



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΩΝ
ΥΛΙΚΩΝ

Διπλωματική Εργασία:

ΑΤΟΜΙΣΤΙΚΕΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ
ΔΙΣΚΟΜΟΡΦΩΝ ΥΓΡΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ
ΝΑΝΟΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Κωνσταντινόπουλος Στέφανος

Επιβλέπων:

Καθηγητής: Θεόδωρος Ν. Θεοδώρου

Αθήνα, Οκτώβριος 2015

Abstract

Discotic polyaromatic molecules, similar to nanometric graphene flakes, constitute an interesting class of materials for organic electronic applications such as LEDs, FETs and solar cells. Superphenalene ($C_{96}H_{24}$) is a discotic triangular molecule consisting of 96 carbon atoms, having the ability to accept around its periphery a variety of side chains. In this thesis, molecular crystals comprised of superphenalene molecules grafted with six dodecane ($C_{12}H_{25}$) side chains are examined by means of Molecular Dynamics (MD) simulations.

Structural, dynamical and mechanical properties are examined by analyzing MD trajectories generated using the LAMMPS MD simulation software. State-of-the-art integration algorithms and temperature and pressure control techniques have been utilized, alongside with sophisticated mesh-based techniques for handling long range interactions. As far as the potential energy surface of the systems is concerned, well validated force fields have been employed, which reproduce physical properties in good agreement with experimental findings.

A series of initial configurations corresponding to various molecular symmetries have been created and equilibrated and specific rejection protocols have been applied in order to choose the most realistic initial configuration for further studies. One major issue concerning MD simulations is whether the system under study has reached thermodynamic equilibrium or not. Two complementary methods that examine if the system has equilibrated are used: the statistical inefficiency method according to Allen and Tildesley and the autocorrelation method according to Straatsma, Berendsen and Stam.

Complete structural characterizations have been carried out for all systems, focusing on the calculation of theoretical X-Ray Diffraction spectra which can be directly compared to available experimental data. Mechanical properties are also investigated, focusing on the elastic moduli of the materials computed via the volume fluctuation theory at equilibrium. Finally, the thermal motion of the molecular cores and the side chains is examined by means of dynamical studies and the manifestation of liquid crystalline behavior is probed via molecular mean square displacement calculations.

Περίληψη

Οι δισκόμορφοι αρωματικοί υδρογονάνθρακες μοιάζουν σε μοριακό επίπεδο με νιφάδες γραφενίου νανομετρικών διαστάσεων και αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη κατηγορία υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ενεργά μέσα για μοριακές ηλεκτρονικές διατάξεις, όπως οργανικά LED, FET και φωτοβολταϊκά κελιά. Το υπερφαινυλένιο ($C_{96}H_{24}$) είναι ένα δισκόμορφο μόριο που αποτελείται από 96 άτομα άνθρακα, που σχηματίζουν 34 βενζολικούς δακτυλίους. Το μόριο παρουσιάζει τριγωνική συμμετρία και τη χαρακτηριστική ιδιότητα να επιδέχεται πλευρικούς υποκαταστάτες σε έξι σημεία της περιφέρειάς του. Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζονται μέσω προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής (MD) μοριακοί κρύσταλλοι με βάση το υπερφαινυλένιο, υποκατεστημένο με γραμμικές αλυσίδες δωδεκανίου ($C_{12}H_{25}$).

Δομικές, μηχανικές και δυναμικές ιδιότητες υπολογίζονται από τροχιές Μοριακής Δυναμικής σε θερμοδυναμική ισορροπία, που προκύπτουν από την εφαρμογή του λογισμικού προσομοιώσεων LAMMPS. Η ολοκλήρωση των εξισώσεων κίνησης και ο έλεγχος της θερμοκρασίας και της πίεσης υλοποιείται με τη χρήση σύγχρονων αλγορίθμων αιχμής, σε συνδυασμό με εξελιγμένες τεχνικές υπολογισμών στον αντίστροφο χώρο για την ποσοτικοποίηση των αλληλεπιδράσεων μακράς εμβέλειας. Για την ποσοτικοποίηση των αλληλεπιδράσεων χρησιμοποιούνται εδραιωμένα πεδία δυνάμεων από τη βιβλιογραφία που αναπαράγουν ικανοποιητικά τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα.

Μια σειρά από αρχικές απεικονίσεις διαφορετικών γεωμετριών αναφορικά με τη διεύθυνση των δίσκων εντός των κιώνων και τον προσανατολισμό των πλευρικών αλυσίδων παρήχθησαν και εξισορροπήθηκαν. Ένα βασικό ζήτημα στις προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής είναι κατά πόσο το υπό εξέταση σύστημα έχει φθάσει σε θερμοδυναμική ισορροπία. Για την εξακρίβωση της υπόθεσης αυτής, χρησιμοποιούνται δύο συμπληρωματικές μέθοδοι: η μέθοδος της στατιστικής ανεπάρκειας (statistical inefficiency) κατά Allen και Tildesley και η μέθοδος της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης κατά Straatsma, Berendsen και Stam.

Ο δομικός χαρακτηρισμός επιτεύχθηκε με τη χρήση διαφόρων μεθόδων, εστιάζοντας στον υπολογισμό θεωρητικών φασμάτων περίθλασης ακτίνων X (XRD). Όσον αφορά στις μηχανικές ιδιότητες, υπολογίστηκε το μέτρο ελαστικότητας όγκου

βάσει της θεωρίας των διακυμάνσεων του όγκου σε θερμοδυναμική ισορροπία. Τέλος πραγματοποιήθηκε ανάλυση των δυναμικών ιδιοτήτων του συστήματος εξετάζοντας την κινητικότητα των μοριακών πυρήνων και των πλευρικών αλυσίδων και την εμφάνιση υγροκρυσταλλικής συμπεριφοράς μέσω υπολογισμών της μοριακής μέσης τετραγωνικής μετατόπισης.

Ευχαριστίες

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, το οποίο διευθύνεται από τον καθηγητή Θεόδωρο Ν. Θεοδώρου. Με την ολοκλήρωση της Διπλωματικής Εργασίας κλείνει ουσιαστικά ο κύκλος των προπτυχιακών μου σπουδών και σηματοδοτείται μία νέα αρχή, της ενασχόλησης μου με την έρευνα της επιστήμης της Χημικής Μηχανικής.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ειλικρινέστερες ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα καθηγητή Θεόδωρο Ν. Θεοδώρου για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου, αναθέτοντάς μου ένα πολύ ενδιαφέρον θέμα. Σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου αποτέλεσε πρότυπο για μένα τόσο ως επιστήμονα για τις γνώσεις του, όσο και ως ανθρώπου για το ήθος και τις αξίες του. Τον ευχαριστώ επίσης, για τις συμβουλές που μου έδωσε, οι οποίες συντέλεσαν καταλυτικά στο να πάρω σημαντικές αποφάσεις στη ζωή μου.

Επιπρόσθετα, θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς τον υποψήφιο διδάκτορα Ορέστη Γ. Ζιώγο, ο οποίος συνεπέβλεψε τη δουλειά μου. Πάντα πρόθυμος να με βοηθήσει, συνέβαλε καθοριστικά στο να μετατραπεί η ενασχόληση μου σε μία διαδικασία συνεχούς μάθησης και βελτίωσης, πάντα στα πλαίσια μιας άψογης συνεργασίας. Τον ευχαριστώ θερμά, για το χρόνο που μου αφιέρωσε και για τις γνώσεις που μου μετέφερε.

Παράλληλα θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη του εργαστηρίου Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών Γρηγόρη Μεγαριώτη, Γεώργιο Βογιατζή, Άρη Σγούρο, Τατιανή Κατσιογιάννη, Αναστασία Νικολακοπούλου, Σπυρίδωνα Κουρνόπουλο και Ιωάννη Χαλούλο, με τους οποίους μοιραστήκαμε ευχάριστες στιγμές στο εργαστήριο και ήταν πάντα πρόθυμοι να βοηθήσουν.

Περιεχόμενα

Abstract	1
Περίληψη	2
Ευχαριστίες	4
Περιεχόμενα	5
Εισαγωγή	7
1. Υγροί Κρύσταλλοι και Οργανικά Ηλεκτρονικά	9
1.1. Υγροί κρύσταλλοι	9
1.1.1. Κατηγορίες υγρών κρυστάλλων	9
1.1.2. Είδη δισκόμορφων μεσοφάσεων	10
1.2. Οργανικά ηλεκτρονικά	13
1.2.1. Αγωγοί – ημιαγωγοί – μονωτές	13
1.2.2. Διατάξεις οργανικών ηλεκτρονικών	14
1.3. Δισκόμορφα υλικά ως ενεργά μέσα	15
1.3.1. Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες	15
1.3.2. Σύγκριση δισκόμορφων ενεργών μέσων	16
1.3.3. Εφαρμογές δισκόμορφων σε ηλεκτρονικές διατάξεις	17
1.4. Το μόριο Υπερφαινυλένιο	19
1.4.1. Ιδιότητες υπερφαινυλενίου	19
1.4.2. Ιδιότητες υποκατεστημένου υπερφαινυλενίου με αλυσίδες γραμμικού δωδεκανίου	20
1.4.3. Οργάνωση υπερφαινυλενίου σε υπερδομές και θερμοτροπική συμπεριφορά	21
2. Ατομιστικές Προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής	24
2.1. Προσομοιώσεις στην Επιστήμη των Υλικών	24
2.2. Προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής	26
2.2.1. Βήματα Αλγόριθμου Μοριακής Δυναμικής	27
2.2.2. Μέθοδοι επίλυσης εξισώσεων κίνησης και έλεγχος θερμοκρασίας και πίεσης	29
2.2.3. Υπολογισμός αλληλεπιδράσεων μικρής και μακράς εμβέλειας.	29
2.3. Μετρούμενες ιδιότητες	31

2.3.1. Δομικές Ιδιότητες	31
2.3.2. Μηχανικές Ιδιότητες	33
2.3.3. Δυναμικές Ιδιότητες	34
3. Υπολογιστικό Τμήμα	36
3.1. Πεδίο Δυνάμεων	36
3.1.1. Ταξινόμηση ατόμων και υπεράτομων	36
3.1.2. Δεσμικές αλληλεπιδράσεις	37
3.1.3. Μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις	41
3.1.4. Ολικό δυναμικό	43
3.2. Επιλογή και παραμετροποίηση αλγορίθμων	43
3.3. Αρχικές απεικονίσεις	44
3.3.1. Τρόποι αντιγραφής για τη δημιουργία τρισδιάστατου πλέγματος	46
3.3.2. Διευθέτηση του προσανατολισμού των πλευρικών αλυσίδων. .	48
3.3.3. Έλεγχος εξισορρόπησης τροχιών.	49
3.3.4. Διαδικασία επιλογής κατάλληλων απεικονίσεων	50
4. Αποτελέσματα	54
4.1. Δομικές Ιδιότητες	54
4.2. Δυναμικές Ιδιότητες	61
4.3. Μηχανικές Ιδιότητες	68
Συμπεράσματα	71
Μελλοντικές προοπτικές έρευνας	73
Παράρτημα 1: Υπολογισμός σφαλμάτων σε συσχετισμένα δεδομένα	74
Παράρτημα 2: Θεωρητικά φάσματα περίθλασης ακτίνων X	82
Βιβλιογραφία	90

Εισαγωγή

Η παρούσα διπλωματική εργασία αφορά ατομιστικές προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής (MD) σε δισκόμορφα υγρο-κρυσταλλικά συστήματα υπερφαινυλενίου, στην περιφέρεια του οποίου έχουν προσαρτηθεί γραμμικές αλειφατικές αλυσίδες δωδεκυλίου. Στόχος της εργασίας είναι ο υπολογισμός χαρακτηριστικών δομικών, μηχανικών και δυναμικών ιδιοτήτων σε θερμοδυναμική ισορροπία χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Μοριακής Δυναμικής με τη χρήση του προγράμματος LAMMPS.

Το κείμενο δομείται σε τέσσερα κεφάλαια και δύο παραρτήματα. Στα πρώτα δύο θεωρητικά κεφάλαια αναφέρονται βασικά στοιχεία των δισκόμορφων υγρών κρυστάλλων και της εφαρμογής τους, ως ενεργών μέσων, σε μοριακές ηλεκτρονικές διατάξεις. Ειδική αναφορά γίνεται στις ιδιότητες και τη δομή του μορίου του υπερφαινυλενίου. Στη συνέχεια γίνεται μια ανασκόπηση της συνεισφοράς των προσομοιώσεων στην επιστήμη των υλικών, με την προσοχή να εστιάζεται στη μέθοδο MD. Περιγράφονται οι αλγόριθμοι επίλυσης των εξισώσεων κίνησης σε συνδυασμό με τους αλγόριθμους ελέγχου της θερμοκρασίας και της πίεσης. Καταληκτικά αναλύονται οι αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας και ο τρόπος με τον οποίον υπολογίστηκαν οι ιδιότητες που εξετάστηκαν

Το τρίτο κεφάλαιο αναφέρεται στις υπολογιστικές λεπτομέρειες. Αναλύεται διεξοδικά το πεδίο δυνάμεων, αναφέρονται τα βασικά στοιχεία της μεθοδολογίας που ακολουθήθηκε, περιγράφεται η δημιουργία των αρχικών απεικονίσεων και ο τρόπος επιλογής κατάλληλων διαμορφώσεων βάσει σύγκρισης με τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας. Στο τελευταίο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ιδιοτήτων που μελετήθηκαν. Οι δομικές ιδιότητες εξετάζονται μέσω θεωρητικών φασμάτων XRD, σε συνδυασμό με ακτινικές συναρτήσεις κατανομής, κατανομές διέδρων γωνιών αλλά και άλλων χαρακτηριστικών μεγεθών που συνδέονται με τη διευθέτηση των μορίων στο χώρο. Το μέτρο ελαστικότητας όγκου σε διάφορες θερμοκρασίες υπολογίζεται βάσει της θεωρίας διακυμάνσεων του όγκου. Εκτελέστηκαν επίσης εικονικά πειράματα τάσης- παραμόρφωσης ώστε να εξεταστεί η συνέπεια των υπολογισμών βάσει της θεωρίας διακυμάνσεων. Καταληκτικά, οι δυναμικές ιδιότητες μελετώνται μέσω του υπολογισμού της μοριακής μέσης

μετατόπισης και της αποσυσχέτισης χαρακτηριστικών διανυσμάτων μέσω συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης πολωνύμων Legendre.

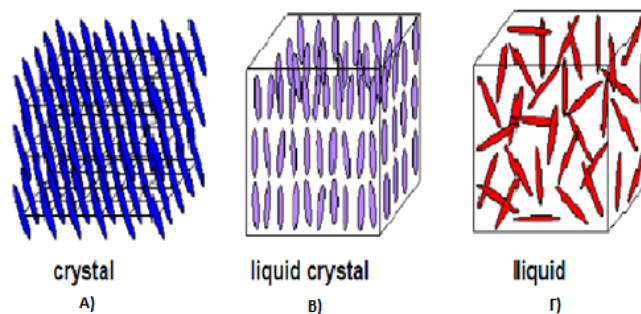
Στο ένα παράρτημα της εργασίας παρουσιάζεται η μέθοδος της στατιστικής ανεπάρκειας και της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης ως εργαλείων για τον προσδιορισμό της στασιμότητας και του σφάλματος χρονοσειρών θερμοδυναμικών δεδομένων. Στο δεύτερο παράρτημα αναλύεται η εξαγωγή φασμάτων XRD από ατομιστικές προσομοιώσεις.

Κεφάλαιο 1: Υγροί Κρύσταλλοι και Οργανικά Ηλεκτρονικά

1.1. Υγροί κρύσταλλοι

Οι υγροί κρύσταλλοι (Liquid Crystals – LC) αποτελούν μια ξεχωριστή κατάσταση της ύλης, ενδιάμεση της κρυσταλλικής (στερεάς) και της ισότροπης (υγρής) κατάστασης. Η υγροκρυσταλλική φάση παρουσιάζει ιδιότητες τόσο της κρυσταλλικής όσο και της ισότροπης κατάστασης και προκειμένου να κατανοηθεί η φύση της αναλύονται τα κυριότερα χαρακτηριστικά και από τις δύο φάσεις [1].

Στην κρυσταλλική κατάσταση παρουσιάζεται μακράς εμβέλειας τρισδιάστατη τάξη καθώς τα μόρια είναι διευθετημένα σε σταθερές θέσεις του κρυσταλλικού πλέγματος και ο προσανατολισμός τους είναι κοινός. Αντίθετα στην ισότροπη φάση κυριαρχεί μικρού μήκους τάξη, καθώς τα μόρια είναι ευκίνητα, δεν εντοπίζονται σε συγκεκριμένες θέσεις και ο προσανατολισμός τους είναι τυχαίος σε σχέση με των υπόλοιπων. Χαρακτηριστικό της υγροκρυσταλλικής φάσης είναι η ύπαρξη σταθερού προσανατολισμού των μορίων (γνώρισμα κρυσταλλικής φάσης) αλλά η ταυτόχρονη εμφάνιση μερικής μόνο τάξης των θέσεων των μορίων (γνώρισμα ισότροπης φάσης) [1]. Τα παραπάνω σχηματοποιούνται στην Εικόνα 1.1.



Εικόνα 1.1: A) Κρύσταλλος, B) υγρός κρύσταλλος, Γ) υγρό. [1]

1.1.1. Κατηγορίες υγρών κρυστάλλων

Ονομάζονται υγροί κρύσταλλοι ή μεσοφάσεις (mesophases) εκείνα τα συστήματα που παρουσιάζουν περισσότερες από μία απλή μετάπτωση κατά τη μετάβαση τους από τη στερεή κατάσταση στην υγρή. Τα υλικά αυτά είναι στην

πλειοψηφία οργανικά και διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες αναφορικά με τον τρόπο εμφάνισης της υγροκρυσταλλικής συμπεριφοράς:

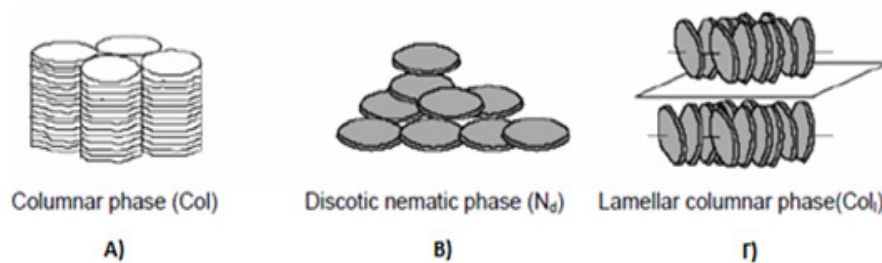
- τους θερμοτροπικούς υγρούς κρυστάλλους, όπου η εμφάνιση των μεσοφάσεων επιτυγχάνεται με τη μεταβολή της θερμοκρασίας.
- τους λυοτροπικούς υγρούς κρυστάλλους, όπου η εμφάνιση των μεσοφάσεων επιτυγχάνεται με την μεταβολή της συγκέντρωσης ορισμένων ουσιών σε διαλύματα.

Μια δεύτερη διάκριση των υγρών κρυστάλλων αφορά το είδος των παραγόμενων μεσοφάσεων. Οι υγροκρυσταλλικές φάσεις διακρίνονται σε: νηματικές (nematics), χοληστερικές (cholesterics), σμηκτικές (smectics), καλαμιτικές (calamitics) και τέλος σε δισκόμορφες. Στη νηματική μεσοφάση εμφανίζεται σταθερός προσανατολισμός των μορίων και απουσιάζει πλήρως η συσχέτιση των θέσεων τους. Οι χοληστερικές φάσεις δομούνται παρόμοια με τις νηματικές, με τη διαφορά ότι παρουσιάζεται περιοδικότητα στη στοίβαξη σε σταθερές αποστάσεις. Κύριο γνώρισμα της σμηκτικής φάσης είναι η διαστρωμάτωση των μορίων σε επίπεδα φύλλα. Οι δισκόμορφοι υγροί κρύσταλλοι οφείλουν την ονομασία τους στο σχήμα δίσκου των μορίων (disk shaped molecules), από τα οποία απαρτίζονται, ενώ στους καλαμιτικούς (calamitic LCs) το σχήμα τους μοιάζει με καλάμι (rod-like shape) [1,2].

1.1.2. Είδη δισκόμορφων μεσοφάσεων

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζονται δισκόμορφοι υγροί κρύσταλλοι υπερφαινυλενίου και για το λόγο αυτό κρίθηκε αναγκαία μια περαιτέρω αναφορά σε αυτό το είδος της μεσοφάσης. Ο πρώτος δισκόμορφος υγρός κρύσταλλος ανακαλύφθηκε από τον S. Chandrasekhar το 1977, στο μόριο hexa-alkanoyloxybenzene [3]. Εκτός από μερικές εξαιρέσεις, οι υγροί κρύσταλλοι αυτής της κατηγορίας αποτελούνται από επίπεδους πολυαρωματικούς πυρήνες που περιβάλλονται, από προσδεδωμένες στην περιφέρεια, ευέλικτες αλειφατικές αλυσίδες. Οι δισκόμορφοι υγροί κρύσταλλοι εμφανίζουν τρεις τύπους διαφορετικών μεσοφάσεων, οι οποίες σχετίζονται με τον εμφανιζόμενο βαθμό οργάνωσης. Η κατηγοριοποίηση γίνεται σε: α) κιονοειδείς (columnar - Col), β) νηματικούς δισκοτικούς (nematic discotic - Nd) και γ) φυλλοειδείς ή φυλλόμορφους δισκοτικούς (lamellar discotic - Col_l) υγρούς κρύσταλλους [1,2].

Η πιο διαδεδομένη μορφή δισκόμορφου υγρού κρυστάλλου είναι η κιονοειδής, στην οποία τα μόρια είναι τοποθετημένα το ένα πάνω από το άλλο σχηματίζοντας κυλινδρικές απεικονίσεις (ή στήλες ή κολώνες). Οι ευθείες που συνδέουν τα κέντρα μάζας κάθε δίσκου είναι παράλληλες. Η μεσοφάση αυτή παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τάξη αναφορικά με τη δομή. Αντίθετα, οι δισκοτικοί υγροί κρύσταλλοι παρουσιάζουν την ελάχιστη τάξη, καθώς η δομή μικρής εμβέλειας έχει εξαφανισθεί και τα μόρια έχουν μόνο κοινό προσανατολισμό. Η φυλλοειδής δομή είναι η τελευταία που ανακαλύφθηκε και δεν έχει αποκαλυφθεί πλήρως ακόμα [1,2].



Εικόνα 1.2: Ταξινόμηση δισκόμορφων υγροκρυσταλλικών δομών με βάση το σχήμα: Α) κιονοειδής φάση (Col), Β) νηματική δισκοτική Φάση (N_d) και Γ) πεταλοειδής δισκοτική (Col_l). [1]

Στην περίπτωση της κιονοειδούς μορφής, αναφορικά με τη διάταξη εντός των στηλών, διακρίνονται τρία είδη: α) διατεταγμένο/οργανωμένο (ordered-o), β) μη διατεταγμένο (disordered-d) και γ) κεκλιμένο (tilted-t). Στο διατεταγμένο πλέγμα οι δίσκοι είναι εντοπισμένοι σε σταθερές θέσεις, με περιοδικότητα στις αποστάσεις, ενώ, αντίθετα, στο μη-διατεταγμένο πλέγμα, οι κάθετες αποστάσεις των δίσκων δεν είναι συγκεκριμένες. Στις κεκλιμένες κιονοειδής μεσομορφές παρουσιάζεται κλίση μεταξύ του κάθετου στο επίπεδο του δίσκου διάνυσμα και της ευθείας που συνδέει τα κέντρα μάζας των δίσκων, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.3 [1,2].

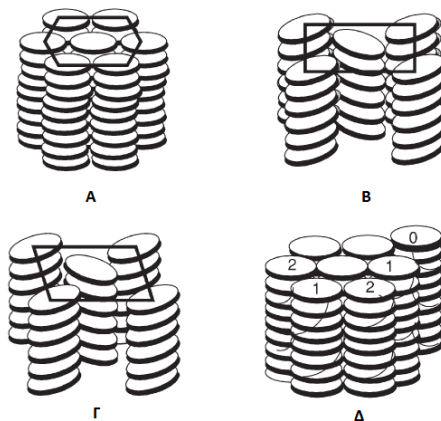


Ordered (o) Disordered (d) Tilted (t)

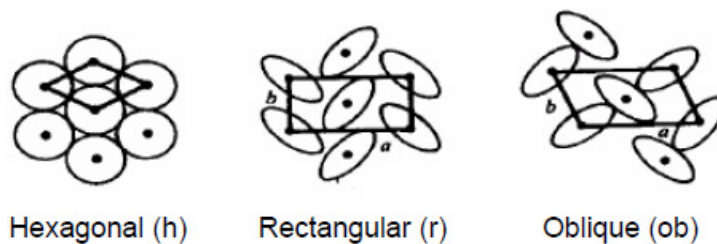
Εικόνα 1.3: Διάκριση σε σχέση με την οργάνωση εντός των στηλών. Από αριστερά προς τα δεξιά: διατεταγμένο /οργανωμένο, μη διατεταγμένο (disordered-d) και κεκλιμένο (tilted-t).

[1]

Η δομή εντός της στήλης, σε συνδυασμό με τα συμμετρία που παρουσιάζει το διδιάστατο πλέγμα των στηλών, μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό διαφορετικών κρυσταλλικών πλεγμάτων. Οι κυριότερες κατηγορίες κιονοειδών μεσοφάσεων είναι: α) εξαγωνική (hexagonal), β) ορθογώνια (rectangular), γ) κεκλιμένη (oblique), δ) ελικοειδής (helical) [2].



Εικόνα 1.4: Οργάνωση δισκόμορφων σε: Α) εξαγωνική, Β) ορθογώνια, Γ) κεκλιμένη/λοξή και Δ) ελικοειδής μεσοφάση. [2]



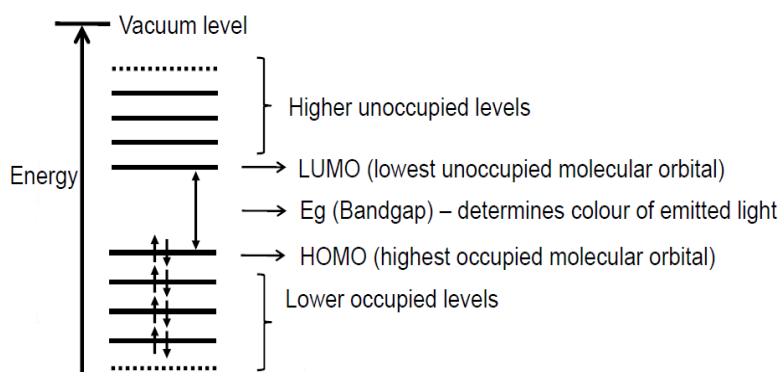
Εικόνα 1.5: Είδη κρυσταλλικού πλέγματος σε κάτοψη. [1]

1.2. Οργανικά ηλεκτρονικά

Οι σχετικά πρόσφατες ανακαλύψεις στο κομμάτι των οργανικών ημιαγωγών της δεκαετίας του 1970, οδηγούν σε πολλά υποσχόμενες εφαρμογές στο πεδίο των οργανικών ηλεκτρονικών διατάξεων. Οι δομές αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δομικά υλικά σε διόδους εκπομπής φωτός (Light Emitting Diodes - LED), τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (Field Effect Transistors - FET) και φωτοβολταϊκά κελία (solar cells) [1,4-8].

1.2.1. Αγωγοί – ημιαγωγοί – μονωτές

Προκειμένου να αποκαλυφθεί ο τρόπος με τον οποίο λειτουργεί μία ηλεκτρονική διάταξη, θα πρέπει πρωτίστως να αναφερθούν κάποια βασικά στοιχεία των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των υλικών. Θα επικεντρωθούμε στην περίπτωση των μοριακών συστημάτων. Στα συστήματα αυτά, τα μοριακά τροχιακά σχηματίζουν ενεργειακές στάθμες, όπως φαίνονται στην Εικόνα 1.6 που ακολουθεί. Τα ηλεκτρόνια εποικούν τις ενεργειακές στάθμες από τα ενδότερα τροχιακά μέχρι τα τροχιακά σθένους. Το κατειλημμένο τροχιακό με τη μεγαλύτερη ενέργεια καλείται ανώτερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (Highest Occupied Molecular Orbital - HOMO). Η αμέσως επόμενη διακριτή ενεργειακή στάθμη αντιστοιχεί στο χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (Lowest Unoccupied Molecular Orbital - LUMO) [9].



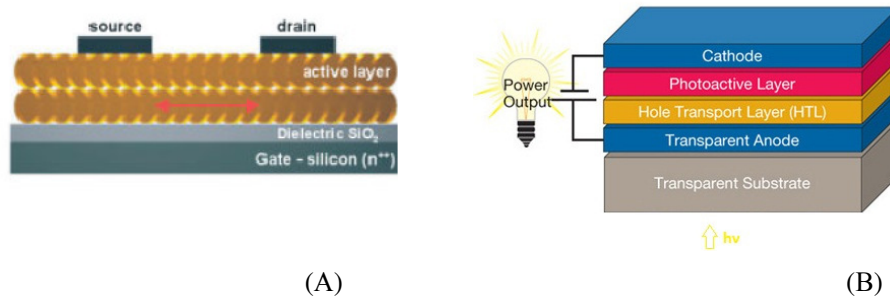
Εικόνα 1.6: Σχηματική αναπαράσταση HOMO-LUMO και ενέργειας χάσματος.

Η διαφορά της ανώτερης κατειλημμένης από την κατώτερη κατειλημμένη στάθμη ονομάζεται ενεργειακό χάσμα (bandgap) και προσδιορίζει την ενέργεια που απαιτείται για να μεταβεί ένα ηλεκτρόνιο από το επίπεδο HOMO στο LUMO. Το απαιτούμενο ενεργειακό χάσμα είναι και η ειδοποιός διαφορά της διάκρισης των υλικών σε αγωγούς, ημιαγωγούς και μονωτές. Σε ένα μονωτή το ενεργειακό χάσμα είναι μεγάλο, υπερβαίνοντας τα 6eV. Αντίθετα στους αγωγούς το χάσμα είναι μηδενικό, με τα επίπεδα σθένους και αγωγιμότητας να αλληλεπικαλύπτονται. Οι ημιαγωγοί αποτελούν την ενδιάμεση κατηγορία, στην οποία το ενεργειακό χάσμα των δύο ζωνών ανέρχεται στο 1-4 eV [9,10].

1.2.2. Διατάξεις οργανικών ηλεκτρονικών

Στην πιο απλή της μορφή μία ηλεκτρονική διάταξη απαρτίζεται από δύο ηλεκτρόδια, το ανοδικό και το καθοδικό, ανάμεσα στα οποία τοποθετείται το ενεργό μέσο. Τα οργανικά ηλεκτρονικά οφείλουν την ονομασία τους στη χρήση οργανικών υλικών ως ενεργών μέσων. Αυτού του είδους τα υλικά εμφανίζουν ημιαγωγικό χαρακτήρα, γεγονός που οφείλεται στην αλληλεπίδραση απεντοπισμένων π τροχιακών.

Δύο από τους κυριότερους εκπροσώπους των οργανικών ηλεκτρονικών είναι τα οργανικά FET και τα οργανικά φωτοβολταϊκά. Σε μία διάταξη FET υπάρχει ροή ρεύματος ανάμεσα στα ηλεκτρόδια της πηγής (source) και της απορροής (drain). Το ηλεκτρόδιο πύλης (gate) λειτουργεί ως ρυθμιστής της τάσης. Οργανικά μέρια μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για την κατασκευή ο-FET, όπως αυτό που εμφανίζεται στην Εικόνα 1.7 [4-8].



Εικόνα 1.7: Α) Διάταξη οργανικού FET με ενεργό μέσο υμένιο δισκόμορφων μορίων, Β) αναπαράσταση οργανικής φωτοβολταϊκής διάταξης. [6]

Σε μία διάταξη LED εκπέμπονται φωτόνια όταν τα ηλεκτρόνια ενωθούν με τις οπές. Η αντιστροφή του φαινομένου χρησιμοποιείται στη λειτουργία ηλιακών κελιών. Το φως που προσπίπτει στις συσκευές των οργανικών φωτοβολταϊκών διαβαίνει μέσω ενός διάφανου υποστρώματος στο επίσης διαπερατό από το φως ηλεκτροδίο ανόδου. Ενδιάμεσα των ηλεκτροδίων ανόδου–καθόδου βρίσκεται το ενεργό οργανικό μέσο, το οποίο διεγείρεται από την ακτινοβολία και τροφοδοτεί τα ηλεκτρόδια με φορείς [4-8].

1.3. Δισκόμορφα υλικά ως ενεργά μέσα

Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 1.1.2, οι δισκόμορφοι κρύσταλλοι συνίστανται κυρίως από πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Προτού αναλυθεί η εφαρμογή των δισκόμορφων υλικών ως ενεργών μέσων γίνεται μια συνοπτική περιγραφή των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων.

1.3.1. Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες

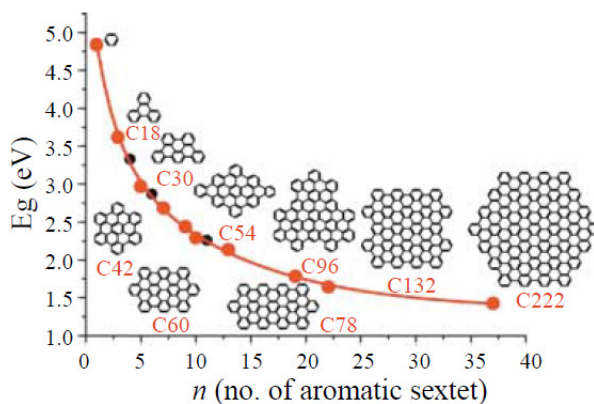
Ως πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons – PAHs) ορίζονται τα οργανικά μόρια αποτελούμενα από sp^2 υβριδισμένα άτομα άνθρακα που εμφανίζονται ως διδιάστατα γραφικά τμήματα. Σε συγκεκριμένα σημεία της περιφέρειας των PAHs, υπάρχουν θέσεις στις οποίες μπορούν να προσδεθούν πλευρικοί υποκαταστάτες. Οι αλυσίδες των περιφερειακών υποκαταστατών και το κύριο σώμα των μορίων ορίζουν δύο νανοφάσεις. Η μια είναι ο κύριος άκαμπτος όγκος των καλά διατεταγμένων πολυαρωματικών πυρήνων, οι οποίοι συγκρατούνται μέσω π -στοίβαξης. Η άλλη νανοφάση αποτελείται από τις πλευρικές αλυσίδες που γεμίζουν τον ελεύθερο χώρο μεταξύ των μοριακών πυρήνων. Σε θερμοκρασίες κάτω από το σημείο τήξης των συστημάτων, η τελική υπερδομή αποτελείται από μοριακές στήλες, οι οποίες οργανώνονται σε διδιάστατο πλέγμα, με τη νανοφάση των αλυσίδων να γεμίζει το ενδιάμεσο κενό [2].

Η θερμική και χημική σταθερότητα των PAHs εξαρτάται από το μέγεθος των μορίων, την τοπολογία των βενζοϊκών δακτυλίων, τον αριθμό και τέλος το είδος των υποκαταστατών. Γενικά τα μόρια αυτά παρουσιάζουν υψηλά σημεία τήξεως,

αυξημένη χημική σταθερότητα και μικρή δυνατότητα συμμετοχής σε χημικές αντιδράσεις [2,4].

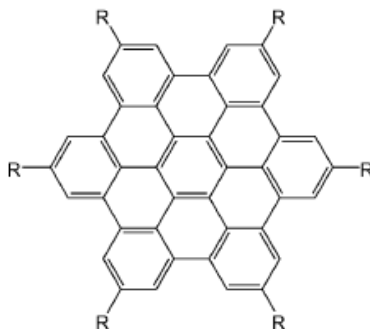
1.3.2. Σύγκριση δισκόμορφων ενεργών μέσων

Μερικά από τα πιο διαδεδομένα δισκόμορφα μόρια που έχουν χρησιμοποιηθεί σε οργανικές ηλεκτρονικές διατάξεις φαίνονται στο Διάγραμμα 1.8. Τα μόρια που εμφανίζονται ανήκουν στην κατηγορία των PAHs και αποτελούνται από αριθμό ανθράκων που προκύπτει ως ακέραιο πολλαπλάσιο του έξι. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη σύνθεση των αρωματικών δακτυλίων βενζολίου από έξι άτομα άνθρακα και βιβλιογραφικά αναφέρεται ως κανόνας εξάδας (sextet rule) του Clar [11]. Στο διάγραμμα που ακολουθεί φαίνεται το ενεργειακό χάσμα μεταξύ LUMO και HOMO συναρτήσει του αριθμού των ανθράκων που απαρτίζουν τον κεντρικό αρωματικό πυρήνα.



Διάγραμμα 1.8: Διάγραμμα της ενέργειας χάσματος συναρτήσει του αριθμού των βενζολίων του αρωματικού πυρήνα. [5]

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον από την οικογένεια των PAHs παρουσιάζει το εξα-περι-εξαβενζοκορονένιο (hexa-peri-hexabenzocoronene – HBC).



Εικόνα 1.9: Το μόριο HBC.

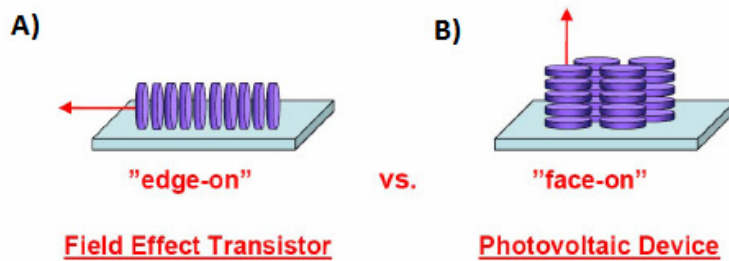
Το HBC αποτελείται από 42 άτομα άνθρακα και παρουσιάζει εξαγωνική συμμετρία τύπου D_{6h} . Η προσθήκη αλειφατικών υποκαταστατών στην περιφέρεια του μορίου οδηγεί στον ευχερή έλεγχο τόσο της θερμικής συμπεριφοράς όσο και της ικανότητας διάλυσης. Οι προαναφερθέντες παράγοντες είναι κρίσιμοι στη διεργασία κατασκευής αυτών των υλικών. Με την προσθήκη των πλευρικών αλυσίδων ενεργοποιείται η θερμοτροπική απόκριση του υλικού με την εμφάνιση υγροκρυσταλλικής συμπεριφοράς και την εξάρτηση διάφορων ιδιοτήτων από τη θερμοκρασία [4].

1.3.3. Εφαρμογές δισκόμορφων σε ηλεκτρονικές διατάξεις

Τα διαλυτά PAHs υποκατεστημένα με πλευρικούς αλκυλικούς υποκαταστάτες οργανώνονται τόσο σε κρυσταλλικές όσο και σε υγροκρυσταλλικές φάσεις, με βασικό χαρακτηριστικό τις κιονοειδείς δομές. Κινητήριοις δύναμη για τη διεργασία σχηματισμού των δομών αυτών αποτελεί η αλληλεπίδραση π - π ανάμεσα στους πολυαρωματικούς πυρήνες, η οποία διαχωρίζει τους δίσκους από τις πλευρικές αλυσίδες. Η αποτελεσματική επικάλυψη των μοριακών τροχιακών των πυρήνων επιτρέπει τη μεταφορά φορτίου κατά τη διεύθυνση που σχηματίζουν τα κέντρα μάζας των πυρήνων. Έτσι τα παραγόμενα υλικά αποκτούν ημιαγωγικό χαρακτήρα και προσδίδονται σε αυτά χαρακτηριστικά νανο-ίνας (nanowire). Οι ίνες είναι εφικτό να δημιουργηθούν με τη εκβολή του υλικού μέσα από στόμιο εκροής (orifice) [1,4,8,12,13].

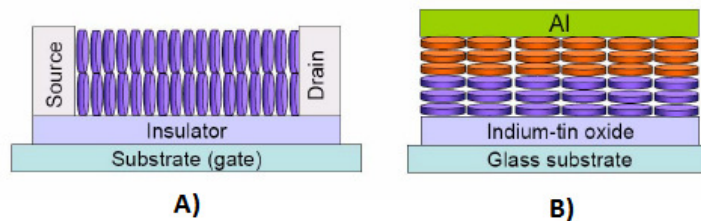
Σε μία διάταξη οι δίσκοι θα πρέπει να τοποθετηθούν παράλληλα ως προς το επίπεδο των ηλεκτροδίων. Για αυτό το λόγο οι δύο εφικτές λειτουργικές

διαμορφώσεις είναι ο προσανατολισμός όψης (face-on) και ο προσανατολισμός άκρης (edge-on) [8].



Εικόνα 1.10: Οι δύο δυνατές διαμορφώσεις ανάλογα με τη διεύθυνση των δίσκων: A) edge-on και B) face-on. [1]

Η διαμόρφωση edge-on χρησιμοποιείται στην κατασκευή FET και η διαμόρφωση face-on σε φωτοβολταϊκά κελιά. Οι συσκευές LED (βλ. 1.2.2) έχουν παρόμοια διάταξη με αυτή των φωτοβολταϊκών, με τη διαφορά ότι εφαρμόζεται εξωτερική τάση για την παραγωγή φωτός [4,8].

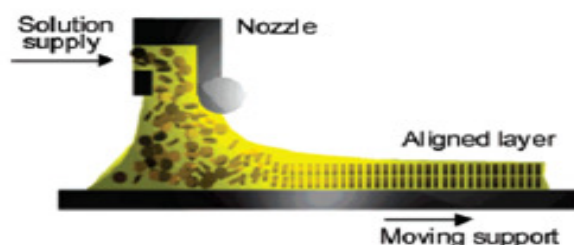


Εικόνα 1.11: A) Η διαμόρφωση edge-on χρησιμοποιείται στην παραγωγή FET και B) η διαμόρφωση face-on στην σε ηλιακά κελιά. [1]

Οι πιο χαρακτηριστικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στις διατάξεις αυτές είναι η μεταφορά και ο ανασυνδυασμός του ηλεκτρικού φορτίου. Η εκτίμηση της μέγιστης απόδοσης των παραπάνω ιδιοτήτων αποτελεί και την κρίσιμη παράμετρο αριστοποίησης στις εφαρμογές τους σε ηλεκτρονικές διατάξεις. Η μεταφορά φορτίου χωρίζεται σε δύο είδη: στη μικρής εμβέλειας μεταφορά φορτίου (short range ή local charge transport) και στη μακράς εμβέλειας (long-range). Μεγάλη μεταφορά φορτίου μπορεί να επιτευχθεί σε συστήματα μοριακών κρυστάλλων, τα οποία μειονεκτούν όμως στη σχετικά μειωμένη δυνατότητα επεξεργασίας τους. Για το λόγο αυτό τα υγροκρυσταλλικά συστήματα πλεονεκτούν έναντι των κρυσταλλικών, δεδομένου ότι παρουσιάζουν καλύτερη διαλυτότητα, ενώ επιπρόσθετα μέσω επεξεργασίας μπορούν

να παραχθούν καλής ποιότητας λεπτά φιλμ [6,8]. Η ευκινησία (mobility) φορτίου για το γραφίτη στη διεύθυνση κάθετη στο επίπεδο ανέρχεται στα $3\text{cm}^2 \text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Του HBC πάνω από $1\text{cm}^2 \text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ και του τριφαινυλενίου $0.02 - 0.025\text{cm}^2 \text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [12].

Ένας τρόπος με τον οποίον είναι δυνατό να παραχθούν τέτοιου είδους φιλμ είναι η μέθοδος zone casting. Το δισκόμορφο μόριο βρισκόμενο στην ισότροπη φάση διέρχεται, μέσω στομίου, σε μία κινούμενη επιφάνεια. Η επιφάνεια αυτή ψύχεται και έτσι τα μόρια μεταπίπτουν στην κρυσταλλική φάση [6].



Εικόνα 1.12: Μέθοδος zone casting για τη διεύθυνση των δίσκων με παράλληλο τρόπο. [6]

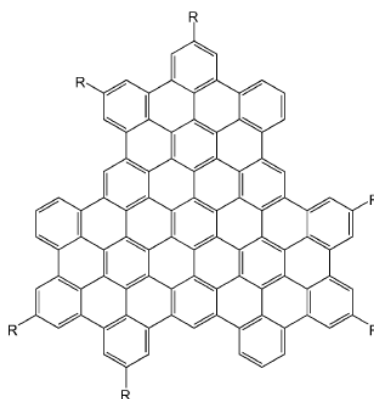
1.4. Το μόριο Υπερφαινυλένιο

Η σύνθεση δισκόμορφων πυρήνων μεγαλύτερης έκτασης του HBC είναι εφικτό να οδηγήσει σε υγρούς κρυστάλλους με αυξημένη σταθερότητα και καλύτερη οργάνωση των στηλών. Προκειμένου οι μεγαλύτεροι δίσκοι να μπορούν να ανταγωνιστούν τους μικρότερους στην επίδοσή τους, ως υλικά οργανικών ηλεκτρονικών, θα πρέπει να παρουσιάζουν: α) ικανοποιητική διαλυτότητα, β) διακριτό μέγεθος, γ) συμμετρία και δ) ικανότητα προσθήκης περιφερειακών υποκαταστατών [4]. Το υπερφαινυλένιο ανήκει στην οικογένεια των PAHs και πληροί τις προαναφερθείσες ιδιότητες [13].

1.4.1. Ιδιότητες υπερφαινυλενίου

Το οργανικό μόριο υπερφαινυλένιο (superphenalene $\text{C}_{96}\text{-H}_{24}$) αποτελείται από 96 άτομα άνθρακα, τα οποία σχηματίζουν 34 βενζολικούς δακτύλιους. Το μόριο παρουσιάζει ενεργοποιημένη περιφέρεια με την ικανότητα προσθήκης πλευρικών υποκαταστατών σε έξι σημεία. Ο πυρήνας του υπερφαινυλενίου είναι περίπου δυόμιση με τρεις φορές μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο του HBC. Το μόριο

εμφανίζει συμμετρία τύπου D_{3h} (τριγωνική). Επιπρόσθετα, το τριγωνικό σχήμα του, σε συνδυασμό με το αυξημένο μέγεθός του (σε σχέση με το HBC), οδηγεί στο σχηματισμό ελικοειδών κιονοειδών διαμορφώσεων. Τα υλικά που προκύπτουν με βάση το υπερφαινυλένιο κείνται στο ενδιάμεσο μεταξύ μικρού μορίου και πολυμερικού οργανικού ηλεκτρονικού [1,13].



Εικόνα 1.13: Το μόριο του υπερφαινυλενίου (superphenalene). Με -R σημειώνονται οι θέσεις σύνδεσης των πλευρικών υποκαταστατών.

1.4.2. Ιδιότητες υποκατεστημένου υπερφαινυλενίου με αλυσίδες γραμμικού δωδεκανίου [1,13]

Η προσοχή της παρούσας διπλωματικής εργασίας εστιάστηκε στο μόριο του υπερφαινυλενίου υποκατεστημένο με έξι αλειφατικές αλυσίδες γραμμικού δωδεκανίου ($R=C_{12}H_{25}$). Το υποκατεστημένο παράγωγο εμφανίζεται ως μαλακό κηρώδες υλικό σε θερμοκρασία δωματίου, σε αντίθεση με το ανάλογο παράγωγο του HBC- $C_{12}H_{25}$ με τον ίδιο υποκαταστάτη, το οποίο εμφανίζεται ως μικροκρυσταλλική σκόνη.

Ο υγροκρυσταλλικός χαρακτήρας του υποκατεστημένου υπερφαινυλενίου έχει επιβεβαιωθεί από την εμφάνιση διπλοθλαστικότητας. Το μόριο εμφανίζει μια πρώτης τάξης αντιστρεπτή ενδόθερμη αντίδραση στους 38 °C κατά τη θέρμανση του, ενώ δεν μεταπίπτει στην ισότροπη φάση του έως τους 550 °C.

Ο κρυσταλλικός χαρακτήρας των πυρήνων, που εμφανίζεται στις περισσότερες δομές δισκόμορφων, καταστέλλεται πλήρως στην περίπτωση του υπερφαινυλενίου υποκατεστημένου με πλευρικές αλυσίδες κανονικού δωδεκυλίου.

Έτσι, το υποκατεστημένο υπερφαινυλένιο εμφανίζει χαρακτήρα υγρού κρυστάλλου σε συνήθεις θερμοκρασίες.

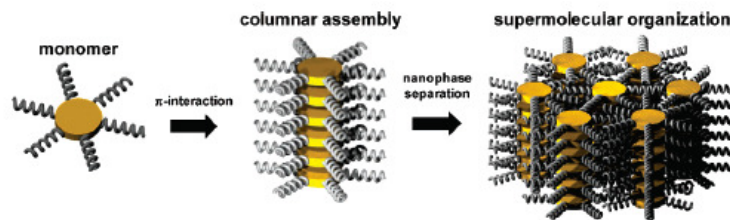
Το υποκατεστημένο παράγωγο C₉₆-C₁₂ διαλύεται πλήρως σε θερμοκρασία δωματίου από κοινούς οργανικούς διαλύτες, παρά το μεγάλο μέγεθος του πολυαρωματικού του πυρήνα. Επίσης δεν ιζηματοποιείται (ανεξαρτήτως συγκέντρωσης) σε λυοτροπικές φάσεις. Αυτή η ιδιότητα αποτελεί μία ακόμα διαφορά του από το μικρότερο σε μέγεθος HBC το οποίο ιζηματοποιείται σχεδόν πλήρως από θερμούς οργανικούς διαλύτες που αφήνονται να ψυχθούν σε θερμοκρασία δωματίου και σε συγκεντρώσεις μικρότερες του micromolar (μM).

Η διαλυτότητα είναι συνάρτηση του χώρου που καταλαμβάνουν οι πλευρικές αλυσίδες και του παράγοντα στοιβαξης αυτών. Γενικότερα, μεγάλη ικανότητα διάλυσης εμφανίζουν τα δισκόμορφα στα οποία ο διαλύτης έχει την ικανότητα να εισχωρεί στο εσωτερικό των στηλών τους. Η συσχέτιση των ιδιοτήτων που οδηγούν στην αύξηση της διαλυτότητας δεν έχει αποσαφηνιστεί πλήρως ακόμα και, δεδομένου ότι η διαλυτότητα αποτελεί σημαντική παράμετρο για την επεξεργασία των μορίων αυτών σε υγρά διαλύματα, η αποσαφήνισή της αποτελεί μείζον ζήτημα στην περαιτέρω τεχνολογική αξιοποίηση των δομών αυτών.

1.4.3. Οργάνωση υπερφαινυλένιου σε υπερδομές και θερμοτροπική συμπεριφορά

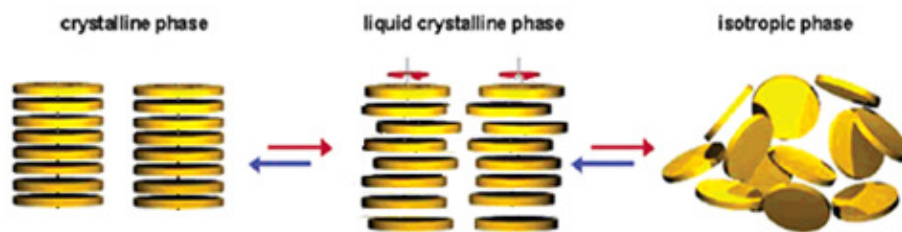
Η προσθήκη ευέλικτων αλειφατικών αλυσίδων στην περιφέρεια του μορίου είναι ένα ευχερές εργαλείο για την περαιτέρω επεξεργασία του υλικού. Με μία ευρεία προσθήκη πλευρικών υποκαταστατών, είναι εφικτή η ρύθμιση της διαλυτότητας και της θερμοκρασίας ισοτροπισμού, οι οποίες είναι οι πιο χαρακτηριστικές παράμετροι στην επεξεργασία των υλικών αυτών [13].

Τα μόρια οργανώνονται σε κίονες που συγκρατούνται μέσω αλληλεπιδράσεων π-π στοιβαξης μεταξύ των πολυαρωματικών πυρήνων. Με τη μείωση της θερμοκρασίας, το μέγεθος των συσσωματωμάτων αυξάνεται, οδηγώντας στη στερεοποίηση του υλικού. Στην τελική διαδικασία οργάνωσης υφίσταται διαχωρισμός μεταξύ των δύο νανοφάσεων: αυτής του άκαμπτου αρωματικού πυρήνα και αυτής των άτακτων αλειφατικών αλυσίδων. Το τελικό δόμημα αποτελείται από στήλες δισκόμορφων μορίων τα οποία εμφανίζονται ως διαδοχικές παρατάξεις διδιάστατων σειρών.



Εικόνα 1.14: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας οργάνωσης κατά τη στερεοποίηση των υποκατεστημένων υπερφαινουλενίων. [5]

Τα μη υποκατεστημένα μόρια δεν εμφανίζουν μεταπτώσεις φάσεων και αδυνατούν να διαλυτοποιηθούν, ενώ αντίθετα τα υποκατεστημένα παράγωγα παρουσιάζουν αρκετές μεσοφάσεις κατά τη διάρκεια της θέρμανσής τους, καθώς και τη δυνατότητα διαλυτοποίησης. Η εμφάνιση των μεσοφάσεων είναι συνάρτηση του είδους, του μήκους και του όγκου των υποκαταστατών. Οι φάσεις αυτές διαφέρουν στη μοριακή δομή και στη δυναμική και μπορούν να καταταχθούν σε τρεις βασικές κατηγορίες: α) την κρυσταλλική φάση, β) τη υγρο-κρυσταλλική φάση και γ) την ισότροπη φάση [4,5].



Εικόνα 1.15: Σχηματική αναπαράσταση των τριών κύριων φάσεων των υποκατεστημένων δισκόμορφων. Με κόκκινο βέλος σηματοδοτείται η θέρμανση και με μπλε βέλος η ψύξη. Για καλύτερη εποπτεία του φαινομένου οι πλευρικοί υποκαταστάτες δεν εμφανίζονται. [5]

Ακολουθεί μία σύντομη περιγραφή της κάθε φάσης [4,5]:

- **Κρυσταλλική φάση:** Στη φάση αυτή η κινητικότητα των υποκατεστημένων PAHs είναι μηδαμινή και οι πλευρικές αλυσίδες είναι ακίνητες στην περιφέρεια του δίσκου. Τυπικό γνώρισμα της φάσης αυτής είναι ο υψηλός παράγοντας στοιβάξης. Σε μερικά συστήματα, οι αρωματικοί πυρήνες παρουσιάζουν κλίση σε σχέση με τους άξονες των στηλών, ενώ σε άλλα οι δίσκοι στοιβάζονται χωρίς την εμφάνιση κλίσης.

- **Υγροκρυσταλλική φάση:** Η υγροκρυσταλλική φάση εμφανίζεται μονάχα στα υποκατεστημένα PAHs και αποτελεί ενδιάμεσο της κρυσταλλικής και της ισότροπης φάσης. Στη φάση αυτή η μοριακή κινητικότητα αυξάνεται ανάλογα με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η αυξημένη αυτή μοριακή κίνηση οδηγεί σε μεγαλύτερη μοριακή κινητικότητα, συνοδευόμενη από μοριακές περιστροφές γύρω από τον άξονα των στηλών. Η αυξημένη κινητικότητα των μορίων επιτρέπει την αυθόρμητη αυτο-ίαση των δομικών ατελειών, γεγονός που αποτελεί σημαντικό παράγοντα στη μεταφορά φορτίου των υλικών.
- **Ισότροπη φάση:** Κατά τη μετάπτωση από την υγροκρυσταλλική φάση στην ισότροπη φάση, το κιονοειδές κατασκεύασμα κατακερματίζεται σε μικρά συσσωματώματα, οδηγώντας έτσι σε ένα άμορφο τήγμα. Στη φάση αυτή απουσιάζει κάθε είδος διατεταγμένης δόμησης και επικρατεί ο υγρός χαρακτήρας.

Κεφάλαιο 2: Ατομιστικές Προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής

2.1. Προσομοιώσεις στην Επιστήμη των Υλικών

Οι προσομοιώσεις αποτελούν ένα ευχερές εργαλείο μελέτης της δομής και των ιδιοτήτων των υλικών και για αυτό κατέχουν εξέχουσα θέση στη ραγδαία αναπτυσσόμενη Επιστήμη των Υλικών. Τα πεδία που εξετάζονται αυξάνονται με ταχείς ρυθμούς, περιλαμβάνοντας ολόένα και μεγαλύτερο εύρος υλικών, όπως άμορφα, κρυσταλλικά, πολυμερή, κεραμικά, μέταλλα και σύνθετα. Ο κλάδος που γνωρίζει τη μεγαλύτερη ανάπτυξη είναι αυτός της σύνθεσης και μελέτης των ανωτέρω σε μέγεθος νανοκλίμακας.

Δεδομένου ότι τα υλικά από τη φύση τους είναι περίπλοκα, δεν είναι εφικτό να εξετασθούν αποκλειστικά από τη θεωρία, με αποτέλεσμα οι πειραματικές μέθοδοι να έχουν πάντα τον κύριο λόγο στην έρευνα των υλικών. Οι σχετικά πρόσφατες εξελίξεις στην τεχνολογία των υπολογιστών έδωσαν το έναυσμα για την προσέγγιση περίπλοκων υλικών. Η πρώτη δραματική αλλαγή εμφανίστηκε στη χημεία. Τα παλαιότερα χρόνια, ο ρόλος του χημικού περιοριζόταν στην κατηγοριοποίηση χημικών ενώσεων. Στο έργο αυτό οι ηλεκτρονικοί υπολογιστές συνέβαλαν καταλυτικά στη δυνατότητα παραγωγής βάσεων δεδομένων. Τη δεκαετία του 1980 πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί μοριακών τροχιακών για τη μελέτη χημικών ενώσεων που προσέγγιζαν το ενδιαφέρον από ερευνητική και βιομηχανική σκοπιά.

Σήμερα οι χημικές ουσίες, συμπεριλαμβανομένων, -λ.χ. φαρμάκων, πριν καν υλοποιηθούν, σχεδιάζονται πρωτίστως μέσω της εκτέλεσης υπολογισμών μοριακών τροχιακών. Στη συνέχεια τα θεωρητικά αποτελέσματα χρησιμοποιούνται ως οδηγός σε στοχευόμενες πειραματικές συνθέσεις και δοκιμές. Για τον υπολογισμό των μοριακών τροχιακών, γίνεται η παραδοχή ότι προκύπτουν ως γραμμικός συνδυασμός των ατομικών τροχιακών. Αν και η προηγούμενη υπόθεση φαίνεται απλοϊκή, στην πραγματικότητα απαιτείται ένα μεγάλος αριθμός θεμελιωδών εξισώσεων για να αναπαρασταθεί αποτελεσματικά η ηλεκτρονική κυματοσυνάρτηση και κατά συνέπεια η πυκνότητα φορτίου.

Μία προσέγγιση για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων μεταξύ ηλεκτρονίων προτάθηκε από τους Hartree και Fock. Βασικό μειονέκτημα της

μεθόδου είναι ότι δεν περιλαμβάνει φαινόμενα συσχέτισης μεταξύ των ηλεκτρονίων. Άλλη προσέγγιση είναι η Local Density Approximation (LDA), που περιγράφει τις ιδιότητες σε θεμελιώδη κατάσταση με πιο ικανοποιητικό και αποτελεσματικό τρόπο. Με τη σειρά της η LDA αδυνατεί να εφαρμοστεί σε διεγερμένες καταστάσεις και σε έντονα συσχετισμένα συστήματα.

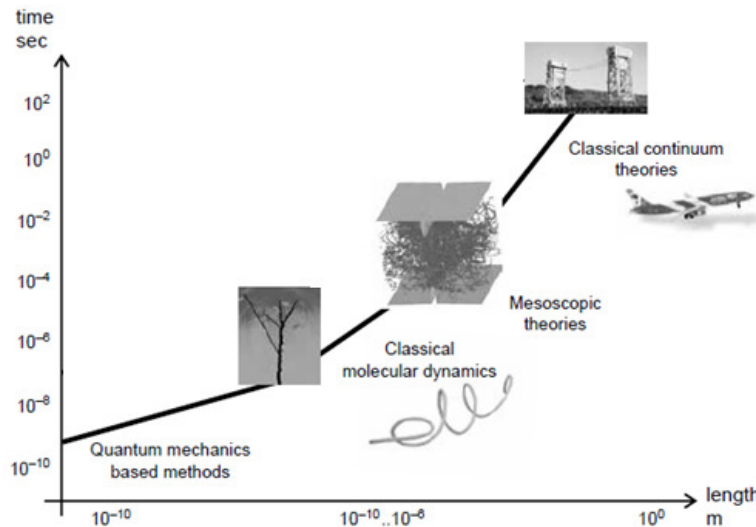
Οι παραπάνω προσεγγίσεις είναι γνωστές και ως μέθοδοι πρώτων αρχών (ab initio). Η εφαρμογή των παραπάνω σε πραγματικά υλικά είναι μέχρι και σήμερα αρκετά περιορισμένη. Ακόμα και αν επιστρατευτεί ο ισχυρότερος υπολογιστής, με τη μεγαλύτερη μνήμη, δεν μπορούν να εξετασθούν ιδιότητες συστημάτων που απαρτίζονται από περισσότερα από μερικές εκατοντάδες άτομα και δεν είναι δυνατόν να υπολογίσουμε όλες τις ιδιότητες των υλικών.

Οι περιοδικές οριακές συνθήκες χρησιμεύουν στη μελέτη των κρυστάλλων, χωρίς να αυξάνουν πραγματικά τον αριθμό των ατόμων που περιλαμβάνονται στο σύστημα. Προκειμένου να ξεπερασθούν οι δυσκολίες που πηγάζουν από τον περίπλοκο χαρακτήρα των πραγματικών υλικών σε μεγαλύτερη κλίμακα, έχουν αναπτυχθεί εμπειρικές μέθοδοι όπως αυτή της Μοριακής Δυναμικής. Στις περιπτώσεις αυτές, γίνεται η υπόθεση ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων υπακούουν σε ένα πεδίο δυνάμεων, το οποίο απορρέει είτε από τις πειραματικές μετρήσεις είτε από κβαντικούς υπολογισμούς πρώτων αρχών. Τα παραπάνω ισχύουν μόνο στην φυσικοχημική «περιοχή» που έχουν ορισθεί και δύσκολα πέραν αυτής, ωστόσο οι προσεγγίσεις αυτές είναι πολύ χρήσιμες στη μελέτη πολύπλοκων υλικών.

Όλες οι προαναφερθείσες μέθοδοι είναι ντετερμινιστικές (αιτιοκρατικές), δηλαδή η εξέλιξη των συστημάτων στο χρόνο εξαρτάται πλήρως από την αρχική τους κατάσταση. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατό να μελετηθεί η σταθερότητα των δομών, τα δονητικά φαινόμενα και η ανάπτυξη σε ατομικό επίπεδο. Μία άλλη μέθοδος για τη αντιμετώπιση πολύπλοκων συστημάτων είναι η μέθοδος Monte Carlo (MC). Αυτή η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί για μεγαλύτερο αριθμό ατόμων χρησιμοποιώντας απλουστευμένες είτε πιο εξιδανικευμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των πολύπλοκων συστημάτων προκύπτουν ως ένας στατιστικός μέσος όρος, με τα σωματίδια να εκτελούν τυχαίες κινήσεις. Ως εκ τούτου, είναι μια μέθοδος «στοχαστική» [14].

Σε κλίμακες μεγαλύτερες του μέτρου και του δευτερόλεπτου, το επίπεδο καλείται μακροσκοπικό και γίνεται συνήθως η παραδοχή του συνεχούς μέσου. Η πιο διαδεδομένη προσέγγιση στο μακροσκοπικό επίπεδο, γίνεται μέσω της μεθόδου των

πεπερασμένων στοιχείων. Το ενδιάμεσο του μακροσκοπικού επιπέδου και του πεδίου στο οποίο έχει ισχύ η μέθοδος MC ονομάζεται μεσοσκοπικό επίπεδο. Στο επίπεδο αυτό συχνά εφαρμόζονται μέθοδοι σύνδεσης φαινομένων πολλών επιπέδων, γνωστές και ως τεχνικές αδροποίησης (Coarse-Graining) [15]. Μία σχηματική αναπαράσταση της διάκρισης της κλίμακας χώρου και χρόνου των υπολογιστικών μεθόδων φαίνεται στην Εικόνα 2.1 που ακολουθεί:



Εικόνα 2.1: Αντιστοίχιση της τάξης μεγέθους χρονικής και χωρικής κλίμακας με τις κυριότερες μεθόδους προσομοίωσης. [15]

2.2. Προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής

Η προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής (Molecular Dynamics - MD) είναι μια μέθοδος με την οποία υπολογίζονται ιδιότητες συστημάτων *απαρτιζόμενων* από πολλά σωματίδια [16]. Η μέθοδος MD παράγει πληροφορίες του μικροσκοπικού επιπέδου, όπως οι θέσεις και οι ορμές των σωματιδίων και τις μετατρέπει σε μακροσκοπικές ιδιότητες, όπως η πίεση, η ενθαλπία κ.α.. Το αντικείμενο της σύνδεσης μικροσκοπικών και μακροσκοπικών ιδιοτήτων πραγματεύεται η επιστήμη της στατιστικής μηχανικής [17,18]. Οι προσομοιώσεις MD χαρακτηρίζονται από τον ντετερμινιστικό τρόπο διερεύνησης της συμπεριφοράς ενός συστήματος, με βασικό ζητούμενο τον προσδιορισμό μακροσκοπικών ιδιοτήτων μέσα από το σύνολο των διακριτών μικροκαταστάσεων στην εξέλιξη του χρόνου [19]. Τα συστήματα που

προσομοιώνονται υπακούουν στους νόμους της Κλασσικής Μηχανικής (Νευτώνεια Μηχανική).

Βασική προϋπόθεση σε μια προσομοίωση MD είναι οι μετρούμενες ποσότητες να μπορούν να εκφραστούν ως συναρτήσεις της θέσης και της ορμής των σωματιδίων που απαρτίζουν το σύστημα. Επίσης γίνεται η παραδοχή ότι όλα τα άτομα μπορούν να αναπαρασταθούν από σκληρές σφαίρες. Η γνώση της ορμής και της θέσης όλων των σωματιδίων του συστήματος αντιστοιχεί σε μία συγκεκριμένη μικροκατάστασή του. Η εξέλιξή τους στο χρόνο περιγράφεται από την τροχιά. Με τις προσομοιώσεις MD προσδιορίζεται η χρονική εξέλιξη των συστημάτων μέσω της αριθμητικής επίλυσης των εξισώσεων της κίνησης [15-17].

2.2.1. Βήματα Αλγόριθμου Μοριακής Δυναμικής

Αρχικά πραγματοποιείται η προετοιμασία των δειγμάτων, τα οποία αποτελούνται από αριθμό N ατόμων, και στη συνέχεια επιλύονται οι εξισώσεις κίνησης του Newton μέχρι το σημείο στο οποίο οι μετρούμενες ιδιότητες εξισορροπήσουν, δηλαδή δεν μεταβάλλονται περαιτέρω με την πάροδο του χρόνου. Όταν επέλθει εξισορρόπηση, λαμβάνονται μετρήσεις. Πιο συγκεκριμένα, ο γενικός τρόπος υλοποίησης της μεθόδου MD περιλαμβάνει τα ακόλουθα βήματα [15-17]:

1) Επιλογή κατάλληλων παραμέτρων

Οι παράμετροι αφορούν τις συνθήκες της τροχιάς και είναι το είδος και ο αριθμός των σωματιδίων, η αρχική θερμοκρασία, η πίεση, το χρονικό βήμα κ.α..

2) Αρχικοποίηση του συστήματος

Στο στάδιο αυτό επιλέγονται οι αρχικές θέσεις και ταχύτητες για το σύστημα που μελετάται. Οι τιμές που χρησιμοποιούνται για τις αρχικές θέσεις θα πρέπει να προκύπτουν από πειραματικές μετρήσεις είτε/και από θεωρητικούς υπολογισμούς. Οι αρχικές ταχύτητες λαμβάνονται από κατάλληλες στατιστικές κατανομές. Οι θέσεις των σωματιδίων θα πρέπει να είναι τέτοιες ώστε να μην υπάρχει επικάλυψη των ατομικών (ή μοριακών) πυρήνων. Η σωστή επιλογή των αρχικών τιμών των θέσεων

και των ορμών δεν θα πρέπει να επιδρά στην μετέπειτα εξισορρόπηση του συστήματος, αλλά να έχει ως στόχο την εκκίνηση των βημάτων του αλγορίθμου.

3) Υπολογισμός Δυνάμεων

Από τις καρτεσιανές συντεταγμένες (x , y & z) καθενός ατόμου υπολογίζονται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων, σύμφωνα με το επιλεγμένο πεδίο δυνάμεων. Οι αλληλεπιδράσεις στις προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τις δεσμικές (bonded) και μη δεσμικές (non-bonded) αλληλεπιδράσεις. Η ανάλυση του πεδίου δυνάμεων θα πραγματοποιηθεί εκτενώς στο 3^ο Κεφάλαιο.

4) Ολοκλήρωση/ Επίλυση Εξισώσεων Κίνησης

Η γνώση της μάζας και των ασκούμενων συνισταμένων δυνάμεων σε κάθε σωματίδιο επιτρέπει την επίλυση των εξισώσεων κίνησης του Newton:

$$\vec{F} = m\vec{a} = m \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{d\vec{p}}{dt} \quad (2.1)$$

Υπάρχουν ποικίλοι τρόποι με τους οποίους πραγματοποιείται η ολοκλήρωση των εξισώσεων. Ο πιο διαδεδομένος είναι ο αλγόριθμος Verlet. Υπάρχουν τρεις κυρίαρχες εκδοχές του αλγορίθμου Verlet: α) ο πρωτότυπος /αυθεντικός αλγόριθμος Verlet, β) η εκδοχή leap-frog και γ) ο αλγόριθμος velocity-Verlet. Η πιο αποτελεσματική εκδοχή είναι η τρίτη. Γνωρίζοντας πλέον τις νέες θέσεις των ατόμων $r(t+\Delta t)$ που επιστρέφει ο αλγόριθμος επίλυσης, πραγματοποιείται επανάληψη των βημάτων (επαναληπτικός βρόχος) στα βήματα 3 και 4. Κατά αυτόν τον τρόπο οι νέες θέσεις γίνονται τρέχουσες θέσεις και οι τρέχουσες θέσεις γίνονται παλιές και ο αλγόριθμος επαναλαμβάνεται μέχρι το σημείο στο οποίο θα έχουν εκτελεσθεί τα συνολικά βήματα της προσομοίωσης.

5) Υπολογισμός ποσοτήτων μετά το πέρας της προσομοίωσης

Μετά την ολοκλήρωση των βημάτων της προσομοίωσης και την αποθήκευση των τελευταίων τιμών, η προσομοίωση ολοκληρώνεται. Στο σημείο αυτό ελέγχεται η εξισορρόπηση της τροχιάς και αν εξαχθεί το συμπέρασμα ότι έχει φτάσει σε

επιθυμητό βαθμό ισορροπίας, ακολουθεί το ανεξάρτητο στάδιο της επεξεργασίας των αποτελεσμάτων (post-process).

2.2.2. Μέθοδοι επίλυσης εξισώσεων κίνησης και έλεγχος θερμοκρασίας και πίεσης

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκαν δύο τύποι επίλυσης των εξισώσεων κίνησης. Η μία μέθοδος είναι η velocity-Verlet και η δεύτερη η μέθοδος που προτάθηκε από τους Martyna, Tobias και Klein [20].

Η μέθοδος που προτάθηκε από τους Martyna, Tobias και Klein (MTK) αποτελεί επέκταση της μεθόδου που προτάθηκε από τους Parrinello & Rahman [21,22]. Προκειμένου να επιλυθούν οι εξισώσεις κίνησης, εισάγονται όροι θερμοστάτη και βαροστάτη που λειτουργούν σαν εξωτερικές τριβές στον υπολογισμό της συνισταμένης δύναμης από το νόμο του Newton. Οι εξισώσεις MTK αναπαράγουν τις θερμοδυναμικές πληροφορίες για ισόθερμες-ισοβαρείς διεργασίες. Για το λόγο αυτό, η μέθοδος Verlet χρησιμοποιήθηκε στην αρχική διαδικασία παραγωγής και εξισορρόπησης των αρχικών απεικονίσεων, ενώ η πιο λεπτομερής μέθοδος MTK εφαρμόστηκε στην περαιτέρω εξισορρόπηση των τροχιών και στις παραγωγικές προσομοιώσεις συστημάτων που βρέθηκαν ότι ανταποκρίνονται καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα.

Η επιλογή κατάλληλου χρονικού βήματος είναι ζωτικής σημασίας παράμετρος για τις προσομοιώσεις MD. Μικρό χρονικό βήμα συνεπάγεται την αύξηση της ακρίβειας των αποτελεσμάτων, δεδομένου ότι οι διακυμάνσεις των ιδιοτήτων ελαχιστοποιούνται. Βέβαια, η επιλογή πολύ μικρού χρονικού βήματος ενέχει κινδύνους, καθώς αυξάνεται ο αριθμός των βημάτων που απαιτούνται για τη χρονική εξέλιξη του συστήματος και ταυτόχρονα οι υπολογιστικές απαιτήσεις. Καταληκτικά συμπεραίνεται ότι το βήμα ολοκλήρωσης θα πρέπει να είναι σε καλή συμφωνία μεταξύ της προσδοκώμενης ακρίβειας και των απαιτήσεων χρονικής εξέλιξης [19].

2.2.3. Υπολογισμός αλληλεπιδράσεων μικρής και μακράς εμβέλειας

Όπως προαναφέρθηκε, οι αλληλεπιδράσεις στις ατομιστικές προσομοιώσεις χωρίζονται σε δεσμικές και μη δεσμικές. Οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις είναι η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση και η αλληλεπίδραση Van der Waals. Στην πρώτη

περίπτωση, η ποσοτικοποίηση γίνεται μέσω του δυναμικού Coulomb και στη δεύτερη μέσω του δυναμικού Lennard-Jones. Επιπρόσθετα, οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις κατηγοριοποιούνται περαιτέρω σε μικρής και μακράς εμβέλειας. Η διάκριση αυτή γίνεται ως προς μία κρίσιμη απόσταση, που ονομάζεται ακτίνα αποκοπής r_c . Οι αλληλεπιδράσεις μικρής εμβέλειας υπολογίζονται για τιμές απόστασης μικρότερες της ακτίνας αποκοπής, ενώ οι μακράς εμβέλειας για μεγαλύτερες αποστάσεις.

Για τη μελέτη του πεδίου δυνάμεων μικρής εμβέλειας η συνήθης μεθοδολογία είναι ο άμεσος υπολογισμός του δυναμικού ως την ακτίνα αποκοπής. Για αποστάσεις μεγαλύτερες της ακτίνας αποκοπής δεν υπολογίζονται δυνάμεις, θεωρώντας αμελητέες τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων. Αυτός ο τύπος υπολογισμού, ορίζεται προκειμένου να εξοικονομηθούν υπολογιστικοί πόροι και ονομάζεται μέθοδος σωματιδίου-σωματιδίου (Particle-Particle: PP) [14,15]. Η μαθηματική σχέση 2.2 περιγράφει το δυναμικό μικρής εμβέλειας της μεθόδου PP:

$$E_{system} = \begin{cases} E_{short-range} & r < r_{cutoff} \\ 0 & r > r_{cutoff} \end{cases} \quad (2.2)$$

Βέβαια, η θεώρηση μηδενικής δύναμης μετά την απόσταση αποκοπής ισοδυναμεί με την παραδοχή ότι το σύστημα δεν «αισθάνεται» δυνάμεις πέραν της προαναφερθείσας απόστασης. Στην περίπτωση που τα δυναμικά τείνουν να λάβουν σταθερές αλλά μη αμελητέες τιμές σε μεγάλες αποστάσεις, χρησιμοποιείται η προσέγγιση της διόρθωσης ουράς (tail correction) [16]. Έτσι, σε τιμές μεγαλύτερες της απόστασης αποκοπής γίνεται χρήση του σταθερού δυναμικού E_{tail} :

$$E_{system} = \begin{cases} E_{short-range} & r < r_{cutoff} \\ E_{tail} & r > r_{cutoff} \end{cases} \quad (2.3)$$

Όταν επιλέγουμε να υπολογίσουμε και τις αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας, ένας τρόπος να επιταχυνθούν οι υπολογισμοί είναι η μέθοδος σωματιδίου-πλέγματος (Particle-Mesh: PM) [14-16]. Ο αλγόριθμος περιλαμβάνει τα εξής βήματα: αρχικά οι διαστάσεις της κυψελίδας διακριτοποιούνται σε κανονικό πλέγμα. Η πυκνότητα φορτίου του συστήματος κατανέμεται σε διακριτά σημεία του πλέγματος αυτού. Στη συνέχεια, η κατανομή φορτίου μεταφέρεται στο χώρο Fourier και μέσω ομώνυμων μετασχηματισμών (Fast Fourier Transformation - FFT) επιλύονται οι εξισώσεις Poisson του ηλεκτροστατικού δυναμικού. Κατά αυτό τον τρόπο προκύπτει το δυναμικό σε κάθε ένα σημείο του πλέγματος. Καταληκτικά, γίνεται η παραδοχή

ότι λαμβάνονται υπ' όψιν τα δυναμικά των σημείων του πλέγματος, που βρίσκονται πιο κοντά στα σωματίδια, έναντι των πραγματικών δυναμικών που δρουν σε αυτά.

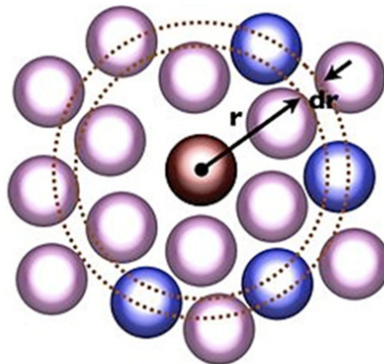
Ο συνδυασμός των δύο παραπάνω μεθόδων οδηγεί στη μέθοδο (Particle-Particle-Mesh: PPPM). Στη συγκεκριμένη περίπτωση οι αλληλεπιδράσεις διαχωρίζονται σε μικρής και μακράς εμβέλειας και υπολογίζονται ξεχωριστά. Οι πρώτες υπολογίζονται στον ευθύ χώρο, ενώ οι τελευταίες στον χώρο Fourier για αποστάσεις μεγαλύτερες της ακτίνας αποκοπής.

2.3. Μετρούμενες ιδιότητες

Στην παρούσα υποενότητα αναλύονται οι τρόποι με τους οποίους προκύπτουν οι μετρούμενες ιδιότητες των υπό εξέταση συστημάτων.

2.3.1. Δομικές Ιδιότητες

Στη στατιστική μηχανική, η συνάρτηση ακτινικής κατανομής (Radial Distribution Function – RDF) περιγράφει τη μεταβολή της σωματιδιακής πυκνότητας συναρτήσει της απόστασης από ένα σωματίδιο αναφοράς. Ο γενικός αλγόριθμος υπολογισμού της RDF περιλαμβάνει τον προσδιορισμό του αριθμού των σωματιδίων που βρίσκονται σε απόσταση μεταξύ r και $r + dr$ από ένα σωματίδιο. Τα αποτελέσματα αποτυπώνονται σε ιστόγραμμα, οι διακριτές κορυφές του οποίου, υποδεικνύουν την ύπαρξη σωματιδίων στη δεδομένη απόσταση του άξονα x .



Εικόνα 2.2: Σχηματική αναπαράσταση του υπολογισμού αποστάσεων για την παραγωγή της RDF. Με κόκκινο χρώμα αναπαρίσταται το σωματίδιο αναφοράς και με μπλε χρώμα τα σωματίδια που εντοπίζονται σε απόσταση μεταξύ r και $r + dr$ από το σωματίδιο αναφοράς.

Πέραν της RDF, από τα δεδομένα των θέσεων των σωματιδίων εντός του κουτιού της προσομοίωσης, μπορούν να υπολογιστούν θεωρητικά φάσματα περίθλασης ακτίνων X. Έστω \vec{a}_{cell} , \vec{b}_{cell} και \vec{c}_{cell} τα τρία διανύσματα του χώρου, τα οποία περιγράφουν την κυψελίδα της προσομοίωσης. Αν συμβολιστούν με x'_j , y'_j και z'_j οι κλασματικές συντεταγμένες ενός ατόμου j , τότε η εξίσωση που περιγράφει το διάνυσμα θέσης \vec{r}_j του ατόμου είναι:

$$\vec{r}_j = x'_j \vec{a}_{cell} + y'_j \vec{b}_{cell} + z'_j \vec{c}_{cell} \quad (2.4)$$

Έστω επίσης \vec{a}_{cell}^* , \vec{b}_{cell}^* και \vec{c}_{cell}^* τα διανύσματα που αναπαριστούν την κυψελίδα του αντίστροφου χώρου και hkl οι δείκτες Miller ενός κόμβου του αντίστροφου πλέγματος. Η εξίσωση που συνδέει το διάνυσμα θέσης \vec{s}_{hkl} με του δείκτες Miller και τα αντίστοιχα διανύσματα της κυψελίδας του κρυστάλλου στον αντίστροφο χώρο είναι η ακόλουθη:

$$\vec{s}_{hkl} = h\vec{a}_{cell}^* + k\vec{b}_{cell}^* + l\vec{c}_{cell}^* \quad (2.5)$$

Ο παράγοντας δομής δίδεται από τη σχέση:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j(\vec{s}_{hkl}) \exp(-2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{s}_{hkl}) \quad (2.6)$$

όπου $f_j(\vec{s}_{hkl})$ ο ατομικός παράγοντας δομής.

Καταληκτικά, ορίζεται η ένταση $I_{hkl}(s)$, η οποία για δεδομένη απόσταση του διανύσματος του αντίστροφου χώρου \vec{s}_{hkl} (δεδομένος κόμβος του αντίστροφου πλέγματος) υπολογίζεται από το τετράγωνο του μέτρου του παράγοντα δομής $F_{hkl}(s)$:

$$I_{hkl}(s) = |F_{hkl}(s)|^2 \quad (2.7)$$

Ένα από τα πλεονεκτήματα της γνώσης των συντεταγμένων των ατόμων σε μία προσομοίωση είναι ότι μπορεί να υπολογιστεί μία πληθώρα από γεωμετρικά μεγέθη που χαρακτηρίζουν τη δομή των συστημάτων. Τέτοια μεγέθη είναι:

- α) το διάνυσμα της αξονικής διεύθυνσης \vec{n} που ορίζεται από την ευθεία που διέρχεται κατά έναν βέλτιστο τρόπο από τα κέντρα μάζας των μορίων κάθε στήλης. Προκειμένου να εξαχθεί εφαρμόζεται μέθοδος ελαχίστων τετραγώνων σε τρεις διαστάσεις (Orthogonal Distance Regression – ODR)

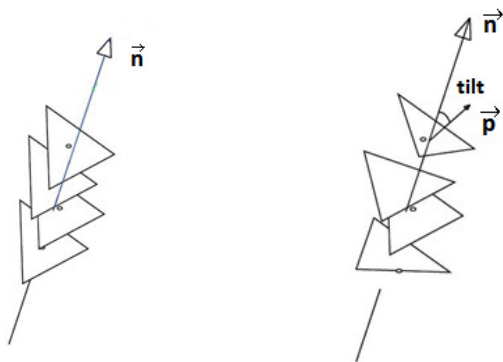
στις συντεταγμένες των κέντρων μάζας κάθε ένας μορίου εντός μιας στήλης και έτσι χαράσσεται η βέλτιστη ευθεία που περνάει από το κέντρο μάζας.

β) το διάνυσμα που είναι κάθετο στο επίπεδο του δίσκου \vec{p} . Το διάνυσμα αυτό είναι χρήσιμο στον υπολογισμό της κλίσης (tilt). Η κλίση των μεσογόνων ορίζεται ως η γωνία που σχηματίζει το διάνυσμα αυτό με το αξονικό διάνυσμα \vec{n} .

γ) το συνεπίπεδο διάνυσμα \vec{c} που συνδέει το κέντρο του μορίου με ένα συγκεκριμένο άτομο της περιφέρειας. Το διάνυσμα αυτό χρησιμοποιείται στον υπολογισμό της γωνίας στρέψης δύο γειτονικών μορίων εντός μίας στήλης.

δ) η αξονική απόσταση των μορίων, η οποία ορίζεται από την κάθετη απόσταση των κέντρων μάζας των πολυαρωματικών δίσκων από την αξονική ευθεία που ορίζει το διάνυσμα \vec{n} .

ε) η γωνία στρέψης εντός κάθε στήλης, η οποία ορίζεται από τη γωνία που σχηματίζουν τα διανύσματα \vec{c} δύο μορίων πρώτης γειτονίας μέσα στην ίδια στήλη.



(A)

(B)

Εικόνα 2.3: A) Διάνυσμα αξονικής διεύθυνσης, B) διάνυσμα κάθετο στο επίπεδο και γωνία κλίσης. Χάρην απλότητας, τα δισκόμορφα μόρια αναπαρίστανται με τρίγωνα.

2.3.2. Μηχανικές Ιδιότητες

Η μηχανική ιδιότητα που υπολογίστηκε αφορά το μέτρο ελαστικότητας όγκου του συστήματος. Για την εξαγωγή του χρησιμοποιήθηκαν δύο μέθοδοι. Η πρώτη

αφορά σε εικονικά πειράματα τάσης-παραμόρφωσης και η δεύτερη στον υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας μέσω της θεωρίας διακυμάνσεων όγκου.

Σε ένα εικονικό πείραμα τάσης-παραμόρφωσης στόχος είναι ο υπολογισμός της σχετικής μεταβολής του όγκου συναρτήσει της πίεσης. Η σχετική μεταβολή δίδεται από τη σχέση

$$\frac{V - V_0}{V_0} = \frac{V}{V_0} - 1 \quad (2.8)$$

Η τιμή V_0 αντιστοιχεί στον όγκο του συστήματος για πίεση 1 atm και η τιμή V στον όγκο στην εκάστοτε πίεση.

Η χάραξη της γραφικής παράστασης της μεταβολής του όγκου συναρτήσει της πίεσης επιτρέπει τον υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας από την κλίση της ευθείας που περιγράφει τα σημεία.

Σύμφωνα τώρα με τη θεωρία διακυμάνσεων του όγκου [17], το μέτρο ελαστικότητας όγκου (B) υπολογίζεται από την αντιστροφή του συντελεστή ισόθερμης συμπίεστικότητας (κ_T) μέσω της σχέσης:

$$\kappa_T = \frac{1}{k_B T \langle V \rangle} (\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2) \quad (2.9)$$

όπου k_B η σταθερά του Boltzmann, T η θερμοκρασία του συστήματος, $\langle V^2 \rangle$ ο μέσος όρος του όγκου και $\langle V \rangle$ ο μέσος όρος του τετραγώνου του. Το μέτρο ελαστικότητας όγκου υπολογίζεται ως το αντίστροφο του συντελεστή ισόθερμης συμπίεστικότητας:

$$B = \frac{1}{\kappa_T} \quad (2.10)$$

2.3.3. Δυναμικές Ιδιότητες [17]

Η ποσοτικοποίηση της εμφάνισης υγροκρυσταλλικής συμπεριφοράς γίνεται μέσω της μέσης τετραγωνικής μετατόπισης (Mean Square Displacement - MSD) των κέντρων μάζας των μορίων. Το μέγεθος αυτό είναι χρήσιμο και για τη γενικότερη εξέταση της μοριακής κινητικότητας των συστημάτων. Ως MSD ορίζεται η παρακάτω συνάρτηση ως προς το χρόνο:

$$MSD(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (r_i(t) - r_i(0))^2 \quad (2.11)$$

Η περαιτέρω ανάλυση αναφορικά με τις δυναμικές ιδιότητες των υπό εξέταση συστημάτων βασίζεται στη χρονική συσχέτιση του κάθετου (perpendicular) και του παράλληλου-συνεπίπεδου (coplanar) διανύσματος στο επίπεδο του δίσκου καθώς και του απ' άκρο σε άκρο διανύσματος των αλυσίδων. Με τη χρήση πολυωνύμων Legendre 2^{ου} βαθμού $P_2(\theta)$ καθίσταται εφικτός ο υπολογισμός χρονικής συσχέτισης των παραπάνω διανυσμάτων. Το πολυώνυμο Legendre 2^{ης} τάξης ορίζεται ως:

$$P_2(\theta) = \frac{3}{2} \langle \cos^2 \theta(t) \rangle - \frac{1}{2} \quad (2.12)$$

όπου θ είναι η γωνία μεταξύ ενός διανύσματος σε χρόνο 0 και του ίδιου διανύσματος σε χρόνο t .

Η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης του κάθετου και του συνεπίπεδου διανύσματος είναι ένα μέτρο της κινητικότητας των δίσκων. Όσον αφορά στο απ' άκρο σε άκρο διάνυσμα, η αποσυσχέτιση αυτού του μεγέθους μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να περιγράψει την κινητικότητα των αλυσίδων. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται είναι ο υπολογισμός της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης με τη χρήση πολλαπλών αρχικών σημείων.

Κεφάλαιο 3: Υπολογιστικό Τμήμα

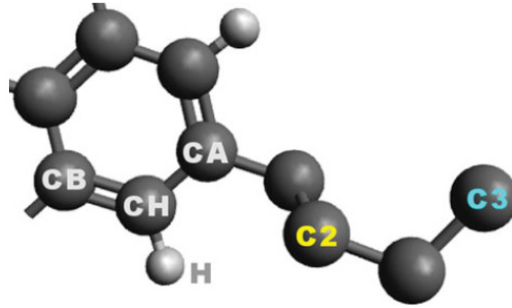
Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για τις προσομοιώσεις των υποκατεστημένων δισκόμορφων μορίων υπερφαινυλενίου. Αρχικά ορίζεται η έννοια του υπερατόμου σε μια ατομιστική προσομοίωση και ταξινομούνται οι διαφορετικοί τύποι ατόμων που εξετάστηκαν. Ακολουθεί η ανάλυση του πεδίου δυνάμεων, με στόχο την ποσοτικοποίηση των δεσμικών και μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων. Στη συνέχεια παραμετροποιούνται οι αλγόριθμοι που αναλύθηκαν στο 2^ο κεφάλαιο, περιγράφεται η διαδικασία παραγωγής των αρχικών απεικονίσεων και ο τρόπος επιλογής των πιο ρεαλιστικών απεικονίσεων.

3.1. Πεδίο Δυνάμεων

3.1.1. Ταξινόμηση ατόμων και υπερατόμων

Όλα τα άτομα άνθρακα και υδρογόνου που ανήκουν στο δισκόμορφο πυρήνα χειρίζονται με πλήρη ατομιστική λεπτομέρεια (All Atom – AA), ενώ τα τμήματα μεθυλενίου (-CH₂-) και τα τερματικά τμήματα μεθυλίου (-CH₃), τα οποία ανήκουν στις περιφερειακές αλυσίδες, αντιμετωπίζονται ως υπεράτομα (United Atom – UA), δηλαδή τα υδρογόνα τους είναι απορροφημένα από τους άνθρακες. Η προσέγγιση αυτή γίνεται προκειμένου να μειωθούν οι βαθμοί ελευθερίας του συστήματος και να εξοικονομηθεί υπολογιστικός χρόνος.

Προκειμένου να προσδιορισθούν πλήρως οι δεσμικές και μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις, εξυπηρετώντας τους σκοπούς της προσομοίωσης, τα άτομα του δισκόμορφου υπερφαινυλενίου καθώς και των προσδεδεμένων πλευρικών αλυσίδων κατατάσσονται σε έξι διαφορετικούς τύπους [23]. Οι τέσσερις αναφέρονται στα άτομα του πυρήνα: 1) οι αρωματικοί άνθρακες του πυρήνα του μορίου (C_B), 2) οι αρωματικοί περιφερειακοί άνθρακες που συνδέονται με υδρογόνα (C_H), 3) οι αρωματικοί άνθρακες που συνδέονται με πλευρικούς υποκαταστάτες (C_A) και 4) τα υδρογόνα (H). Οι υπόλοιποι δύο τύποι σχετίζονται με τα υπεράτομα των πλευρικών αλυσίδων και είναι: 5) οι ομάδες μεθυλενίου των πλευρικών αλυσίδων (C₂) και 6) οι τερματικές μονάδες μεθυλίου των πλευρικών αλυσίδων (C₃).



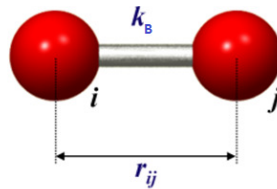
Εικόνα 3.1: Οι έξι διαφορετικοί τύποι ατόμων της προσομοίωσης. Τα H των πλευρικών υποκαταστατών έχουν απορροφηθεί από τους άνθρακες δομώντας υπεράτομα [13].

3.1.2. Δεσμικές αλληλεπιδράσεις

Οι δεσμικές αλληλεπιδράσεις περιγράφουν τη (εσωτερική) δομή και δυναμική των υπό προσομοίωση μορίων. Στην περίπτωση του υπερφαινυλενίου, όλες οι δεσμικές αλληλεπιδράσεις είναι ομοιοπολικοί δεσμοί μεταξύ υβριδισμένων τροχιακών άνθρακα. Προκειμένου να πραγματοποιηθεί μία ρεαλιστική στερεοχημική αναπαράσταση του μορίου, εισάγουμε τις εξής αλληλεπιδράσεις: α) δεσμών, β) γωνιών και γ) δίδρων γωνιών.

Οι δεσμοί περιγράφουν την αλληλεπίδραση δύο (γειτονικών) ατόμων, για αυτό και αναφέρονται ως αλληλεπιδράσεις 1-2. Επιλέχθηκαν δεσμοί αρμονικού τύπου. Αυτό σημαίνει ότι οι δεσμοί περιγράφονται από αρμονικούς ταλαντωτές, στις άκρες των οποίων βρίσκονται τα άτομα που συμμετέχουν σε αυτούς. Ένας αρμονικός ταλαντωτής και κατά επέκταση ο δεσμός, περιγράφεται πλήρως από τη σταθερά ταλάντωσης (k_b) και την απόσταση ισορροπίας (r_0). Η ενέργεια των δεσμικών αλληλεπιδράσεων (E_{bonds}) που συνδέει τα δύο παραπάνω μεγέθη δίδεται από τη σχέση:

$$E_{bonds} = \sum_{bonds} k_b (r - r_0)^2 \quad (3.1)$$



Εικόνα 3.2: Αναπαράσταση αρμονικού δεσμού μεταξύ των ατόμων i και j . Με r_{ij} συμβολίζεται η απόσταση και με k_b η σταθερά ισορροπίας.

Λόγω του φαινομένου του συντονισμού οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων άνθρακα στον αρωματικό πυρήνα του υπερφαινυλενίου είναι ισοδύναμοι μεταξύ τους. Έτσι οι δεσμοί που προκύπτουν από οποιοδήποτε συνδυασμό μεταξύ των CB, CH και CA είναι ισοδύναμοι και οι τρεις τύποι κέντρων αλληλεπίδρασης αυτοί συμβολίζονται από κοινού ως C.a.

Επιπρόσθετα, τα υπεράτομα C2 και C3 θεωρούνται ισοδύναμα από άποψη δεσμικών αλληλεπιδράσεων και συμβολίζονται με C.3. Υπάρχουν συνεπώς τέσσερα διαφορετικά είδη δεσμών: α) οι αρωματικοί δεσμοί C.a-C.a, β) οι δεσμοί αρωματικών ανθράκων με υδρογόνα C.a-H, γ) οι δεσμοί αρωματικών ανθράκων με υπεράτομα των πλευρικών αλυσίδων C.a-C.3 και δ) οι δεσμοί μεταξύ των υπερατόμων που δομούν την πλευρική αλυσίδα δωδεκανίου C.3-C.3. Η σταθερά ταλάντωσης (k_b) και η απόσταση ισορροπίας (r_0) για κάθε δεσμό φαίνεται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 3.1).

Πίνακας 3.1: Είδος δεσμών, σταθερά ταλάντωσης (k_b) και απόσταση ισορροπίας (r_0) [23].

A/A	Δεσμός	k_b (kcal mole ⁻¹ Å ⁻²)	r_0 (Å)
1	C.a-C.a	478,4	1,387
2	C.a-H	344,3	1,087
3	C.a-C.3	323,5	1,513
4	C.3-C.3	303,1	1,535

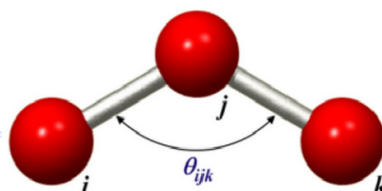
Οι γωνίες ορίζονται από τρία γειτονικά άτομα. Παρόμοια με του δεσμούς, και οι γωνίες περιγράφονται από αρμονικούς ταλαντωτές. Η διαφορά έγκειται στο ότι οι θέσεις (r & r_0) έχουν αντικατασταθεί από τη γωνία (θ) και τη γωνία ισορροπίας (θ_0). Έτσι οι γωνίες ταλαντώνονται γύρω από μία γωνία ισορροπίας. Η ενέργεια κάμψης περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$E_{angles} = \sum_{angles} k_a (\theta - \theta_0)^2 \quad (3.2)$$

Οι 5 πιθανοί συνδυασμοί ατόμων για τη δημιουργία γωνιών φαίνονται στον Πίνακα 3.2.

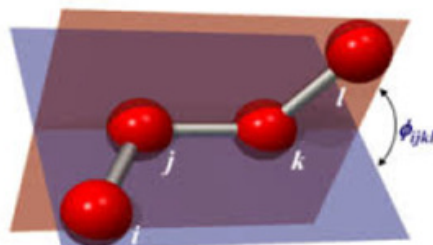
Πίνακας 3.2: Είδη γωνιών, σταθερά ταλάντωσης (k_a) και γωνία ισορροπίας (θ_0) [23].

A/A	Γωνία	k_a (kcal mole ⁻¹ rad ⁻²)	θ_0 (°)
1	C.a-C.a-C.a	67,2	119,97
2	C.a-C.a-H	48,5	120,01
3	C.a-C.a-C.3	63,8	120,63
4	C.a-C.3-C.3	62,5	114,61
5	C.3-C.3-C.3	63,2	110,63



Εικόνα 3.3: Αναπαράσταση γωνίας (θ_{ijk}) μεταξύ των ατόμων i , j και k .

Οι διεδρες γωνίες ορίζονται από τη γωνία που σχηματίζει η τομή δύο επιπέδων στα οποία ανήκουν τρία άτομα που συμμετέχουν σε μία γωνία. Ορίζονται από το συνδυασμό τεσσάρων ατόμων που συνδέονται με δεσμούς, εξ ου και ο χαρακτηρισμός ως αλληλεπιδράσεις 1-4. Στην Εικόνα 3.4 το ένα επίπεδο ορίζεται από τα άτομα i , j , k (μπλε χρώμα) και το άλλο επίπεδο ορίζεται από τα άτομα j , k , l (κόκκινο χρώμα), με την προκύπτουσα διεδρη γωνία να είναι η ϕ_{ijkl} .



Εικόνα 3.4: Αναπαράσταση διεδρης γωνίας ϕ_{ijkl} .

Τα είδη των διεδρων γωνιών που εμφανίζονται στο υπό μελέτη σύστημα είναι τρία. Πρώτη είναι η διεδρη X-C.a-C.a-X, όπου στη θέση του X μπορεί να εισαχθεί οποιοδήποτε από τα είδη των ατόμων που περιγράφηκαν στην παραπάνω ενότητα. Για οποιοδήποτε συνδυασμό ατόμων C και H (X=C.a ή H) περιγράφονται οι διεδρες

του αρωματικού πυρήνα, ενώ η διέδρη μεταξύ του πυρήνα και ενός ατόμου του υποκατεστημένου δωδεκανίου προκύπτει εάν αν ληφθεί X=C.3. Χαρακτηριστικό γνώρισμα αυτής της διέδρης είναι ότι περιγράφει τα sp^2 υβριδισμένα άτομα άνθρακα. Οι υπόλοιπες δύο διέδρες περιγράφουν τη διεύθυνση των γραμμικών αλυσίδων δωδεκανίου. Η διέδρη C.ar-C.3-C.3-C.3 αντιστοιχεί στα τρία υπεράτομα της αλυσίδας και στον άνθρακα σύνδεσης CA και προκύπτει από το συνδυασμό τριών sp^3 υβριδισμένων ατόμων και ενός sp^2 . Καταληκτικά, η κατανομή των αποκλειστικά sp^3 ατόμων άνθρακα των γραμμικών υποκαταστατών δίδεται από τη διέδρη C.3-C.3-C.3-C.3.

Προκειμένου να εξαχθεί το δυναμικό των διέδρων γωνιών θα πρέπει πρωτίστως να βρεθεί η γωνία που σχηματίζουν τα επίπεδα από τα οποία ορίζεται η διέδρη. Το κάθετο διάνυσμα που περιγράφει το εκάστοτε επίπεδο προκύπτει ως το εξωτερικό γινόμενο δύο χαρακτηριστικών διανυσμάτων των ατόμων που βρίσκονται σε αυτό. Αν συμβολιστεί με \vec{n} το χαρακτηριστικό διάνυσμα του επιπέδου που ορίζεται από τα άτομα i, j, k , τότε ισχύει:

$$\vec{n} = \vec{r}_{ij} \times \vec{r}_{jk} \quad (3.3)$$

Ομοίως για το δεύτερο επίπεδο ισχύει:

$$\vec{m} = \vec{r}_{jk} \times \vec{r}_{kl} \quad (3.4)$$

Το συνημίτονο της διέδρης γωνίας προκύπτει από το εσωτερικό γινόμενο των διανυσμάτων \vec{n} και \vec{m} :

$$\cos \varphi_{ijkl} = \frac{(\vec{n} \times \vec{m})}{|\vec{m} \cdot \vec{n}|} \quad (3.5)$$

Από τον υπολογισμό διέδρης γωνίας που σχηματίζουν τα επίπεδα είναι εφικτός ο προσδιορισμός του δυναμικού μέσω της σχέσης

$$E_{dihedrals} = \sum_{dihedrals} \sum_{n=1}^3 \frac{V_n}{2} \left[1 + (-1)^n \cos(n\varphi) \right] + \sum_{dihedrals} \sum_{n=1}^6 V_n \cos^n \varphi \quad (3.6)$$

όπου με V_n ορίζονται οι συντελεστές των αναπτυγμάτων σε kcal/mol, με n η πολλαπλότητα και με φ η γωνία ($^\circ$). Ο δεύτερος όρος της παραπάνω εξίσωσης εισήχθη για την πλήρη περιγραφή της διέδρης CH-CA-C2-C2. Το ανάπτυγμα αυτό 6^{ης} τάξεως προτάθηκε από τους Marcon και συνεργάτες [24] προκειμένου να περιγράψει πιο ικανοποιητικά τη τάση για κάθετη οργάνωση, σε σχέση με τον αρωματικό πυρήνα, που εμφανίζουν οι γραμμικοί υποκαταστάτες.

Οι τιμές των υπόλοιπων δυναμικών πάρθηκαν από το συνδυασμό των Optimized Potential for Liquid Simulations (OPLS) [25,26] και Generalized Amber Force Field (GAFF) [27]. Τα είδη των δίδρων γωνιών που εμφανίζονται στο σύστημα, μαζί με τις παραμέτρους των δυναμικών, εμφανίζονται στον Πίνακα 3.3.

Πίνακας 3.3: Είδη δίδρων γωνιών και τα δυναμικά τους (kcal mole⁻¹).

Δίδρη γωνία	V_1	V_2	V_3
X-C.a-C.a-X	0,00	7,25	0,00
C.ar-C.3-C.3-C.3	1,41	-0,27	3,14
C.3-C.3-C.3-C.3	1,41	-0,27	3,14

Οι συντελεστές που περιγράφουν τη δίδρη CH-CA-C2-C2 είναι σε kcal mole⁻¹ οι εξής: $V_1 = -0,01$, $V_2 = -2,26$, $V_3 = -0,11$, $V_4 = -1,23$, $V_5 = -0,11$ και $V_6 = 0,00$.

Συνοψίζοντας, το πλήρες δυναμικό των ενδομοριακών δεσμικών αλληλεπιδράσεων E_{bonded} προκύπτει αθροίζοντας τις εξισώσεις 3.1, 3.2 και 3.6 .

$$\begin{aligned}
 E_{bonded} = & \sum_{bonds} k_b (r - r_0)^2 + \sum_{angles} k_a (\theta - \theta_0)^2 + \\
 & + \sum_{dihedrals} \sum_{n=1}^3 \frac{V_n}{2} \left[1 + (-1)^n \cos(n\varphi) \right] + \sum_{dihedrals} \sum_{n=1}^6 V_n \cos^n \varphi
 \end{aligned}
 \tag{3.7}$$

Ο πρώτος όρος αναφέρεται στην ενέργεια αρμονικών δεσμών, ο δεύτερος στην ενέργεια κάμψης, ενώ ο τρίτος και ο τέταρτος όρος στη ενέργεια που οφείλεται στις δίδρες γωνίες.

3.1.3. Μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις

Οι μη δεσμικές δυνάμεις που αναπτύσσονται είναι δύο ειδών: α) το δυναμικό Lennard-Jones και β) η ηλεκτροστατική δύναμη Coulomb.

Μέσω του δυναμικού Lennard-Jones (E_{L-J} 6-12) ποσοτικοποιείται η αλληλεπίδραση Van der Waals μεταξύ δύο ατόμων. Στο διάγραμμα 3.5 εμφανίζεται η γραφική παράσταση του δυναμικού L-J συναρτήσει της απόστασης r_{ij} μεταξύ των ατόμων i και j όπως προκύπτει από την ακόλουθη σχέση:

$$E_{L-J} = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.8)$$

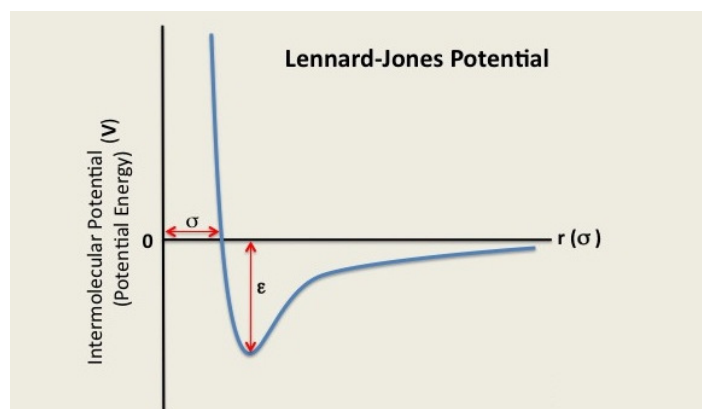
Με ε_{ij} συμβολίζεται το βάθος του πηγαδιού του δυναμικού L-J. Όσο μεγαλύτερο είναι το βάθος, τόσο ισχυρότερη είναι η έλξη των ατόμων. Ως σ_{ij} ορίζεται η απόσταση κρούσης για την οποία το δυναμικό γίνεται μηδέν. Για σωματίδια διαφορετικού είδους, οι τιμές των παραμέτρων ε_{ij} και σ_{ij} προκύπτουν από τις σχέσεις:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \cdot \varepsilon_j} \quad (3.9)$$

Οι παράμετροι του δυναμικού Lennard-Jones λήφθηκαν από το πεδίο δυνάμεων OPLS [25,26] και εμφανίζονται στον Πίνακα 3.4, μαζί με τις ατομικές μάζες κάθε ατόμου και υπερατόμου.

Πίνακας 3.4: Παράμετροι δυναμικού L-J και μάζες των σωματιδίων.

Είδος ατόμου	ε (kcal mol ⁻¹)	σ (Å)	m (amu)
CB	0,070	3,550	12,011
CH	0,070	3,550	12,011
CA	0,070	3,550	12,011
H	0,030	2,420	1,008
C2	0,188	3,905	14,027
C3	0,175	3,905	15,035



Διάγραμμα 3.5: Γραφική παράσταση Δυναμικού Lennard-Jones.

Η ενέργεια Coulomb, λαμβάνοντας υπόψη τα φορτία των ατόμων q_i , q_j και τη σχετική τους απόσταση r_{ij} , προσδιορίζει τη μεταξύ τους ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση $E_{Coulomb}$ μέσω της σχέσης:

$$E_{Coulomb} = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (3.10)$$

όπου ϵ η ηλεκτρική διαπερατότητα του μέσου και $\epsilon_0=8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$ η διηλεκτρική διαπερατότητα του κενού. Τα φορτία των ατόμων i και j συμβολίζονται ως q_i και q_j . Στα υπό εξέταση συστήματα, φορτίο έχουν μόνο τα άτομα CH και H στην περιφέρεια των μορίων με τιμές $q_C = -0,151$ και $q_H = 0,151$ αντίστοιχα.

3.1.4. Ολικό δυναμικό

Το ολικό δυναμικό προκύπτει ως το άθροισμα του δυναμικού των δεσμικών αλληλεπιδράσεων συν το άθροισμα του δυναμικού των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων. Συνοψίζοντας όλα τα προαναφερθέντα καταλήγουμε στην εξίσωση 3.11:

$$E_{total} = E_{bonded} + E_{L-J} + E_{Coulomb} \quad (3.11)$$

Μέσω της παραγωγίσις της σχέσης 3.11 προκύπτει η συνισταμένη δύναμη που ασκείται σε κάθε ένα άτομο:

$$\nabla(E_{total}) = -\vec{F} \quad (3.12)$$

3.2. Επιλογή και παραμετροποίηση αλγορίθμων

Όλες οι προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής πραγματοποιήθηκαν με το πακέτο λογισμικού MD Large-scale Atomic Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) [28]. Ως χρονικό βήμα σε κάθε προσομοίωση χρησιμοποιήθηκε το $dt=1\text{fs}$. Η ρύθμιση της θερμοκρασίας και της πίεσης πραγματοποιήθηκε μέσω δύο μεθόδων. Η πρώτη μέθοδος σχετίζεται με τη σταδιακή θέρμανση των συστημάτων και η δεύτερη με τις προσομοιώσεις εξισορρόπησης και παραγωγής σε σταθερή θερμοκρασία.

Στις σταδιακές θερμάνσεις, η επίλυση των εξισώσεων κίνησης πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο του αλγόριθμου velocity-Verlet και ο έλεγχος της θερμοκρασίας και της πίεσης μέσω του θερμοστάτη και βαροστάτη Berendsen [29]

αντίστοιχα. Για το θερμοστάτη έγινε χρήση δύο τιμών της σταθεράς χρόνου (τ) 100fs και 1000fs και για το βαροστάτη μία μοναδική τιμή, αυτή των 2500fs. Η διαδικασία της θέρμανσης περιλάμβανε τα ακόλουθα βήματα. Αρχικά πραγματοποιήθηκε ένα σύντομο «τρέξιμο» σε θερμοκρασία 1K και πίεση 1 atm, προκειμένου οι κίονες των δισκόμορφων μορίων να προσαρμοστούν στο περιβάλλον τους, χωρίς την επίδραση φαινομένων έντονης θερμικής κίνησης. Στη συνέχεια, οι τροχιές που πάρθηκαν θερμάνθηκαν σε θερμοκρασία 200K και έπειτα στους 300K για χρόνους 1ns αντίστοιχα. Καταληκτικά, εκτελέστηκαν 4ns προσομοιώσεις στους 400K. Όλες οι σταδιακές θερμάνσεις πραγματοποιήθηκαν ισοβαρώς για πίεση 1atm. Οι προσομοιώσεις εξισορρόπησης και υπολογισμού ιδιοτήτων (παραγωγής) πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση των εξισώσεων που προτάθηκαν από τους Martyna Tobias και Klein [20].

Ο υπολογισμός των αλληλεπιδράσεων μακράς εμβέλειας πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο PPPM [30]. Ως απόσταση αποκοπής ορίστηκαν τα 10 Å και τα όρια ανοχής της δύναμης τα 10^{-4} kcal mol⁻¹ Å⁻¹.

3.3. Αρχικές απεικονίσεις

Το σύστημα που μελετάται αποτελείται από μόρια πολυαρωματικών υδρογονανθράκων υπερφαινυλενίου C₉₆H₃₂-6R. Το μόριο παρουσιάζει τριγωνική συμμετρία και δυνατότητα προσάρτησης περιφερειακών υποκαταστατών σε έξι σημεία. Ως πλευρικοί υποκαταστάτες χρησιμοποιήθηκαν γραμμικές αλυσίδες κανονικού δωδεκανίου (R= n-C₁₂H₂₅). Το δισκόμορφο αυτό μόριο αποτελείται από δύο διακριτές φάσεις: η μία είναι αυτή του άκαμπτου αρωματικού πυρήνα και η άλλη αυτή των ευέλικτων περιφερειακών αλυσίδων. Οι δίσκοι τοποθετούνται ο ένας πάνω από τον άλλον δημιουργώντας στήλες (κιονοειδής απεικόνιση), οι οποίες οργανώνονται καταληκτικά σε εξαγωνικό κρύσταλλο στους 300K [1,13].

Ο πυρήνας του δισκόμορφου μορίου υπερφαινυλενίου αποτελείται από 96 άτομα άνθρακα και 24 άτομα υδρογόνου (το μη υποκατεστημένο υπερφαινυλένιο έχει 30 άτομα υδρογόνου, αλλά 6 άτομα υδρογόνου αντικαθιστούνται στις θέσεις προσάρτησης των περιφερειακών αλυσίδων). Η κάθε μία από τις πλευρικές αλυσίδες δωδεκανίου αποτελείται από 12 άτομα άνθρακα και 25 άτομα υδρογόνου. Επειδή τα άτομα των αλυσίδων χειρίζονται ως υπεράτομα, κάθε ένας υποκαταστάτης

δωδεκανίου περιέχει 12 υπεράτομα άνθρακα-υδρογόνου. Συνεπώς κάθε ένας δίσκος με έξι περιφερειακές αλυσίδες αποτελείται από $96+(30-6)+12 \times 6=192$ σωματίδια. Κάθε στήλη συνιστάται από δώδεκα δίσκους και αντιγράφεται τέσσερις φορές προς τις δύο διευθύνσεις υψηλής συμμετρίας του εξαγωνικού πλέγματος, προκειμένου να παραχθεί το εξαγωνικό κρυσταλλικό πλέγμα. Προκύπτουν δηλαδή 16 κίονες που αντιστοιχούν σε $16 \times 12=192$ υποκατεστημένα δισκόμορφα μόρια. Συνδυάζοντας τον συνολικό αριθμό δισκόμορφων με τον αριθμό των ατόμων που απαρτίζουν κάθε δίσκο, προκύπτουν ότι τα συνολικά άτομα του συστήματος είναι $192 \times 192=36.864$.

Οι οριακές συνθήκες της προσομοίωσης σχετίζονται με τη συμμετρία του συστήματος που μελετάται. Μέσω των οριακών συνθηκών καθίσταται εφικτός ο υπολογισμός μακροσκοπικών ιδιοτήτων από συστήματα σχετικά μικρού αριθμού ατόμων. Οι περιοδικές οριακές συνθήκες καθιστούν εφικτή την πραγματοποίηση της προσομοίωσης με τρόπο ώστε τα άτομα να μην «αισθάνονται» τα τοιχώματα του χώρου και οι ιδιότητες να υπολογίζονται σαν το σύστημα να αποτελούνταν από ένα πολύ μεγάλο αριθμό σωματιδίων [17].

Το κουτί της προσομοίωσης (κυψελίδα) θεωρήθηκε ορθογώνιο παραλληλεπίπεδο με ακμές L_x , L_y και L_z και τυπικές περιοδικές οριακές συνθήκες τέθηκαν ως προς τις τρεις διευθύνσεις. Αυτό σημαίνει ότι τα άτομα που βρίσκονται στα άκρα του κουτιού της προσομοίωσης και τείνουν να εξέλθουν από αυτό, επανέρχονται εντός της κυψελίδας από το απέναντι άκρο. Άμεση συνέπεια είναι η μέγιστη απόσταση δύο ατόμων να μην ξεπερνά το μισό των ακμών του κουτιού της προσομοίωσης.

Δεδομένου ότι το μόριο υπερφαινυλενίου σε θερμοκρασία 300K δομείται σε εξαγωνικό πλέγμα, η αντιγραφή των στηλών είναι αναγκαίο να γίνει με τέτοιο τρόπο ώστε το εξαγωνικό πλέγμα να διατηρείται κατά την αντιγραφή του. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκε οι στήλες να αντιγράφονται τέσσερις φορές ως προς τις δύο διευθύνσεις δόμησης του πλέγματος.

Σε κάποιες αρχικές απεικονίσεις, το μόριο θεωρήθηκε ότι παρουσιάζει ελικομορφή διάταξη εντός των στηλών. Προκειμένου να εξυπηρετούνται οι περιοδικές συνθήκες εντός της στήλης, ο συνολικός αριθμός των περιστροφών των δημιουργούμενων ελίκων θα πρέπει να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο των 120 μοιρών. Με περιστροφή α) 20, β) 30 και γ) 60 μοιρών, εξυπηρετείται ο παραπάνω περιορισμός.

Βιβλιογραφικά, από πρόσφατα πειραματικά δεδομένα [1,13], υπάρχει μια πληθώρα στοιχείων που χαρακτηρίζουν τη δομή του μορίου του υπερφαινυλενίου. Προκειμένου να αποφανθούμε για τη γεωμετρία που ανταποκρίνεται πιο ικανοποιητικά στα υπάρχοντα δεδομένα, παράχθηκαν δεκαοχτώ διαφορετικές αρχικές απεικονίσεις (γεωμετρίες). Κάθε μία από τις αρχικές απεικονίσεις διαφέρει: α) ως προς τον τρόπο διεύθετησης των δισκόμορφων μορίων εντός της στήλης, β) στον τρόπο αντιγραφής κάθε στήλης στο εξαγωνικό πλέγμα και γ) στη γωνία που σχηματίζεται μεταξύ των δίσκων και των πλευρικών αλυσίδων δωδεκανίου ($n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$). Αναφορικά με τη δυνατότητα διεύθετησης των μορίων εντός της στήλης καθώς και της επιλογής του τρόπου αντιγραφής, εξετάστηκαν έξι διαφορετικές διαμορφώσεις, οι οποίες αναλύονται ακολούθως.

3.3.1. Τρόποι αντιγραφής για τη δημιουργία τρισδιάστατου πλέγματος

I. Απλή Μετατόπιση

Αρχικά παράγεται μια στήλη (κολώνα) αποτελούμενη από δώδεκα μόρια υποκατεστημένου υπερφαινυλενίου. Τα μόρια εντός της κολώνας είναι τέλεια ευθυγραμμισμένα, με το πολυαρωματικό επίπεδο κάθετο ως προς την αξονική διεύθυνση της στήλης. Πρακτικά, το τελευταίο σημαίνει ότι ο κάθε δίσκος βρίσκεται ακριβώς στην ίδια θέση με τους γειτονικούς του μέσα στη στήλη, μετατοπισμένος μόνο κατά τη z διεύθυνση, η οποία ταυτίζεται με την αξονική. Στη συνέχεια, για να παραχθεί η συνολική διαμόρφωση ($4 \times 4 \times 12$), η στήλη μεταφέρεται αυτούσια στο εξαγωνικό κρυσταλλικό διάλυμα ώστε να δημιουργηθεί καταληκτικά το περιοδικό δόμημα.

Η απλή αυτή διαμόρφωση έχει δυο βασικά χαρακτηριστικά: α) δεν παρουσιάζεται περιστροφή των στηλών στο τελικό δόμημα και β) δεν εμφανίζεται περιστροφή των ίδιων των δίσκων στο εσωτερικό της κάθε στήλης.



Εικόνα 3.6: Απλή μετατόπιση.

II. Μετατόπιση συνοδευόμενη από περιστροφή

Κατασκευάστηκε στη συνέχεια μία απλή διαμόρφωση συνοδευόμενη από περιστροφή της κάθε μία στήλης. Πιο συγκεκριμένα, η δημιουργία της διαμόρφωσης είναι παρόμοια με την απλή μετατόπιση (βλ. παραπάνω), με τη διαφορά ότι κάθε στήλη περιστρέφεται μαζικά (en-masse) και με τυχαία γωνία κατά τη διάρκεια κατασκευής του κρυσταλλικού πλέγματος. Έτσι στο τελικό δόμημα ο κάθε κίονας είναι περιστραμμένος κατά τυχαίο τρόπο γύρω από τον άξονά του.

III-IV-V. Δημιουργία ελίκων 20°, 30° και 60° στο εσωτερικό των κολώνων

Αρχικά δημιουργείται μια απλή διαμόρφωση ακριβώς με τον ίδιο τρόπο που περιγράφηκε στην πρώτη διαδικασία. Στη συνέχεια επιλέγεται τυχαία ένα από τα δώδεκα μόρια μέσα στη στήλη. Το μόριο αυτό αποτελεί την αρχή της έλικας που θα κατασκευαστεί. Με βάση το επιλεγμένο με τυχαίο τρόπο εναρκτήριο μόριο, κάθε δίσκος περιστρέφει διαδοχικά το επίπεδο του κατά ένα προκαθορισμένο και σταθερό αριθμό μοιρών. Κατά αυτό τον τρόπο, η ευθυγραμμισμένη στήλη μετατρέπεται σε μια έλικα. Καταληκτικά, η κάθε μία στήλη περιστρέφεται όλη μαζί με τυχαίο τρόπο. Η επιλογή του εκάστοτε αριθμού μοιρών δεν είναι τυχαία αλλά θα πρέπει να είναι τέτοια ώστε να επιτυγχάνονται πλήρεις περιστροφές του μορίου του υπερφαινυλενίου, εξυπηρετώντας τις περιοδικές συνθήκες της προσομοίωσης.

VI. Πλήρως τυχαιοποιημένη διαμόρφωση

Στην περίπτωση αυτή το κάθε ένα μόριο εντός των στηλών περιστρέφεται κατά τυχαίο τρόπο.

Συνοψίζοντας, οι έξι διαφορετικές αρχικές απεικονίσεις διαφέρουν ως προς τη γωνία της παραγόμενης έλικας και την ύπαρξη ή την απουσία περιστροφής κατά τη αντιγραφή τους στο εξαγωνικό πλέγμα. Τα προαναφερθέντα αναπαρίστανται στον Πίνακα 3.5 που ακολουθεί.

Πίνακας 3.5: Συνοπτική παρουσίαση εξεταζόμενων διαμορφώσεων.

A/A	Κωδική ονομασία	Γωνία έλικας (°)	Περιστροφή στηλών κατά την αντιγραφή
I	0_0	0	όχι
II	0_r	0	ναι
III	20_r	20	ναι
IV	30_r	30	ναι
V	60_r	60	ναι
VI	r	τυχαία	ναι

3.3.2. Διευθέτηση του προσανατολισμού των πλευρικών αλυσίδων

Ένα ακόμα χαρακτηριστικό που μπορεί να οδηγήσει σε διαφοροποίηση της γεωμετρίας της αρχικής απεικόνισης είναι ο προσανατολισμός σύνδεσης των πλευρικών υποκαταστατών δωδεκανίου ($C_{12}H_{25}$). Όλες οι πλευρικές αλυσίδες τοποθετήθηκαν σε διαμόρφωση τύπου trans. Εξετάστηκαν τρεις διαφορετικοί προσανατολισμοί των αλυσίδων σε σχέση με το επίπεδο, οι οποίοι αναλύονται παρακάτω.

I. Κάθετη (transplanar)

Στη γεωμετρία αυτή οι πλευρικοί υποκατάστατες τοποθετούνται κάθετα σε σχέση με το επίπεδο του δίσκου, εναλλάξ ο ένας με κατεύθυνση προς τα πάνω και ο επόμενος προς τα κάτω. Στο είδος αυτό της γεωμετρίας αποδόθηκε ο όρος up down (πάνω-κάτω), ενώ στη βιβλιογραφία αναφέρεται και ως octopus-like [31].

II. Συνεπίπεδη (coplanar)

Πρόκειται για γεωμετρία στην οποία οι διαδοχικές πλευρικές αλυσίδες σχηματίζουν γωνία 120 μοιρών. Η διαμόρφωση αυτή αναφέρεται στη βιβλιογραφία ως diablo [32].

III. Συνεπίπεδη (coplanar)

Πρόκειται για γεωμετρία στην οποία οι διαδοχικές πλευρικές αλυσίδες παρουσιάζουν γωνία 60 μοιρών. Η απεικόνιση αυτή μοιάζει με άστρο και για το λόγο αυτό της αποδόθηκε η ονομασία star.

Στον Πίνακα που ακολουθεί συνοψίζονται οι τρεις διαφορετικοί τρόποι διευθέτησης των πλευρικών αλυσίδων με τα κύρια χαρακτηριστικά τους.

Πίνακας 3.6: Τρόποι διευθέτησης πλευρικών υποκαταστατών γραμμικού δωδεκανίου.

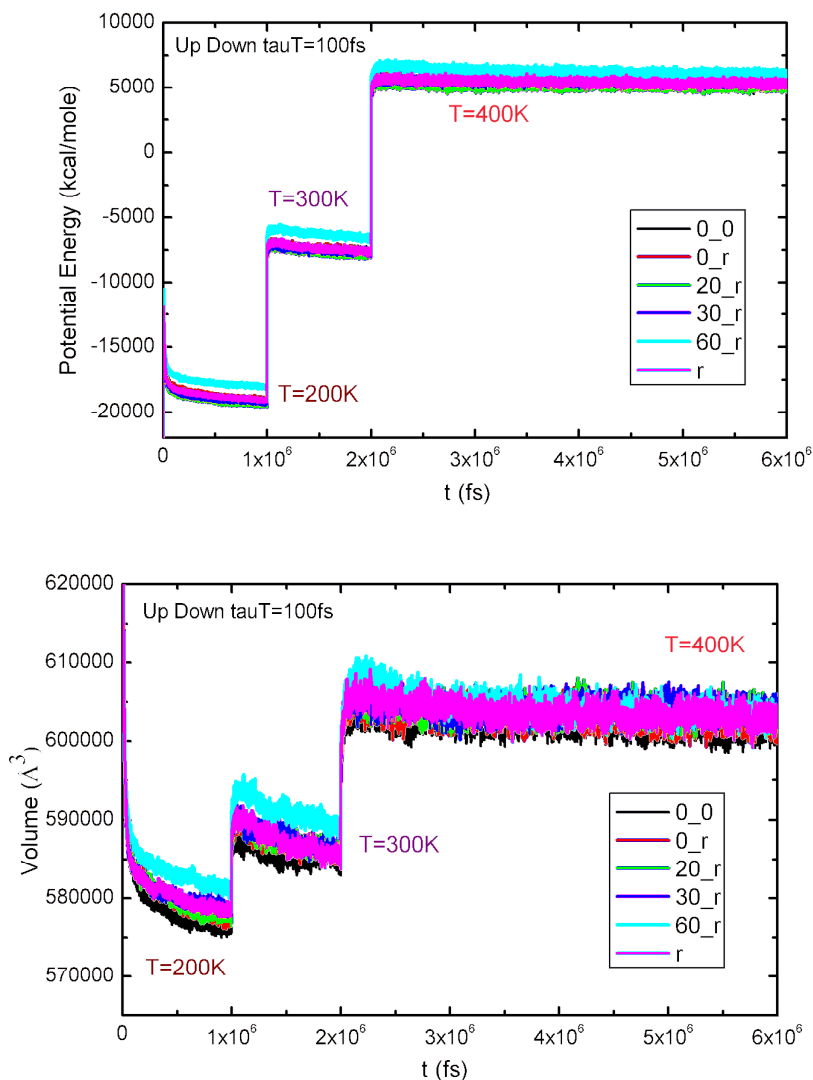
A/A	Όνομα	Συμμετρία	Γωνία με το επίπεδο του πυρήνα (°)
I	Up-Down	transplanar	90
II	Diablo	coplanar	0
III	Star	coplanar	0

Συνδυάζοντας τις προαναφερθέντες έξι δυνατές διευθετήσεις των μορίων εντός της στήλης με τις τρεις εφικτές γεωμετρίες των πλευρικών αλυσίδων προκύπτουν $3 \times 6 = 18$ διαφορετικές αρχικές απεικονίσεις. Δεδομένου ότι οι δεκαοχτώ αυτές αρχικές απεικονίσεις θερμάνθηκαν με δύο τιμές του συντελεστή τ (tau) του θερμοστάτη Berendsen, οι τροχιές που μελετήθηκαν είναι $18 \times 2 = 36$.

3.3.3. Έλεγχος εξισορρόπησης τροχιών

Πρωταρχικά πραγματοποιήθηκε έλεγχος προκειμένου να αποφανθούμε για την εξισορρόπηση των συστημάτων που προσομοιώθηκαν με τη χρήση θερμοστάτη και βαροστάτη Berendsen. Ως κριτήριο επιλογής της εξισορρόπησης επιλέχθηκε η σταθεροποίηση των τιμών της εσωτερικής ενέργειας και του όγκου του συστήματος.

Η απόφαση της εξισορρόπησης πραγματοποιήθηκε γραφικά, με την εξέταση της σταθεροποίησης της γραφικής παράστασης της εσωτερικής ενέργειας και του όγκου. Παρακάτω φαίνονται δύο χαρακτηριστικά διαγράμματα της ανάλυσης αυτής.



Διαγράμματα 3.7: Χρονική εξέλιξη της δυναμικής ενέργειας και το όγκου κατά τη διαδικασία σταδιακής θέρμανσης για το σύστημα up-down με $\tau=100\text{fs}$.

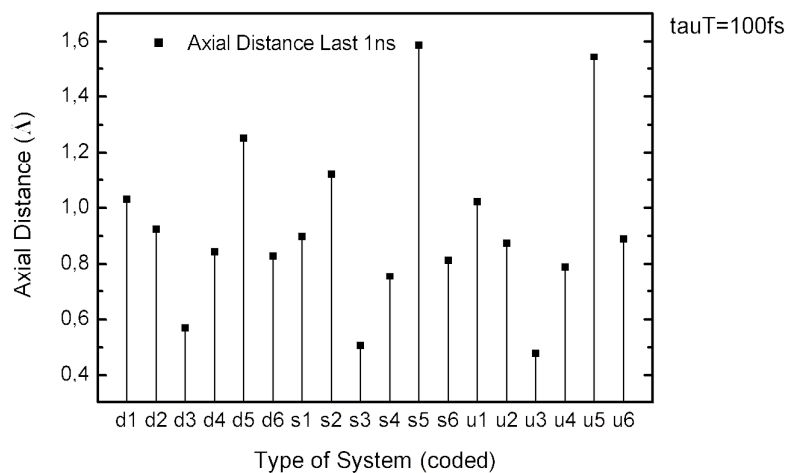
3.3.4. Διαδικασία επιλογής κατάλληλων απεικονίσεων

Προκειμένου να διαπιστωθεί εάν τα συστήματα που προσομοιώθηκαν αντιστοιχούν σε ρεαλιστικά συστήματα, όπως αυτά περιγράφονται βάσει των πειραματικών μετρήσεων, κατέστη απαραίτητο να υπολογιστούν μια σειρά από

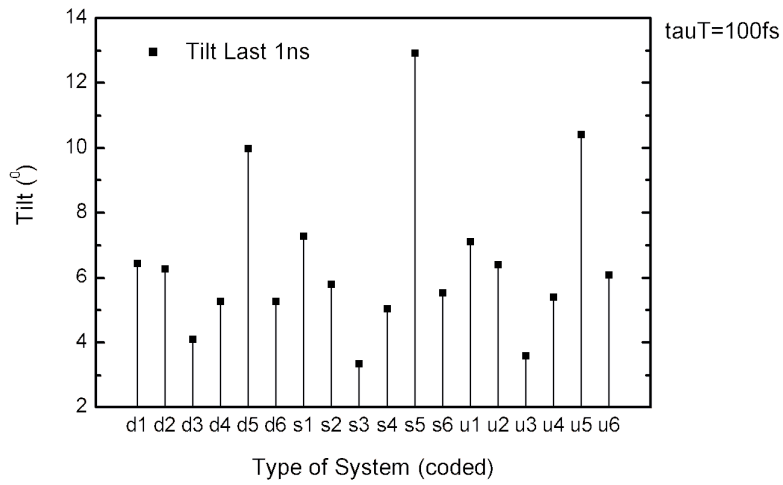
χαρακτηριστικές ιδιότητες, οι οποίες συγκρίθηκαν με τα υπάρχοντα δεδομένα της βιβλιογραφίας.

Σύμφωνα με τους Tomovic και συνεργάτες [13], στο υποκατεστημένο με γραμμικό δωδεκάνιο υπερφαινυλένιο δεν παρουσιάζεται κλίση των στηλών. Συνεπώς το ζητούμενο από τα πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας είναι η κλίση των δισκόμορφων πυρήνων να είναι ελάχιστη. Επιπλέον, επιβάλλουμε την απαίτηση η κάθετη απόσταση του κέντρου μάζας από τον άξονα της κάθε στήλης επίσης να είναι ελάχιστη, προαπαιτούμενο της καλής διευθέτησης των μεσογόνων εντός της στήλης.

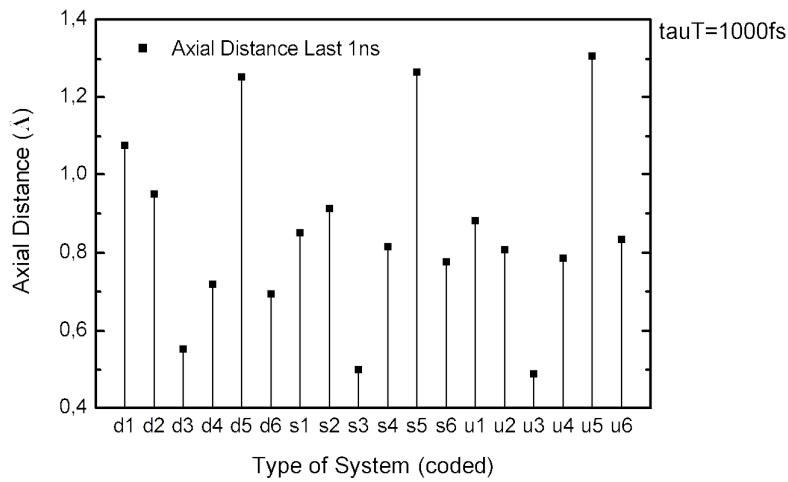
Στα διαγράμματα που ακολουθούν φαίνονται τα αποτελέσματα της κλίσης και της αξονικής απόστασης για τις 18 αρχικές γεωμετρίες με συντελεστή tau του θερμοστάτη Berendsen τόσο 100fs όσο και 1000fs. Η κωδική ονομασία των συστημάτων έχει ως εξής: με τα γράμματα d, s και u αναφερόμαστε στα συστήματα diablo, star και up-down αντίστοιχα, ενώ η αρίθμηση από ένα μέχρι έξι αντιστοιχεί στις διαμορφώσεις μηδενικής στρέψης, τυχαίας en masse στρέψης, ελίκων 20°, 30° και 60° και τυχαίας στρέψης του κάθε μορίου.



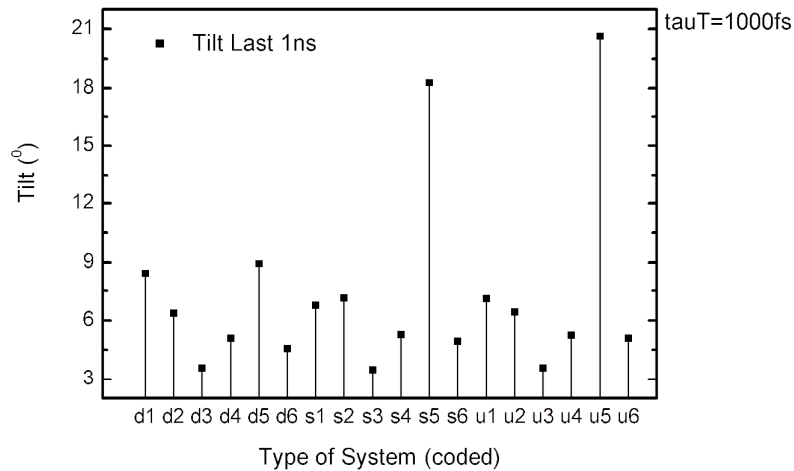
Διάγραμμα 3.8: Ραβδόγραμμα της αξονικής απόστασης για όλα τα συστήματα με σταθερά χρόνου ελέγχου της θερμοκρασίας tau=100fs.



Διάγραμμα 3.9: Ραβδόγραμμα της κλίσης για όλα τα συστήματα με σταθερά χρόνο ελέγχου της θερμοκρασίας $\tau=100\text{fs}$.

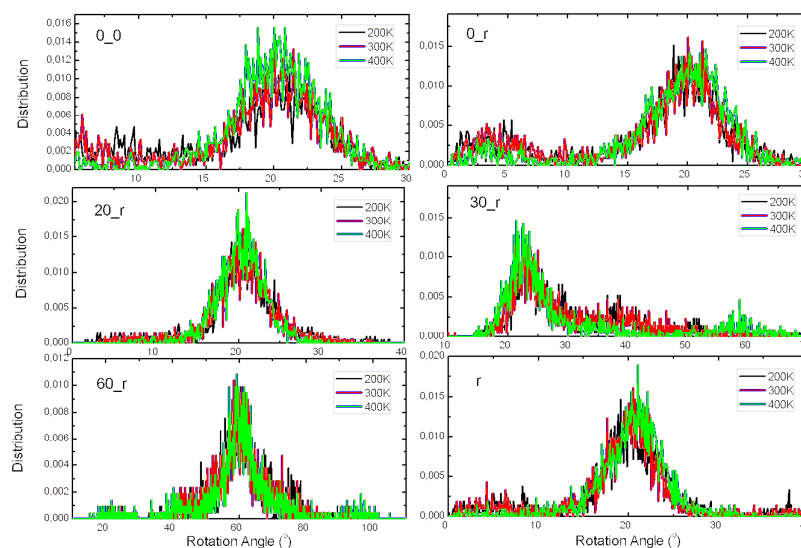


Διάγραμμα 3.10: Ραβδόγραμμα της αξονικής απόστασης για όλα τα συστήματα με σταθερά χρόνο ελέγχου της θερμοκρασίας $\tau=1000\text{fs}$.



Διάγραμμα 3.11: Ραβδόγραμμα της κλίσης για όλα τα συστήματα με σταθερά χρόνου ελέγχου της θερμοκρασίας $\tau=1000\text{fs}$.

Από την ολική εικόνα που παίρνουμε από τα παραπάνω διαγράμματα, προκύπτει το συμπέρασμα ότι οι απεικονίσεις d3, s3 και u3 είναι οι πιο κατάλληλες αναφορικά με τις δύο απαιτήσεις που τέθηκαν. Οι απεικονίσεις αυτές αντιστοιχούν σε διαμορφώσεις έλικας 20° εντός της στήλης για τις τρεις δυνατές διαμορφώσεις των πλευρικών αλυσίδων. Η επιλογή των ελικόμορφων διαμορφώσεων με γωνία στρέψης 20° ενισχύθηκε επιπλέον από το γεγονός ότι σχεδόν όλα τα συστήματα κατά τη θέρμανσή τους σχημάτισαν αβίαστα αυτό το συγκεκριμένο προφίλ έλικας, όπως φαίνεται και στα διαγράμματα της γωνίας στρέψης που ακολουθούν. Τέλος, βρέθηκε ότι η διαφορετική παραμετροποίηση του θερμοστάτη δεν επηρεάζει τις τελικές διαμορφώσεις.



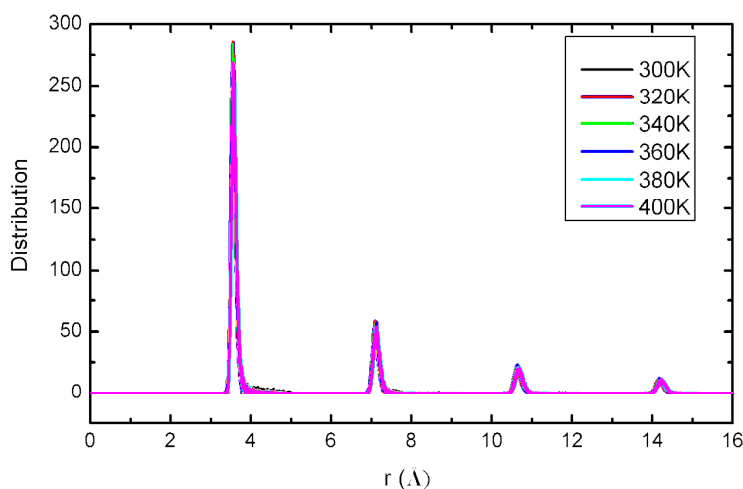
Διάγραμμα 3.12: Κατανομή της γωνίας στρέψης για τρεις θερμοκρασίες.

Κεφάλαιο 4: Αποτελέσματα

Στο παρόν κεφάλαιο θα αναλυθούν τα αποτελέσματα για το σύστημα που βρέθηκε ότι ανταποκρίνεται καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα. Το σύστημα αυτό είναι το up down 3, που αντιστοιχεί σε έλικα 20° και αρχικό προσανατολισμό αλυσίδων πάνω-κάτω σε σχέση με τον πολυαρωματικό δίσκο. Το κεφάλαιο χωρίζεται σε τρία μέρη που αντιστοιχούν στις δομικές, δυναμικές και μηχανικές ιδιότητες που υπολογίστηκαν. Οι αναλύσεις πραγματοποιούνται για τρεις σειρές μετρήσεων. Η πρώτη είναι για ισοβαρή διεργασία σε θερμοκρασιακό εύρος 300-400K με βήμα θέρμανσης 20K, ενώ η δεύτερη και η τρίτη αφορούν στη συμπίεση και στην εκτόνωση σε σταθερή θερμοκρασία (300K) και μεταβολή πίεσης από ατμοσφαιρική σε συμπιεστική πίεση 200atm και αποσυμπιεστική πίεση 200atm αντίστοιχα με βήμα 50atm.

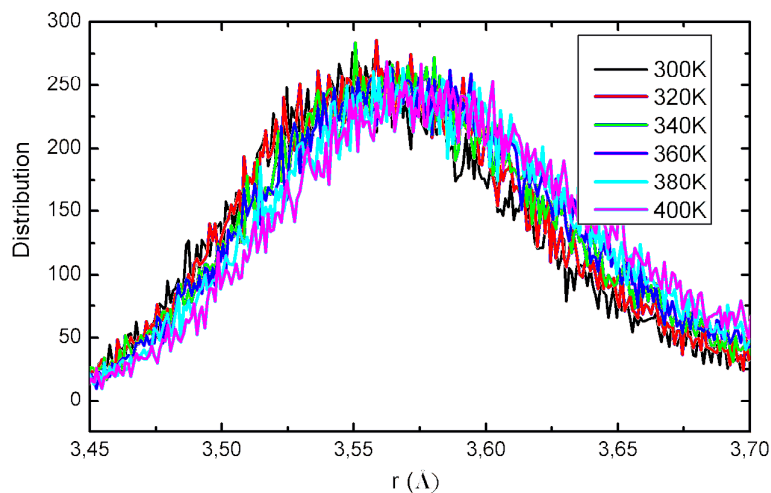
4.1 Δομικές Ιδιότητες

Οι δομικές ιδιότητες που εξετάζονται είναι κατά σειρά: η απόσταση των δίσκων εντός κάθε μοριακής στήλης καθώς και η απόσταση των ίδιων των στηλών, η γωνία στρέψης μεταξύ δύο διαδοχικών δίσκων, η επιπεδότητα του δίσκου μέσω κατάλληλης διέδρης γωνίας, η κάθετη απόσταση από την αξονική διεύθυνση, η γωνία κλίσης των επιπέδων και τα θεωρητικά φάσματα XRD σε ισορροπία.



Διάγραμμα 4.1: Συνάρτηση ακτινικής κατανομής στη διεύθυνση z για τον υπολογισμό της απόστασης μεταξύ των δίσκων εντός κάθε στήλης σε θερμοκρασίες 300-400K και πίεση 1atm.

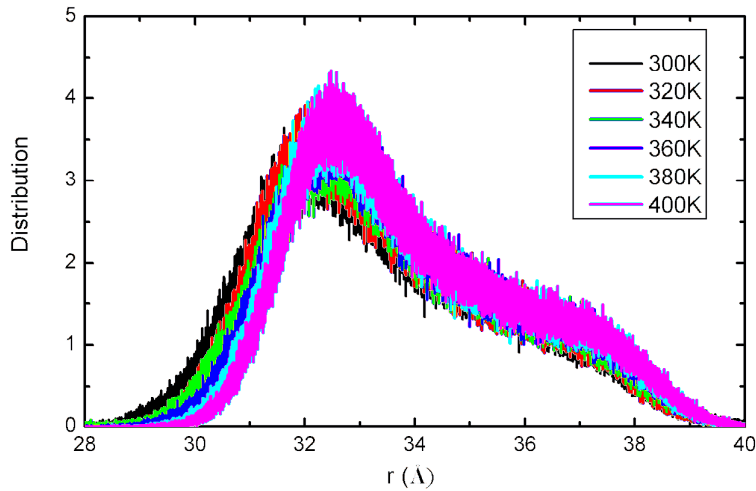
Προκειμένου να βρεθεί η απόσταση δύο γειτονικών δίσκων εντός της ίδιας στήλης, εξάγεται η συνάρτηση ακτινικής κατανομής κατά τη z διεύθυνση. Η κάθε μία κορυφή του προηγούμενου διαγράμματος αντιστοιχεί στην ύπαρξη γειτονικών μορίων σε αποστάσεις κατά την αξονική διεύθυνση. Η πρώτη αντιστοιχεί στην απόσταση 1^{ου} γείτονα, η δεύτερη σε 2^{ου} κ.ο.κ.. Δύο διαδοχικοί δίσκοι εμφανίζονται σε αποστάσεις κοντά στα 3,55Å σε θερμοκρασία 300K, ενώ οι αποστάσεις αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Για την καλύτερη εποπτεία της επίδρασης της θερμοκρασίας στην απόσταση των πυρήνων παρουσιάζεται και η πρώτη κορυφή της συνάρτησης ακτινικής κατανομής, μεγεθυμένη.



Διάγραμμα 4.2: Μεγέθυνση της RDF από 3,45 μέχρι 3,70 Å.

Από το Διάγραμμα 4.2 γίνεται φανερό ότι η απόσταση των γειτονικών δίσκων αυξάνεται κατά τρόπο ανάλογο της θερμοκρασίας, καθώς οι κατανομές μετατοπίζονται προς τα αριστερά. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη θερμική διαστολή του συστήματος.

Για τον υπολογισμό της απόστασης των στηλών εφαρμόζεται η συνάρτηση ακτινικής κατανομής αποκλειστικά στο επίπεδο xy που είναι κάθετο στην αξονική διεύθυνση. Τα αποτελέσματα των συναρτήσεων RDF εμφανίζονται ακολούθως.



Διάγραμμα 4.3: Συνάρτηση ακτινικής κατανομής στο επίπεδο x-y για την εύρεση της απόστασης των στηλών συναρτήσει της θερμοκρασίας για σταθερή πίεση 1 atm. Παρατηρείται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί μία σχετική μετατόπιση των κατανομών προς μεγαλύτερες αποστάσεις. Το εύρος και η ένταση των κορυφών δεν διαφοροποιείται σημαντικά, υποδεικνύοντας τη μαζική κίνηση των κίωνων και των δίσκων με την αύξηση της θερμοκρασίας. Τα αποτελέσματα των αποστάσεων δίσκων και στηλών εμφανίζονται στον πίνακα 4.1 που ακολουθεί.

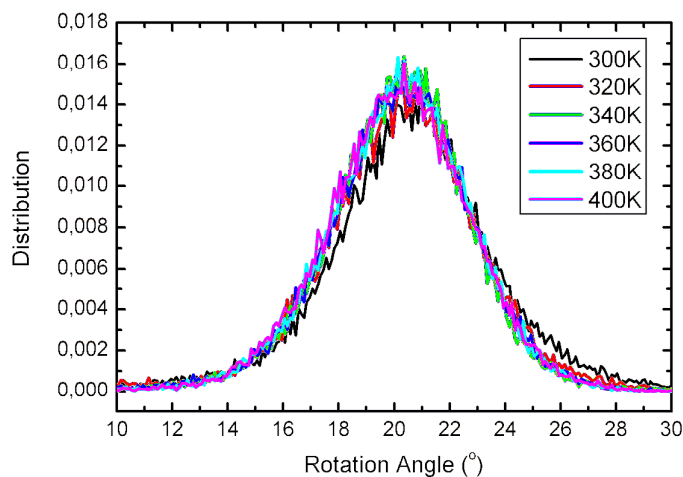
Πίνακας 4.1: Αποστάσεις γειτονικών δίσκων και στηλών σε διάφορες θερμοκρασίες.

Θερμοκρασία (K)	Απόσταση δίσκων (Å)	Σφάλμα (Å)	Απόσταση στηλών (Å)	Σφάλμα (Å)
300	3,55	3,75E-04	32,43	3,40E-03
320	3,55	2,98E-04	32,53	3,54E-03
340	3,56	2,89E-04	32,64	3,75E-03
360	3,56	2,71E-04	32,75	3,47E-03
380	3,56	3,04E-04	32,78	3,77E-03
400	3,57	3,26E-04	32,86	3,84E-03

Τα δεδομένα της βιβλιογραφίας [1,13], υποδεικνύουν αποστάσεις κοντά στα 3,4Å σε θερμοκρασία 300K, η οποία είναι χαρακτηριστική τιμή στοίβαξης π-π. Η απόσταση δύο γειτονικών στηλών, που υπολογίστηκε μέσω RDF για την ίδια θερμοκρασία ανέρχεται στα 3,55Å. Συνεπώς η απόκλιση από τα πειραματικά ανέρχεται στο 4,41%. Η αντίστοιχη απόσταση γειτονικών στηλών είναι 31,9Å σε

θερμοκρασία 300K και η αντίστοιχη τιμή υπολογίσθηκε στα 32,43Å, με απόκλιση 1,66% από τη πειραματική τιμή. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης είναι σε καλή συνέπεια με τα πειραματικά, ενισχύοντας την αξιοπιστία της μεθόδου.

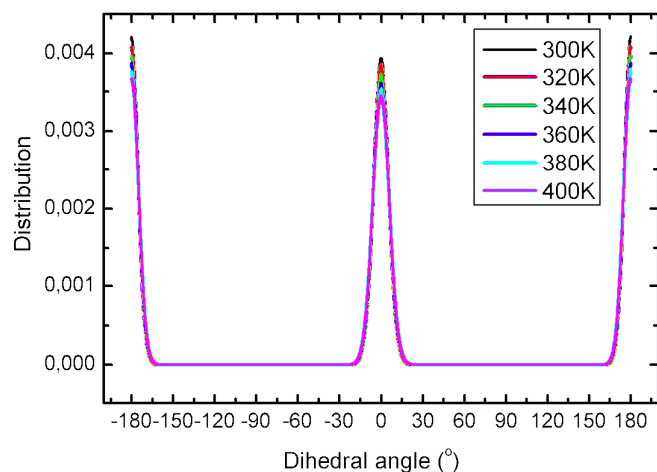
Στο διάγραμμα που ακολουθεί φαίνεται η κατανομή της γωνίας στρέψης στην περίπτωση της σταδιακής θέρμανσης των συστημάτων.



Διάγραμμα 4.4: Κατανομή γωνίας στρέψης των δισκόμορφων μορίων σε εύρος θερμοκρασίας 300-400K και πίεση 1 atm.

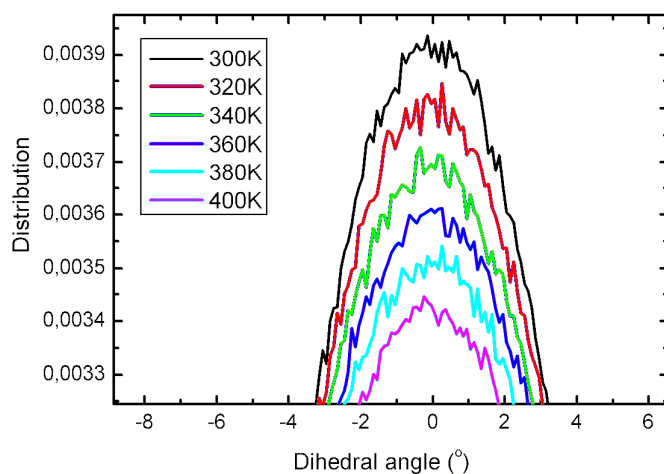
Η γωνία στρέψης διατηρείται κοντά στις 20° για όλο το θερμοκρασιακό εύρος της ανάλυσης.

Η απόκλιση του πολυαρωματικού πυρήνα από την επιπεδότητα μπορεί να εξεταστεί μέσω της κατανομής της διέδρης γωνίας CB-CB-CB-CB των ατόμων του πολυαρωματικού πυρήνα. Στα γραφήματα που ακολουθούν εμφανίζεται η κατανομή αυτής της διέδρης για το θερμοκρασιακό εύρος 300K έως 400K.



Διάγραμμα 4.5: Κατανομή της διέδρης CB-CB-CB-CB σε εύρος θερμοκρασίας από 300K έως 400K με βήμα 20K υπό σταθερή πίεση 1 atm.

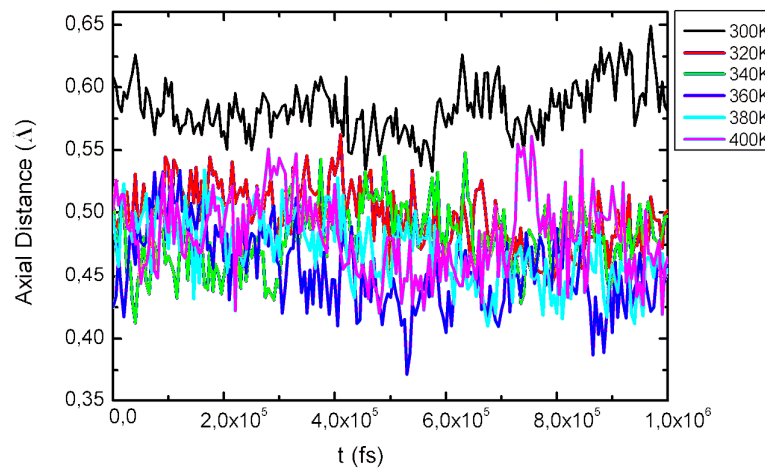
Όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα, η διέδρη έχει κατανομή γύρω από το μηδέν. Το γεγονός αυτό καταδεικνύει την επιπεδότητα του πυρήνα του μορίου και είναι χαρακτηριστικό γνώρισμα των δισκόμορφων συστημάτων. Η εξάρτηση του φαινομένου από τη θερμοκρασία γίνεται ευκολότερα αντιληπτή μέσω της εστίασης στην κορυφή της κατανομής.



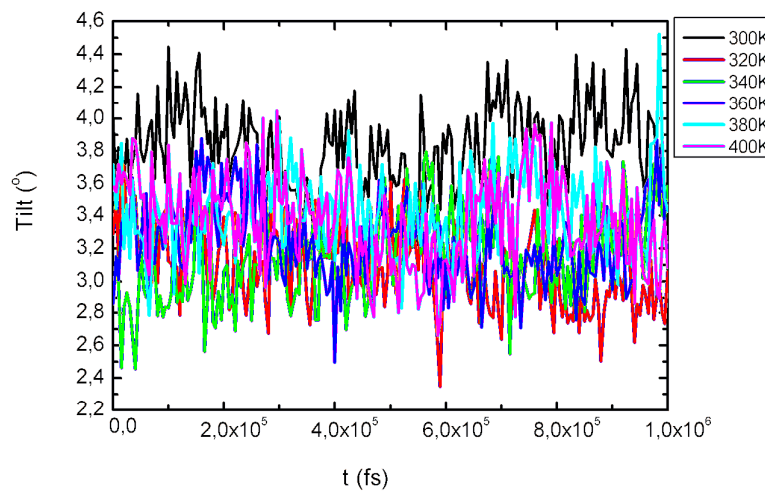
Διάγραμμα 4.6: Μεγέθυνση στην κορυφή της διέδρης CB-CB-CB-CB για τον καθορισμό της επίδρασης της θερμοκρασίας στην επιπεδότητα του δισκόμορφου πυρήνα.

Από το παραπάνω γράφημα προκύπτει ότι η αύξηση της θερμοκρασίας επιδρά αρνητικά στην επιπεδότητα του μορίου. Για όλο το εύρος θερμοκρασιών η κατανομή έχει κέντρα τις 0° και τις 180° , αλλά η μείωση της έντασης των κορυφών υποδεικνύει την εντονότερη απόκλιση από τη επιπεδότητα του δισκόμορφου πολυαρωματικού πυρήνα με τη αύξηση της θερμοκρασίας.

Οι κατανομές της αξονικής απόστασης και της κλίσης των δισκόμορφων πυρήνων σε σχέση με την αξονική διεύθυνση εμφανίζονται ακολούθως. Όλες οι γραφικές παραστάσεις αναφέρονται στο τελευταίο 1ns κάθε τροχιάς σε ισορροπία.

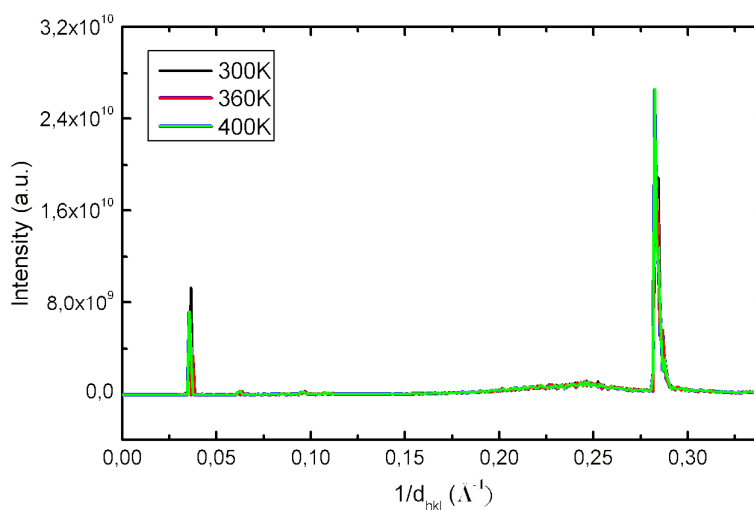


Διάγραμμα 4.7: Απόσταση από την αξονική διεύθυνση συναρτήσει του χρόνου προσομοίωσης σε διάφορα τιμές θερμοκρασίας μεταξύ 300-400K στο τελευταίο 1ns σε ισορροπία.



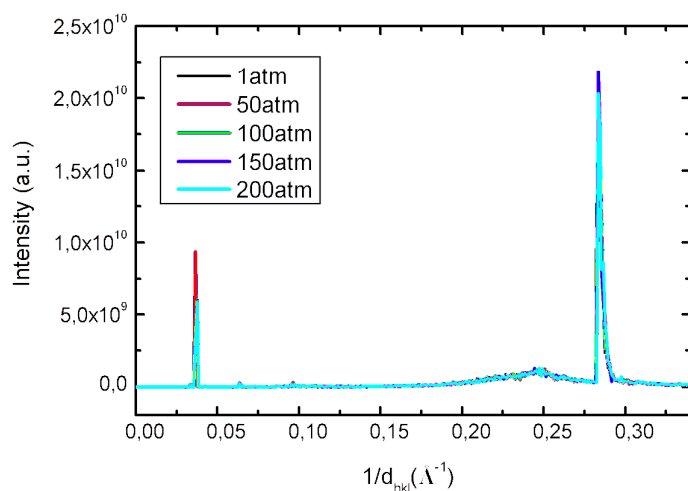
Διάγραμμα 4.8: Κλίση των δισκόμορφων πυρήνων συναρτήσει του χρόνου προσομοίωσης για διάφορες τιμές θερμοκρασίας.

Όπως γίνεται αντιληπτό, η αξονική απόσταση κυμαίνεται μεταξύ 0,4 και 0,6 Å και η κλίση των δίσκων μεταξύ 2-4°. Οι αποκλίσεις αυτές, από την πλήρως ευθυγραμμισμένη στήλη με παράλληλους δίσκους, οφείλονται στη υγροκρυσταλλική φύση του μορίου του υπερφαινυλενίου. Οι παρατηρούμενες διακυμάνσεις των ποσοτήτων οφείλονται στη θερμική κίνηση των δίσκων. Οι μέγιστες τιμές αξονικής απόστασης και κλίσης λαμβάνονται σε θερμοκρασία 300K, ενώ για υψηλότερες θερμοκρασίες δεν φαίνεται να επηρεάζεται η ποσότητα αυτή.

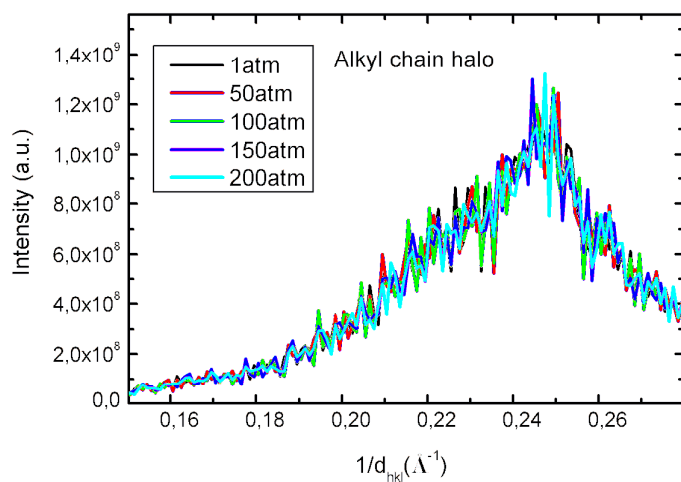


Διάγραμμα 4.9: Φάσμα περίθλασης ακτίνων X συναρτήσει της θερμοκρασίας. Παρατηρούμε ότι η θέρμανση προκαλεί μετατόπιση του φάσματος προς τα μικρά κυματανύσματα

Εξετάστηκε επίσης και η επίδραση συμπιεστικής και αποσυμπιεστικής τάσης στα δομικά χαρακτηριστικά του συστήματος σε θερμοκρασία δωματίου, εντός της ελαστικής περιοχής. Κύριο χαρακτηριστικό είναι ότι δεν παρατηρείται καμία σοβαρή μεταβολή σε δομή και συμμετρία. Παραθέτουμε χαρακτηριστικά το θεωρητικό φάσμα XRD κατά τη συμπίεση.



Διάγραμμα 4.10: Φάσμα περίθλασης ακτίνων X συναρτήσει συμπιεστικής πίεσης. Παρατηρούμε ότι ουσιαστική μεταβολή υπάρχει στην 100 κορυφή, στα μικρά κυματανύσματα.

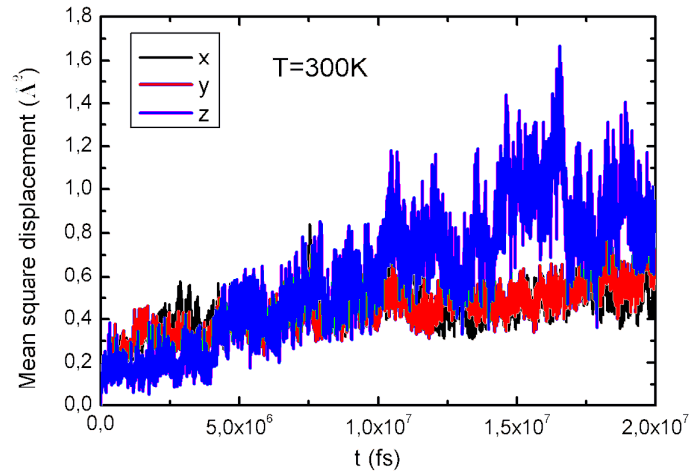


Διάγραμμα 4.11: Φάσμα περίθλασης ακτίνων X στην άμορφη περιοχή των γραμμικών αλυσίδων δωδεκανίου συναρτήσει συμπιεστικής πίεσης.

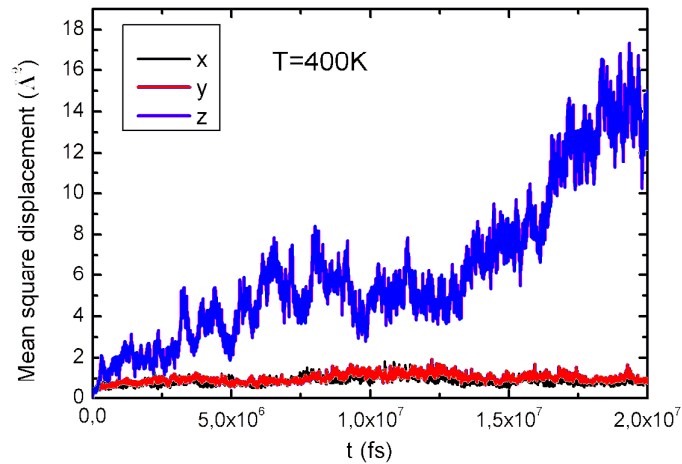
4.2 Δυναμικές Ιδιότητες

Οι δυναμικές ιδιότητες που μελετώνται επικεντρώνονται στη μεταφορική κίνηση των μορίων μέσω της μελέτης συναρτήσεων μέσης τετραγωνικής μετατόπισης των μορίων καθώς και στην κίνηση των πολυαρωματικών πυρήνων μέσω μελετών αποσυσχέτισης χαρακτηριστικών διανυσμάτων.

Η μέση τετραγωνική μετατόπιση είναι ένα μέγεθος που ποσοτικοποιεί την κινητικότητα των μορίων. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών που εμφανίζονται στα διαγράμματα που ακολουθούν αφορούν τις τρεις διευθύνσεις του συστήματος που είναι παράλληλες με τις ακμές της κυψελίδας της προσομοίωσης. Κύριος στόχος της μελέτης αυτής είναι η επίδραση της θερμοκρασίας στη μεταφορική κίνηση των μορίων.



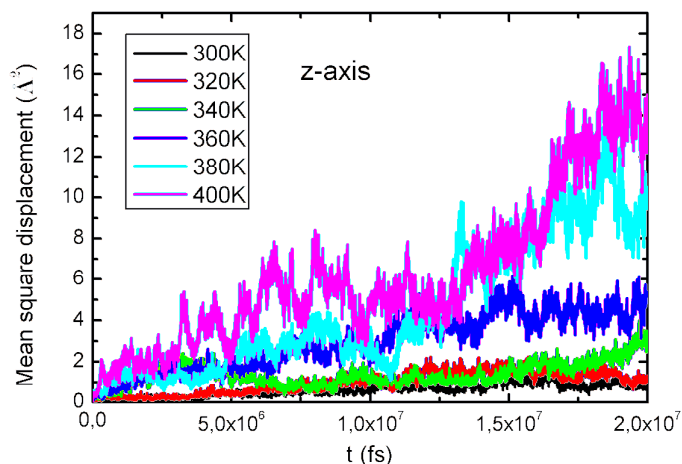
Διάγραμμα 4.12: Μέση τετραγωνική μετατόπιση σε θερμοκρασία 300K και πίεση 1 atm.



Διάγραμμα 4.13: Μέση τετραγωνική μετατόπιση σε θερμοκρασία 300K και πίεση 1 atm.

Η σταθεροποίηση των συνιστωσών x και y κοντά στη μονάδα οδηγεί στο συμπέρασμα ότι εμφανίζεται μικρή κινητικότητα προς αυτούς τους άξονες. Αντίθετα, παρατηρείται μία αυξητική τάση κατά τη διεύθυνση z . Το γεγονός αυτό οφείλεται

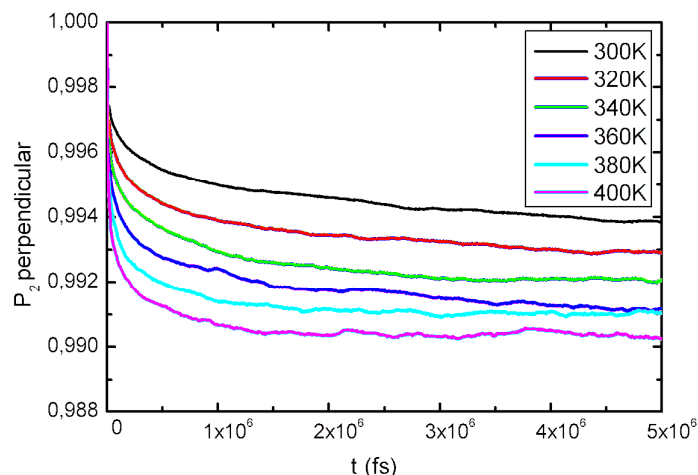
στην κίνηση των στηλών κατά την αξονική διεύθυνση. Δεδομένου ότι η κινητικότητα κατά τον άξονα z παρουσιάζει διαφοροποιήσεις από τις άλλες δύο διευθύνσεις, κρίθηκε αναγκαίο να εξεταστεί η επίδραση της θερμοκρασίας κατά τον άξονα αυτόν με μεγαλύτερη λεπτομέρεια.



Διάγραμμα 4.14: Μέση τετραγωνική μετατόπιση κατά την αξονική διεύθυνση για διάφορες θερμοκρασίες.

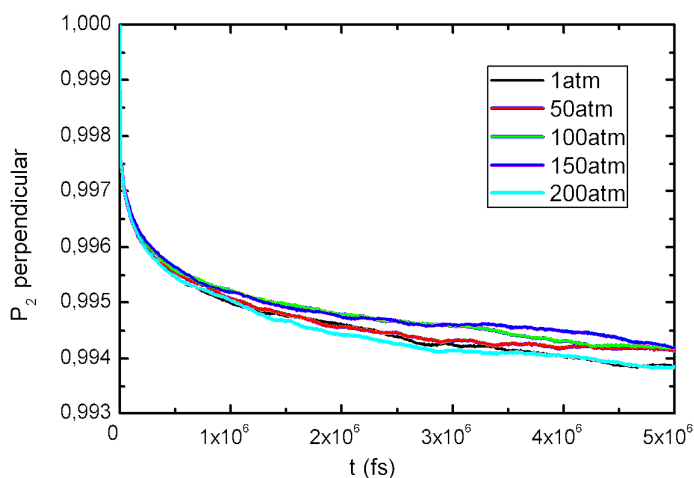
Από το παραπάνω διάγραμμα γίνεται αντιληπτό ότι η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε σταδιακή αύξηση της μέσης τετραγωνικής μετατόπισης. Το σύστημα παρουσιάζει υγροκρυσταλλική συμπεριφορά σε όλο το εύρος της θερμοκρασίας που εξετάζεται. Ειδικότερα στις υψηλές θερμοκρασίες (380K και 400K) η μετατόπιση τείνει να λάβει τιμές μεγαλύτερης τάξης μεγέθους από τις ψυχρότερες.

Συνεχίζουμε με τη μελέτη των δυναμικών ιδιοτήτων που σχετίζονται με διάφορα χαρακτηριστικά διανύσματα των μορίων. Το κάθετο στο πολυαρωματικό επίπεδο διάνυσμα παρέχει πληροφορίες για την κλίση ως προς την αξονική διεύθυνση. Το πολυώνυμο Legendre 2^{ου} βαθμού της γωνίας του κάθετου διανύσματος με τον εαυτό του εμφανίζεται στα γραφήματα που ακολουθούν για τις περιπτώσεις της σταδιακής θέρμανσης σε μία ατμόσφαιρα αλλά και στην περίπτωση της συμπίεσης σε θερμοκρασία δωματίου.



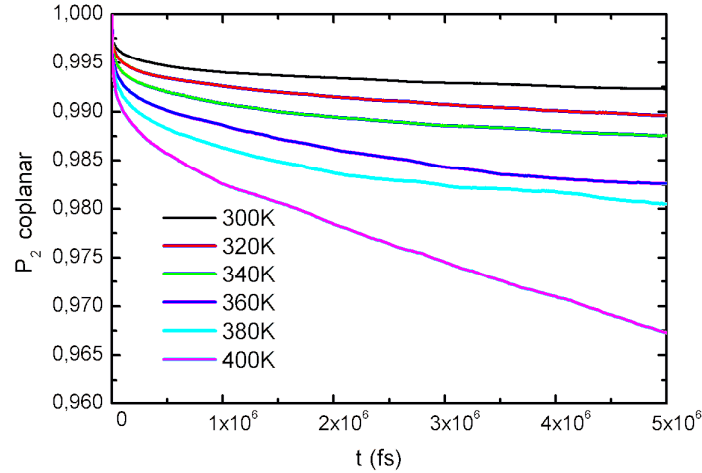
Διάγραμμα 4.15: Χρονική εξέλιξη του πολυώνυμου Legendre 2^{ου} βαθμού για το κάθετο διάνυσμα σε διάφορες θερμοκρασίες και σταθερή πίεση 1atm.

Είναι φανερό ότι η κινητικότητα του διανύσματος μεταβάλλεται κατά ανάλογο τρόπο της θερμοκρασίας. Στο γράφημα που ακολουθεί εμφανίζεται το πολυώνυμο πολυώνυμου Legendre 2^{ου} βαθμού για το κάθετο διάνυσμα στην περίπτωση της εκτόνωσης και σε σταθερή θερμοκρασία 300K. Η συμπεριφορά στην συμπίεση του υλικού είναι παρόμοια με την εκτόνωση.



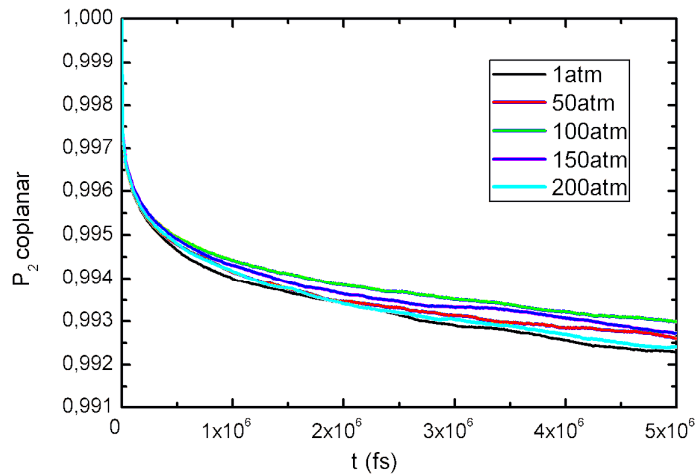
Διάγραμμα 4.16: Χρονική εξέλιξη του πολυώνυμου Legendre 2^{ου} βαθμού για το κάθετο διάνυσμα σε διάφορες συμπιεστικές πιέσεις και σταθερή θερμοκρασία 300K.

Το πολυώνυμο Legendre 2^{ου} βαθμού του παράλληλου διανύσματος στο επίπεδο του δισκόμορφου μορίου ποσοτικοποιεί την στροφική κινητικότητα των δίσκων εντός της στήλης.



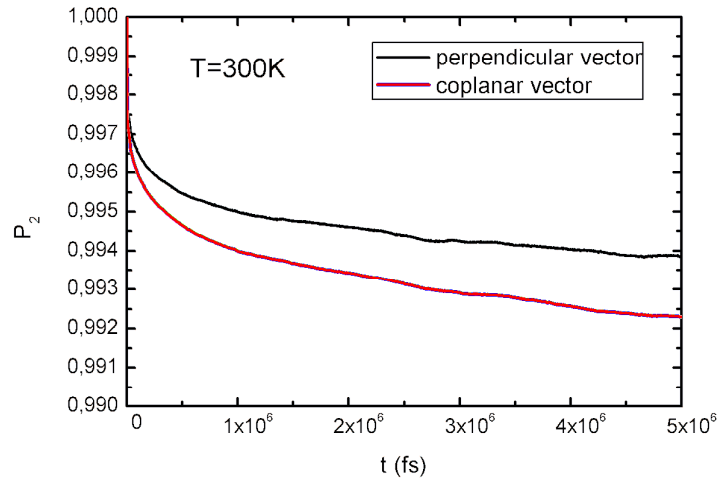
Διάγραμμα 4.17: Χρονική εξέλιξη του πολυώνυμου Legendre 2^{ου} βαθμού για το συνεπίπεδο διάνυσμα σε διάφορες θερμοκρασίες από 300-400K και σταθερή πίεση 1atm.

Η περιστροφική κίνηση των δίσκων είναι εντονότερη στις υψηλότερες θερμοκρασίες. Η επίδραση της πίεσης φαίνεται στο διάγραμμα που ακολουθεί.

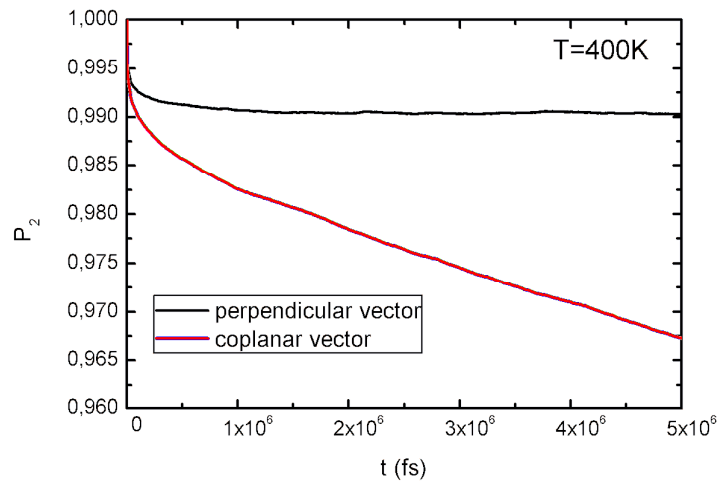


Διάγραμμα 4.18: Χρονική εξέλιξη του πολυώνυμου Legendre 2^{ου} βαθμού για το συνεπίπεδο διάνυσμα στην περίπτωση της συμπίεσης και σε σταθερή θερμοκρασία 300K.

Προκειμένου να διαπιστωθεί η επίδραση της θερμοκρασίας στο κάθετο και στο συνεπίπεδο διάνυσμα, σχεδιάζονται σε κοινό διάγραμμα για δύο χαρακτηριστικές θερμοκρασίες 300K και 400K αντίστοιχα οι σχετικές συναρτήσεις αποσυσχέτισης.



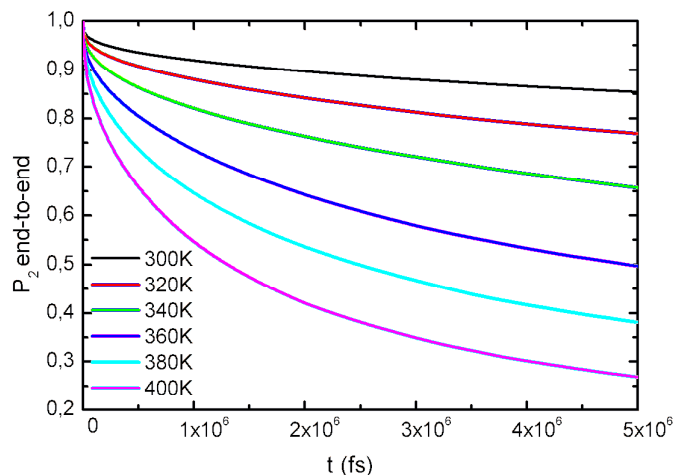
Διάγραμμα 4.19: Αποσυσχέτιση του κάθετου διανύσματος και του συνεπίπεδου διανύσματος σε θερμοκρασία 300K και πίεση 1atm.



Διάγραμμα 4.20: Αποσυσχέτιση του κάθετου διανύσματος και του συνεπίπεδου διανύσματος σε θερμοκρασία 300K και πίεση 1atm.

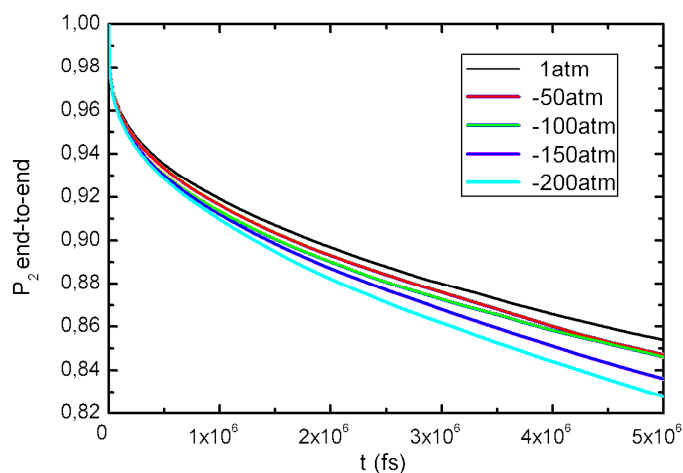
Η βασική παρατήρηση είναι ότι το συνεπίπεδο διάνυσμα αποσυσχετίζεται ταχύτερα από το κάθετο διάνυσμα.

Για την εκτίμηση της κινητικότητας των πλευρικών αλυσίδων δωδεκανίου χρησιμοποιήθηκαν τα πολυώνυμα Legendre 2^{ου} βαθμού στο από άκρο σε άκρο διάνυσμα, δηλαδή το διάνυσμα που συνδέει έναν άνθρακα πρόσδεσης πλευρικού υποκαταστάτη (CA) με το τερματικό μόριο μεθυλίου (CH₃) της αλυσίδας δωδεκανίου. Στο παρακάτω γράφημα αποτυπώνεται η εξάρτηση του πολυωνύμου Legendre 2^{ου} βαθμού ως προς τη θερμοκρασία.



Διάγραμμα 4.21: Χρονική εξέλιξη του πολυωνύμου Legendre 2^{ου} για το από άκρο σε άκρο διάνυσμα συναρτήσει της θερμοκρασίας σε πίεση 1atm.

Είναι φανερό ότι η θερμοκρασία επιδρά ισχυρά στην κινητικότητα των αλυσίδων. Στους 300K το διάνυσμα παρουσιάζει έντονη συσχέτιση σε αντίθεση με την θερμοκρασία των 400K όπου εμφανίζεται μεγάλη αποσυσχέτιση. Το φαινόμενο εξαρτάται και από τις μεταβολές της πίεσης όπως φαίνεται στα διάγραμμα της εκτόνωσης που ακολουθεί.



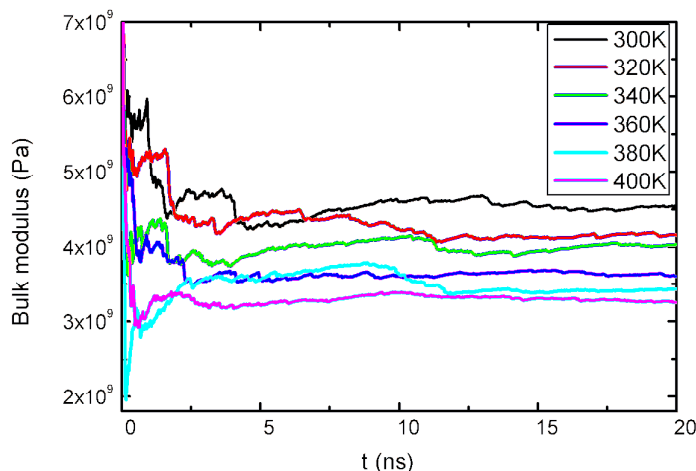
Διάγραμμα 4.22: Χρονική εξέλιξη του πολυωνύμου Legendre 2^{00} για το από άκρο σε άκρο διάνυσμα συναρτήσει της πίεσης σε σταθερή θερμοκρασία 300K.

Συγκρίνοντας το διάγραμμα θερμοκρασιακής εξάρτησης και εκτόνωσης συμπεραίνεται ότι η μεταβολή της πίεσης αυξάνει την κινητικότητα των αλυσίδων. Για το συγκεκριμένο εύρος πίεσης φαίνεται να υπάρχει επίδραση στην κινητικότητα των αλυσίδων σε μικρότερο βαθμό από ό,τι από -τη θερμοκρασία, καθώς τα πολυώνυμα τείνουν να σταθεροποιηθούν σε μεγαλύτερες τιμές.

4.3 Μηχανικές Ιδιότητες

Η μηχανική ιδιότητα που εξετάζεται είναι το μέτρο ελαστικότητας όγκου. Τα αποτελέσματα εξήχθησαν με δύο μεθόδους. Η πρώτη αφορά τη θεωρία διακυμάνσεων του όγκου σε ισορροπία και η δεύτερη εικονικά πειράματα τάσης-παραμόρφωσης.

Η θεωρία διακυμάνσεων όγκου αποτελεί μία μέθοδο υπολογισμού του μέτρου ελαστικότητας συστημάτων που βρίσκονται στην ισορροπία. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την εφαρμογή της μεθόδου εμφανίζονται στο παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 4.23: Μέτρο ελαστικότητας όγκου συναρτήσει του χρόνου προσομοίωσης σε διάφορες θερμοκρασίες μεταξύ 300 και 400K σε πίεση 1atm.

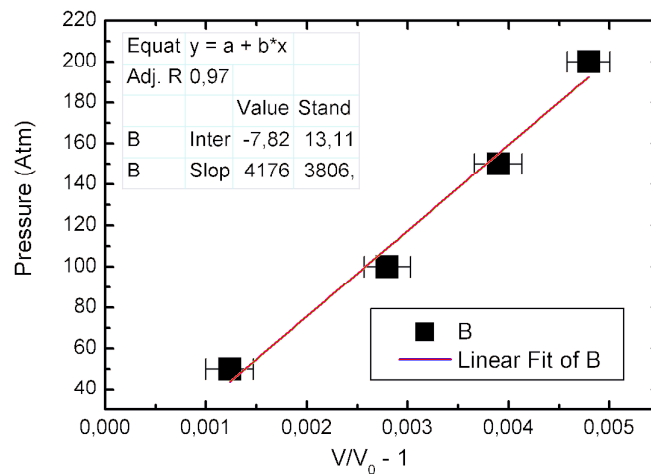
Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, η αύξηση της θερμοκρασία προκαλεί σταδιακή μείωση του μέτρου ελαστικότητας όγκου, δηλαδή το υλικό γίνεται πιο μαλακό. Το μέτρο ελαστικότητας όγκου λαμβάνει τιμές μεταξύ 3 και 4,5 GPa, ανάλογα με τη θερμοκρασία. Οι αρχικές διακυμάνσεις που παρατηρούνται στο διάγραμμα οφείλονται στη μικρή δειγματοληψία δεδομένων όγκου, λόγω του περιορισμένου αριθμού βημάτων της προσομοίωσης. Αντίθετα, όσο η τροχιά εξελίσσεται στο χρόνο, ο αριθμός των δεδομένων που χρησιμοποιούνται αυξάνεται και οι μετρούμενη ποσότητα τείνει να λάβει σταθεροποιημένες τιμές. Η εφαρμογή της θεωρίας διακυμάνσεων όγκου προϋποθέτει την καλή εξισορρόπηση των συστημάτων.

Προκείμενου να ελεγχθεί η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων της μεθόδου των διακυμάνσεων του όγκου, πραγματοποιείται εξαγωγή του μέτρου ελαστικότητας μέσω εικονικών πειραμάτων τάσης παραμόρφωσης. Στόχος της μεθόδου είναι να υπολογιστεί η απόκλιση του όγκου συναρτήσει της ασκούμενης πίεσης. Για το λόγο αυτό παράγονται τροχιές σε διαφορετικές πιέσεις και όταν εξισορροπήσουν, μετράται η ποσοστιαία μεταβολή στον όγκο στην εκάστοτε ασκούμενη πίεση. Εάν τα σημεία που προκύπτουν αναπαρασταθούν σε καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων, με τετμημένη την απόκλιση του όγκου και τεταγμένη την πίεση, τότε η κλίση της ευθείας που συνδέει τα σημεία αυτά αποτελεί το μέτρο ελαστικότητας όγκου. Τα αποτελέσματα των εικονικών πειραμάτων τάσης παραμόρφωση φαίνονται στον Πίνακα 4.2 που ακολουθεί.

Πίνακας 4.2: Αποτελέσματα εικονικών πειραμάτων τάσης-παραμόρφωσης.

V/V_0-1	P (atm)	V/V_0-1 error
0,000000	1	0,000230
0,001234	50	0,000236
0,002797	100	0,000230
0,003898	150	0,000236
0,004793	200	0,000210

Αναπαριστώντας τα παραπάνω σημεία στο διάγραμμα ($V/V_0-1, P$) προκύπτει η ζητούμενη ευθεία.



Διάγραμμα 4.24: Η πίεση ως προς τη ποσοστιαία μεταβολή όγκου.

Με προσαρμογή ελαχίστων τετραγώνων βρίσκεται η κλίση ίση με $41763,28 \pm 3806,21$ atm. Μετατρέποντας την τιμή αυτή σε GPa προκύπτει ότι το μέτρο ελαστικότητας όγκου ισούται με $4,23 \pm 0,39$ GPa. Η αντίστοιχη τιμή που βρέθηκε μέσω της θεωρίας διακυμάνσεων όγκου είναι: $4,56 \pm 0,24$ GPa. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι οι δύο μέθοδοι είναι σε συνέπεια, καθώς τα διαστήματα εμπιστοσύνης συναληθεύουν.

Συμπεράσματα

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας κατέστη για πρώτη φορά εφικτή η υπολογιστική μελέτη συστημάτων υπερφαινουλενίου ($C_{96}H_{24}$) υποκατεστημένο με γραμμικές αλυσίδες δωδεκυλίου ($C_{12}H_{25}$). Η ανάλυση των δομικών, δυναμικών και μηχανικών ιδιοτήτων πραγματοποιήθηκε για ένα εύρος θερμοκρασιών από 300K μέχρι 400K και πιέσεων από -200 έως 200 atm, συνθήκες στις οποίες το σύστημα παρουσιάζει υγροκρυσταλλική συμπεριφορά. Η μέθοδος της Μοριακής Δυναμικής που χρησιμοποιήθηκε, αποτελεί κατάλληλο εργαλείο για τη μελέτη δισκόμορφων συστημάτων. Το εμπειρικό πεδίο δυνάμεων, σε συνδυασμό με τους αλγορίθμους επίλυσης των εξισώσεων κίνησης που χρησιμοποιήθηκαν, αναπαράγουν με σωστό τρόπο τις ιδιότητες του συστήματος σε ικανοποιητική συμφωνία με τα διαθέσιμα δεδομένα της βιβλιογραφίας.

Από τις δεκαοχτώ αρχικές απεικόνιση διαφορετικής γεωμετρίας και συμμετρίας που εξετάστηκαν, αυτή που ανταποκρίνεται πιο ικανοποιητικά στα δεδομένα, είναι η ελικόμορφη διαμόρφωση 20° . Το συμπέρασμα αυτό εξήχθηκε από το λεπτομερή δομικό χαρακτηρισμό και μέσω σύγκρισης με διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα. Η οργάνωση των στηλών σε εξαγωνικό κρυσταλλικό πλέγμα στους 300K σε αντίθεση με την άμορφη φάση των πλευρικών αλκυλικών αλυσίδων, αποδείχθηκε μέσω της εξαγωγής θεωρητικών φασμάτων περίθλασης ακτίνων X και της σύγκρισης τους με πειραματικά φάσματα.

Οι απαιτήσεις των πειραματικών δεδομένων ορίζουν ότι σε θερμοκρασία 300K και ατμοσφαιρική πίεση η απόσταση των δίσκων να είναι κοντά στην απόσταση $3,4\text{\AA}$, τιμή τυπική για στοιβαξη π-π και η απόσταση των στηλών/κίωνων να ανέρχεται στα $31,9\text{\AA}$. Οι τιμές που υπολογίστηκαν είναι $\sim 3,55\text{\AA}$ και $\sim 32,45\text{\AA}$ αντίστοιχα, με απόκλιση της τάξης του 4,41% για την περίπτωση της απόστασης των δίσκων και 1,66% για την απόσταση των στηλών. Δομικά χαρακτηριστικά όπως η γωνία στρέψης της έλικας και η επιπεδότητα των πολυαρωματικών πυρήνων δε μεταβάλλονται αισθητά στο εύρος θερμοκρασίας και πίεσης που εξετάστηκαν. Βασικό δομικό χαρακτηριστικό είναι ο σχηματισμός έλικας 20 μοιρών.

Η μελέτη της δυναμικής του συστήματος πραγματοποιήθηκε μέσω της χρονικής συσχέτισης χαρακτηριστικών διανυσμάτων του συστήματος. Η δονητική και μεταπτωτική ικανότητα των δίσκων ποσοτικοποιήθηκαν με τον υπολογισμό των

συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης των πολυωνύμων Legendre 2^{ου} βαθμού του κάθετου και του παράλληλου στο επίπεδο διάνυσμα. Η κινητικότητα των δικόμορφων μορίων είναι μικρή σε σχέση με την αντίστοιχη κινητικότητα των πλευρικών υποκαταστατών, γεγονός που αποκαλύφθηκε με την ανάλυση των από άκρο σε άκρο διανυσμάτων των αλυσίδων. Η υγροκρυσταλλική συμπεριφορά επιβεβαιώθηκε μέσω συναρτήσεων μοριακής μέσης τετραγωνικής απομάκρυνσης, οι οποίες υποδεικνύουν τη μαζική κίνηση των στηλών κατά μήκος της αξονικής διεύθυνσης.

Το μέτρο ελαστικότητας όγκου προσδιορίστηκε μέσω της μεθόδου διακυμάνσεων του όγκου σε ισορροπία και η εγκυρότητα των υπολογισμών ενισχύθηκε με την πραγματοποίηση εικονικών πειραμάτων τάσης-παραμόρφωσης. Με την πρώτη μέθοδο το μέτρο ελαστικότητας υπολογίστηκε στα $4,23 \pm 0,39$ GPa και με τη δεύτερη στα $4,57 \pm 0,24$ GPa. Η αντίστοιχη τιμή για το πλέον διαδεδομένο δισκόμορφο μόριο HBC, το οποίο έχει υποκατασταθεί με όμοιους υποκαταστάτες δωδεκανίου είναι 1,98 GPa στους 400K στην υγροκρυσταλλική του φάση. Συγκρίνοντας τις δύο τιμές προκύπτει ότι το υπεφαινυλενιο παρουσιάζει μεγαλύτερη σκληρότητα από το HBC, γεγονός που αποδόθηκε στον κατά 2,5 με 3 φορές μεγαλύτερο πολυαρωματικό πυρήνα.

Υλοποιήθηκε επίσης μία καινοτομία στη διαπίστωση της εξισορρόπησης τροχιών Μοριακής Δυναμικής. Ο υπολογισμός της στατιστικής ανεπάρκειας με τη μέθοδο του κυλιόμενου μέσου όρου σε χρονοσειρές θερμοδυναμικών ιδιοτήτων οδηγεί στην ασφαλή εκτίμηση του σφάλματος συσχετισμένων μεγεθών και στην εξέταση του κατά πόσο τα υπό εξέταση συστήματα έχουν φθάσει σε θερμοδυναμική ισορροπία. Τα αποτελέσματα είναι σε καλή συνέπεια με τη μέθοδο της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης για τον υπολογισμό του σφάλματος αλλά και της στασιμότητας συσχετισμένων χρονοσειρών.

Κλείνοντας, θα αποπειραθεί μία σύνδεση της αγωγιμότητα και των δομικών και δυναμικών χαρακτηριστικών δύο πρότυπων δισκόμορφων συστημάτων: του HBC-C12 και του C96-C12. Όπως προκύπτει από πειραματικά δεδομένα, το HBC-C12 παρουσιάζει σε θερμοκρασία δωματίου μία ευκινησία φορέων $\sim 1 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, η οποία φθίνει σε $\sim 0.3 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ σε αυξημένες θερμοκρασίες (van de Craats and Warman, Adv. Mater. 2001). Κύριο χαρακτηριστικό του συστήματος αυτού είναι ότι σε θερμοκρασία δωματίου βρίσκεται στην κρυσταλλική του φάση, με τους δίσκους να παρουσιάζουν γραφικό μοτίβο στοίβαξης. Σε αυξημένη θερμοκρασία, το υλικό μεταπίπτει στην υγροκρυσταλλική φάση, με το μοτίβο να αλλάζει σε έλικα 30°

(Ziogos and Theodorou, IEEE NANO2015 Conf. Proc. 2015, in press). Το σύστημα C96-C12, το οποίο μελετήθηκε στην παρούσα εργασία, παρουσιάζει σε όλο το εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος ελικόμορφη διάταξη γωνίας 20° . Πειραματικές μελέτες αγωγιμότητας καταλήγουν σε μία ευκινησία φορέων $\sim 0.2 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, σταθερή για όλες τις θερμοκρασίες κάτω από το σημείο τήξης (Tomovic, PhD Thesis, 2004). Συγκρίνοντας τις δομικές και δυναμικές ιδιότητες του HBC-C12 (Ziogos and Theodorou, Mol. Phys. 2015, in press) και του C96-C12, καταλήγουμε ότι ο βασικότερος παράγοντας που επηρεάζει τη μεταφορά φορτίου είναι η εμφάνιση ελικόμορφων διαμορφώσεων. Μπορεί το υπό εξέταση μόριο του υπερφαινυλενίου να έχει χαμηλότερη ευκινησία φορέων από το πρότυπο HBC-C12, παρόλα αυτά παρουσιάζει μία δομική και δυναμική ευρωστία, η οποία οδηγεί στη σταθεροποίηση της αγωγιμότητας ανεξαρτήτως της θερμοκρασίας.

Μελλοντικές προοπτικές έρευνας

Η επίδραση του μήκους και του είδους των πλευρικών υποκαταστατών που συνδέονται στην περιφέρεια του μορίου αποτελεί ένα ανοιχτό θέμα προς διερεύνηση. Διαφορετικού τύπου υποκαταστάτες όπως διακλαδωμένα ή κυκλικά μόρια είτε και μη οργανικά τμήματα, αποτελούν περιπτώσεις που μπορούν να μελετηθούν. Κατά αντιστοιχία και η επίδραση του μεγέθους του πολυαρωματικού δισκόμορφου πυρήνα στις ιδιότητες των υλικών θα πρέπει να αποκαλυφθεί. Η κύρια εφαρμογή των δισκόμορφων υλικών εντοπίζεται σε διατάξεις FET, LED και φωτοβολταϊκών κελιών. Συνεπώς κρίνεται αναγκαία η εξέταση των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των δομών αυτών για τη μελλοντική χρήση τους, ως ενεργών μέσων, σε οργανικές ηλεκτρονικές διατάξεις.

Παράρτημα 1

Υπολογισμός σφαλμάτων σε συσχετισμένα δεδομένα

Τα δεδομένα που προκύπτουν από τις προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής είναι έντονα συσχετισμένα μεταξύ τους λόγω του πυκνού τρόπου καταγραφής τους. Αποτέλεσμα του παραπάνω γεγονότος είναι η αδυναμία της επεξεργασίας τους με τις κλασικές τεχνικές υπολογισμού σφαλμάτων. Προκειμένου να ξεπερασθεί αυτή η δυσκολία, εφαρμόζονται οι συμπληρωματικοί μέθοδοι της στατιστικής ανεπάρκειας [17,33] και της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης [17,34]. Στην ενότητα που ακολουθεί, αρχικά παρουσιάζεται ο τρόπος επεξεργασίας στατιστικά ανεξάρτητων δεδομένων και στη συνέχεια περιγράφονται οι δύο μέθοδοι επεξεργασίας συσχετισμένων δεδομένων.

Στατιστικά ανεξάρτητα δεδομένα

Έστω ότι έχουμε τη χρονοσειρά μίας ποσότητας A μήκους N . Ο μέσος όρος της ποσότητας A δίδεται από τη σχέση :

$$\langle A \rangle_{run} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N A_i \quad \text{Π(1.1)}$$

Αν γίνει η υπόθεση ότι τα δεδομένα που εξετάζονται είναι στατιστικώς ανεξάρτητα μεταξύ τους (προκύπτουν δηλαδή από κατανομή Gauss), τότε το στατιστικό σφάλμα μπορεί να υπολογισθεί από τη το γνωστό τύπο της διασποράς μέσω της εξίσωσης:

$$\sigma^2(\langle A \rangle_{run}) = \frac{\sigma^2(A)}{N} \quad \text{Π(1.2)}$$

όπου

$$\sigma^2(A) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (A_i - \langle A \rangle_{run})^2 \quad \text{Π(1.3)}$$

Μη στατιστικά ανεξάρτητα δεδομένα – Στατιστική ανεπάρκεια

Μέθοδος στατιστικής ανεπάρκειας

Προκειμένου να επεξεργαστούμε στατιστικώς μη ανεξάρτητα αποτελέσματα, εφαρμόζεται η μέθοδος της Στατιστικής Ανεπάρκειας (Σ.Α. – Statistical Inefficiency: SI). Η μέθοδος καταπιάνεται στην αρχή με τον υπολογισμό του Κυλιόμενου Μέσου Όρου (Κ.Μ.Ο.). Τα αποθηκευμένα δεδομένα της εξεταστέας χρονοσειράς συνολικού εύρους N , χωρίζονται σε υποομάδες (παράθυρα-blocks) σταθερού μήκους. Το εύρος των υποομάδων ονομάζεται μήκος του κυλιόμενου μέσου όρου (length of moving average) και συμβολίζεται με το λατινικό σύμβολο t_b . Ο αριθμός των υποομάδων (n_b) θα πρέπει να είναι τέτοιος ώστε το μήκος των παραθύρων να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο της συνολικής χρονοσειράς, δηλαδή να ισχύει η σχέση:

$$N = t_b \cdot n_b \quad \text{Π(1.4)}$$

Για κάθε μία από τις υποομάδες υπολογίζεται ο εκάστοτε μέσος όρος από την εξίσωση:

$$\langle A \rangle_b = \frac{1}{t_b} \sum_{i=1}^{t_b} A_i \quad \text{Π(1.5)}$$

Ακολουθεί ο υπολογισμός του σφάλματος των υποομάδων με την εύρεση της διακύμανσης των παραθύρων. Η σχέση που χρησιμοποιείται είναι η ακόλουθη:

$$\sigma^2(\langle A \rangle_b) = \frac{1}{n_b} \sum_{i=1}^{n_b} (\langle A \rangle_i - \langle A \rangle_{run})^2 \quad \text{Π(1.6)}$$

Η διακύμανση του κυλιόμενου μέσου όρου ακολουθεί πορεία αντιστρόφως ανάλογη της αύξησης του μήκους των υποομάδων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι κάθε παράθυρο μεγαλύτερου μήκους απαρτίζεται από λιγότερο συσχετισμένα δεδομένα και κατά συνέπεια παρουσιάζει μειωμένη διακύμανση, σε σχέση με ένα παράθυρο μικρότερου μήκους. Γίνεται λοιπόν εμφανές ότι η επιλογή του μήκους των υποομάδων θα πρέπει να γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε κάθε παράθυρο να είναι στατιστικά ανεξάρτητο από το άλλο. Ένα μέγεθος από το οποίο μπορεί να αποτιμηθεί ο βαθμός της συσχέτισης των δεδομένων είναι η στατιστική ανεπάρκεια, η οποία ορίζεται από το όριο:

$$SI = \lim_{t_b \rightarrow \infty} \frac{t_b \sigma^2(\langle A \rangle_b)}{\sigma^2(A)} \quad \text{Π(1.7)}$$

Πρωταρχικός στόχος της μεθόδου είναι ο υπολογισμός του κρίσιμου μήκους t_b πέρα από το οποίο η στατιστική ανεπάρκεια σταθεροποιείται γύρω από μία τιμή. Με άλλα λόγια, ψάχνουμε το κρίσιμο εύρος του παραθύρου (t_b), για το οποίο ο αριθμητής της παραπάνω σχέσης τείνει να σταθεροποιηθεί, δεδομένου ότι η διακύμανση του παρανομαστή έχει σταθερή τιμή.

Η μεθοδολογία που ακολουθείται είναι η εξής: αρχικά χαράσσεται η γραφική παράσταση της στατιστικής ανεπάρκειας ως προς το μήκος του παραθύρου. Το γράφημα εμφανίζει σχετική σταθεροποίηση από ένα σημείο χρόνου και έπειτα, η τεταγμένη του οποίου λαμβάνεται ως η τιμή της στατιστικής ανεπάρκειας. Η τεταγμένη του σημείου αυτού αντιστοιχεί στο ελάχιστο μήκος του παραθύρου για το οποίο προκύπτουν στατιστικά ανεξάρτητα δεδομένα.

Ο αριθμός των στατιστικά ανεξάρτητων δεδομένων ισούται με:

$$n = \frac{N}{SI} \quad \text{Π(1.8)}$$

Καταληκτικά, το σφάλμα του μέσου όρου μπορεί να υπολογισθεί από τη σχέση:

$$\sigma^2(\langle A \rangle_{run}) = \frac{\sigma^2(A)}{N} SI \quad \text{Π(1.9)}$$

Μέθοδος συνάρτησης αυτοσυσχέτισης

Σε μία συνάρτηση αυτοσυσχέτισης μελετάται η συσχέτιση των δεδομένων μιας χρονοσειράς από ένα σημείο εκκίνησης A_i έως ένα σημείο A_{i+k} , όπου k ο όρος καθυστέρησης (lag). Μέσω διαδοχικών αυξήσεων του όρου καθυστέρησης καθίσταται εφικτός ο προσδιορισμός ολικού φάσματος αυτοσυσχέτισης των αποτελεσμάτων.

Για μία χρονοσειρά N αριθμού δεδομένων ορίζεται η μη κανονικοποιημένη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης $C_{AA}(k)$ από τη σχέση:

$$C_{AA}(k) = \frac{1}{N-k} \sum_{i=1}^{N-k} (A_i - \langle A \rangle_{run})(A_{i+k} - \langle A \rangle_{run}) \quad \text{Π(1.10)}$$

Εάν θεωρηθεί ότι $k=0$, τότε η παραπάνω σχέση περιγράφει τη διακύμανση $C_{AA}(0)$ της ποσότητας A_i :

$$C_{AA}(0) \equiv \sigma^2(A) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (A_i - \langle A \rangle_{run})^2 \quad \text{Π(1.11)}$$

Η Κανονικοποιημένη Συνάρτηση Αυτοσυσχέτισης (Κ.Σ.Α) ή ρ_k προκύπτει από τη μη κανονικοποιημένη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης προς τη διακύμανση:

$$\rho_k = \frac{C_{AA}(k)}{C_{AA}(0)} \quad \text{Π(1.12)}$$

Ο χρόνος συσχέτισης (τ) ορίζεται ως το άθροισμα των τιμών της κανονικοποιημένης συνάρτησης αυτοσυσχέτισης (ρ_k):

$$\tau = \sum_{k=1}^{\infty} \rho_k \quad \text{Π(1.13)}$$

Η σχέση που συνδέει τον παράγοντα στατιστικής ανεπάρκειας με το χρόνο συσχέτισης είναι:

$$SI = 1 + 2\tau \quad \text{Π(1.14)}$$

ενώ ο αριθμός των στατιστικά ανεξάρτητα δεδομένων προκύπτει ως:

$$n = \frac{N}{1 + 2\tau} \quad \text{Π(1.15)}$$

Το σφάλμα στη μέθοδο Κ.Σ.Α. δίδεται από τη σχέση:

$$\text{var}(\langle A \rangle_{run}) \equiv \sigma^2(\langle A \rangle_{run}) = \frac{C_{AA}(0)}{N} \left[1 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \rho_k \right] \quad \text{Π(1.16)}$$

ή από την ισοδύναμη έκφραση:

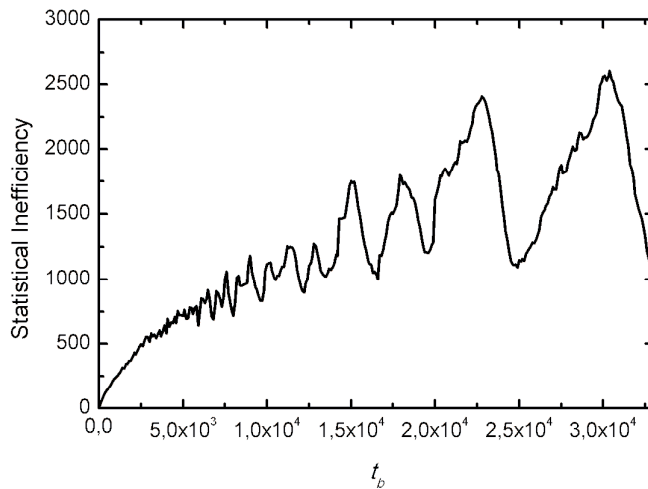
$$\text{var}(\langle A \rangle_{run}) \equiv \sigma^2(\langle A \rangle_{run}) = \frac{C_{AA}(0)}{N} [1 + 2\tau] \quad \text{Π(1.17)}$$

Εφαρμογή των μεθόδων

Τα δεδομένα που παραθέτονται στη συνέχεια ως παράδειγμα εφαρμογής των παραπάνω μεθόδων εκτίμησης σφάλματος αφορούν την τροχιά του συστήματος up down σε θερμοκρασία 300K και συμπιεστική πίεση 100atm. Εξετάζεται η χρονοσειρά δεδομένων όγκου σε μία προσομοίωση εξισορρόπησης υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση.

Μέθοδος στατιστικής ανεπάρκειας

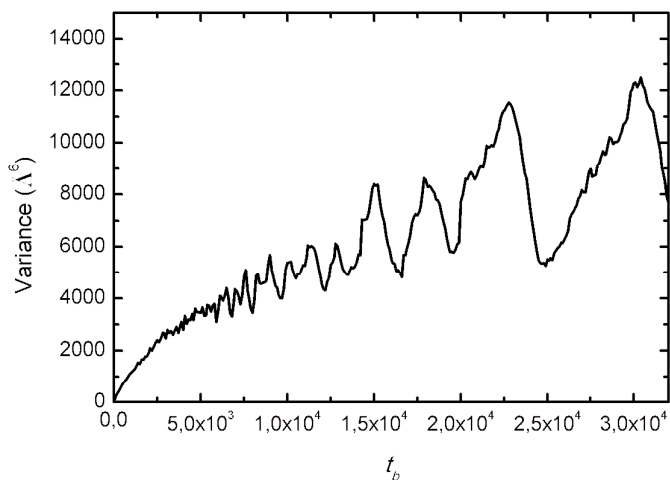
Στο γράφημα που ακολουθεί εμφανίζεται η γραφική παράσταση του παράγοντα στατιστικής ανεπάρκειας για τη χρονοσειρά όγκου ως προς το μήκος παράθυρου του Κ.Μ.Ο..



Διάγραμμα Π.1.1: Στατιστική ανεπάρκεια ως προς το μήκος παράθυρου του Κ.Μ.Ο..

Από το γράφημα προκύπτει ότι η στατιστική ανεπάρκεια (SI) σταθεροποιείται σε τιμές μεταξύ του 1500 και 2000 (αδιάστατο μέγεθος) και για μήκος παράθυρου μεγαλύτερου των 20.000 δεδομένων. Οι διακυμάνσεις που εμφανίζονται στο γράφημα παρουσιάζουν αυξητικές τάσεις με την άυξηση του μήκους της υποομάδας, το γεγονός αυτό οφείλεται στη μείωση του αριθμού των παράθυρων. Πιο συγκεκριμένα, μειώνεται ο αριθμός των μέσων όρων που χρησιμοποιούνται στην εξίσωση υπολογισμού της διακύμανσης, μέσω της σχέσης Π.1.6, με συνέπεια την εμφάνιση πιο έντονων αυξομειώσεων.

Στο Διάγραμμα Π.1.2 που ακολουθεί φαίνεται η γραφική παράσταση της διακύμανσης που υπολογίζεται με τη μέθοδο της στατιστικής ανεπάρκειας.

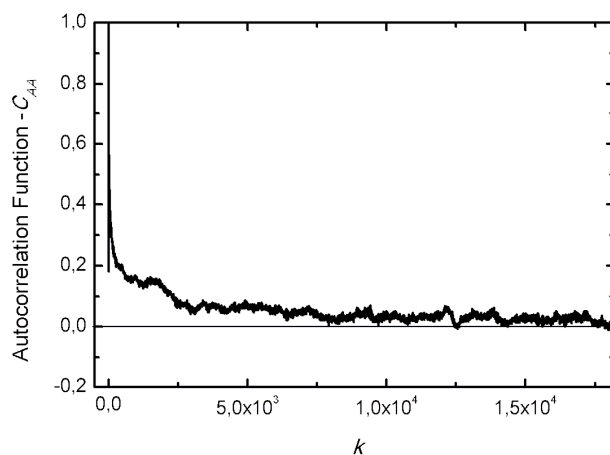


Διάγραμμα Π.1.2: Διακύμανση ως προς το μήκος παράθυρου με τη Κ.Μ.Ο..

Η διακύμανση σταθεροποιείται ανάμεσα σε 8.000 \AA^6 και 12.000 \AA^6 και για μήκος παράθυρου μεταξύ 30.000 - 35.000 . Η όμοια τάση που εμφανίζουν τα παραπάνω διαγράμματα απορρέει στο ότι στην εξίσωση υπολογισμού του σφάλματος (Π.1.9), η μόνη μεταβλητή ποσότητα είναι η στατιστική ανεπάρκεια.

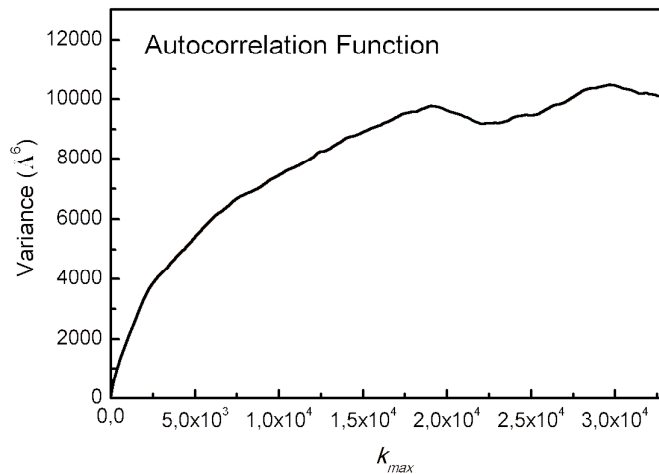
Μέθοδος συνάρτησης αυτοσυσχέτισης

Για την ενίσχυση των συμπερασμάτων της μεθόδου της στατιστικής ανεπάρκειας, επιστρατεύτηκε και η μέθοδος των συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης. Αρχικά εικονίζεται η γραφική παράσταση της Κ.Σ.Α., όπως υπολογίζεται από τη σχέση Π.1.11.



Διάγραμμα Π.1.3: Η κανονικοποιημένη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης.

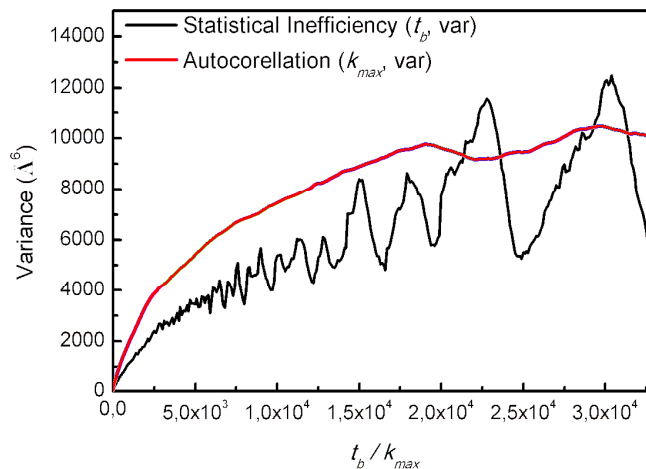
Η Κ.Σ.Α. φαίνεται να εξισορροπείται γύρω από το μηδέν για τιμές του όρου καθυστέρησης κοντά στα 15.000. Λαμβάνοντας υπόψη αυτή την τιμή ως τη μέγιστη τιμή για τον υπολογισμό του χρόνου συσχέτισης (σχέση Π.1.13), υπολογίζεται η διακύμανση βάσει της σχέσης Π.1.17. Το αποτέλεσμα του υπολογισμού φαίνεται στο διάγραμμα που ακολουθεί.



Διάγραμμα Π.1.4: Η διακύμανση βάσει της μεθόδου της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης.

Σύγκριση των μεθόδων

Στο διάγραμμα που ακολουθεί φαίνεται η σύγκριση των δύο μεθόδων αναφορικά με τον υπολογισμό της διασποράς για δεδομένα όγκου.



Διάγραμμα Π.1.5: Ενοποιημένο διάγραμμα διακύμανσης όπως προκύπτει από τη μέθοδο της στατιστικής ανεπάρκειας (κόκκινη καμπύλη) και αυτής του Κ.Σ.Α. (μαύρη καμπύλη).

Παρατηρούμε ότι και οι δύο καμπύλες σταθεροποιούνται ανάμεσα σε 8.000-10.000 Å⁶. Συγκρίνοντας τα γραφήματα των διακυμάνσεων των δύο μεθόδων, εξάγεται το συμπέρασμα ότι το σφάλμα που υπολογίζεται μέσω αυτών είναι σε καλή συνέπεια.

Όπως έγινε αντιληπτό, οι δύο μέθοδοι προσφέρουν δύο σημαντικές πληροφορίες για τη στατιστική επεξεργασία των δεδομένων. Η πρώτη είναι ότι μπορεί να υπολογισθεί το σφάλμα συσχετισμένων δεδομένων και η δεύτερη ότι η σύγκλιση της υπολογιζόμενης διασποράς σε πλατώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως κριτήριο για τον έλεγχο της εξισορρόπησης των προσομοιώσεων. Στις περιπτώσεις στις οποίες η διακύμανση δεν μεταβάλλεται με την πάροδο του χρόνου της προσομοίωσης, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η εξεταζόμενη ποσότητα έχει εξισορροπήσει γύρω από μία σταθερή τιμή.

Στην προκειμένη περίπτωση, η απόφαση της εξισορρόπησης βασίστηκε στη σταθεροποίηση της διακύμανσης του όγκου με το συνδυασμό και των δύο μεθόδων. Για τα συγκεκριμένα δεδομένα, εάν ληφθεί η τιμή της σταθεροποίησης της διακύμανσης ίση με 9.000Å⁶, τότε η ποσότητα εξισορροπείται στη τιμή 580.498,09±300Å³.

Κλείνοντας, κρίνεται αναγκαίο να τονισθεί ότι η μέθοδος της στατιστικής ανεπάρκειας εμπεριέχει σφάλμα λόγω του γραφικού τρόπου υπολογισμού της διακύμανσης. Ο συνδυασμός της με τη μέθοδο της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης αποτελεί ένα ισχυρό κριτήριο για τη μελέτη της εξισορρόπησης και την εκτίμηση σφάλματος συσχετισμένων χρονοσειρών.

Παράρτημα 2

Θεωρητικά φάσματα περίθλασης ακτίνων X

Θεωρητική θεμελίωση [35]

Όταν ένα ελεύθερο ή ασθενώς συνδεδεμένο ηλεκτρόνιο βρεθεί στο δρόμο δέσμης ακτίνων X, εξαναγκάζεται από το περιοδικά μεταβαλλόμενο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο της ακτινοβολίας σε ταλάντωση ίδιας συχνότητας. Το δονούμενο ηλεκτρόνιο, λόγω του ηλεκτρικού του φορτίου, γίνεται πηγή δευτερογενούς ακτινοβολίας της ίδιας συχνότητας με τη συχνότητα του κύματος που προσπίπτει, αλλά πολύ μικρότερου πλάτους. Το φαινόμενο ονομάζεται σύμφωνη σκέδαση ή αλλιώς σκέδαση κατά Thomson. Στα άτομα, τα ηλεκτρόνια δεν είναι ελεύθερα, αλλά δέσμια σε ορισμένες ενεργειακές καταστάσεις. Τα κύματα που σκεδανύονται από τα ηλεκτρόνια παρουσιάζουν διαφορές φάσεων. Η τελική συνισταμένη μπορεί να υπολογιστεί από την κατανομή των ηλεκτρονίων στο χώρο. Η σύμφωνη σκέδαση της ακτινοβολίας από τα άτομα ονομάζεται σκέδαση Rayleigh και είναι επιδεκτική συμβολής. Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων X από τους κρυστάλλους οφείλεται σε αυτό το είδος σκέδασης.

Η σύμφωνη σκέδαση των ακτίνων X από ένα άτομο μπορεί να περιγραφεί ικανοποιητικά από το λόγο του πλάτους (E_a) του κύματος που σκεδανύεται από το άτομο, προς το πλάτος (E_e) του κύματος που σκεδανύεται από ένα ηλεκτρόνιο το οποίο βρίσκεται κάτω από ίδιες συνθήκες με το άτομο. Ο λόγος αυτός ονομάζεται ατομικός παράγοντας δομής (f) και ορίζεται ως:

$$f = \frac{E_a}{E_e} \quad \text{Π(2.1)}$$

Η μέγιστη τιμή του f είναι ο ατομικός αριθμός (Z), γεγονός που αντιστοιχεί στην περίπτωση της σκέδασης όλων των ηλεκτρονίων των ατόμων σε φάση. Το όλο φαινόμενο της σκέδασης της ακτινοβολίας από τα άτομα και της συμβολής των κυμάτων που προέρχονται από αυτά είναι γνωστό σαν περίθλαση της ακτινοβολίας X από την ύλη.

Η ένταση της περιθλώμενης δέσμης προκύπτει από τον παράγοντα δομής της κυψελίδας (F). Το μέγεθος αυτό είναι μιγαδικό και εξαρτάται από τα διανύσματα της κυψελίδας του κρυστάλλου στον αντίστροφο χώρο. Προκειμένου να αποκαλυφθεί ο

τρόπος εξαγωγής του παράγοντα δομής F και κατά επέκταση της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας από ατομιστικές προσομοιώσεις, περιγράφονται τα βασικά στοιχεία φορμαλισμού του αντίστροφου χώρου.

Έστω \vec{a}_{cell} , \vec{b}_{cell} και \vec{c}_{cell} τα τρία διανύσματα του χώρου, τα οποία περιγράφουν την κυψελίδα της προσομοίωσης. Αν συμβολιστούν με x'_j , y'_j και z'_j τις κλασματικές συντεταγμένες ενός ατόμου j που ορίζονται από τις σχέσεις

$$x'_j = \frac{x_j}{L_x}, y'_j = \frac{y_j}{L_y}, z'_j = \frac{z_j}{L_z} \quad \text{Π(2.2)}$$

όπου L_x , L_y , L_z οι ακμές ορθογώνιας κυψελίδας, τότε η εξίσωση που περιγράφει το διάνυσμα θέσης \vec{r}_j του ατόμου είναι:

$$\vec{r}_j = x'_j \vec{a}_{cell} + y'_j \vec{b}_{cell} + z'_j \vec{c}_{cell} \quad \text{Π(2.3)}$$

Έστω επίσης \vec{a}_{cell}^* , \vec{b}_{cell}^* και \vec{c}_{cell}^* τα διανύσματα που αναπαριστούν την κυψελίδα του αντίστροφου χώρου. Τα διανύσματα αυτά προκύπτουν από τις παρακάτω σχέσεις:

$$\vec{a}_{cell}^* = \frac{\vec{b}_{cell} \times \vec{c}_{cell}}{\vec{a}_{cell} \cdot (\vec{b}_{cell} \times \vec{c}_{cell})} \quad \text{Π(2.4)}$$

$$\vec{b}_{cell}^* = \frac{\vec{c}_{cell} \times \vec{a}_{cell}}{\vec{a}_{cell} \cdot (\vec{b}_{cell} \times \vec{c}_{cell})} \quad \vec{c}_{cell}^* = \frac{\vec{a}_{cell} \times \vec{b}_{cell}}{\vec{a}_{cell} \cdot (\vec{b}_{cell} \times \vec{c}_{cell})}$$

Αρχικά εξετάζουμε τη μονοδιάσταση περίπτωση. Θεωρείται ότι η δέσμη ακτίνων X προσπίπτει παράλληλα σε ένα στοίχο, κατά τη διεύθυνση του μοναδιαίου διανύσματος \vec{s}_0 . Για να προκύψει περιθλώμενη δέσμη τάξεως h , κατά τη διεύθυνση του μοναδιαίου διανύσματος \vec{s} , θα πρέπει τα σκεδανύμενα κύματα από γειτονικά άτομα να παρουσιάζουν διαφορά πορείας ίση προς h μήκη κύματος. Η διαφορά πορείας δύο μετώπων του κύματος προκύπτει ως:

$$\vec{a}_{cell} \cdot \vec{s} - \vec{a}_{cell} \cdot \vec{s}_0 = \vec{a}_{cell} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = \vec{a}_{cell} \cdot \vec{S} \quad \text{Π(2.5)}$$

Συνεπώς η συνθήκη περιθλάσεως, γνωστή και ως εξίσωση Laue, είναι:

$$\vec{a}_{cell} \cdot \vec{S} = h\lambda \quad \text{Π(2.6)}$$

Ανάγοντας την παραπάνω εξίσωση σε τρεις διαστάσεις προκύπτει:

$$\vec{b}_{cell} \cdot \vec{S} = k\lambda \quad \text{και} \quad \vec{c}_{cell} \cdot \vec{S} = l\lambda \quad \text{Π(2.7)}$$

Αθροίζοντας κατά μέλη τις παραπάνω εξισώσεις λαμβάνουμε:

$$(\vec{a}_{cell} + \vec{b}_{cell} + \vec{c}_{cell}) \cdot \vec{S} = (h + k + l)\lambda \quad \text{Π(2.8)}$$

Το διάνυσμα \vec{S}/λ είναι κάθετο στο ανακλών επίπεδο hkl και ταυτίζεται με το διάνυσμα \vec{s}_{hkl} του αντίστροφου πλέγματος. Συνεπώς, η εξίσωση που συνδέει το διάνυσμα θέσης \vec{s}_{hkl} με του δείκτες Miller και τα αντίστοιχα διανύσματα της κυψελίδας του κρυστάλλου στον αντίστροφο χώρο είναι η ακόλουθη:

$$\vec{s}_{hkl} = h\vec{a}_{cell}^* + k\vec{b}_{cell}^* + l\vec{c}_{cell}^* \quad \text{Π(2.9)}$$

Η ισοαπόσταση $1/d_{hkl}$ συνδέεται με το διάνυσμα θέσης του αντίστροφου πλέγματος μέσω της σχέσης:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \vec{s}_{hkl} \quad \text{Π(2.10)}$$

Ο παράγοντας δομής μπορεί να εκφρασθεί πλέον από τη σχέση :

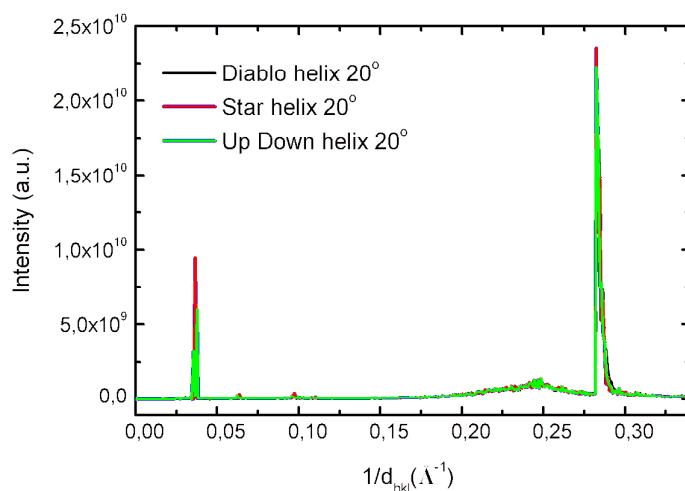
$$F_{hkl} = \sum_j f_j(\vec{s}_{hkl}) \exp(-2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{s}_{hkl}) \quad \text{Π(2.11)}$$

Η ένταση $I_{hkl}(s)$ για δεδομένη απόσταση του διανύσματος του αντίστροφου χώρου \vec{s}_{hkl} (δεδομένος κόμβος του αντίστροφου πλέγματος) υπολογίζεται από το τετράγωνο του μέτρου του παράγοντα δομής του κρυσταλλικού πλέγματος $F_{hkl}(s)$:

$$I_{hkl}(s) = |F_{hkl}(s)|^2 \quad \text{Π(2.12)}$$

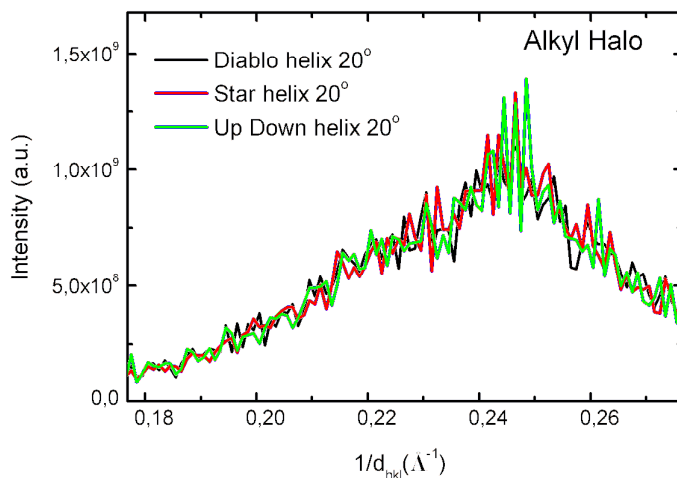
Εξαγωγή θεωρητικών φασμάτων XRD από ατομιστικές προσομοιώσεις

Στην ενότητα αυτή αναλύονται τα αποτελέσματα των θεωρητικών φασμάτων XRD για κάθε ένα από τα εξεταζόμενα συστήματα: Diablo, Star και Up Down. Αρχικά απεικονίζονται τα φάσματα XRD για τιμές ισοαπόστασης $1/d_{hkl}$ του αντίστροφου πλέγματος έως $0,34\text{\AA}^{-1}$ και στη συνέχεια εστιάζουμε στην άμορφη περιοχή των αλκυλικών αλυσίδων (alkyl halo) για κάθε ένα σύστημα στους 300K.



Διάγραμμα Π.2.1: Αποτελέσματα θεωρητικών φασμάτων XRD για τα τρία συστήματα στους 300K και σε πίεση 1atm.

Η διευρυμένη κορυφή της περιοχής των αλυσίδων δωδεκανίου (alkyl halo) μεταξύ 0,18 και 0,28 \AA^{-1} , δεν παρουσιάζει ομοιότητα με τις υπόλοιπες καλά ορισμένες κορυφές που προκύπτουν από κάθε ένα κόμβο (node- hkl). Στο διάγραμμα που ακολουθεί φαίνεται το φάσμα XRD της άμορφης περιοχής.

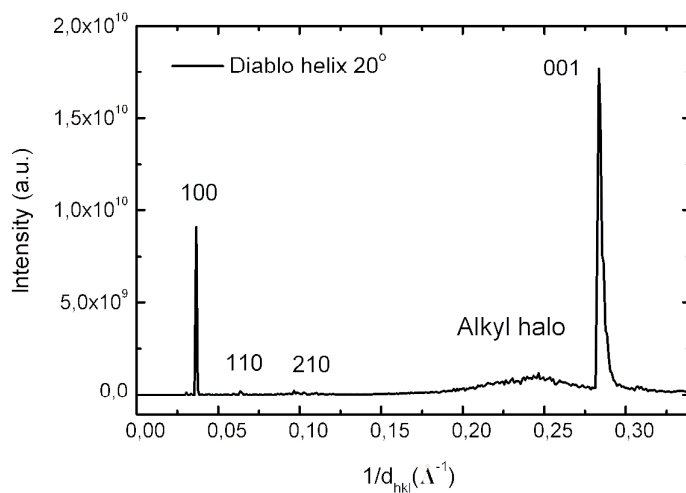


Διάγραμμα Π.2.2: Φάσμα XRD της διευρυμένη κορυφής στην περιοχή που συνεισφέρουν οι αλυσίδες δωδεκανίου (alkyl halo) για τα τρία συστήματα στους 300K και σε 1atm.

Παρατηρείται ότι και τα τρία συστήματα παρουσιάζουν παρόμοια κατανομή της έντασης στην άμορφη περιοχή.

Δεικτοδότηση του φάσματος XRD

Η κάθε μία από τις εμφανιζόμενες κορυφές του θεωρητικού φάσματος αντιστοιχεί σε δεδομένο κόμβο κρυσταλλικής συμμετρίας του αντίστροφου πλέγματος. Ο κάθε ένας κόμβος περιγράφεται από τους αντίστοιχους δείκτες Miller (hkl). Η δεικτοδότηση του φάσματος XRD για το σύστημα Diablo σε θερμοκρασία 300K φαίνεται στο Διάγραμμα Π.2.3.

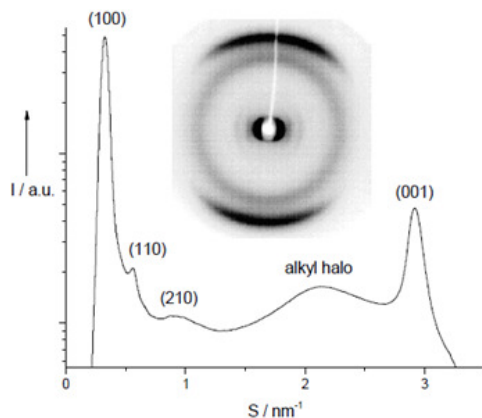


Διάγραμμα Π.2.3: Δεικτοδοτημένο φάσμα XRD του συστήματος Diablo

Οι κορυφές (100), (110), (210) και (001) υποδεικνύουν διαμόρφωση εξαγωνικού κρυσταλλικού πλέγματος.

Πειραματικά Δεδομένα

Παραθέτουμε τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα περίθλασης ακτίνων X για το συγκεκριμένο σύστημα [1,13].



Εικόνα Π.2.1: Πειραματικό φάσμα XRD του μορίου υπερφαινυλενίου με έξι υποκαταστάτες κανονικού δωδεκανίου σε θερμοκρασία 300K. [1]

Η σχέση που συνδέει την ισαπόσταση d_{hkl} για εξαγωνικού τύπου πλέγμα είναι:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Π(2.13)}$$

Για τους μοριακούς κρυστάλλους υποκατεστημένου υπερφαινυλενίου γνωρίζουμε ότι η απόσταση μεταξύ των στηλών είναι $a=31,9\text{\AA}$ και μεταξύ των δίσκων είναι $c=3,4\text{\AA}$. Η εξαγωγή των πειραματικών τιμών ισαπόστασης $1/d_{hkl}$ για κάθε κόμβο γίνεται με εφαρμογή της παραπάνω σχέσης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα Π.2.1.

Πίνακας Π.2.1: Τιμές της ισαπόστασης d_{hkl} για δεδομένο κόμβο (hkl) του εξαγωνικού πλέγματος.

h	k	l	$1/d_{hkl}$ (Πειραματικό)
1	0	0	0,036198
1	1	0	0,062696
2	0	0	0,072395
2	1	0	0,095770
0	0	1	0,294118

Σύγκριση πειραματικών και υπολογιστικών αποτελεσμάτων

Εφόσον υπολογίστηκαν οι τιμές της ισοαπόστασης για τις οποίες εμφανίζονται κορυφές στο θεωρητικό φάσμα XRD, κρίθηκε αναγκαίο να συγκριθούν με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές που περιγράφηκαν στην προηγούμενη ενότητα. Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η απόκλιση μεταξύ πειραματικής και υπολογιστικής τιμής για κάθε ένα κόμβο στον οποίο εμφανίζεται κορυφή.

Πίνακας Π.2.2: Θέσεις πειραματικών και θεωρητικών κορυφών και η απόκλισή τους για κάθε ένα κόμβο του συστήματος Diablo.

Node (<i>hkl</i>)	Πειραματικό $1/d$ (\AA^{-1})	Υπολογιστικό $1/d$ (\AA^{-1})	Απόκλιση (%)
100	0,0362	0,0365	0,84
110	0,0627	0,0635	1,28
210	0,0958	0,0965	0,76
alkyl halo	0,2140	0,2465	15,19
001	0,2941	0,2835	-3,61

Ομοίως με τη διαμόρφωση Diablo, θα εξετασθούν και οι υπόλοιπες δύο διαμορφώσεις Star και Up Down.

Πίνακας Π.2.3: Θέσεις πειραματικών και θεωρητικών κορυφών και η απόκλισή τους για κάθε ένα κόμβο του συστήματος Star.

Node (<i>hkl</i>)	Πειραματικό $1/d$ (\AA^{-1})	Υπολογιστικό $1/d$ (\AA^{-1})	Απόκλιση (%)
100	0,0362	0,0365	0,84
110	0,0627	0,0635	1,28
210	0,0958	0,0965	0,76
alkyl halo	0,2140	0,2465	15,19
001	0,2941	0,2835	-3,61

Πίνακας Π.2.4: Θέσεις πειραματικών και θεωρητικών κορυφών και η απόκλισή τους για κάθε ένα κόμβο του συστήματος Up down.

Node (<i>hkl</i>)	Πειραματικό $1/d$ (\AA^{-1})	Υπολογιστικό $1/d$ (\AA^{-1})	Απόκλιση (%)
100	0,0362	0,0355	-1,93
110	0,0627	0,0625	-0,31
210	0,0958	0,0955	-0,28
alkyl halo	0,2140	0,2445	14,79
001	0,2941	0,2825	-3,95

Απόφαση για το πιο αντιπροσωπευτικό σύστημα βάσει φασμάτων XRD

Προκειμένου να αποφανθούμε για το σύστημα που ανταποκρίνεται καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα θα υπολογίσουμε τη μέγιστη ποσοστιαία διαφορά σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα. Στον πίνακα που ακολουθεί βρίσκονται συγκεντρωμένες οι τιμές των αποκλίσεων των πειραματικών και υπολογιστικών θέσεων κάθε κορυφής για τα τρία συστήματα, όπως αυτές προκύπτουν από τους παραπάνω πίνακες.

Πίνακας Π.2.5: Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα Απόκλισης Πειραματικής – Υπολογιστικής τιμής για κάθε ένα σύστημα.

Node (<i>hkl</i>)	Diablo Απόκλιση (%)	Star Απόκλιση (%)	Up Down Απόκλιση (%)
100	0,84	0,84	-1,93
110	1,28	1,28	-0,31
210	0,76	0,76	-0,28
alkyl halo	15,19	15,19	14,79
001	-3,61	-3,61	-3,95

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του Πίνακα Π.2.5 προκύπτει ότι το σύστημα που ανταποκρίνεται καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα είναι το Up Down.

Βιβλιογραφία

- [1] Ž. Tomović, *New Discotic Liquid Crystals as Materials for Molecular Electronics* (PhD Thesis, Mainz, 2004).
- [2] S. Kumar, Chem. Soc. Rev. **35**, 83 (2006).
- [3] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, Pramana **9**, 471 (1977).
- [4] J. Wu, W. Pisula and K. Müllen, Chem. Rev. **107**, 718 (2007).
- [5] S. Müller and K. Müllen, Phil. Trans. R. Soc. A **365**, 1453 (2007).
- [6] W. Pisula, A. Menon, M. Stepputat, I. Lieberwirth, U. Kolb, A. Tracz, H. Siringhaus, T. Pakula, K. Müllen, Adv. Mat. **17**, 684 (2005).
- [7] K. Müllen, J. Rabe, Acc. Chem. Res. **41**, 513 (2008).
- [8] C. Simpson, J. Wu, M. Watson, K. Müllen, J. Mat. Chem. **10**, 1039 (2004).
- [9] R. M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* (Cambridge University Press, 2004).
- [10] Γ. Μ. Τσαγκάρης, *Δομή και Ιδιότητες της Στερεάς Κατάστασης* (2001).
- [11] E. Clar, *The Aromatic Sextet* (John Wiley & Sons, 1972).
- [12] A. M. van de Craats, J. M. Warman, Adv. Mat. **13**, 130 (2001).
- [13] Ž. Tomović, W. D. Watson and K. Müllen, Angew. Chem. Int. Ed. **43**, 755 (2004).
- [14] K. Ohno, K. Esfarjani and Y. Kawazoe, *Computational Materials Science From Ab Initio to Monte Carlo Methods* (Springer, 1999).
- [15] M. J. Buehler and H. Gao, *Handbook of Theoretical and Computational Nanotechnology*, (American Scientific Publishers, Stuttgart, 2005).
- [16] D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulation from Algorithms to Applications* (Academic Press, 2002).
- [17] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulations of Liquids* (Oxford University Press, New York, 1991).
- [18] D. N. Theodorou, M. J. Kotelyanskii, *Simulation Methods for Polymers* (Marcel Dekker, 2004).
- [19] Ν. Ι. Λεμπέσης, *Μοριακή Προσομοίωση Υαλωδών Υλικών* (PhD Thesis, Athens, 2013).
- [20] G. J. Martyna, D. J. Tobias, M. L. Klein, J. Chem. Phys. **101**, 4177 (1994).
- [21] M. Parrinello and M. Rahman, J. Chem. Phys. **76**, 2662 (1982).

- [22] M. Parrinello and M. Rahman, *J. Appl. Phys.* **52**, 7182 (1981).
- [23] O. G. Zigos and D. N. Theodorou, *Mol. Phys.* *in press* (2015).
- [24] V. Marcon, T. Vehoff, J. Kirkpatrick, C. Jeong, D.Y. Yoon, K. Kremer, D. Andrienko, *J. Chem. Phys.* **129**, 094505 (2008).
- [25] W. L. Jorgensen, J. D. Madura, C. J. Swenson, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 6638 (1984).
- [26] W. L. Jorgensen, D. L. Severance, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 4768 (1990).
- [27] J. Wang, R. M. Wolf, J. W. Caldwell, P. A. Kollman, D. A. Case, *J. Comput. Chem.* **25**, 1157 (2004).
- [28] S. Plimpton, *J. Comp. Phys.* **117**, 1 (1995).
- [29] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. Dinola, J. R. Haak, *J. Chem. Phys.* **81**, 3684 (1984).
- [30] R. W. Hockney, J. W. Eastwood, *Computer Simulation Using Particles*, (Adam Hilger, New York, 1989).
- [31] M. Carminati, L. Brambilla, G. Zerbi, K. Müllen, J. Wu, *J. Chem. Phys.* **123**, 144706 (2005).
- [32] G. Cinacchi, R. Colle and A. Tani, *J. Phys. Chem.* **108**, 7969 (2004).
- [33] J. J. Morales, M. J. Nuevo, *J. Com. Phys.* **89**, 432 (1990).
- [34] T. P. Straatsma, H. J. C. Berendsen, A. J. Stam, *Mol. Phys.* **57**, 89 (1986).
- [35] Π. Ι. Ρεντζεπέρης, *Εισαγωγή στην Κρυσταλλοδομή και τη Φυσική των Ακτίνων Χ* (Εκδόσεις Γιαχούδη-Γιαπούλη, Θεσσαλονίκη, 1985).