ορίζει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων. Πιο συγκεκριμένα, το ΠΔ ορίζει τις συναρτήσεις των δυναμικών αλληλεπίδρασης και τις αντίστοιχες παραμέτρους τους. Στη παρούσα μελέτη χρησιμοποιείται το Γενικευμένο Πεδίο Δυνάμεων Amber (GAFF)⁹³ και τα δυναμικά αλληλεπίδρασης που ορίζονται στο GAFF για τις ενδομοριακές δεσμικές αλληλεπιδράσεις N ατόμων, εκφράζονται ως εξής:

$$\begin{aligned}
 U_{bonds} &= \sum_{bonds} k_{i,l} (l_i - l_{i,0})^2 \\
 U_{angles} &= \sum_{angles} k_{i,\theta} (\theta_i - \theta_{i,0})^2 \\
 U_{torsions} &= \sum_{torsions} \frac{V_{i,n}}{2} (1 + \cos(n\omega - \gamma))
 \end{aligned} \tag{29}$$

όπου U_{bonds} τα δυναμικά των δεσμών μεταξύ δύο ατόμων με $k_{i,l}$ η σταθερά ελατηρίου για τον i δεσμό και $l_{i,0}$ το μήκος ισορροπίας του δεσμού, U_{angles} τα δυναμικά των δεσμών τριών ατόμων (γωνίες) με $k_{i,\theta}$ η σταθερά ελατηρίου για την i γωνία και $\theta_{i,0}$ η γωνία ισορροπίας και

$U_{torsions}$ τα δυναμικά περιστροφής των διέδρων γωνιών (τεσσάρων ατόμων) με ω την τιμή της διέδρης γωνίας, n την πολλαπλότητα και γ την φάση. Τα άτομα που σχηματίζουν μια διέδρη γωνία αν είναι διατεταγμένα στη σειρά (Εικόνα 24c) συνθέτουν μια κανονική (proper) διέδρη γωνία, ενώ αν δεν είναι διατεταγμένα στη σειρά (Εικόνα 24d) η διέδρη ονομάζεται μη κανονική (improper).



Εικόνα 24. Σχηματική αναπαράσταση των ενδομοριακών δεσμικών αλληλεπιδράσεων. (a) Δεσμός μεταξύ δύο ατόμων. (b) Γωνία μεταξύ τριών ατόμων (c) Κανονική διέδρη γωνία. (d) Μη κανονική διέδρη γωνία.

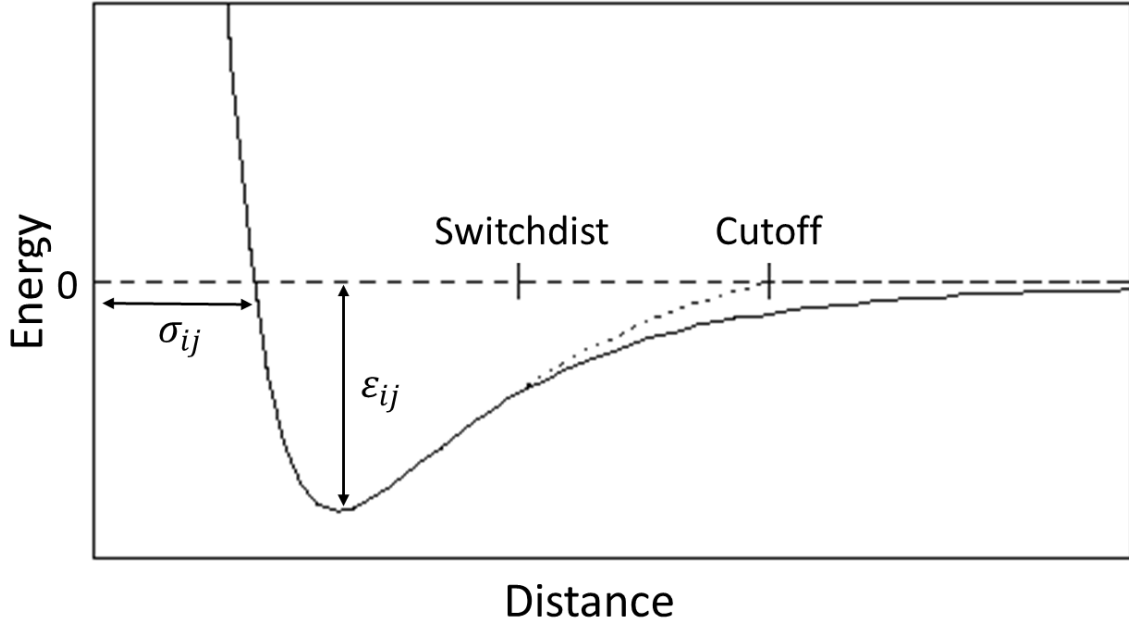
Οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων και κατ' επέκταση μεταξύ των μορίων είναι οι δυνάμεις μικρής εμβέλειας Van der Waals και οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις μακράς εμβέλειας Coulomb. Οι Van der Waals περιγράφονται από το δυναμικό Lennard-Jones:

$$U_{LJ} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (30)$$

Οι σταθερές σ_{ij} και ε_{ij} καθορίζουν την απόσταση όπου το δυναμικό μηδενίζεται και το βάθος τους δυναμικού (δηλαδή την απόσταση όπου το δυναμικό καθίσταται ελάχιστο) και έχουν υπολογιστεί από πρώτες αρχές. Υπολογιστικά όταν το δυναμικό U_{LJ} είναι κοντά στο μηδέν, ορίζεται μια απόσταση αποκοπής (cutoff) όπου μηδενίζεται η δυναμική ενέργεια βεβιασμένα. Ωστόσο πρέπει να οριστεί και μια άλλη απόσταση εξομάλυνσης (switchdist) πριν το cutoff ώστε η συνάρτηση του δυναμικού να είναι ομαλή έως τον μηδενισμό της στο cutoff. Η συνάρτηση εξομάλυνσης $S(r)$ για τον μηδενισμό του δυναμικού είναι μια πολυωνυμική συνάρτηση κατά τμήματα όπου πολλαπλασιάζεται με το δυναμικό $U_{LJ} S(r)$ και έχει τις εξής ιδιότητες:

$$\begin{aligned}
 S(r) &= 1, & r < r_s \\
 S(r) &= \frac{(r_c^2 - r^2)^2 (r_c^2 + 2r^2 - 3r_s^2)}{(r_c^2 - r_s^2)^3}, & r_s \leq r \leq r_c \\
 S(r) &= 0, & r > r_c
 \end{aligned} \tag{31}$$

όπου r_s η απόσταση εξομάλυνσης και r_c η απόσταση αποκοπής.



Εικόνα 25. Το δυναμικό Lennard-Jones και οι αποστάσεις εξομάλυνσης και αποκοπής.

Το δυναμικό Lennard-Jones παρουσιάζεται στην Εικόνα 25 με τις αποστάσεις εξομάλυνσης και αποκοπής. Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις Coulomb μεταξύ των ατόμων δίνονται από τη σχέση:

$$U_{elec} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \tag{32}$$

Τα φορτία q_i και q_j είναι τα μερικά ατομικά φορτία (partial charges) και η μέθοδος υπολογισμού αναλύεται στο επόμενο υποκεφάλαιο.

2.3.2 Μερικά Ατομικά Φορτία

Τα μερικά ατομικά φορτία είναι μη ακέραιες τιμές φορτίου που αποδίδονται στα άτομα ενός μορίου και αντιπροσωπεύουν την κατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στο μόριο. Τα φορτία αυτά προκύπτουν από την άνιση κατανομή των ηλεκτρονίων κυρίως στους πολωμένους ομοιοπολικούς ατομικούς δεσμούς του μορίου, όπου το ένα άτομο είναι πιο ηλεκτραρνητικό από το άλλο και έλκει ισχυρότερα τα ηλεκτρόνια. Χρησιμοποιούνται για τη μοντελοποίηση του ηλεκτροστατικού δυναμικού ενός συστήματος μορίων στην υπολογιστική φυσική και χημεία και μπορούν να υπολογισθούν με διάφορους τρόπους και με πάνω από 50 μεθόδους.⁹⁴

Στην εργασία αυτή τα μερικά ατομικά φορτία υπολογίζονται με μια από τις μεθόδους για την προσαρμογή των δυναμικών των ατομικών φορτίων στο συνολικό ηλεκτροστατικό δυναμικό (ESP Fitting Methods),^{94,95} υπολογίζοντας τα φορτία τα οποία ελαχιστοποιούν με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων τη συνάρτηση F που περιέχει τις συνολικές διαφορές μεταξύ των δυναμικών και τους περιορισμούς για τη διατήρηση του συνολικού φορτίου:

$$F = \left[\sum_i \left(V_i - \sum_A q_A \sum_{j \in A} \frac{1}{r_{ij}} \right) \right]^2 + \lambda \left(\sum_A n_A q_A - q_{total} \right) \quad (33)$$

Όπου i είναι τα σημεία για τους κύκλους προσαρμογής, V_i το ηλεκτροστατικό δυναμικό (ESP) βασισμένο στη κυματοσυνάρτηση στο σημείο i , $\{q\}$ είναι το σετ των υπολογισμένων φορτίων, r_{ij} η απόσταση μεταξύ του σημείου i και του ατόμου j , που υπόκεινται σε περιορισμούς ισοδυναμίας A , n_A είναι ο αριθμός των ατόμων που υπόκεινται στους περιορισμούς A . Αν $n_A = 1$, σημαίνει ότι το κάθε άτομο δεν υπόκειται σε περιορισμούς ισοδυναμίας. Τέλος λ είναι ο πολλαπλασιαστής Lagrange για τον περιορισμό της διατήρησης του συνολικού φορτίου.

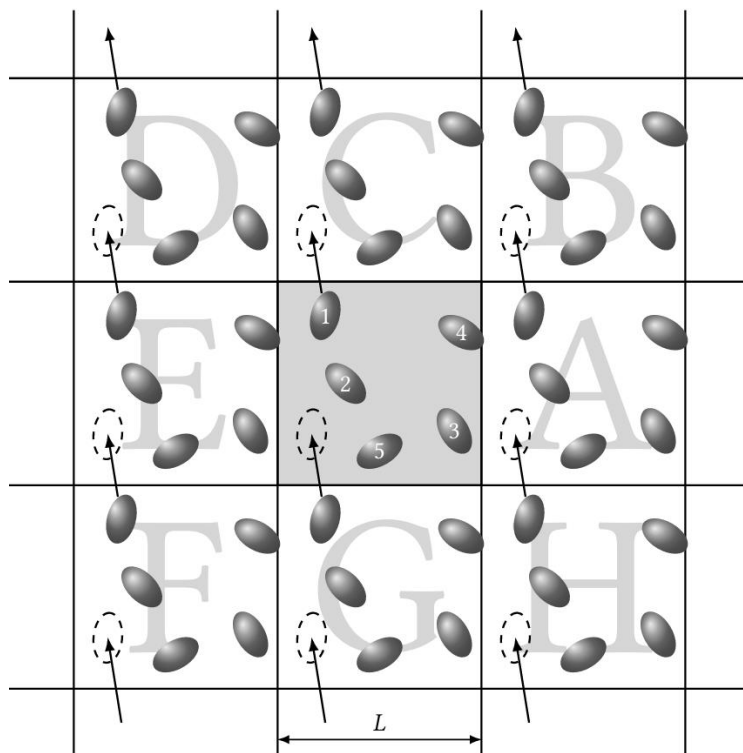
Η προσαρμογή των μερικών ατομικών φορτίων με την ελαχιστοποίηση της συνάρτησης F ως προς τα φορτία και τους πολλαπλασιαστές Lagrange δεν μπορεί να εφαρμοστεί για τον ακριβή υπολογισμό των φορτίων στα μόρια διότι αυτά είναι εύκαμπτα και παρουσιάζουν αρκετές διαμορφώσεις που αντιστοιχούν σε διαφορετικά ατομικά φορτία. Ο Kollman και άλλοι⁹⁶ πρόσθεσαν μια υπερβολική συνάρτηση περιορισμού x_{rst}^2 ως τρίτο όρο στην συνάρτηση F :

$$x_{rst}^2 = a \sum_A \left[\sqrt{q_A^2 + b^2} - b \right] \quad (34)$$

Όπου A είναι ο δείκτης για τα άτομα εκτός του υδρογόνου που υπόκεινται σε περιορισμούς ισοδυναμίας. Οι παράμετροι a, b είναι παράμετροι περιορισμού με το a να καθορίζει την ένταση του περιορισμού. Όσο μεγαλύτερη είναι η παράμετρος a τόσο πιο ισχυρός είναι ο περιορισμός στα φορτία και μειώνεται η ακρίβεια στην αναπαραγωγή του ESP, συνεπώς το a πρέπει να επιλεγεί κατάλληλα. Πιο συγκεκριμένα, η μέθοδος που επιλέχθηκε για τον υπολογισμό των μερικών ατομικών φορτίων σε αυτή την εργασία ονομάζεται προσαρμογή δύο σταδίων σε περιορισμένο ηλεκτροστατικό δυναμικό (RESP).^{95,96} Στο πρώτο στάδιο, η υπερβολική συνάρτηση περιορισμού εισάγεται με μικρή παράμετρο $\alpha=0.0005$ για να προκαλέσει έναν ασθενή περιορισμό φορτίου στο κάθε άτομο εκτός του υδρογόνου και στη συνέχεια τα φορτία όλων των ατόμων υπολογίζονται ελαχιστοποιώντας την συνάρτηση F χωρίς περιορισμούς ισοδυναμίας. Αυτό επιτρέπει στα ατομικά φορτία να αλλάξουν με το μέγιστο βαθμό ελευθερίας ώστε τα πολωμένα άτομα να προσαρμοστούν όσο το δυνατό καλύτερα στο ηλεκτροστατικό δυναμικό (ESP). Στο δεύτερο στάδιο, η υπερβολική συνάρτηση περιορισμού εισάγεται με μεγαλύτερη παράμετρο $\alpha=0.001$ ώστε να προκαλέσει ισχυρότερο περιορισμό στα άτομα εκτός του υδρογόνου. Αυτό επιτρέπει την προσαρμογή στο ESP μόνο των φορτίων των sp^3 μοριακών υβριδικών τροχιακών των ανθράκων, των μεθυλενικών ανθράκων και των υδρογόνων, ενώ τα υπόλοιπα φορτία παραμένουν σταθερά στις τιμές που υπολογίστηκαν στο πρώτο στάδιο. Έτσι, με τις κατάλληλα επιλεγμένες παραμέτρους και μία επιμελώς σχεδιασμένη διαδικασία προσαρμογής δύο σταδίων, τα ατομικά φορτία υπολογίζονται με ακρίβεια.

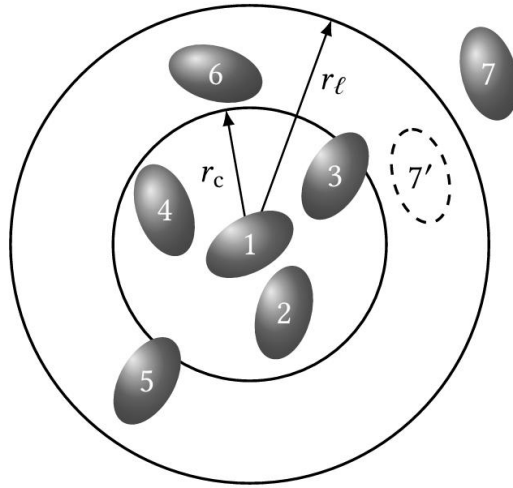
2.3.3 Περιοδικές Συνθήκες και Αλληλεπιδράσεις Van der Waals

Οι περιοδικές συνθήκες σε μια προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής εφαρμόζονται ώστε να είναι υπολογιστικά δυνατή η προσομοίωση ενός άπειρου συστήματος στο χώρο. Πιο συγκεκριμένα, ο άπειρος χώρος χωρίζεται σε κελιά προσομοίωσης και οι διεπιφάνειες μεταξύ τους αποτελούν τα όρια όπου και εφαρμόζονται οι συνοριακές περιοδικές συνθήκες για την κίνηση των σωματιδίων (π.χ άτομα) από το ένα κουτί στο άλλο όπως παρουσιάζεται στην *Εικόνα 26*. Όταν ένα άτομο μετακινηθεί πέρα από τα όρια του κεντρικού κουτιού (π.χ κυβικού ή ορθογώνιου παραλληλεπίπεδου) προσομοίωσης και εισέλθει σε κάποια περιοδική εικόνα του, ένα άλλο άτομο εισέρχεται από την απέναντι πλευρά του κεντρικού κουτιού στην αντίστοιχη άκρη (*Εικόνα 26*), ώστε η πυκνότητα σωματιδίων στο κεντρικό κουτί (και συνεπώς σε όλο το σύστημα) να διατηρείται.⁹⁷



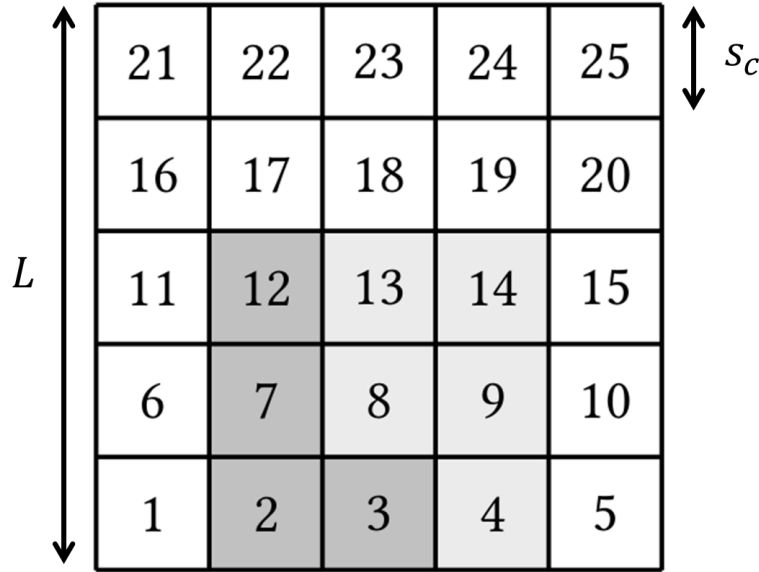
Εικόνα 26. Ένα δισδιάστατο περιοδικό σύστημα. Η εικόνα έχει εισαχθεί από την αναφορά⁹⁷.

Ο υπολογισμός των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων Van der Waals πρέπει να γίνεται εντός μιας απόστασης αποκοπής r_c , η οποία θα είναι μικρότερη από το μισό μήκος του κουτιού, έτσι ώστε τα άτομα να μην αλληλοεπιδρούν με τα είδωλα τους στις περιοδικές εικόνες του κεντρικού κουτιού. Ωστόσο, η εφαρμογή της απόστασης αποκοπής είναι ακριβή υπολογιστική μέθοδος ($\sim N^2$) διότι σε κάθε βήμα της προσομοίωσης θα πρέπει να υπολογίζεται η απόσταση μεταξύ των ατόμων. Για να υπολογιστούν αποδοτικά οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων εφαρμόζεται η μέθοδος της λίστας γειτονικών ατόμων^{97,98} όπου τα γειτονικά άτομα αντιμετωπίζονται ως ζεύγη και η αλληλεπίδραση τους υπολογίζεται μόνο μία φορά. Τα ζεύγη των γειτονικών ατόμων πρέπει να υπολογίζονται σε λίγο μεγαλύτερη απόσταση r_l από την απόσταση αποκοπής r_c για να μην παραλειφθεί κάποιο ζεύγος που είναι στην επιφάνεια της ακτίνας αποκοπής και επιπλέον η λίστα των γειτονικών ατόμων να ανανεώνεται συνεχώς για να υπάρχει συνέπεια στα γειτονικά άτομα. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 27 η λίστα των γειτόνων του μορίου 1 περιλαμβάνει τα 2,3,4,5,6 με τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων Van der Waals να γίνεται μεταξύ του μορίου 1 και των 2,3,4. Το μόριο 7 δεν περιλαμβάνεται στη λίστα, ωστόσο ακόμα και αν σε κάποια επόμενη ανανέωση της λίστας εισέλθει εντός της απόστασης r_l θα περιλαμβάνεται στη λίστα αλλά όχι στον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων Van der Waals.



Εικόνα 27. Η λίστα γειτόνων για το μόριο 1 και οι αποστάσεις r_c και r_l . Η εικόνα έχει εισαχθεί από την αναφορά⁹⁷.

Η εφαρμογή της λίστας γειτόνων είναι υπολογιστικά αποδοτική σε μικρά συστήματα με μικρό αριθμό μορίων. Καθώς το μέγεθος του συστήματος και ο αριθμός των μορίων αυξάνεται η λίστα γειτόνων γίνεται πολύ μεγάλη για να υπολογιστεί με το συμβατικό τρόπο. Μια εναλλακτική μέθοδος για την καταμέτρηση των γειτόνων είναι η μέθοδος δείκτη κελιού (cell index method).⁹⁷ Πιο συγκεκριμένα, το κουτί προσομοίωσης (έστω κυβικό) χωρίζεται σε $s_c \times s_c \times s_c$ επιμέρους κελιά ακμής $l = L/s_c$, η οποία είναι μεγαλύτερη από την απόσταση αποκοπής r_c για τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων Van der Waals. Στην Εικόνα 28 παρουσιάζεται ο διαχωρισμός του κουτιού προσομοίωσης στα επιμέρους κελιά στις δυο διαστάσεις. Οι γείτονες του κελιού 8 μπορούν να βρεθούν στα κελιά 2,3,4,7,8,9,12,13 και 14. Συνεπώς σε κάθε μικρό δισδιάστατο κελί υπάρχουν περίπου ρl^2 μόρια (όπου ρ η πυκνότητα του συστήματος) και τα ζευγάρια για τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων είναι $9N\rho l^2$ (ή $4.5N\rho l^2$ αν λάβουμε υπόψιν ότι οι αλληλεπιδράσεις υπολογίζονται μια φορά). Αντίστοιχα σε ένα τρισδιάστατο σύστημα οι αλληλεπιδράσεις που πρέπει να υπολογιστούν είναι $27N\rho l^3$ (ή $13.5N\rho l^2$). Με αυτή τη μέθοδο ο υπολογισμός των αλληλεπιδράσεων είναι ανάλογος τους αριθμού των μορίων N και όχι του N^2 . Στην Εικόνα 28 είναι σχεδιασμένα με γκρι όλα τα κελιά που περιέχουν τους γείτονες του κελιού 8 και περιέχουν $9N\rho l^2$ μόρια. Με πιο ανοιχτόχρωμο γκρι είναι σχεδιασμένα τα κελιά τα οποία περιέχουν τους γείτονες που χρειάζονται για τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων σε μια προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής και περιέχουν $4.5N\rho l^2$ μόρια.



Εικόνα 28. Η μέθοδος δείκτη κελιού στις δύο διαστάσεις για ένα τετραγωνικό κελί προσομοίωσης. Με L συμβολίζεται το μήκος του κελιού προσομοίωσης και με S_c το μήκος των υποδιαιρεμένων τετραγωνικών κελιών της μεθόδου. Με γκρι είναι σχεδιασμένα τα κελιά που περιέχουν τους γείτονες του κελιού 8 και με πιο ανοιχτόχρωμο γκρι είναι σχεδιασμένα τα κελιά που περιέχουν τους γείτονες του κελιού 8 για τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων. Η εικόνα έχει εισαχθεί από την αναφορά ⁹⁷.

2.3.4 Αλγόριθμος Σωματιδίων Πλέγματος Ewald (PME)

Ο αλγόριθμος του Ewald αναπτύχθηκε το 1921⁹⁹ από τον Ewald για τη μελέτη των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων σε ιοντικά υγρά. Πλέον χρησιμοποιείται ως υπολογιστική μέθοδος για την αντιμετώπιση των μακράς εμβέλειας ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων Coulomb σε περιοδικά συστήματα. Η ηλεκτροστατική δυναμική ενέργεια $U(r)$ σε ένα περιοδικό κυβικό σύστημα N φορτίων q αν θεωρήσουμε ότι $4\pi\epsilon_0 = 1$, εκφράζεται:

$$U(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_m \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{m}L|} \quad (35)$$

όπου $\mathbf{m} = (m_x, m_y, m_z)$ με $m \in \mathbb{Z}$, το πλεγματικό διάνυσμα θέσης, r η απόσταση και $\mathbf{m}L$ το κέντρο του κυβικού κουτιού-ειδώλου ακμής L . Το παραπάνω άθροισμα συγκλίνει πολύ αργά ($\sim 1/r$) και ο Ewald πρότείνει την θωράκιση των φορτίων από αντίθετο φορτίο που περιγράφεται με την κατανομή Gauss:

$$\rho(r) = q_i a^3 \exp(-a^2 r^2) / \pi^{3/2} \quad (36)$$

και στη συνέχεια αφαίρεση της θωράκισης με κατανομή φορτίου που αντιμετωπίζεται με σειρά Fourier στον αντίστροφο χώρο. Κατά συνέπεια το πρόβλημα της σύγκλισης λύνεται αν εκφράσουμε:

$$\frac{1}{r} = \frac{\text{erfc}(ar)}{r} + \frac{\text{erf}(ar)}{r} \quad (37)$$

με

$$\begin{aligned} \text{erfc}(ar) &= 1 - \text{erf}(ar) \\ \text{erf}(ar) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{ar} e^{-t^2} dt \\ \text{erfc}(ar) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{ar}^{\infty} e^{-t^2} dt \end{aligned} \quad (38)$$

ο πρώτος όρος του δεξιού μέλους της εξίσωσης 37 συγκλίνει πολύ γρήγορα διότι υπολογίζεται στον πραγματικό χώρο και ορίζεται ακτίνα αποκοπής για τον υπολογισμό του (cutoff), ενώ ο δεύτερος όρος υπολογίζεται στον αντίστροφο χώρο με σειρά Fourier η οποία συγκλίνει πολύ γρήγορα. Το a είναι παράμετρος του πλάτους κατανομής και επιλέγεται έτσι ώστε να βελτιώσει τη σύγκλιση. Στην *Εικόνα 29* παρουσιάζεται η μέθοδος του Ewald.⁹⁶

Η συνολική δυναμική ενέργεια τώρα εκφράζεται:

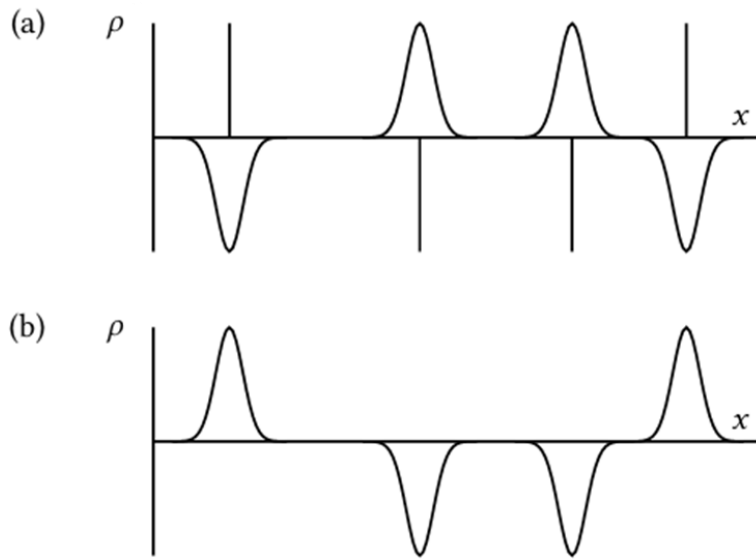
$$U_{\text{Ewald}} = U_{\text{Real}} + U_{\text{Reciprocal}} + U_{\text{Self}} + U_{\text{Surface}} \quad (39)$$

$$\begin{aligned} U_{\text{Real}} &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{|\mathbf{m}|=0}^{\infty} q_i q_j \frac{\text{erfc}(a|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{m}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{m}|} \\ U_{\text{Reciprocal}} &= \frac{4\pi}{2L^3 k^2} \exp\left(-\frac{k^2}{4a^2}\right) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\mathbf{k} \neq 0} q_i q_j \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \end{aligned} \quad (40)$$

$$U_{self} = -\frac{\alpha}{2\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2$$

$$U_{surface} = \frac{\pi}{3L^3} \left| \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{r}_i \right|^2$$

όπου U_{Real} η δυναμική ενέργεια στον πραγματικό χώρο μικρής εμβέλειας, $U_{Reciprocal}$ η δυναμική ενέργεια στον αντίστροφο χώρο μακράς εμβέλειας, U_{self} η δυναμική ενέργεια που πρέπει να αφαιρεθεί από το U_{Real} για να μην συμπεριλαμβάνεται η αλληλεπίδραση της κατανομής με τον εαυτό της και $U_{surface}$ είναι η δυναμική ενέργεια που προκύπτει αν γύρω από το κουτί προσομοίωσης υπάρχει κενό και όχι αγωγός. Επιπλέον, $\mathbf{k}$ είναι το διάνυσμα του αντίστροφου χώρου με $\mathbf{k} = 2\pi\mathbf{n}/L$, όπου $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$ με $n \in \mathbb{Z}$.



Εικόνα 29. Η κατανομή φορτίου για το άθροισμα του Ewald. (a) Τα φορτία και η θωράκιση τους στον πραγματικό χώρο (b) Η αφαίρεση της θωράκισης ως κατανομή φορτίου στον αντίστροφο χώρο. Η εικόνα έχει εισαχθεί από την αναφορά ⁹⁷.

Ο δεύτερος όρος της συνολικής δυναμικής ενέργειας (40) αποτελεί τον όρο μακράς εμβέλειας της δυναμικής ενέργειας και μπορεί να γραφεί ως

$$U_{Reciprocal} = \frac{1}{2L^3} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{2L^3 k^2} \exp\left(-\frac{k^2}{4a^2}\right) |\rho(\mathbf{k})|^2 \quad (41)$$

όπου

$$\rho(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^N q_i \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \quad (42)$$

Ο αλγόριθμος PME (Particle Mesh Ewald) αφορά τον υπολογισμό της δυναμικής ενέργειας μακράς εμβέλειας και υλοποιήθηκε πρώτη φορά το 1980.¹⁰⁰ Πιο συγκεκριμένα, για να υλοποιηθεί το άθροισμα της πυκνότητας φορτίου (48), το κουτί προσομοίωσης χωρίζεται σε πλέγμα όπου το κάθε σημείο του πλέγματος αντιπροσωπεύει μέρος της συνολικής πυκνότητας φορτίου. Συνήθως το πλέγμα είναι κυβικό με αποστάσεις l και τα κελιά του πλέγματος είναι $S = s_c^3$, όπου $s_c = L/l$. Η πυκνότητα φορτίου στο πλέγμα ορίζεται σε κάθε σημείο $\mathbf{r}_s = l(s_x, s_y, s_z)$, όπου $s_a = 0, \dots, s_c - 1$, ως

$$\rho(\mathbf{r}_s) = \frac{1}{l^3} \sum_{i=1}^N q_i W(\mathbf{r}_s - \mathbf{r}_i) \quad (43)$$

Η συνάρτηση βάρους, W κατανέμει το φορτίο σε κάθε σημείο του πλέγματος έτσι ώστε να διατηρείται το φορτίο q_i . Αν θεωρήσουμε ένα μονοδιάστατο πλέγμα με s το πιο κοντινό σημείο του πλέγματος στο φορτίο q_i και $x' = (x - x_s)/l$ η απόσταση από αυτό το σημείο σε μονάδες του l , τότε η συνάρτηση W έχει τις εξής ιδιότητες:

$$\begin{aligned} W(x') &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + x' \right)^2, & \text{στο } s+1 \\ W(x') &= \frac{3}{4} - x'^2, & \text{στο } s \\ W(x') &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} - x' \right)^2, & \text{στο } s-1 \end{aligned} \quad (44)$$

Στις τρεις διαστάσεις η συνάρτηση βάρους στα 27 κοντινότερα σημεία του πλέγματος είναι αντίστοιχα:

$$W(\mathbf{r}_s) = W(x')W(y')W(z')$$

Αφού έχει ανατεθεί η κατανομή φορτίου στο πλέγμα τότε η συνολική πυκνότητα φορτίου γράφεται ως

$$\rho(\mathbf{k}) = l^3 \sum_{\mathbf{r}_s} \rho_s(\mathbf{r}_s) q_i \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_s) \quad (45)$$

Το άθροισμα (45) μπορεί να υλοποιηθεί εύκολα υπολογιστικά με κάποιο ταχύ μετασχηματισμό Fourier (FFT).

2.3.5 Αλγόριθμοι Verlet και Leapfrog

Ο αλγόριθμος Verlet είναι αριθμητική μέθοδος επίλυσης των εξισώσεων κίνησης του Νεύτωνα. Εφαρμόζεται στις προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής διότι λύνει τις εξισώσεις με καλή ακρίβεια και περιγράφει τη δυναμική εξέλιξη του συστήματος διατηρώντας την ενέργεια του.

Αν αναπτύξουμε κατά Taylor τη θέση ενός σωματιδίου (ή ατόμου) $\mathbf{r}$ γύρω από μια χρονική στιγμή t ως κέντρο και για απειροστό χρόνο Δt έχουμε τις εκφράσεις:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t + \Delta t) &= \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}(t)}{2m}\Delta t^2 + \frac{1}{3!}\ddot{\mathbf{r}}(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \\ \mathbf{r}(t - \Delta t) &= \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}(t)}{2m}\Delta t^2 - \frac{1}{3!}\ddot{\mathbf{r}}(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \end{aligned} \quad (46)$$

όπου $\mathbf{F}$ η δύναμη που ασκείται στο άτομο και οι όροι $O(\Delta t^4)$ υποθέτουμε ότι μπορούν να παραληφθούν. Αθροίζοντας τις δύο εξισώσεις και λύνοντας ως προς τον όρο $\mathbf{r}(t + \Delta t)$ έχουμε:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \alpha(t)\Delta t^2 \quad (47)$$

Συνεπώς η θέση ενός ατόμου σύμφωνα με τον αλγόριθμο Verlet, τη χρονική στιγμή $t + \Delta t$, υπολογίζεται έχοντας την επιτάχυνση α του ατόμου που προκύπτει από το δυναμικό αλληλεπίδρασης του πεδίου δυνάμεων, τη θέση του τις χρονικές στιγμές t και $t - \Delta t$ και το χρονικό βήμα Δt της προσομοίωσης.

Ο αλγόριθμος Verlet υλοποιείται ως εξής:

- Αποθήκευση των θέσεων $\mathbf{r}(t), \mathbf{r}(t - \Delta t)$
- Υπολογισμός της επιτάχυνσης $\alpha(t) = \mathbf{F}(\mathbf{r}(t))/m$
- Υπολογισμός της νέας θέσης $\mathbf{r}(t + \Delta t)$
- Επανάληψη για $t = t + \Delta t$

Ο υπολογισμός της ταχύτητας στον αλγόριθμο Verlet μπορεί να πραγματοποιηθεί αφαιρώντας τις δύο εξισώσεις και λύνοντας ως προς την ταχύτητα:

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (48)$$

Αν γράψουμε τώρα τις εξισώσεις κίνησης ενός ατόμου θεωρώντας πως η ταχύτητα υπολογίζεται στο μισό χρονικό διάστημα $\Delta t/2$, προκύπτει:

$$\begin{aligned} \mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) &= \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t \\ \mathbf{r}(t + \Delta t) &= \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right)\Delta t \\ \mathbf{v}(t + \Delta t) &= \mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t + \Delta t)\Delta t \end{aligned} \quad (49)$$

Κατά συνέπεια έχουμε την εξής υπολογιστική υλοποίηση:

- Αποθήκευση των θέσης $\mathbf{r}(t)$, της ταχύτητας $\mathbf{v}(t)$ και της επιτάχυνσης $\mathbf{a}(t) = \mathbf{F}(\mathbf{r}(t))/m$
- Υπολογισμός της ταχύτητας $\mathbf{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right)$
- Υπολογισμός της νέας θέσης $\mathbf{r}(t + \Delta t)$
- Υπολογισμός της επιτάχυνσης $\mathbf{a}(t + \Delta t) = \mathbf{F}(\mathbf{r}(t + \Delta t))/m$
- Υπολογισμός της νέας ταχύτητας $\mathbf{v}(t + \Delta t)$
- Επανάληψη για $t = t + \Delta t$

Η υλοποίηση των εξισώσεων με το παραπάνω σχήμα αποτελεί μια παραλλαγή του αλγορίθμου Verlet γνωστό ως αλγόριθμο leapfrog. Ο αλγόριθμος leapfrog προσφέρει μεγαλύτερη ακρίβεια στην λύση των εξισώσεων και στον υπολογισμό της ταχύτητας καθώς και τη διατήρηση της ενέργειας, αλλά εκτελείται με μεγαλύτερο υπολογιστικό κόστος και καταναλώνει περισσότερη μνήμη σε σχέση με τον αλγόριθμο Verlet. Σε αυτή την εργασία, οι προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής εκτελούνται από το λογισμικό NAMD που χρησιμοποιεί τον αλγόριθμο leapfrog.

2.3.6 Θερμοστάτης Langevin

Ο θερμοστάτης Langevin είναι υπολογιστική μέθοδος που χρησιμοποιείται στις προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής για τον έλεγχο της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης ενός συστήματος. Πιο συγκεκριμένα, μοντελοποιεί την αλληλεπίδραση των ατόμων του συστήματος με ένα λουτρό θερμότητας περιγράφοντας το σύστημα στην κανονική κατανομή Boltzmann (NVT) χρησιμοποιώντας τυχαίες ωθήσεις στα άτομα σαν στοχαστικό θόρυβο και τριβή (εξαρτώμενη από την ταχύτητα του ατόμου) στο κάθε άτομο αντίστοιχα. Στη γενική της μορφή η εξίσωση Langevin μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}(t)}{dt^2} = \mathbf{F}(\mathbf{r}(t)) - \gamma m \frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} + \mathbf{R}(t) \quad (50)$$

όπου η δύναμη $\mathbf{F}(\mathbf{r}(t))$ υπολογίζεται αιτιοκρατικά από το πεδίο δυνάμεων στη θέση $\mathbf{r}(t)$ του ατόμου, γ είναι ο συντελεστής απόσβεσης που εκφράζει την τριβή στα άτομα και $\mathbf{R}(t)$ είναι ο στοχαστικός θόρυβος που ασκείται στα άτομα και ακολουθεί κατανομή Gauss έχοντας τις εξής ιδιότητες:

$$\begin{aligned} \langle R(t) \rangle &= 0 \\ \langle R(t)R(t') \rangle &= \frac{2m\gamma k_B T}{\Delta t} \delta(t - t') \end{aligned} \quad (51)$$

όπου η $\delta(t - t')$ είναι η συνάρτηση του Dirac, k_B η σταθερά του Boltzmann και Δt το χρονικό βήμα της προσομοίωσης.

Το NAMD χρησιμοποιεί την μέθοδο Brunger-Brooks-Karplus (BBK),¹⁰¹ που είναι μια επέκταση της μεθόδου Verlet, για να εισάγει την εξίσωση Langevin στις εξισώσεις κίνησης. Η επαναληπτική σχέση για τον στοχαστικό προσδιορισμό της θέσης σύμφωνα με τη μέθοδο BBK για την εφαρμογή του θερμοστάτη Langevin είναι η εξής:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t + \Delta t) &= \mathbf{r}(t) + \frac{1 - \gamma\Delta t/2}{1 + \gamma\Delta t/2} (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)) \\ &\quad + \frac{1}{1 + \gamma\Delta t/2} \Delta t^2 \left[\frac{\mathbf{F}(\mathbf{r}(t))}{m} + \sqrt{\frac{2m\gamma k_B T}{\Delta t}} Z_n \right] \end{aligned} \quad (52)$$

όπου Z_n είναι ένα σύνολο Γκαουσιανών τυχαίων μεταβλητών με μηδενική μέση τιμή και διασπορά 1. Αντίστοιχα, η ταχύτητα υπολογίζεται στοχαστικά:

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t)}{\Delta t} + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{F}(\mathbf{r}(t + \Delta t))/m \quad (53)$$

2.3.7 Βαροστάτης Nose-Hoover Langevin

Ο βαροστάτης Nose-Hoover Langevin είναι παρόμοια υπολογιστική μέθοδος με τον θερμοστάτη Langevin, αλλά για τον έλεγχο της πίεσης σε μια προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής και επιτυγχάνεται με την εφαρμογή του εμβόλου Langevin¹⁰² και τη μέθοδο Hoover.^{103,104} Οι διακυμάνσεις του όγκου V του κουτιού της προσομοίωσης αντιμετωπίζονται ως η κίνηση εμβόλου η , μάζας W , το οποίο επιτρέπει τη μεταβολή του όγκου του κουτιού ώστε να καταστήσει σταθερή την εσωτερική πίεση του συστήματος. Πιο συγκεκριμένα, το NAMD χρησιμοποιεί τροποποιημένο τον βαροστάτη Nose-Hoover που αναπτύχθηκε από τους Martyna, Tobias και Klein,¹⁰⁵ αντιμετωπίζοντας την κίνηση του εμβόλου με την εξίσωση στοχαστικής κίνησης Langevin και επανακλιμακώνοντας τις συντεταγμένες των ατόμων ανάλογα με την κίνηση του εμβόλου σε κάθε χρονικό βήμα Δt που έχει επιλεγεί για την προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής. Η μάζα του εμβόλου εκφράζεται ως:

$$W = 3N\tau^2 k_B T \quad (54)$$

όπου N ο αριθμός των ατόμων και τ η περίοδος ταλάντωσης του εμβόλου. Η ταχύτητα $\dot{\eta}$ και η επιτάχυνση $\ddot{\eta}$ του εμβόλου εκφράζονται ως εξής:

$$\begin{aligned} \dot{\eta}(t) &= \frac{1}{3V} \frac{dV(t)}{dt} \\ \ddot{\eta}(t) &= \frac{3V(t)}{W} (P(t) - P_{target}) - \gamma_{\eta} \dot{\eta}(t) + \frac{1}{W} R_{\eta}(t) \end{aligned} \quad (55)$$

όπου $P(t)$ η στιγμιαία πίεση, P_{target} η επιλεγμένη πίεση, γ_{η} ο συντελεστής τριβής για την κίνηση του εμβόλου και $R_{\eta}(t)$ ο στοχαστικός θόρυβος που ασκείται στο έμβολο με:

$$\langle R_{\eta}^2(t) \rangle = \frac{2W\gamma_{\eta} k_B T}{\Delta t} \quad (56)$$

Αν συνδυαστούν ο θερμοστάτης Langevin και ο βαροστάτης Nose-Hoover Langevin σε μια προσομοίωση ΜΔ, μπορεί να μοντελοποιηθεί ένα σύστημα στο ισόθερμο-ισοβαρές στατιστικό σύνολο (NPT) και οι εξισώσεις κίνησης για τα άτομα εκφράζονται ως εξής:

$$m \frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} = \mathbf{F}(\mathbf{r}(t)) + \dot{\eta}(t)\mathbf{r}(t) \quad (57)$$

$$m \frac{d^2\mathbf{r}(t)}{dt^2} = \mathbf{F}(\mathbf{r}(t)) - (\gamma + \gamma_\eta)m \frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} + R(t)$$

Κατά συνέπεια η εξίσωση 52 για τον προσδιορισμό της θέσης των ατόμων παραμένει ίδια με τον συντελεστή τριβής να είναι $\gamma + \gamma_\eta$ αντί για γ .

2.3.8 Αλγόριθμος SHAKE

Ο αλγόριθμος SHAKE¹⁰⁶ είναι υπολογιστική μέθοδος που χρησιμοποιείται σε προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής έτσι ώστε να κρατήσει σταθερές τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων ή αλλιώς να κρατήσει σταθερά τα μήκη των δεσμών. Εφαρμόζεται σε προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής με συστήματα μορίων τα οποία έχουν άκαμπτους δεσμούς ή σε συστήματα μορίων στα οποία οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων δονούνται με πολύ υψηλές συχνότητες (π.χ δεσμοί άνθρακα-υδρογόνου) και αυτό απαιτεί πολύ μικρό χρονικό βήμα προσομοίωσης για τη λύση των εξισώσεων κίνησης με αποτέλεσμα ο υπολογισμός να είναι απαγορευτικά ακριβός. Οι M περιορισμοί των δεσμών αυτών είναι ολόνομοι και μπορούν να εισαχθούν στις εξισώσεις κίνησης Lagrange μέσω των πολλαπλασιαστών Lagrange ως μια επιπλέον δύναμη $\mathbf{G}$, έτσι για το i άτομο έχουμε:

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i(t) = \mathbf{F}_i + \mathbf{G}_i = -\nabla_i U(\mathbf{r}_i) - \sum_{k=1}^M \lambda_k \nabla_i \sigma_k \quad (58)$$

όπου η δύναμη $\mathbf{F}$ υπολογίζεται από το πεδίο δυνάμεων και λ_k ο πολλαπλασιαστής Lagrange για τον k περιορισμό, για τον οποίο ισχύει:

$$\sigma_k := (\mathbf{r}_{ki} - \mathbf{r}_{kj})^2 - d_k^2 = 0 \quad (59)$$

με d_k το μήκος του δεσμού μεταξύ των ατόμων i, j . Σύμφωνα με τον αλγόριθμο Verlet (εξίσωση 47) έχουμε για τη θέση $\mathbf{r}_i$ του i ατόμου ότι:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \ddot{\mathbf{r}}_i(t)\Delta t^2 \quad (60)$$

και χρησιμοποιώντας την 58 καταλήγουμε ότι:

$$\mathbf{r}_{ki}(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i^{un}(t + \Delta t) - \frac{\Delta t^2}{m_i} \sum_{k=1}^M \lambda_k \nabla_i \sigma_k \quad (61)$$

όπου $\mathbf{r}_i^{un}$ η θέση του ατόμου i που δίνεται χωρίς περιορισμούς από την εξίσωση 47. Κατά συνέπεια για να ικανοποιηθεί ο περιορισμός σ_k το επόμενο χρονικό βήμα της προσομοίωσης θα πρέπει:

$$\sigma_k(t + \Delta t) := \left(\mathbf{r}_{ki}(t + \Delta t) - \mathbf{r}_{kj}(t + \Delta t) \right)^2 - d_k^2 = 0 \quad (62)$$

για $k = 1, \dots, M$ δεσμούς.

Έτσι προκύπτει το σύστημα με $\alpha = 1, \dots, M$ εξισώσεις για τους α δεσμούς $\sigma_\alpha(t + \Delta t) = \sigma_\alpha(\boldsymbol{\lambda}) :=$

$$\left| \mathbf{r}_i^{un}(t + \Delta t) - \mathbf{r}_j^{un}(t + \Delta t) - \Delta t^2 \sum_{k=1}^M \lambda_k \left(\frac{\nabla_i \sigma_k}{m_i} - \frac{\nabla_j \sigma_k}{m_j} \right) \right|^2 - d_\alpha^2 = 0 \quad (63)$$

και $k = 1, \dots, M$ πολλαπλασιαστές Lagrange για κάθε δεσμό $\sigma_\alpha(\boldsymbol{\lambda})$.

Το παραπάνω τετραγωνικό σύστημα των εξισώσεων λύνεται με την αριθμητική επαναληπτική μέθοδο του Νεύτωνα (γνωστή και ως μέθοδο Newton-Raphson) εισάγοντας τους διανυσματικούς πολλαπλασιαστές Lagrange και τον πίνακα Τζακόμπι $\mathbf{J}$:

$$\boldsymbol{\lambda}^{(l+1)} = \boldsymbol{\lambda}^l - \mathbf{J}_\sigma^{-1} \boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{\lambda}) \quad (64)$$

$$\text{όπου } \boldsymbol{\lambda} = \begin{bmatrix} \lambda_1 \\ \vdots \\ \lambda_M \end{bmatrix}, \boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{\lambda}) = \begin{bmatrix} \sigma_1(\boldsymbol{\lambda}) \\ \vdots \\ \sigma_M(\boldsymbol{\lambda}) \end{bmatrix} \text{ και } \mathbf{J}_\sigma = \begin{bmatrix} J_{11} & \cdots & J_{1M} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ J_{M1} & \cdots & J_{MM} \end{bmatrix} \text{ με } J_{ij} = \frac{\partial \sigma_i(\boldsymbol{\lambda})}{\partial \lambda_j}.$$

Για τον αλγόριθμο SHAKE χρησιμοποιείται η προσέγγιση Gauss-Seidel, όπου θεωρείται ότι κάθε μη διαγώνιο στοιχείο του πίνακα Τζακόμπι είναι μικρό σε σχέση με το αντίστοιχο διαγώνιο στοιχείο του και έτσι ο κάθε πολλαπλασιαστής Lagrange λύνεται μη επαναληπτικά:

$$\boldsymbol{\lambda} = -\mathbf{J}_\sigma^{-1} \boldsymbol{\sigma}(\boldsymbol{\lambda}) \quad (65)$$

δηλαδή

$$\lambda_k = \sigma_k(\boldsymbol{\lambda}) / J_{kk} \quad (66)$$

Συνεπώς υπολογίζοντας τους πολλαπλασιαστές Lagrange μπορεί να υπολογισθεί η θέση του i ατόμου:

$$\mathbf{r}_{ki}(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i^{un}(t + \Delta t) - \frac{\Delta t^2}{m_i} \sum_{k=1}^M \lambda_k \nabla_i \sigma_k \quad (67)$$

επαναληπτικά για όλα τα $k = 1, \dots, M$ και αντίστοιχα η θέση του j ατόμου, έως ότου επιτευχθεί η επιθυμητή ακρίβεια για τον δεσμό $\sigma_k(t + \Delta t)$.

2.4 Επεξεργασία Αποτελεσμάτων

2.4.1 Υπολογισμός Σφαλμάτων

Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής υπόκεινται σε συστηματικά και στατιστικά σφάλματα. Τα συστηματικά σφάλματα οφείλονται σε παράγοντες όπως η επιλογή μικρών συστημάτων προσομοίωσης, ακατάλληλων γεννητριών τυχαίων αριθμών, χαμηλή ισορροπία του συστήματος, σφαλμάτων στρογγυλοποίησης λόγω της αποθήκευσης με μικρή ακρίβεια των υπολογισμών της προσομοίωσης κτλ. Ένας τρόπος να διακρίνουμε αν υπάρχουν συστηματικά σφάλματα είναι η σύγκριση της κατανομής των αποτελεσμάτων απλών θερμοδυναμικών ποσοτήτων γύρω από τις μέσες τιμές τους. Η κατανομή τέτοιων ποσοτήτων θα πρέπει να είναι κανονική (Gauss) και η πιθανότητα για την τιμή μιας ποσότητας A θα είναι

$$p(A) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp[-(A - \langle A \rangle)^2 / 2\sigma^2] \quad (68)$$

όπου σ^2 είναι η διασπορά και είναι ίση με $\sigma^2 = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle$ και η τυπική απόκλιση είναι σ αντίστοιχα. Τα συστηματικά σφάλματα μπορούν να εξαιρεθούν λαμβάνοντας τα κατάλληλα μέτρα και εκτελώντας την προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής με σωστές αρχικές συνθήκες και παραμέτρους, έτσι ώστε να υπάρχουν μόνο τα στατιστικά σφάλματα των αποτελεσμάτων.

Τα στατιστικά σφάλματα είναι τα σφάλματα που οφείλονται στον υπολογισμό ποσοτήτων ως τους χρονικούς μέσους όρους των ποσοτήτων των στατιστικών συνόλων του συστήματος. Η διασπορά της μέσης τιμής μιας ποσότητας A από M τιμές σε μια τροχιά προσομοίωσης Μοριακής Δυναμικής χρόνου t_{run} θα είναι:

$$\sigma^2(t_{run}) = \frac{1}{M-1} \sum_{i=1}^M (A_i - \langle A \rangle)^2 \quad (69)$$

με

$$\langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A_i \quad (70)$$

Κατά συνέπεια όσο μεγαλύτερη είναι η τροχιά και ο χρόνος προσομοίωσης τόσο καλύτερη θα είναι η ακρίβεια της μέτρησης της μέσης τιμής. Οι M τιμές στις παραπάνω σχέσεις για τον υπολογισμό της διασποράς και της μέσης τιμής είναι ασυσχέτιστες. Στην πραγματικότητα όμως, σε μια τροχιά Μοριακής Δυναμικής οι τιμές είναι συσχετισμένες μεταξύ τους, συνεπώς δεν είναι σωστός ο υπολογισμός της διασποράς με αυτόν τον τρόπο για την εκτίμηση των σφαλμάτων. Υπάρχει τρόπος (block average method) να βρεθούν οι ασυσχέτιστες τιμές υπολογίζοντας τον χρόνο συσχέτισης ή χρόνο χαλάρωσης μεταξύ των συσχετισμένων τιμών και έτσι να υπολογιστεί σωστά η τιμή της ποσότητας A ως ο μέσος όρος των ασυσχέτιστων τιμών της. Οι μετρήσεις της ποσότητας A μπορούν να χωριστούν σε χρονικά διαδοχικά συσχετισμένα μεταξύ τους βήματα t_b τα οποία θα συνθέτουν ένα μεγαλύτερο χρονικό τμήμα (block) στο οποίο θα περιέχονται οι συσχετισμένες τιμές της ποσότητας A και στο κάθε ένα θα υπολογίζεται η αντίστοιχη μέση τιμή της ποσότητας $\langle A \rangle_b$. Συνεπώς η διακύμανση, αν έχουμε n_b ασυσχέτιστα μεταξύ τους τμήματα μετρήσεων της τροχιάς (uncorrelated blocks) και την συνολική μέση τιμή της ποσότητας $\langle A \rangle$ από όλες τις μετρήσεις, θα είναι

$$\sigma^2(n_b) = \frac{1}{n_b - 1} \sum_{b=1}^{n_b} (\langle A \rangle_b - \langle A \rangle)^2 \quad (71)$$

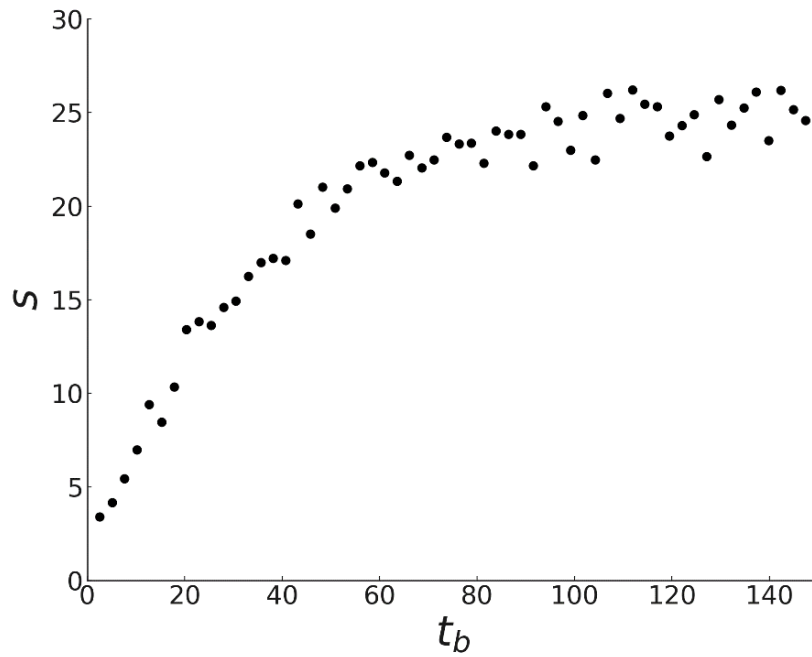
Ο συνολικός χρόνος προσομοίωσης $t_{run} = n_b t_b$ της Μοριακής Δυναμικής θα πρέπει να είναι αρκετός ώστε να υπάρχουν αρκετές μετρήσεις στα χρονικά βήματα t_b της προσομοίωσης και κατά συνέπεια να δημιουργηθούν n_b ασυσχέτιστα τμήματα μετρήσεων. Για να υπολογισθεί το χρονικό όριο της προσομοίωσης ενός συστήματος πέρα από το οποίο δημιουργούνται χρονικά ασυσχέτιστα τμήματα μετρήσεων μπορεί να υπολογιστεί η ποσότητα

$$s = \lim_{t_b \rightarrow \infty} \frac{t_b \sigma^2(n_b)}{\sigma^2(t_{run})} \quad (72)$$

Υπάρχει μια τιμή όπου η ποσότητα s συγκλίνει ανάλογα με το χρόνο προσομοίωσης και εκεί ορίζεται το χρονικό όριο για τη δημιουργία των ασυσχέτιστων τμημάτων. Ένα παράδειγμα

σύγκλισης της ποσότητας s σε συνάρτηση με τα χρονικά βήματα t_b μιας προσομοίωσης Μοριακής Δυναμικής παρουσιάζεται στην *Εικόνα 30*.

Όπως παρατηρείται στην *Εικόνα 30*, υπάρχει σύγκλιση για την ποσότητα s αφού το t_b γίνει μεγαλύτερο από τις 60 μονάδες, δηλαδή αφού το κάθε ασυσχέτιστο τμήμα της τροχιάς αποτελείται από 60 συσχετισμένα χρονικά τμήματα. Ανάλογα με το σύστημα της προσομοίωσης της Μοριακής Δυναμικής αλλά και την ποσότητα μέτρησης, το t_b μπορεί να έχει μονάδες fs έως και αρκετά ps για να υπάρχει σύγκλιση στο s .



Εικόνα 30. Η ποσότητα s σε συνάρτηση με τα χρονικά βήματα t_b της προσομοίωσης.

Έχοντας λοιπόν χωρίσει τις μετρήσεις M της τροχιάς σε n_b ασυσχέτιστα τμήματα και έχοντας υπολογίσει το s στην τιμή που συγκλίνει, η διακύμανση $\sigma^2(n_b)$ των ασυσχέτιστων τμημάτων πρέπει να ακολουθεί την κανονική κατανομή και μπορεί να εκφραστεί ως:

$$\sigma^2(n_b) = \frac{s}{M} \sigma^2(t_{run}) \quad (73)$$

και άρα η τυπική απόκλιση, δηλαδή το στατιστικό σφάλμα στις μετρήσεις θα είναι

$$\sigma(n_b) = \sigma(t_{run}) \sqrt{\frac{s}{M}} \quad (74)$$

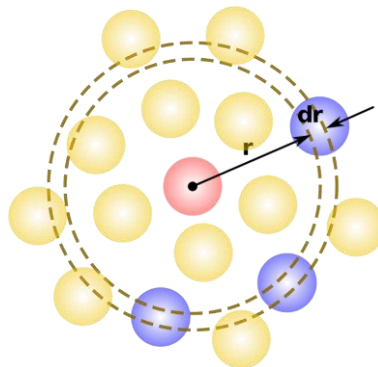
Όπως παρατηρείται όσο μεγαλύτερη συσχέτιση υπάρχει μεταξύ των μετρήσεων από την προσομοίωση, τόσο μεγαλύτερο θα είναι το s και αντίστοιχα το σφάλμα.

2.4.2 Υπολογισμός Συνάρτησης Ακτινικής Κατανομής (RDF)

Η συνάρτηση $g(r)$ ακτινικής κατανομής (RDF) περιγράφει πως μεταβάλλεται η πυκνότητα των σωματιδίων (συνήθως μορίων) σε συνάρτηση με την απόσταση από ένα σημείο αναφοράς. Κατά συνέπεια εκφράζει πόσο πιθανό είναι να βρεθεί το σωματίδιο σε απόσταση r από ένα άλλο σωματίδιο. Η μορφή της RDF μπορεί να υποδείξει σε τι μορφή είναι ένα υλικό, δηλαδή άμορφο ή κρυσταλλικό αλλά ακόμα και σε τι φάση είναι (υγρό, στερεό ή αέριο). Για ένα σημείο σε απόσταση r σε ένα ομογενές υλικό, μπορεί να οριστεί ως:

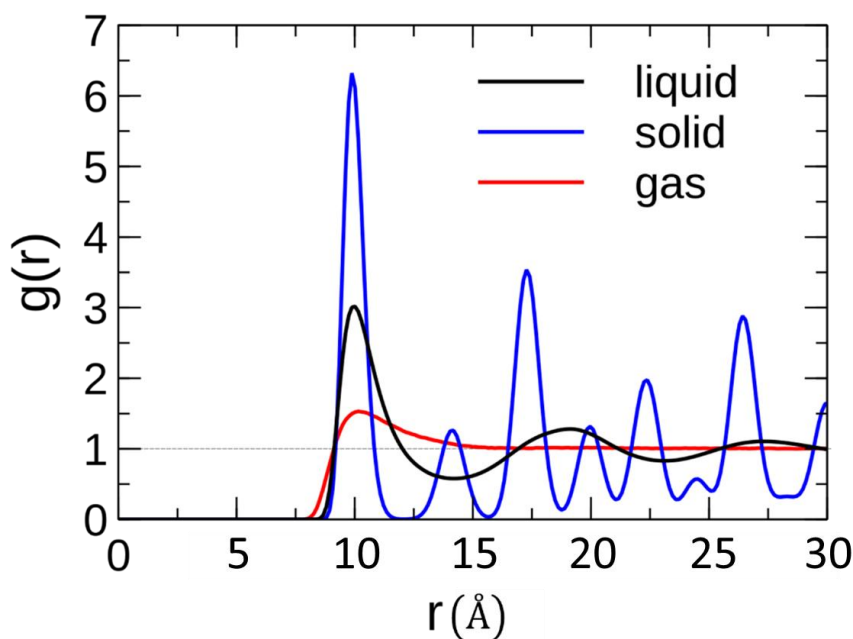
$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho} \quad (75)$$

όπου $\rho(r)$ η μέση πυκνότητα σωματιδίων σε απόσταση r και ρ η συνολική πυκνότητα του συστήματος. Συνεπώς η πιθανότητα να βρεθεί ένα σωματίδιο σε απόσταση r μέσα σε μια περιοχή πάχους dr στη δισδιάστατη περίπτωση (Εικόνα 31) είναι $\iint P(r) dr = \iint 4\pi r^2 g(r) dr$. Η πιο απλή και βασική RDF για ένα σύστημα μορίων που μπορεί να υπολογιστεί αφού έχει αποθηκευτεί η τροχιά από την προσομοίωση της Μοριακής Δυναμικής είναι η RDF μεταξύ των κέντρων μάζας των μορίων. Έχοντας ορίσει τα κέντρα μάζας των μορίων ως σημεία αναφοράς για την RDF, η τοπική πυκνότητα σε απόσταση r είναι $\rho g(r)$. Αν θέλουμε να υπολογίσουμε τον αριθμό των μορίων σε μια περιοχή $r, r + dr$ από το κέντρο μάζας ενός μορίου θα πρέπει να υπολογίσουμε την ποσότητα $\rho 4\pi r^2 dr$ όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 31, όπου ως κόκκινη σφαίρα συμβολίζεται το κέντρο μάζας ενός τυχαίου μορίου ως σημείο αναφοράς και οι κίτρινες και μπλε σφαίρες συμβολίζουν τα υπόλοιπα μόρια στην περίπτωση όπου υπάρχουν διαφορετικά μόρια μεταξύ τους στο σύστημα. Συνεπώς, για να υπολογιστεί η $g(r)$ υπολογίζεται ο λόγος της τοπικής πυκνότητας σωματιδίων προς τη συνολική πυκνότητα για κάθε σημείο και κατασκευάζεται το αντίστοιχο ιστόγραμμα.



Εικόνα 31. Η απεικόνιση των κέντρων μάζας μορίων ως σφαίρες, με ένα κέντρο αναφοράς (κόκκινη σφαίρα) και δυο είδη μορίων (μπλε και κίτρινες σφαίρες).

Στην *Εικόνα 32* παρουσιάζεται η μορφή που μπορεί να έχει η RDF στις τρεις φάσεις ενός υλικού. Όπως παρατηρείται η πρώτη κορυφή είναι ψηλότερη στη στερεά μορφή (μπλε γραμμή) και η χαμηλότερη είναι στην αέρια μορφή (κόκκινη γραμμή) διότι στις χαμηλότερες θερμοκρασίες τα μόρια δεν έχουν μεγάλη ενέργεια να κινηθούν και έτσι η $g(r)$ συγκλίνει πιο αργά στη μονάδα, δηλαδή στην κατάσταση όπου είναι ισοπίθανο να βρεθούν τα μόρια σε απόσταση r από το επιλεγμένο σημείο αναφοράς. Στην υγρή μορφή (μαύρη γραμμή) η πρώτη κορυφή οφείλεται στις δυνάμεις μικρής εμβέλειας (Van der Waals) και στη συνέχεια αφού εξασθενήσουν οι αλληλεπιδράσεις υπάρχει σύγκλιση στη μονάδα. Ανάλογα με τη μορφή που θα έχει ένα στερεό μπορεί να έχει κρυσταλλική διάταξη μακράς εμβέλειας, να είναι πλήρως άμορφο ή να έχει άμορφες και κρυσταλλικές περιοχές. Όσο πιο ξεκάθαρες είναι οι κορυφές στην RDF ενός υλικού στη στερεά μορφή καθώς αυξάνεται η απόσταση r , τόσο πιο καθαρός κρύσταλλος είναι το υλικό και χωρίς άμορφες περιοχές.



Εικόνα 32. Η συνάρτηση ακτινικής κατανομής στις τρεις φάσεις στερεού, υγρού και αέριου για ένα υλικό.

2.4.3 Υπολογισμός Χρονικής Συνάρτησης Αυτοσυσχέτισης

Η χρονική συνάρτηση αυτοσυσχέτισης (TACF) αποτελεί στατιστικό εργαλείο μέτρησης για την χρονική συσχέτιση ενός μεγέθους. Πιο συγκεκριμένα, η TACF χρησιμοποιείται για να ποσοτικοποιήσει το κατά πόσο ένα σήμα ή μια φυσική ποσότητα διατηρεί «μνήμη» της παρελθούσας συμπεριφοράς της με την πάροδο του χρόνου. Μετρά δηλαδή τον βαθμό συσχέτισης της τιμής μιας μεταβλητής σε μια δεδομένη χρονική στιγμή με την τιμή της σε μεταγενέστερο χρόνο, κάτι που συχνά αναφέρεται ως χρονική υστέρηση (time-lag). Υψηλή αυτοσυσχέτιση για μεγάλες χρονικές υστερήσεις υποδηλώνει ότι το σύστημα εξελίσσεται με συσχετισμένο και άρα προβλέψιμο τρόπο καθώς και ότι ο χρόνος για να χάσει το σύστημα την αρχική του «μνήμη» είναι μεγάλος. Χαμηλή χρονική αυτοσυσχέτιση υποδηλώνει ταχύτερη αποσυσχέτιση και άρα πιο τυχαίο τρόπο συμπεριφοράς του συστήματος. Αν ορίσουμε τη μεταβλητή R για ένα σύστημα τότε η TACF για τη μεταβλητή αυτή μπορεί να οριστεί ως εξής:

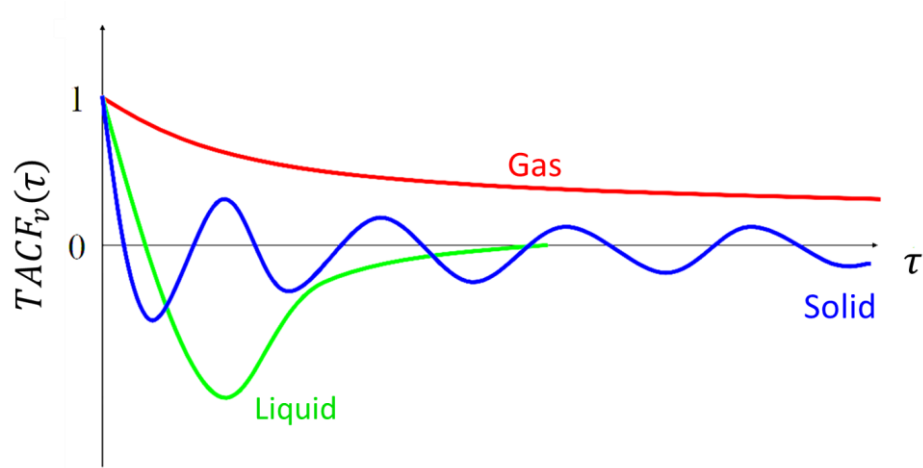
$$TACF_R(\tau) = \frac{\langle R(t)R(t + \tau) \rangle_t}{\langle R(t)^2 \rangle_t} \quad (76)$$

όπου τ η χρονική υστέρηση και t το χρονικό βήμα στο οποίο υπολογίζεται κάθε φορά η μεταβλητή R . Η ποσότητα $\langle R(t)^2 \rangle_t$ στον παρανομαστή χρησιμοποιείται για κανονικοποίηση στη μονάδα.

Στη Μοριακή Δυναμική η TACF αποτελεί ένα θεμελιώδες εργαλείο για την ανάλυση του τρόπου με τον οποίο οι μοριακές ή οι ατομικές ιδιότητες εξελίσσονται με τον χρόνο και για πόσο παραμένουν συσχετισμένες με τις προηγούμενες καταστάσεις τους. Παρέχει πληροφορίες για τη μικροσκοπική δυναμική και τη κινητική συμπεριφορά των σωματιδίων σε ένα σύστημα προσομοίωσης. Για παράδειγμα, η χρονική συνάρτηση αυτοσυσχέτισης της ταχύτητας $TACF_v$ χρησιμοποιείται ευρέως για τη μελέτη της διάχυσης και τη μέτρηση του αντίστοιχου συντελεστή διάχυσης D ως το εμβαδό της επιφάνειας που ορίζει η συνάρτηση $TACF_v$ με τους άξονες (Εικόνα 33). Δηλαδή μπορεί να εκφραστεί ως

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty d\tau \frac{\langle v(t)v(t + \tau) \rangle_t}{\langle v(t)^2 \rangle_t} \quad (77)$$

Υψηλή απόσβεση της $TACF_v$ υποδηλώνει ταχύτερη απώλεια μνήμης και έντονη τυχαιότητα στην κίνηση με υψηλό D , χαρακτηριστικό των αερίων, ενώ πιο αργή απόσβεση δείχνει δομημένη ή περιορισμένη κίνηση, όπως στα υγρά ή τα στερεά με μικρότερο D .



Εικόνα 33. Η $TACF_v$ για τις τρεις φάσεις στερεού, υγρού και αέριου για ένα σύστημα.

Κεφάλαιο 3

Συμπολυμερές PCDTBT

3.1 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

Η μορφολογία των Συζυγών Πολυμερών (ΣΠ) χαρακτηρίζει τις οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες τους, με συνέπεια να υπάρχει αρκετό ενδιαφέρον για τη μελέτη της δομής, των ιδιοτήτων αλλά και τους μηχανισμούς μεταφοράς φορτίου σε αυτά τα υλικά, μέσω προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής (ΜΔ) σε συνδυασμό με υπολογισμούς από πρώτες αρχές (*ab initio*). Πιο συγκεκριμένα, έχουν μελετηθεί ΣΠ όπως το P3HT,^{107–114} το PBTT,^{114–116} το IDTBT,¹¹⁷ το TIFBT,¹¹⁷ το MEH-PPV,¹¹⁸ το PTMA,¹¹⁹ το PCPDTBT,¹²⁰ το TFB,¹²¹ το PDPPTT-T-10¹²² και το CYTOP.¹²³ Για να αποδώσουν σωστά τις μορφολογίες των ΣΠ οι προσομοιώσεις ΜΔ, πρέπει να χρησιμοποιηθεί το κατάλληλο Πεδίο Δυνάμεων (ΠΔ). Ο Wolf και άλλοι¹²⁴ εκτελώντας προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής με πέντε διαφορετικά πεδία δυνάμεων σε συστήματα του πολυμερούς P3HT, παρουσιάζουν την αδυναμία των πεδίων δυνάμεων να περιγράψουν τις διακυμάνσεις της αλυσίδας στον κύριο κορμό του πολυμερούς, αποδεικνύοντας ότι τα ατομικά φορτία των αλυσίδων καθώς και οι παράμετροι των δυναμικών στρέψης των δίδρων γωνιών επηρεάζουν σημαντικά τους μηχανισμούς μεταφοράς φορτίου στο πολυμερές. Έτσι, καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι η παραμετροποίηση του ΠΔ, χρησιμοποιώντας μεθόδους από πρώτες αρχές, είναι κρίσιμη για τη μοντελοποίηση οποιουδήποτε ΣΠ.

Υπάρχουν πολλά γενικευμένα Πεδία Δυνάμεων που μπορεί να χρησιμοποιήσει κανείς για την εκτέλεση μιας προσομοίωσης Μοριακής Δυναμικής ανάλογα με το εκάστοτε σύστημα για την περιγραφή του. Πιο συγκεκριμένα, το OPLS,¹²⁵ το CGenFF,¹²⁶ το GAFF⁹³ και το GROMOS^{127–129} είναι κατασκευασμένα για την περιγραφή οργανικών ενώσεων και μικρών οργανικών μορίων και κατά συνέπεια είναι κατάλληλα για την εκτέλεση προσομοιώσεων ΜΔ τέτοιων συστημάτων. Ωστόσο, είναι γνωστό¹³⁰ ότι αυτά τα ΠΔ αδυνατούν να περιγράψουν με ακρίβεια τα δυναμικά των δίδρων γωνιών μεγαλύτερων οργανικών μορίων και ιδιαίτερα των μακρομορίων και των συζυγή πολυμερών που οι δίδρες γωνίες του κύριου κορμού τους επηρεάζονται πολύ από τη συζυγή δομή τους. Η αδυναμία των ΠΔ να περιγράψουν τα ΣΠ μπορεί να διορθωθεί με την εξειδικευμένη παραμετροποίηση των δίδρων γωνιών των ΠΔ συγκεκριμένα για τα ΣΠ. Έχουν παραμετροποιηθεί αρκετά ΠΔ για την περιγραφή οργανικών

συζυγών ομοπολυμερών. Οι Marcon και Raos ήταν οι πρώτοι που παραμετροποίησαν το MM3¹³¹⁻¹³³ υπολογίζοντας από πρώτες αρχές τα δυναμικά των διέδρων γωνιών μεταξύ των μονομερών και τα μερικά ατομικά φορτία για την περιγραφή κρυσταλλικών ολιγοθειοφαίνων.¹³⁴ Στη συγκεκριμένη έρευνα για τα ολιγοθειοφαίνια, αφού χρησιμοποίησαν το παραμετροποιημένο ΠΔ, συνέκριναν τα αποτελέσματα με ακριβέστερους αλλά και υπολογιστικά πιο απαιτητικούς υπολογισμούς χρησιμοποιώντας μοντέλο με πολύπολα και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η χρήση του μοντέλου με σημειακά ατομικά φορτία είναι καλή προσέγγιση τόσο για την υπολογιστική απόδοση όσο και για την ακρίβεια των υπολογισμών. Σε επόμενη έρευνα τους, αφού χρησιμοποίησαν το μοντέλο των σημειακών ατομικών φορτίων και το παραμετροποιημένο ΠΔ MM3, εκτέλεσαν προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής και μοντελοποίησαν κρυσταλλικά ολιγοφλουορένια¹³⁵ και μελέτησαν την σημαντική επίδραση της πλευρικής αλυσίδας των πολυμερών στη κρυσταλλική δομή. Στο ίδιο πνεύμα υπολογισμού των δυναμικών στρέψης των διέδρων γωνιών και των μερικών ατομικών φορτίων από πρώτες αρχές, έχει παραμετροποιηθεί και το OPLS για πολυθειοφαίνια.^{136,137} Οι συγγραφείς στις εργασίες αυτές παρουσιάζουν ως συμπέρασμα ότι τα δυναμικά στρέψης των διέδρων γωνιών είναι ανεξάρτητα από το μήκος του συζυγούς κύριου κορμού των πολυμερών καθώς και ότι η κατανομή των μερικών ατομικών φορτίων συγκλίνει γρήγορα αυξάνοντας το μήκος της αλυσίδας. Επιπλέον, το OPLS έχει παραμετροποιηθεί και για πολυφλουορένια¹³⁶ και πολυαλκυλοθειοφαίνια,^{138,139} στα οποία αφού εξετάστηκε η δομική συμπεριφορά των πολυμερών μετά την παραμετροποίηση, οι συγγραφείς καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι το ΠΔ και η παραμετροποίηση του επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τις μετρήσεις για τα δομικά μεγέθη και των διαμορφώσεων των αλυσίδων. Από τα πιο διαδεδομένα συζυγή ομοπολυμερή το οποίο εκτός από δότης στα OPV μπορεί να χρησιμοποιηθεί και στα οργανικά τρανζίστορ διότι εμφανίζει κρυσταλλικότητα είναι το P3HT.^{110,113,137,138,140-142} Το συγκεκριμένο πολυμερές έχει μελετηθεί υπολογιστικά όσο αφορά τη δομή του και τις ιδιότητες του καθώς επίσης και έχει παραμετροποιηθεί αφού επιπροσθέτως υπάρχουν και συγκρίσεις μεταξύ ορισμένων παραμετροποιήσεων και της δομικής επίδρασης που επιφέρει η κάθε παραμετροποίηση για το συγκεκριμένο ΣΠ.^{124,143} Σύμφωνα με τα αποτελέσματα υποδεικνύεται η υψηλή σημασία του βελτιστοποιημένου ΠΔ για την μοντελοποίηση του P3HT και τον υπολογισμό διάφορων δομικών μεγεθών του, όπως η ακτίνα περιστροφής, το μήκος εμμονής, το μήκος του τμήματος Kuηη καθώς επίσης και του μήκους συζυγίας του πολυμερούς. Τέλος, στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουν και οι συγγραφείς στις αντίστοιχες έρευνες για το MEH-PPV,¹⁴⁴ το ισοινδιο-θιαιοθειοφαίνιο,¹⁴⁵ τις δικετοπυρρολοπυρρόλες¹⁴⁶ και το PEDOT¹⁴⁷ αφού εξέτασαν τη δομική συμπεριφορά των πολυμερών μετά την παραμετροποίηση του ΠΔ. Παρόλο που δεν υπάρχουν

παραμετροποιήσεις του ΠΔ για συμπολυμερή Δότη-Αποδέκτη (Δ-Α) στη βιβλιογραφία, ο Jackson και άλλοι¹⁴⁸ ανέπτυξαν OPLS παραμέτρους και εξέτασαν την χημική συμπεριφορά με την ύπαρξη διαλύτη για 15 συζυγή συμπολυμερή που παρουσιάζουν μικρό χάσμα μεταξύ των ζωνών και χρησιμοποιούνται σε διατάξεις OPVs και σε διατάξεις OFETs λόγω της εμφάνισης χαμηλής κρυσταλλικότητας. Πιο συγκεκριμένα, αναφέρουν ότι για την υψηλή απόδοση σε μια διάταξη OPV είναι αναγκαία η ύπαρξη χαμηλής κρυσταλλικότητας και όχι υψηλής και επίσης ότι για την επιλογή ενός καλού διαλύτη για το κάθε σύστημα θα πρέπει να μελετηθούν οι δυνάμεις διασποράς που προκαλούνται από την π-συζυγή δομή του συστήματος, διότι αυτές καθορίζουν την ενέργεια διάλυσης.

Το πολυμερές poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)], γνωστό ως PCDTBT, είναι ένα συζυγές συμπολυμερές Δ-Α, στο οποίο το μονομερές δότης ηλεκτρονίων είναι η καρβαζόλη και γεφυρώνεται με το μονομερές δέκτη ηλεκτρονίων την βενζοθειαζόλη μέσω θειοφαινίων και προσφέρει χαμηλό οπτικό χάσμα 1.8 eV.¹⁴⁹ Το PCDTBT μπορεί να παρασκευαστεί με χαμηλό κόστος, απλές, αξιόπιστες και μαζικής παραγωγής διαδικασίες¹⁵⁰ και αν συνδυαστεί με το PC70BM ως δέκτη ηλεκτρονίων στο φωτοενεργό υλικό μιας ετεροδομής OPV, προσφέρει απόδοση μετατροπής ισχύος (PCE) έως 7.5% και χρόνο ζωής έως 7 χρόνια.^{150,151} Για να αυξηθεί η PCE, το PCDTBT έχει ερευνηθεί πειραματικά σε συζεύξεις με πορφυρίνες γαλλίου,¹⁵² με νανοπετάλια γραφενίου,¹⁵³ με φθοριωμένους πολυτοιχωματικούς νανοσωλήνες άνθρακα,¹⁵⁴ με δομές ενεργού υλικού από ημιδιαφανείς οιονεί-ετεροδομές,¹⁵⁵ με OPVs που περιέχουν μη φουλερενικούς αποδέκτες ηλεκτρονίων,¹⁵⁶ με υδατικές διασπορές νανοσωματιδίων από PCDTBT:PC70BM¹⁵⁷ και με κολλοειδείς νανοκρυστάλλους Cu₂ZnSnS₄.¹⁵⁸ Πειραματικά έχουν μελετηθεί οι δομικές, οι οπτικές και οι θερμικές ιδιότητες του PCDTBT,⁴⁶ αλλά υπάρχουν και υπολογιστικές μελέτες για τις αντίστοιχες ιδιότητες. Ο Kawanabe και άλλοι¹⁵⁹ εκτέλεσαν προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής μελετώντας της δομική συμπεριφορά του PCDTBT σε διαλύτη με τολουόλιο και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι έχει χαμηλή διαλυτότητα και χρειάζεται μεγάλους χρόνους ισορρόπησης. Επίσης αναφέρουν ότι οι πλευρικές αλυσίδες αποτρέπουν την περιστροφή των θειοφαινίων με αποτέλεσμα την αύξηση του συζυγού μήκους, τη βελτίωση της επεξεργασίας του και την εμφάνιση υψηλότερης απόδοσης PCE για τη πιθανή χρήση του σε διατάξεις OPV ή σε στρώματα μεταφοράς οπών. Ο Franco¹⁶⁰ διερεύνησε τις δομικές και οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες του PCDTBT με υπολογισμούς πρώτων αρχών συναρτησιακών της πυκνότητας (DFT) καθώς και χρονοεξαρτώμενων πρώτων αρχών (TD-DFT) για διαφορετικά μήκη των πλευρικών αλυσίδων και κατέληξε στο συμπέρασμα ότι το μήκος της πλευρικής αλυσίδας δεν

έχει σημαντική επίδραση στις ιδιότητες του PCDTBT. Ο Van den Brande και οι συνεργάτες του¹⁶¹ μελέτησαν με TD-DFT τις μονές διεγέρσεις φορτίων σε διαφορετικές διεπιφάνειες διαφορετικών συστημάτων μεταξύ 5 πολυμερών που χρησιμοποιούνται ως δότες ηλεκτρονίων σε διατάξεις OPVs καθώς και του PCDTBT με αποδέκτη ηλεκτρονίων για όλα τα συστήματα το PCBM και αναφέρουν ότι υπάρχει χαμηλή επικάλυψη των ολοκληρωμάτων μεταφοράς φορτίου των δοτών με το PCBM. Τέλος, ο Li και Lagowski¹⁶² διερεύνησαν τη μεταφορά φορτίου σε διαφορετικές διαμορφώσεις και παραλλαγές ατόμων στον κύριο κορμό του PCDTBT, χρησιμοποιώντας την εξίσωση του Marcus για τον ρυθμό μεταπήδησης ηλεκτρονίων, ιεραρχικά με υπολογισμούς σε πολλές κλίμακες και συγκρίνουν με πειραματικά δεδομένα. Τα αποτελέσματα τους καταδεικνύουν την υψηλότερη κινητικότητα φορέων στο σύστημα με το καθαρό PCDTBT και βρίσκονται σε συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα, αν και όπως αναφέρουν οι συγγραφείς, έχουν χρησιμοποιήσει πολλές προσεγγίσεις για τον υπολογισμό των μεγεθών που χρησιμοποιούνται στην εξίσωση του Marcus.

Με βάση τα όσα αναφέρθηκαν, η παραμετροποίηση του ΠΔ είναι σημαντική για τις δομικές ιδιότητες των ομοπολυμερών και των συμπολυμερών. Για το συμπολυμερές PCDTBT δεν έχει γίνει καμία παραμετροποίηση του ΠΔ και επιπλέον δεν έχουν μελετηθεί οι δομικές ιδιότητες ούτε υπολογιστικά αλλά ούτε και πειραματικά. Σε αυτή τη μελέτη για το PCDTBT, παρουσιάζεται η παραμετροποίηση του πλήρως ατομιστικού Γενικευμένου Πεδίου Δυνάμεων Amber (GAFF) για την μοντελοποίηση του συγκεκριμένου συμπολυμερούς με ακρίβεια. Εφαρμόζοντας υπολογισμούς από πρώτες αρχές (*ab initio*) παραμετροποιήθηκαν όλες οι διέδρες στον κύριο κορμό (backbone) του PCDTBT και υπολογίσθηκαν τα ατομικά φορτία για την αναπαράσταση του PCDTBT σε μεγάλη πολυμερική αλυσίδα. Επιπλέον, εκτελέσθηκαν προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής μεγάλης κλίμακας σε διαφορετικά олиγομερή και με διαφορετικές αρχικές διαμορφώσεις του PCDTBT ώστε να αποδειχθεί η εγκυρότητα του νέου πεδίου δυνάμεων με τον υπολογισμόν διάφορων δομικών ιδιοτήτων του, όπως το μήκος εμμονής, το μήκος του τμήματος Kuhn και η θερμοκρασία μετάβασης στην υαλώδη κατάσταση. Τα αποτελέσματα συγκρίνονται με τα υπάρχοντα βιβλιογραφικά δεδομένα.

3.2 Υπολογιστικές Μέθοδοι

3.2.1 Πεδίο Δυνάμεων

Η μοντελοποίηση του PCDTBT βασίζεται στο Γενικευμένο Πεδίο Δυνάμεων Amber (GAFF),⁹³ το οποίο εκφράζει την συνολική δυναμική ενέργεια του συστήματος ως άθροισμα των ατομικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των δεσμικών και μη δεσμικών ατόμων ως $E_{tot} = E_b + E_{nb}$. Οι δεσμικές αλληλεπιδράσεις περιλαμβάνουν τις ταλαντώσεις δεσμών και τις περιστροφές απλών και δίδρων γωνιών και εκφράζονται ως εξής:

$$E_b = \sum_{bonds} k_r (r - r_{eq})^2 + \sum_{angles} k_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{dihedrals} \sum_n \frac{V_n}{2} (1 + \cos(n\phi - \gamma)) \quad (78)$$

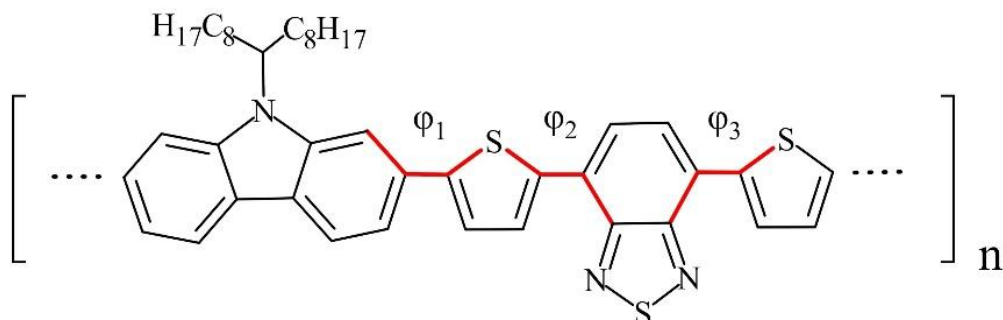
όπου με k_r , k_θ εκφράζονται οι σταθερές ταλάντωσης για τους δεσμούς και τις απλές γωνίες αντίστοιχα και με r_{eq} , θ_{eq} οι αντίστοιχες αποστάσεις ισορροπίας. Οι όροι που περιγράφουν το δυναμικό για τις περιστροφές των δίδρων γωνιών εκφράζονται με την αποκομμένη σειρά Fourier, όπου V_n , n , γ είναι το πλάτος, η πολλαπλότητα και η φάση αντίστοιχα. Οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις περιλαμβάνουν τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις Coulomb και τις Van der Waals (VdW) αλληλεπιδράσεις και εκφράζονται ως εξής:

$$E_{nb} = \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{i < j} \varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (79)$$

όπου με q_i εκφράζονται τα ατομικά φορτία και με r_0 , ε εκφράζονται η απόσταση ισορροπίας και το βάθος δυναμικού στο δυναμικό Lennard-Jones. Η απόσταση r_0 είναι η απόσταση την οποία το δυναμικό Lennard-Jones παίρνει την ελάχιστη τιμή και αν στην εξίσωση (79) εισάγουμε όπου $r_0 = 2^{1/6}\sigma$, προκύπτει η εξίσωση (30) για την έκφραση του δυναμικού Lennard-Jones.

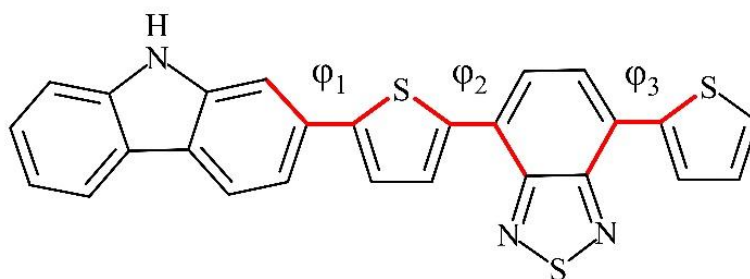
3.2.2 Παράμετροι Διέδρων Γωνιών

Στην *Εικόνα 34* παρουσιάζεται η βασική επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυμερούς, ή αλλιώς ένα μονομερές του PCDTBT και με κόκκινο χρώμα έχουν απεικονιστεί οι διέδρες γωνίες που χαρακτηρίζουν τον κύριο κορμό του πολυμερούς και χρειάζονται παραμετροποίηση.



Εικόνα 34. Το μονομερές του PCDTBT. Οι διέδρες του κύριου κορμού φ_1 , φ_2 , φ_3 έχουν σηματοδοτηθεί με κόκκινο χρώμα.

Για να υπολογισθούν τα ενεργειακά διαγράμματα των διέδρων γωνιών φ_1 , φ_2 , φ_3 , το μονομερές απλοποιήθηκε αφαιρώντας τις πλευρικές του αλυσίδες και προστέθηκαν υδρογόνα στη θέση τους. Το αποτέλεσμα παρουσιάζεται στην *Εικόνα 35*.

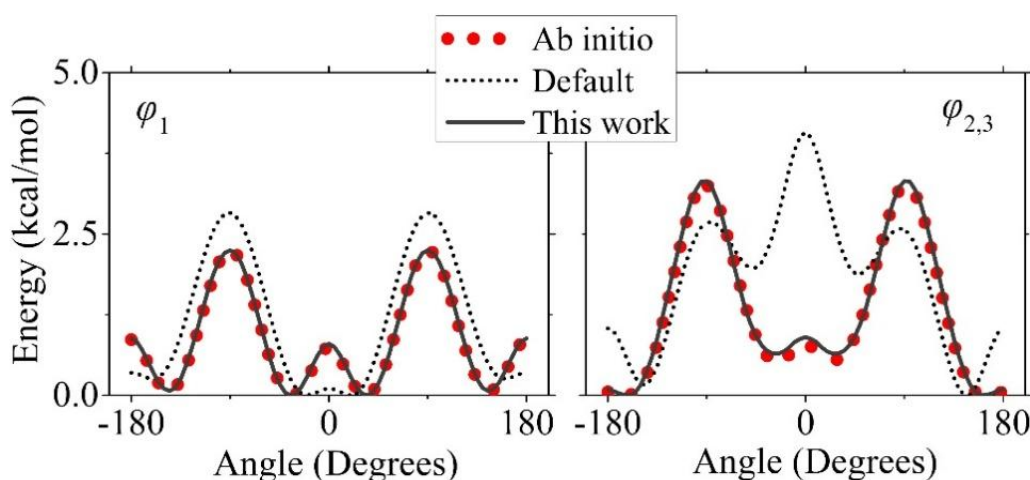


Εικόνα 35. Το μονομερές του PCDTBT χωρίς τις πλευρικές αλυσίδες. Οι διέδρες του κύριου κορμού φ_1 , φ_2 , φ_3 έχουν σηματοδοτηθεί με κόκκινο χρώμα.

Αρχικά, εκτελέστηκαν υπολογισμοί από πρώτες αρχές (ab initio) για την ανίχνευση της βέλτιστης γεωμετρίας του μονομερούς με επίπεδο θεωρίας την LC-ωPBE¹⁶³ (Long-Range Corrected ωPBE) και συνάρτηση βάσης την 6-31G(d,p). Η βελτιστοποιημένη δομή του μονομερούς χρησιμοποιήθηκε ως σημείο αναφοράς και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν συνεχείς γεωμετρικές βελτιστοποιήσεις της δομής με επιλεγμένη τη μία διέδρη σε σταθερή τιμή ενώ οι υπόλοιποι βαθμοί ελευθερίας της δομής να είναι ελεύθεροι. Η συγκεκριμένη διαδικασία επαναλήφθηκε ανά 5° μοίρες για τη κάθε διέδρη φ_1 , φ_2 , φ_3 αντίστοιχα ώστε να

σχηματιστούν τα ενεργειακά διαγράμματα περιστροφής των διέδρων γωνιών με υπολογισμούς από πρώτες αρχές.

Τα ενεργειακά διαγράμματα περιστροφής για τις διέδρες γωνίες $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ υπολογίσθηκαν χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους του GAFF για το μονομερές του PCDTBT και παρουσιάζονται στην *Εικόνα 36* μαζί με τα διαγράμματα από πρώτες αρχές. Λόγω συμμετρίας, υπολογίσθηκε ο μέσος όρος των διέδρων γωνιών φ_2, φ_3 και αναφέρεται ως $\varphi_{2,3}$. Είναι φανερό πως οι θέσεις των ελαχίστων, των μεγίστων καθώς και το ενεργειακό πλάτος στα διαγράμματα με τις προεπιλεγμένες παραμέτρους (Default) του GAFF δεν είναι σωστά, με την $\varphi_{2,3}$ να παρουσιάζει τη μεγαλύτερη διαφορά.



Εικόνα 36. Τα ενεργειακά διαγράμματα περιστροφής από πρώτες αρχές (*ab initio*, κόκκινα σημεία) μαζί με τις προεπιλεγμένες παραμέτρους (Default) του GAFF (μαύρα σημεία) για την φ_1 (αριστερή εικόνα) και για την $\varphi_{2,3}$ (δεξιά εικόνα). Η μαύρη γραμμή απεικονίζει την ενεργειακή καμπύλη περιστροφής με την παραμετροποίηση του GAFF (*This work*).

Οι όροι στρέψης V_n για τις διέδρες γωνίες $\varphi_1, \varphi_{2,3}$ πρέπει να προσαρμοστούν έτσι ώστε η συνολική δυναμική ενέργεια του GAFF να συμπίπτει με την αντίστοιχη δυναμική ενέργεια υπολογισμένη από πρώτες αρχές. Για το σκοπό αυτό η συνολική δυναμική ενέργεια μπορεί να εκφραστεί ως εξής

$$E_{tot}(\varphi) = E_0(\varphi) + V(\varphi) \quad (80)$$

όπου ο όρος $V(\varphi)$ είναι το δυναμικό στρέψης της γωνίας φ , η οποία αναφέρεται στην φ_1 ή την $\varphi_{2,3}$ αντίστοιχα. Ο όρος $E_0(\varphi)$ αναφέρεται στις υπόλοιπες συνεισφορές όλων των άλλων όρων (όπως π.χ του δυναμικού ταλάντωσης των δεσμών, των VdW αλληλεπιδράσεων κτλ) καθώς επίσης και όλων των άλλων διέδρων στη συνολική δυναμική ενέργεια. Το $E_0(\varphi)$ υπολογίσθηκε

θέτοντας μηδενικές τις αντίστοιχες παραμέτρους στρέψης στο GAFF για τη διέδρη γωνία φ και στη συνέχεια εκτελώντας περιστροφές γύρω από τη γωνία φ με γεωμετρική βελτιστοποίηση του μονομερούς ανά 5° μοίρες. Στη συνέχεια, αφού αφαιρέθηκε ο όρος $E_0(\varphi)$ από την ενεργειακή καμπύλη υπολογισμένη από πρώτες αρχές, ο όρος $V(\varphi)$ υπολογίστηκε με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων, με την προσαρμογή του σε σειρά Fourier:

$$V(\varphi) = \sum_n \frac{V_n}{2} (1 + \cos(n\varphi - \gamma)) \quad (81)$$

θέτοντας $\gamma = 180^\circ$. Η προσαρμογή πραγματοποιήθηκε έως τους όρους V_4 και V_6 για τις φ_1 και $\varphi_{2,3}$ αντίστοιχα. Οι παράμετροι παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.

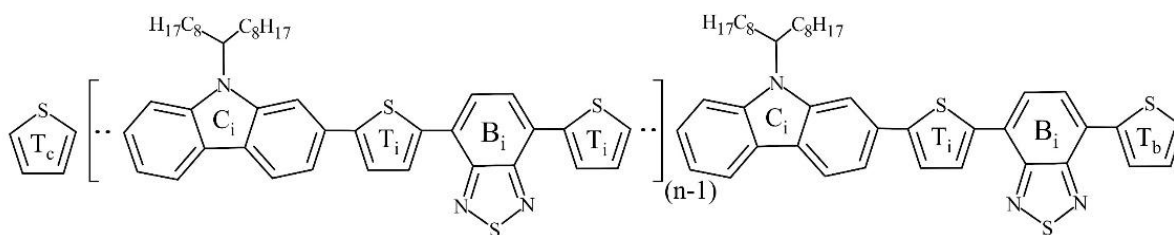
Πίνακας 2. Οι παράμετροι στρέψης για τις διέδρες φ_1 και $\varphi_{2,3}$ (σε kcal/mol).

	V_1	V_2	V_4	V_6
φ_1	-0.0429	2.2460	-0.2588	
$\varphi_{2,3}$	1.0358	4.0936	0.2693	0.1345

3.2.3 Μερικά Ατομικά Φορτία

Η φιλοσοφία για τον υπολογισμό των μερικών ατομικών φορτίων είναι η εξής: Αρχικά, να υπολογισθούν τα μερικά ατομικά φορτία ικανά να αναπαραστήσουν μια θεωρητικά άπειρη αλυσίδα πολυμερούς και επιπλέον τα φορτία αυτά να μπορούν να περιγράψουν διαφορετικές διαμορφώσεις μεταξύ των διαδοχικών μονομερών στην αλυσίδα. Για να επιτευχθεί χωρίς τεράστιο υπολογιστικό κόστος το προηγούμενο εγχείρημα το PCDTBT διασπάστηκε σε τέσσερεις διαδοχικές υποομάδες, τη καρμπαζόλη (C), το θειοφαίνιο (T), τη βενζοθειαζόλη (B) και το θειοφαίνιο (T) αντίστοιχα. Επιπλέον, τέθηκε η σύμβαση ότι οποιαδήποτε αλυσίδα PCDTBT θα αρχίζει και θα τελειώνει με θειοφαίνιο. Κατά συνέπεια, πέντε διαφορετικές μονάδες χρησιμοποιήθηκαν, C_i , B_i , T_i (μέσα στην αλυσίδα), T_c (στο τέλος της αλυσίδας, δίπλα από το C) και T_b (στο τέλος της αλυσίδας, δίπλα από το B). Στη συνέχεια διαφορετικά διμερή δημιουργήθηκαν, δύο αλυσίδες A και δύο B αντίστοιχα με διαφορετική σειρά στις υποομάδες που αναφέρθηκαν. A: $CTBT_iC_iT_iBT_b$ και B: $BTCT_iB_iT_iCT_c$. Η μία αλυσίδα A δημιουργήθηκε με διαμόρφωση E και η άλλη με διαμόρφωση Z και αντίστοιχα δημιουργήθηκαν οι δυο αλυσίδες B. Στην διαμόρφωση E οι πλευρικές αλυσίδες έχουν την ίδια κατεύθυνση, ενώ στην Z έχουν αντίθετη. Τα μερικά ατομικά φορτία υπολογίστηκαν με προσαρμογή πρώτων αρχών ταυτόχρονα και για τις δυο διαμορφώσεις E, Z.

Χρησιμοποιώντας τα υπολογισμένα μερικά ατομικά φορτία για τις πέντε μονάδες, η μοντελοποίηση του πολυμερούς είναι δυνατή με η επαναλήψεις του μονομερούς όπως παρουσιάζεται στην *Εικόνα 37* ως $T_c (C_i T_i B_i T_i)_{n-1} \cdots C_i T_i B_i T_b$. Τα φορτία του θειοφαινίου T_i υπολογίσθηκαν ως ο μέσος όρος των τεσσάρων διαφορετικών θειοφαινίων T_i των αλυσίδων A,B. Τα φορτία για τις τελικές μονάδες T_c και T_b προέρχονται από τις αλυσίδες B και A αντίστοιχα. Τα φορτία κανονικοποιήθηκαν και παρέχονται στους Πίνακες στο Συμπληρωματικό Υλικό του Παραρτήματος Α. Όλοι οι υπολογισμοί *ab initio* για την προέλευση των μερικών φορτίων πραγματοποιήθηκαν με το πακέτο λογισμικού Gaussian.¹⁶⁴

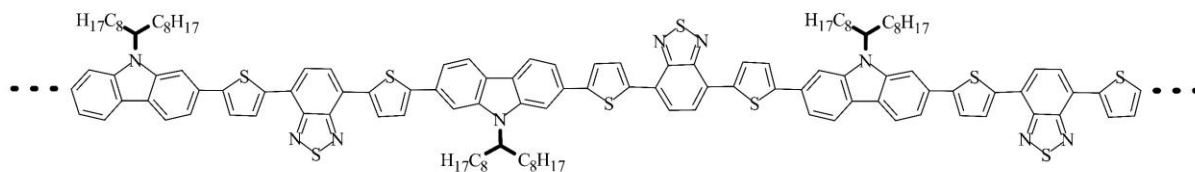


Εικόνα 37. Μοντέλο PCDTBT που δημιουργήθηκε από τις ξεχωριστές υποομάδες.

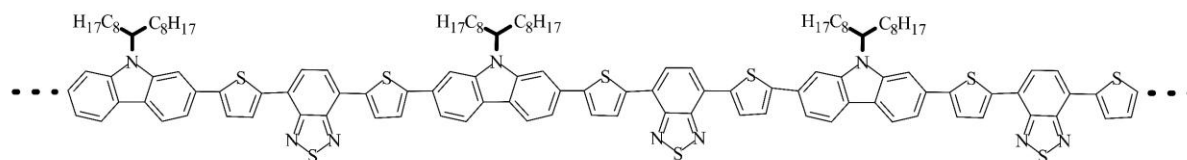
3.2.4 Προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής

Προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής εκτελέσθηκαν για συστήματα κουτιών προσομοίωσης με περιοδικές συνθήκες για ολιγομερή PCDTBT με 6, 8 και 16 μονομερή, τα P6, P8 και P16. Για κάθε ολιγομερές δύο διαφορετικές διαμορφώσεις E και Z δημιουργήθηκαν όπως φαίνεται στη παρακάτω εικόνα εκτός από το P16 που δημιουργήθηκε μόνο η E. Συνολικά δημιουργήθηκαν οι αλυσίδες P6E, P6Z, P8E, P8Z και P16E. Στην διαμόρφωση E οι πλευρικές αλυσίδες έχουν αντίθετη κατεύθυνση και κατασκευάστηκε θέτοντας τη γωνία μεταξύ δυο διαδοχικών μονομερών στις 150° μοίρες, ενώ στη διαμόρφωση Z οι πλευρικές αλυσίδες έχουν την ίδια κατεύθυνση και κατασκευάστηκε θέτοντας την αντίστοιχη γωνία μεταξύ των διαδοχικών μονομερών στις 40° μοίρες.

E



Z



Εικόνα 38. Σχηματική αναπαράσταση των PCDTBT ολιγομερών σε δυο διαφορετικές διαμορφώσεις ανάλογα την κατεύθυνση των πλευρικών αλυσίδων.

Τα διαφορετικά κουτιά προσομοίωσης δημιουργήθηκαν με το PACKMOL¹⁶⁵ τοποθετώντας σε τυχαίες θέσεις 167 PCDTBT εξαμερή, 125 οκταμερή και 25 δεκαεξαμερή σε κυβικό κουτί χαμηλής πυκνότητας, σιγουρεύοντας ότι δεν υπάρχουν ατομικές επικαλύψεις. Μετά από μια μικρή ελαχιστοποίηση για να ισορροπήσουν οι αποστάσεις μεταξύ των αλυσίδων, τα πέντε κουτιά εξισορροπήθηκαν στο ισόθερμο-ισοβαρές (NPT) σύνολο σε υψηλή θερμοκρασία 1100 K ώστε να επέλθει δομική ισορροπία γρήγορα και να παραμείνει σε υγρή μορφή το σύστημα. Οι χρόνοι εξισορρόπησης για τη ΜΔ είναι 60, 135 και 780 για το P6, το P8 και το P16 αντίστοιχα. Μετρήσεις έγιναν για έξτρα χρόνους των 15 ns (P6), 20 ns (P8) και 120 ns (P16). Επιπλέον, δημιουργήθηκε κουτί προσομοίωσης P8Z με τις προεπιλεγμένες (default) παραμέτρους του GAFF για σύγκριση. Όλες οι προσομοιώσεις ΜΔ εκτελέστηκαν με το NAMD¹⁶⁶ σε πίεση 1 atm και χρονικό βήμα 1 fs. Για τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας εφαρμόστηκε η μέθοδος PME¹⁶⁷ με μέγεθος πλέγματος 1 Å. Για τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις ορίστηκε απόσταση αποκοπής στα 10 Å με συνάρτηση εναλλαγής στα 9 Å. Οι δεσμοί μεταξύ των βαρύτερων ατόμων και των υδρογόνων κρατήθηκαν σταθεροί και οι αποστάσεις ισορροπίας τους καθορίστηκαν από τον αλγόριθμο SHAKE.

3.3 Αποτελέσματα

3.3.1 Δομική Εξισορρόπηση των Συστημάτων

Για τη δομική εξισορρόπηση των πέντε συστημάτων PCDTBT υπολογίσθηκε η συνάρτηση $P_2(TACF(\tau))$, όπου $P_2(x) = (3x^2 - 1)/2$ είναι το πολυώνυμο Legendre δεύτερης τάξης και η $TACF(\tau)$ είναι η χρονική συνάρτηση αυτοσυσχέτισης του διανύσματος άκρο-προς-άκρο (end-to-end), οριζόμενη ως:

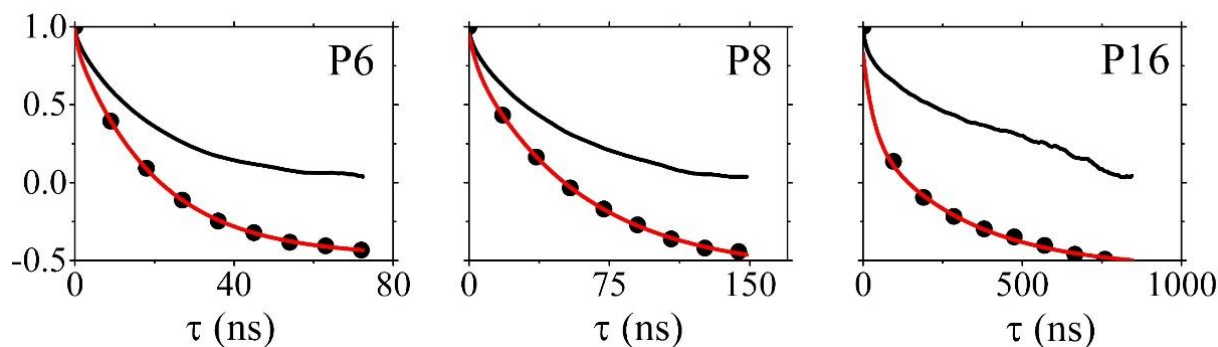
$$TACF(\tau) = \langle \mathbf{u}_{ee}(\tau) \cdot \mathbf{u}_{ee}(0) \rangle \quad (82)$$

όπου $\mathbf{u}_{ee}(\tau)$ είναι το μοναδιαίο διάνυσμα κατά μήκος της ευθείας που συνδέει τα δύο άκρα της ολιγομερούς αλυσίδας του PCDTBT. Η συνάρτηση $P_2(TACF(\tau))$ μπορεί να γραφεί και ως εξής:

$$P_2(TACF(\tau)) = A_1 \exp(-\tau/\tau_f) + A_2 \exp(-\tau/\tau_b) + B \quad (83)$$

όπου A_1 , A_2 και B είναι σταθερές. Οι χαρακτηριστικοί χρόνοι τ_f και τ_b αντιστοιχούν στις γρήγορες και αργές διεργασίες χαλάρωσης των διέδρων γωνιών αντίστοιχα. Πιο συγκεκριμένα, ο γρήγορος χρόνος χαλάρωσης τ_f αντιστοιχεί στο δυναμικό περιστροφής των διέδρων γωνιών γύρω από τις ελάχιστες τιμές τους, ενώ ο αργός χρόνος χαλάρωσης τ_b αντιστοιχεί στις μεταβάσεις των διέδρων γωνιών μεταξύ των θέσεων ισορροπίας τους ξεπερνώντας τα ενεργειακά φράγματα μεταξύ των θέσεων αυτών. Ο χρόνος χαλάρωσης τ_f και τ_b δεν παρουσιάζουν εξάρτηση από τις αρχικές διαμορφώσεις E και Z του πολυμερούς όπως και όλες οι ποσότητες που έχουν υπολογισθεί αντίστοιχα. Συνεπώς μόνο οι μέσοι όροι των υπολογισμένων ποσοτήτων των διαμορφώσεων E και Z για κάθε ολιγομερές παρουσιάζονται, ενώ πιο λεπτομερείς μετρήσεις υπάρχουν στο Παράρτημα Α. Επιπλέον τα στατιστικά σφάλματα σε όλα τα γραφήματα υπολογίσθηκαν με τη μέθοδο μέσης τιμής κατά τμήματα (block average method)¹⁶⁸ και παραλείφθηκαν διότι είναι μικρότερα από το μέγεθος των συμβόλων.

Στη παρακάτω εικόνα παρουσιάζονται η $TACF(\tau)$ και η $P_2(TACF(\tau))$ για τα P6, P8 και P16 στη θερμοκρασία $T = 1100$ K.



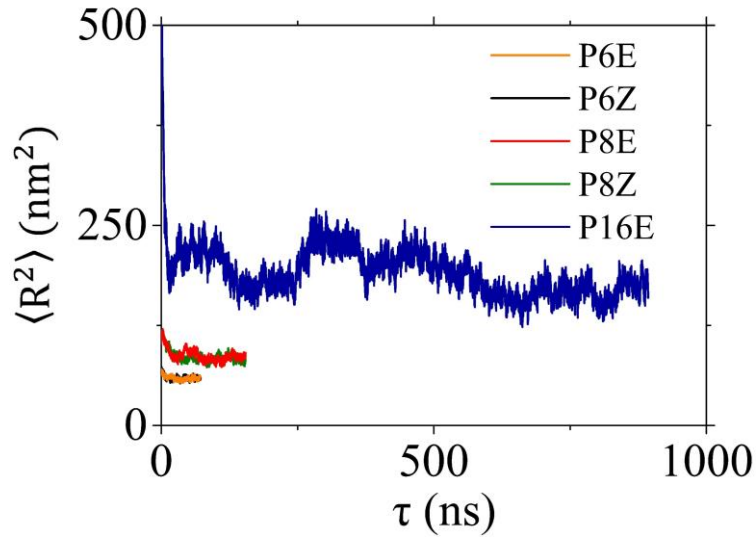
Εικόνα 39. Χρονικές συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης άκρο-προς-άκρο (TACF) (μαύρες γραμμές), $P_2(TACF(\tau))$ (μαύρα σημεία) και εκθετική προσαρμογή (κόκκινη γραμμή) για τα P6, P8 και P16 σε θερμοκρασία $T=1100$ K.

Οι χαρακτηριστικοί χρόνοι τ_f και τ_b παρουσιάζονται στον Πίνακα 3 για τα P6, P8 και P16 σε θερμοκρασία $T=1100$ K.

Πίνακας 3. $P_2(TACF(\tau))$ χρόνοι χαλάρωσης (σε ns) για τα P6, P8 και P16 σε θερμοκρασία $T=1100$ K.

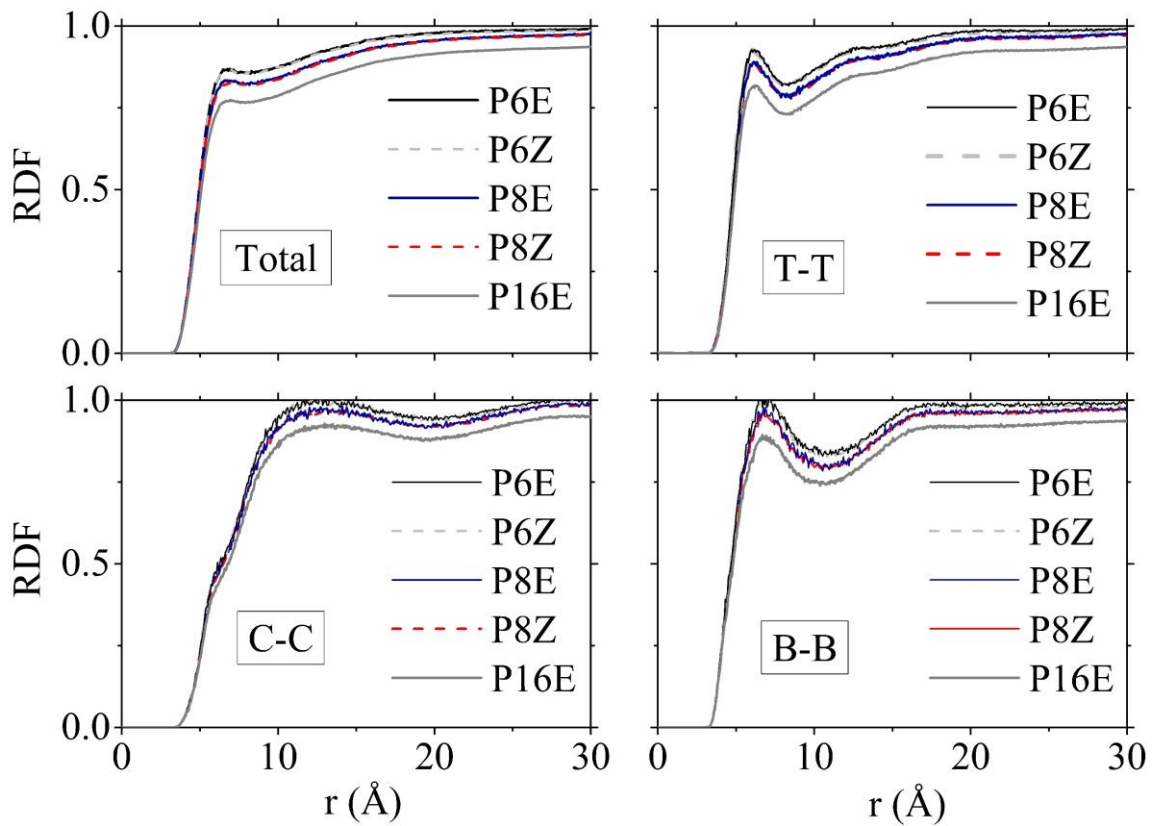
	τ_f	τ_b
P6	0.98	10.72
P8	2.50	25.27
P16	28.69	287.20

Όσο μεγαλύτερη είναι η αλυσίδα τόσο περισσότερο χρόνο χρειάζεται το σύστημα ώστε να ισορροπήσει στην θερμοκρασία των 1100 K. Το γεγονός αυτό παρατηρείται εκτός από τον χρόνο που χρειάζεται η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης του διανύσματος άκρο-προς-άκρο να μηδενιστεί και στον χρόνο ισορροπίας άλλων μεγεθών όπως είναι το τετράγωνο του μέτρου του διανύσματος άκρο-προς-άκρο που παρουσιάζεται στην *Εικόνα 40*.



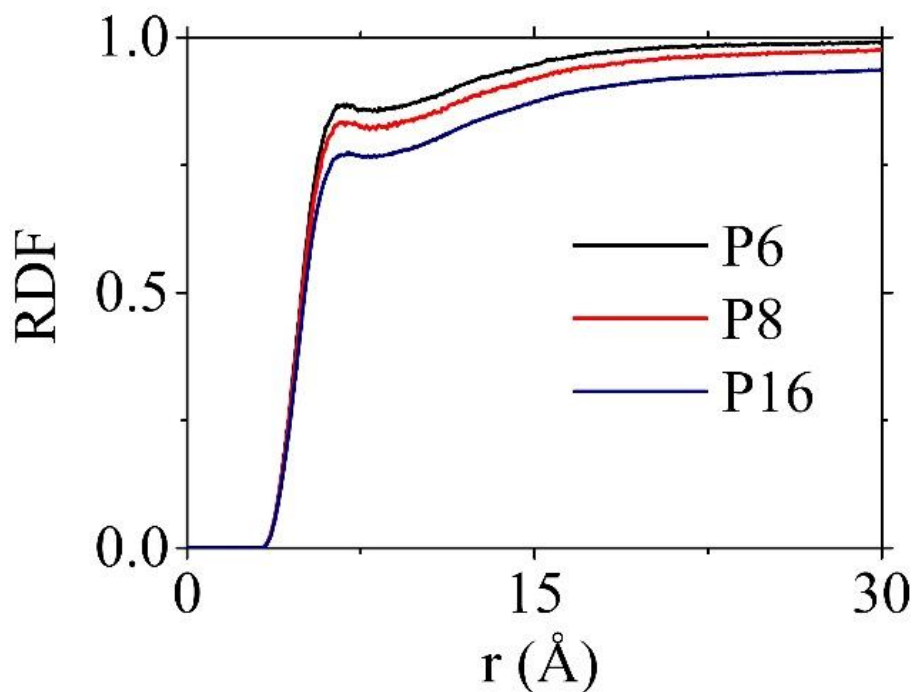
Εικόνα 40. Το τετράγωνο του μέτρου του διανύσματος άκρο σε άκρο για όλα τα PCDTBT συστήματα σε θερμοκρασία $T=1100K$.

Για να βεβαιώσουμε ότι τα συστήματα των πέντε ολιγομερών έχουν άμορφη δομή υπολογίσθηκαν οι μερικές RDF έχουν για τις C, B και T υποομάδες και παρουσιάζονται στην Εικόνα 41 .



Εικόνα 41. Μερικές RDF για όλες τις αλυσίδες PCDTBT σε θερμοκρασία $T=1100 K$.

Οι μέσοι όροι των συνολικών ακτινικών συναρτήσεων κατανομής (RDFs) των κέντρων μάζας μεταξύ των τεσσάρων υποομάδων που αποτελούν το PCDTBT (οι C, T, B, T) παρουσιάζονται στην *Εικόνα 42*.



Εικόνα 42. Συνολικές ακτινικές συναρτήσεις κατανομής (RDFs) για τα P6, P8 και P16 σε θερμοκρασία $T = 1100$ K.

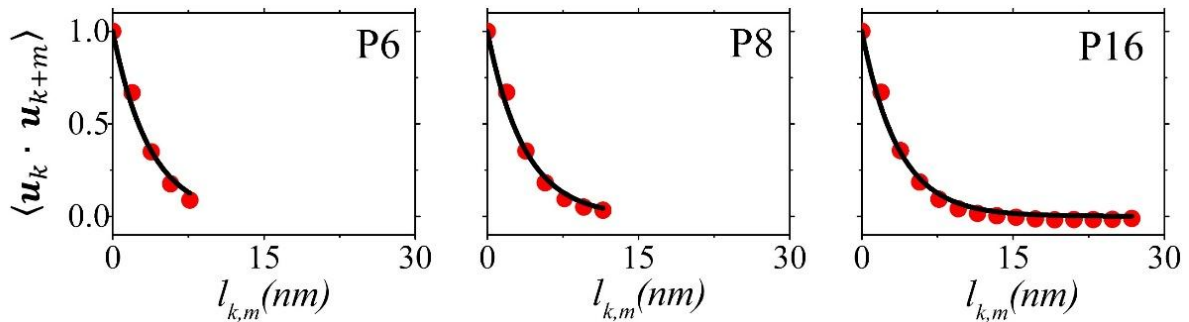
3.3.2 Ακαμψία της Αλυσίδας

Το μήκος εμμονής (persistence length) και το μήκος του τμήματος Kuhn (Kuhn length) είναι δομικά μεγέθη που χαρακτηρίζουν την ακαμψία μιας πολυμερικής αλυσίδας.¹⁶⁹ Το μήκος εμμονής εκφράζει το μήκος της αλυσίδας στο οποίο το τέλος του έχει «μνήμη» σε σχέση με την αρχή του. Η «μνήμη» αυτή εκφράζεται ως η διατήρηση της ικανότητας στρέψης όλων των σημείων στον κύριο κορμό της αλυσίδας που περιέχονται στο τμήμα του μήκους εμμονής έως γωνία $\pm 90^\circ$ ως προς την αρχή του τμήματος. Το μήκος εμμονής μπορεί να εκφραστεί μαθηματικά ως η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης των γωνιών (και συγκεκριμένα των συνημίτονων των γωνιών) που σχηματίζουν τα επαναλαμβανόμενα μονομερή μεταξύ τους κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας. Το μήκος τμήματος Kuhn, χρησιμοποιείται για την περεταίρω απλούστευση της μοντελοποίησης της αλυσίδας. Πιο συγκεκριμένα, η αλυσίδα του πολυμερούς χωρίζεται σε άκαμπτα τμήματα Kuhn, καθένα από τα οποία συνδέεται με το προηγούμενο με βήμα τυχαίου περιπάτου και είναι ελεύθερο να κινηθεί ως προς οποιαδήποτε κατεύθυνση. Τα μήκη εμμονής και τμήματος Kuhn μπορούν να μετρηθούν πειραματικά με

μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM),^{170–172} πειραμάτων ιξώδους^{173,174} και με σκέδαση νετρονίων μικρής γωνίας.^{175–177} Το μήκος εμμονής έχει συσχετισθεί επίσης με την οπτική απορρόφηση σε διάφορα πολυμερή.¹⁷⁸ Προσδιορίστηκε μέσω του υπολογισμού της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης των διανυσμάτων που είναι εφαπτόμενα μεταξύ των διαδοχικών μονομερών και της προσαρμογής της στην εκθετική συνάρτηση:

$$\langle \mathbf{u}_k \cdot \mathbf{u}_{k+m} \rangle = \exp(-l_{k,m}/l_p) \quad (84)$$

όπου l_p είναι το μήκος εμμονής, $\mathbf{u}_k$, $\mathbf{u}_{k+m}$ είναι τα μοναδιαία διανύσματα εφαπτόμενα στα διαδοχικά μονομερή $k, k+m$ και $l_{k,m}$ είναι το συνολικό μήκος της αλυσίδας από το k μονομερές έως το $k+m$ αντίστοιχα. Στην *Εικόνα 43* παρουσιάζονται οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης και η προσαρμογή της για τα P6, P8 και P16.



Εικόνα 43. Οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης ως συνάρτηση των $l_{k,m}$ (κόκκινα σημεία) και η αντίστοιχη εκθετική προσαρμογή τους (μαύρες καμπύλες) για τα P6, P8 και P16.

Το μήκος Kuhn (l_k) υπολογίστηκε από τη σχέση:

$$l_k = \frac{\langle R^2 \rangle}{L_c} \quad (85)$$

όπου $\langle R^2 \rangle$ είναι η μέση τετραγωνική απόσταση άκρο-προς-άκρο του κύριου κορμού του πολυμερούς και L_c το συνολικό μήκος της αλυσίδας.

Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται το l_p και το l_k σε θερμοκρασία $T = 1100$ K και πίεση 1 atm ως οι μέση όροι μεταξύ των αλυσίδων αλλά και των στιγμιότυπων της κάθε τροχιάς για το κάθε σύστημα P6, P8 και P16 αντίστοιχα και όπως παρατηρείται τα μήκη αυξάνονται με την αύξηση των μονομερών της αλυσίδας.

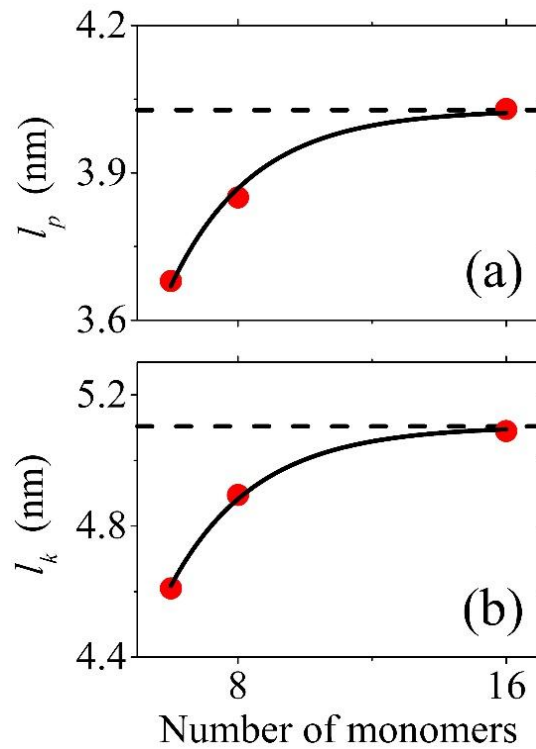
Πίνακας 4. Το μήκος εμμονής l_p (σε nm) και το μήκος Kuhn l_k (σε nm) για τα P6, P8 και P16 σε θερμοκρασία $T=1100$ K.

	l_p	l_k
P6	3.68	4.61
P8	3.85	4.90
P16	4.03	5.09
Extrapolated	4.03	5.11
Default GAFF	4.60	6.00

Προσαρμόζοντας τις τιμές l_p και l_k στην εκθετική συνάρτηση:

$$l(n) = l_{\infty}(1 - \exp(-n/b)) \quad (86)$$

όπου n είναι ο αριθμός των μονομερών και b μια σταθερά, προκύπτουν τα μήκη της άπειρης αλυσίδας ως σύγκλιση από παρέκταση: $l_{p\infty} = 4.028$ nm και $l_{k\infty} = 5.105$ nm και παρουσιάζονται στην *Εικόνα 44*.



Εικόνα 44. Παρέκταση του (a) μήκους εμμονής l_p και (b) μήκους Kuhn l_k . Τα κόκκινα σημεία είναι οι τιμές του πίνακα 4. Οι μαύρες καμπύλες αντιστοιχούν στην προσαρμογή της συνάρτησης όπως περιεγράφηκε στο κείμενο και οι μαύρες διακεκομμένες γραμμές είναι το όριο σύγκλισης.

Τα l_p και l_k για το P16 είναι 4.03 και 5.09 nm και διαφέρουν κατά 0.05% και 0.3% σε σχέση με τα αντίστοιχα $l_{p\infty}$ και $l_{k\infty}$, υποδεικνύοντας ότι το P16 ολιγομερές συμπεριφέρεται σαν

πολυμερές. Ωστόσο, τα l_p και l_k για το P8 διαφέρουν κατά 4% από τα αντίστοιχα $l_{p\infty}$ και $l_{k\infty}$ και για το P6 διαφέρουν κατά λιγότερο από 10%. Συνεπώς, ακόμα και τα πιο μικρά олиγομερή είναι ικανά να περιγράψουν σωστά το πολυμερές και να χρησιμοποιηθούν για τη μοντελοποίηση του ως υπολογιστικά εναλλακτική φθηνότερη λύση. Στον πίνακα 4 καταγράφονται επίσης και τα αποτελέσματα για το P8Z σύστημα με τις προεπιλεγμένες παραμέτρους του GAFF για τις διέδρες γωνίες. Τα l_p και l_k του προεπιλεγμένου GAFF διαφέρουν κατά 19% και 22% από το αντίστοιχο παραμετροποιημένο.

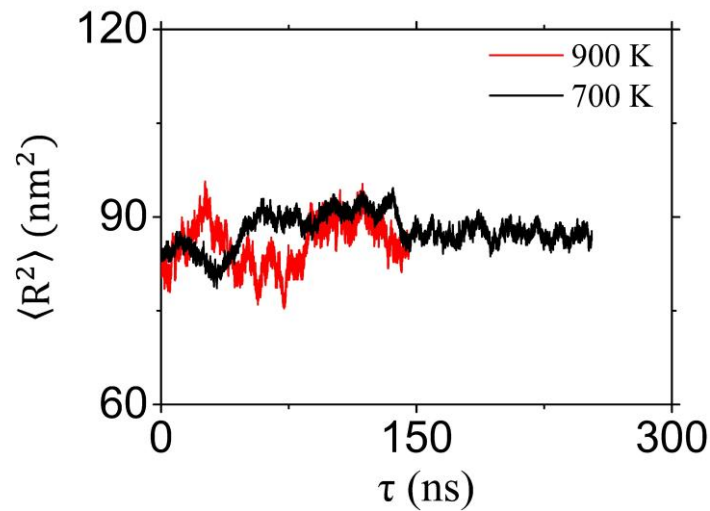
Το μήκος εμμονής και το μήκος του τμήματος $Kuhn$ ενώ έχουν μελετηθεί και υπάρχουν στη βιβλιογραφία για ομοπολυμερή^{179,180} δεν έχουν μελετηθεί για το PCDTBT, ωστόσο το μήκος εμμονής για παρόμοιο πολυμερές, το PFTBT, έχει εκτιμηθεί να είναι 5.9 nm από τον Zhang και άλλους¹⁸¹ χρησιμοποιώντας το μοντέλο παρεμποδισμένης περιστροφής (HR)^{182,183} με επιπλέον υπολογισμούς από πρώτες αρχές. Οι συγγραφείς της συγκεκριμένης εργασίας αναφέρουν ότι όταν το μοντέλο HR εφαρμόστηκε στο P3HT το μήκος εμμονής του υπερεκτιμήθηκε κατά 33%. Επιπλέον σε εργασία με παρόμοιο δότη-αποδέκτη συζυγές συμπολυμερές σαν το PCDTBT, ο Van der Scheer και άλλοι¹⁸⁴ εκτίμησαν το μήκος εμμονής του μη στοιχειομετρικού poly(dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole) (F8BT) νοθευμένου με διθειενυλική βενζοθειαζόλη (DTBT) να είναι περίπου 4 nm και από τους ίδιους το μήκος του τμήματος $Kuhn$ για το ίδιο συμπολυμερές εκτιμήθηκε να είναι 6-8 nm.¹⁸⁵

Τα μήκη εμμονής και $Kuhn$, υπολογίσθηκαν και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, 900 και 700 K για το σύστημα με το ολιγομερές P8Z. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, κοντά στη θερμοκρασία μετάβασης της υαλώδους κατάστασης (υποκεφάλαιο 3.3.3), η δομική εξισορρόπηση του συστήματος είναι αδύνατη υπολογιστικά για ρεαλιστικούς χρόνους προσομοίωσης, διότι το σύστημα δεν έχει αρκετή ενέργεια για να ισορροπήσει. Ο ρυθμός ψύξης του συστήματος στους 900 και 700 K ήταν 5 K/ns και ακολούθησε προσομοίωση σε ισόθερμο-ισοβαρές σύστημα NPT για χρόνους 150 και 250 ns αντίστοιχα. Τα l_p και l_k παρουσιάζουν αντίστροφη εξάρτηση από τη θερμοκρασία όπως παρατηρείται και σε άλλα ομοπολυμερή θειοφαινίων όπως το P3HT^{143,186} και το P3EHT¹⁸⁶ και σε αντίστοιχα ομοπολυμερή φλουορενίων όπως το PFO.¹⁸⁶ Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.

Πίνακας 5. Μήκος εμμονής l_p και μήκος Kuhn l_k (σε nm) για το P8Z σε θερμοκρασίες $T = 900K$ και $700K$.

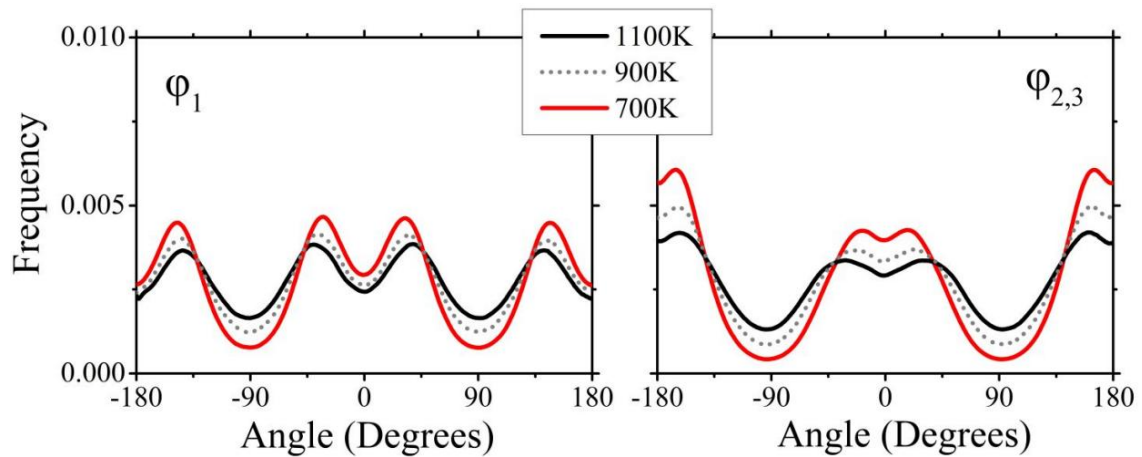
T (K)	l_p	l_k
900	3.92	5.18
700	3.94	5.34

Καθώς χαμηλώνει η θερμοκρασία το σύστημα έχει μικρότερη ενέργεια για και ισορροπεί πιο αργά όπως παρουσιάζεται στην *Εικόνα 45* με τον υπολογισμό του $\langle R^2 \rangle$ στη κάθε θερμοκρασία για το σύστημα P8Z.



Εικόνα 45. Το τετράγωνο του μέτρου του διανύσματος από άκρο-προς-άκρο για το σύστημα P8Z σε θερμοκρασίες $T = 900K$ και $T = 700K$.

Η διαφορά της ενέργειας που χαμηλώνει καθώς χαμηλώνει η θερμοκρασία είναι εμφανής και στα ενεργειακά φράγματα περιστροφής των δίδρων γωνιών τα οποία μεγαλώνουν με την μείωση της θερμοκρασίας, όπως παρουσιάζεται στην *Εικόνα 46*.

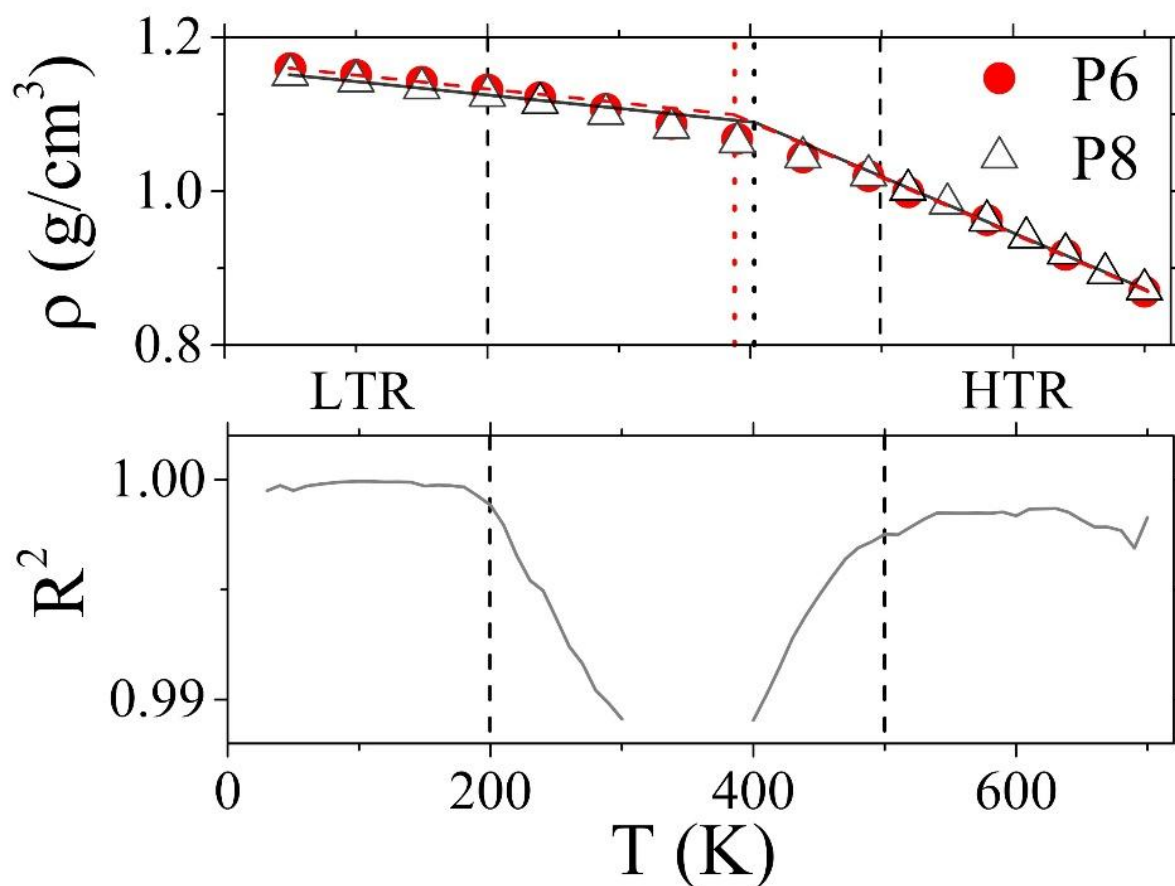


Εικόνα 46. Τα ιστογράμματα των δίδρων γωνιών στις τρεις θερμοκρασίες που μελετήθηκαν.

3.3.3 Θερμοκρασία Μετάβασης στην Υαλώδη Κατάσταση

Η θερμοκρασία μετάβασης στην υαλώδη κατάσταση (T_g) χαρακτηρίζει ένα υλικό ως προς τη σταθερότητα του ανάλογα με τη θερμοκρασία και κατά συνέπεια λειτουργεί ως δείκτης για τη διάρκεια ζωής του.¹⁸⁷⁻¹⁹⁰ Μπορεί να μετρηθεί πειραματικά με μεθόδους Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC),¹⁹¹ Θερμομηχανικής Ανάλυσης (TMA)¹⁹² ή Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης (DMA).¹⁹³ Για να υπολογισθεί το T_g το σύστημα P8Z από την υψηλή θερμοκρασία που βρισκόταν σε υγρή κατάσταση ψύχθηκε αργά, ενώ καταγραφόταν η πυκνότητα του συναρτήσει της θερμοκρασίας $\rho(T)$ όπως παρουσιάζεται στην παρακάτω *Εικόνα 47*. Δυο γραμμικές περιοχές εμφανίζονται στο διάγραμμα $\rho(T)$, η μία στις υψηλές θερμοκρασίες (HTR) και η άλλη στις χαμηλές θερμοκρασίες (LTR). Στις δυο γραμμικές περιοχές έγινε προσαρμογή με ευθείες γραμμές, η τομή των οποίων υποδεικνύει το T_g . Για να προσδιοριστούν τα όρια της κάθε γραμμικής περιοχής χρησιμοποιήθηκε κυλιόμενο παράθυρο, υπολογίζοντας τον συντελεστή προσδιορισμού (R^2) σε κάθε σημείο εντός του παραθύρου. Η γραμμικότητα στο διάγραμμα $\rho(T)$ υποδεικνύεται από το σταθερό επίπεδο στην τιμή του R^2 ($R^2 \approx 1$), ενώ η αλλαγή κλίσης στο διάγραμμα $\rho(T)$ υποδεικνύεται από την απότομη πτώση του R^2 , με αποτέλεσμα τελικά να προσδιορίζονται τα όρια των γραμμικών περιοχών για τη γραμμική προσαρμογή.

Όπως αποδείχθηκε στα προηγούμενα αποτελέσματα, δεν υπάρχει εξάρτηση των συστημάτων από τις αρχικές διαμορφώσεις E και Z και κατά συνέπεια η διαδικασία για τον υπολογισμό του T_g εφαρμόστηκε στα συστήματα P6E και P8Z με ρυθμό ψύξης 5 K/ns. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην *Εικόνα 47*, μαζί με τον συντελεστή προσδιορισμού R^2 και τις γραμμικές περιοχές LTR και HTR. Το υπολογίσθηκε 388 K για το P6E και 403 K για το P8Z. Πειραματικές μετρήσεις για το T_g υπάρχουν διαθέσιμες στη βιβλιογραφία για το PCDTBT και είναι στο εύρος 383-402 K.^{194,195} Επιπλέον, κατά τη διαδικασία της ψύξης μετρήθηκε η πυκνότητα στους 300 K να είναι ίση με 1.10 g/cm^3 , με τις πειραματικές μετρήσεις της βιβλιογραφίας να είναι $1.13\text{-}1.16 \text{ g/cm}^3$.¹⁹⁶⁻¹⁹⁸



Εικόνα 47. Πυκνότητα μάζας (πάνω εικόνα) και ο συντελεστής προσδιορισμού R^2 (κάτω εικόνα) συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα συστήματα P6 και P8. Οι κάθετες διακεκομμένες γραμμές με παύλες διαχωρίζουν την περιοχή χαμηλής θερμοκρασίας (LTR) από την περιοχή υψηλής θερμοκρασίας (HTR). Οι κάθετες διακεκομμένες γραμμές με τελείες στην πάνω εικόνα υποδεικνύουν το T_g για το P6 (388 K) και το P8 (403 K).

Κεφάλαιο 4

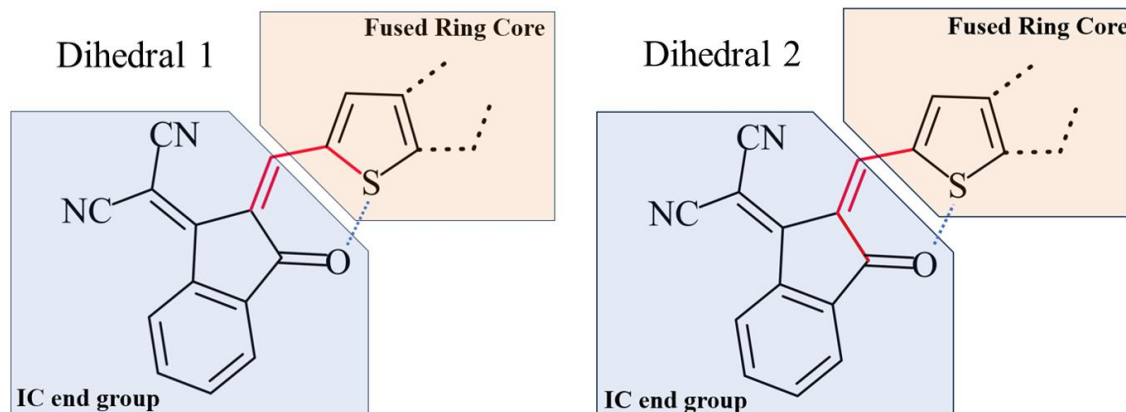
Πεδίο Δυνάμεων IC-FRC NFAs

4.1 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

Χάρη στα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες που αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 1, τα NFAs μελετώνται εντατικά τόσο πειραματικά όσο και υπολογιστικά. Διάφορες τελικές ομάδες άκρου έχουν μελετηθεί στη βιβλιογραφία, βασισμένες στη ροδανίνη (rhodanine), στο κυάνιο, στη δικετοπυρρολοπυρρόλη ή στο μαλονονιτρίλιο,¹⁹⁹ ωστόσο η 1,1-δικυανομυθυλενο-3-ινδανόνη (IC) και τα παραγωγά της χρησιμοποιούνται σχεδόν αποκλειστικά στα NFAs παρουσιάζοντας την υψηλότερη απόδοση.^{91,200} Η χημική δομή της IC παρουσιάζεται στην *Εικόνα 48*. Η ομάδα άκρου IC έχει σημαντική επίδραση στις οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες των FREAs, καθώς παρουσιάζει ισχυρή ηλεκτραρνητική ικανότητα απόσπασης ηλεκτρονίων και επίπεδη συζυγή δομή που επιδέχεται εύκολα χημική τροποποίηση.²⁰¹ Τέτοια τροποποίηση είναι η αλογόνωση (κυρίως χλωρίωση ή φθορίωση),^{202–204} η οποία μεταβάλλει τα συνοριακά μοριακά τροχιακά ώστε να είναι συμβατά με εκείνα του αντίστοιχου δότη στη διάταξη BHJ. Μια άλλη συνήθης τροποποίηση της ομάδας IC είναι η προσθήκη ενός συντηγμένου εξαμελούς δακτυλίου, γνωστού και ως π-επέκταση, η οποία μετατοπίζει την οπτική απορρόφηση προς το ερυθρό φάσμα.^{205,206}

Η επιπεδότητα ολόκληρου του μορίου του NFA αποτελεί σημαντικό χαρακτηριστικό, καθώς ενισχύει τη σύζευξη και βελτιώνει τη μεταφορά φορτίου. Υπάρχουν δύο γνωστές προσεγγίσεις για την επίτευξη της επίπεδης δομής των NFAs.²⁰⁷ Η πρώτη βασίζεται στη χρήση επιπλέον ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ των γειτονικών συζευγμένων υπομονάδων, σχηματίζοντας δακτυλιοειδείς δομές τύπου σκάλας που περιορίζουν αποτελεσματικά την περιστροφή γύρω από τους μονούς δεσμούς. Η δεύτερη προσέγγιση, η οποία προτιμάται συνήθως λόγω της απλούστερης συνθετικής διαδικασίας, αξιοποιεί τις ενδομοριακές μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των γειτονικών συζυγή υπομονάδων του μορίου, γνωστές και ως μη ομοιοπολικές διαμορφωτικές κλειδώσεις (non-covalent conformational locks – NCLs).^{207,208} Σε αυτήν την περίπτωση, χρησιμοποιούνται ετεροάτομα όπως τα S, O, N, ή F για την εφαρμογή ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων όπως $O\cdots S$, $N\cdots S$ ή $F\cdots S$. Η συνολική επιπεδότητα των NFAs που χρησιμοποιούν την τελική ομάδα άκρου IC διατηρείται μέσω των NCLs μεταξύ του

ατόμου οξυγόνου της ομάδας IC και ενός ετεροατόμου στην άκρη του συντηγμένου συζυγής δακτυλιοειδούς πυρήνα (Εικόνα 48).



Εικόνα 48. Οι δύο διεδρες γωνίες της ομάδα άκρου IC (μπλέ φόντο) με τον πυρήνα συντηγμένων συζυγών δακτυλίων (πορτοκαλί φόντο).

Από υπολογιστική άποψη, οι κλασικές προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής (ΜΔ) με χρήση των πεδίων δυνάμεων (force fields) σε συνδυασμό με τη Θεωρία Συναρτησιακού της ηλεκτρονιακής Πυκνότητας (DFT), έχουν χρησιμοποιηθεί σε αρκετές περιπτώσεις για τη μελέτη των ιδιοτήτων των NFAs. Ο Pan και άλλοι²⁰⁹ πραγματοποίησαν μια συγκριτική μελέτη μεταξύ των πολυμερικών δοτών ηλεκτρονίων PBDB-T και PBQ-0F και του ITIC ως αποδέκτη ηλεκτρονίων καθώς και της απόδοσης του συνδυασμού τους, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι το PBDB-T/ITIC έχει ταχύτερο ρυθμό διαχωρισμού φορτίου στη διεπαφή και βραδύτερο ρυθμό επανασύνδεσης φορτίου από αυτό του PBQ-0F/ITIC, γεγονός που προάγει την αποτελεσματική διάσπαση των εξιτονίων. Στο ίδιο πνεύμα, ο Huang και οι συνεργάτες του²¹⁰ σύγκριναν και εξέτασαν την εγκυρότητα του συνδυασμού για τους αποδέκτες ITIC και NFBDT με το PBDB-T ως δότη ηλεκτρονίων, συγκρίνοντας τη δομή τους, το φάσμα απορρόφησης, την τάση ανοικτού κυκλώματος και τις διεπιφανειακές παραμέτρους. Σύμφωνα με του υπολογισμούς τους, το μείγμα PBDB-T/ITIC είχε περισσότερες διαδρομές για τον διαχωρισμό των φορτίων, υψηλότερο ρυθμό διαχωρισμό φορτίων και χαμηλότερο ρυθμό επανασύνδεσης των εξιτονίων. Συνεπώς καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι το ITIC παρουσιάζει καλύτερες ιδιότητες ως αποδέκτης ηλεκτρονίων σε σχέση με το NFBDT. Επιπλέον, οι Wang και Bredas²¹¹ αφού μελέτησαν την επίδραση της θέσης υποκατάστασης με μεθοξυομάδα στις τελικές ομάδες άκρων IC του ITIC σε μίγματα PBDB-T/ITIC, εστιάζουν στις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, στα πρότυπα μοριακού πακεταρίσματος και στις ηλεκτρονικές τους ιδιότητες και στη συνέχεια παρουσιάζουν την πειραματική ποικιλομορφία που παρουσιάζουν στην απόδοση και τα χαρακτηριστικά των διατάξεων ανάλογα με τη μοριακή διαμόρφωση και τις ιδιότητες του

εκάστοτε συστήματος προς μελέτη. Λεπτά φιλμ του Y6 μελετήθηκαν και συγκρίθηκαν με φιλμ των ITIC και IT-4F,²¹² διερευνώντας τους διάφορους παράγοντες που επηρεάζουν τους ρυθμούς μεταφοράς φορτίου και μεταφοράς εξιτονίων. Στην συγκεκριμένη μελέτη αναφέρεται ότι το Y6 παρουσιάζει την πιο σταθερή δομή και η μορφολογία του δημιουργεί καλύτερο δίκτυο για τη μεταφορά φορτίου, αλλά επιπλέον παρουσιάζει και υψηλότερη ηλεκτρονική σύζευξη μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων με αποτέλεσμα τον υψηλότερο ρυθμό μεταφοράς ηλεκτρονίων, οπών και εξιτονίων. Σε μια συνδυασμένη πειραματική και υπολογιστική μελέτη, ο Xia και οι συνεργάτες του²¹³ εξέτασαν διάφορες ασύμμετρες τροποποιήσεις της ομάδας IC σε κρυσταλλικά συστήματα, περιλαμβανομένων της αλογόνωσης και των π-επεκτάσεων στη σειρά Y των NFAs και καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι οι ασύμμετρες τροποποιήσεις σταθεροποιούν καλύτερα τη δομή του ενεργού υλικού σε διατάξεις οργανικών ηλιακών κυττάρων (OSCs). Έξι διαφορετικές τροποποιήσεις της ομάδας άκρου IC στο Y6 μελετήθηκαν²¹⁴ ως προς την επίδρασή τους στις ηλεκτρονικές και οπτικές ιδιότητες καθώς και στις διεπιφανειακές καταστάσεις μεταφοράς φορτίου χρησιμοποιώντας τον PM6 ως δότη και καταλήγουν στο Y6-NO₂ ως την πιο αποδοτική τροποποίηση. Τέλος, ο Zhang και άλλοι²¹⁵ με συνδυασμό πειραματικών και υπολογιστικών μεθόδων εξέτασαν τη συσχέτιση μεταξύ δομής, ιδιοτήτων και απόδοσης στο Y6 αναδεικνύοντας τον λόγο που το Y6 παρουσιάζει υψηλές αποδόσεις σε διατάξεις διεσπαρμένων ετεροεπαφών και ηλιακών κυττάρων λόγω της δομικής ιδιομορφίας που παρουσιάζει.

Υπολογιστικές ροές εργασίας πολλών κλιμάκων έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί σε αρκετές περιπτώσεις. Η Andrea και οι συνεργάτες της²¹⁶ μελέτησαν τη μεταφορά ηλεκτρονίων και οπών σε κρυσταλλικά και άμορφα δείγματα IDIC και παρουσιάζουν την ανωτερότητα του IDIC ως αποδέκτη ηλεκτρονίων σε σύγκριση με τους παραδοσιακούς φουλερενικούς αποδέκτες όπως το PCBM. Πιο συγκεκριμένα, το IDIC παρουσιάζει μεγαλύτερη ενέργεια αναδιοργάνωσης και παρόμοια ενεργειακή αταξία με το PCBM, ωστόσο η κινητικότητα των φορέων στο IDIC είναι παρόμοια με αυτή που παρουσιάζει το PCBM, λόγω της υψηλής ηλεκτρονιακής σύζευξης μεταξύ των γειτονικών μορίων IDIC σε κρυσταλλικά συστήματα τύπου brickwork. Οι Khatua και Mondal²¹⁷ σχεδίασαν και αξιολόγησαν διάφορα NFAs τύπου A-D-A με λειτουργικές ομάδες παραλλαγής βορίου-άζωτου και καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι η μεταφορά φορτίου και η κινητικότητα των φορέων αυξάνεται χρησιμοποιώντας τις ομάδες παραλλαγής σε σύγκριση με το βασικό μόριο. Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουν και ο Khatua και οι συνεργάτες του,²¹⁸ οι οποίοι διερεύνησαν τα γεωμετρικά, ηλεκτρονικά και φωτοβολταϊκά χαρακτηριστικά τεσσάρων διαφορετικών NFAs, συγκεκριμένα των BCDT, BFC, BTZO και

PCIC, όλα με ομάδες άκρων IC τροποποιημένες με αλογόνα και αποδεικνύουν ότι οι αλογονομένες παραλλαγές των NFA προσφέρουν υψηλότερες αποδόσεις στις διατάξεις OPVs αλλά και καλύτερα δομικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά στα ηλιακά κύτταρα.

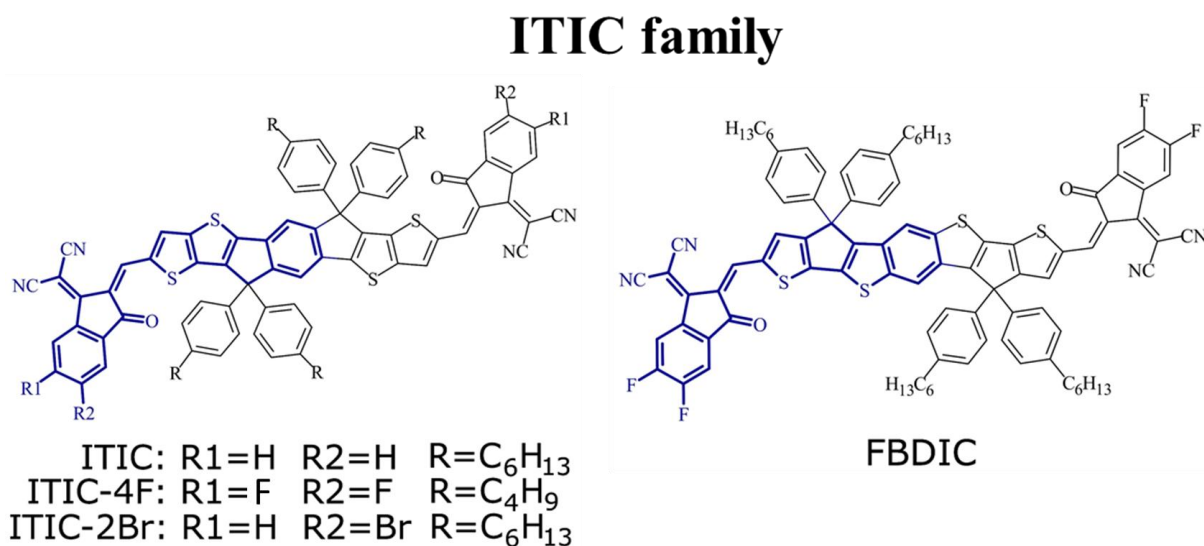
Σε όλες αυτές τις υπολογιστικές μελέτες, ρεαλιστικές διαμορφώσεις του υλικού προκύπτουν μέσω προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής, χρησιμοποιώντας πλήρως ατομιστικά πεδία δυνάμεων για την δυναμική ενέργεια του συστήματος. Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 3, υπάρχουν πολλά πεδία δυνάμεων τα οποία είναι μεν κατάλληλα για την προσομοίωση μιας ευρείας ποικιλίας οργανικών μορίων αλλά οι παραμετροποιήσεις των δυναμικών στρέψης που περιλαμβάνουν συζυγείς ομάδες είναι ανεπαρκείς επηρεάζοντας τις θέσεις ισορροπίας των διέδρων γωνιών και τα ενεργειακά φράγματα των διαμορφώσεων. Αποτελεσματικές προσομοιώσεις ΜΔ απαιτούν ακριβή πεδία δυνάμεων που να μπορούν να μοντελοποιήσουν σωστά το υπό εξέταση σύστημα. Από τη βιβλιογραφία που παρατέθηκε προκύπτει το συμπέρασμα ότι η παραμετροποίηση του ΠΔ επηρεάζει τις δομικές ιδιότητες των NFAs και επιπλέον ότι υπάρχει έλλειψη παραμετροποίησης του ΠΔ για τα NFAs με IC ομάδα άκρου. Στην παρούσα εργασία παρουσιάζουμε ένα νέο σύνολο παραμέτρων για το General Amber Force Field (GAFF) που αφορά τις δύο διέδρες γωνίες μεταξύ της ομάδας άκρου IC και του πυρήνα συντηγμένων δακτυλίων (FRC) που σχηματίζουν $O\cdots S$ NCLs, δηλαδή διαμορφωτικές κλειδώσεις μεταξύ του οξυγόνου και του δακτυλίου θειοφαινίου που βρίσκεται στην άκρη του πυρήνα FRC. Εξετάζονται επίσης αλογονομένες και π-επεκταμένες παραλλαγές της ομάδας άκρου IC. Η εγκυρότητα του ΠΔ με τη νέα παραμετροποίηση παρουσιάζεται μέσω συγκρίσεων με πειραματικά προσδιορισμένες κρυσταλλικές δομές. Τέλος, παρουσιάζεται η επίδραση της νέας παραμετροποίησης με τη μοντελοποίηση των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων.

4.2 Υπολογιστικές Μέθοδοι

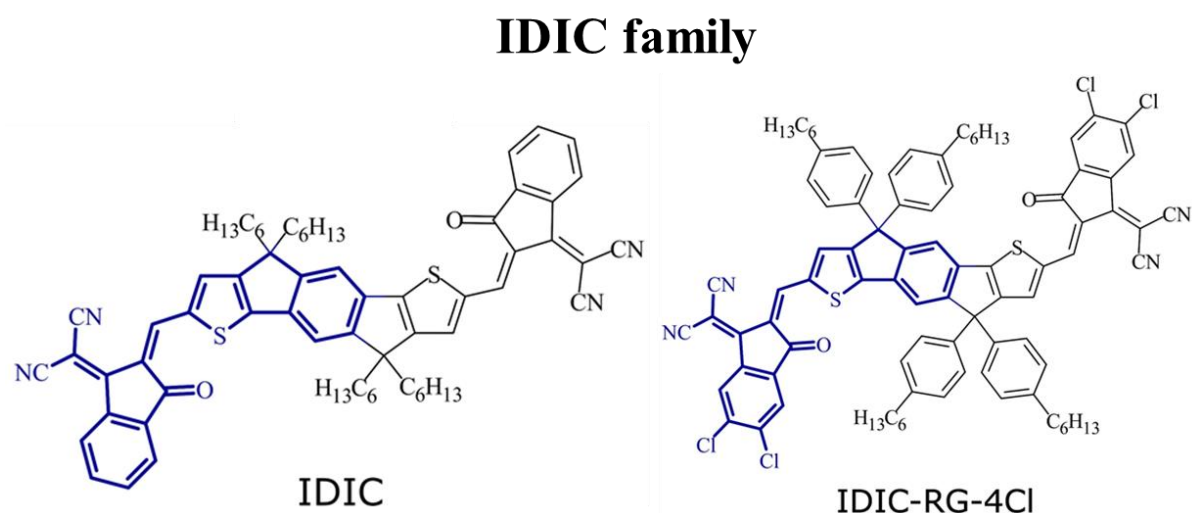
4.2.1 Μοριακές Δομές

Δέκα μοριακές δομές που περιέχουν την ομάδα άκρου IC και ορισμένες από τις παραλλαγές της επιλέχθηκαν και ταξινομήθηκαν βάσει της δομικής τους ομοιότητας σε τρεις διακριτές οικογένειες. Η πρώτη οικογένεια αποτελείται από μόρια NFA με δομή τύπου A-D-A και έναν επταμελή πυρήνα συντηγμένων δακτυλίων indacenodithieno[3,2-b]thiophene (IDTT). Ο κύριος εκπρόσωπος αυτής της οικογένειας είναι το ITIC, το οποίο φέρει τέσσερις εξυλοφαινυλικές πλευρικές αλυσίδες προσαρτημένες στον πυρήνα. Το ITIC παρουσιάστηκε το 2015,²¹⁹ ως το πρώτο NFA που αμφισβήτησε τους τότε καθιερωμένους αποδέκτες φουλερενίου. Η απόδοση μετατροπής ισχύος (PCE) του ξεπερνά το 10% σε διατάξεις BHJ με

διάφορους πολυμερικούς δότες ηλεκτρονίων.^{220–223} Επιπλέον, εξετάστηκαν δύο αλογονομένες παραλλαγές της ομάδας άκρων IC, συγκεκριμένα τα ITIC-4F²²⁴ και ITIC-2Br.²²⁵ Τέλος, το FBDIC,²²⁶ με διαφορετική διάταξη στον επταμελή πυρήνα (βενζοδιθειοφαίνη συντηγμένη με δύο κυκλοπενταδιενυλο-θειοφαίνια), κατατάχθηκε επίσης σε αυτό το σύνολο. Οι μοριακές δομές της οικογένειας ITIC παρουσιάζονται στην *Εικόνα 49*.



Εικόνα 49. Η οικογένεια μορίων ITIC.

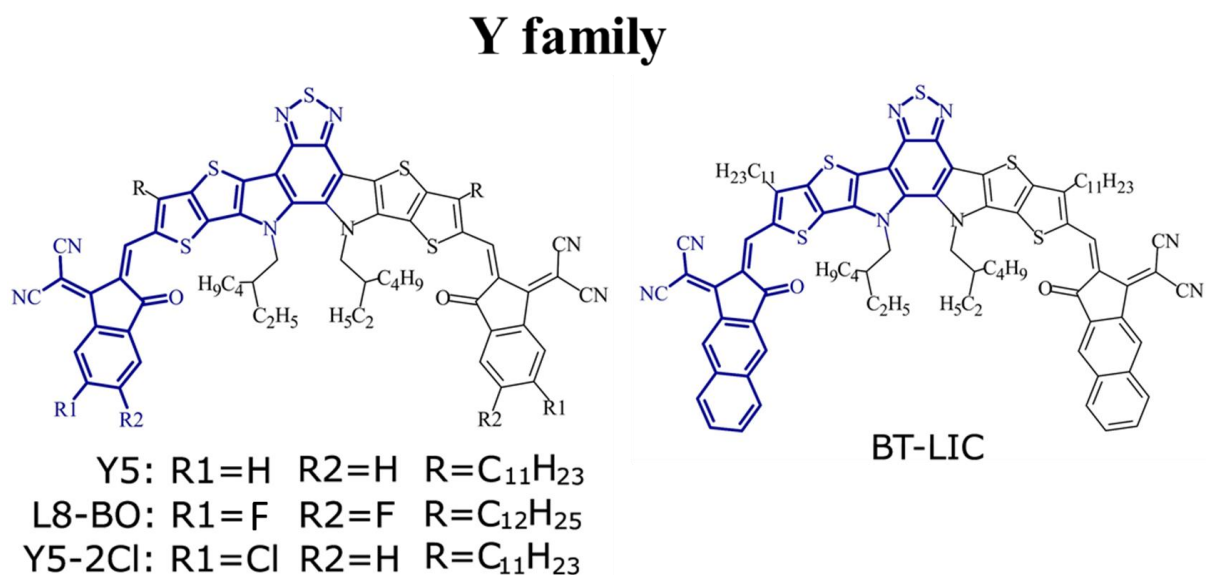


Εικόνα 50. Η οικογένεια μορίων IDIC.

Δύο μοριακές δομές κατατάχθηκαν στη δεύτερη οικογένεια, με κύριο εκπρόσωπο το IDIC το οποίο μελετήθηκε σε δυο διαφορετικές κρυσταλλικές δομές την IDIC και IDIC-H. Το IDIC διαθέτει επίσης δομή τύπου A-D-A, με έναν συντηγμένο πυρήνα δακτυλίων πενταμελούς ιντακενοδιθειοφαίνης (IDT) και τέσσερις εξυλικές πλευρικές ομάδες. Το IDIC συντέθηκε για πρώτη φορά το 2016²²⁷ και η απόδοσή του σε BHJ διατάξεις με δότες ηλεκτρονίων το PM6 και

το PTQ10 φτάνει το 13%.^{228,229} Ένα παρόμοιο μόριο, το IDIC-RG-4Cl,²³⁰ με πλευρικές αλυσίδες ενισχυμένες από μία επιπλέον φαινυλική ομάδα, εξετάζεται επίσης. Οι μοριακές δομές της οικογένειας IDIC παρουσιάζονται στην *Εικόνα 50*.

Η τρίτη οικογένεια περιλαμβάνει τέσσερις μοριακές δομές, με κύριο εκπρόσωπο το Y5. Σε σύγκριση με τις δύο προηγούμενες οικογένειες, το Y5 παρουσιάζει διαφορετικό σχεδιαστικό μοτίβο, όπου ο ίδιος ο πυρήνας έχει δομή τύπου D-A'-D, περιλαμβάνοντας μια ηλεκτρονικά φτωχή μονάδα βενζοθειαζόλης και δύο ηλεκτρονικά πλούσιες μονάδες θειενοθειενοπυρρολίου. Το Y5 παρουσιάστηκε το 2019,²³¹ προσφέροντας απόδοση μετατροπής ισχύος (PCE) της τάξεως του 14% με χρήση του πολυμερούς PBDB-T ως δότη ηλεκτρονίων. Μόρια με αλογονομένες παραλλαγές της ομάδας άκρου IC, όπως τα Y5-2Cl²³² και L8-BO,²³³ ή με π-επέκταση στην ομάδα IC (BTLIC²³⁴), περιλαμβάνονται επίσης στην ίδια κατηγορία. Οι μοριακές δομές της οικογένειας Y παρουσιάζονται στην *Εικόνα 51*.



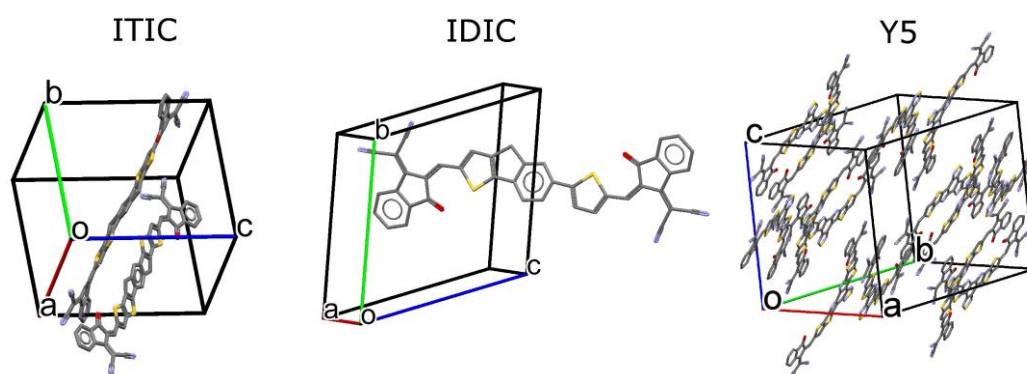
Εικόνα 51. Η οικογένεια μορίων Y.

Πειραματικά προσδιορισμένες κρυσταλλικές δομές συμπεριλαμβανομένων των διανυσμάτων πλέγματος και των ατομικών συντεταγμένων για τα δέκα επιλεγμένα μόρια, ανακτήθηκαν από τη Βάση Δεδομένων Κρυσταλλογραφικών Δομών του Cambridge (Cambridge Structural Database).²³⁵ Ανήκουν όλα στα μονοκλινή ή τρικλινή κρυσταλλικά συστήματα, παρουσιάζοντας μοτίβα διάταξης στοίβας όπως πλινθοδομής (brickwork) ή ψαροκόκαλου (herringbone). Ο Πίνακας 6 συνοψίζει όλες τις κρυσταλλικές δομές που μελετήθηκαν και η *Εικόνα 52* παρέχει μια απεικόνιση των μοναδιαίων κυψελίδων των αντιπροσωπευτικών μορίων

των τριών οικογενειών, ενώ αναλυτικά δεδομένα για όλους τους μοριακούς κρυστάλλους παρατίθενται στο συμπληρωματικό υλικό του Παραρτήματος Β.

Πίνακας 6. Τα χαρακτηριστικά των κρυσταλλικών δομών που μελετήθηκαν.

	CSD number	System type	Space group	Molecules in unit cell
ITIC family				
ITIC ²³⁶	1575971	Triclinic	$P\bar{1}$	2
ITIC-4F ²²⁴	1946198	Triclinic	$P\bar{1}$	1
ITIC-2Br ²²⁵	1915941	Monoclinic	$P2_1/n$	4
FBDIC ²²⁶	1911553	Monoclinic	$P2_1/c$	4
IDIC family				
IDIC ²³⁷	1942951	Triclinic	$P\bar{1}$	1
IDIC-RG-4Cl ²³⁰	1869549	Triclinic	$P\bar{1}$	2
IDIC-H ²³⁸	1897518	Triclinic	$P\bar{1}$	2
Y family				
Y5 ²³⁴	2039693	Monoclinic	$I2/a$	12
Y5-2Cl ²³²	2016711	Triclinic	$P\bar{1}$	2
L8-BO ²³³	2005533	Monoclinic	$C2/c$	8
BT-LIC ²³⁴	2039694	Monoclinic	$C2/c$	8



Εικόνα 52. Οι μοναδιαίες κυψελίδες για τα μόρια ITIC, IDIC και Y5.

4.2.2 Υπολογισμοί από Πρώτες Αρχές

Η Θεωρία Συναρτησιακού της Πυκνότητας (Density Functional Theory - DFT) χρησιμοποιήθηκε σε δύο περιπτώσεις: (α) για την εξαγωγή των δυναμικών στρέψης διέδρων γωνιών γύρω από τον δεσμό μεταξύ της ομάδας άκρου IC και του πυρήνα με συντηγμένους δακτυλίους, και (β) για τον υπολογισμό του ηλεκτροστατικού δυναμικού που απαιτείται για την απόκτηση των μερικών ατομικών φορτίων. Στην *Εικόνα 48* παρουσιάζονται τα άτομα που ορίζουν τις διέδρες γωνίες μεταξύ της ομάδας IC και του συντηγμένου πυρήνα με δακτυλίους. Για την εξαγωγή των δυναμικών στρέψης από πρώτες αρχές (ab initio) των διέδρων γωνιών των δέκα μορίων NFA, χρησιμοποιήθηκαν απλοποιημένες δομικές μονάδες. Συγκεκριμένα, για κάθε μόριο αφαιρέθηκε το μισό του συντηγμένου πυρήνα μαζί με τις πλευρικές του αλυσίδες, και προστέθηκαν άτομα υδρογόνου ώστε να κορεστούν οι δεσμοί. Αυτή η προσέγγιση μειώνει το υπολογιστικό κόστος, διατηρώντας παράλληλα τα κύρια χαρακτηριστικά κάθε μορίου. Οι απλοποιημένες δομές για τις τρεις οικογένειες απεικονίζονται στην *Εικόνα 49*, *Εικόνα 50* και *Εικόνα 51* (μπλε χρώμα). Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε πλήρης γεωμετρική βελτιστοποίηση χρησιμοποιώντας τη διορθωμένη μακράς εμβέλειας συναρτησιακή μορφή LC-ωPBE για την ενέργεια ανταλλαγής και συσχέτισης, μαζί με τη βάση 6-31G(d,p). Οι διορθωμένες συναρτήσεις μακράς εμβέλειας προσφέρουν καλύτερη περιγραφή των ενεργειακών φραγμάτων στρέψης των διέδρων γωνιών, μειώνοντας το σφάλμα ανταλληλεπίδρασης πολλών ηλεκτρονίων.²³⁹ Έπειτα, ξεκινώντας από τη βελτιστοποιημένη δομή, εκτελέστηκε μια ακολουθία μερικών γεωμετρικών βελτιστοποιήσεων. Σε αυτές τις βελτιστοποιήσεις, οι διέδρες γωνίες κρατήθηκαν σταθερές σε συγκεκριμένη τιμή, ενώ το υπόλοιπο μόριο επιτρεπόταν να χαλαρώσει. Χρησιμοποιήθηκε ένα πλέγμα 5° για την αποτύπωση του δυναμικού στρέψης της κάθε διέδρης γωνίας. Για την εξαγωγή των ab initio δυναμικών στρέψης χρησιμοποιήθηκε το πακέτο λογισμικού NWChem.²⁴⁰

Το ακόλουθο πρωτόκολλο εφαρμόστηκε για την εξαγωγή μερικών ατομικών φορτίων για όλα τα μόρια: Αρχικά, πραγματοποιήθηκε γεωμετρική βελτιστοποίηση κάθε μορίου με τη μέθοδο B3LYP/6-31G(d,p). Εφόσον οι παράμετροί μας πρέπει να είναι συνεπείς με το υπόλοιπο πεδίο δυνάμεων GAFF, το ηλεκτροστατικό δυναμικό γύρω από το μόριο υπολογίστηκε μέσω μονού-σημείου HF/6-31G(d) υπολογισμού και τα μερικά φορτία προσδιορίστηκαν με τη χρήση της καθιερωμένης μεθόδου RESP.⁹⁶ Οι υπολογισμοί από πρώτες αρχές (DFT) πραγματοποιήθηκαν με το λογισμικό Gaussian16,¹⁶⁴ ενώ η προσαρμογή των μερικών φορτίων έγινε με το πακέτο προγραμμάτων AmberTools.²⁴¹ Οι βελτιστοποιημένες δομές και τα μερικά φορτία όλων των NFAs παρέχονται στο Παράρτημα B.

4.2.3 Προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής

Για τις προσομοιώσεις χρησιμοποιήσαμε το Γενικό Πεδίο Δυνάμεων Amber (GAFF). Εκτελέστηκαν προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής για την απόκτηση θερμικά διαταραγμένων κρυσταλλικών δομών σε θερμοκρασία δωματίου. Αρχικά, δημιουργήθηκαν υπερκελιά διαστάσεων περίπου 10 nm μέσω επαναλήψεων της πειραματικής μοναδιαίας κυψελίδας κατά μήκος των τριών πλεγματικών της διανυσμάτων. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής στο ισοθερμο-ισοβαρές σύνολο, σε θερμοκρασία 300 K και πίεση 1 atm, εφαρμόζοντας ανισοτροπική σύζευξη πίεσης στα τρία διανύσματα της υπερκυψέλης. Οι υπερκυψέλες ισορροπήθηκαν για 10 ns και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για επιπλέον διάστημα 4 ns. Για την αντιμετώπιση των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Particle Mesh Ewald (PME) με διάσταση πλέγματος 1 Å, ενώ για τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις εφαρμόστηκε όριο αποκοπής στα 10 Å. Ο αλγόριθμος SHAKE χρησιμοποιήθηκε για να διατηρηθούν σταθεροί οι δεσμοί μεταξύ των βαρέων ατόμων και των υδρογόνων στις θέσεις ισορροπίας τους. Όλες οι προσομοιώσεις εκτελέστηκαν με χρονικό βήμα 1 fs, χρησιμοποιώντας το λογισμικό NAMD.¹⁶⁶

4.3 Αποτελέσματα

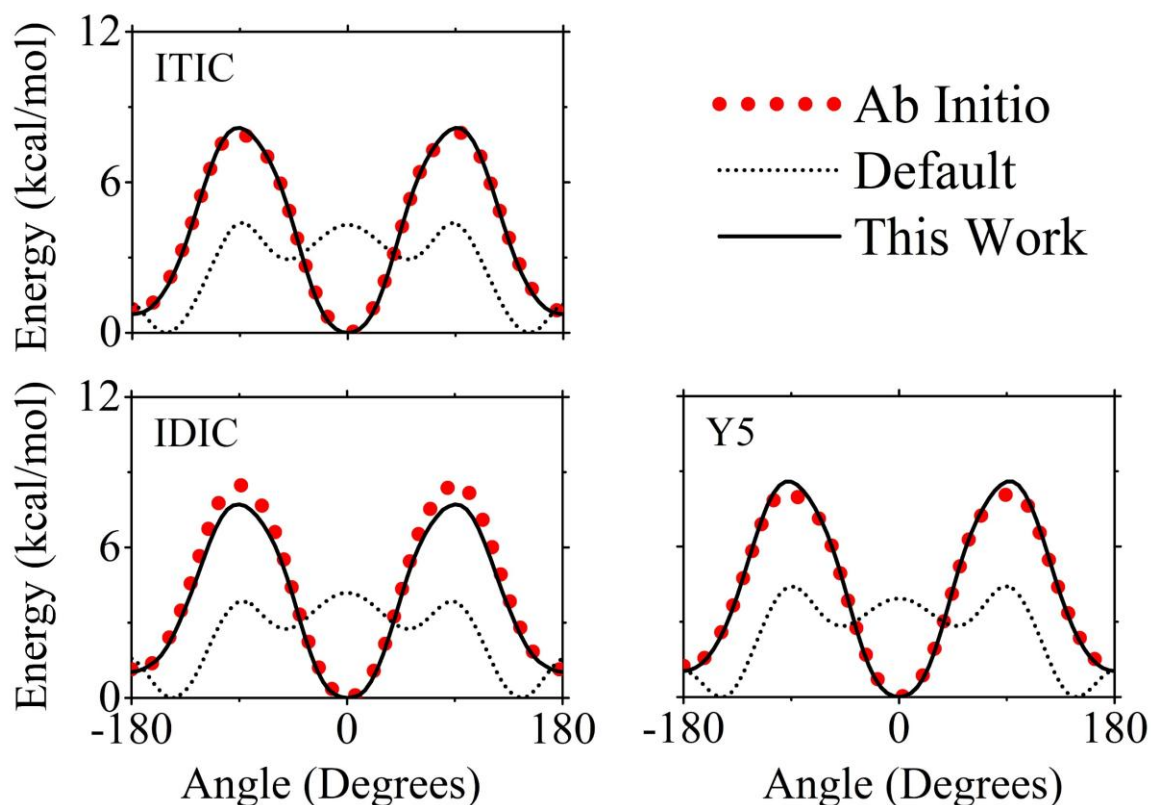
4.3.1 Παραμετροποίηση του Δυναμικού Στρέψης των Διέδρων

Τα δέκα διαφορετικά μόρια κατανεμήθηκαν σε δύο διαφορετικά σύνολα: α) Στο σύνολο προσαρμογής (fitting set) που αποτελείται από τα τρία αντιπροσωπευτικά μόρια ITIC, IDIC και Y5, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του δυναμικού στρέψης για τις δυο IC-FRC διέδρες γωνίες και β) το σύνολο επαλήθευσης (validation set) που αποτελείται από τα υπόλοιπα μόρια, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την επαλήθευση των νέων παραμέτρων στρέψης.

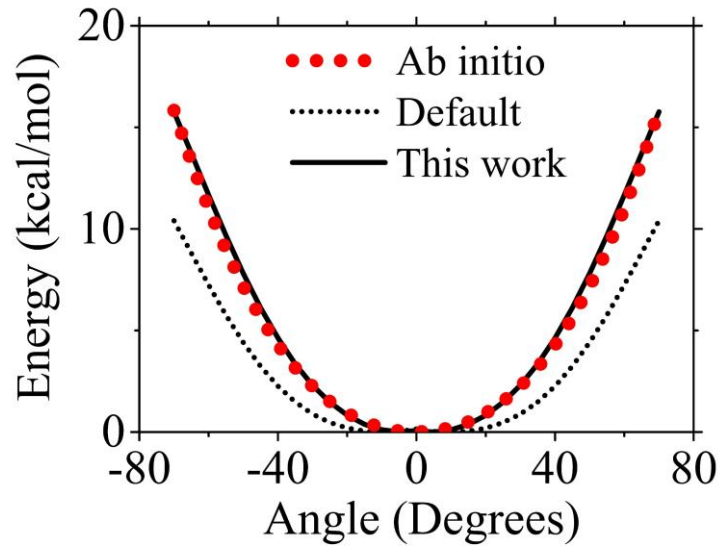
Τα δυναμικά στρέψης *ab initio* των διέδρων γωνιών 1 για τα τρία αντιπροσωπευτικά μόρια του συνόλου προσαρμογής απεικονίζονται στην *Εικόνα 53*. Τα δυναμικά στρέψης *ab initio* των διέδρων γωνιών 2 δεν έχουν διαφορές μεταξύ των μορίων και ο μέσος όρος των τριών αντιπροσωπευτικών μορίων ITIC, IDIC και Y5 παρουσιάζεται στην *Εικόνα 54*.

Τα δυναμικά στρέψης των διέδρων γωνιών 1 για το σύνολο επαλήθευσης περιλαμβάνονται στο Παράρτημα Β. Το καθολικό ελάχιστο εντοπίζεται στις 0°, ενώ ένα δεύτερο τοπικό ελάχιστο, περίπου 1 Kcal/mol υψηλότερο σε ενέργεια, βρίσκεται στις 180°. Το ενεργειακό φράγμα μετάβασης μεταξύ των δύο ελαχίστων κυμαίνεται μεταξύ 8 και 9.1 kcal/mol, ανάλογα το μόριο.

Στην *Εικόνα 53* παρουσιάζονται και τα δυναμικά στρέψης που προκύπτουν από τις προεπιλεγμένες παραμέτρους του πεδίου δυνάμεων GAFF για τη διέδρη 1. Στην περίπτωση αυτή, υπάρχουν δύο καθολικά ελάχιστα περίπου στις $\pm 145^\circ$, δηλαδή όταν το άτομο οξυγόνου της ομάδας IC βρίσκεται στην αντίθετη πλευρά από το άτομο θείου του πυρήνα. Είναι φανερό και στην *Εικόνα 54* ότι με τις προεπιλεγμένες παραμέτρους δεν προβλέπεται σωστά η προτιμώμενη διαμόρφωση του μορίου, ενώ και τα αντίστοιχα ενεργειακά φράγματα στην *Εικόνα 53* παρουσιάζουν σφάλματα. Τα δυναμικά στρέψης που παρουσιάζονται εδώ για τη διέδρη 1 συμφωνούν αρκετά με εκείνα που υπολογίστηκαν από τους Kurgan και άλλους²¹² για τα μόρια Y6 και ITIC, χρησιμοποιώντας την $\omega B97XD/6-31G(d,p)$ και επιτυγχάνοντας αντιστοιχία τόσο στις θέσεις ισορροπίας όσο και στα ύψη των ενεργειακών φραγμάτων.



Εικόνα 53. Τα δυναμικά στρέψης (από πρώτες αρχές, προεπιλεγμένα του GAFF και παραμετροποιημένα) των διέδρων γωνιών 1 για τα μόρια ITIC, IDIC και Y5.



Εικόνα 54. Τα δυναμικά στρέψης ως ο μέσος όρος (από πρώτες αρχές, προεπιλεγμένα του GAFF και παραμετροποιημένα) των διέδρων γωνιών 2 για τα μόρια ITIC, IDIC και Y5.

Στη δική μας προσέγγιση, ρυθμίζουμε τις παραμέτρους των δυναμικών στρέψης V_n για τη διέδρες γωνίες 1 και 2 έτσι ώστε η ενέργεια του δυναμικού από το πεδίο δυνάμεων να προσεγγίζει, κατά την έννοια των ελαχίστων τετραγώνων, τις αντίστοιχες ab initio τιμές για τα τρία αντιπροσωπευτικά μόρια: IDIC, ITIC και Y5. Έτσι, η δυναμική ενέργεια μπορεί να εκφραστεί ως $E_{tot}(\varphi) = E_0(\varphi) + V(\varphi)$, όπου $V(\varphi)$ είναι το δυναμικό στρέψης που δίνεται από

$$V(\varphi) = \sum_n \frac{V_n}{2} (1 + \cos(n\varphi - \gamma)) \quad (87)$$

Ο όρος $E_0(\varphi)$ αντιπροσωπεύει όλους τους υπόλοιπους ενεργειακούς όρους, δηλαδή την ταλάντωση των δεσμών, την κάμψη των γωνιών, τις δυνάμεις VdW και τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, καθώς και τις συνεισφορές από όλες τις υπόλοιπες διέδρες γωνίες. Ο όρος $E_0(\varphi)$ υπολογίστηκε θέτοντας το $V(\varphi)$ ίσο με μηδέν για τη κάθε διέδρη γωνία και διατηρώντας σταθερή τη κάθε γωνία κατά την εκτέλεση της μερικής γεωμετρικής βελτιστοποίησης. Για τις διέδρες γωνίες χρησιμοποιήθηκε πλέγμα βημάτων 5° . Οι παράμετροι V_n για τις διέδρες 1,2 προσδιορίστηκαν μέσω προσαρμογής ελαχίστων τετραγώνων στη συνάρτηση σφάλματος:

$$\chi^2 = \sum_{\varphi} [\Delta^{IDIC}(\varphi) - V(\varphi)]^2 + \sum_{\varphi} [\Delta^{ITIC}(\varphi) - V(\varphi)]^2 + \sum_{\varphi} [\Delta^{Y5}(\varphi) - V(\varphi)]^2 \quad (88)$$

όπου $\Delta(\varphi) = E_{tot}(\varphi) - E_0(\varphi)$ είναι οι αποκλίσεις από το ab initio δυναμικό στρέψης των διέδρων γωνιών για τα μόρια IDIC, ITIC και Y5, τα οποία αντιπροσωπεύουν τις τρεις οικογένειες που εξετάστηκαν. Η προσαρμογή για τη διέδρη 1 πραγματοποιήθηκε θέτοντας τη φάση γ ίση με 180° και χρησιμοποιώντας όρους μέχρι και τον όρο V_7 , ο οποίος προσφέρει καλή ακρίβεια με λογικό υπολογιστικό κόστος, ενώ για τη διέδρη 2 χρησιμοποιήθηκε μόνο ο όρος V_2 . Οι προκύπτουσες παράμετροι V_n παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα για τη διέδρη 1, ενώ τα δυναμικά στρέψης με τη νέα παραμετροποίηση απεικονίζονται επίσης στην *Εικόνα 53* για τα τρία αντιπροσωπευτικά μόρια (και στο Παράρτημα Β για όλα τα μόρια). Για τη διέδρη 2 χρειάζεται μόνο η παράμετρος $V_2 = 11.212$ για την νέα παραμετροποίηση.

Πίνακας 7. Οι παράμετροι του δυναμικού στρέψης V_n για τη διέδρη γωνία 1.

V_1	V_2	V_3	V_4	V_5	V_6	V_7
1.8658	5.1537	0.3840	0.7313	-0.1511	-0.0837	-0.1408

4.3.2 Εγκυρότητα και Ιδιότητες σε Μηδενική Θερμοκρασία

Για να επικυρώσουμε τα νέο πεδίο δυνάμεων (δηλαδή το νέο δυναμικό στρέψης για τις διέδρες IC-FRC, συνοδευόμενο από το σύνολο των μερικών φορτίων), ακολουθούμε μια τριπλή διαδικασία. Πρώτον, συγκρίνουμε την ενέργεια στρέψης που προκύπτει από τις παραχθείσες παραμέτρους με τους υπολογισμούς από πρώτες αρχές, για ολόκληρο το σύνολο των μορίων. Στη συνέχεια, αξιολογούμε τη συνολική καταλληλότητα του πεδίου δυνάμεων για την προσομοίωση των δέκα μοριακών κρυστάλλων και, τέλος, συγκρίνουμε τις διέδρες γωνίες IC-FRC που υπολογίζεται στους μοριακούς κρυστάλλους με την αντίστοιχη πειραματική τιμή. Για τις συγκρίσεις χρησιμοποιούμε τη μέση απόλυτη διαφορά (AAD), η οποία ορίζεται ως:

$$AAD = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |a_i - b_i| \quad (89)$$

όπου τα a_i , b_i είναι οι ποσότητες που συγκρίνονται και n είναι ο αριθμός των μετρήσεων.

Ως συνολικό μέτρο αξιολόγησης της καταλληλότητας των νέων στρεπτικών παραμέτρων για της διέδρη 1, υπολογίσαμε τη AAD της ενέργειας στρέψης που προκύπτει από το GAFF σε σύγκριση με τις ab initio τιμές αναφοράς για όλα τα μόρια (Πίνακας 8). Οι διαφορές είναι γενικά μικρές, με τη μεγαλύτερη απόκλιση να παρατηρείται στο FBDIC (0.9 kcal/mol) και στο IDIC-RG-4Cl (0.7 kcal/mol). Ο Πίνακας 8 περιλαμβάνει επίσης τις διαφορές στα ύψη των φραγμάτων περιστροφής (στις $\pm 90^\circ$) σε σχέση με τις ab initio τιμές. Και πάλι, τα FBDIC και IDIC-RG-4Cl παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες αποκλίσεις (1.8 και 1.4 kcal/mol αντίστοιχα). Τα

αποτελέσματα του Πίνακα 8 υποδεικνύουν ότι οι νέες στρεπτικές παράμετροι της δίδερης 1 είναι κατάλληλες για τις τρεις οικογένειες NFA που μελετήθηκαν.

Πίνακας 8. Οι AAD αποκλίσεις *ab initio* και δυναμικού στρέψης με τη νέα παραμετροποίηση για τη δίδερη 1. ΔB είναι το ύψος του ενεργειακού φράγματος στρέψης σε kcal/mol.

	AAD	ΔB
Fitting set		
ITIC	0.1	0.2
IDIC	0.4	0.8
Y5	0.2	0.5
Average	0.2	0.5
Validation set		
ITIC-4F	0.2	0.2
ITIC-2Br	0.2	0.1
FBDIC	0.9	1.8
IDIC-RG-4Cl	0.7	1.4
Y5-2Cl	0.2	0.1
L8-BO	0.3	0.1
BT-LIC	0.2	0.1
Average	0.4	0.5

Για να επαληθεύσουμε την εγκυρότητα του πεδίου δυνάμεων ως προς τη μοντελοποίηση των τριών οικογενειών, υπολογίσαμε τα μήκη της μοναδιαίας κυψέλης σε μηδενική θερμοκρασία (και κατά συνέπεια τον όγκο της κυψέλης και την πυκνότητα μάζας) και τα συγκρίναμε με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές. Επιπλέον, συγκρίναμε τις θέσεις των βασικών μορίων εντός της μοναδιαίας κυψελίδας με τις πειραματικές τιμές αναφοράς.

Για τον υπολογισμό των διαστάσεων των κελιών a,b,c, σε μηδενική θερμοκρασία δημιουργήθηκαν μικρές υπερκυψέλες για κάθε NFA μόριο, με διαστάσεις της τάξεως των 4 nm. Το ελάχιστο της δυναμικής ενέργειας ως προς τις διαστάσεις a,b,c εντοπίστηκε μέσω αλγορίθμου αναζήτησης πλέγματος (exhaustive grid search algorithm).²⁴² Συγκεκριμένα, δημιουργήθηκε ένα τρισδιάστατο πλέγμα για τις a, b, c με βήμα 0.01 Å. Για κάθε τριάδα τιμών a,b,c, κατασκευαζόταν μια μικρή υπερκυψέλη διαστάσεων περίπου 4 nm. Στη συνέχεια, η δυναμική ενέργεια του συστήματος υπολογιζόταν επιτρέποντας στις ατομικές θέσεις εντός του κελιού να χαλαρώσουν, χρησιμοποιώντας τον αλγόριθμο συζυγή κλίσεων με αναζητήσεις κατά μήκος γραμμής (line searches), όπως αυτός υλοποιείται στο NAMD. Τελικά, επιλέχθηκε η τριάδα a,b,c που ελαχιστοποιούν την δυναμική ενέργεια σε μηδενική θερμοκρασία. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αναζήτησης στο πλέγμα, οι γωνίες του κελιού διατηρούνταν σταθερές

στις πειραματικές τους τιμές. Οι τελικές τιμές των a, b, c για όλα τα μόρια NFA, μαζί με την αντίστοιχη μοναδιαία κυψέλη, παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 9. Υπολογισμένα (πρώτη γραμμή) και πειραματικά (δεύτερη γραμμή) μήκη μοναδιαίας κυψέλης (a, b, c), όγκος κυψελίδας (V) και πυκνότητα μάζας (ρ). Παρουσιάζονται επίσης η μέση απόλυτη διαφορά από τις πειραματικές τιμές αναφοράς στα μήκη της κυψέλης (AAD-CL) καθώς και στις ατομικές συντεταγμένες του FRC (AAD-FRC).

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	ρ (g/cm ³)	AAD-CL (Å)	AAD-FRC ($\times 10^{-5}$)
Fitting set							
ITIC	14.99	15.37	18.32	3811.8	1.24	0.15	3.9
	14.88	15.47	18.08	3756.7	1.26		
IDIC	8.73	12.50	13.61	1365.5	1.23	0.03	6.2
	8.67	12.51	13.58	1353.9	1.24		
Y5	18.37	56.88	25.75	26907.8	1.02	0.68	2.9
	19.14	56.75	24.62	26556.5	1.04		
Average						0.29	4.3
Validation set							
ITIC-4F	8.27	14.74	15.62	1905.2	1.21	0.23	6.0
	8.38	15.12	15.43	1887.3	1.22		
ITIC-2Br	15.73	18.29	28.09	7884.9	1.34	0.27	3.4
	15.89	18.51	27.67	7937.0	1.33		
FBDIC	33.89	11.37	19.97	7626.6	1.31	0.32	4.5
	34.44	11.16	19.76	7530.1	1.32		
IDIC-RG-4Cl	14.99	16.25	17.50	3755.1	1.29	0.10	4.4
	15.11	16.12	17.44	3739.6	1.29		
IDIC-H	11.68	17.76	25.02	4628.3	1.09	0.32	4.5
	11.79	17.35	25.46	4646.9	1.08		
Y5-2Cl	13.70	15.47	18.85	3774.3	1.27	0.25	4.5
	13.64	15.40	19.48	3865.1	1.24		
L8-BO	27.96	21.31	27.46	15724.5	1.25	0.54	2.9
	27.70	20.86	28.36	15756.0	1.25		
BT-LIC	29.36	17.16	33.86	15824.5	1.24	1.16	2.9
	31.33	16.90	32.61	16010.4	1.23		
Average						0.40	4.1

Οι αποκλίσεις από τον πειραματικό όγκο του μοναδιαίου κελιού είναι όλες μικρότερες από 1%. Επιπλέον, για να ποσοτικοποιηθούν οι αποκλίσεις στις παραμέτρους του πλέγματος σε σχέση με την πειραματική κρυσταλλική δομή, χρησιμοποιήθηκε η απόκλιση AAD (Πίνακας 9), το οποίο επίσης αναφέρεται στον Πίνακα 9. Η μεγαλύτερη μέση απόλυτη διαφορά AAD παρατηρείται για τα BT-LIC (1.16 Å), Y5 (0.68 Å) και L8-BO (0.54 Å).

Εξετάσαμε επίσης τη θέση των βασικών μορίων εντός της μοναδιαίας κυψελίδας, υποθέτοντας ότι η θέση κάθε βασικού μορίου χαρακτηρίζεται μόνο από τα άτομα της ομάδας FRC. Υιοθετήσαμε αυτήν την υπόθεση, καθώς οι πλευρικές αλυσίδες είναι αρκετά ευέλικτες και η τελική ομάδα IC ενδέχεται να αποκλίνει ελαφρώς από τη πειραματική δομή αναφοράς, λόγω των διέδρων IC-FRC, όπως θα συζητηθεί στην επόμενη ενότητα. Δεδομένου ότι τα μήκη της μοναδιαίας κυψέλης a, b, c σε μηδενική θερμοκρασία διαφέρουν ελαφρώς από τις πειραματικές τιμές, χρησιμοποιήσαμε κλασματικές συντεταγμένες για τα άτομα της FRC ομάδας και υπολογίσαμε την AAD. Τα αποτελέσματα παρατίθενται επίσης στον Πίνακα 9 και δείχνουν ότι, σε όλες τις περιπτώσεις, η FRC ταυτίζεται ικανοποιητικά με την πειραματική αναφορά. Η μεγαλύτερη απόκλιση παρατηρείται για το IDIC (6.2×10^{-5}) και το ITIC-4F (6.0×10^{-5}). Τα αποτελέσματα αυτής της ενότητας υποδεικνύουν ότι το GAFF, ενισχυμένο με τις νέες παραμέτρους στρέψης, είναι κατάλληλο για την προσομοίωση των υπό εξέταση οικογενειών NFA.

4.3.3 IC-FRC Διέδρες Γωνίες

Για να διερευνηθεί η επίδραση της παρούσας παραμετροποίησης στις IC-FRC διέδρες γωνίες, συγκρίθηκε η τιμή τους με τις αντίστοιχες στην πειραματική κρυσταλλική δομή. Δεδομένου ότι κάθε μόριο διαθέτει δύο διέδρες IC-FRC και ο αριθμός των μορίων στη μοναδιαία κυψελίδα διαφέρει, εξετάστηκε η απόκλιση AAD των υπολογισμένων διέδρων IC-FRC σε σχέση με την τιμές τους στην πειραματική δομή. Για τον σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκαν οι βελτιστοποιημένες κυψελίδες από την Ενότητα 4.3.2. Τα αποτελέσματα για τη νέα και την προεπιλεγμένη παραμετροποίηση του GAFF παρατίθενται στον Πίνακα 10.

Χρησιμοποιώντας την προεπιλεγμένη παραμετροποίηση, η μεγαλύτερη απόκλιση για τη διέδρη 1 από την πειραματική δομή παρατηρείται για τα ITIC ($\approx 21^\circ$), ITIC-4F ($\approx 20^\circ$) και IDIC-H ($\approx 17^\circ$), ενώ η μεγαλύτερη απόκλιση για τη διέδρη 2 από την πειραματική δομή παρατηρείται για τα ITIC ($\approx 10^\circ$) και IDIC-H ($\approx 26^\circ$). Όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 10 σε όλες τις περιπτώσεις η νέα παραμετροποίηση βελτιώνει την επιπεδότητα των IC-FRC διέδρων γωνιών σε σχέση με τις προεπιλεγμένες τιμές των παραμέτρων για το δυναμικό στρέψης των διέδρων γωνιών.

Πίνακας 10. Η τιμή των δίδρωνων γωνιών IC-FRC 1,2 στις πειραματικές κρυσταλλικές δομές, μαζί με τη μέση απόλυτη διαφορά από την προεπιλεγμένη παραμετροποίηση (AAD-D) και τη νέα παραμετροποίηση (AAD-N). Όλες οι τιμές εκφράζονται σε μοίρες.

Dihedral 1				Dihedral 2		
	Exp.	AAD-D	AAD-N	Exp.	AAD-D	AAD-N
Fitting set						
ITIC	11.4	21.3	3.5	10.6	10.3	3.8
IDIC	7.9	11.3	1.2	2.0	0.75	0.5
Y5	2.3	7.3	2.4	4.9	2.9	2.0
Average		13.3	2.4		4.7	2.1
Validation set						
ITIC-4F	0.6	19.7	8.1	4.2	0.1	4.7
ITIC-2Br	1.2	9.1	3.6	3.9	3.4	1.8
FBDIC	2.9	5.0	1.9	7.8	0.9	2.0
IDIC-RG-4Cl	1.7	1.7	0.9	1.7	0.5	0.8
IDIC-H	1.9	17.4	4.1	5.8	25.9	4.4
Y5-2Cl	3.4	8.1	4.1	3.5	2.5	1.1
L8-BO	5.0	3.4	1.5	7.1	5.0	6.9
BT-LIC	1.5	4.2	2.4	9.6	7.4	5.9
Average		8.6	3.3		5.7	3.5

4.3.4 Επίδραση στις Ηλεκτρονικές Ιδιότητες

Οι υπολογισμοί μεταφοράς φορτίου χρησιμοποιούνται σήμερα συνήθως για τη μελέτη ιδιοτήτων όπως η ευκινησία των φορέων φορτίου.^{243–246} Οι φορείς φορτίου σε άμορφα οργανικά υλικά θεωρείται ότι μετακινούνται από μια εντοπισμένη θέση i σε μια άλλη θέση j μέσω ενός μηχανισμού άλματος (hopping).⁵ Για την ποσοτικοποίηση του ρυθμού άλματος μεταξύ γειτονικών θέσεων, χρησιμοποιούνται εκφράσεις για τον ρυθμό μεταφοράς φορτίου όπως αυτή που προτάθηκε από τους Miller και Abrahams,²⁴⁷ ή η ευρέως χρησιμοποιούμενη ημικλασική εξίσωση ρυθμού μεταφοράς φορτίου του Marcus στο όριο υψηλών θερμοκρασιών, η οποία γράφεται ως εξής:

$$\omega_{ij} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{J_{ij}^2}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp \left[-\frac{(\Delta E_{ij} + \lambda)^2}{4\lambda k_B T} \right] \quad (90)$$

όπου k_B είναι η σταθερά του Boltzmann, $\hbar$ είναι η μειωμένη σταθερά του Planck και T η θερμοκρασία. Η παραπάνω έκφραση περιλαμβάνει τρία μεγέθη που καθορίζουν τον ρυθμό άλματος ω_{ij} ενός φορέα φορτίου από τη θέση i στη θέση j : Η ενέργεια αναδιοργάνωσης λ , η διαφορά ενέργειας οξειδοαναγωγής $\Delta E_{ij} = E_j - E_i$, και ο όρος ηλεκτρονιακής σύζευξης J_{ij} ,

γνωστός και ως ολοκλήρωμα μεταφοράς. Το τελευταίο εξαρτάται έντονα από την απόσταση και τον προσανατολισμό του μοριακού ζεύγους που συμμετέχει στη διαδικασία μεταφοράς φορτίου. Δεδομένου ότι η παρούσα παραμετροποίηση επηρεάζει τον προσανατολισμό^{248,249} της ομάδας άκρων IC σε σχέση με τον πυρήνα με τους συζυγείς δακτυλίους, όπως παρουσιάζεται στην ενότητα 4.3.3, αναμένεται ότι και οι υπολογιζόμενες τιμές του J_{ij} θα επηρεαστούν. Για να επαληθευτεί αυτή η υπόθεση, υπολογίσαμε τα στοιχεία ηλεκτρονικής σύζευξης J_{ij} για τον χαρακτηρισμό της μεταφοράς των ηλεκτρονίων. Χρησιμοποιήσαμε προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής, όπως περιγράφεται στην Ενότητα 4.2, και δημιουργήσαμε θερμικά διαταραγμένους μοριακούς κρυστάλλους σε θερμοκρασία $T = 300\text{K}$ για τα συστήματα IDIC και IDIC-H, χρησιμοποιώντας τόσο την προεπιλεγμένη όσο και τη νέα παραμετροποίηση.

Το ολοκλήρωμα μεταφοράς μεταξύ δύο γειτονικών μορίων ορίζεται ως $J_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{H} | \varphi_j \rangle$, όπου H είναι η ηλεκτρονιακή συνάρτηση Hamilton του διμερούς και φ_i , φ_j είναι κυματοσυναρτήσεις εντοπισμένες στα μόρια i και j . Αν υιοθετηθεί η προσέγγιση των παγωμένων τροχιακών, τότε οι φ_i , φ_j αντιστοιχούν στο χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (LUMO). Εδώ, χρησιμοποιούμε τη μέθοδο προβολής διμερούς,^{248,250} όπου οι καταστάσεις του διμερούς εκφράζονται μέσω των εντοπισμένων τροχιακών των μονομερών. Επιπλέον, δύο μόρια i και j θεωρούνταν γειτονικά αν η απόσταση μεταξύ του κέντρου μάζας των FRC ή των ομάδων άκρων τους IC ήταν μικρότερη από το επιλεγμένο όριο. Τα στοιχεία ηλεκτρονικής σύζευξης υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας B3LYP/6-31G(d,p).

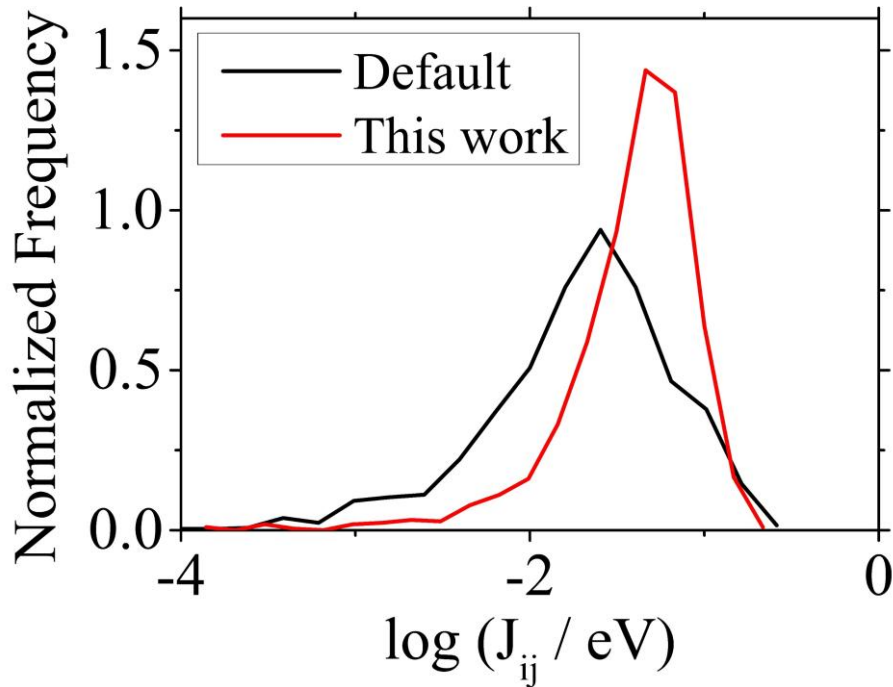
Εκτελέστηκαν προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής, όπως περιγράφεται παραπάνω και δημιουργήθηκαν θερμικά διαταραγμένα μοριακά υπερκελιά σε θερμοκρασία $T=300\text{ K}$ για δυο περιπτώσεις, συγκεκριμένα για το IDIC και το IDIC-H, χρησιμοποιώντας τόσο την προεπιλεγμένη όσο και τη νέα παραμετροποίηση για τις διέδρες γωνίες. Στη συνέχεια, για όλα τα ζεύγη γειτονικών μορίων μέσα σε κάθε υπερκελί, υπολογίστηκε το ολοκλήρωμα μεταφοράς J_{ij} . Οι μέσες τιμές του J_{ij} παρατίθενται στον Πίνακα 11.

Πίνακας 11. Οι μέσες τιμές των ολοκληρωμάτων μεταφοράς (σε meV) σε θερμοκρασία $T=300\text{K}$ για τα δύο συστήματα με τις προεπιλεγμένες και τις παραμετροποιημένες τιμές των διέδρων γωνιών αντίστοιχα και η επί τοις εκατό διαφορά τους.

	Default parameters	Present work	Difference (%)
IDIC	32	32	0
IDIC-H	28	41	46

Το IDIC φαίνεται να είναι σχετικά ανεπηρέαστο από την επιλογή των παραμέτρων στρέψης των δίδρων γωνιών, πιθανόν λόγω της δομής τύπου "Brickwork" του κρυσταλλικού συστήματος. Ωστόσο, στη κρυσταλλική δομή τύπου "Herringbone" το IDIC παρουσιάζει απόκλιση 46%, υποδηλώνοντας ότι ανάλογα τη κρυσταλλική δομή το Πεδίο Δυνάμεων μπορεί να επηρεάσει αρκετά τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του συστήματος.

Στην *Εικόνα 55* παρουσιάζονται οι κατανομές του λογαρίθμου των ολοκληρωμάτων μεταφοράς για το IDIC-H, υπολογισμένες με τη προεπιλεγμένη και τη νέα παραμετροποίηση. Είναι εμφανής μια μετατόπιση των τιμών του ολοκληρώματος μεταφοράς προς υψηλότερες τιμές με τη χρήση των νέων παραμέτρων. Σημειώνεται ότι το τετράγωνο του J_{ij} εισέρχεται στην Εξίσωση 90, επομένως οι ρυθμοί μεταπήδησης ω_{ij} θα επηρεαστούν ακόμη περισσότερο.



Εικόνα 55. Η κατανομή πιθανότητας του λογαρίθμου των ολοκληρωμάτων μεταφοράς για το σύστημα IDIC-H.

Κεφάλαιο 5

Θερμοκρασία Μετάβασης στην Υαλώδη Κατάσταση

5.1 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

Τα Οργανικά Φωτοβολταϊκά (OPVs) αποτελούν μια προηγμένη κατηγορία ηλιακών κυττάρων και προσφέρουν μια οικολογική εναλλακτική λύση σε σύγκριση με τα φωτοβολταϊκά συστήματα που βασίζονται σε ανόργανα ημιαγώγιμα υλικά όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 1. Ωστόσο, παρά τη σημαντική πρόοδο στην αύξηση της απόδοσης μετατροπής ισχύος (PCE), στη σταθερότητα των υλικών και στις μεθόδους κατασκευής, τα OPVs εξακολουθούν να αντιμετωπίζουν προκλήσεις όσον αφορά την επίτευξη συγκρίσιμης απόδοσης και μακροχρόνιας ανθεκτικότητας σε σύγκριση με τα συμβατικά ανόργανα φωτοβολταϊκά. Συχνά περιορίζονται από ζητήματα που σχετίζονται με τη σταθερότητα των υλικών, καθώς τα οργανικά υλικά είναι πιο επιρρεπή στην αποδόμηση λόγω παραγόντων όπως η υγρασία, το οξυγόνο, η υπεριώδης ακτινοβολία και η θερμότητα. Αυτή η αποδόμηση έχει ως αποτέλεσμα μικρότερο λειτουργικό χρόνο ζωής, γεγονός που αποτελεί σημαντικό εμπόδιο για την εμπορική τους βιωσιμότητα.^{190,251–253}

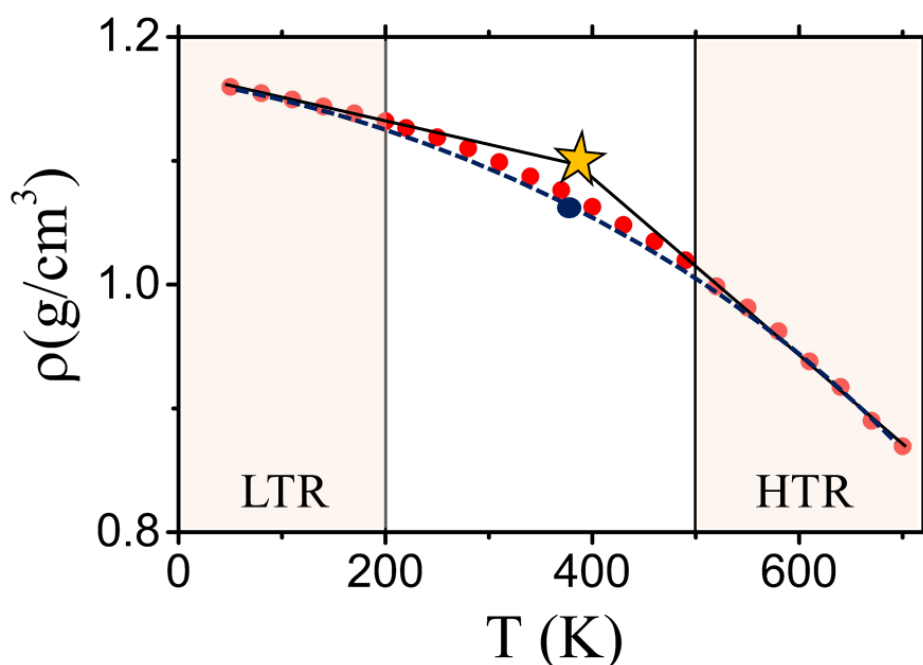
Όπως επίσης έχει αναφερθεί στο Κεφάλαιο 1, μια βελτίωση των περιορισμών στα OPVs είναι η χρήση μη-φουλερενικών (non-fullerene) υλικών ως αποδέκτες ηλεκτρονίων στο φωτοενεργό στρώμα των OPVs. Αν και οι συμβατικοί φουλερενικοί αποδέκτες χρησιμοποιούνται ευρέως, παρουσιάζουν περιορισμούς όσον αφορά τα ενεργειακά επίπεδα και τη μορφολογική σταθερότητα. Οι μη-φουλερενικοί αποδέκτες (NFAs) εμφανίζουν καλύτερη απορρόφηση, βελτιωμένη ικανότητα μεταφοράς φορτίου και μεγαλύτερη φωτοσταθερότητα σε σχέση με τους παραδοσιακούς φουλερενικούς αποδέκτες (FAs).⁸⁷ Παράλληλα, τα NFAs προσφέρουν δομική ευελιξία που επιτρέπει τη βελτιστοποίηση της διεπιφάνειας των μιγμάτων στο ενεργό στρώμα των OPVs για την παραγωγή συσκευών με καλύτερη απόδοση και παραγωγική κλιμάκωση καθώς και υψηλή σταθερότητα, καθιστώντας τα υποψήφιους αντικαταστάτες των φουλερενικών αποδεκτών για τις επόμενες γενιές OPV διατάξεων, επιλύοντας ταυτόχρονα αρκετές από τις προκλήσεις που τα OPVs αντιμετωπίζουν.

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) του μείγματος στο φωτοενεργό στρώμα είναι κρίσιμη για την απόδοση των OPVs. Μέσω της προσεκτικής επιλογής υλικών με κατάλληλα ρυθμισμένο T_g , μπορεί να ελεγχθεί η μηχανική ευκαμψία, η θερμική σταθερότητα και η ικανότητα μεταφοράς φορτίου σε ένα OPV. Υψηλότερη τιμή του T_g του ενεργού μείγματος συνεπάγεται αντίστοιχα μικρότερη θερμική αποδόμηση και υψηλότερη δομική ακεραιότητα υπό τις συνθήκες λειτουργίας ενός OPV. Συνεπώς, η δυνατότητα ρύθμισης του T_g επιτρέπει καλύτερο έλεγχο των μηχανικών και θερμικών ιδιοτήτων της συσκευής, συμβάλλοντας σε αυξημένη ανθεκτικότητα και μεγαλύτερη διάρκεια ζωής. Ένας τρόπος ρύθμισης του T_g είναι μέσω του ελέγχου της κρυσταλλικότητας στο φωτοενεργό στρώμα. Μεγαλύτερος βαθμός κρυσταλλικότητας του NFA στο ενεργό υλικό οδηγεί σε μεγαλύτερη μοριακή ακαμψία, αυξάνοντας το συνολικό T_g του ενεργού μείγματος.

Υπολογιστικές μελέτες για την θερμοκρασία μετάβασης στην υαλώδη κατάσταση έχουν διεξαχθεί για οργανικά πολυμερή αλλά και για μικρά οργανικά μόρια. Σε όλες τις υπάρχουσες μελέτες, η πιο ακριβής μέθοδος καθορισμού του T_g για ένα σύστημα χρησιμοποιώντας προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής (ΜΔ) είναι η ανάλυση του διαγράμματος πυκνότητας – θερμοκρασίας ($\rho(T)$) του συστήματος. Ο Patrone και οι συνεργάτες του²⁷⁵ ανέπτυξαν μεθοδολογία (μέθοδος 1) για τον υπολογισμό του T_g σε εποξειδικά πολυμερή κατά την οποία στην περιοχή αλλαγής κλίσης της $\rho(T)$ προσαρμόζουν καμπύλη ενός κλάδου από εξίσωση υπερβολής ώστε να καθορίσουν τη θερμοκρασία μετάβασης στην υαλώδη κατάσταση με δύο τρόπους. Πρώτον με τον προσδιορισμό των δύο γραμμικών περιοχών (LTR, HTR) στην υπερβολή που προσαρμόστηκε στη $\rho(T)$ (Εικόνα 56) και τον καθορισμό του T_g από την τομή των δύο προσαρμοζόμενων ευθειών στις γραμμικές περιοχές. Δεύτερον με τον καθορισμό του T_g στο κέντρο της υπερβολής (Εικόνα 56). Όπως αναφέρουν οι ίδιοι, η μέθοδος αυτή ανταποκρίνεται καλύτερα σε μικρά συστήματα τα οποία ισορροπούν σε μικρούς χρόνους και επιπλέον αναφέρουν ότι για την προσαρμογή της στην καμπύλη $\rho(T)$ υπάρχει δυσκολία στον υπολογισμό των παραμέτρων που υπεισέρχονται στην εξίσωση της υπερβολής. Μια δεύτερη μεθοδολογία (μέθοδος 2) με λιγότερες παραμέτρους και πιο αυτοματοποιημένη διαδικασία ανέπτυξαν ο Lin και οι συνεργάτες του²⁵⁵ υπολογίζοντας με ακρίβεια το T_g για 26 OLED hosts μέσω συγκεκριμένου πρωτοκόλλου προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής για συστήματα από 150 έως 450 χιλιάδες άτομα. Πιο συγκεκριμένα, καθόρισαν τις δυο γραμμικές περιοχές στη καμπύλη $\rho(T)$ (Εικόνα 56, LTR, HTR) υπολογίζοντας τον συντελεστή προσδιορισμού R^2 σε όλα τα σημεία της καμπύλης εφαρμόζοντας ένα κυλιόμενο παράθυρο και αφού προσάρμοσαν ευθείες στις δυο γραμμικές περιοχές υπολόγισαν το T_g από την τομή τους (Εικόνα 56).

Επιπλέον σύγκριναν τα αποτελέσματα τους με πειραματικά δεδομένα αφού πρώτα είχαν παραμετροποιήσει το ΠΔ κατάλληλα. Τα αποτελέσματα τους ήταν σε συμφωνία με τις πειραματικές μετρήσεις εκτός από δύο συστήματα στα οποία το πρωτόκολλο για τον υπολογισμό υπερεκτίμησε την τιμή του T_g καθώς όπως αναφέρουν οι συγγραφείς, κάποιες παράμετροι του ΠΔ δεν παραμετροποιήθηκαν.

Στην *Εικόνα 56* παρουσιάζεται η καμπύλη $\rho(T)$ και η προσαρμοζόμενη υπερβολή (μπλε διακεκομμένη) της μεθόδου 1. Οι δυο γραμμικές περιοχές LTR και HTR προκύπτουν από την εξίσωση της υπερβολής στην μέθοδο 1 και από τον συντελεστή προσδιορισμού R^2 στην μέθοδο 2. Η θερμοκρασία μετάβασης καθορίζεται από το κέντρο της υπερβολής για τη μέθοδο 1 ενώ η τομή των δυο προσαρμοζόμενων ευθειών στις γραμμικές περιοχές καθορίζει το T_g και για τις δυο μεθόδους.



Εικόνα 56. Η καμπύλη $\rho(T)$ και η υπερβολή προσαρμογής (μπλε διακεκομμένη). Το T_g καθορίζεται από το κέντρο της υπερβολής (μπλε σημείο) για τη μέθοδο 1 και από την τομή των ευθειών προσαρμογής (αστέρι) στις γραμμικές περιοχές LTR, HTR για τις δυο μεθόδους 1, 2 αντίστοιχα.

Οι δύο μεθοδολογίες 1, 2 που αναφέρθηκαν συγκρίθηκαν από τον Suter και άλλους²⁶³ εκτελώντας μεγάλο αριθμό προσομοιώσεων ΜΔ για εποξειδικά πολυμερή και αναλύοντας την καμπύλη $\rho(T)$ των συστημάτων. Τα αποτελέσματα των δύο μεθόδων τα συνέκριναν και με τις πειραματικές τους μετρήσεις για το T_g που πάρθηκαν μέσω δυναμικής μηχανικής ανάλυσης (DMA) στα δείγματα των πολυμερών. Ως συμπέρασμα προκύπτει ότι η μέθοδος 1 είναι μια

καλή προσέγγιση της καμπύλης $\rho(T)$ αν τα σημεία της δεν έχουν συγκλίνει, ενώ η μέθοδος 2 καθορίζει με μεγαλύτερη ακρίβεια το T_g με την προϋπόθεση να έχουν συγκλίνει τα σημεία της $\rho(T)$, ιδιαίτερα στην περιοχή θερμοκρασιών όπου συμβαίνει η μετάβαση στην υαλώδη κατάσταση. Επιπλέον σύγκριναν και δυο διαφορετικά πρωτόκολλα προσομοιώσεων ΜΔ για τον υπολογισμό της $\rho(T)$. Το πρώτο αναφέρεται στον καθορισμό της $\rho(T)$ μέσω της ψύξης των συστημάτων από υψηλή σε χαμηλή θερμοκρασία και το άλλο στην παράλληλη εκτέλεση προσομοιώσεων ΜΔ σε όλες τις θερμοκρασίες ταυτόχρονα χρησιμοποιώντας τυχαίες αρχικές διαμορφώσεις για τη κάθε θερμοκρασία. Η παράλληλη εκτέλεση προσομοιώσεων είναι εναλλακτικός τρόπος υπολογισμού της $\rho(T)$ για τη μείωση του μεγάλου υπολογιστικού χρόνου που χρειάζεται για να εκτελεστεί η πολύ αργή ψύξη των πολυμερών, ωστόσο δεν καθορίζει το T_g σωστά σε όλες τις περιπτώσεις. Ο Odikopon και οι συνεργάτες του²⁵⁴ υπολόγισαν το T_g για το CBP OLED host μέσω προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής και τεχνικές coarse-grain για την ισορροπία των συστημάτων και εξέτασαν τη δομική συμπεριφορά του και την ιξωδοελαστικότητα του κοντά σε αυτή τη θερμοκρασία. Οι συγγραφείς αναφέρουν ότι το υπολογιστικό κόστος της ΜΔ είναι πολύ υψηλό καθώς μεγαλώνει ο αριθμός των ατόμων στο σύστημα και προτείνουν τον συνδυασμό των προσομοιώσεων ΜΔ με άλλες στοχαστικές μεθόδους ώστε να μειωθεί ο αντίστοιχος χρόνος για τον υπολογισμό του T_g . Πολυδροξυαλκανοϊκά (PHAs) βιοπολυμερή μελετήθηκαν από τον Bejagam και άλλους,²⁵⁶ οι οποίοι υπολόγισαν το T_g εκτελώντας προσομοιώσεις ΜΔ αφού πρώτα χρησιμοποίησαν μεθόδους από πρώτες αρχές για να βελτιστοποιήσουν το πεδίο δυνάμεων (ΠΔ) παραμετροποιώντας τα δυναμικά στρέψης των διέδρων γωνιών στον κύριο κορμό των πολυμερών. Επιπλέον οι συγγραφείς αφού παρουσίασαν την επίδραση που έχει το ΠΔ στον ακριβή καθορισμό του T_g συγκρίνοντας τις τιμές του T_g που προκύπτουν με την εφαρμογή διαφορετικών ΠΔ για την εκτέλεση των προσομοιώσεων ΜΔ, υπολόγισαν τις τιμές του συντελεστή διάχυσης και του ιξώδους των πολυμερών και τις συσχετίζουν με το T_g . Με προσομοιώσεις ΜΔ υπολογίστηκε η θερμοκρασία μετάβασης και για τα άμορφα πολυμερή PC και PMMA από τους Tang και Okazaki²⁵⁷ χαρακτηρίζοντας και τα δομικά τους χαρακτηριστικά κοντά σε αυτή τη θερμοκρασία. Πιο συγκεκριμένα, υπολόγισαν την ακτίνα περιστροφής και εξέτασαν την αύξηση των μεταφορικών, περιστροφικών και γωνιακών βαθμών ελευθερίας της αλυσίδας που εξαρτώνται από τις διαμορφώσεις και την κίνηση της, τη διακύμανση της κάμψης των γωνιών και της περιστροφής των διέδρων γωνιών.

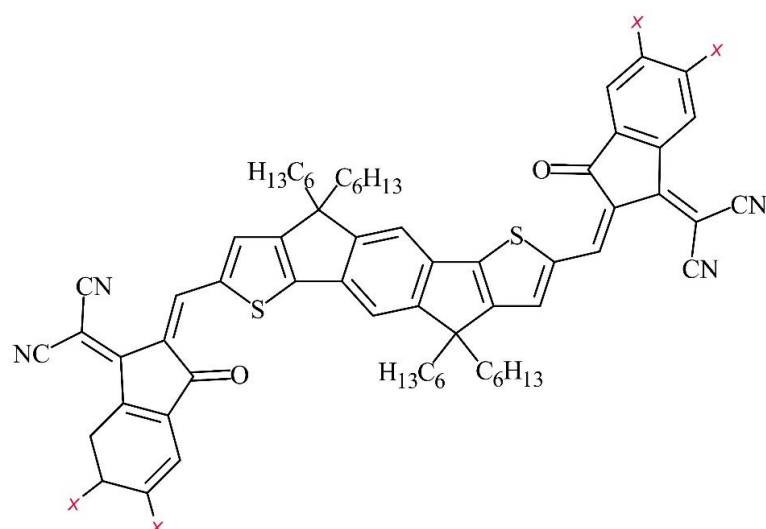
Ο υπολογισμός της θερμοκρασίας μετάβασης με την εφαρμογή μόνο των προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής είναι πολύ απαιτητικός και πολλές φορές ανέφικτος ειδικά σε

μεγαλύτερα μόρια ή μακρομόρια. Για το λόγο αυτό αρκετές έρευνες στην προσπάθεια για τον καθορισμό του T_g σε οργανικά μόρια έχουν συνδυάσει προσομοιώσεις ΜΔ με μοντέλα Τεχνητής Νοημοσύνης (TN)^{258,259} ή μόνο TN.^{260,261} Η αιτία του δύσκολου υπολογισμού του T_g μέσω ΜΔ είναι ο χρόνος ψύξης που χρειάζονται τα συστήματα ώστε να ισορροπήσουν με την προσομοίωση της ΜΔ, ο οποίος είναι έως και 10^{10} φορές πιο γρήγορος από τις πειραματικές συνθήκες ψύξης.²⁶² Στην παρούσα εργασία αναπτύχθηκε πρωτόκολλο υπολογισμού του T_g μέσω της τομής των ευθειών που προσαρμόστηκαν στις δυο γραμμικές περιοχές της καμπύλης $\rho(T)$. Το πρωτόκολλο περιλαμβάνει νέα υπολογιστική μέθοδο ταυτόχρονων προσομοιώσεων ΜΔ για τον ακριβή υπολογισμό της $\rho(T)$ και στη συνέχεια τον προσδιορισμό των γραμμικών περιοχών μέσω του συντελεστή προσδιορισμού R^2 , εξασφαλίζοντας τη βέλτιστη υπολογιστική απόδοση και ακρίβεια για τον υπολογισμό του T_g σε μεγάλα μόρια ή μακρομόρια. Πιο αναλυτικά, πραγματοποιήθηκε σειρά μεγάλης κλίμακας προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής για δύο φουλερενικούς αποδέκτες και αρκετά πρόσφατα NFA με ομάδες άκρου IC μαζί με τις αλογονωμένες παραλλαγές τους, που μπορούν δυνητικά να αυξήσουν την απόδοση των OPVs έως και 20%. Τα συστήματα εξισορροπήθηκαν στην άμορφη φάση σε υψηλή θερμοκρασία και αφού ψύχθηκαν σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία, υπολογίστηκε η θερμοκρασία μετάβασης στην υαλώδη κατάσταση με εφαρμογή του υπολογιστικού πρωτοκόλλου. Παράλληλα, το T_g καθορίστηκε πειραματικά για έναν από τους φουλερενικούς αποδέκτες και για ορισμένα από τα NFAs στο εργαστήριο, ώστε να συγκριθούν με τα αποτελέσματα του υπολογιστικού μοντέλου. Τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία τόσο με τα πειραματικά δεδομένα όσο και με τη διαθέσιμη βιβλιογραφία.

5.2 Υπολογιστικές Μέθοδοι

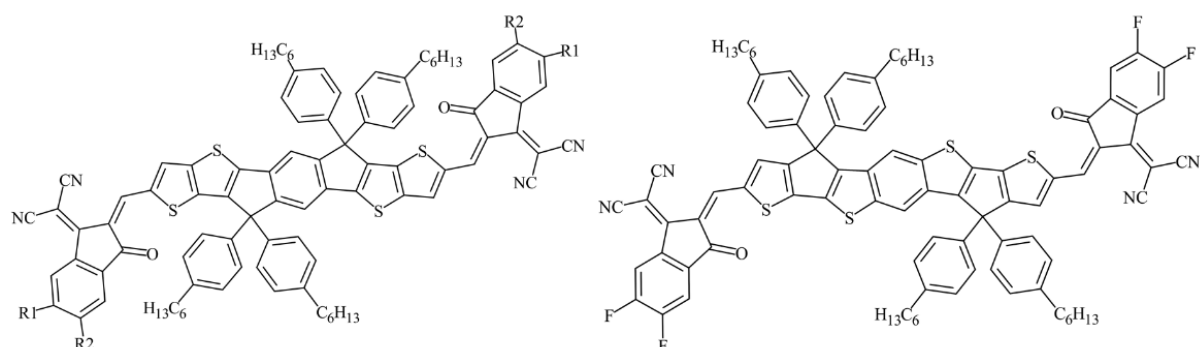
5.1.1 Μοριακές Δομές και Πεδίο Δυνάμεων

Τα μόρια που επιλέχθηκαν για τη μελέτη της θερμοκρασίας μετάβασης στην υαλώδη κατάσταση είναι εννιά μη φουλερενικοί αποδέκτες ηλεκτρονίων (NFAs) και δυο φουλερενικοί αποδέκτες ηλεκτρονίων (FAs). Τα NFAs αποτελούνται από τρεις οικογένειες, η κάθε οικογένεια περιέχει το βασικό μόριο του μη φουλερενικού αποδέκτη και κάποιες αλογονωμένες παραλλαγές βασικού μορίου αντίστοιχα. Η οικογένεια του IDIC αποτελείται από το IDIC, το IDIC-4Cl και το IDIC-4F όπως παρουσιάζεται στην *Εικόνα 57* με x να είναι υδρογόνο (H), χλώριο (Cl) ή φθόριο (F) αντίστοιχα για την κάθε περίπτωση.



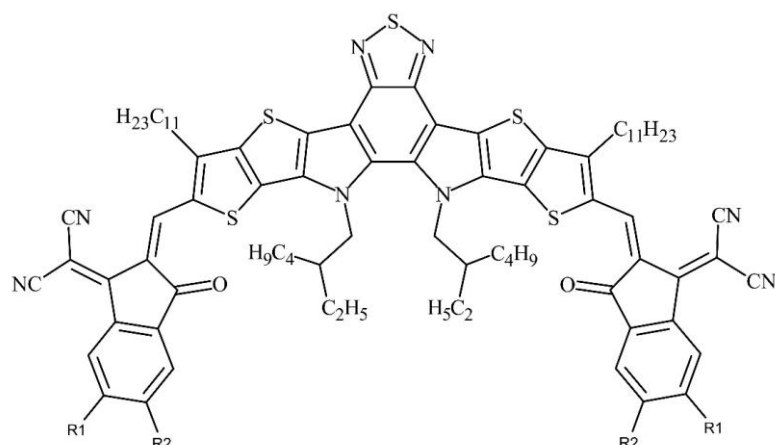
Εικόνα 57. Η οικογένεια μορίων IDIC, με x να είναι H, Cl ή F.

Η οικογένεια του ITIC παρουσιάζεται στην Εικόνα 58. Το βασικό μόριο είναι το ITIC (αριστερή δομή) με R1 και R2 να είναι υδρογόνα (H), το ITIC-2Br με R1 να είναι υδρογόνο (H) και το R2 να είναι βρώμιο (Br) και το FBDIC (δεξιά δομή).



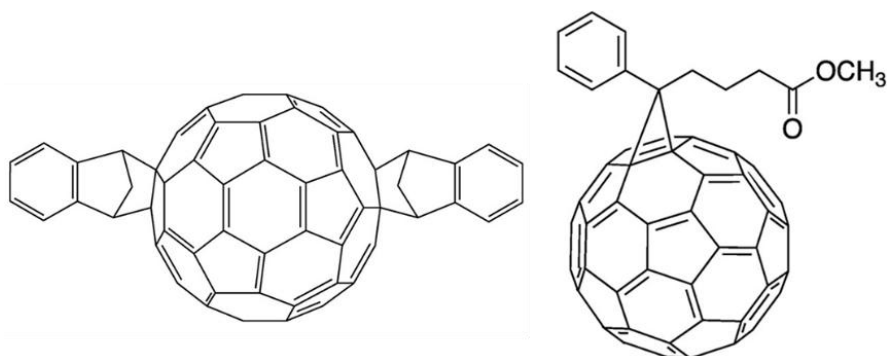
Εικόνα 58. Η οικογένεια μορίων ITIC.

Τέλος, η ομάδα του Y παρουσιάζεται στην Εικόνα 59. Το βασικό μόριο είναι το Y5 με R1 και R2 να είναι υδρογόνα, το Y5-Cl με R1 να είναι χλώριο (Cl) και R1 να είναι υδρογόνο (H) και το Y6 με R1, R2 να είναι φθόρια (F).



Εικόνα 59. Η οικογένεια μορίων Υ.

Οι φουλερενικοί αποδέκτες ηλεκτρονίων είναι το IC70BA (αριστερή δομή) και το PC60BM (δεξιά δομή) όπως παρουσιάζονται στην Εικόνα 60.

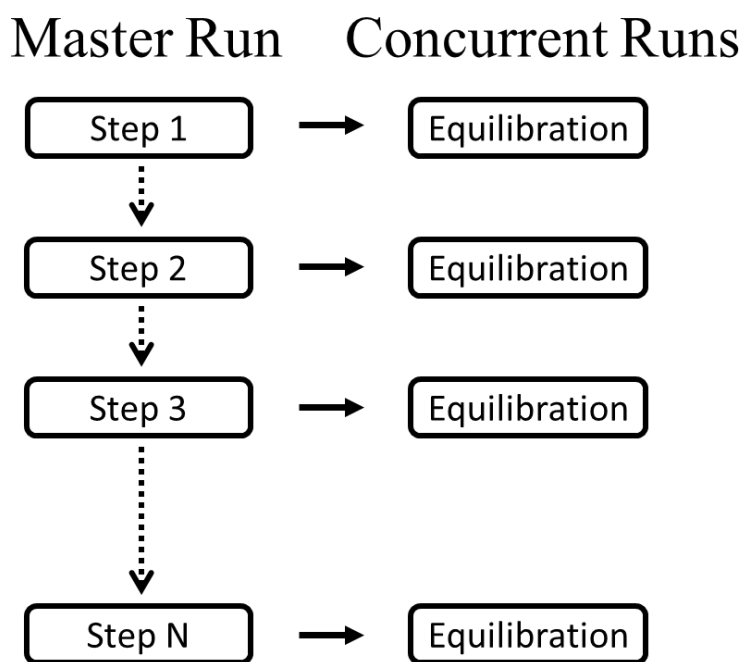


Εικόνα 60. Τα μόρια IC70BA (αριστερά) και PC60BM (δεξιά).

Το πεδίο δυνάμεων που χρησιμοποιήθηκε για τις προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής είναι το βελτιστοποιημένο Πεδίο Δυνάμεων που περιεγράφηκε στο προηγούμενο Κεφάλαιο.

5.1.2 Μοριακή Δυναμική

Κυβικά κελιά προσομοίωσης με ακμή μεγαλύτερα από 10 nm δημιουργήθηκαν για κάθε NFA και FA μοριακή δομή. Κάθε σύστημα αρχικά βελτιστοποιήθηκε ως προς τη γεωμετρία του και στη συνέχεια ακολούθησε μια σειρά από προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής στο ισόθερμο-ισοβαρές (NPT) σύνολο. Οι προσομοιώσεις για τα NFAs ξεκίνησαν σε υψηλή θερμοκρασία 700 K, ενώ για τα FAs σε 900 K και πίεση 1 atm για να ισορροπήσουν όλα τα άμορφα συστήματα. Αφού τα συστήματα ισορρόπησαν στις υψηλές θερμοκρασίες, στη συνέχεια ψύχθηκαν με ρυθμό 20 K/ns, μειώνοντας τη θερμοκρασία κάθε 10 K. Σε κάθε βήμα ψύξης κατά 10 K, οι συντεταγμένες και οι ταχύτητες κάθε ατόμου για το κάθε σύστημα αποθηκεύονταν ως αρχεία επανεκκίνησης για την εκτέλεση επιπλέον ξεχωριστών προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής ταυτόχρονα σε όλες τις θερμοκρασίες με σκοπό την περαιτέρω ισορρόπηση της πυκνότητας του κάθε συστήματος όπως παρουσιάζεται στην *Εικόνα 61*.



Εικόνα 61. Τα βήματα ψύξης από τα οποία προκύπτουν τα αρχεία επανεκκίνησης για τις επιπλέον προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής (αριστερά) και η ταυτόχρονη εκτέλεση προσομοιώσεων Μοριακής δυναμικής από τα αρχεία επανεκκίνησης αντίστοιχα για την επιπλέον ισορροπία (δεξιά).

Όλες οι προσομοιώσεις εκτελέστηκαν χρησιμοποιώντας το NAMD, με χρονικό βήμα 1 fs. Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας υπολογίστηκαν με τη μέθοδο Ewald

(PME), με διάσταση πλέγματος $1 \text{ \AA}$ με 1 χρονικό βήμα μεταξύ κάθε υπολογισμού. Για τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις ορίστηκε απόσταση αποκοπής στα $10 \text{ \AA}$ με συνάρτηση εναλλαγής στα $9 \text{ \AA}$. Οι δεσμοί μεταξύ των βαρύτερων ατόμων και των υδρογόνων κρατήθηκαν σταθεροί και οι αποστάσεις ισορροπίας τους καθορίστηκαν από τον αλγόριθμο SHAKE.

5.1.3 Υπολογισμός Θερμοκρασίας Μετάβασης στην Υαλώδη Κατάσταση

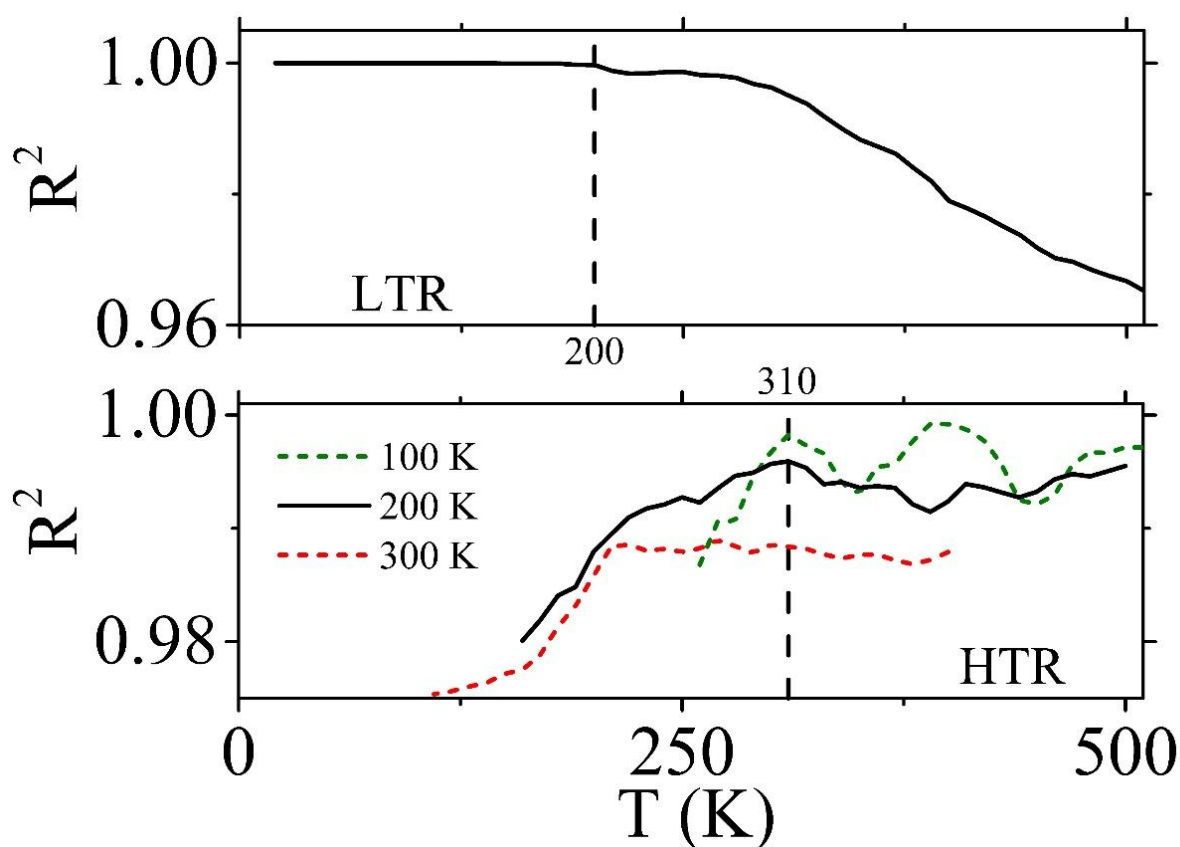
Για να υπολογιστεί η θερμοκρασία μετάβασης στην υαλώδη κατάσταση (T_g), τα αρχικά τήγματα για το κάθε σύστημα από υψηλή θερμοκρασία ψύχθηκαν αργά και σχηματίστηκε η καμπύλη για την πυκνότητα του κάθε συστήματος συνάρτηση της θερμοκρασίας $\rho(T)$. Στην καμπύλη $\rho(T)$ εμφανίζονται δύο διακριτές γραμμικές περιοχές, μια σε υψηλές θερμοκρασίες (HTR) και μία σε χαμηλές θερμοκρασίες (LTR) αντίστοιχα. Σε κάθε περιοχή εφαρμόζεται γραμμική προσαρμογή και η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στην τομή των δύο ευθειών της γραμμικής προσαρμογής αποτελεί την εκτίμηση για το T_g .

Στα συστήματα που αποτελούνται από μεγάλα μόρια με αρκετά άτομα το κάθε ένα που παρουσιάζουν χαμηλή διάχυση (όπως αυτά που εξετάζονται στην παρούσα μελέτη), το κάθε σημείο της καμπύλης $\rho(T)$ θα πρέπει να προέρχεται από ένα πλήρως ισορροπημένο σύστημα στην κάθε θερμοκρασία ώστε να οριστούν με ακρίβεια οι γραμμικές περιοχές. Αυτό είναι ιδιαίτερα κρίσιμο στην περιοχή υψηλών θερμοκρασιών (HTR), όπου τα συστήματα παραμένουν στην υγρή φάση για την ακριβή πρόβλεψη του T_g . Η πλήρης θερμοδυναμική εξισορρόπηση σε κάθε θερμοκρασία για τα συγκεκριμένα συστήματα απαιτεί πολύ αργό ρυθμό ψύξης το οποίο είναι υπολογιστικά απαγορευτικό. Για την υπέρβαση αυτού του εμποδίου, κατά την ψύξη αποθηκεύτηκαν αρχεία επανεκκίνησης και εκτελέστηκαν ταυτόχρονα προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής για κάθε θερμοκρασία. Αυτή η μεθοδολογία προσφέρει υψηλή υπολογιστική απόδοση για την εξισορρόπηση του κάθε συστήματος και κατά συνέπεια την σύγκλιση της πυκνότητας λόγω της ταυτόχρονης εκτέλεσης των προσομοιώσεων αντί της σειριακής ψύξης.

Για τον καθορισμό των ορίων της κάθε γραμμικής περιοχής χρησιμοποιήθηκαν κυλόμενα παράθυρα (sliding windows) με δύο διαφορετικές προσεγγίσεις για την LTR και την HTR και υπολογίστηκαν αντίστοιχα οι συντελεστές προσδιορισμού R_{LTR}^2 and R_{HTR}^2 για την γραμμική προσαρμογή στα σημεία εντός των παραθύρων που σαρώνουν τις δύο γραμμικές περιοχές. Η LTR έχει καθορισμένο αρχικό σημείο στην καμπύλη $\rho(T)$ το σημείο της χαμηλότερης θερμοκρασίας, ενώ το τελικό σημείο παραμένει ασαφές. Η γραμμικότητα της LTR υποδηλώνεται από το πλατό στην αντίστοιχη τιμή του R_{LTR}^2 με $R_{LTR}^2 \approx 1$ (Εικόνα 62). Η

εφαρμογή συνεχόμενων αυξανόμενων κυλιόμενων παραθύρων στην καμπύλη $\rho(T)$ για την περιοχή LTR με καθορισμένο σημείο εκκίνησης, μπορεί να υποδείξει το τέλος της LTR όταν η τιμή του R_{LTR}^2 αρχίσει να μειώνεται και έτσι οριοθετείται η LTR. Η HTR ξεκινά μετά από την απότομη πτώση του R_{LTR}^2 που παρατηρείται μετά από το πέρας της LTR (Εικόνα 62). Πιο συγκεκριμένα κυλιόμενα παράθυρα μήκους 100 K με 10 σημεία, 200 K με 20 σημεία και 300 K με 30 σημεία, εφαρμόστηκαν στην $\rho(T)$ και η έναρξη της HTR προσδιορίστηκε στο σημείο σύγκλισης του R_{HTR}^2 για κάθε παράθυρο όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 62. Κατά συνέπεια, επιλέγοντας τη μεγαλύτερη τιμή τους συντελεστή R_{HTR}^2 σε σύγκριση με εκείνη που αντιστοιχεί σε ένα επαρκώς μεγάλο παράθυρο καταλήγουμε ότι κατάλληλο παράθυρο για τη μελέτη των συστημάτων είναι το κυλιόμενο παράθυρο μήκους 200 K (δηλαδή 20 σημείων).

Στην Εικόνα 62 παρουσιάζονται ο συντελεστής R^2 για την οριοθέτηση των δυο γραμμικών περιοχών LTR και HTR με τις δυο διαφορετικές μεθόδους αντίστοιχα για το IDIC ως σύστημα αναφοράς.

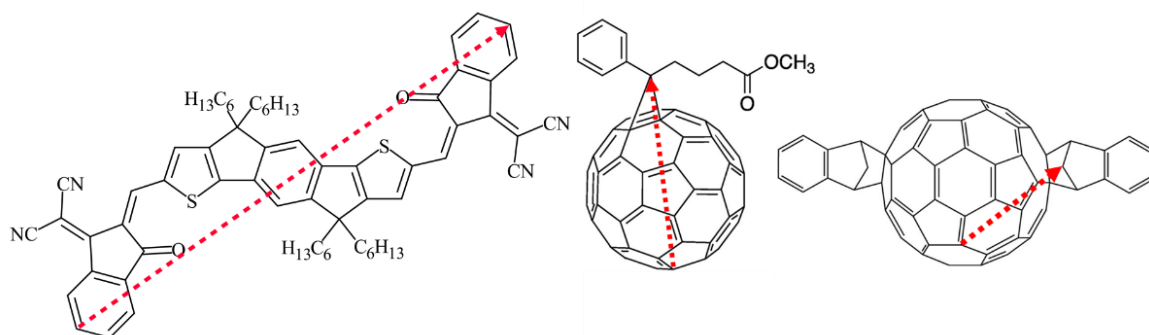


Εικόνα 62. Οι συντελεστές προσδιορισμού γραμμικής προσαρμογής R^2 για την οριοθέτηση των δυο γραμμικών περιοχών LTR και HTR.

5.3 Αποτελέσματα

5.3.1 Δομική Εξισορρόπηση

Για να διασφαλιστεί ότι οι προσομοιώσεις για όλα τα συστήματα στις υψηλές θερμοκρασίες είναι επαρκώς εξισορροπημένες, υπολογίστηκαν οι χρονικές συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης άκρο-προς-άκρο ($TACF(\tau)$) για κάθε σύστημα. Οι $TACF(\tau)$ υπολογίστηκαν για τα διανύσματα άκρο-προς-άκρο που συνδέουν τα δυο άτομα άνθρακα των άκρων του κύριου κορμού των NFAs, όπως παρουσιάζεται στην *Εικόνα 63* για το IDIC ως μόριο αναφοράς για τα NFAs και αντίστοιχα για τα FAs υπολογίστηκαν οι $TACF(\tau)$ για τα διανύσματα όπως παρουσιάζονται παρακάτω.

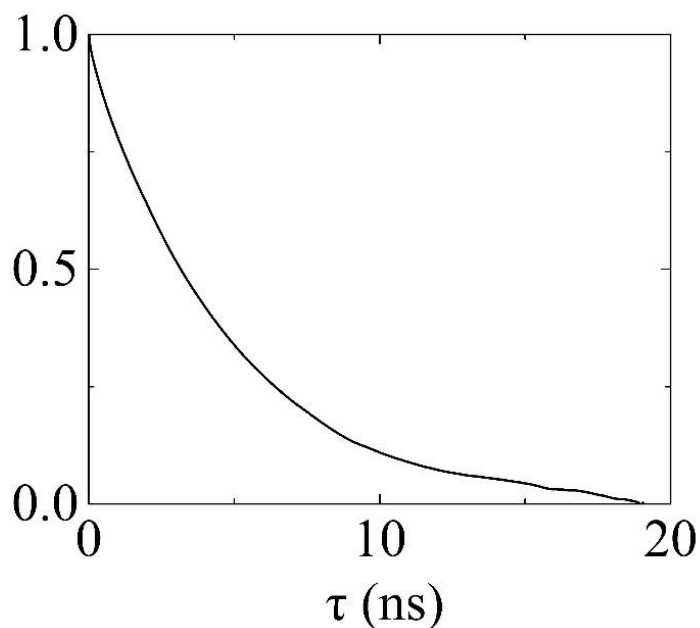


Εικόνα 63. Τα μόρια IDIC, PC60BM και το IC70BA. Με κόκκινη διακεκομμένη γραμμή έχει σχεδιαστεί το διάνυσμα άκρου-προς-άκρο για τον υπολογισμό της $TACF(\tau)$ για το κάθε σύστημα.

Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας το εσωτερικό γινόμενο μεταξύ των διανυσμάτων άκρο-προς-άκρο των μορίων για το κάθε σύστημα αντιμετωπίζοντας τα ως ζευγάρια και στη συνέχεια υπολογίστηκε ο χρονικός μέσος όρος, ο οποίος χρησιμοποιείται ως στατιστική:

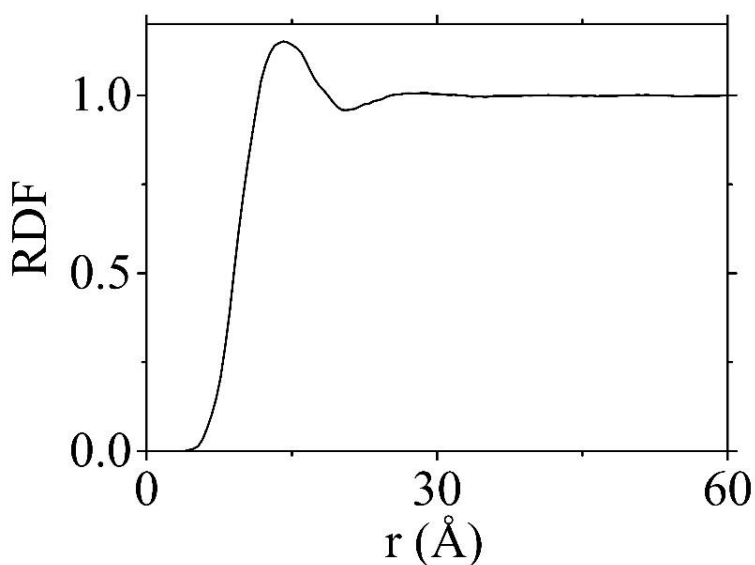
$$TACF(\tau) = \langle \mathbf{u}_{ee}(i) \cdot \mathbf{u}_{ee}(j) \rangle \quad (91)$$

όπου i, j είναι δείκτες για τα μόρια του συστήματος προσομοίωσης και $\mathbf{u}_{ee}$ είναι το διάνυσμα άκρου-προς-άκρο για τα NFAs και τα FAs αντίστοιχα. Ο χρόνος προσομοίωσης τ που απαιτείται ώστε κάθε σύστημα να χάσει τη «μνήμη» του ως προς την αρχική του διαμόρφωση, δηλαδή ο χρόνος ώστε $TACF(\tau) = 0$ και να έχει επέλθει ισορροπία για όλα τα συστήματα των NFAs και των FAs είναι 20 ns. Στην *Εικόνα 64* παρουσιάζεται η $TACF(\tau)$ για το IDIC ως σύστημα αναφοράς.



Εικόνα 64. Η χρονική συνάρτηση αυτοσυσχέτισης TACF(τ) για το μόριο IDIC ως σύστημα αναφοράς.

Για να επιβεβαιώσουμε ότι όλα τα συστήματα είναι άμορφα στην υψηλή θερμοκρασία, υπολογίστηκαν οι συνολικές συναρτήσεις ακτινικής κατανομής (RDFs) μεταξύ των κέντρων μάζας όλων των μορίων για κάθε σύστημα. Στην *Εικόνα 65* παρουσιάζεται η συνολική RDF μεταξύ των κέντρων μάζας των μορίων για το σύστημα IDIC στη θερμοκρασία 700 K, ως αντιπροσωπευτική RDF όλων των άμορφων συστημάτων της παρούσας μελέτης.



Εικόνα 65. Η συνολική RDF μεταξύ των κέντρων μάζας των μορίων για το σύστημα IDIC σε θερμοκρασία 700 K.

Η συνολική RDF των κέντρων μάζας για όλα τα συστήματα των NFAs και FAs εμφανίζει τη χαρακτηριστική συμπεριφορά άμορφου συστήματος, χωρίς καμία ένδειξη συγκεκριμένης μοριακού προσανατολισμού ή κρυσταλλικής διάταξης, όπως είναι αναμενόμενο σε αυτές τις υψηλές θερμοκρασίες.

Μετά την εξισορρόπηση των συστημάτων στις υψηλές θερμοκρασίες, τα άμορφα συστήματα ψύχθηκαν έως και τη θερμοκρασία των 10 K. Παρακάτω παρουσιάζεται ο πίνακας με τις πυκνότητες των συστημάτων σε θερμοκρασία 300 K.

Πίνακας 12. Οι πυκνότητες όλων των συστημάτων σε θερμοκρασία 300 K.

Material	$\rho_{MD} (g/cm^3)$
IDIC	1.05
IDIC - 4F	1.10
IDIC - 4Cl	1.13
ITIC	1.08
FBDIC	1.11
ITIC - 2Br	1.17
Y5	1.10
Y6	1.11
Y5 - 2Cl	1.13
PC60BM	1.57
IC70BA	1.54

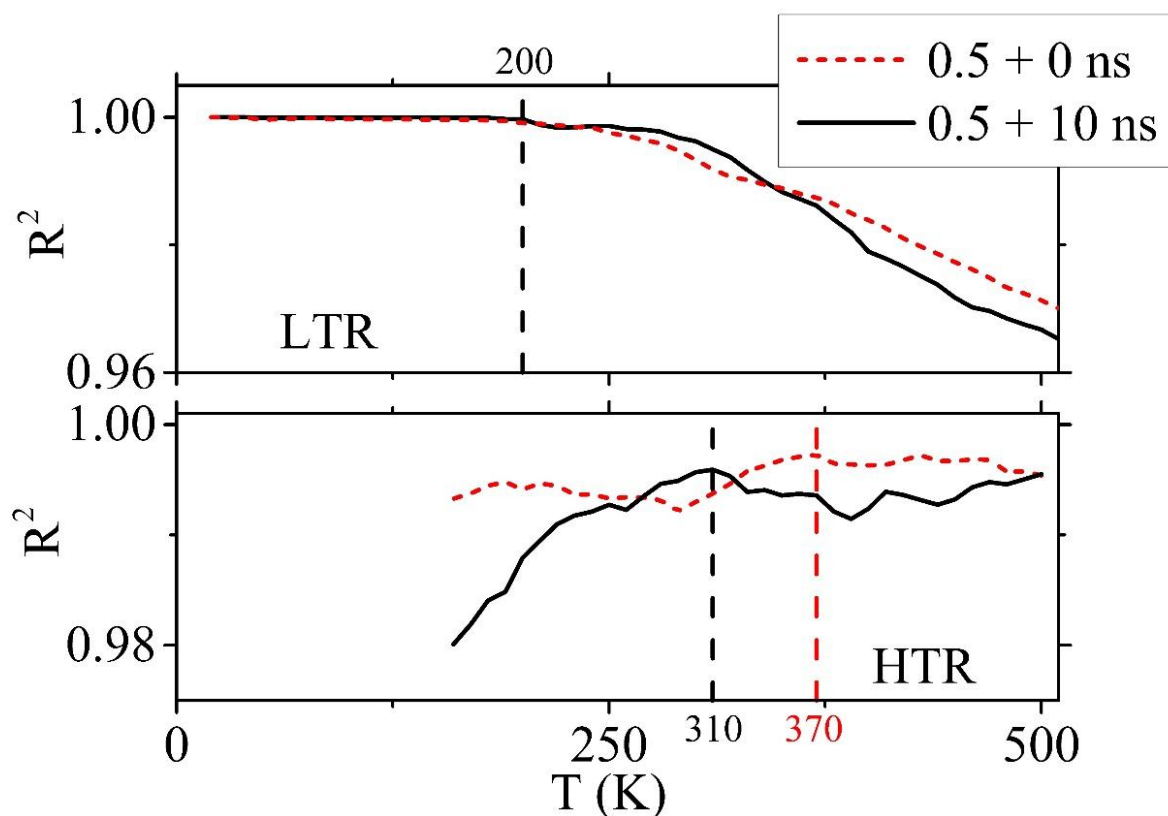
Πειραματικές μετρήσεις για τις πυκνότητες των υλικών δεν υπάρχουν στη βιβλιογραφία παρά μόνο για το PC60BM το οποίο έχει μετρηθεί να είναι $1.61 g/cm^3$,¹⁹⁶ και απέχει 2.5% από την τιμή $1.57 g/cm^3$ που υπολογίσθηκε από την προσομοίωση.

5.3.2 Χρόνος Ισορροπίας και Θερμοκρασία Μετάβασης

Όπως αναφέρθηκε στο υποκεφάλαιο 5.1.3, ο υπολογισμός για τη θερμοκρασία μετάβασης στην υαλώδη κατάσταση (T_g) για τα NFAs και τα FAs είναι ιδιαίτερα απαιτητικός λόγω των μεγάλων χρόνων εξισορρόπησης που απαιτούνται για αυτά τα συστήματα. Με τη συνήθη διαδικασία εξισορρόπησης μέσω της αργής ψύξης, η γραμμική περιοχή στην καμπύλη της πυκνότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας $\rho(T)$ στις υψηλές θερμοκρασίες (HTR) παραμένει ακαθόριστη οδηγώντας σε ασαφή όρια για τη γραμμική προσαρμογή στην HTR και κατά συνέπεια του προσδιορισμού της T_g .

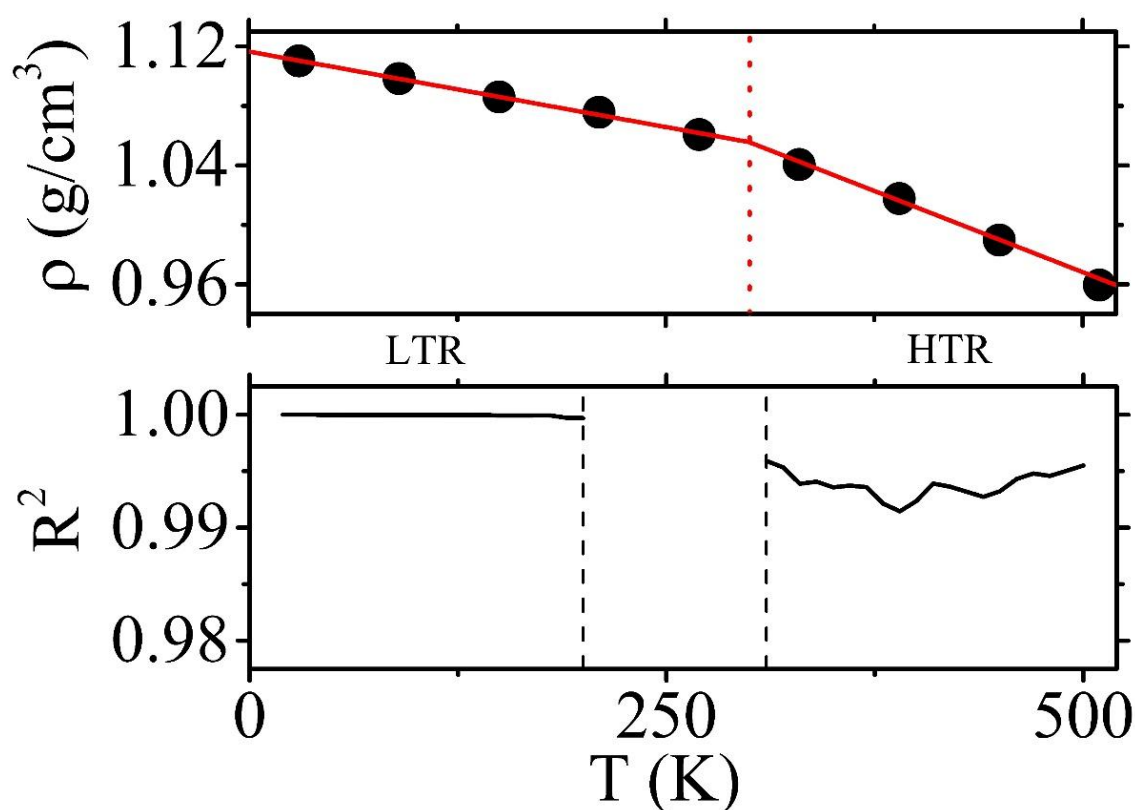
Τα άμορφα τήγματα της παρούσας εργασίας ψύχθηκαν μέχρι τους 10 K, με χρόνο εξισορρόπησης 0.5 ns σε κάθε βήμα των 10 K κατά τη διαδικασία της ψύξης. Αν και αυτός ο ρυθμός είναι αργός σε σχέση με το υπολογιστικό κόστος, η εξισορρόπηση των συστημάτων

αυτών δεν επαρκεί για τον ακριβή καθορισμό του T_g . Η ανάγκη για την υλοποίηση της επιπρόσθετης εξισορρόπησης των συστημάτων αντιμετωπίστηκε εφαρμόζοντας την υπολογιστική μέθοδο εκτέλεσης των προσομοιώσεων σε πολλούς επεξεργαστές που περιεγράφηκε στο υποκεφάλαιο 5.13. Η επίδραση της εξισορρόπησης της πυκνότητας απεικονίζεται στην *Εικόνα 66*, όπου παρουσιάζεται το διάγραμμα του συντελεστή γραμμικής προσαρμογής R^2 για την γραμμική περιοχή της $\rho(T)$ στις χαμηλές θερμοκρασίες (LTR) και για την HTR, για το IDIC ως σύστημα αναφοράς. Η LTR δεν επηρεάζεται όπως είναι φανερό από την επιπλέον εξισορρόπηση. Η HTR της $\rho(T)$ σαρώθηκε με κυλιόμενο παράθυρο μήκους 200 K (20 σημείων). Πιο συγκεκριμένα, συγκρίνεται η περίπτωση με επιπλέον χρόνο εξισορρόπησης 10 ns ανά 10 K σε σχέση με την περίπτωση με τον αρχικό χρόνο εξισορρόπησης των 0.5 ns ανά 10 K που εφαρμόστηκε κατά τη διάρκεια της ψύξης. Όπως παρατηρείται η περιοχή HTR δεν είναι ευδιάκριτη όταν η εξισορρόπηση είναι ανεπαρκής, όπως υποδηλώνεται από τις τιμές του συντελεστή R^2 . Ωστόσο, με την επιπλέον εξισορρόπηση των 10 ns παρατηρείται η αναμενόμενη πτώση του R^2 , γεγονός που αποκαλύπτει που ξεκινά η γραμμική περιοχή στην HTR, δηλαδή στους 310 K.



Εικόνα 66. Ο συντελεστής γραμμικής προσαρμογής R^2 για τις δυο γραμμικές περιοχές LTR και HTR για τη περίπτωση της εξισορρόπησης με την απλή ψύξη και την επιπλέον εξισορρόπηση για το σύστημα IDIC.

Έχοντας καθορίσει τη γραμμική περιοχή της $\rho(T)$ για το IDIC στις χαμηλές θερμοκρασίες (LTR) από 10 K έως 200 K και αντίστοιχα την γραμμική περιοχή της $\rho(T)$ του IDIC στις υψηλές θερμοκρασίες (HTR) από 310 K έως 510 K, εφαρμόζουμε γραμμικές προσαρμογές στις δύο περιοχές και η τομή τους καθορίζει την T_g για το IDIC στους 290 K. Στην *Εικόνα 67* στο πρώτο πλαίσιο παρουσιάζονται οι γραμμικές προσαρμογές στις δύο περιοχές LTR και HTR της $\rho(T)$ για το IDIC ως σύστημα αναφοράς και στο δεύτερο πλαίσιο της εικόνας παρουσιάζεται ο συντελεστής της γραμμικής προσαρμογής R^2 για τις δύο περιοχές αντίστοιχα. Όπως παρατηρείται στις γραμμικές περιοχές ο συντελεστής R^2 είναι περίπου σταθερός και κοντά στη μονάδα ενώ στην γραμμική περιοχή LTR ο συντελεστής R^2 έχει τις υψηλότερες και πιο σταθερές τιμές, υποδηλώνοντας ότι η περιοχή LTR εμφανίζει μεγαλύτερη γραμμικότητα, όπως είναι αναμενόμενο.



Εικόνα 67. Πρώτο πλαίσιο: Οι γραμμικές προσαρμογές στις δύο περιοχές LTR και HTR της $\rho(T)$ για το IDIC ως σύστημα αναφοράς και η τομή τους που καθορίζει την T_g (κόκκινη διακεκομμένη γραμμή). Δεύτερο πλαίσιο: Ο συντελεστής της γραμμικής προσαρμογής R^2 για τις δύο περιοχές LTR και HTR της $\rho(T)$ για το IDIC αντίστοιχα.

5.3.3 Σύγκριση με Πειραματικά Δεδομένα

Χαμηλότεροι συντελεστές διάχυσης συνδέονται γενικά με υψηλότερες θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης (T_g). Λόγω των άκαμπτων μοριακών δομών τους, οι φουλερενικοί αποδέκτες ηλεκτρονίων εμφανίζουν εγγενώς χαμηλούς συντελεστές διάχυσης, γεγονός που συμβάλλει στις υψηλές τιμές της T_g τους. Στην παρούσα εργασία, υπολογίστηκε το T_g του PC₆₀BM να είναι 408 K, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 13. Η τιμή αυτή συμφωνεί με αναφορές της βιβλιογραφίας, όπου το T_g του PC₆₀BM αναφέρεται να είναι μεταξύ 383–403 K.^{264–266} Όπως είναι αναμενόμενο, το IC₇₀BA παρουσιάζει παρόμοιο υψηλό T_g , συγκρίσιμο με εκείνο του PC₆₀BM. Για το IC₇₀BA, το T_g προσδιορίστηκε μέσω των υπολογισμών από ΜΔ αλλά και πειραματικών μετρήσεων, με τις τιμές να ανέρχονται στους 356 K και 365 K αντίστοιχα, καταδεικνύοντας καλή συμφωνία μεταξύ υπολογιστικών και πειραματικών προσεγγίσεων.

Πίνακας 13. Οι θερμοκρασίες μετάβασης στην υαλώδη κατάσταση για τους φουλερενικούς αποδέκτες ηλεκτρονίων.

Fullerene acceptors	IC ₇₀ BA	PC ₆₀ BM
$T_{g\text{ MD}}$ (K)	356	408
$T_{g\text{ EXP}}$ (K)	365	383-403

Η παρουσία κρυσταλλικών περιοχών στους μη φουλερενικούς αποδέκτες ηλεκτρονίων (NFAs) αυξάνει το T_g . Πρόσφατες μελέτες στο ITIC και τα αλογονωμένα παράγωγα του καταδεικνύουν ότι η κρυστάλλωση μπορεί να ξεκινήσει σε θερμοκρασίες από 373 K, ενώ εμφανίζει θερμοκρασία μετάβασης στην υαλώδη κατάσταση στους 453 K.^{267–269} Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζει και το Y6.²⁷⁰ Το φαινόμενο του υψηλού T_g αποδίδεται στον σχηματισμό κρυσταλλιτών σε κλίμακα νανομέτρων, των οποίων η πυκνότητα και οι διαστάσεις είναι ευαίσθητες στις συνθήκες ανόπτησης, κυρίως στον χρόνο και τη θερμοκρασία.²⁷¹ Επιπλέον άμορφες περιοχές μπορεί να συνυπάρχουν στα υλικά, οδηγώντας στην εμφάνιση δυο θερμοκρασιών υαλώδους μετάβασης, λόγω των πολυφασικών κρυσταλλικών και άμορφων περιοχών. Αντίστοιχη συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί στο PC₆₀BM και στο PC₇₀BM,²⁶⁵ αλλά και σε μίγματα P3HT:PCBM²⁷² που χρησιμοποιούνται στο ενεργό στρώμα των οργανικών φωτοβολταϊκών. Η ύπαρξη κρυσταλλικών περιοχών μπορεί να ενισχύσει τη μορφολογική σταθερότητα και το χρόνο ζωής του φωτοενεργού υλικού των OPVs, ωστόσο η ύπαρξη μεγάλων κρυσταλλικών περιοχών συμβάλλει στη μεγάλη μείωση των συντελεστών διάχυσης των οργανικών υλικών με αποτέλεσμα την απώλεια της απόδοσης μετατροπής ισχύος του

φωτοβολταϊκού (PCE).²⁶⁸ Κατά συνέπεια, ο έλεγχος της κρυσταλλικότητας στα NFAs που χρησιμοποιούνται στο ενεργό υλικό των OPVs είναι σημαντικός για τη βελτιστοποίηση της PCE των OPVs. Στην παρούσα μελέτη, προσδιορίστηκε θεωρητικά το T_g των NFAs στην άμορφη κατάσταση τους ως σημείο εκκίνησης, πέρα από το οποίο η ύπαρξη κρυσταλλικών περιοχών οδηγεί σε περαιτέρω αύξηση του T_g .

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της θερμοκρασίας μετάβασης στην υαλώδη κατάσταση για τους μη φουλερενικούς αποδέκτες ηλεκτρονίων στην άμορφη κατάσταση και τα αποτελέσματα της οικογένειας του IDIC συγκρίνονται με τα πειραματικά αποτελέσματα. Τα διαγράμματα από τα οποία υπολογίσθηκε το T_g πειραματικά με DSC, παρουσιάζονται στο Παράρτημα Γ.

Πίνακας 14. Οι θερμοκρασίες μετάβασης στην υαλώδη κατάσταση για την οικογένεια IDIC.

IDIC family	IDIC	IDIC - 4Cl	IDIC - 4F
$T_{g\text{ MD}}$ (K)	290	276	268
$T_{g\text{ EXP}}$ (K)	293	273	267

Πίνακας 15. Οι θερμοκρασίες μετάβασης στην υαλώδη κατάσταση για την οικογένεια ITIC.

ITIC family	ITIC	ITIC-2Br	FBDIC
$T_{g\text{ MD}}$ (K)	277	261	249

Πίνακας 16. Οι θερμοκρασίες μετάβασης στην υαλώδη κατάσταση για την οικογένεια Y.

Y family	Y5	Y5-2Cl	Y6
$T_{g\text{ MD}}$ (K)	291	256	275

Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στους παραπάνω πίνακες για τα NFAs δηλώνουν ότι τα βασικά μη αλογονωμένα μόρια της κάθε οικογένειας εμφανίζουν υψηλότερα T_g σε σχέση με τα αντίστοιχα αλογονωμένα παράγωγα τους στην άμορφη κατάσταση, γεγονός που επιβεβαιώνεται επίσης και από τα πειραματικά αποτελέσματα στην οικογένεια IDIC. Επιπλέον, παρατηρείται αυξητική τάση του T_g στα αλογονωμένα μόρια με την αύξηση της ατομικής μάζας του αντίστοιχου αλογόνου του μορίου, με εξαίρεση το μόριο Y5-2Cl, το οποίο παρουσιάζει χαμηλότερο T_g από το Y6. Αυτή η απόκλιση μπορεί να αποδοθεί σε δύο παράγοντες, πρώτον στη σχετικά μικρή διαφορά της ατομικής μάζας μεταξύ του χλωρίου και του φθορίου και δεύτερον, στη διαφορά του αριθμού των υποκατασταθέντων υδρογόνων, καθώς στο Y5-2Cl έχουν αντικατασταθεί μόνο τα δύο από τα τέσσερα υδρογόνα με χλώρια

ενώ στο Y6 έχουν αντικατασταθεί και τα τέσσερα υδρογόνα με φθόρια. Στην έρευνα των Luczak et al.,²⁷³ οι οποίοι μελέτησαν την προπανόλη και τα αλογονωμένα παράγωγά της, υποδεικνύουν ότι η υποκατάσταση των ατόμων υδρογόνου με βαρύτερα αλογόνα οδηγεί σε αύξηση του T_g . Παρόμοια, οι Kageyama et al.,²⁷⁴ συνέθεσαν άμορφα υλικά με μόρια τύπου "starburst" βασισμένα στο μόριο TDAB και αναφέρουν ότι η αλογόνωση των μορίων αυξάνει το T_g των αντίστοιχων υλικών και μειώνει τη μοριακή διάχυση καθώς αυξάνει η ατομική μάζα των αλογόνων που χρησιμοποίησαν: $F < Cl < Br$. Επιπλέον, διαπίστωσαν ότι με την αύξηση της ατομικής μάζας των αλογόνων τα υλικά με τα αντίστοιχα αλογονωμένα μόρια ήταν πιο δύσκολο να εμφανίσουν κρυσταλλικές περιοχές, ενώ η μη αλογονωμένη ένωση TDAB δεν κατάφερε να σχηματίσει άμορφη φάση κατά την ψύξη της αλλά κρυσταλλώθηκε άμεσα. Σε συμφωνία με τα παραπάνω, τα αποτελέσματα στους πίνακες μας υποδεικνύουν ότι οι τα συστήματα με τα καθαρά μη αλογονωμένα NFAs εμφανίζουν υψηλότερα T_g σε σχέση με τα αλογονωμένα παράγωγα τους λόγω της αυξημένης μοριακής κινητικότητας και μορφολογίας τους, που ευνοεί περισσότερο την κρυστάλλωση. Αντιθέτως, η εισαγωγή αλογόνων φαίνεται να αναστέλλει την κρυστάλλωση, διατηρώντας μια πιο άμορφη δομή με χαμηλότερη T_g από αυτή των καθαρών NFAs στην άμορφη φάση.

Στην οικογένεια του IDIC που μετρήθηκε το T_g τους στο εργαστήριο παρατηρούνται δύο θερμοκρασίες μετάβασης στην υαλώδη κατάσταση. Η πρώτη είναι σε χαμηλές θερμοκρασίες δωματίου και οφείλεται στη μετάβαση στην υαλώδη κατάσταση των άμορφων περιοχών των δειγμάτων. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, μετά την πρώτη μετάβαση στην υαλώδη κατάσταση παρατηρείται δεύτερη μετάβαση στην υαλώδη κατάσταση που αντιστοιχεί στις διεπιφάνειες μεταξύ των άμορφων και κρυσταλλικών περιοχών. Επιπλέον, τα πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν ότι η ένωση IDIC-4F εμφανίζει υψηλότερη δεύτερη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης σε σχέση με την ένωση ITIC-4Cl. Αυτή η διαφορά αποδίδεται στις λιγότερες, μικρότερων διαστάσεων και όχι τόσο καθαρές κρυσταλλικές περιοχές του ITIC-4Cl σε σχέση με το IDIC-4F. Η παρουσία του βαρύτερου αλογόνου, χλωρίου, στο μόριο ITIC-4Cl παρεμποδίζει την περαιτέρω κρυστάλλωση, περιορίζοντας έτσι τον σχηματισμό μεγαλύτερων ή περισσότερων καθαρών κρυσταλλικών περιοχών σε σχέση με αυτές που σχηματίζονται στο IDIC-4F.

Συμπεράσματα και Περαιτέρω Έρευνα

Ολοκληρώνοντας την διατριβή, μελετήθηκαν οργανικά οπτοηλεκτρονικά υλικά που είναι κατάλληλα κυρίως για την εφαρμογή σε διατάξεις οργανικών φωτοβολταϊκών (OPVs) και η έρευνα που διεξήχθη χωρίζεται σε τρεις ενότητες. Στην πρώτη ενότητα, μελετήθηκε το συμπολυμερές Δότης-Αποδέκτης (Δ-Α) ηλεκτρονίων PCDTBT που παρουσιάζει άμορφη συμπεριφορά. Πιο συγκεκριμένα, προσδιορίστηκαν τα μερικά ατομικά φορτία χρησιμοποιώντας τη μέθοδο περιορισμένου ηλεκτροστατικού δυναμικού (RESP) και παραμετροποιήθηκε το Γενικό Πεδίο Δυνάμεων Amber (GAFF) για τα δυναμικά στρέψης των διέδρων γωνιών στον κύριο κορμό του πολυμερούς. Η μεθοδολογία αυτή μπορεί να εφαρμοστεί εύκολα και σε άλλα συζυγή συμπολυμερή. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε μια σειρά εκτεταμένων προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής (ΜΔ) μεγάλης κλίμακας χρησιμοποιώντας διαφορετικά ολιγομερή του PCDTBT. Για την ενίσχυση της στατιστικής δειγματοληψίας και τον έλεγχο της ισορροπίας του κάθε συστήματος χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές αρχικές διαμορφώσεις των ολιγομερών. Το βελτιστοποιημένο ΠΔ επικυρώθηκε με την εκτέλεση προσομοιώσεων ΜΔ χρησιμοποιώντας το προεπιλεγμένο και το νέο ΠΔ του GAFF καθώς επίσης και με τις τιμές που υπολογίστηκαν για την ακαμψία της αλυσίδας, την πυκνότητα και τη θερμοκρασία μετάβασης στην υαλώδη κατάσταση που είναι συμβατές με τη διαθέσιμη βιβλιογραφία. Με βάση τα συστήματα PCDTBT που μελετήθηκαν, προτείνεται ότι ένα ολιγομερές με οκτώ δομικές επαναλαμβανόμενες μονάδες μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένα αντιπροσωπευτικό αλλά και υπολογιστικά αποδοτικό μοντέλο για το πολυμερές. Επιπλέον, τα δομικά χαρακτηριστικά που υπολογίστηκαν για το πολυμερές δείχνουν ότι το PCDTBT ανήκει στα εύκαμπτα και άμορφα πολυμερή.

Στη δεύτερη ενότητα, αναπτύχθηκε ένα νέο σύνολο παραμέτρων για το ΠΔ του GAFF για τα δυναμικά στρέψης των διέδρων γωνιών σε μη φουλερενικούς αποδέκτες ηλεκτρονίων (NFAs) με συντηγμένους δακτυλίους στον κύριο κορμό (FRC) και ομάδα άκρων βασισμένες στην 1,1-δικυανομεθυλεν-3-ινδανόνη (IC). Τα δυναμικά στρέψης από πρώτες αρχές για τις διέδρες γωνίες μεταξύ του πυρήνα FRC και της ομάδας άκρου IC υπολογίστηκαν στην αέρια φάση για τρία αντιπροσωπευτικά μόρια, το IDIC, το ITIC και το Y5. Για να ληφθούν υπόψη οι δομικές διαφορές στον πυρήνα FRC, οι τρεις καμπύλες των δυναμικών στρέψης προσαρμόστηκαν ταυτόχρονα στη μαθηματική έκφραση του ΠΔ. Για την επικύρωση των νέων παραμέτρων στρέψης εξετάστηκαν δέκα διαφορετικά NFAs και έντεκα συστήματα σε διαφορετικές κρυσταλλικές δομές ορισμένα εκ των οποίων περιλαμβάνουν χλωριωμένες, φθοριομένες και

π-εκτεταμένες παραλλαγές της ομάδας άκρου IC. Το νέο ΠΔ για την προσομοίωση τέτοιων δομών επικυρώθηκε μέσω του υπολογισμού των πλεγματικών σταθερών σε μηδενική θερμοκρασία οι οποίες είναι σε καλή συμφωνία με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές. Επιπλέον, εξετάστηκε ο προσανατολισμός της ομάδας άκρου IC σε σχέση με τον πυρήνα FRC όπως προβλέπεται από τη νέα παραμετροποίηση. Και στις έντεκα περιπτώσεις παρατηρήθηκε σημαντική βελτίωση στην επιπεδότητα σε σύγκριση με την προεπιλεγμένη παραμετροποίηση η οποία ανταποκρίνεται καλύτερα στη δομή που παρατηρείται πειραματικά. Επιπλέον, με τον υπολογισμό της ηλεκτρονιακής σύζευξης μεταξύ γειτονικών μορίων σε θερμικά διαταραγμένες κρυσταλλικές δομές σε θερμοκρασία δωματίου, διαπιστώθηκε ότι η σωστή περιγραφή της στρέψης της ομάδας άκρου μπορεί να έχει σημαντική επίδραση στους υπολογισμούς για τον ρυθμό μεταπήδησης φορτίου κατά Marcus. Οι νέες παράμετροι στρέψης συνοδεύονται από ένα σύνολο μερικών ατομικών φορτίων, τα οποία υπολογίστηκαν με την τυπική διαδικασία RESP για όλες τις περιπτώσεις που εξετάστηκαν. Με βάση τα αποτελέσματα της επικύρωσης του ΠΔ προτείνεται ότι η συγκεκριμένη παραμετροποίηση μπορεί να εφαρμοστεί σε ποικιλία NFAs με διαφορετικούς πυρήνες συντηγμένων δακτυλίων ή τροποποιήσεις στην ομάδα άκρου IC. Επιπλέον, προκύπτει το συμπέρασμα ότι το ΠΔ είναι αναγκαίο για τη δημιουργία ρεαλιστικών διαμορφώσεων και του υπολογισμού των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των IC-FRC NFAs.

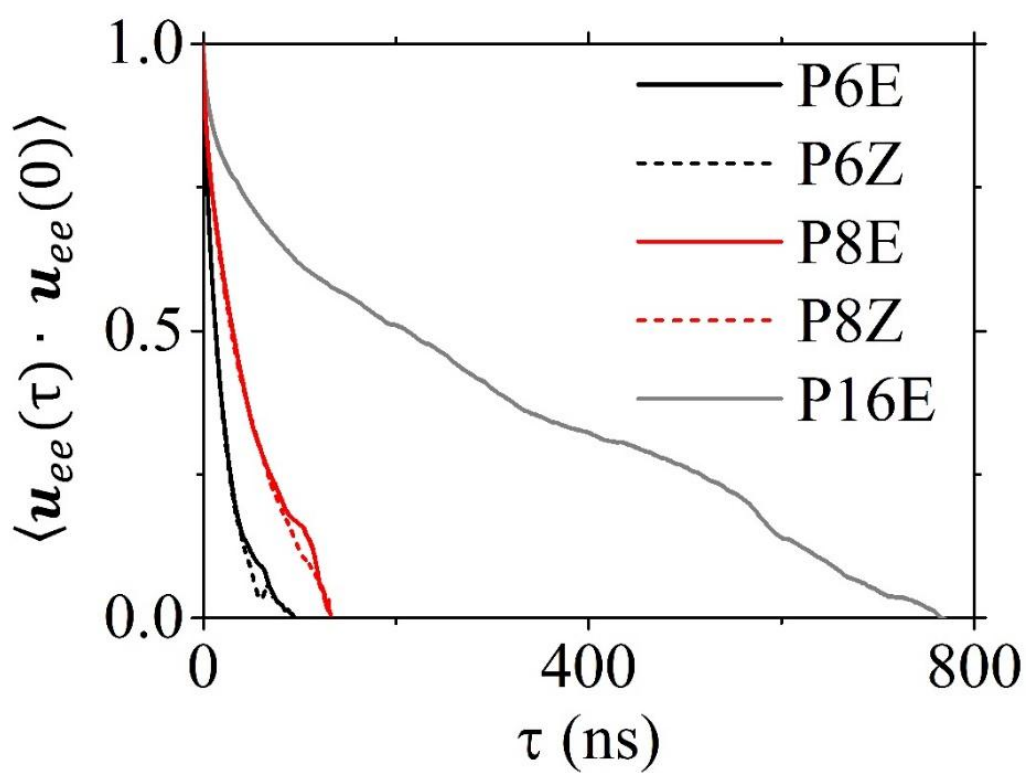
Στην τρίτη ενότητα υπολογίστηκε η θερμοκρασίας μετάβασης στην υαλώδη κατάσταση (T_g) για το PCDTBT, τα IC-FRC NFAs και τους βασικούς φουλερενικούς αποδέκτες ηλεκτρονίων (FAs). Πιο αναλυτικά, εφαρμόστηκε υπολογιστικό πρωτόκολλο για τον καθορισμό του T_g το οποίο περιλαμβάνει τρία στάδια. Πρώτον, την εξισορρόπηση του κάθε συστήματος στην υψηλή θερμοκρασία. Δεύτερον, την ψύξη του κάθε συστήματος έως μια πολύ χαμηλή θερμοκρασία και τρίτον τον καθορισμό των γραμμικών περιοχών στην υψηλή (HTR) και την χαμηλή (LTR) θερμοκρασία στο διάγραμμα πυκνότητας - θερμοκρασίας ($\rho(T)$) για το κάθε σύστημα μέσω του υπολογισμού του συντελεστή προσδιορισμού R^2 , ώστε να εφαρμοσθεί προσαρμογή ευθειών στις δυο γραμμικές περιοχές της $\rho(T)$ και το T_g να καθοριστεί από το σημείο τομής τους. Αναπτύχθηκε νέα μέθοδος εκτέλεσης ταυτόχρονων διαφορετικών προσομοιώσεων ΜΔ ως πιο αποδοτική υπολογιστικά λύση για τον υπολογισμό της $\rho(T)$, αντί της πολύ αργής γραμμικής ψύξης που χρειάζεται το κάθε σύστημα ώστε να υπολογιστεί η $\rho(T)$ με ακρίβεια. Το υπολογιστικό πρωτόκολλο με τη νέα μέθοδο εφαρμόστηκε σε όλα τα συστήματα και υπολογίστηκαν με ακρίβεια οι θερμοκρασίες μετάβασης για όλα τα υλικά. Τα αποτελέσματα συμφωνούν με την υπάρχουσα βιβλιογραφία και τις πειραματικές μετρήσεις που διεξήχθησαν στο εργαστήριο. Ως συμπέρασμα προκύπτει ότι η νέα μέθοδος παρουσιάζει υψηλή απόδοση

και ακρίβεια στον υπολογισμό του T_g καθώς και ότι το πρωτόκολλο υπολογισμού με τη νέα μέθοδο μπορεί να εφαρμοστεί σε οποιοδήποτε σύστημα οργανικών μορίων.

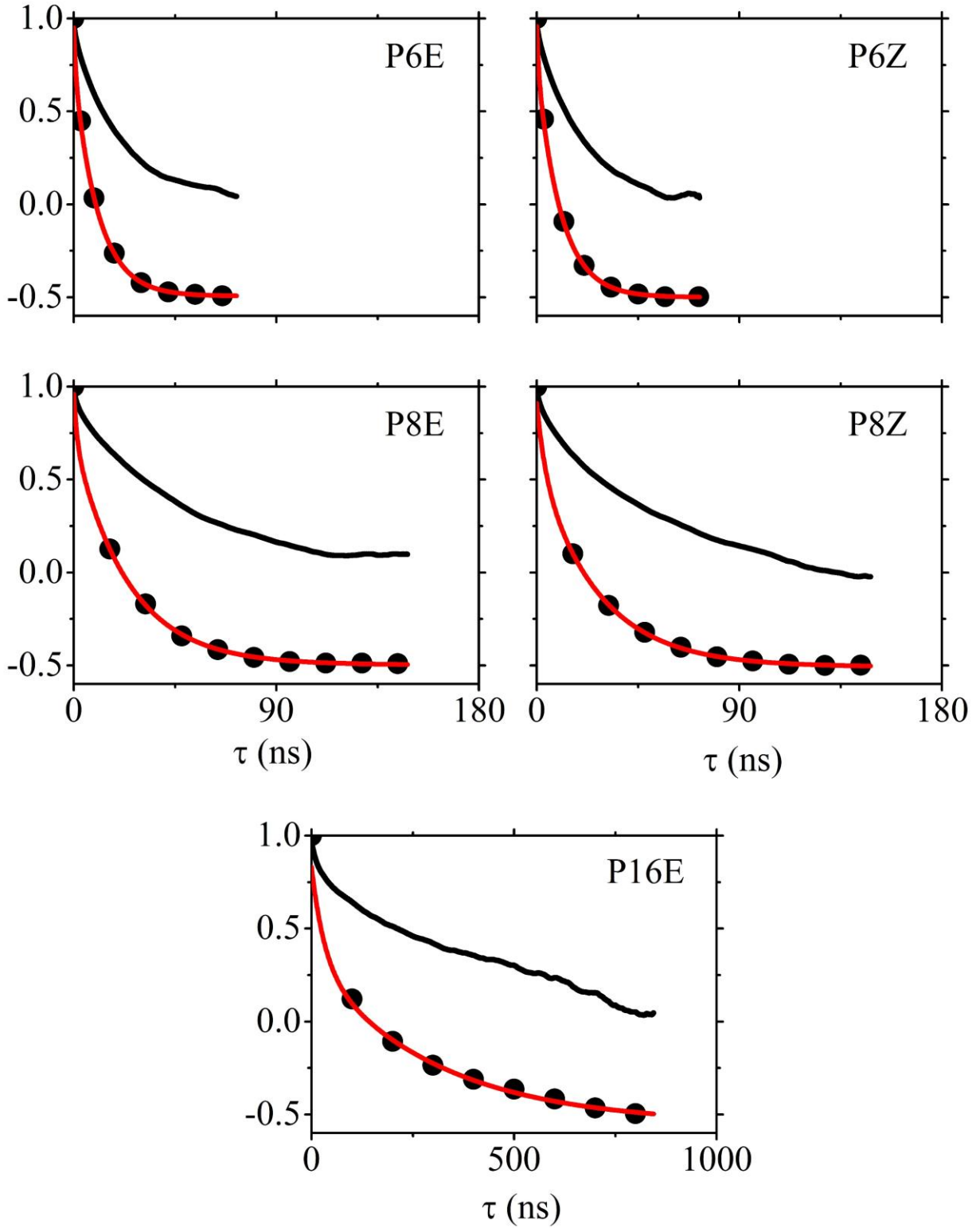
Τα γενικά ΠΔ (π.χ GAFF, CHARMM, OPLS) δεν καλύπτουν όλες τις περιπτώσεις για την σωστή περιγραφή των συζυγών πολυμερών ώστε να εκτελεστούν προσομοιώσεις ΜΔ και να εξαχθούν στη συνέχεια ρεαλιστικές διαμορφώσεις των συστημάτων. Κατά συνέπεια, ως πρόταση μελλοντικής έρευνας αποτελεί η δημιουργία ενός γενικού ΠΔ για την περιγραφή διαφορετικών συζυγών ομοπολυμερών ή συμπολυμερών υπολογίζοντας τις παραμέτρους για τα δυναμικά στρέψης από την παραμετροποίηση σε διαφορετικές αλληλουχίες μεταξύ διαφορετικών υποομάδων που θα αναπαριστούν το μονομερές ενός οποιουδήποτε πολυμερούς. Στο ίδιο πνεύμα μπορεί να δημιουργηθεί και ένα γενικό ΠΔ για την περιγραφή όλων των NFAs με διαφορετικό κύριο κορμό ή διαφορετικές ομάδες άκρου. Επιπλέον, για την περιγραφή διαφορετικών οργανικών πολυμερών ή διαφορετικών NFAs μπορούν να δημιουργηθούν και διαφορετικά βελτιστοποιημένα γενικά ΠΔ για το GAFF, το CHARMM ή το OPLS.

Με το νέο υπολογιστικό πρωτόκολλο που περιεγράφηκε μπορούν να προσδιοριστούν τα σφάλματα που προκύπτουν για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας μετάβασης στην υαλώδη κατάσταση ανάλογα με το ΠΔ που χρησιμοποιήθηκε, τον ρυθμό ψύξης αλλά και το μέγεθος του συστήματος. Επιπλέον, η μέθοδος παράλληλων προσομοιώσεων σε κάθε θερμοκρασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παράλληλη εκτέλεση υπολογισμών και τον καθορισμό θερμοδυναμικών ποσοτήτων όπως η εντροπία και στη συνέχεια η ενέργεια Gibbs. Υπολογίζοντας την καμπύλη Gibbs συναρτήσει της θερμοκρασίας καθίσταται δυνατό να καθοριστεί η θερμοκρασία μετάβασης στην υαλώδη κατάσταση με την αλλαγή κλίσης της καμπύλης Gibbs λόγω των βαθμών ελευθερίας που απελευθερώνονται κατά τη μετάβαση ενός συστήματος στην υαλώδη κατάσταση.

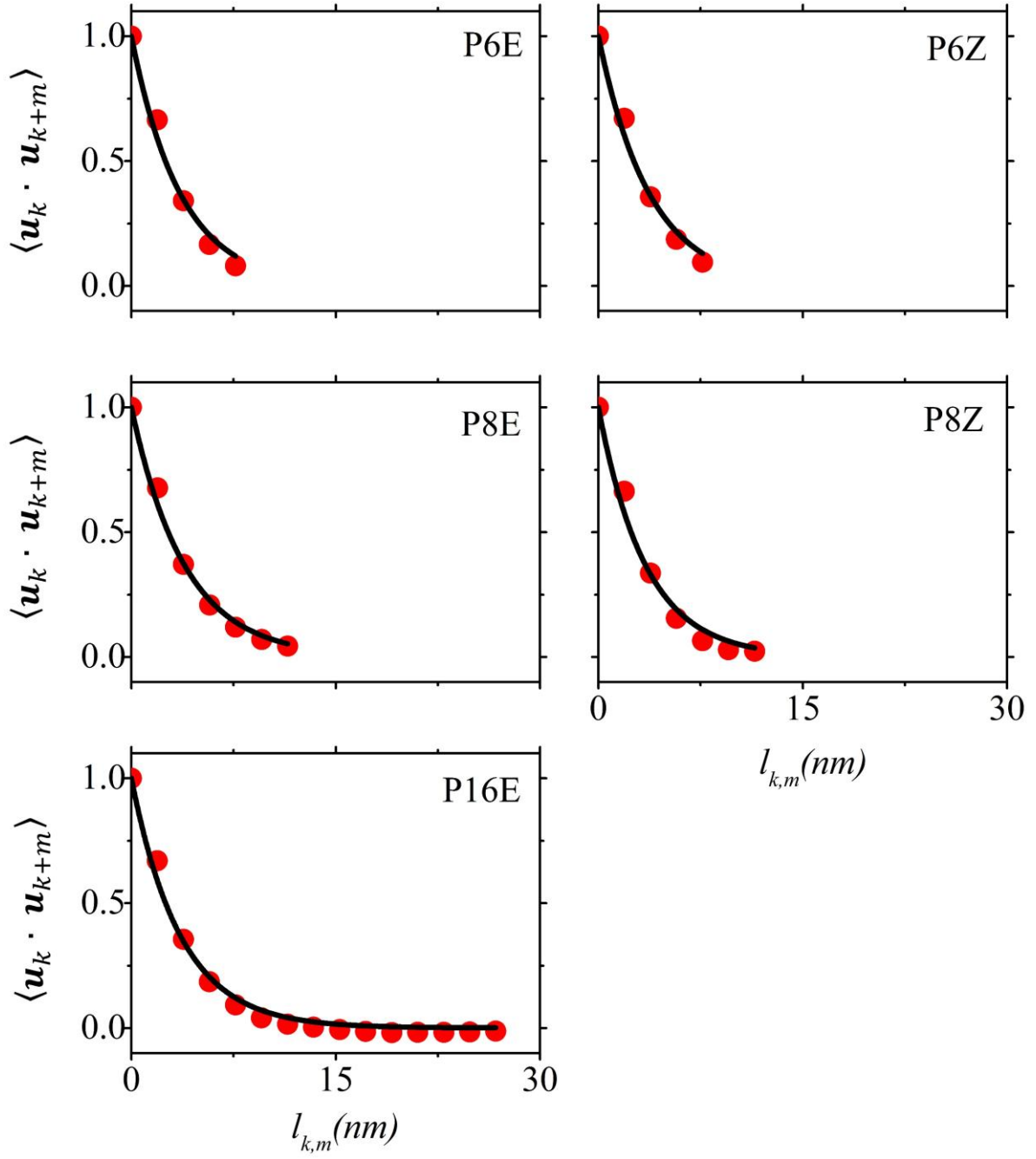
Παράρτημα Α



Εικόνα 68. End-to-end (TACF) για όλα τα PCDTBT συστήματα σε θερμοκρασία $T=1100$ K.



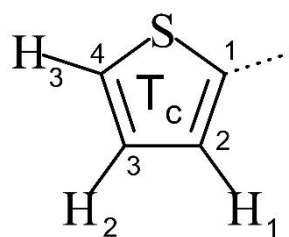
Εικόνα 69. $TACF(\tau)$ και $P_2(TACF(\tau))$ για όλα τα PCDTBT συστήματα σε θερμοκρασία $T = 1100$ K.



Εικόνα 70. Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης του συνημίτονου των γωνιών που σχηματίζουν τα μονομερή μεταξύ τους ως συνάρτηση του $l_{k,m}$ (κόκκινα σημεία) και η αντίστοιχη προσαρμογή (μαύρες γραμμές) για όλα τα PCDTBT συστήματα σε θερμοκρασία $T=1100K$.

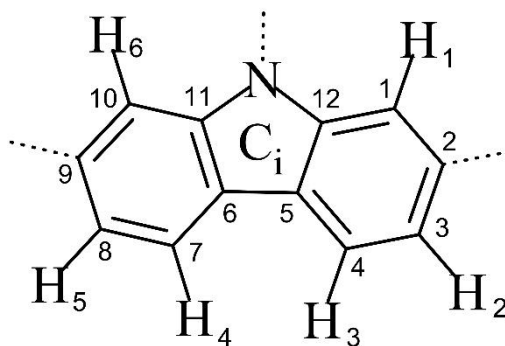
Πίνακας 17. T_c unit partial charges.

T_c	
Atoms	Partial charges
S	0.013535
C1	-0.081640
C2	-0.040952
C3	-0.219445
C4	-0.226640
H1	0.132480
H2	0.186094
H3	0.236568



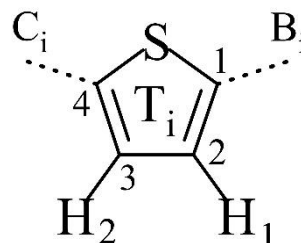
Πίνακας 18. C_i unit partial charges.

C_i	
Atoms	Partial Charges
N	-0.468929
C1	-0.348673
C2	0.213710
C3	-0.293071
C4	-0.173338
C5	-0.014140
C6	-0.014140
C7	-0.173338
C8	-0.293071
C9	0.213710
C10	-0.348673
C11	0.219680
C12	0.219680
H1	0.149924
H2	0.164120
H3	0.163129
H4	0.163129
H5	0.164120
H6	0.149924



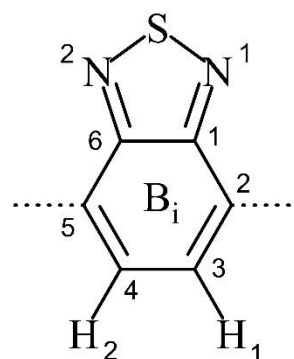
Πίνακας 19. T_i unit partial charges.

Atoms	T_i Partial charges
S	-0.048799
C1	0.020220
C2	-0.134253
C3	-0.149836
C4	-0.038710
H1	0.173819
H2	0.179298



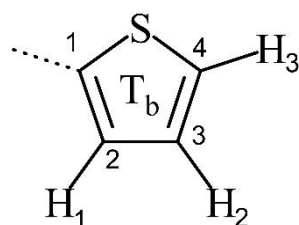
Πίνακας 20. B_i unit partial charges.

Atoms	B_i Partial Charges
S	0.261446
N1	-0.331967
N2	-0.331967
C1	0.271837
C2	-0.078568
C3	-0.148987
C4	-0.148987
C5	-0.078568
C6	0.271837
H1	0.156962
H2	0.156962



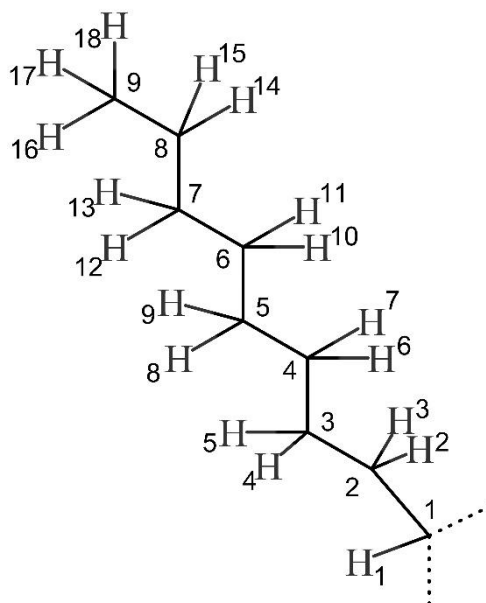
Πίνακας 21. T_b unit partial charges.

Atoms	T_b Partial charges
S	-0.016286
C1	-0.013812
C2	-0.033301
C3	-0.250370
C4	-0.219864
H1	0.131286
H2	0.179298
H3	0.223049



Πίνακας 22. Side chain partial charges.

Side Chain	
Atoms	Partial Charges
C1	0.743189
C2	-0.448847
C3	0.112936
C4	0.055776
C5	0.062349
C6	-0.016258
C7	0.014557
C8	0.201266
C9	-0.298226
H1	-0.041898
H2	0.098091
H3	0.098091
H4	-0.029337
H5	-0.029337
H6	-0.014289
H7	-0.014289
H8	-0.024971
H9	-0.024971
H10	-0.012821
H11	-0.012821
H12	-0.010128
H13	-0.010128
H14	-0.038440
H15	-0.038440
H16	0.060905
H17	0.060905
H18	0.060905



Πίνακας 23. $P_2(\text{TACF}(\tau))$ χρόνοι χαλάρωσης για όλα τα PCDTBT συστήματα σε θερμοκρασία $T = 1100 \text{ K}$.

	τ_f (ns)	τ_b (ns)
P6E	1.09	10.89
P6Z	0.86	10.55
P8E	1.48	24.01
P8Z	3.51	26.52
P16E	28.69	287.20

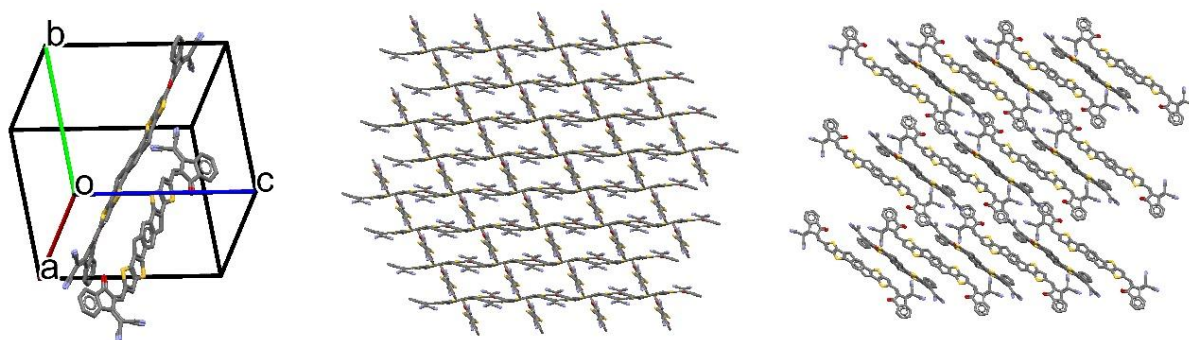
Πίνακας 24. Μήκος εμμοής (l_p) και μήκος Kuhn (l_k) για όλα τα PCDTBT συστήματα σε θερμοκρασία $T = 1100$ K.

	l_p (nm)	l_k (nm)
P6E	3.61	4.61
P6Z	3.75	4.61
P8E	3.84	5.02
P8Z	3.86	4.77
P16E	4.03	5.09

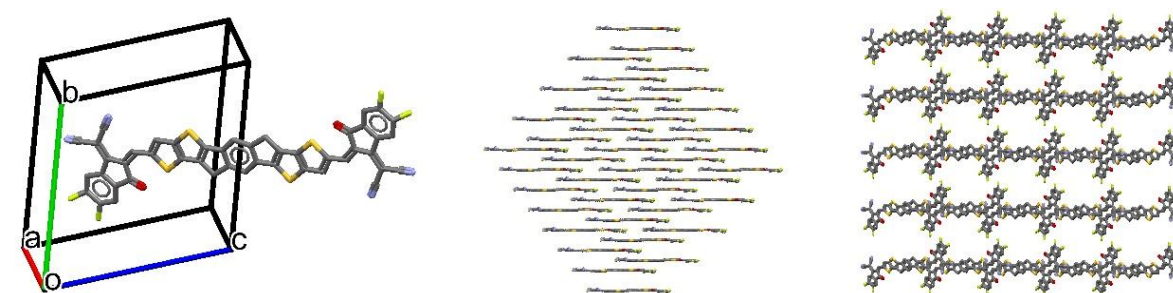
Παράρτημα Β

Πίνακας 25. Πειραματικά κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την οικογένεια ITIC.

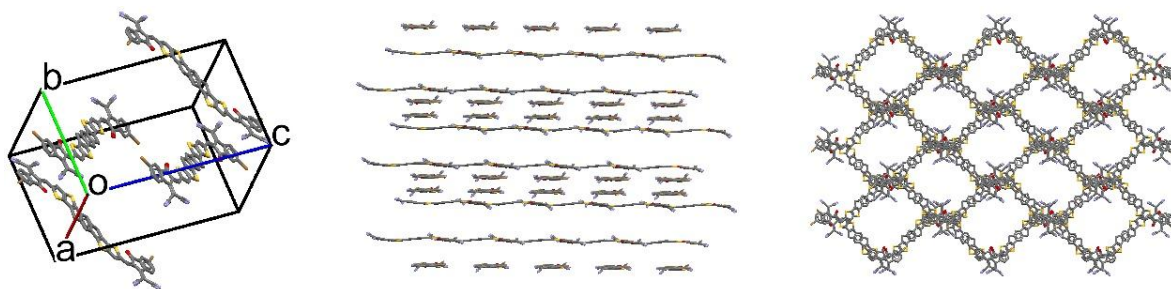
	ITIC	ITIC-4F	ITIC-2Br	FBDIC
CCDC Number	1575971	1946198	1915941	1911553
Chemical Formula	$C_{94}H_{82}N_4O_2S_4$	$C_{86}H_{62}F_4N_4O_2S_4$	$C_{94}H_{80}Br_2N_4O_2S_4$	$C_{94}H_{78}F_4N_4O_2S_4$
Molecular Weight	1427.87	1387.63	1585.68	1499.84
Crystal type	Triclinic	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P2_1/c$
a (Å)	14.880(3)	8.3753(3)	15.8869(13)	34.4434(18)
b (Å)	15.470(3)	15.1244(6)	18.505(3)	11.1624(3)
c (Å)	18.080(4)	15.4292(6)	27.6655(15)	19.7605(9)
α (deg)	99.27(3)	81.129(2)	90	90
β (deg)	101.50(3)	77.787(2)	102.617(7)	97.631(5)
γ (deg)	108.37(3)	87.875(2)	90	90
V (Å ³)	3756.7(15)	1887.34(13)	7937.0(14)	7530.1(6)
Z	2	1	4	4
ρ (g/cm ³)	1.262	1.221	1.327	1.323



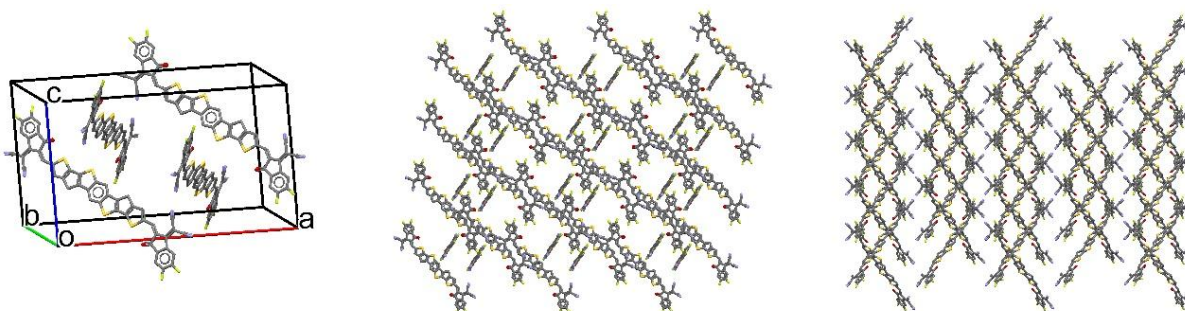
Εικόνα 71. Η μοναδιαία κυψελίδα για το ITIC και δύο διαφορετικές απεικονίσεις της υπερκυψελίδας. Οι πλευρικές αλυσίδες και τα υδρογόνα έχουν αφαιρεθεί για μεγαλύτερη σαφήνεια.



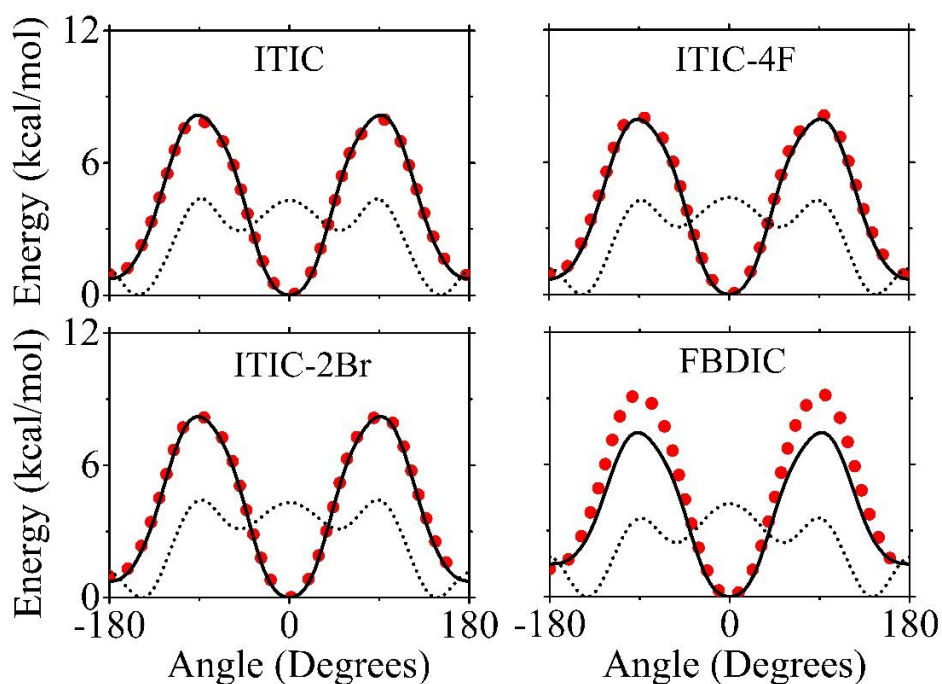
Εικόνα 72. Η μοναδιαία κυψελίδα για το ITIC-4F και δύο διαφορετικές απεικονίσεις της υπερκυψελίδας. Οι πλευρικές αλυσίδες και τα υδρογόνα έχουν αφαιρεθεί για μεγαλύτερη σαφήνεια.



Εικόνα 73. Η μοναδιαία κυψελίδα για το ITIC-2Br και δύο διαφορετικές απεικονίσεις της υπερκυψελίδας. Οι πλευρικές αλυσίδες και τα υδρογόνα έχουν αφαιρεθεί για μεγαλύτερη σαφήνεια.



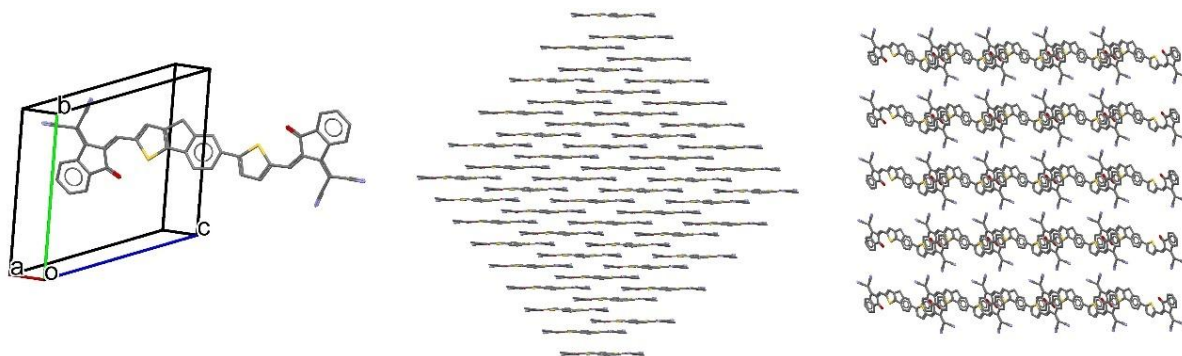
Εικόνα 74. Η μοναδιαία κυψελίδα για το FBDIC και δύο διαφορετικές απεικονίσεις της υπερκυψελίδας. Οι πλευρικές αλυσίδες και τα υδρογόνα έχουν αφαιρεθεί για μεγαλύτερη σαφήνεια.



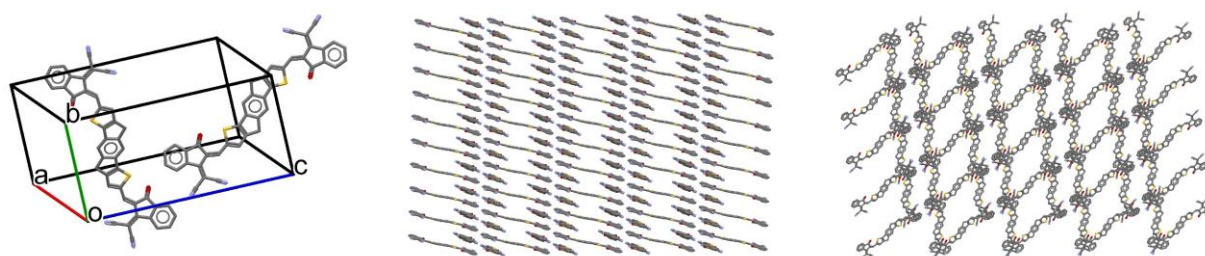
Εικόνα 75. Τα δυναμικά στρέψης για τα NFAs της οικογένειας ITIC.

Πίνακας 26. Πειραματικά κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την οικογένεια IDIC.

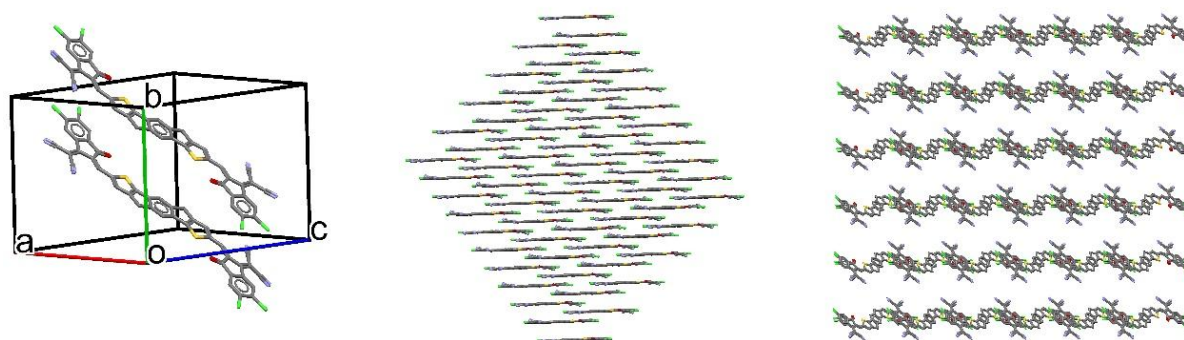
Crystal	IDIC	IDIC-RG-4Cl
CCDC Number	1942951	1869549
Chemical Formula	$C_{66}H_{66}N_4O_2S_2$	$C_{90}H_{78}Cl_4N_4O_2S_2$
Molecular Weight	1011.34	1453.48
Crystal type	Triclinic	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a (Å)	8.6679(4)	15.1065(4)
b (Å)	12.5073(7)	16.1213(4)
c (Å)	13.5784(6)	17.4364(4)
α (deg)	72.096(4)	98.876(2)
β (deg)	75.545(4)	111.444(2)
γ (deg)	88.839(4)	102.033(2)
V (Å ³)	1353.88(12)	3739.61(17)
Z	1	2
ρ (g/cm ³)	1.240	1.291



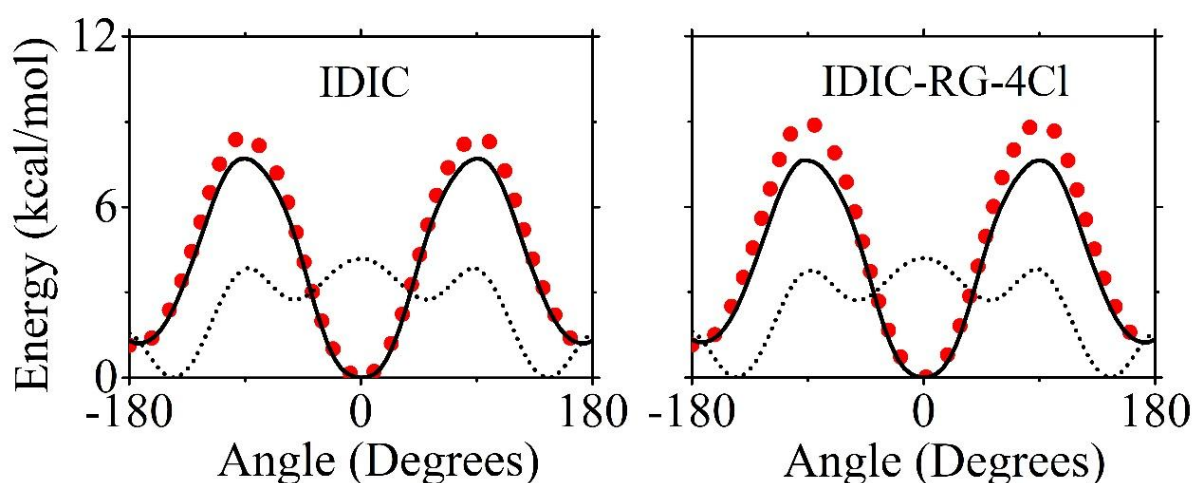
Εικόνα 76. Η μοναδιαία κυψελίδα για το IDIC και δύο διαφορετικές απεικονίσεις της υπερκυψελίδας. Οι πλευρικές αλυσίδες και τα υδρογόνα έχουν αφαιρεθεί για μεγαλύτερη σαφήνεια.



Εικόνα 77. Η μοναδιαία κυψελίδα για το IDIC-H και δύο διαφορετικές απεικονίσεις της υπερκυψελίδας. Οι πλευρικές αλυσίδες και τα υδρογόνα έχουν αφαιρεθεί για μεγαλύτερη σαφήνεια.



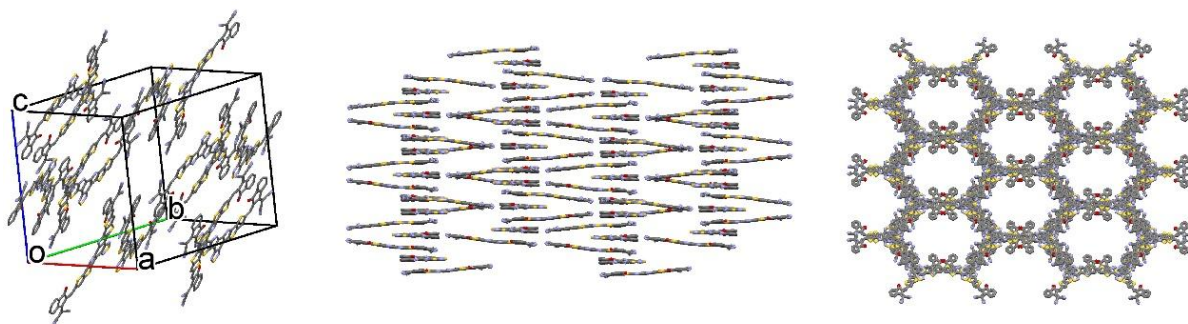
Εικόνα 78. Η μοναδιαία κυψελίδα για το IDIC-RG-4Cl και δύο διαφορετικές απεικονίσεις της υπερκυψελίδας. Οι πλευρικές αλυσίδες και τα υδρογόνα έχουν αφαιρεθεί για μεγαλύτερη σαφήνεια.



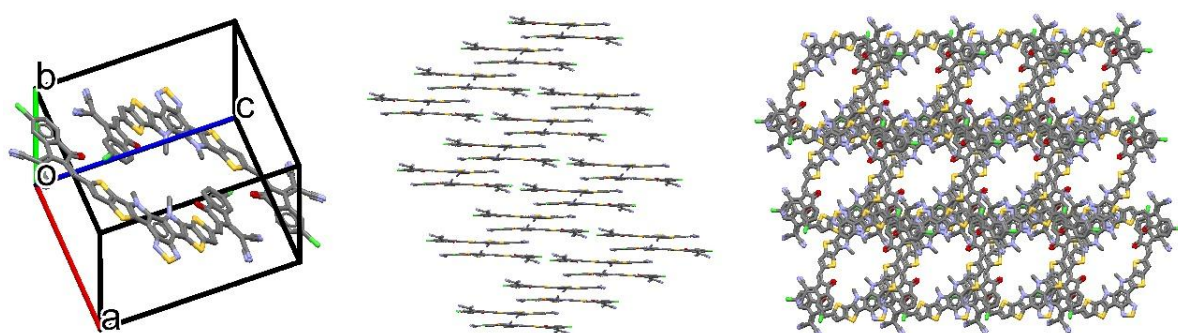
Εικόνα 79. Τα δυναμικά στρέψης για τα NFAs της οικογένειας IDIC.

Πίνακας 27. Πειραματικά κρυσταλλογραφικά δεδομένα για την οικογένεια Y.

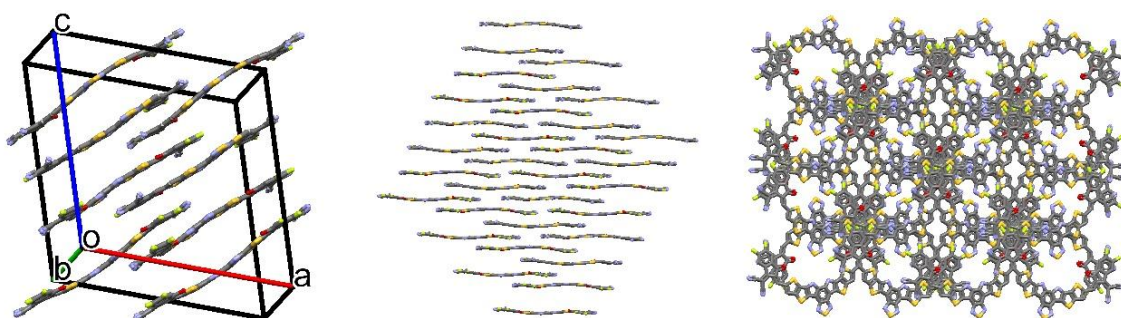
	Y5	Y5-2Cl	L8-BO	BT-LIC
CCDC Number	2039693	2016711	2005533	2039694
Chemical Formula	C ₈₂ H ₉₀ N ₈ O ₂ S ₅	C ₈₂ H ₈₈ Cl ₂ N ₈ O ₂ S ₅	C ₈₄ H ₉₀ F ₄ N ₈ O ₂ S ₅	C ₉₀ H ₉₄ N ₈ O ₂ S ₅
Molecular Weight	1379.91	1448.80	1479.93	1480.03
Crystal type	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	I2/a	P $\bar{1}$	C2/c	C2/c
a (Å)	19.1409(2)	13.6375(6)	27.704(3)	31.3298(18)
b (Å)	56.7502(7)	15.3980(5)	20.855(2)	16.8956(7)
c (Å)	24.6205(2)	19.4824(6)	28.363(3)	32.6056(13)
α (deg)	90	105.241(3)	90	90
β (deg)	96.7880(10)	94.313(4)	105.949(10)	111.930(5)
γ (deg)	90	99.330(3)	90	90
V (Å ³)	26556.5(5)	3865.1(3)	15756(3)	16010.4(14)
Z	12	2	8	8
ρ (g/cm ³)	1.035	1.245	1.248	1.228



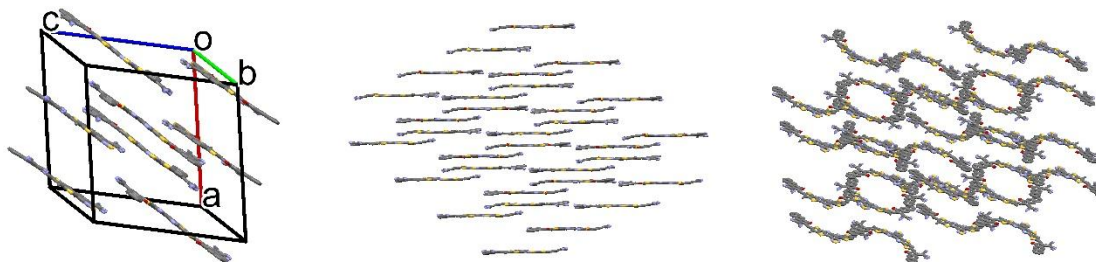
Εικόνα 80. Η μοναδιαία κυψελίδα για το Y5 και δύο διαφορετικές απεικονίσεις της υπερκυψελίδας. Οι πλευρικές αλυσίδες και τα υδρογόνα έχουν αφαιρεθεί για μεγαλύτερη σαφήνεια.



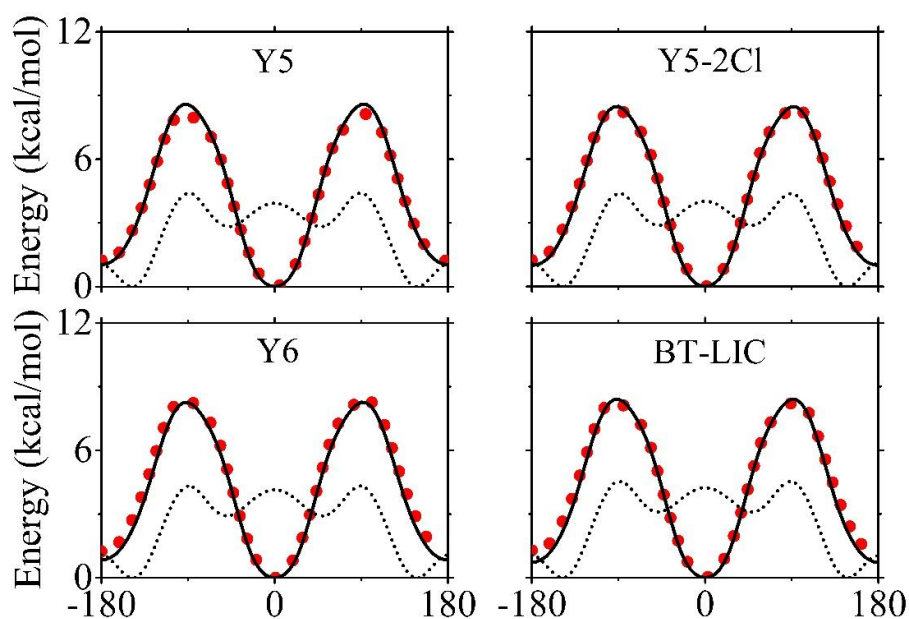
Εικόνα 81. Η μοναδιαία κυψελίδα για το Y5-2Cl και δύο διαφορετικές απεικονίσεις της υπερκυψελίδας. Οι πλευρικές αλυσίδες και τα υδρογόνα έχουν αφαιρεθεί για μεγαλύτερη σαφήνεια.



Εικόνα 82. Η μοναδιαία κυψελίδα για το L8-BO και δύο διαφορετικές απεικονίσεις της υπερκυψελίδας. Οι πλευρικές αλυσίδες και τα υδρογόνα έχουν αφαιρεθεί για μεγαλύτερη σαφήνεια.



Εικόνα 83. Η μοναδιαία κυψελίδα για το BT-LIC και δύο διαφορετικές απεικονίσεις της υπερκυψελίδας. Οι πλευρικές αλυσίδες και τα υδρογόνα έχουν αφαιρεθεί για μεγαλύτερη σαφήνεια.

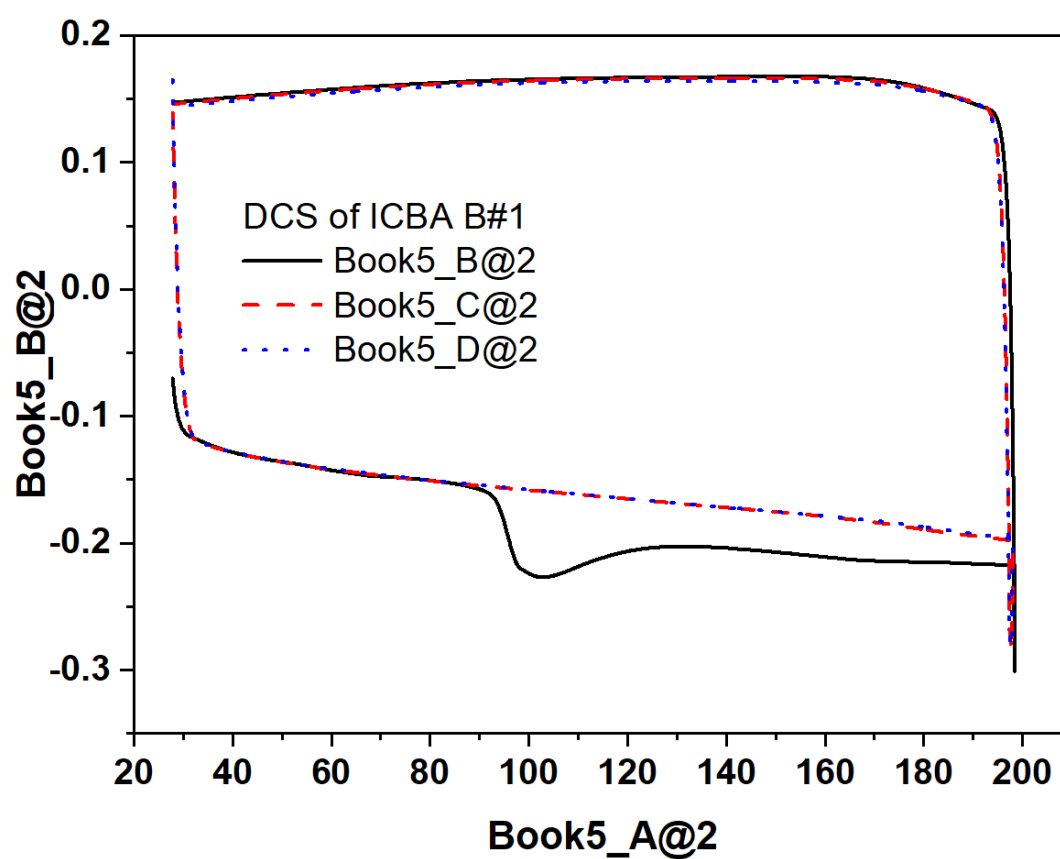


Εικόνα 84. Τα δυναμικά στρέψης για τα NFAs της οικογένειας Y.

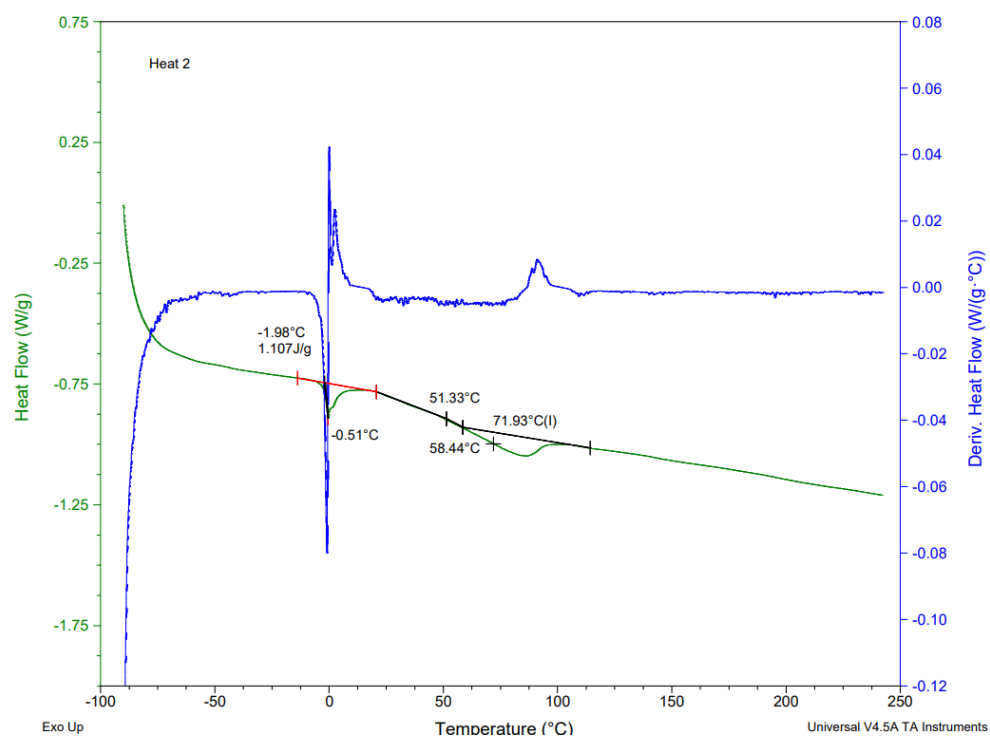
Πίνακας 28. Η πυκνότητα σε θερμοκρασία $T=300K$ (σε g/cm^3).

	Mass density
ITIC	1.19
ITIC-4F	1.13
ITIC-2Br	1.24
FBDIC	1.24
IDIC	1.15
IDIC-RG-4Cl	1.21
Y5	1.01
Y5-2Cl	1.19
Y6	1.17
BT-LIC	1.18

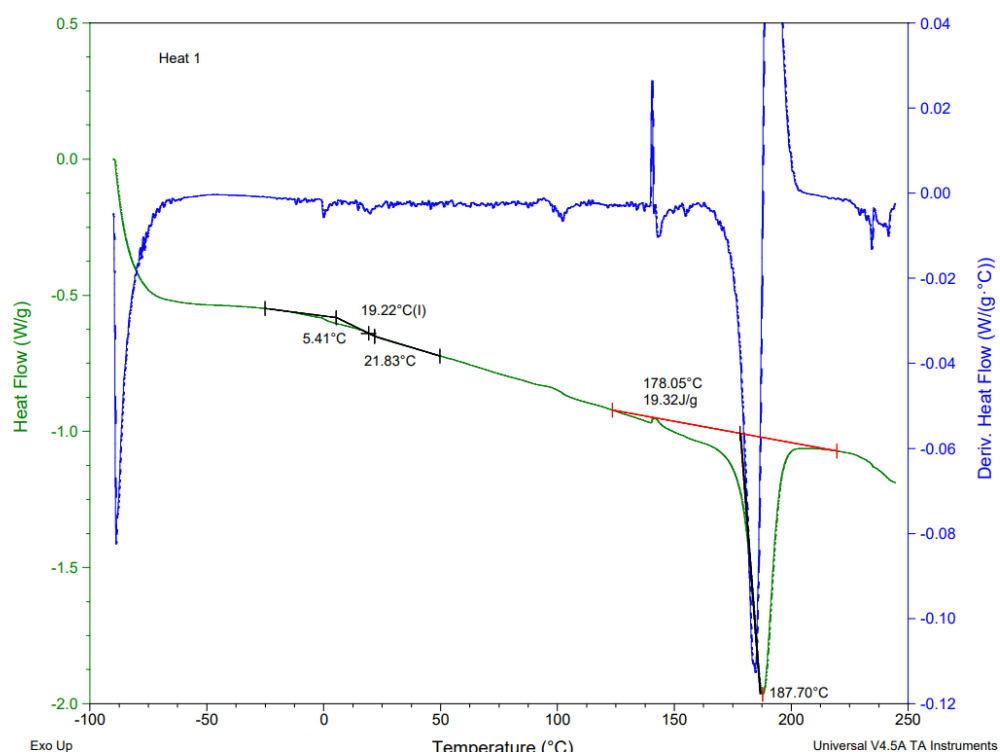
Παράρτημα Γ



Εικόνα 85. DSC για το ICBA-12.



Εικόνα 86. DSC για το IDIC-4Cl



Εικόνα 87. DSC για το IDIC-4F

Αναφορές

1. Sun SS, Dalton LR. *Introduction to Organic Electronic and Optoelectronic Materials and Devices*. Second. CRC Press; 2016.
2. Cicoira F., Santato Clara. *Organic Electronics: Emerging Concepts and Technologies*. Wiley-VCH; 2013.
3. Naito H. *Organic Semiconductors for Optoelectronics*. Wiley; 2021.
4. Pope Martin, Swenberg Charles E. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. Second. Oxford University Press; 1999.
5. Köhler A, Bässler H. *Electronic Processes in Organic Semiconductors*. Wiley Online Library; 2015. doi:10.1002/9783527685172
6. Hideki Shirakawa B, Louis EJ, Macdiarmid AG, W A N K Chiang CH, HEEGERt AJ. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x. *J Chem Soc, Chem Commun*. 1977;(16):578. doi:10.1039/C39770000578
7. Teichler A, Perelaer J, Schubert US. Inkjet printing of organic electronics-comparison of deposition techniques and state-of-the-art developments. *J Mater Chem C*. 2013;1(10):1910. doi:10.1039/c2tc00255h
8. Kang YJ, Bail R, Lee CW, Chin BD. Inkjet Printing of Mixed-Host Emitting Layer for Electrophosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2019;11(24):21784. doi:10.1021/acsami.9b04675
9. Ruiz-Preciado LA, Pešek P, Guerra-Yáñez C, Ghassemlooy Z, Zvánovec S, Hernandez-Sosa G. Inkjet-printed high-performance and mechanically flexible organic photodiodes for optical wireless communication. *Sci Rep*. 2024;14(1):3296. doi:10.1038/s41598-024-53796-5
10. Søndergaard RR, Hösel M, Krebs FC. Roll-to-Roll fabrication of large area functional organic materials. *J Polym Sci, Part B:Polym Phys*. 2013;51(1):16. doi:10.1002/polb.23192
11. Tong S, Yuan J, Zhang C, Wang C, Liu B, Shen J, Xia H, Zou Y, Xie H, Sun J, et al. Large-scale roll-to-roll printed, flexible and stable organic bulk heterojunction photodetector. *npj Flexible Electron*. 2018;2(1):7. doi:10.1038/s41528-017-0020-y
12. Ren H, Chen J De, Li YQ, Tang JX. Recent Progress in Organic Photodetectors and their Applications. *Adv Sci*. 2021;8(1):2002418. doi:10.1002/advs.202002418

13. Köber S, Salvador M, Meerholz K. Organic photorefractive materials and applications. *Adv Mater.* 2011;23(41):4725. doi:10.1002/adma.201100436
14. Zou SJ, Shen Y, Xie FM, Chen J De, Li YQ, Tang JX. Recent advances in organic light-emitting diodes: Toward smart lighting and displays. *Mater Chem Front.* 2020;4(3):788. doi:10.1039/c9qm00716d
15. Jakher S, Yadav R. Organic thin film transistor review based on their structures, materials, performance parameters, operating principle, and applications. *Microelectron Eng.* 2024;290:112193. doi:10.1016/j.mee.2024.112193
16. Nkinyam CM, Ujah CO, Nnakwo KC, Kallon DVV. Insight into organic photovoltaic cell: Prospect and challenges. *Unconv Resour.* 2025;5:100121. doi:10.1016/j.unres.2024.100121
17. Salaneck WR, Friend RH, Bredas JL. Electronic structure of conjugated polymers: consequences of electron–lattice coupling. *Phys Rep.* 1999;319(6):231. doi:10.1016/S0370-1573(99)00052-6
18. Brütting Wolfgang, Adachi Chihaya. *Physics of Organic Semiconductors*. Wiley-VCH; 2012.
19. Sun SS, Dalton LR. *Introduction to Organic Electronic and Optoelectronic Materials and Devices*. Second. CRC Press; 2016.
20. Xie W, Menke SM, Frisbie D, Holmes RJ. Experimental Characterization of Charge and Exciton Transport in Organic Semiconductors. In: *WSPC Ref. Org. Electron. Org. Semicond.* ; 2016:231-291. doi:10.1142/9789813148598_0008
21. Yongfang L. *Organic Optoelectronic Materials*. Springer Nature Link; 2015. <http://www.springer.com/series/632>
22. Heeger AJ. Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials. *J Phys Chem B.* 2001;105(36):8475. doi:10.1021/jp011611w
23. Luscombe CK, Maitra U, Walter M, Wiedmer SK. Theoretical background on semiconducting polymers and their applications to OSCs and OLEDs. *Chem Teach Int.* 2021;3:169. doi:10.1515/cti-2020-0020
24. Ajayan J, Sreejith S, Manikandan M, Bharath Sreenivasulu V, Aruna Kumari N, Ravindran A. An intensive study on organic thin film transistors (OTFTs) for future flexible/wearable electronics applications. *Micro Nanostruct.* 2024;187:207766. doi:10.1016/j.micrna.2024.207766
25. Jakher S, Yadav R. Organic thin film transistor review based on their structures, materials, performance parameters, operating principle, and applications. *Microelectron Eng.* 2024;290(C):112193. doi:10.1016/j.mee.2024.112193

26. Jakher S, Yadav R. Organic thin film transistor review based on their structures, materials, performance parameters, operating principle, and applications. *Microelectron Eng.* 2024;290:112193. doi:10.1016/j.mee.2024.112193
27. Facchetti A, Hsiao CC, Huitema E, Inagaki P. Enabling wearable and other novel applications through flexible TFTs. *J Inf Disp.* 2016;32(2):6. doi:10.1002/j.2637-496x.2016.tb00884.x
28. Ostroverkhova Oksana. *Handbook of Organic Materials for Electronic and Photonic Devices*. Second. Woodhead Publishing; 2018.
29. Krebs FC, Espinosa N, Hösel M, Søndergaard RR, Jørgensen M. 25th anniversary article: Rise to power - OPV-based solar parks. *Adv Mater.* 2014;26(1):29. doi:10.1002/adma.201302031
30. Inganäs O. Organic Photovoltaics over Three Decades. *Adv Mater.* 2018;30(35):1800388. doi:10.1002/adma.201800388
31. Sun C, Xia R, Shi H, Yao H, Liu X, Hou J, Huang F, Yip HL, Cao Y. Heat-Insulating Multifunctional Semitransparent Polymer Solar Cells. *Joule.* 2018;2(9):1816. doi:10.1016/j.joule.2018.06.006
32. Chang SY, Cheng P, Li G, Yang Y. Transparent Polymer Photovoltaics for Solar Energy Harvesting and Beyond. *Joule.* 2018;2(6):1039. doi:10.1016/j.joule.2018.04.005
33. Li Y, Xu G, Cui C, Li Y. Flexible and Semitransparent Organic Solar Cells. *Adv Energy Mater.* 2018;8(7):1701791. doi:10.1002/aenm.201701791
34. Li S, Li Z, Wan X, Chen Y. Recent progress in flexible organic solar cells. *eScience.* 2023;3(1):100085. doi:10.1016/j.esci.2022.10.010
35. Søndergaard R, Hösel M, Angmo D, Larsen-Olsen TT, Krebs FC. Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells. *Mater Today.* 2012;15(2):36. doi:10.1016/S1369-7021(12)70019-6
36. Gu X, Zhou Y, Gu K, Kurosawa T, Guo Y, Li Y, Lin H, Schroeder BC, Yan H, Molina-Lopez F, et al. Roll-to-Roll Printed Large-Area All-Polymer Solar Cells with 5% Efficiency Based on a Low Crystallinity Conjugated Polymer Blend. *Adv Energy Mater.* 2017;7(14):1602742. doi:10.1002/aenm.201602742
37. Wu J, Gao M, Chai Y, Liu P, Zhang B, Liu J, Ye L. Towards a bright future: The versatile applications of organic solar cells. *Mater Rep: Energy.* 2021;1(4):100062. doi:10.1016/j.matre.2021.100062
38. Ansari MA, Ciampi G, Sibilio S. Tackling Efficiency Challenges and Exploring Greenhouse-Integrated Organic Photovoltaics. *Energies (Basel).* 2023;16(16):6076. doi:10.3390/en16166076

39. Ravishankar E, Booth RE, Hollingsworth JA, Ade H, Sederoff H, DeCarolis JF, O'Connor BT. Organic solar powered greenhouse performance optimization and global economic opportunity. *Energy Environ Sci.* 2022;15(4):1659. doi:10.1039/d1ee03474j
40. Jinno H, Fukuda K, Xu X, Park S, Suzuki Y, Koizumi M, Yokota T, Osaka I, Takimiya K, Someya T. Stretchable and waterproof elastomer-coated organic photovoltaics for washable electronic textile applications. *Nat Energy.* 2017;2(10):780. doi:10.1038/s41560-017-0001-3
41. Qin F, Sun L, Chen H, Liu Y, Lu X, Wang W, Liu T, Dong X, Jiang P, Jiang Y, et al. 54 cm² Large-Area Flexible Organic Solar Modules with Efficiency Above 13%. *Adv Mater.* 2021;33(39):2103017. doi:10.1002/adma.202103017
42. Lu L, Zheng T, Wu Q, Schneider AM, Zhao D, Yu L. Recent Advances in Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells. *Chem Rev.* 2015;115(23):12666. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00098
43. Nizamuddin S, Nousheen S, Navadharsana M, Yadagiri B, Narayanaswamy K, Singh SP, Sharma GD. A review on the development of covalently connected donor–acceptor molecular materials for single-component organic solar cells. *J Mater Chem A.* 2025;13:11114. doi:10.1039/D5TA00443H
44. Tong Y, Xiao Z, Du X, Zuo C, Li Y, Lv M, Yuan Y, Yi C, Hao F, Hua Y, et al. Progress of the key materials for organic solar cells. *Sci China Chem.* 2020;63(6):758. doi:10.1007/s11426-020-9726-0
45. Ye L, Collins BA, Jiao X, Zhao J, Yan H, Ade H. Miscibility–Function Relations in Organic Solar Cells: Significance of Optimal Miscibility in Relation to Percolation. *Adv Energy Mater.* 2018;8(28):1703058. doi:10.1002/aenm.201703058
46. Ye L, Hu H, Ghasemi M, Wang T, Collins BA, Kim JH, Jiang K, Carpenter JH, Li H, Li Z, et al. Quantitative relations between interaction parameter, miscibility and function in organic solar cells. *Nat Mater.* 2018;17(3):253. doi:10.1038/s41563-017-0005-1
47. Sajjad MT, Ruseckas A, Samuel IDW. Enhancing Exciton Diffusion Length Provides New Opportunities for Organic Photovoltaics. *Matter.* 2020;3(2):341. doi:10.1016/j.matt.2020.06.028
48. Tang CW. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl Phys Lett.* 1986;48(2):183. doi:10.1063/1.96937
49. Heterojunctions A, Yu G, Gao J, Hummelen JC, Wudl F, Heeger AJ. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor. *Science (1979).* 1995;270(5243):1789. doi:10.1126/science.270.5243.1789

50. Zhang G, Lin FR, Qi F, Heumüller T, Distler A, Egelhaaf HJ, Li N, Chow PCY, Brabec CJ, Jen AKY, et al. Renewed Prospects for Organic Photovoltaics. *Chem Rev.* 2022;122(18):14180. doi:10.1021/acs.chemrev.1c00955
51. Dang MT, Hirsch L, Wantz G, Wuest JD. Controlling the morphology and performance of bulk heterojunctions in solar cells. Lessons learned from the benchmark poly(3-hexylthiophene):[6,6]-phenyl- C61-butyric acid methyl ester system. *Chem Rev.* 2013;113(5):3734. doi:10.1021/cr300005u
52. Li C, Song J, Lai H, Zhang H, Zhou R, Xu J, Huang H, Liu L, Gao J, Li Y, et al. Non-fullerene acceptors with high crystallinity and photoluminescence quantum yield enable >20% efficiency organic solar cells. *Nat Mater.* 2025;24(3):433. doi:10.1038/s41563-024-02087-5
53. Brédas JL, Norton JE, Cornil J, Coropceanu V. Molecular understanding of organic solar cells: The challenges. *Acc Chem Res.* 2009;42(11):1691. doi:10.1021/ar900099h
54. Mazzio KA, Luscombe CK. The future of organic photovoltaics. *Chem Soc Rev.* 2015;44(1):78. doi:10.1039/c4cs00227j
55. Köhler A, Bässler H. *Electronic Processes in Organic Semiconductors*. Wiley-VCH; 2015.
56. Shi L, Lee CK, Willard AP. The Enhancement of Interfacial Exciton Dissociation by Energetic Disorder Is a Nonequilibrium Effect. *ACS Cent Sci.* 2017;3(12):1262. doi:10.1021/acscentsci.7b00404
57. Weng K, Ye L, Zhu L, Xu J, Zhou J, Feng X, Lu G, Tan S, Liu F, Sun Y. Optimized active layer morphology toward efficient and polymer batch insensitive organic solar cells. *Nat Commun.* 2020;11(1):2855. doi:10.1038/s41467-020-16621-x
58. Hu H, Li Y, Zhang J, Peng Z, Ma L kuen, Xin J, Huang J, Ma T, Jiang K, Zhang G, et al. Effect of Ring-Fusion on Miscibility and Domain Purity: Key Factors Determining the Performance of PDI-Based Nonfullerene Organic Solar Cells. *Adv Energy Mater.* 2018;8(26):18000234. doi:10.1002/aenm.201800234
59. Inzelt G. Rise and rise of conducting polymers. *J Solid State Electrochem.* 2011;15(7-8):1711. doi:10.1007/s10008-011-1338-3
60. Letheby H. On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. *J Chem Soc.* 1862;15(0):161. doi:10.1039/JS8621500161
61. Inzelt G. Conducting polymers: Past, present, future. *J Electrochem Sci Eng.* 2018;8(1):3. doi:10.5599/jese.448
62. Le TH, Kim Y, Yoon H. Electrical and electrochemical properties of conducting polymers. *Polymers (Basel).* 2017;9(4):150. doi:10.3390/polym9040150

63. Namsheer K, Rout CS. Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. *RSC Adv.* 2021;11(10):5659. doi:10.1039/d0ra07800j
64. Li Z, Fu J, Zhou X, Gui S, Wei L, Yang H, Li H, Guo X. Ionic Conduction in Polymer-Based Solid Electrolytes. *Adv Sci.* 2023;10(10):2201718. doi:10.1002/advs.202201718
65. Li J, Ngai T, Wu C. The slow relaxation mode: From solutions to gel networks. *Polym J.* 2010;42(8):609. doi:10.1038/pj.2010.59
66. Coropceanu V, Cornil J, da Silva Filho DA, Olivier Y, Silbey R, Brédas JL. Charge transport in organic semiconductors. *Chem Rev.* 2007;107(4):926. doi:10.1021/cr050140x
67. Sirringhaus H, Sakanoue T, Chang JF. Charge-transport physics of high-mobility molecular semiconductors. *Phys Status Solidi B.* 2012;249(9):1655. doi:10.1002/pssb.201248143
68. Zhang Z, Wang Y, Sun C, Liu Z, Wang H, Xue L, Zhang Z. Recent progress in small-molecule donors for non-fullerene all-small-molecule organic solar cells. *Nano Select.* 2022;3(2):233. doi:10.1002/nano.202100181
69. Gurunathan K, Murugan AV, Marimuthu R, Mulik UP, Amalnerkar DP. Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices. *Mater Chem Phys.* 1999;61(3):173. doi:10.1016/S0254-0584(99)00081-4
70. Heeger AJ. Semiconducting polymers: The Third Generation. *Chem Soc Rev.* 2010;39(7):2354. doi:10.1039/b914956m
71. Mühlbacher D, Scharber M, Morana M, Zhu Z, Waller D, Gaudiana R, Brabec C. High photovoltaic performance of a low-bandgap polymer. *Adv Mater.* 2006;18(21):2884. doi:10.1002/adma.200600160
72. Malik AH, Habib F, Qazi MJ, Ganayee MA, Ahmad Z, Yatoo MA. A short review article on conjugated polymers. *J Polym Res.* 2023;30(3):115. doi:10.1007/s10965-023-03451-w
73. Qiu Z, Hammer BAG, Müllen K. Conjugated polymers – Problems and promises. *Prog Polym Sci.* 2020;100:101179. doi:10.1016/j.progpolymsci.2019.101179
74. Babu NS. Donor–acceptor–donor (D-A-D) structural monomers as donor materials in polymer solar cells: a DFT/TDDFT approach. *Des Monomers Polym.* 2021;24(1):330. doi:10.1080/15685551.2021.1997178

75. Kim M, Ryu SU, Park SA, Choi K, Kim T, Chung D, Park T. Donor–Acceptor-Conjugated Polymer for High-Performance Organic Field-Effect Transistors: A Progress Report. *Adv Funct Mater.* 2020;30(20):1904545. doi:10.1002/adfm.201904545
76. Pai CL, Liu CL, Chen WC, Jenekhe SA. Electronic structure and properties of alternating donor-acceptor conjugated copolymers: 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) copolymers and model compounds. *Polymer (Guildf).* 2006;47(2):699. doi:10.1016/j.polymer.2005.11.083
77. Zhuang W, Lundin A, Andersson MR. Computational modelling of donor-acceptor conjugated polymers through engineered backbone manipulations based on a thiophene-quinoxaline alternating copolymer. *J Mater Chem A.* 2014;2(7):2202. doi:10.1039/c3ta14456a
78. Civcir PÜ. Computational modelling of donor-acceptor-donor conjugated polymers based on benzothiadiazole. *Comput Theor Chem.* 2018;1128:70-82. doi:10.1016/j.comptc.2018.02.013
79. Wykes M, Milián-Medina B, Gierschner J. Computational engineering of low bandgap copolymers. *Front Chem.* 2013;1. doi:10.3389/fchem.2013.00035
80. Hedström S, Wang E, Persson P. Defining donor and acceptor strength in conjugated copolymers. *Mol Phys.* 2017;115(5):485. doi:10.1080/00268976.2016.1181804
81. Osaka I. Semiconducting polymers based on electron-deficient π -building units. *Polym J.* 2015;47(1):18. doi:10.1038/pj.2014.90
82. Cheng YJ, Yang SH, Hsu CS. Synthesis of conjugated polymers for organic solar cell applications. *Chem Rev.* 2009;109(11):5868. doi:10.1021/cr900182s
83. Wang Z, Zhu S, Li T, Liang W, Zhou J, Hu H. Fluorinated Benzothiadiazole-Based Polymers for Organic Solar Cells: Progress and Prospects. *ACS Mater Au.* 2025;5(1):57. doi:10.1021/acsmaterialsau.4c00099
84. Ganesamoorthy R, Sathiyam G, Sakthivel P. Review: Fullerene based acceptors for efficient bulk heterojunction organic solar cell applications. *Sol Energy Mater Sol Cells.* 2017;161:102. doi:10.1016/j.solmat.2016.11.024
85. Li X, Kong X, Sun G, Li Y. Organic small molecule acceptor materials for organic solar cells. *eScience.* 2023;3(5):100171. doi:10.1016/j.esci.2023.100171
86. Yan C, Barlow S, Wang Z, Yan H, Jen AKY, Marder SR, Zhan X. Non-fullerene acceptors for organic solar cells. *Nat Rev Mater.* 2018;3:18003. doi:10.1038/natrevmats.2018.3

87. Luo D, Jang W, Babu DD, Kim MS, Wang DH, Kyaw AKK. Recent progress in organic solar cells based on non-fullerene acceptors: materials to devices. *J Mater Chem A*. 2022;10(7):3255. doi:10.1039/d1ta10707k
88. Zhang Y, Lang Y, Li G. Recent advances of non-fullerene organic solar cells: From materials and morphology to devices and applications. *EcoMat*. 2023;5(1):12281. doi:10.1002/eom2.12281
89. Schweda B, Reinfelds M, Hofstadler P, Trimmel G, Rath T. Recent Progress in the Design of Fused-Ring Non-Fullerene Acceptors-Relations between Molecular Structure and Optical, Electronic, and Photovoltaic Properties. *ACS Appl Energy Mater*. 2021;4(11):11899. doi:10.1021/acsaem.1c01737
90. Zhang G, Zhao J, Chow PCY, Jiang K, Zhang J, Zhu Z, Zhang J, Huang F, Yan H. Nonfullerene Acceptor Molecules for Bulk Heterojunction Organic Solar Cells. *Chem Rev*. 2018;118(7):3447. doi:10.1021/acs.chemrev.7b00535
91. He Q, Kafourou P, Hu X, Heeney M. Development of non-fullerene electron acceptors for efficient organic photovoltaics. *SN Appl Sci*. 2022;4(9):247. doi:10.1007/s42452-022-05128-3
92. He Q, Ufimkin P, Anies F, Hu X, Kafourou P, Rimmle M, Rapley CL, Ding B. Molecular engineering of Y-series acceptors for nonfullerene organic solar cells. *SusMat*. 2022;2(5):591. doi:10.1002/sus2.82
93. Wang J, Wolf RM, Caldwell JW, Kollman PA, Case DA. Development and Testing of a General Amber Force Field. *J Comput Chem*. 2004;25(9):1157. doi:10.1002/jcc.20035
94. Liu S. *Exploring Chemical Concepts Through Theory and Computation*. Wiley-VCH; 2024.
95. Lu T. Multiwfn – A Multifunctional Wavefunction Analyzer – Software Manual. *J Chem Phys*. 2024;161:082503. doi:10.1063/5.0216272
96. Bayly CI, Cieplak P, Cornell WD, Kollman PA. A Well-Behaved Electrostatic Potential Based Method Using Charge Restraints for Deriving Atomic Charges: The RESP Model. *J Phys Chem*. 1993;97(40):10269. doi:10.1021/j100142a004
97. Allen P. Michael, Tildesley J. Dominici. *Computer Simulation Of Liquids*. Second. Oxford University Press; 2017.
98. Verlet L. Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Phys Rev*. 1967;159(1):98. doi:10.1103/PhysRev.159.98
99. P. P. Ewald. Die Berechnung Optischer und Elektrostatischer Gitterpotentiale. *Ann Phys*. 1921;369(3):253. doi:10.1002/andp.19213690304

100. Eastwood JW, Hockney RW, Lawrence DN. P3M3DP—The three-dimensional periodic particle-particle/ particle-mesh program. *Comput Phys Commun.* 1980;19(2):215. doi:10.1016/0010-4655(80)90052-1
101. Brunger A, III CLB, Karplus M. number 5 CHEMICAL PHYSICS LETTERS. *Chem Phys Lett.* 1984;105(5):495. doi:10.1016/0009-2614(84)80098-6
102. Feller SE, Zhang Y, Pastor RW, Brooks BR. Constant pressure molecular dynamics simulation: The Langevin piston method. *J Chem Phys.* 1995;103(11):4613. doi:10.1063/1.470648
103. Hoover WG. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys Rev A.* 1985;31(3):1695. doi:10.1103/PhysRevA.31.1695
104. Hoover G. Constant-pressure equations of motion The equation of motion for Vis. *Phys Rev A.* 1986;34(3):2499. doi:10.1103/PhysRevA.34.2499
105. Martyna GJ, Tobias DJ, Klein ML. Constant pressure molecular dynamics algorithms. *J Chem Phys.* 1994;101(5):4177. doi:10.1063/1.467468
106. Ryckaert JP, Ciccotti+ G, Berendsen HJC. Numerical integration of the Cartesian Equations of Motion of a System with Constraints: Molecular Dynamics of n-Alkanes. *J Comput Phys.* 1977;23(3):327. doi:10.1016/0021-9991(77)90098-5
107. Koch T, Bachmann J, Lettmann T, Doltsinis NL. Multiscale modelling of charge transport in P3HT:DIPBI bulk heterojunction organic solar cells. *Phys Chem Chem Phys.* 2021;23(21):12233. doi:10.1039/d1cp00674f
108. Miller ED, Jones ML, Jankowski E. Tying together multiscale calculations for charge transport in P3HT: Structural descriptors, morphology, and tie-chains. *Polymers (Basel).* 2018;10(12):1358. doi:10.3390/polym10121358
109. Jones ML, Huang DM, Chakrabarti B, Groves C. Relating Molecular Morphology to Charge Mobility in Semicrystalline Conjugated Polymers. *J Phys Chem C.* 2016;120(8):4240. doi:10.1021/acs.jpcc.5b11511
110. Poelking C, Andrienko D. Effect of polymorphism, regioregularity and paracrystallinity on charge transport in poly(3-hexylthiophene) [P3HT] nanofibers. *Macromolecules.* 2013;46(22):8941. doi:10.1021/ma4015966
111. McMahon DP, Cheung DL, Goris L, Dacuña J, Salleo A, Troisi A. Relation between microstructure and charge transport in polymers of different regioregularity. *J Phys Chem C.* 2011;115(39):19386. doi:10.1021/jp207026s
112. Vukmirović N, Wang LW. Density of states and wave function localization in disordered conjugated polymers: A large scale computational study. *J Phys Chem B.* 2011;115(8):1792. doi:10.1021/jp1114527

113. Cheung DL, McMahon DP, Troisi A. Computational study of the structure and charge-transfer parameters in low-molecular-mass P3HT. *Journal of Physical Chemistry B*. 2009;113(28):9393. doi:10.1021/jp904057m
114. Alberga D, Perrier A, Ciofini I, Mangiatordi GF, Lattanzi G, Adamo C. Morphological and charge transport properties of amorphous and crystalline P3HT and PBTTT: Insights from theory. *Phys Chem Chem Phys*. 2015;17(28):18742. doi:10.1039/c5cp02769a
115. Liu T, Troisi A. Understanding the microscopic origin of the very high charge mobility in PBTTT: Tolerance of thermal disorder. *Adv Funct Mater*. 2014;24(7):925. doi:10.1002/adfm.201302069
116. Poelking C, Cho E, Malafeev A, Ivanov V, Kremer K, Risko C, Brédas JL, Andrienko D. Characterization of charge-carrier transport in semicrystalline polymers: Electronic couplings, site energies, and charge-carrier dynamics in poly(bithiophene-alt-thienothiophene) [PBTTT]. *J Phys Chem C*. 2013;117(4):1633. doi:10.1021/jp311160y
117. Dilmurat R, Lemaure V, Olivier Y, Gali SM, Beljonne D. Tuning Short Contacts between Polymer Chains To Enhance Charge Transport in Amorphous Donor-Acceptor Polymers. *J Phys Chem C*. 2022;126(6):3118. doi:10.1021/acs.jpcc.1c09711
118. Qin T, Troisi A. Relation between structure and electronic properties of amorphous MEH-PPV polymers. *J Am Chem Soc*. 2013;135(30):11247. doi:10.1021/ja404385y
119. Kemper TW, Larsen RE, Gennett T. Density of States and the Role of Energetic Disorder in Charge Transport in an Organic Radical Polymer in the Solid State. *J Phys Chem C*. 2015;119(37):21369. doi:10.1021/acs.jpcc.5b06368
120. Shimata Y, Ide M, Tashiro M, Katouda M, Imamura Y, Saeki A. Charge Dynamics at Heterojunction between Face-on/Edge-on PCPDTBT and PCBM Bilayer: Interplay of Donor/Acceptor Distance and Local Charge Carrier Mobility. *J Phys Chem C*. 2016;120(32):17887. doi:10.1021/acs.jpcc.6b04827
121. Gali SM, D'Avino G, Aurel P, Han G, Yi Y, Papadopoulos TA, Coropceanu V, Brédas JL, Hadziioannou G, Zannoni C, et al. Energetic fluctuations in amorphous semiconducting polymers: Impact on charge-carrier mobility. *J Chem Phys*. 2017;147(13):134904. doi:10.1063/1.4996969
122. Jiang L, Hirst JD, Do H. Structure-Property Relationships in Amorphous Thieno[3,2-b]thiophene-Diketopyrrolopyrrole-Thiophene-Containing Polymers. *J Phys Chem C*. 2022;126(26):10842. doi:10.1021/acs.jpcc.2c01650
123. Suzuki Y, Kim S, Melnyk A, Andrienko D. Solid-state electron affinity analysis of amorphous fluorinated polymer electret. *J Phys Chem B*. 2020;124(46):10507. doi:10.1021/acs.jpcb.0c06505

124. Wolf CM, Kanekal KH, Yimer YY, Tyagi M, Omar-Diallo S, Pakhnyuk V, Luscombe CK, Pfaendtner J, Pozzo LD. Assessment of molecular dynamics simulations for amorphous poly(3-hexylthiophene) using neutron and X-ray scattering experiments. *J Soft Matter*. 2019;15(25):5067. doi:10.1039/c9sm00807a
125. Jorgensen WL, Maxwell DS, Tirado-Rives J. Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids. *J Am Chem Soc*. 1996;118(45):11225. doi:10.1021/ja9621760
126. Vanommeslaeghe K, Hatcher E, Acharya C, Kundu S, Zhong S, Shim J, Darian E, Guvench O, Lopes P, Vorobyov I, et al. CHARMM general force field: A force field for drug-like molecules compatible with the CHARMM all-atom additive biological force fields. *J Comput Chem*. 2010;31(4):671. doi:10.1002/jcc.21367
127. Christen M, Hünenberger PH, Bakowies D, Baron R, Bürgi R, Geerke DP, Heinz TN, Kastenholz MA, Kräutler V, Oostenbrink C, et al. The GROMOS software for biomolecular simulation: GROMOS05. *J Comput Chem*. 2005;26(16):1719. doi:10.1002/jcc.20303
128. Schmid N, Eichenberger AP, Choutko A, Riniker S, Winger M, Mark AE, Van Gunsteren WF. Definition and testing of the GROMOS force-field versions 54A7 and 54B7. *Eur Biophys J*. 2011;40(7):843. doi:10.1007/s00249-011-0700-9
129. Scott WRP, Hünenberger PH, Tironi IG, Mark AE, Billeter SR, Fennen J, Torda AE, Huber T, Krüger P, Van Gunsteren WF. The GROMOS biomolecular simulation program package. *J Phys Chem A*. 1999;103(19):3596. doi:10.1021/jp984217f
130. Wolf CM, Guio L, Scheiwiller S, Pakhnyuk V, Luscombe C, Pozzo LD. Strategies for the Development of Conjugated Polymer Molecular Dynamics Force Fields Validated with Neutron and X-ray Scattering. *ACS Polym Au*. 2021;1(3):134. doi:10.1021/acspolymersau.1c00027
131. Allinger NL, Yuh YH, Lii JH. Molecular mechanics. The MM3 force field for hydrocarbons 1. *J Am Chem Soc*. 1989;111(23):8551. doi:10.1021/ja00205a001
132. Jenn-Huei Lii NLA. Molecular mechanics. The MM3 force field for hydrocarbons. 2. Vibrational frequencies and thermodynamics. *J Am Chem Soc*. 1989;111(23):8566. doi:10.1021/ja00205a002
133. Yang L, Allinger NL. MM3 calculations of aromatic heterocyclic compounds: sulfur-nitrogen containing molecules. *J Mol Struct THEOCHEM*. 1996;370(1):71. doi:10.1016/S0166-1280(96)04604-0
134. V. Marcon, G. Raos. Molecular modeling of crystalline oligothiophenes: Testing and development of improved force fields. *J Phys Chem B*. 2004;108(46):18053. doi:10.1021/jp047128d

135. Marcon V, Van Der Vegt N, Wegner G, Raos G. Modeling of molecular packing and conformation in oligofluorenes. *J Phys Chem B*. 2006;110(11):5253. doi:10.1021/jp056858y
136. Wildman J, Repiščák P, Paterson MJ, Galbraith I. General Force-Field Parametrization Scheme for Molecular Dynamics Simulations of Conjugated Materials in Solution. *J Chem Theory Comput*. 2016;12(8):3813. doi:10.1021/acs.jctc.5b01195
137. Moreno M, Casalegno M, Raos G, Meille S V., Po R. Molecular modeling of crystalline alkylthiophene oligomers and polymers. *J Phys Chem B*. 2010;114(4):1591. doi:10.1021/jp9106124
138. Widge AS, Matsuoka Y, Kurnikova M. Development and initial testing of an empirical forcefield for simulation of poly(alkylthiophenes). *J Mol Graphics Modell*. 2008;27(1):34. doi:10.1016/j.jmgm.2008.02.005
139. Łuzny W, Piwowarczyk K. Molecular dynamics simulations of poly(alkylthiophenes): An overall view of some recent results. *Synth Met*. 2013;179:1. doi:10.1016/j.synthmet.2013.07.001
140. Alberga D, Mangiatordi GF, Torsi L, Lattanzi G. Effects of annealing and residual solvents on amorphous P3HT and PBTBT films. *Journal of Physical Chemistry C*. 2014;118(16):8641. doi:10.1021/jp410936t
141. Alexiadis O, Mavrantzas VG. All-atom molecular dynamics simulation of temperature effects on the structural, thermodynamic, and packing properties of the pure amorphous and pure crystalline phases of regioregular P3HT. *Macromolecules*. 2013;46(6):2450. doi:10.1021/ma302211g
142. Bhatta RS, Yimer YY, Perry DS, Tsige M. Improved force field for molecular modeling of poly(3-hexylthiophene). *J Phys Chem B*. 2013;117(34):10035. doi:10.1021/jp404629a
143. Tsourtuou FD, Peristeras LD, Apostolov R, Mavrantzas VG. Molecular Dynamics Simulation of Amorphous Poly(3-hexylthiophene). *Macromolecules*. 2020;53(18):7810. doi:10.1021/acs.macromol.0c00454
144. Dubay KH, Hall ML, Hughes TF, Wu C, Reichman DR, Friesner RA. Accurate force field development for modeling conjugated polymers. *J Chem Theory Comput*. 2012;8(11):4556. doi:10.1021/ct300175w
145. Lee FL, Barati Farimani A, Gu KL, Yan H, Toney MF, Toney MF, Bao Z, Pande VS. Solution-Phase Conformation and Dynamics of Conjugated Isoindigo-Based Donor-Acceptor Polymer Single Chains. *J Phys Chem Lett*. 2017;8(22):5479. doi:10.1021/acs.jpcllett.7b02360

146. Sundaram V, Lyulin A V., Baumeier B. Development and Testing of an All-Atom Force Field for Diketopyrrolopyrrole Polymers with Conjugated Substituents. *J Phys Chem B*. 2020;124(48):11030. doi:10.1021/acs.jpcc.0c06787
147. Michaels W, Zhao Y, Qin J. Atomistic Modeling of PEDOT:PSS Complexes II: Force Field Parameterization. *Macromolecules*. 2021;54(12):5354. doi:10.1021/acs.macromol.1c00860
148. Jackson NE, Kohlstedt KL, Savoie BM, Olvera De La Cruz M, Schatz GC, Chen LX, Ratner MA. Conformational Order in Aggregates of Conjugated Polymers. *J Am Chem Soc*. 2015;137(19):6254. doi:10.1021/jacs.5b00493
149. Parlak EA, AslTumay T, Tore N, Saroğlu Ş, Kavak P, Türksoy F. Efficiency improvement of PCDTBT solar cells with silver nanoparticles. *Sol Energy Mater Sol Cells*. 2013;110:58. doi:10.1016/j.solmat.2012.12.002
150. Beaupré S, Leclerc M. PCDTBT: en route for low cost plastic solar cells. *J Mater Chem A*. 2013;1(37):11097. doi:10.1039/c3ta12420g
151. Peters CH, Sachs-Quintana IT, Kastrop JP, Beaupré S, Leclerc M, McGehee MD. High efficiency polymer solar cells with long operating lifetimes. *Adv Energy Mater*. 2011;1(4):491. doi:10.1002/aenm.201100138
152. Soultati A, Verouti M, Polydorou E, Armadorou KK, Georgiopoulou Z, Palilis LC, Karatasios I, Kilikoglou V, Chroneos A, Coutsolelos AG, et al. Efficient and Stable Air-Processed Ternary Organic Solar Cells Incorporating Gallium-Porphyrin as an Electron Cascade Material. *Nanomaterials*. 2023;13(20):2800. doi:10.3390/nano13202800
153. Mohammadnezhad M, Aïssa B, Harnagea C, Rosei F. Hybrid PCDTBT:PCBM:Graphene-Nanoplatelet Photoabsorbers. *J Electrochem Soc*. 2020;167(13):136504. doi:10.1149/1945-7111/abb6ce
154. Kobeleva ES, Uvarov MN, Kravets N V., Kulikova A V., Zinovyev VA, Gurova OA, Sysoev VI, Kondranova AM, Kazantsev MS, Degtyarenko KM, et al. Ternary Composite of Polymer, Fullerene and Fluorinated Multi-Walled Carbon Nanotubes as the Active Layer of Organic Solar Cells. *J Compos Sci*. 2024;8(1):3. doi:10.3390/jcs8010003
155. Tang H, Li Y, Liu H, Wu J, Chen L, Fu Y, Xie Z. Efficient semi-transparent organic solar cells enabled by a quasi-heterojunction active layer structure. *J Mater Chem C*. 2022;10(10):3720. doi:10.1039/D1TC06096A
156. Man J, Liu Z. Efficient ternary organic photovoltaic using polymers donor with two absorption peaks and similar HOMO levels as third component materials. *Mater Today Chem*. 2022;26(14):101094. doi:10.1016/j.mtchem.2022.101094

157. D'Olieslaeger L, Pfannmöller M, Fron E, Cardinaletti I, Van Der Auweraer M, Van Tendeloo G, Bals S, Maes W, Vanderzande D, Manca J, et al. Tuning of PCDTBT:PC71BM blend nanoparticles for eco-friendly processing of polymer solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells*. 2017;159:179. doi:10.1016/j.solmat.2016.09.008
158. Matras-Postolek K, Żaba A, Dąbczyński P, Marzec M, Bernasik A, Rysz J, Borysiewicz MA, Wojtowicz T. Microwave-synthesized CZTS nanoparticles and their surface modification for the model hybrid photovoltaic devices. *Chem Eng Process*. 2023;194(7):109606. doi:10.1016/j.cep.2023.109606
159. Kawanabe Y, Moulé AJ, Faller R. Molecular dynamics study of the local structure of photovoltaic polymer PCDTBT. *J Chem Eng Data*. 2014;59(10):2982. doi:10.1021/je500101b
160. Franco F. Computational study on the structural and optoelectronic properties of a carbazole-benzothiadiazole based conjugated oligomer with various alkyl side-chain lengths. *Mol Simul*. 2017;43(3):222. doi:10.1080/08927022.2016.1250267
161. Van Den Brande N, Van Lier G, Da Pieve F, Van Assche G, Van Mele B, De Proft F, Geerlings P. A time dependent DFT study of the efficiency of polymers for organic photovoltaics at the interface with PCBM. *RSC Adv*. 2014;4(95):52658. doi:10.1039/C4RA12053A
162. Y. Li, J. B. Lagowski. Charge carrier mobility in conjugated organic polymers - Case studies using multi-step computational approach. *Polymer (Guildf)*. 2011;52(21):4841. doi:10.1016/j.polymer.2011.08.011
163. Vydrov OA, Scuseria GE. Assessment of a long-range corrected hybrid functional. *J Chem Phys*. 2006;125(23):234109. doi:10.1063/1.2409292
164. Gaussian 16, Revision C.01, Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
165. Martinez L, Andrade R, Birgin EG, Martínez JM. PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *J Comput Chem*. 2009;30(13):2157. doi:10.1002/jcc.21224
166. Phillips JC, Hardy DJ, Maia JDC, Stone JE, Ribeiro J V., Bernardi RC, Buch R, Fiorin G, Hénin J, Jiang W, et al. Scalable molecular dynamics on CPU and GPU architectures with NAMD. *J Chem Phys*. 2020;153(4):044130. doi:10.1063/5.0014475
167. Darden T, York D, Pedersen L. Particle mesh Ewald: An N·log(N) method for Ewald sums in large systems. *J Chem Phys*. 1993;98(12):10089. doi:10.1063/1.464397
168. Flyvbjerg H, Petersen HG. Error estimates on averages of correlated data. *J Chem Phys*. 1989;91(1):461. doi:10.1063/1.457480

169. Rubinstein M, CRH. *Polymer Physics*. Oxford University Press; 2003.
170. Ahlawat V, Rajput S, Patil S. Quantitative Elasticity of Flexible Polymer Chains Using Interferometer-Based AFM. *Nanomater*. 2022;12(3):526. doi:10.3390/nano12030526
171. Dubrovin E V., Barinov NA, Ivanov DA, Klinov D V. Single-molecule AFM study of hyaluronic acid softening in electrolyte solutions. *Carbohydr Polym*. 2023;303:120472. doi:10.1016/j.carbpol.2022.120472
172. Mantelli S, Muller P, Harlepp S, Maaloum M. Conformational analysis and estimation of the persistence length of DNA using atomic force microscopy in solution. *J Soft Matter*. 2011;7(7):3412. doi:10.1039/c0sm01160f
173. L. M. Bravo-Anaya et. al. Conformation and rheological properties of calf-thymus DNA in solution. *J Polym*. 2016;8(2):51. doi:10.3390/polym8020051
174. C. J. Carriere, E. B. Bagley. Calculation of the persistence length of solubilized starches from intrinsic viscosity measurements. *J Rheol*. 1999;43(3):753. doi:10.1122/1.550997
175. Molchanov VS, Rogachev A V., Philippova OE. Determination of the Local Structure and the Persistence Length of Wormlike Micelles of Potassium Oleate by Small-Angle Neutron Scattering. *J Surf Investig*. 2021;15(5):18. doi:10.1134/S1027451021050359
176. Ramachandran R, Beaucage G, Kulkarni AS, McFaddin D, Merrick-Mack J, Galiatsatos V. Persistence length of short-chain branched polyethylene. *Macromolecules*. 2008;41(24):9802. doi:10.1021/ma801775n
177. Hammond OS, Morris DC, Bousrez G, Li S, de Campo L, Recsei C, Moir M, Glavatskih S, Rutland MW, Mudring AV. Small-Angle Neutron Scattering Insights into 2-Ethylhexyl Laurate: A Remarkable Bioester. *ACS SustainChem Eng*. 2024;12(5):1816. doi:10.1021/acssuschemeng.3c04736
178. Vezie MS, Few S, Meager I, Pieridou G, Dörfling B, Ashraf RS, Goñi AR, Bronstein H, McCulloch I, Hayes SC, et al. Exploring the origin of high optical absorption in conjugated polymers. *Nat Mater*. 2016;15(7):pages746. doi:10.1038/NMAT4645
179. Fytas G, Nothofer HG, Scherf U, Vlassopoulos D, Meier G. Structure and dynamics of nondilute polyfluorene solutions. *Macromolecules*. 2002;35(2):481. doi:10.1021/ma011416f
180. McCulloch B, Ho V, Hoarfrost M, Stanley C, Do C, Heller WT, Segalman RA. Polymer chain shape of poly(3-alkylthiophenes) in solution using small-angle neutron scattering. *Macromolecules*. 2013;46(5):1899. doi:10.1021/ma302463d
181. Zhang W, Gomez ED, Milner ST. Predicting chain dimensions of semiflexible polymers from dihedral potentials. *Macromolecules*. 2014;47(18):6453. doi:10.1021/ma500923r

182. Taylor WJ. Average square length and radius of unbranched long-chain molecules with restricted internal rotation. *J Chem Phys.* 1947;15(6):412. doi:10.1063/1.1746540
183. Kuhn H. Restricted bond rotation and shape of unbranched saturated hydrocarbon chain molecules. *J Chem Phys.* 1947;15(11):843. doi:10.1063/1.1746348
184. Scheer P van der, Laar T van de, Sprakel J. Chain length-dependent luminescence in acceptor-doped conjugated polymers. *Sci rep.* 2019;9(1):11217. doi:10.1038/s41598-019-47537-2
185. van de Laar T, Schuurman H, van der Scheer P, Maarten van Doorn J, van der Gucht J, Sprakel J. Light from Within: Sensing Weak Strains and FemtoNewton Forces in Single Molecules. *Chem.* 2018;4(2):269. doi:10.1016/j.chempr.2017.12.016
186. Martin J, Davidson EC, Greco C, Xu W, Bannock JH, Agirre A, De Mello J, Segalman RA, Stingelin N, Daoulas KC. Temperature-Dependence of Persistence Length Affects Phenomenological Descriptions of Aligning Interactions in Nematic Semiconducting Polymers. *Chem Mater.* 2018;30(3):748. doi:10.1021/acs.chemmater.7b04194
187. Müller C. On the glass transition of polymer semiconductors and its impact on polymer solar cell stability. *Chem. Mater.* 2015;27(8):2740. doi:10.1021/acs.chemmater.5b00024
188. Ki MS, Sim M, Kwon O, Im K, Choi B, Cha BJ, Kim YD, Jin TY, Paeng K. Improved Thermal Stability and Operational Lifetime of Blue Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes by Using a Mixed-Electron Transporting Layer. *ACS Mater Lett.* 2022;4(9):1676. doi:10.1021/acsmaterialslett.2c00583
189. Anderson BJ. Thermal stability and lifetime estimates of a high temperature epoxy by Tg reduction. *Polym Degrad Stab.* 2013;98(11):2375. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2013.08.001
190. Li M, Tian L, He F. How can we improve the stability of organic solar cells from materials design to device engineering? *Aggregate.* 2024;5(5):567. doi:10.1002/agt2.567
191. Drzeżdżon J, Jacewicz D, Sielicka A, Chmurzyński L. Characterization of polymers based on differential scanning calorimetry based techniques. *TRAC.* 2019;110:51. doi:10.1016/j.trac.2018.10.037
192. Khandare PM, Zondlo ~', J W, Pavlovic~ AS. THE MEASUREMENT OF THE GLASS TRANSITION TEMPERATURE OF MESOPHASE PITCHES USING A THERMOMECHANICAL DEVICE. *Carbon N Y.* 1996;34(5):663. doi:10.1016/0008-6223(95)00202-2
193. Abiad MG, Campanella OH, Teresa Carvajal M. Assessment of thermal transitions by dynamic mechanical analysis (DMA) using a novel disposable powder holder. *Pharmaceutics.* 2010;2(2):78. doi:10.3390/pharmaceutics2020078

194. Wang T, Pearson AJ, Dunbar ADF, Staniec PA, Watters DC, Coles D, Yi H, Iraqi A, Lidzey DG, Jones RAL. Competition between substrate-mediated π - π stacking and surface-mediated Tg depression in ultrathin conjugated polymer films. *Eur Phys J E*. 2012;35(12):129. doi:10.1140/epje/i2012-12129-3
195. Xie R, Aplan MP, Caggiano NJ, Weisen AR, Su T, Müller C, Segad M, Colby RH, Gomez ED. Local Chain Alignment via Nematic Ordering Reduces Chain Entanglement in Conjugated Polymers. *Macromolecules*. 2018;51(24):10271. doi:10.1021/acs.macromol.8b01840
196. Clulow AJ, Armin A, Lee KH, Pandey AK, Tao C, Velusamy M, James M, Nelson A, Burn PL, Gentle IR, et al. Determination of fullerene scattering length density: A critical parameter for understanding the fullerene distribution in bulk heterojunction organic photovoltaic devices. *Langmuir*. 2014;30(5):1410. doi:10.1021/la403951j
197. Mateker WR, Heumueller T, Cheacharoen R, Sachs-Quintana IT, McGehee MD, Warnan J, Beaujuge PM, Liu X, Bazan GC. Molecular Packing and Arrangement Govern the Photo-Oxidative Stability of Organic Photovoltaic Materials. *Chem Mater*. 2015;27(18):6345. doi:10.1021/acs.chemmater.5b02341
198. Streiter M, Beer D, Meier F, Göhler C, Lienert C, Lombeck F, Sommer M, Deibel C. Homocoupling Defects in a Conjugated Polymer Limit Exciton Diffusion. *Adv Func Mater*. 2019;29(46):1903936. doi:10.1002/adfm.201903936
199. Suman, Singh SP. Impact of end groups on the performance of non-fullerene acceptors for organic solar cell applications. *J Mater Chem A*. 2019;7(40):22701. doi:10.1039/c9ta08620j
200. Luo M, Chen Y, Liang J, Zhou J, Yuan D, Zhang Z, Liu X, Zhang L, Xie Z, Chen J. Three Isomeric Non-Fullerene Acceptors Comprising a Mono-Brominated End-Group for Efficient Organic Solar Cells. *ACS Appl Mater and Interfaces*. 2022;14(31):35985. doi:10.1021/acsami.2c09323
201. Huang J, Tang H, Yan C, Li G. 1,1-Dicyanomethylene-3-Indanone End-Cap Engineering for Fused-Ring Electron Acceptor-Based High-Performance Organic Photovoltaics. *Cell Rep Phys Sci*. 2021;2(1):100292. doi:10.1016/j.xcrp.2020.100292
202. Greenstein B, Daas K, Hutchison G. Meta-Analysis of Molecular Design Strategies for Non-Fullerene Acceptor Based Organic Solar Cell Materials. *chemrxiv*. Published online 2024. doi:10.26434/chemrxiv-2024-w29b1
203. Xin J, Li W, Zhang Y, Liang Q, Song C, Zhao Y, He Z, Liu J, Ma W. A review of nonfullerene solar cells: Insight into the correlation among molecular structure, morphology, and device performance. *Battery Energy*. 2023;2(2):20220040. doi:10.1002/bte2.20220040

204. Peng J, Ma L, Li H, Wang G, Chen Z, Chen F, Hou J, Zhang S. A Comprehensive Study on the Halogenation Effect of Non-Fullerene Acceptors for Photovoltaic Application. *Mater Chem Front.* 2024;8(21):3643. doi:10.1039/d4qm00648h
205. Swick SM, Zhu W, Matta M, Aldrich TJ, Harbuzaru A, Navarrete JTL, Ortiz RP, Kohlstedt KL, Schatz GC, Facchetti A, et al. Closely packed, low reorganization energy π -extended postfullerene acceptors for efficient polymer solar cells. *Proc Natl Acad Sci USA.* 2018;115(36):8341. doi:10.1073/pnas.1807535115
206. Liu C, Wu Z, Qiu N, Li C, Lu Y. A nonfullerene acceptor with π -conjugation extended end groups to achieve enhanced photovoltaic performance. *New J Chem.* 2023;47(14):6577. doi:10.1039/d3nj00283g
207. Lang Y, Chen H, Lai H, Lu Y, Zhu Y, Yu P, He F. Isomeric Nonfullerene Acceptors: Planar Conformation Leading to a Higher Efficiency. *ACS Appl Energy Mater.* 2022;5(4):4556. doi:10.1021/acsaem.2c00008
208. Huang H, Yang L, Facchetti A, Marks TJ. Organic and Polymeric Semiconductors Enhanced by Noncovalent Conformational Locks. *Chem Rev.* 2017;117(15):10291. doi:10.1021/acs.chemrev.7b00084
209. Pan QQ, Li SB, Wu Y, Geng Y, Zhang M, Su ZM. Exploring more effective polymer donors for the famous non-fullerene acceptor ITIC in organic solar cells by increasing electron-withdrawing ability. *Org Electron.* 2018;53:308. doi:10.1016/j.orgel.2017.11.002
210. Huang SQ, Wang LL, Pan QQ, Zhao ZW, Gao Y, Su ZM. A Theoretical Study on the Underlying Factors of the Difference in Performance of Organic Solar Cells Based on ITIC and Its Isomers. *Molecules.* 2023;28(19):6968. doi:10.3390/molecules28196968
211. Wang T, Brédas JL. Organic Solar Cells Based on Non-fullerene Small-Molecule Acceptors: Impact of Substituent Position. *Matter.* 2020;2(1):119. doi:10.1016/j.matt.2019.10.025
212. Kupgan G, Chen XK, Brédas JL. Molecular packing of non-fullerene acceptors for organic solar cells: Distinctive local morphology in Y6 vs. ITIC derivatives. *Mater Today Adv.* 2021;11:100154. doi:10.1016/j.mtadv.2021.100154
213. Xia X, Mei L, Sun R, Li S, Chen CY, Lin JM, Min J, Chen H, Chen XK, Lu X. Uncovering the Crystalline Packing Advantages of Asymmetric Y-Series Acceptors for Efficient Additive-Insensitive and Intrinsically Stable Organic Solar Cells. *Adv Energy Mater.* 2024;14(12):2303785. doi:10.1002/aenm.202303785
214. Yang J, Ding WL, Li QS, Li ZS. Theoretical Study of Non-Fullerene Acceptors Using End-Capped Groups with Different Electron-Withdrawing Abilities toward Efficient Organic Solar Cells. *J Phys Chem Lett.* 2022;13(3):916. doi:10.1021/acs.jpcclett.1c03943

215. Zhang G, Chen XK, Xiao J, Chow PCY, Ren M, Kupgan G, Jiao X, Chan CCS, Du X, Xia R, et al. Delocalization of exciton and electron wavefunction in non-fullerene acceptor molecules enables efficient organic solar cells. *Nat Commun*. 2020;11(1):3943. doi:10.1038/s41467-020-17867-1
216. Andrea M, Kordos K, Lidorikis E, Papageorgiou DG. Molecular description of charge transport in the IDIC non-fullerene acceptor for organic solar cells. *Comput Mater Sci*. 2022;202:110978. doi:10.1016/j.commatsci.2021.110978
217. Khatua R, Mondal A. Design and screening of B-N functionalized non-fullerene acceptors for organic solar cells via multiscale computation. *Mater Adv*. 2023;4(19):4425. doi:10.1039/d3ma00460k
218. Patel K, Khatua R, Patrikar K, Mondal A. Exploring structure-property landscape of non-fullerene acceptors for organic solar cells. *J Chem Phys*. 2024;160(14):144709. doi:10.1063/5.0191650
219. Lin Y, Wang J, Zhang ZG, Bai H, Li Y, Zhu D, Zhan X. An electron acceptor challenging fullerenes for efficient polymer solar cells. *Adv Mater*. 2015;27(7):1170. doi:10.1002/adma.201404317
220. Huang B, Hu L, Chen L, Chen S, Hu M, Zhou Y, Zhang Y, Yang C, Chen Y. Morphological optimization by rational matching of the donor and acceptor boosts the efficiency of alkylsilyl fused ring-based polymer solar cells. *J Mater Chem A*. 2019;7(9):4847. doi:10.1039/c9ta00114j
221. Li X, Liang Z, Wang H, Qiao S, Liu Z, Jiang H, Chen W, Yang R. Fluorinated D1(0.5)-A-D2(0.5)-A model terpolymer: Ultrafast charge separation kinetics and electron transfer at the fluorinated D/A interface for power conversion. *J Mater Chem A*. 2020;8(3):1360. doi:10.1039/c9ta10610c
222. Yu R, Yao H, Hong L, Xu Y, Gao B, Zhu J, Zu Y, Hou J. Enhancing the Photovoltaic Performance of Nonfullerene Acceptors via Conjugated Rotatable End Groups. *Adv Energy Mater*. 2018;8(31):1802131. doi:10.1002/aenm.201802131
223. Liu X, Xie B, Duan C, Wang Z, Fan B, Zhang K, Lin B, Colberts FJM, Ma W, Janssen RAJ, et al. A high dielectric constant non-fullerene acceptor for efficient bulk-heterojunction organic solar cells. *J Mater Chem A*. 2018;6(2):395. doi:10.1039/c7ta10136h
224. Swick SM, Gebraad T, Jones L, Fu B, Aldrich TJ, Kohlstedt KL, Schatz GC, Facchetti A, Marks TJ. Building Blocks for High-Efficiency Organic Photovoltaics: Interplay of Molecular, Crystal, and Electronic Properties in Post-Fullerene ITIC Ensembles. *ChemPhysChem*. 2019;20(20):2608. doi:10.1002/cphc.201900793

225. Qu J, Zhao Q, Zhou J, Lai H, Liu T, Li D, Chen W, Xie Z, He F. Multiple Fused Ring-Based Near-Infrared Nonfullerene Acceptors with an Interpenetrated Charge-Transfer Network. *Chem Mater*. 2019;31(5):1664. doi:10.1021/acs.chemmater.8b05047
226. Cai G, Wang W, Zhou J, Xiao Y, Liu K, Xie Z, Lu X, Lian J, Zeng P, Wang Y, et al. Comparison of Linear- And Star-Shaped Fused-Ring Electron Acceptors. *ACS Mater Lett*. 2019;1(3):367. doi:10.1021/acsmaterialslett.9b00253
227. Lin Y, He Q, Zhao F, Huo L, Mai J, Lu X, Su CJ, Li T, Wang J, Zhu J, et al. A Facile Planar Fused-Ring Electron Acceptor for As-Cast Polymer Solar Cells with 8.71% Efficiency. *J Am Chem Soc*. 2016;138(9):2973. doi:10.1021/jacs.6b00853
228. Wu Y, Zheng Y, Yang H, Sun C, Dong Y, Cui C, Yan H, Li Y. Rationally pairing photoactive materials for high-performance polymer solar cells with efficiency of 16.53%. *Sci China Chem*. 2020;63(2):265. doi:10.1007/s11426-019-9599-1
229. Li Y, Zheng N, Yu L, Wen S, Gao C, Sun M, Yang R. A Simple Phenyl Group Introduced at the Tail of Alkyl Side Chains of Small Molecular Acceptors: New Strategy to Balance the Crystallinity of Acceptors and Miscibility of Bulk Heterojunction Enabling Highly Efficient Organic Solar Cells. *Adv Mater*. 2019;31(12):1807832. doi:10.1002/adma.201807832
230. Qu J, Chen H, Zhou J, Lai H, Liu T, Chao P, Li D, Xie Z, He F, Ma Y. Chlorine Atom-Induced Molecular Interlocked Network in a Non-Fullerene Acceptor. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2018;10(46):39992. doi:10.1021/acsami.8b15923
231. Yuan J, Zhang Y, Zhou L, Zhang C, Lau TK, Zhang G, Lu X, Yip HL, So SK, Beaupré S, et al. Fused Benzothiadiazole: A Building Block for n-Type Organic Acceptor to Achieve High-Performance Organic Solar Cells. *Adv Mater*. 2019;31(17):1807577. doi:10.1002/adma.201807577
232. Li X, Angunawela I, Chang Y, Zhou J, Huang H, Zhong L, Liebman-Pelaez A, Zhu C, Meng L, Xie Z, et al. Effect of the chlorine substitution position of the end-group on intermolecular interactions and photovoltaic performance of small molecule acceptors. *Energy Environ Sci*. 2020;13(12):5028. doi:10.1039/d0ee02251a
233. Li C, Zhou J, Song J, Xu J, Zhang H, Zhang X, Guo J, Zhu L, Wei D, Han G, et al. Non-fullerene acceptors with branched side chains and improved molecular packing to exceed 18% efficiency in organic solar cells. *Nat Energy*. 2021;6(6):605. doi:10.1038/s41560-021-00820-x
234. Li G, Zhang X, Jones LO, Alzola JM, Mukherjee S, Feng LW, Zhu W, Stern CL, Huang W, Yu J, et al. Systematic Merging of Nonfullerene Acceptor π -Extension and Tetrafluorination Strategies Affords Polymer Solar Cells with >16% Efficiency. *J Am Chem Soc*. 2021;143(16):6123. doi:10.1021/jacs.1c00211

235. Groom CR, Bruno IJ, Lightfoot MP, Ward SC. The Cambridge structural database. *Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater.* 2016;72(2):171. doi:10.1107/S2052520616003954
236. Han G, Guo Y, Song X, Wang Y, Yi Y. Terminal π - π Stacking determines three-dimensional molecular packing and isotropic charge transport in an A- π -A electron acceptor for non-fullerene organic solar cells. *J Mater Chem C.* 2017;5(20):4852. doi:10.1039/c7tc01310h
237. Mondelli P, Boschetto G, Horton PN, Tiwana P, Skylaris CK, Coles SJ, Krompiec M, Morse G. Meta-analysis: The molecular organization of non-fullerene acceptors. *Mater Horiz.* 2020;7(4):1062. doi:10.1039/c9mh01439j
238. Chandrabose S, Chen K, Barker AJ, Sutton JJ, Prasad SKK, Zhu J, Zhou J, Gordon KC, Xie Z, Zhan X, et al. High Exciton Diffusion Coefficients in Fused Ring Electron Acceptor Films. *J Am Chem Soc.* 2019;141(17):6922. doi:10.1021/jacs.8b12982
239. Sutton C, Körzdörfer T, Gray MT, Brunsfeld M, Parrish RM, Sherrill CD, Sears JS, Brédas JL. Accurate description of torsion potentials in conjugated polymers using density functionals with reduced self-interaction error. *J Chem Phys.* 2014;140(5):054310. doi:10.1063/1.4863218
240. Aprà E, Bylaska EJ, De Jong WA, Govind N, Kowalski K, Straatsma TP, Valiev M, Van Dam HJJ, Alexeev Y, Anchell J, et al. NWChem: Past, present, and future. *J Chem Phys.* 2020;152(18):184102. doi:10.1063/5.0004997
241. Case DA, Aktulga HM, Belfon K, Cerutti DS, Cisneros GA, Cruzeiro VWD, Forouzes N, Giese TJ, Götz AW, Gohlke H, et al. AmberTools. *J Chem Inf Model.* 2023;63(20):6183. doi:10.1021/acs.jcim.3c01153
242. Rao S. Singiresu. *Engineering Optimization: Theory and Practice.* 5th Edition. Wiley; 2020.
243. Rühle V, Lukyanov A, May F, Schrader M, Vehoff T, Kirkpatrick J, Baumeier B, Andrienko D. Microscopic simulations of charge transport in disordered organic semiconductors. *J Chem Theory Comput.* 2011;7(10):3335. doi:10.1021/ct200388s
244. Oberhofer H, Reuter K, Blumberger J. Charge Transport in Molecular Materials: An Assessment of Computational Methods. *Chem Rev.* 2017;117(15):10319. doi:10.1021/acs.chemrev.7b00086
245. Do K, Ravva MK, Wang T, Brédas JL. Computational methodologies for developing structure-morphology-performance relationships in organic solar cells: A protocol review. *Chem Mater.* 2017;29(1):346. doi:10.1021/acs.chemmater.6b03111

246. Zojer K. Simulation of Charge Carriers in Organic Electronic Devices: Methods with their Fundamentals and Applications. *Adv Opt Mater.* 2021;9(14):2100219. doi:10.1002/adom.202100219
247. Miller Allen, Abrahams Elihu. Impurity Conduction at Low Concentrations. *Phys Rev.* 1960;120(3):745. doi:10.1103/PhysRev.120.745
248. Valeev EF, Coropceanu V, Da Silva Filho DA, Salman S, Brédas JL. Effect of electronic polarization on charge-transport parameters in molecular organic semiconductors. *J Am Chem Soc.* 2006;128(30):9882. doi:10.1021/ja061827h
249. Brédas JL, Calbert JP, da Silva Filho DA, Cornil J. Organic semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport. *PNAS.* 2002;30(9):5804. doi:10.1073/pnas.092143399
250. Baumeier B, Kirkpatrick J, Andrienko D. Density-functional based determination of intermolecular charge transfer properties for large-scale morphologies. *Phys Chem Chem Phys.* 2010;12(36):11103. doi:10.1039/c002337j
251. Ding P, Yang D, Yang S. Stability of organic solar cells: toward commercial applications. *Chem Soc Rev.* 2024;53(5):2350. doi:10.1039/d3cs00492a
252. Yanxun L, Liu KK, Lin F, Jen A. Improving the Stability of Organic Solar Cells: From Materials to Devices. *Sol RRL.* 2023;7(20):2300531. doi:10.1002/solr.202300531
253. Cheng P, Zhan X. Stability of organic solar cells: Challenges and strategies. *Chem Soc Rev.* 2016;45(9):2544. doi:10.1039/c5cs00593k
254. Odinokov A, Freidzon A, Bagaturyants A. Molecular dynamics simulation of the glass transition in 4,4'-N,N'-dicarbazolylbiphenyl. *Chem Phys Lett.* 2015;633:41. doi:10.1016/j.cplett.2015.05.013
255. Lin KH, Paterson L, May F, Andrienko D. Glass transition temperature prediction of disordered molecular solids. *npj Comput Mater.* 2021;7(1). doi:10.1038/s41524-021-00647-w
256. Bejagam KK, Iverson CN, Marrone BL, Pilania G. Molecular dynamics simulations for glass transition temperature predictions of polyhydroxyalkanoate biopolymers. *Phys Chem Chem Phys.* 2020;22(32):17880. doi:10.1039/d0cp03163a
257. Tang Z, Okazaki S. All-atomistic molecular dynamics study of the glass transition of amorphous polymers. *Polym J.* 2022;254:125044. doi:10.1016/j.polymer.2022.125044
258. Huo W, Liang B, Wu X, Zhang Z, Zhou W, Wang H, Ran X, Bai Y, Zheng R. Prediction and Interpretability Study of the Glass Transition Temperature of Polyimide Based on Machine Learning and Molecular Dynamics Simulations. *Polymers (Basel).* 2025;17(15):2083. doi:10.3390/polym17152083

259. Alesadi A, Cao Z, Li Z, Zhang S, Zhao H, Gu X, Xia W. Machine learning prediction of glass transition temperature of conjugated polymers from chemical structure. *Cell Rep Phys Sci*. 2022;3(6):100911. doi:10.1016/j.xcrp.2022.100911
260. Alzghoul A, Alhalaweh A, Mahlin D, Bergström CAS. Experimental and computational prediction of glass transition temperature of drugs. *J Chem Inf Model*. 2014;54(12):3396. doi:10.1021/ci5004834
261. Casanola-Martin GM, Karuth A, Pham-The H, González-Díaz H, Webster DC, Rasulev B. Machine learning analysis of a large set of homopolymers to predict glass transition temperatures. *Commun Chem*. 2024;7(1). doi:10.1038/s42004-024-01305-0
262. Gudla H, Zhang C. How to Determine Glass Transition Temperature of Polymer Electrolytes from Molecular Dynamics Simulations. *J Phys Chem B*. 2024;128(43):10537. doi:10.1021/acs.jpcc.4c06018
263. Suter JL, Müller WA, Vassaux M, Anastasiou A, Simmons M, Tilbrook D, Coveney P V. Rapid, Accurate and Reproducible Prediction of the Glass Transition Temperature Using Ensemble-Based Molecular Dynamics Simulation. *J Chem Theory Comput*. 2025;21(3):1405. doi:10.1021/acs.jctc.4c01364
264. Hajduk B, Bednarski H, Domański M, Jarzabek B, Trzebicka B. Thermal transitions in P3HT:PC60BM films based on electrical resistance measurements. *Polymers (Basel)*. 2020;12(7):1. doi:10.3390/polym12071458
265. Hajduk B, Bednarski H, Jarzabek B, Nitschke P, Janeczek H. Phase diagram of P3HT:PC70BM thin films based on variable-temperature spectroscopic ellipsometry. *Polym Test*. 2020;84:106383. doi:10.1016/j.polymertesting.2020.106383
266. Ngo TT, Nguyen DN, Nguyen VT. Glass transition of PCBM, P3HT and their blends in quenched state. *Adv Nat Sci: Nanosci Nanotechnol*. 2012;3(4):045001. doi:10.1088/2043-6262/3/4/045001
267. Ciammaruchi L, Zapata-Arteaga O, Gutiérrez-Fernández E, Martin J, Campoy-Quiles M. Structure dependent photostability of ITIC and ITIC-4F. *Mater Adv*. 2020;1(8):2846. doi:10.1039/d0ma00458h
268. Hu H, Ghasemi M, Peng Z, Zhang J, Rech JJ, You W, Yan H, Ade H. The Role of Demixing and Crystallization Kinetics on the Stability of Non-Fullerene Organic Solar Cells. *Adv Mater*. 2020;32(49):2005348. doi:10.1002/adma.202005348
269. Hultmark S, Paleti SHK, Harillo A, Marina S, Nugroho FAA, Liu Y, Ericsson LKE, Li R, Martín J, Bergqvist J, et al. Suppressing Co-Crystallization of Halogenated Non-Fullerene Acceptors for Thermally Stable Ternary Solar Cells. *Adv Funct Mater*. 2020;30(48):2005462. doi:10.1002/adfm.202005462

270. Qin Y, Balar N, Peng Z, Gadisa A, Angunawela I, Bagui A, Kashani S, Hou J, Ade H. The performance-stability conundrum of BTP-based organic solar cells. *Joule*. 2021;5(8):2129. doi:10.1016/j.joule.2021.06.006
271. Yu L, Qian D, Marina S, Nugroho FAA, Sharma A, Hultmark S, Hofmann AI, Kroon R, Benduhn J, Smilgies DM, et al. Diffusion-Limited Crystallization: A Rationale for the Thermal Stability of Non-Fullerene Solar Cells. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2019;11(24):21766. doi:10.1021/acsami.9b04554
272. Pearson AJ, Wang T, Jones RAL, Lidzey DG, Staniec PA, Hopkinson PE, Donald AM. Rationalizing phase transitions with thermal annealing temperatures for P3HT:PCBM organic photovoltaic devices. *Macromolecules*. 2012;45(3):1499. doi:10.1021/ma202063k
273. Łucak K, Szeremeta AZ, Wrzalik R, Grelska J, Jurkiewicz K, Soszka N, Hachuła B, Kramarczyk D, Grzybowska K, Yao B, et al. Experimental and Computational Approach to Studying Supramolecular Structures in Propanol and Its Halogen Derivatives. *J Phys Chem B*. 2023;127(42):9102. doi:10.1021/acs.jpcb.3c02092
274. Kageyama H, Itano K, Ishikawa W, Shirota Y. Striking effects of halogen substituents on the glass-forming properties, glass-transition temperatures and stabilities of the glassy state of a new family of amorphous molecular materials, 1,3,5-tris (4-halogenophenylphenylamino) benzenes. *J Mater Chem*. 1996;6(4):675. doi:10.1039/JM9960600675
275. Patrone NP, Dienstfrey A, Browning AR, Tucker S, Christensen S. Uncertainty quantification in molecular dynamics studies of the glass transition temperature, *Polymer*. 2016;87:246. doi:10.1016/j.polymer.2016.01.074