

### Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο Σχολή Χημικών Μηχανικών

Διπλωματική Εργασία

### Ατομιστικές Προσομοιώσεις Φυλλόμορφων Νανοδομών Αμφιφιλικών Δισκόμορφων Μορίων

Θεοδώρα Μυρτώ Περδικάρη

Επιβλέπων : Καθ. ΕΜΠ Δώρος Θεοδώρου

Ιούνιος 2017

(η σελίδα αυτή αφέθηκε σκόπιμα λευκή)



### Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο Σχολή Χημικών Μηχανικών

Διπλωματική Εργασία

### Ατομιστικές Προσομοιώσεις Φυλλόμορφων Νανοδομών Αμφιφιλικών Δισκόμορφων Μορίων

### Θεοδώρα Μυρτώ Περδικάρη

#### Επιβλέπων : Καθ. ΕΜΠ Δώρος Θεοδώρου

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 4η Ιουλίου 2017

Καθηγητής ΕΜΠ Δώρος Θεοδώρου Επ. Καθηγητής ΕΜΠ Αντώνης Καραντώνης

.....

Καθηγητής ΕΜΠ Ανδρέας Ανδρεόπουλος

•••••

.....

Θεοδώρα Μυρτώ Περδικάρη Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός ΕΜΠ

.....

Θεοδώρα Μυρτώ Περδικάρη Ατομιστικές Προσομοιώσεις Φυλλόμορφων Νανοδομών Αμφιφιλικών Δισκόμορφων Μορίων Διπλωματική εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών Τομέας ΙΙΙ: Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών Επιβλέπων: Καθηγητής ΕΜΠ Δώρος Θεοδώρου

Μπορείτε να βρείτε την εργασία αυτή σε ηλεκτρονική μορφή στην Κεντρική Βιβλιοθήκη του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου και σε έντυπη μορφή στο Αναγνωστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών.

Επικοινωνία: myrto.perdikari@gmail.com

# Περίληψη

Δισκόμορφες δομές με βάση το γραφένιο χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη για την κατασκευή οργανικών ηλεκτρονικών λόγω της αγωγιμότητας των συστημάτων αυτών που οφείλεται στην αλληλεπίδραση γειτονικών απεν τοπισμένων π τροχιακών, εκατέρωθεν του πολυαρωματικού επιπέδου. Επιπλέον, η περιφερειακή υποκατάσταση με ευέλικτες πλευρικές ομάδες προσδίδει στα υλικά θερμοτροπικές ιδιότητες υγρών κρυστάλλων και διαλυτότητα σε γνωστούς οργανικούς διαλύτες, καθιστώντας τα φιλικά προσκείμενα σε μεθόδους παρασκευής και επεξεργασίας της συνθετικής χημείας.

Στην παρούσα εργασία εξετάζεται η σχέση δομής – ιδιοτήτων μοριακών κρυστάλλων με βάση δισκόμορφα μόρια αμφιφιλικής αρχιτεκτονικής μέσω προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής. Τα υπό εξέταση μόρια βάσης συντίθενται από έναν εκτεταμένο πολυαρωματικό πυρήνα νανογραφενίου δεκατριών βενζολικών δακτυλίων εξαγωνικής συμμετρίας στον οποίο έχουν προσαρτηθεί τέσσερις ευέλικτες πλευρικές ομάδες: δύο υδρόφοβες αλειφατικές αλυσίδες κανονικού δωδεκυλίου και δύο υδρόφιλες αλυσίδες τρι–αιθυλενογλυκόλης, συνδεδεμένες μέσω φαινυλικού δακτυλίου.

Ακολουθώντας διαθέσιμα πειραματικά και θεωρητικά αποτελέσματα, κατασκευάζονται όσο το δυνατόν πιο ρεαλιστικές αρχικές απεικονίσεις φυλλόμορφων μοριακών κρυστάλλων, διατηρώντας την υδρόφοβη φάση των αλυσίδων κανονικού δωδεκυλίου πλήρως κρυσταλλωμένη και μεταβάλλοντας τα δομικά χαρακτηριστικά της υδρόφιλης, μαλακότερης φάσης των αλυσίδων της τρι-αιθυλενογλυκόλης, με απώτερο σκοπό το δομικό χαρακτηρισμό της νανοφάσης της τρι-αιθυλενογλυκόλης, τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στις δομικές και τις δυναμικές ιδιότητες και τη μελέτη του μηχανισμού τήξης των υπό εξέταση μοριακών κρυστάλλων.

#### Λέξεις-κλειδιά

Μοριακή Δυναμική, γραφένιο, οργανικά ηλεκτρονικά, απεντοπισμένα π τροχιακά, αμφιφιλικά μόρια, δισκόμορφοι υγροί κρύσταλλοι

### Abstract

Discotic nanographene molecules are used for the manufacturing of organic electronics since the  $\pi - \pi$  stacking of the delocalised  $\pi$  orbitals along the polyaromatic layers of such systems enables electronic conductivity. Moreover, peripheral substitution of these systems with flexible side groups gives rise to thermotropic behaviour and allows the use of organic solvents. Hence, the presence of entropic side chain groups leads to new routes regarding the synthesis of the materials by introducing friendly wet chemistry methods which unlock a whole new spectrum of material functionalities.

Our current study examines structure – property relations of amphiphilic disk shaped molecular crystals via Molecular Dynamics simulations. The molecular crystals are built in a virtual manner using as a basis molecule a hexa-peri-hexabenzocoronene (HBC) core, which consists of thirteen fused benzene rings, and four flexible side chains: two hydrophobic aliphatic chains of normal dodecane and two hydrophilic chains of triethylene glycol attached to a phenyl ring.

The objective of our study is to implement Molecular Dynamics (MD) simulations in order to study the properties of lamellar molecular crystals comprised of amphiphilic molecules at given temperature and pressure conditions. Initial crystal configurations, which have to be in agreement with experimental data and any available quantum chemical results, serve as input to several MD simulations. By keeping the aliphatic hydrophobic part fully crystallised and altering the structural features of the hydrophilic side chain nanophase, the major scope is to extract structural and dynamical information regarding the molecular crystals and study their melting mechanism.

#### **Key-words**

Molecular Dynamics, graphene, organic electronics, pi – pi stacking, amphiphilic molecules, discotic liquid crystalls

# Ευχαριστίες

Η ενότητα αυτή αφιερώνεται σε όλους τους αφανείς συντελεστές.

Ευχαριστώ τον καθηγητή Δώρο Θεοδώρου που βρίσκεται στην Ελλάδα και εμπνέει τους συνεργάτες του να εξερευνήσουν δύσβατα ερευνητικά μονοπάτια με πυξίδα τον επαγγελματισμό και τη συνέπεια. Ειδικότερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Ορέστη Ζιώγο για το χρόνο που αφιέρωσε στην επίβλεψη της εργασίας και για την όρεξη που είχε να μου διδάξει την τέχνη της έρευνας. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συμφοιτητές Χρήστο Μπάρδα, Στέφανο Κωνσταντινόπουλο, Γιώργο Κίσσα και Μιχάλη Φράγκου για την ανιδιοτελή ανταλλαγή γνώσεων και σκέψεων. Εύχομαι στο μέλλον να μας χωρίζουν λιγότερα μίλια.

Ευχαριστώ την καρέκλα μου, το γραφείο μου, την τέχνη, την ιστιοπλοΐα, το βουνό και τους ανθρώπους που με συντρόφευσαν σε αυτά. Υπήρξαν για μένα αναζωογονητικά καταφύγια καθόλη τη διάρκεια των σπουδών μου. Τέλος, αφιερώνω αυτή την εργασία στον Πάρι, στη Βάσω και στον Άγγελο οι οποίοι εδώ και 23 χρόνια μου χαρίζουν απλόχερα πνευματική τροφή και αγάπη.

Μυρτώ Περδικάρη, 22 Ιουνίου 2017.

# Περιεχόμενα

Пε	ερίληψη	i						
Ał	ostract	iii						
Eι	οχαριστίες	v						
Пε	εριεχόμενα	vii						
Ko	ατάλογος σχημάτων	ix						
Eι	σαγωγή	xi						
1	Υγροί Κρύσταλλοι και Οργανικά Ηλεκτρονικά							
	<ul> <li>1.1 Δισκόμορφοι Υγροί Κρύσταλλοι</li> <li>1.1.1 Πειραματικές Τεχνικές</li> <li>1.2 Οργανικά Ηλεκτρονικά</li> <li>1.2.1 π - π Αλληλεπιδράσεις</li> <li>1.2.2 Χαρακτροιστικά Ορχανικών Ημιαχωχών</li> </ul>	1 5 6 7						
	<ul> <li>1.2.2 Γιαραπηριστικά σρηματιά τριατιά το το</li></ul>	9 13 14						
2	<ul> <li>Ατομιστικές Προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής</li> <li>2.1 Προσομοιώσεις στις Μοριακές Επιστήμες</li></ul>	<ol> <li>15</li> <li>17</li> <li>18</li> <li>19</li> <li>20</li> <li>21</li> <li>22</li> <li>22</li> <li>25</li> </ol>						
3	Υπολογιστικές λεπτομέρειες 3.1 Αλληλεπιδράσεις	27 27 27						

	0.0	3.1.2	Διαμοριακές Αλληλεπιδράσεις	28
	3.2	Πεδίο	Δυνάμεων	28
	3.3	Αρχικ	ές Απειχονίσεις	29
	3.4	Λεπτα	ρμέρειες της προσομοίωσης	31
4	Απο	πελέσμ	ιατα	33
	4.1	Δομικ	ές Ιδιότητες	33
		4.1.1	Αποστάσεις μεταξύ των υπερμοριαχών φύλλων	33
		4.1.2	Κατανομές από άχρο σε άχρο διανυσμάτων	35
		4.1.3	Κατανομές διέδρων γωνιών	35
		4.1.4	Θερμοκρασιακή εξάρτηση συναρτήσεων ακτινικής κατανομής	36
		4.1.5	Θερμοχρασιαχή εξάρτηση του μέτρου των από άχρο σε άχρο δια-	
			νυσμάτων	37
		4.1.6	Θερμοκρασιακή εξάρτηση των σκελετικών διαμορφώσεων του TEG	
			στο διπλωμένο πολύμορφο	38
		4.1.7	Θερμοκρασιακή εξάρτηση των σκελετικών διαμορφώσεων του TEG	
			στο πολύμορφο αλληλοδιείσδυσης	40
		4.1.8	Παράμετρος Νηματικής Τάξης $Q$	41
	4.2	Δυναμ	μχές Ιδιότητες	43
		4.2.1 <sup>•</sup>	Φάσματα αυτοσυσχέτισης των δίεδρων γωνιών του TEG	43
		4.2.2	Φάσματα αυτοσυσχέτισης των πολυωνύμων Legendre	44
		4.2.3	Μέση Τετραγωνική Μετατόπιση	44
Συ	Συμπεράσματα			47
Mε	:λλον	τική Ί	Ερευνα	47
Bı	3λιογ	ραφία		49

# Κατάλογος σχημάτων

1.1	Ταξινόμηση Υγρών Κρυστάλλων <sup>1</sup>	1
1.2	Μεσοφάσεις Δισκόμορφων Υγρών Κρυστάλλων <sup>1</sup>	2
1.3	Αυτοοργάνωση Κιονοειδούς Μεσόφασης Δισχόμορφων Υγρών Κρυστάλλων <sup>1</sup> .	3
1.4	Μοριαχή τάξη σε νηματιχή μεσόφαση <sup>2</sup>	4
1.5	Συμμετρικά υποκατεστημένο HBC.	4
1.6	Περιθλασιογραφήματα για το σύστημα HBC-C12 στους (A) 400 K όπου	
	τα δισκόμορφα μεσογόνα είναι κάθετα και (Β) στους 300Κ όπου είναι	
	στοιβαγμένα υπό κλίση <sup>3</sup>	5
1.7	Ενεργειαχό χάσμα $E_q$	7
1.8	Αναπαράσταση ημιαγωγών τύπου n και p	8
1.9	Αναπαράσταση ετεροεπαφής.	9
1.10	Οργανική Δίοδος Εκπομπής Φωτός.	10
1.11	Οργανικά Φωτοβολταϊκά Κελλιά	11
1.12	Τρανζίστορ Επίδρασης Πεδίου	12
1.13	Αρχή λειτουργίας OFET.	12
1.14	Συνθετική οδός παραγωγής συμμετρικά υποκατεστημένου HBC <sup>4</sup>	13
1.15	Μόριο βάσης	14
1.16	Φυλλόμορφη νανοδομή αμφιφιλικών δισκόμορφων μορίων	14
2.1	Διάγοαμμα ορής επίλυσης αλγορίθμου Μοριακής Δυναμικής <sup>5</sup> .	20
2.2	Απειχόνιση σωαιοιχού χελύωους για τον υπολογισμό της RDF.	$\frac{-3}{23}$
2.3	Αναπαράσταση του από άχορ σε άχορ διανύσματος.	$\frac{-0}{24}$
2.4	Ορισμός της χλίσης.	24
2.5	Γραφιχή απειχόνιση δίεδοης γωνίας.	$\overline{25}$
		-
3.1	Τύποι χινήσεων ατόμων σε ένα μόριο <sup>°</sup>	28
3.2	Μόριο βάσης αρχικής απεικόνισης	30
3.3	Μοριαχός χρύσταλλος με την νανοφάση του TEG σε απλή επαφή - χωρίς	
	αλληλοδιείσδυση	30
3.4	Μοριαχός χρύσταλλος με την νανοφάση του TEG σε πλήρη αλληλοδιείσδυση.	31
3.5	Τύποι ατόμων.	32
3.6	Ορισμός χάθε τύπου ατόμων	32
4.1	Κατανομές της προβολής των κέντρων μάζας των πολυαρωματικών πυρη-	
	ύων στην κάθετη ως προς τα υπερμοριακά φύλλα διεύθυνση (x) για τα δύο	
	πολύμορφα σε θερμοκρασία 300Κ. Η διαγραμματική αναπαράσταση πάνω	
	από τις κατανομές αντιστοιχεί στο σύστημα πλήρους αλληλοδιείσδυσης	34

4.2	Απόσταση των κέντρων μάζας των μοριακών συρμάτων εντός του κάθε φύλλου κατά τη διεύθυνση y (αριστερά) και κατά τη διεύθυνση στοίβαξης z (κέντοο) και κλίση του πολυαρωματικού πυρήνα ως προς τη διεύθυνση	
	στοίβαξης σε θερμοχρασία 300Κ.	34
4.3	Κατανομές χαρακτηριστικών δίεδρων γωνιών της νανοφάσης του TEG σε	
	θερμοχρασία 300Κ	35
4.4	Κατανομές χαρακτηριστικών δίεδρων γωνιών της νανοφάσης του TEG σε θερμοκρασία 300K (μαύρο χρώμα αντιστοιχεί στην αναδίπλωση, κόκκινο	
	στην αλληλοδιείσδυση).	36
4.5	Επίδραση της θερμοχρασίας στην πλήρη συνάρτηση ακτινικής κατανομής (RDF) και στη διαμοριακή συνάρτηση ακτινικής κατανομής (Intermolecular	
	RDF)	37
4.6	Μεταβολή των κατανομών του μέτρου των από άκρο σε άκρο διανυσμάτων	
	των νανοφάσεων TEG και C12 για τα δύο πολύμορφα	38
4.7	Κατανομές δίεδρων γωνιών της νανοφάσης του TEG για το πολύμορφο	
	διπλωμένων αλυσίδων συναρτήσει της θερμοχρασίας	39
4.8	Κατανομές δίεδρων γωνιών της νανοφάσης του TEG για το πολύμορφο	
	πλήρους αλληλοδιείσδυσης συναρτήσει της θερμοχρασίας	40
4.9	Μοριακά στιγμιότυπα των φυλλόμορφων δομών σε θερμοκρασία 450Κ	42
4.10	Εξεταζόμενες Δίεδρες Γωνίες.	43
4.11	Φάσματα αποσυσχέτισης των δίεδρων γωνιών του TEG για το σύστημα	
	των διπλωμένων αλυσίδων (αριστερά) και της πλήρους αλληλοδιείσδυσης	
	(δεξιά).	43
4.12	Φάσματα αποσυσχέτισης της τερματικής δίεδρης γωνίας των αλυσίδων του	
	TEG για κάθε πολύμορφο (αριστερά) και των πολυωνύμων Legendre 2ης τάξης των συνεπίπεδων και κάθετων ως ποος τον πολυαρωματικό δίσκο	
	διανυσμάτων (δεξιά)	44
4.13	Μέση Τετραγωνική Μετατόπιση για το πολύμορωο διπλωμένης μορωρλογίας.	45
4.14	Μέση Τετραγωνική Μετατόπιση για το πολύμορφο σε αλληλοδιείσδυση	46

# Εισαγωγή

Τα οργανικά δισκόμορφα μόρια που έχουν την ιδιότητα να αυτο-οργανώνονται σε μοριακά σύρματα και να συγκροτούν μοριακούς κρυστάλλους συγκεκριμένης γεωμετρίας αποτελούν την πρώτη ύλη κατασκευής οργανικών ημιαγωγικών υλικών<sup>4</sup>. Εφαρμογές των υλικών αυτών συναντάμε σε ηλεκτρονικές διατάξεις όπως οργανικά τρανζίστορ, φωτοβολταϊκά κελιά και φωτοδιόδους<sup>7</sup>.

Στην παρούσα μελέτη εξετάζεται η σχέση δομής – ιδιοτήτων μοριακών κρυστάλλων με βάση δισκόμορφα μόρια αμφιφιλικής αρχιτεκτονικής μέσω προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής. Τα υπό εξέταση μόρια βάσης συντίθενται από έναν εκτεταμένο πολυαρωματικό πυρήνα νανογραφενίου δεκατριών βενζολικών δακτυλίων εξαγωνικής συμμετρίας. Αυτός ο πολυαρωματικός πυρήνας αντιστοιχεί στο μόριο του εξαβενζοκορονενίου (hexaperi-hexabenzocoronene, HBC). Στην περιφέρεια αυτού προσαρτώνται τέσσερις ευέλικτες πλευρικές ομάδες: δύο υδρόφοβες αλειφατικές αλυσίδες κανονικού δωδεκυλίου (C12) και δύο υδρόφιλες αλυσίδες τριαιθυλενογλυκόλης (TEG), συνδεδεμένες μέσω φαινυλικού δα-κτυλίου. Η συντομογραφία του μορίου αυτού είναι (C<sub>12</sub>)<sub>2</sub> – HBC – (PhOTEG)<sub>2</sub>.

Η ύπαρξη των πολυαρωματικών δίσκων καθιστά εφικτή την αλληλεπίδραση των απεντοπισμένων π-τροχιακών, τα οποία διαμορφώνουν τον ημιαγωγικό χαρακτήρα των οργανικών δομών που μελετάμε. Οι ευέλικτες πλευρικές ομάδες που βρίσκονται συνδεδεμένες στην περιφέρεια του πολυαρωματικού πυρήνα προσδίδουν ευελιξία κίνησης στα μόρια, βοηθώντας τη διασπορά και την αυτο-οργάνωσή τους σε συμμετρικές υπερμοριακές δομές. Δισκόμορφα μόρια αμφιφιλικής αρχιτεκτονικής τείνουν να σχηματίζουν φυλλόμορφες δομές, με τα ευέλικτα υδρόφιλα και υδρόφοβα τμήματα σε πλήρη διαχωρισμό, οδηγώντας C12<sup>8,9</sup>.

Η αγωγιμότητα των δισκόμορφων μοριακών κρυστάλλων εξαρτάται από τη στοίβαξη των πολυαρωματικών πυρήνων, τη δόνηση και την κινητικότητά τους, με αποτέλεσμα οποιαδήποτε αστοχία στην εσωτερική στοίβαξη των κρυστάλλων να δυσχεραίνει τη ροή του ηλεκτρικού φορτίου δια μέσω των μοριακών συρμάτων. Για το λόγο αυτό επιβάλλεται η μελέτη των συστημάτων αυτών μέσω προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής προκειμένου να εξαχθεί το ολοκληρωμένο δομικό και δυναμικό προφίλ των οργανικών κρυστάλλων συναρτήσει των χαρακτηριστικών των ευέλικτων νανοφάσεων.

Στα κεφάλαια που ακολουθούν περιλαμβάνονται οι λεπτομέρειες των ατομιστικών προσομοιώσεων και των συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας, η περιγραφή του πεδίου δυνάμεων που χρησιμοποιείται, η μεθοδολογία για την κατασκευή των αρχικών απεικονίσεων και, τέλος, ο δομικός και ο δυναμικός χαρακτηρισμός των υπό εξέταση συστημάτων. Σημειώνεται ότι τμήμα της εργασίας παρουσιάστηκε στο 11ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής (Θεσσαλονική 25-27 Μαΐου 2017) ως αναρτημένη εργασία.

### Κεφάλαιο 1

# Υγροί Κρύσταλλοι και Οργανικά Ηλεκτρονικά

### 1.1 Δισκόμορφοι Υγροί Κρύσταλλοι

Οι υγροί κρύσταλλοι αποτελούν μία ιδιαίτερη κατάσταση της ύλης μεταξύ κρυσταλλικών στερεών και ισοτροπικών υγρών. Σε αυτή την ενδιάμεση κατάσταση της ύλης, συνυπάρχουν οι ιδιότητες του υγρού και του στερεού. Ανάλογα με την προέλευση της υγροκρυσταλλικής συμπεριφοράς, υπάρχουν δύο μεγάλες κατηγορίες υγρών κρυστάλλων: οι λυοτροπικοί, στους οποίους η υγροκρυσταλλική συμπεριφορά επιτυγχάνεται με διαλυτοποίηση αμφιφιλικών συστατικών σε κατάλληλους διαλύτες, και οι θερμοτροπικοί. Οι μεσοφάσεις στην τελευταία περίπτωση εμφανίζονται λόγω μεταβολής της θερμοκρασίας είτε με θέρμανση ενός στερεού είτε με ψύξη ενός ισοτροπικού υγρού. Με βάση το γεωμετρικό σχήμα των μορίων, οι θερμοτροπικοί υγροί κρύσταλλοι μπορεί να είναι:

- δισκόμορφοι (disk-like)
- ραβδόμορφοι ή καλαμιτικοί (rod-like)
- χειρόμορφοι (banana-like)



Σχήμα 1.1: Ταξινόμηση Υγρών Κρυστάλλων<sup>1</sup>.

Τα μεσογόνα, δηλαδή τα συστατικά που απαρτίζουν τις μεσοφάσεις, μπορεί να είναι είτε οργανικά, τα οποία σχηματίζουν θερμοτροπικές και λυοτροπικές μεσοφάσεις, είτε ανόργανα (οξείδια των μετάλλων που σχηματίζουν λυοτροπικές μεσοφάσεις) είτε οργανομεταλλικά (μεταλλομεσογόνα). Τα θερμοτροπικά μεσογόνα αποτελούνται γενικά από ένα άκαμπτο πυρήνα υποκατεστημένο με ευέλικτα πλευρικά τμήματα. Ανάλογα με την οργάνωση των μεσογόνων οι υγροί κρύσταλλοι γενικά μπορεί να είναι σμηκτικοί ή σμηγματικοί, νηματικοί, κιονοειδείς κ.ά. Πιο συγκεκριμένα, οι δισκόμορφοι υγροί κρύσταλλοι σχηματίζουν τεσσάρων ειδών μεσοφάσεις<sup>1</sup>:

- 1. νηματική
- 2. σμηκτική
- 3. κιονοειδής
- 4. χυβιχή



Σχήμα 1.2: Μεσοφάσεις Δισκόμορφων Υγρών Κρυστάλλων<sup>1</sup>.

Ειδικότερα, στην κιονοειδή μεσόφαση που σχηματίζουν τα δισκόμορφα μεσογόνα, τα μοτίβα αυτοοργάνωσης απαριθμούνται στο Σχήμα 1.3<sup>1</sup>. Στην εξαγωνική διάταξη, τα βέλη απεικονίζουν τη μεταφορική κίνηση στον οριζόντιο και κάθετο άξονα καθώς και την περιστροφική αταξία των δίσκων της κάθε στήλης. Σημειώνεται ότι στην περίπτωση της πλαστικής μεσοφάσης, η μόνη κίνηση των δίσκων που παρατηρείται είναι η περιστροφική γύρω από το νοητό κάθετο άξονα της κάθε στήλης. Στην παρούσα εργασία, οι αρχικές απεικονίσεις ακολουθούν το μοτίβο των φυλλόμορφα αυτο-οργανωμένων δισκόμορφων μεσογόνων (Σχήμα 1.3 (στ')).





Στην περίπτωση των υποκατεστημένων μορίων HBC με αλκυλικές αλυσίδες, τρεις είναι οι κυρίαρχες φάσεις. Σε χαμηλές θερμοκρασίες οι πολυαρωματικοί πυρήνες είναι κεκλιμένοι και η φάση στην περίπτωση αυτή χαρακτηρίζεται ως κρυσταλλική. Η μετάπτωση στην υγροκρυσταλλική κατάσταση συνοδεύεται από σημαντική αύξηση της κινητικότητας των μορίων. Καθώς αυξάνεται η κινητικότητα των πλευρικών ομάδων, η κλίση των δίσκων αποσβέννυται και επέρχεται καθετότητα. Ταυτόχρονα, το ορθορομβικό πλέγμα της κρυσταλλικής δομής μετασχηματίζεται σε εξαγωνικό και οι μοριακοί πυλώνες εμφανίζουν μαζική μεταφορική κίνηση υπό τη μορφή ολίσθησης κατά την αξονική διεύθυνση. Περαιτέρω θέρμανση οδηγεί σε ισότροπη κατάσταση και το υλικό συμπεριφέρεται πλέον ως υγρό<sup>10</sup>.

Ο δομικός χαρακτηρισμός των υγρών κρυστάλλων περιλαμβάνει την ανάλυση της τάξης που χαρακτηρίζει τη δομή τους. Η ανάλυση αυτή απαιτεί την περιγραφή του φαινομένου της διάχυσης των μοριών που απαρτίζουν έναν κρύσταλλο όταν αυτός θερμαίνεται. Για το σκοπό αυτό εισάγεται η έννοια της παραμέτρου τάξης, *S*, η οποία είναι ένα μέτρο του προσανατολισμού των μορίων και ποσοτικοποιείται ως ο μέσος όρος του παρακάτω δευτέρου βαθμού πολυωνύμου Legendre<sup>1</sup>:

$$S = \langle P_2(\cos\theta) \rangle = \left\langle \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right\rangle \tag{1.1}$$

Η γωνία θ ορίζεται ως η γωνία που σχηματίζει το διάνυσμα του κατευθυντή  $\hat{\mathbf{n}}$ , που αναπαριστά την κατεύθυνση στην οποία τείνουν να διαχυθούν τα μόρια όταν ο κρύσταλλος τήκεται, και ο άξονας συμμετρίας του μεσογόνου (Σχήμα 1.4).



Σχήμα 1.4: Μοριακή τάξη σε νηματική μεσόφαση<sup>2</sup>.

Από τον ορισμό αυτό προχύπτει ότι για S = 0 η στοίβαξη των μορίων είναι εντελώς τυχαία ενώ για S = 1 υπάρχει σαφής προσανατολισμός των μορίων στο χώρο. Για ένα τυπικό υγρό χρύσταλλο το S χυμαίνεται μεταξύ του 0.3 και 0.8 και γενικά ελαττώνεται με την αύξηση της θερμοχρασίας. Η παράμετρος S μπορεί να βρεθεί πειραματικά με πολλές τεχνικές όπως είναι η φασματοσχοπία πυρηνιχού μαγνητιχού συντονισμού χαι η φασματοσχοπία Raman<sup>2</sup>.

Στην περίπτωση που ο αρωματικός πυρήνας του HBC είναι υποκατεστημένος από αλυσίδες κανονικού δωδεκυλίου η παράμετρος τάξης, S, υπολογίζεται ίση με 0.84, τιμή που είναι σημαντικά χαμηλότερη συγκριτικά με άλλες δισκόμορφες διατάξεις<sup>11</sup>. Επομένως, επιδιώκεται η σύνθεση ενός περίσσοτερο δυσκίνητου μεσογόνου που θα ενισχύσει τη σταθερότητα της δισκόμορφης εξαγωνικής δόμησης. Για το σκοπό αυτό, εισάγεται ένας φαινυλικός δακτύλιος μεταξύ του πυρήνα HBC και του πλευρικού υποκαταστάτη. Πράγματι, ενώ για το σύστημα HBC-C12 (R =  $C_{12}H_{25}$ ) η μετάβαση στην ενδιάμεση φάση σηματοδοτεί πτώση της ευκινησίας των ηλεκτρονίων από 1 cm²/(Vs) στο 0.3 cm²/(Vs), στην περίπτωση που παρεμβάλλεται ο φαινυλικός δακτύλιος μεταξύ του πολυαρωματικού πυρήνα και της αλκυλικής αλυσίδας (R = Ph- $C_{12}H_{25}$ ) η ευκινησία παραμένει σχεδόν αμετάβλητη, αν και χαμηλότερη<sup>3</sup>.



Σχήμα 1.5: Συμμετρικά υποκατεστημένο HBC.

#### 1.1.1 Πειραματικές Τεχνικές

Η θερμοτροπική συμπεριφορά των παραγώγων του HBC μπορεί να μελετηθεί με ένα ευρύ φάσμα πειραματικών τεχνικών όπως:

• Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

Με αυτήν την τεχνική ανιχνεύονται οι χαρακτηριστικές θερμοκρασιακές μεταπτώσεις και οι ενθαλπικές μεταβολές που τις συνοδεύουν. Για παράδειγμα στην περίπτωση του HBC – C12 και HBC – PhC12 η μετάβαση στην εξαγωνική υγροκρυσταλλική κατάσταση πραγματοποιείται, σύμφωνα με τις κορυφές στα γραφήματα DSC, πάνω από τους 107 και 80 °C, αντίστοιχα<sup>3</sup>.

• Θερμοβαρυτική Ανάλυση (Thermogravimetric analysis, TGA)

Με αυτό τον τρόπο εξάγονται πληροφορίες για τη θερμική σταθερότητα.

• Οπτικό Μικροσκόπιο

Με το οπτικό μικροσκόπιο πολωμένου φωτός δύναται να ταυτοποιηθεί το είδος της μεσοφάσης λόγω του φαινομένου της διπλοθλαστικότητας.

• Περίθλαση Ακτίνων X (2 Dimensional – Wide-angle X-ray Scattering, 2D-WAXS)

Με τη μέθοδο αυτή διερευνάται η ύπαρξη κλίσης στον άξονα της στοίβαξης των πολυαρωματικών δίσκων και εξάγεται πληθώρα κρυσταλλογραφικών πληροφοριών. Για παράδειγμα από τα περιθλασιογραφήματα της συγκριτικής μελέτης μεταξύ του HBC-C12 και του HBC-Ph-C12<sup>3</sup> καταγράφονται τα χαρακτηριστικά των δύο αυτών συστημάτων τόσο στην κρυσταλλική όσο και στην ισοτροπική κατάσταση.

• Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (Nuclear Magnetic Resonance, NMR)

Σε αντίθεση με τα περιθλασιογραφήματα που αποτελούν ένα στατικό στιγμιότυπο της υπερμοριακής οργάνωσης του υλικού, η τεχνική NMR επιτρέπει να διεξαχθεί μία πιο διεισδυτική μελέτη των δυναμικών ιδιοτήτων των δισκόμορφων πολυαρωματικών πυρήνων<sup>11</sup>, μιας και με αυτό τον τρόπο μπορούν να εξαχθούν πληροφορίες για την κινητικότητα των αρωματικών δίσκων και των πλευρικών υποκαταστατών<sup>10</sup>.



Σχήμα 1.6: Περιθλασιογραφήματα για το σύστημα HBC-C12 στους (Α) 400 K όπου τα δισκόμορφα μεσογόνα είναι κάθετα και (Β) στους 300K όπου είναι στοιβαγμένα υπό κλίση<sup>3</sup>.

### 1.2 Οργανικά Ηλεκτρονικά

Έπειτα από την αναχάλυψη της υψηλής αγωγιμότητας του p ενισχυμένου πολυαιθυλενίου από τους Shirakawa, MacDiarmid, και Heeger το  $1977^{12}$  οι οποίοι απέσπασαν το Nobel Χημείας το  $2000^{13}$ , τα αγώγιμα πολυμερή αποτελούν δημοφιλή πρώτη ύλη για το σχεδιασμό και την παραγωγή ηλεχτρονικών συσκευών νέας γενιάς χρησιμοποιώντας οργανικά υλικά ως ενεργά μέσα. Τα δισκόμορφα μόρια που αυτο-οργανώνονται σε κιονοειδείς στοίβες εμφανίζουν μία πολύ ενδιαφέρουσα ιδιότητα η οποία τα καθιστά υποψήφια υλικά για την παραγωγή οργανικών ηλεχτρονικών. Λόγω της αλληλεπίδρασης των π απεντοπισμένων τροχιακών, ευνοείται η μεταφορά φορτίου κατά μήκος της διεύθυνσης στοίβαξης. Η ευκινησία των ηλεκτρονίων στις δισκόμορφες διατάξεις είναι της τάξης του 1 cm²/(Vs) στην κρυσταλλική και 0.5 cm²/(Vs) στην εξαγωνική υγροκρυσταλλική απεικόνιση και μπορούν να θεωρηθούν συγκρίσιμες με την ευκινησία των 3 cm²/(Vs) λόγω αναπήδησης των ηλεκτρονιών (hopping mechanism) μεταξύ παράλληλων φύλλων γραφίτη<sup>14</sup>.

#### 1.2.1 $\pi$ - $\pi$ Αλληλεπιδράσεις

Ο πολυαρωματικός πυρήνας του HBC συντίθεται από 13 βενζολικούς δακτυλίους. Το βενζόλιο αποτελείται από 6 άτομα άνθρακα και 6 άτομα υδρογόνου (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). Από την ηλεκτρονική δομή του ατόμου του άνθρακα γνωρίζουμε ότι σχηματίζονται  $sp^2$  υβριδισμοί. Συγκεκριμένα, η κατανομή των 6 ηλεκτρονίων στη μη-υβριδισμένη θεμελιώδη κατάσταση είναι:

$$1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$$

Στην υβριδισμένη κατάσταση, όμως, το άτομο άνθρακα αποκτά τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους, κατανεμημένα με μονήρη τρόπο στα τροχιακά  $2sp^2$  και  $2p_z$  κι έτσι η ηλεκτρονιακή δομή αποκτά τη μορφή:

$$1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_y^1 2p_z^1$$

Ο υβριδισμός  $sp^2$  προχύπτει από το συνδυασμό του τροχιαχού 2s χαι των τροχιαχών  $2p_x$  και  $2p_y$  με αποτέλεσμα να παραμένει ένα ηλεχτρόνιο στο τροχιαχό  $p_z$ . Κάθε άτομο άνθραχα σχηματίζει σ δεσμούς αξιοποιώντας το  $sp^2$  υβριδιχό τροχιαχό. Τα μονήρη ηλεχτρόνια στα p τροχιαχά που απομένουν ασύζευχτα σχηματίζουν το απεντοπισμένο νέφος π ηλεχτρονίων.

Η ευχινησία των φορέων του ηλεχτριχού φορτίου εξαρτάται ισχυρά από το μέγεθος του πολυαρωματιχού πυρήνα χαι σχετίζεται άμεσα με την απόσταση που έχουν μεταξύ τους οι δίσχοι στον χάθετο άξονα της στοίβαξης. Η εξάρτηση αυτή αποδίδεται στο γεγονός ότι εχτενέστεροι σε μέγεθος αρωματιχοί πυρήνες διέπονται από έντονες π αλληλεπιδράσεις οι οποίες οδηγούν σε σταθερότερη στοίβαξη χι επομένως η χίνηση του ηλεχτριχού φορτίου χαθίσταται ευνοϊχότερη. Κατά τη μετάπτωση από την χρυσταλλιχή στην υγροχρυσταλλιχή χατάσταση η χινητιχότητα του φορτίου ελαττώνεται, γεγονός που αποδειχνύει ότι η εμφάνιση υψηλής αγωγιμότητας στα υλιχά αυτά προϋποθέτει χαθορισμένη τάξη χαι οργάνωση των μοριαχών χρυστάλλων<sup>15</sup>.

#### 1.2.2 Χαρακτηριστικά Οργανικών Ημιαγωγών

#### Εισαγωγή στους Ημιαγωγούς

Οι ημιαγωγοί είναι μια κατηγορία της στερεάς κατάστασης που χαρακτηρίζεται από μικρό αριθμό ελεύθερων ηλεκτρονίων σε αντίθεση με τα μέταλλα που παρουσιάζουν μεγάλο πλήθος ελεύθερων ηλεκτρονίων και τους μονωτές που διαθέτουν ελάχιστα ελεύθερα ηλεκτρόνια.

Μια σημαντική διαφορά που εμφανίζουν οι τρεις αυτές κατηγορίες στερεών είναι αυτή που σχετίζεται με τις τιμές που εμφανίζει το ενεργειακό χάσμα  $E_g$  (energy gap). Στο Σχήμα 1.7<sup>16</sup> φαίνεται η σχετική θέση των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας για τις τρεις κατηγορίες στερεών. Στους αγωγούς (μηδενικό ενεργειακό χάσμα) είναι εύκολη η μεταπήδηση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Στους μονωτές είναι σχεδόν αδύνατη η μεταπήδηση ενός από τα ηλεκτρόνια σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, λόγω υψηλών τιμών του  $E_g$  (≈5eV). Στους ημιαγωγούς, όμως, τα ηλεκτρόνια σθένους είναι δυνατό να ξεπεράσουν το ενεργειακό χάσμα  $E_g$  (το οποίο δεν έχει πολύ μεγάλες τιμές (≈1eV)), να εισέλθουν στη ζώνη αγωγιμότητας και να καταστούν ελεύθερα.



Σχήμα 1.7: Ενεργειακό χάσμα  $E_g$ .

Οι ημιαγωγοί καλούνται ενδογενείς (π.χ Ge, Si) όταν δεν φέρουν καμία πρόσμιξη, ενώ σε αντίθετη περίπτωση ονομάζονται εξωγενείς. Αν σε ένα ενδογενή ημιαγωγό, όπως το γερμάνιο (Ge), προστεθεί μικρή ποσότητα πεντασθενούς στοιχείου (V ομάδα: P, As, Pb) όπως είναι το αρσενικό (As) προκύπτει ημιαγωγός τύπου n καθώς λόγω της ηλεκτρονικής δομής του αρσενικού αυξάνεται ο αριθμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων. (Σχήμα 1.8<sup>16</sup>). Αν ένα τρισθενές στοιχείο (ομάδα III: Al, Ba, Ga), όπως π.χ το γάλλιο (Ga), εισαχθεί σε πυριτικό (Si) ημιαγωγό, τότε δημιουργείται ένα έλειμμα ηλεκτρονίων (οπή) στο κρυσταλλικό πλέγμα και μπορεί να καλυφθεί από ένα ηλεκτρόνιο σθένους ενός γειτονικού ατόμου Si που θα μεταπηδήσει στη θέση αυτή. Οι προσμίξεις των οποίων τα άτομα αποδίδουν οπές στο κρυσταλλικό πλέγμα και συνεπώς δέχονται ηλεκτρόνια ονομάζονται ημιαγωγοί τύπου p (αποδέκτες)<sup>17</sup>.



Σχήμα 1.8: Αναπαράσταση ημιαγωγών τύπου n και p.

#### Οργανικοί Ημιαγωγοί

Οι οργανικοί ημιαγωγοί συνδυάζουν τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των ανόργανων ημιαγωγών με τα φυσικοχημικά πλεονεκτήματα των πολυμερών. Ωστόσο η ημιαγώγιμη φύση των οργανικών υλικών διαφέρει από αυτή των ανόργανων. Αρχικά, στους κλασσικούς ανόργανους ημιαγωγούς το ενεργειακό χάσμα,  $E_g$ , είναι της τάξης των 1-2 eV και η αγωγιμότητα κυμαίνεται μεταξύ  $10^{-8}$  και  $10^{-2}$  S/m. Σημειώνεται ότι η αγωγιμότητα ορίζεται ως το γινόμενο της ευκινησίας (cm²/(Vs)), του φορτίου και της συγκέντρωσης του φορτίου.

$$\sigma = \mu n e \tag{1.2}$$

όπου  $\mu$ η ευχινησία, e το φορτίο και nη συγκέντρωση του φορτίου.

Στους ανόργανους ημιαγωγούς η μετακίνηση των ελεύθερων ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας μπορεί να επιτευχθεί φυσικά με απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε θερμοκρασία δωματίου διότι η διηλεκτρική σταθερά των ανόργανων ημιαγωγών (π.χ Ge, Si, GaAs), ε, είναι περίπου 11 με αποτέλεσμα η ηλεκτροστατική δύναμη Coulomb μεταξύ οπών και ηλεκτρονίων να είναι ασθενής και να ευνοείται η δημιουργία ελεύθερων οπών και ηλεκτρονίων.

Αντίθετα, στην περίπτωση των οργανιχών ημιαγωγών, το ενεργειαχό χάσμα είναι της τάξης των 2-3 eV χαι η διηλεχτριχή σταθερά είναι μιχρότερη από αυτή των ανόργανων (ε = 3.5). Συνεπώς για να δημιουργηθούν ελεύθερα ζεύγη οπών-ηλεχτρονίων θα πρέπει να υπερνιχηθεί η μεταξύ τους ελχτιχή δύναμη Coulomb η οποία δε θεωρείται αμελητέα όπως στην περίπτωση των ανόργανων ημιαγωγών αλλά είναι της τάξης των 0.5 - 1 eV. Για να διαχωριστούν τα ηλεχτρόνια από τις οπές στην περίπτωση των οργανιχών ημιαγωγών διαμορφώνονται χατά την χατασχευή των οργανιχών ηλεχτρονιχών ειδιχές ετεροεπαφές (heterojunctions) ώστε το ενεργειαχό χάσμα  $E_g$  μεταξύ του δότη χαι του δέχτη να είναι διαφορετιχό<sup>18</sup>. Αυτές οι δομές βελτιστοποιούν χυρίως την απόδοση των οργανιχών φωτοβολταϊχών<sup>19</sup>.



Σχήμα 1.9: Αναπαράσταση ετεροεπαφής.

#### 1.2.3 Εφαρμογές

# Οργανική Δίοδος Εκπομπής Φωτός (Organic Light Emitting Diode, OLED)

Η πρώτη Δίοδος Εκπομπής Φωτός (Light Emitting Diode) με βάση το τριφαινυλένιο μελετήθηκε από τους Wendorff et al<sup>20</sup>. Στο Σχήμα 1.10 φαίνεται η αρχή λειτουργίας μίας συσκευής OLED. Μία στοίβα οργανικών στρωμάτων τοποθετείται μεταξύ δύο πλακών έτσι ώστε τα στρώματα να είναι κάθετα στοιβαγμένα (προσανατολισμός face-on) στις πλάκες. Το μοτίβο face-on επιτυγχάνεται καθοδηγώντας τη στοίβαξη των δισκωτικών κρυστάλλων ώστε να σχηματιστούν λεπτά υμένια είτε με την τεχνική "zone casting"<sup>21</sup> είτε με την τεχνική Langmuir-Blodgett (LB)<sup>7</sup>.

Μία διάταξη OLED αποτελείται από έξι επίπεδα: δύο προστατευτικές επιστρώσεις και τέσσαρα στρώματα υλικών όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.10γ΄. Μεταξύ της καθόδου (περίσσεια ηλεκτρονίων, n περιοχή) και της ανόδου (περίσσεια οπών, p περιοχή) περικλείονται το στρώμα εκπομπής (emissive layer) και το αγώγιμο στρώμα (conductive layer). Όταν μεταξύ της ανόδου και της καθόδου επιβάλλεται διαφορά δυναμικού, ηλεκτρόνια ωθούνται προς την κάθοδο η οποία φορτίζεται αρνητικά. Η άνοδος φορτίζεται θετικά λόγω της ροής ηλεκτρονίων προς την κάθοδο η οποία έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό οπών. Οι οπές, έχοντας μεγαλύτερη ευκινησία από τα ηλεκτρόνια διασχίζουν το αγώγιμο στρώμα και συναντούν ηλεκτρόνια στο στρώμα εκπομπής. Εκεί σχηματίζουν ανασυνδυασμένα ζεύγη τα οποία ονομάζονται εξιτόνια. Η αλληλοεξουδετέρωση αυτή προκαλεί εκπομπή φωτός. Για το λόγο αυτό, η άνοδος σε μία διάταξη ΟLED αποτελείται από διαφανές υλικό, συνήθως οξείδιο του ινδίου και του κασσιτέρου (Indium Tin Oxide, ITO), ώστε να επιτρέπει τη διέλευση του φωτός.



Σχήμα 1.10: Οργανική Δίοδος Εκπομπής Φωτός.

#### Οργανικά Φωτοβολταϊκά Κελλιά (Organic Photovoltaics, OPV)

Παρόμοια είναι και τα φυσικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στην περίπτωση των οργανικών φωτοβολταϊκών κελλιών, η λειτουργία των οποίων απαιτεί επίσης face-on προσανατολισμό των ενδιάμεσων ημιαγώγιμων φύλλων τα οποία αποτελούνται τόσο από ημιαγωγούς τύπου p (πληθώρα οπών - δέκτης) όσο κι από ημιαγωγούς τύπου n (πληθώρα ελευθέρων ηλεκτρονίων - δότης). Οι στοίβες αυτές περικλείονται όπως και στην περίπτωση των OLED μεταξύ δύο μεταλλικών αγώγιμων πλακών: η μία πλάκα συνιστά τη διάφανη άνοδο (ITO) στην οποία προσπίπτει η ηλιαχή αχτινοβολία χαι η άλλη την κάθοδο (Al). Στα ανόργανα φωτοβολταϊκά πρώτης γενιάς, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια του ημιαγωγού τύπου n έλκονται από τις οπές του ημιαγωγού τύπου p με αποτέλεσμα το σχηματισμό μίας διόδου τύπου p-n, δηλαδή οπές και ηλεκτρόνια αντιπαρατάσσονται δημιουργώντας ένα ηλεκτρικό πεδίο (ζώνη απογύμνωσης) με αποτέλεσμα η ροή οπών και ηλεκτρονίων να διακοπεί και η περίσσεια αρνητικού φορτίου να εγκλωβιστεί στη n περιοχή και η περίσσεια οπών να ακινητοποιηθεί στην p περιοχή. Ωστόσο, όταν η διαφανής άνοδος (ITO) των φωτοβολταϊκών κελλιών εκτίθεται στην ηλιακή ακτινοβολία, λαμβάνει χώρα το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, δηλαδή τα ηλεκτρόνια της n περιοχής απωθούμενα από τη ζώνη απογύμνωσης ρέουν προς την αντίθετη κατεύθυνση. Με τον τρόπο αυτό παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα.





(b) Diamorphiseig analoga th dieúdunsh twn dískun (A) edge-on (B) face-on <sup>10</sup>.



(γ΄) Φωτοβολταϊκό κελλί με δισκόμορφους ημιαγωγούς<sup>10</sup>. (δ΄) Αρχή λειτουργίας οργανικών φωτοβολταϊκών κελλιών<sup>19</sup>.



Στα οργανικά φωτοβολταϊκά κελλιά, ωστόσο, επειδή τα εξιτόνια που προκύπτουν είναι τύπου Frenkel, δηλαδή το ζεύγος οπή-ηλεκτρόνιο συνδέεται με μη αμελητέα ηλεκτροστατική έλξη, καθοριστικό ρόλο παίζουν οι ετεροεπαφές που σχηματίζονται από την αλληλεπίδραση δότη-δέκτη (Σχήμα 1.11γ΄) και διευκολύνουν τη διάχυση των ηλεκτρονίων προς την κάθοδο (Σχήμα 1.9).

#### Τρανζίστορ Επίδρασης Πεδίου (Field-Effect Transistor, FET)

Η στοίβαξη των κιονοειδών δομών στην περίπτωση των FET είναι τύπου edge-on<sup>10</sup>. Χαρακτηριστικές τιμές της ευκινησίας των ηλεκτρονίων σε συστήματα τύπου HBC-C12 είναι 1.1 cm<sup>2</sup>/(Vs) γεγονός που καθιστά τον τύπο αυτών των ενεργών μέσων κυρίαρχο στην κατασκευή FET έναντι άλλων υποψηφίων δισκόμορφων παραγώγων του HBC<sup>4</sup>. Στα κλασσικά τρανζίστορ πυριτίου, ένα πλακίδιο Si τύπου p φέρει στη μία του επιφάνεια δύο περιοχές τύπου n που ονομάζονται πηγή και εκροή αντίστοιχα. Επιπλέον το τρανζίστορ πεδίου φέρει μονωτικό στρώμα διοξείδιου του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>), και πάνω από αυτό ένα τρίτο ηλεκτρόδιο που ονομάζεται πύλη. Όταν δεν υπάρχει φορτίο στην πύλη, και μεταξύ πηγής και εκροής εφαρμόζεται κάποια τάση με οποιαδήποτε πολικότητα, το ρεύμα είναι πολύ μικρό επειδή η μία από τις δύο επαφές p-n είναι ανάστροφα πολωμένη.

Όταν η πύλη φορτίζεται με θετικό φορτίο στο υλικό τύπου p τα λίγα ελεύθερα ηλεκτρόνια που υπάρχουν έλκονται προς την πύλη με αποτέλεσμα η αυξημένη συγκέντρωση ηλεκτρονίων που δημιουργείται κοντά στην πύλη (και μεταξύ των δύο επαφών) να επιτρέπει τη ροή ρεύματος μεταξύ πηγής και εκροής. Η διάταξη αυτή λειτουργεί ως ενισχυτής και ονομάζεται τρανζίστορ πεδίου τριών στρωμάτων (μετάλλου-οξειδίου-ημιαγωγού)<sup>17</sup>.



Σχήμα 1.12: Τρανζίστορ Επίδρασης Πεδίου

Στην περίπτωση του OFET (Organic Field-Effect Transistor), το οργανικό μέσο περικλείεται μεταξύ της πηγής και της εκροής. Τα τελευταία τοποθετούνται πάνω σε ένα μονωτικό στρώμα. Όταν εφαρμόζεται δυναμικό στην πύλη, ρεύμα ρέει μεταξύ της πηγής και της εκροής. Το ρεύμα αυτό ρέει διασχίζοντας ένα λεπτό ημιαγώγιμο φιλμ (doped Si). Στις εφαρμογές των τρανζίστορ πολύ σημαντικό ρόλο παίζει η ευκινησία των φορέων η οποία εξαρτάται από την οργάνωση του οργανικού μέσου.



(α') Αρχή λειτουργίας OFET.

(β') Απεικόνιση edge-on διάταξης σε OFET<sup>22</sup>.

Σχήμα 1.13: Αρχή λειτουργίας OFET.

#### 1.2.4 Εργαστηριακή Σύνθεση

Για τη σύνθεση πολυαρωματικών υδρογονανθράκων (Polyaromatic Hydrocarbons, PAHs), όπως είναι το HBC, χρησιμοποιούνται ποικίλλες τεχνικές. Οι Scholl, Clar, Zander και συνεργάτες υπήρξαν οι κύριοι συντελεστές στο πεδίο της οργανικής συνθετικής χημείας των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων. Η πρώτη σύνθεση του HBC δημοσιεύθηκε από τον Clar και τους συνεργάτες το 1958. Ωστόσο, η χημική οδός που προτείνεται (Clar et al, Schmidt et al, Halleux et al) είναι ιδιαίτερα πολύπλοκη και το επιθυμητό προϊόν που παράγεται είναι ανεπαρκές σε ποσότητα. Ένα πιο αποτελεσματικό εργαστηριακό πρωτόκολλο έχει αναπτυχθεί από την ερευνητική ομάδα του Klaus Müllen. Η συνθετική οδός που προτείνεται βασίζεται είτε σε αντιδράσεις τύπου Scholl, μέσω των οποίων επιτυγχάνεται οξειδωτική κυκλο-αφυδρογόνωση διακλαδισμένων ολιγοφαινυλίων, είτε σε αντιδράσεις Diels - Alder. Με τον τρόπο αυτό συντίθεται επαρκής ποσότητα του HBC, χωρίς ωστόσο να εκλείπουν περιορισμοί και δυσκολίες<sup>4</sup>.

1. Συμμετρική Υποκατάσταση (Cyclotrimerization of diphenyl-acetylenes)

Με την παρακάτω συνθετική οδό δύναται να παραχθεί τόσο το καθαρό HBC όσο και το συμμετρικά υποκατεστημένο (six-folded).



Σχήμα 1.14: Συνθετική οδός παραγωγής συμμετρικά υποκατεστημένου HBC<sup>4</sup>.

2. Ασύμμετρη Υποκατάσταση (Diels - Alder)

Εναλλακτικά, με τη χημική οδό Diels-Alder συντίθενται διάφορα χωροϊσομερικά μοτίβα.

Ορμώμενοι από τη συνθετική προσέγγιση του Müllen και των συνεργατών, ο Lee κι οι συνεργάτες δημιοσίευσαν το 2002 τη σύνθεση του υποκατεστημένου με ολιγομερικές αλυσίδες αιθυλενογλυκόλης και φαινυλικούς δακτυλίους HBC. Πρόκειτα για ένα αμφιφιλικό μόριο κιονοειδούς αυτοοργάνωσης σε προσανατολισμό face-on που επιτυγχάνεται μέσω εναπόθεσης σε υπόστρωμα με την τεχνική Langmuir-Blodgett. Η δομή αυτή εμφανίζει υγροκρυσταλλική συμπεριφορά με σαφή διαχωρισμό των νανοφάσεων μεταξύ του υδρόφοβου άκαμπτου πυρήνα και των υδρόφιλων πλευρικών αλυσίδων<sup>23</sup>.

### 1.3 Εξεταζόμενο Σύστημα

Η αρχιτεκτονική του συστήματος που μελετάται προτείνεται με έναυσμα τις πειραματικές μελέτες των Wunderlich<sup>24</sup>, Pipertzis et al<sup>25</sup>, Chen et al<sup>9</sup> και Aida et al<sup>8</sup>. Αποτελείται από έναν πυρήνα νανογραφενίου που συνίσταται σε 13 βενζόλια. Η δομή αυτή ονομάζεται εξαβενζοκορονένιο (hexabenzocoronene, HBC) και συνδέεται με δύο υδρόφοβα αλειφατικά τμήματα 12 ανθράκων (δωδεκύλιο) και δύο υδρόφιλα τμήματα (τριαιθυλενογλυκόλη) μέσω φαινυλικών δακτυλίων. Η δομή του μορίου βάσης φαίνεται στο Σχήμα 1.15.



Σχήμα 1.15: Μόριο βάσης.



Σχήμα 1.16: Φυλλόμορφη νανοδομή αμφιφιλικών δισκόμορφων μορίων.

Το μόριο βάσης αποτελείται από 202 άτομα και έχει μοριακό βάρος 1335.8232 g/mol. Στο Σχήμα 1.16 φαίνεται ένας μοριακός κρύσταλλος αποτελούμενος από 64 μόρια βάσης σε φυλλόμορφη διάταξη.

## Κεφάλαιο 2

# Ατομιστικές Προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής

### 2.1 Προσομοιώσεις στις Μοριακές Επιστήμες

Το πεδίο εφαρμογών της μεθόδου της Μοριαχής Δυναμιχής εξαπλώνεται σε προβλήματα τόσο φυσιχοχημιχά όσο και βιολογιχά. Η Μοριαχή Δυναμιχή είναι το υπολογιστιχό εργαλείο που, επιλύοντας αριθμητιχά τις εξισώσεις της χίνησης που υπαγορεύονται από την Κλασσιχή Μηχανιχή, αναπαράγει ρεαλιστιχές απειχονίσεις της ύλης μετατρέποντας τους υπερσύγχρονους υπολογιστές σε χοιτίδες ειχονιχών πειραμάτων ατομιχής ευχρίνειας.

Ειδικότερα, στον κλάδο της Επιστήμης των Υλικών, η Μοριακή Δυναμική επιστρατεύεται για τη μελέτη μίας σειράς διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στα υπό μελέτη συστήματα όπως για παράδειγμα είναι η εξισσορόπηση, η διάχυση, η μετάπτωση φάσεων κ.ά. Επιπρόσθετες ιδιότητες που εξετάζονται μέσω της Μοριακής Δυναμικής είναι οι φασματοσκοπικές και οι διηλεκτρικές. Τα υπό μελέτη συστήματα μπορεί να είναι είτε πολυμερή, σε άμορφη, κρυσταλλική ή υγροκρυσταλλική φάση, είτε νανοσύνθετα υλικά είτε ρευστά (νευτώνεια ή μη νευτώνεια) καθώς και πολλά άλλα<sup>26</sup>.

Επιπλέον, προβλήματα βιοχημείας δύναται να μοντελοποιηθούν με την τεχνική της Μοριακής Δυναμικής. Μερικά από αυτά είναι ο μηχανισμός της πρόσδεσης των βιομορίων σε πρωτεΐνες καθώς και η διείσδυση των βιομορίων στις κυτταρικές μεμβράνες. Ακόμα, η αναδίπλωση και ο στερεοτακτικός μετασχηματισμός των πρωτεϊνών έχουν μελετηθεί με τη βοήθεια της Μοριακής Δυναμικής. Ωστόσο, τα παραπάνω φαινόμενα λαμβάνουν χώρα στη χρονική κλίμακα των μs εως ms με αποτέλεσμα η επίλυση της εξίσωσης Schrödinger που περιγράφει την κβαντομηχανική συμπεριφορά τους να είναι υπολογιστικά ασύμφορη, καταλήγοντας έτσι σε εμπειρικές ατομιστικές μελέτες.

Ένας από τους περιορισμούς που θέτει η μέθοδος της Μοριακής Δυναμικής έγκειται στην απαίτηση της αριθμητικής ευστάθειας των αποτελεσμάτων, η οποία επιτυγχάνεται στην περίπτωση σωματιδιακών μοντέλων με πλήρη ατομιστική λεπτομέρεια με τη χρήση βήματος ολοκλήρωσης στην τάξη της χρονικής κλίμακας που επιβάλλει ο ταχύτερος τρόπος δόνησης (fs). Συνεπώς, το υπολογιστικό κόστος των προσομοιώσεων πηγάζει τόσο από τους εσωτερικούς υπολογισμούς που πραγματοποιούνται σε κάθε χρονικό βήμα (περίπου 10° αριθμητικές πράξεις για ένα σύστημα των 10<sup>5</sup> ατόμων) όσο κι από τον αριθμό των βημάτων που απαιτούνται προχειμένου να μελετηθεί ένα σύστημα για επαρκές χρο-

νικό διάστημα. Σήμερα, με την πρόοδο των υπολογιστικών συστημάτων έχει επιτευχθεί πλήρως ατομιστική προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής της τάξεως των 20 με ανά ημέρα<sup>27</sup>.

Ωστόσο, η χρονική βελτιστοποίηση των προσομοιώσεων μπορεί να επιτευχθεί όχι μόνο με την απόκτηση state-of-the-art εξοπλισμού και τη χρήση παραλληλοποιημένων αλγορίθμων, αλλά και με την υιοθέτηση απλουστευμένων μοντέλων. Στην περίπτωση αυτή, επέρχεται συμβιβασμός μεταξύ ταχύτητας και ακρίβειας μιας και η πρώτη αυξάνεται σε αντίθεση με τη δεύτερη που ελαττώνεται. Μία μέθοδος απλούστευσης των συστημάτων συνίσταται στην αδροποιημένη αναπαράστασή τους (coarse-grained models). Στην περίπτωση αυτή, κάθε αδροποιημένο υπεράτομο της προσομοίωσης αντιστοιχεί μέσω γεωμετρικών μοντέλων σε έναν πεπερασμένο αριθμό ατόμων.

Ενδεικτικά, μία αποτελεσματική τεχνική αδροποίησης που χρησιμοποιείται στις μεσοσκοπικές προσομοιώσεις είναι η Dissipative Particle Dynamics (DPD). Σε αυτή την περίπτωση, καθοριστικό ρόλο παίζει ο παράγοντας αδροποίησης ο οποίος ορίζεται ως ο αριθμός των ατόμων που αναπαρίσταται ανά σωματίδιο σε μία DPD προσομοίωση. Ωστόσο στις μεσοσκοπικές προσομοιώσεις αυτού του τύπου, η εμπειρική συνάρτηση της δυναμικής ενέργειας δεν προέρχεται από κάποιο συγκεκριμένο θεωρητικό μοντέλο όπως στην περίπτωση της Μοριακής Δυναμικής αλλά από μαθηματικές εκφράσεις ανεξάρτητες από το προς μοντελοποίηση σύστημα. Προκειμένου να επιτευχθεί μία ρεαλιστική απεικόνιση του συστήματος μέσω της μεθόδου DPD κρίνεται απαραίτητη η εκλογή κατάλληλων ελεύθερων παραμέτρων<sup>28</sup>.

Εκτός από τις ντετερμινιστικές μεθόδους, αξίζει να σημειωθούν και οι στοχαστικές τεχνικές όπως είναι η μέθοδος Monte Carlo. Στην περίπτωση αυτή, η κίνηση των ατόμων καθορίζεται από τυχαίους περιπάτους οι οποίοι μπορεί να πραγματοποιηθούν για παράδειγμα μεταβάλλοντας διαφόρους βαθμούς ελευθερίας του συστήματος κατά τυχαίο τρόπο. Στη συνέχεια κριτήρια (π.χ Metropolis) επιβάλλονται με σκοπό τη διερεύνηση του εφικτού της υλοποίησης της νέας κατάστασης που επιβάλλεται στο σύστημα μέσω των στοχαστικών μεταβολών. Αν και η μέθοδος Monte Carlo δε θεωρείται κατάλληλη για τη μελέτη δυναμικών ιδιοτήτων αφού η εξέλιξη του συστήματος είναι ανεξάρτητη του χρόνου, εντούτοις είναι πολύ δημοφιλής για τη μελέτη συστημάτων που βρίσκονται στην ισορροπία<sup>6</sup>.

### 2.2 Μοριακό μοντέλο

Η Μοριαχή Δυναμιχή αποτελεί μία μέθοδο για τη μελέτη της χρονιχής εξέλιξης των συστημάτων που απαρτίζονται από πολλά σωματίδια χαι βασίζεται στην αριθμητιχή επίλυση των χλασσιχών εξισώσεων της χίνησης του Newton. Βασίζεται στο θεώρημα της εργοδιχότητας σύμφωνα με το οποίο αν ένα σύστημα αφεθεί να εξελιχθεί αρχετά στο χρόνο τότε είναι ιχανό να σαρώσει όλο το χώρο των φάσεων. Στη Μοριαχή Δυναμιχή, η χίνηση στο χώρο είναι ντετερμινιστιχή, χαθορίζεται δηλαδή από τις εξισώσεις της Κλασσιχής Μηχανιχής χι όχι από χάποιο τυχαίο περίπατο στον οποίο υποβάλλεται το σύστημα όπως στην περίπτωση στοχαστιχών μεθόδων (π.χ Monte Carlo)<sup>6</sup>.

Στην Κλασσική Μοριακή Δυναμική, η εξίσωση του Schrödinger, που περιγράφει την χρονική εξέλιξη της κυματοσυνάρτησης  $\Psi$ , αντικαθίσταται από την κλασσική εξίσωση του Newton με αποτέλεσμα την απλοποίηση της μοντελοποίησης του συστήματος. Αυτό καθίσταται εφικτό διότι η κβαντομηχανική συμπεριφορά της ύλης μπορεί να αγνοηθεί όταν οι αποστάσεις μεταξύ των σωματιδίων είναι μεγαλύτερες από το θερμικό μήκος κύματος de Broglie. Συγκεκριμένα, το τελευταίο ορίζεται ως:

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \tag{2.1}$$

όπου h η σταθερά του Planck , m η μάζα του ατόμου,  $k_B$  η σταθερά του Boltzmann και T η θερμοκρασία. Έτσι, σε συνήθη θερμοκρασία (π.χ T=300K) για το υδρογόνο, τον άνθρακα και το οξυγόνο προκύπτει αντίστοιχα:

$$\Lambda_H = 1 \mathbf{A}$$
  
 $\Lambda_{O_2} = 0.25 \mathbf{\mathring{A}}$   
 $\Lambda_C = 0.29 \mathbf{\mathring{A}}$ 

Οι αποστάσεις στη στερεή κατάσταση της ύλης είναι της τάξης των 1-3 Å, δηλαδή μεγαλύτερες από το θερμικό μήκος κύματος. Συνεπώς όλα τα σωματίδια εκτός από τα Η, He, Ne μπορούν να θεωρηθούν σε συνήθεις θερμοκρασίες ως κλασσικά σωματίδια.

Έστω N σωματίδια τα οποία καταλαμβάνουν έναν όγκο διαστάσεων  $L_1 \times L_2 \times L_3$ . Τα σωματίδια αυτά αλληλεπιδρούν μεταξύ τους κατά ζεύγη μέσω δυνάμεων που το μέτρο τους εξαρτάται μόνο από την απόσταση μεταξύ των σωματιδίων. Η δύναμη που ασκείται, λοιπόν, σε ένα σωματίδιο i μπορεί να θεωρηθεί ως ένα άθροισμα πάνω σε όλα τα σωματίδια πλην του i:

$$\mathbf{F}_{i}(R) = \sum_{j=1, N; \ j \neq i} F(|\mathbf{r}_{i} - \mathbf{r}_{j}|)\hat{\mathbf{r}}_{ij}$$
(2.2)

όπου R οι συντεταγμένες του σωματιδίου i και  $\hat{\mathbf{r}}_{ij}$  το μοναδιαίο διάνυσμα στη διεύθυνση του  $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ . Η παραπάνω σχέση ισχύει στην περίπτωση των κεντρικών δυνάμεων (βλ. ηλεκτροστατική δύναμη Coulomb). Γενικά, η ποσοτικοποίηση των αλληλεπιδράσεων πραγματοποιείται μέσω της δυναμικής ενέργειας U, η οποία είναι μία συνάρτηση των ατομικών συντεταγμένων. Έτσι, στη γενική περίπτωση η ολική δύναμη που νοιώθει ένα σωματίδιο ισούται με:

$$\mathbf{F} = -\nabla U \tag{2.3}$$

Αν αγνοήσουμε στην απλούστερη περίπτωση τις εξωτερικές δυνάμεις που ενεργούν στα σωματίδια, τότε η εξίσωση της κίνησης γίνεται:

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \tag{2.4}$$

Με τη μέθοδο της Μοριακής Δυναμικής και τις απαραίτητες προσεγγίσεις, η παραπάνω δευτεροβάθμια διαφορική εξίσωση επιλύεται αριθμητικά για ένα μεγάλο αριθμό σωματιδίων.

#### 2.2.1 Θεώρημα της Εργοδικότητας

Η θεωρία της Μοριακής Δυναμικής βασίζεται στη Στατιστική Μηχανική. Μία από τις σημαντικότερες αρχές της Στατιστικής Μηχανικής είναι η εργοδική αρχή η οποία μπορεί να διατυπωθεί ως εξής:

Η μέση τιμή ενός θερμοδυναμιχού μεγέθους (π.χ της ενέργειας ενός συστήματος σε ισορροπία) μπορεί να υπολογιστεί είτε παρατηρώντας το σύστημα για ένα πολύ μεγάλο χρονιχό διάστημα χαι εξάγοντας τη μέση τιμή του μεγέθους ως προς το χρόνο παρατήρησης (time average) είτε μετρώντας το θερμοδυναμιχό μέγεθος μίας πολύ μεγάλης συλλογής πανομοιότυπων συστημάτων σε διαφορετιχά σημεία του χώρου των φάσεων χαι υπολογίζοντας τη μέση τιμή του μεγέθους ως προς το πλήθος των συστημάτων (ensemble average).

Το θεώρημα της εργοδικότητας μπορεί να διατυπωθεί μαθηματικά ως εξής:

$$\langle A \rangle_{time} = \langle A \rangle_{ensemble} \tag{2.5}$$

$$\lim_{t \to \infty} \frac{1}{t} \int A(\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t)) dt = \frac{1}{Z} \iint A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \, d\mathbf{q} \, d\mathbf{p} \, exp\left[-\frac{U(q)}{k_B T}\right]$$
(2.6)

όπου,

q: το διάνυσμα των θέσεων
p: το διάνυσμα των ορμών
U: η δυναμική ενέργεια
k<sub>B</sub>: η σταθερά Boltzmann
T: η θερμοκρασία
Z: η συνάρτηση μερισμού του συστήματος.

#### 2.2.2 Περιοδικές Οριακές Συνθήκες

Ένα ερώτημα που τίθεται στις προσομοιώσεις της Μοριαχής Δυναμιχής είναι πόσο μεγάλο απαιτείται να είναι το χουτί της προσομοίωσης προχειμένου τα εξαγόμενα αποτελέσματα να είναι αντιπροσωπευτιχά της μαχροσχοπιχής συμπεριφοράς του υλιχού. Οι περιοδιχές οριαχές συνθήχες περιορίζουν την επίδραση επιφανειαχών φαινομένων πάνω στις ιδιότητες του συστήματος. Για παράδειγμα, σε ένα μαχροσχοπικό σύστημα της τάξης των 10<sup>21</sup> ατόμων, ένα πολύ μιχρό ποσοστό (περίπου 1 στα 10<sup>7</sup>) αυτών υφίσταται επιφανειαχά φαινόμενα λόγω της αλληλεπίδρασης με τα τοιχώματα που περιβάλλουν το σύστημα. Ωστόσο, σε ένα χωρίο προσομοίωσης Μοριαχής Δυναμιχής των 1000 ατόμων, περίπου τα 500 από αυτά αλληλεπίδρούν με τα τοιχώματα. Επομένως, στην περίπτωση που ο στόχος της προσομοίωσης δεν περιλαμβάνει τη μελέτη της επίδρασης των τοιχωμάτων, αυτά πρέπει να αγνοηθούν.

Για το σχοπό αυτό, κατασχευάζεται ένα πρωτεύον κελί προσομοίωσης το οποίο παίζει το ρόλο μίας στοιχειώδους κυψελίδας. Οποτεδήποτε εξέλθει ένα άτομο από το πρωτεύον κελί εισέρχεται το ίδιο άτομο από την απέναντι έδρα. Η φύση των περιοδικών συνθηκών υπεισέρχεται και στον τρόπο υπολογισμού των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των σωματιδίων. Στην περίπτωση των κεντρικών αλληλεπιδράσεων σε ένα σύστημα με περιοδικές συνοριακές συνθήκες, πρέπει να τηρείται πάντα η λεγόμενη συνθήκη της αλληλεπίδρασης με την πλησιέστερη εικόνα (minimum image convention). Πιο συγκεκριμένα, έστω ότι έχουμε δύο σωματίδια *i* και *j* σε μία διάσταση, τα οποία απέχουν απόσταση  $r_{ij} = x_j - x_i$ μεταξύ τους. Αν το περιοδικό χωρίο έχει μήκος  $L_x$ , τα δύο σωματίδια θα αλληλεπιδράσουν βάσει της απόστασης  $r_{ij}$  όταν ικανοποιείται η συνθήκη:

$$-\frac{L_x}{2} < r_{ij} < \frac{L_x}{2} \tag{2.7}$$

Στην περίπτωση που δεν ικανοποιείται η διπλή ανισοτική σχέση διακρίνουμε τις εξής δύο περιπτώσεις:

• An  $r_{ij} > \frac{L_x}{2}$ , tóte to kritýrio th<br/>ς πλησιέστερης εικόνας επιβάλλει την απόσταση:

$$r_{ij} = (x_j - L_x) - x_i (2.8)$$

• Av 
$$r_{ij} < -\frac{L_x}{2}$$
 tóte:  
 $r_{ij} = (x_j + L_x) - x_i$  (2.9)

Όλα τα παραπάνω γενιχεύονται άμεσα σε επιπλέον διαστάσεις.

#### 2.2.3 Βήματα επίλυσης αλγόριθμου Μοριακής Δυναμικής

Τα βήματα της επίλυσης ενός αλγορίθμου Μοριακής Δυναμικής συνοψίζονται στο διάγραμμα ροής και είναι ως εξής:

- Παραμετροποίηση των συνθηκών υπό τις οποίες διεξάγεται η προσομοίωση (πεδίο δύναμης, μέθοδος ελέγχου της θερμοκρασίας και της πίεσης, βήμα ολοκλήρωσης κ.ά).
- Κατασκευή και επιλογή των καταλληλότερων εκ των αρχικών απεικονίσεων και αρχικοποίηση ταχυτήτων μέσω γεννήτριας τυχαίων αριθμών σύμφωνα με την επιθυμητή αρχική θερμοκρασία.
- Ελαχιστοποίηση της αντικειμενικής συνάρτησης της δυναμικής ενέργειας ως προς τις θέσεις των σωματιδίων με βάση συγκεκριμένα κριτήρια σύγκλισης.
- 4. Υπολογισμός της ολικής δύναμης που δρα πάνω στα σωματίδια. Η δύναμη αυτή συνίσταται στις δεσμικές και τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις.
- Ολοκλήρωση της δευτεροβάθμιας εξίσωσης της κίνησης του Newton με επιλογή κατάλληλης μεθόδου ολοκλήρωσης.



Σχήμα 2.1: Διάγραμμα ροής επίλυσης αλγορίθμου Μοριακής Δυναμικής<sup>5</sup>.

- Καταγραφή της τροχιάς που διαγράφουν τα σωματίδια μέσω αποθήκευσης των συντεταγμένων τους.
- Αποθήκευση θερμοδυναμικών πληροφοριών<sup>5</sup>.

#### 2.2.4 Θερμοστάτες & Βαροστάτες

Στη Στατιστική Μηχανική, ως στατιστικό σύνολο ορίζεται ένα σύνολο σημείων στο χώρο φάσεων. Η Μοριακή Δυναμική Ισορροπίας (equilibrium MD) διεξάγεται στο μικροκανονικό στατιστικό σύνολο, δηλαδή υπό σταθερό αριθμό σωματιδίων και όγκο και σταθερή ενέργεια. Ωστόσο, υπάρχουν περιπτώσεις όπου οι ιδιότητες των συστημάτων πρέπει να υπολογιστούν υπό σταθερή θερμοκρασία ή/και πίεση. Για το σκοπό αυτό, εισάγονται μηχανισμοί ρύθμισης της θερμοκρασίας (θερμοστάτες) και της πίεσης (βαροστάτες). Σε αυτή την περίπτωση οι τροχιές δεν προκύπτουν από την κλασσική εξίσωση της κίνησης αλλά από τροποποιήσεις της<sup>26</sup>.

Σε ένα ρεαλιστικό σύστημα, η θερμοκρασία διατηρήται σταθερή λόγω αλληλεπίδρασης με ένα λουτρό άπειρης θερμοχωρητικότηας. Σε μικροσκοπικό επίπεδο, η σταθεροποίηση της θερμοκρασίας επιτυγχάνεται μέσω συγκρούσεων μεταξύ των σωματιδίων του συστήματος και των σωματιδίων που βρίσκονται στα τοιχώματα του λουτρού. Αν για παράδειγμα το λουτρό βρίσκεται σε υψηλότερη θερμοκρασία από το σύστημα, έπειτα από κάθε σύγκρουση θα αυξάνεται σημαντικά η κινητική ενέργεια των σωματιδίων του συστήματος. Η περίσσεια της κινητικής ενέργειας διαχέεται στο σύστημα μέχρι αυτό να αποκτήσει την ίδια θερμοκρασία με το λουτρό.

Από το θεώρημα ισοχατανομής της ενέργειας γνωρίζουμε ότι η μέση χινητιχή ενέργεια

είναι ανάλογη της θερμοχρασίας.

$$\left\langle \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} m_i u_i^2 \right\rangle = \frac{3}{2} N k_B T \tag{2.10}$$

Συνεπώς, η σταθεροποίηση της θερμοχρασίας ανάγεται σε ρύθμιση της ταχύτητας που αποκτούν τα σωματίδια κατά τη διάρχεια της προσομοίωσης. Ο θερμοστάτης είναι, λοιπόν, ένα αριθμητικό σχήμα ενσωματωμένο στον προσομοιωτή το οποίο επιβάλλει τις επιθυμητές ταχύτητες στο σύστημα. Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε ντετερμινιστικά (ανακλιμάχωση ταχυτήτων, Berendsen) είτε στοχαστικά (Andersen, Langevin) μέσω ανάθεσης τυχαίων ταχυτήτων από μία κατανομή Maxwell-Boltzmann. Ωστόσο, στην περίπτωση της στοχαστικής παρέμβασης στις ταχύτητες των σωματιδίων, διαταράσσεται η δυναμική του συστήματος λόγω της άτακτης μεταβολής της διεύθυνσης των ταχυτήτων.

Μία ντετερμινιστική μέθοδος σταθεροποίησης της θερμοκρασίας βασίζεται στην τροποποίηση της εξίσωσης της κίνησης με την εισαγωγή ενός παράγοντα τριβής, ζ.

$$m\ddot{\mathbf{r}}_{i} = \mathbf{F}_{i}(R) - \zeta(R, \dot{R})\dot{\mathbf{r}}_{i}$$
(2.11)

Η παράμετρος  $\zeta$  είναι ίδια για όλα τα σωματίδια και λαμβάνει αρνητικές τιμές όταν πρέπει θερμότητα να απορροφηθεί από το σύστημα και θετικές τιμές όταν η θερμότητα πρέπει να απομακρυνθεί από το σύστημα. Η παρακάτω μορφή για τον παράγοντα  $\zeta$  προτάθηκε από τον Berendsen.

$$\zeta = \gamma (1 - \frac{T_D}{T}) \tag{2.12}$$

Η σταθερά γ ποσοτικοποιεί το ρυθμό με τον οποίο η υπάρχουσα θερμοκρασία μεταβάλλεται ώστε το σύστημα να αποκτήσει την επιθυμητή θερμοκρασία  $T_D^6$ . Προκειμένου να υπάρξει ορθότερη αναπαράσταση του κανονικού (NVT) στατιστικού συνόλου, εφαρμόζονται συνήθως στη χαμιλτονιανή του συστήματος οι τροποποιήσεις των Nosé-Hoover. Η στατιστικομηχανική ανάλυση της Χαμιλτονιανής του συστήματος από τους Martyna, Tobias και Klein αποτελεί την τελική μετεξέλιξη των Nosé-Hoover. Η τεχνική που εφαρμόζεται προκειμένου να διατηρήται σταθερή η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης των αμφιφιλικών κρυστάλλων βασίζεται στη μέθοδο των Martyna, Tobias και Klein<sup>29</sup>.

Όπως η θερμοχρασία συσχετίζεται με την ταχύτητα, η πίεση είναι στενά συνυφασμένη με τον όγχο. Συνεπώς, ο ρόλος του βαροστάτη είναι να μεταβάλλει τον όγχο του χουτιού της προσομοίωσης με τέτοιο τρόπο ώστε η πίεση να διατηρήται σταθερή. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση βαροστατών όπως των Andersen, Berendsen και Parrinello-Rahman<sup>30</sup>,<sup>31</sup>.

#### 2.2.5 Αριθμητική επίλυση εξισώσεων κίνησης

Η πιο διαδεδομένη μέθοδος επίλυσης της δευτεροβάθμιας διαφορικής εξίσωσης της κίνησης είναι η μέθοδος του Verlet η οποία είναι πιο αποτελεσματική συγκριτικά με τη μέθοδο ολοκλήρωσης του Euler και βασίζεται στην προσέγγιση συναρτήσεων μέσω αναπτυγμάτων Taylor. Συγκεκριμένα, υπάρχουν τρεις εκδοχές της μεθόδου Verlet<sup>32</sup>. 1. Ο αυθεντικός αλγόριθμος Verlet, από τον οποίο μπορούν να εξαχθούν απευθείας οι τροχιές χωρίς να μεσολλαβήσει ο υπολογισμός της ταχύτητας.

$$\mathbf{r}(t+\delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t-\delta t) + \delta t^2 \mathbf{a}(t) + \mathcal{O}(\delta t^4)$$
(2.13)

Με προσέγγιση μέσω αναπτύγματος Taylor της θέσης υπολογίζεται και η ταχύτητα με μικρότερη ακρίβεια ως:

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t+\delta t) + \mathbf{r}(t-\delta t)}{2\delta t} + \mathcal{O}(\delta t^2)$$
(2.14)

 Leap-frog. Η μέθοδος αυτή προσφέρεται για πιο ευέλικτο υπολογισμό των ταχυτήτων συγκριτικά με τον αυθεντικό αλγόριθμο. Στην περίπτωση αυτή, η ταχύτητα υπολογίζεται στο μέσο του βήματος στο οποίο υπολογίζεται η θέση.

$$\mathbf{r}(t+\delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t+\frac{1}{2}\delta t)$$
(2.15)

$$\mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\delta t) = \mathbf{v}(t - \frac{1}{2}\delta t) + \delta t\mathbf{a}(t)$$
(2.16)

Η ταχύτητα στο χρονικό βήμα, t, υπολογίζεται ως:

$$\mathbf{v}(t) = \frac{1}{2} \left( \mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\delta t) + \mathbf{v}(t - \frac{1}{2}\delta t) \right)$$
(2.17)

3. Velocity-Verlet. Πρόχειται για τον πιο εύχρηστο αλγόριθμο Verlet.

$$\mathbf{r}(t+\delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{a}(t)$$
(2.18)

$$\mathbf{v}(t+\delta t) = \mathbf{v} + \frac{1}{2}\delta t[\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t+\delta t)]$$
(2.19)

#### 2.3 Μετρούμενες Ιδιότητες

#### 2.3.1 Δομικές Ιδιότητες

#### Συνάρτηση Ακτινικής Κατανομής

Η Συνάρτηση Ακτινικής Κατανομής (Radial Distribution Function, RDF) αποτελεί ειδική μορφή της Συνάρτησης Κατανομής Ζευγών (Pair Distribution Function) η οποία ποσοτικοποιεί την πιθανότητα να βρεθεί ένα σωματίδιο j σε απόσταση r από ένα σωματίδιο αναφοράς, i. Με αυτό τον τρόπο εξάγεται η δομική πληροφορία που περικλείεται στη μοριακή οργάνωση των συστημάτων. Ειδικότερα, στο κανονικό στατιστικό σύνολο, αφετηρία για τη μελέτη των δομικών συσχετίσεων αποτελεί η γενική μορφή της Συνάρτησης Κατανομής Ζευγών η οποία στη Στατιστική Μηχανική, για  $k_B = 1$  ορίζεται ως<sup>26</sup>:

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{N_m (N_m - 1) \int e^{-U(\mathbf{r}_1, \dots \mathbf{r}_{N_m})/T} d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_{N_m}}{\rho^2 \int e^{-U(\mathbf{r}_1, \dots \mathbf{r}_{N_m})/T} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{N_m}}$$
(2.20)

Στις ατομιστικές προσομοιώσεις, η συνάρτηση ακτινικής κατανομής υπολογίζεται από τις κεντρικές αποστάσεις ζευγών σύμφωνα με τη Σχέση 2.21 η οποία κατανέμει τις αποστάσεις  $r_{ij}$  σε ιστόγραμμα πλάτους  $\Delta r$ .

$$g(r_n) = \frac{Vh_n}{2\pi N_m^2 r_n^2 \Delta r}$$
(2.21)

Όπου,

 $r_n$  το κέντρο του κάθε διακριτού τμήματος (bin), δηλαδή

$$r_n = ((n+1) - 0.5)\Delta r \tag{2.22}$$

V ο όγχος του συστήματος

 $h_n$ ο αριθμός των ζευγών που βρίσκονται στο τμήμα n για τα οποία ισχύει

$$(n-1)\Delta r \le r_{ij} < n\Delta r \tag{2.23}$$

 $N_m$ ο αριθμός των σωματιδίων



Σχήμα 2.2: Απεικόνιση σφαιρικού κελύφους για τον υπολογισμό της RDF.

#### Από άχρο σε άχρο διάνυσμα

Το από άχρο σε άχρο διάνυσμα (end-to-end vector),  $R_e$  ορίζεται από το εγγύτερο προς τον πολυαρωματικό πυρήνα άτομο οξυγόνου (μέσω του οποίου συνδέεται η αλυσίδα TEG με το φαινυλικό δίσκο) προς το τερματικό μεθύλιο. Το διάνυσμα αυτό σχετίζεται με τη διευθέτηση της υδρόφιλης αλυσίδας στο χώρο.



Σχήμα 2.3: Αναπαράσταση του από άκρο σε άκρο διανύσματος.

#### Διανυσματικές ποσότητες δισκόμορφων πυρήνων

Από τις θέσεις των ατόμων μπορούν να υπολογιστούν, επίσης, το κάθετο στην επιφάνεια του δίσκου διάνυσμα **p**. Από τη γωνία που σχηματίζει το **p** με το διάνυσμα που συνδέει τα κέντρα μάζας των δίσκων, **n** υπολογίζεται η κλίση των μεσογόνων,  $\theta$ . Επιπλέον υπολογίζεται το συνεπίπεδο διάνυσμα **c**, το οποίο συνδέει δύο αντιδιαμετρικούς και υποκατεστημένους με πλευρικά μόρια αρωματικούς άνθρακες.



Σχήμα 2.4: Ορισμός της κλίσης.

#### Κατανομές Δίεδρων Γωνιών

Αναφορικά με τις διαμορφώσεις των ευέλικτων αλυσίδων, ο υπολογισμός των δίεδρων γωνιών γίνεται με γεωμετρικό τρόπο. Αν λοιπόν τέσσερα διαδοχικά άτομα i, j, k, lσχηματίζουν μία κανονική δίεδρη γωνία  $\phi_{ijkl}$ , τότε αυτή υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\phi_{ijkl} = \pi \pm \arccos\left[\frac{(\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}) \cdot (\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kl})}{|\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}| \cdot |\mathbf{r}_{jk}\mathbf{r}_{kl}|}\right]$$
(2.24)

με το πρόσημο να ορίζεται από το εξής μικτό γινόμενο:

$$sign\left[det(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{jk}, \mathbf{r}_{kl})\right] = sign\left[\mathbf{r}_{ij} \cdot (\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kl})\right]$$
(2.25)

Σύμφωνα με την παραπάνω σύμβαση, οι καταστάσεις trans εμφανίζονται σε γωνίες  $\pm 180^{\rm o}.$ 



Σχήμα 2.5: Γραφική απεικόνιση δίεδρης γωνίας.

#### Παράμετρος Νηματικής Τάξης

Η μελέτη του προσανατολισμού των μορίων πραγματοποιείται λαμβάνοντας υπόψη μόνο τον πολυαρωματικό πυρήνα. Έχοντας υπολογίσει το κάθετο στον πολυαρωματικό πυρήνα διάνυσμα **u**, υπολογίζουμε τον τανυστή προσανατολισμού  $Q_{\alpha\beta}^{33}$ :

$$Q_{\alpha\beta} = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \left( \frac{3}{2} u_{\alpha}^{(i)} u_{\beta}^{(i)} - \frac{1}{2} \delta_{\alpha\beta} \right) \right\rangle$$
(2.26)

όπου N είναι ο αριθμός των μορίων. Από τη διαγωνοποίηση του  $Q_{\alpha\beta}$  προχύπτει η παράμετρος νηματιχής τάξης ή παράγοντας τάξης Q ως η μέγιστη ιδιοτιμή του πίναχα  $Q_{\alpha\beta}$ η οποία αντιστοιχεί στο ιδιοδιάνυσμα **n**. Τιμή του Q ίση με 1 υποδηλώνει τέλεια μοριαχή διευθέτηση, δηλαδή τα μοναδιαία διανύσματα  $\mathbf{q}^{(i)}$ , όπου i ο χάθε πολυαρωματιχός πυρήνας, είναι παράλληλα με το **n**. Αντίθετα, όταν το Q είναι ίσο με 0, τα μοναδιαία διανύσματα  $\mathbf{u}^{(i)}$  αχολουθούν τυχαίους προσανατολισμούς. Στην πράξη, το Q ταυτίζεται με την υγροχρυσταλλιχή παράμετρο τάξης S.

#### 2.3.2 Δυναμικές Ιδιότητες

#### Συναρτήσεις Αυτοσυσχέτισης

Όσον αφορά τη δυναμική του εξεταζόμενου συστήματος, μελετάται η χρονική αυτοσυσχέτιση χαρακτηριστικών διανυσμάτων των πολυαρωματικών πυρήνων τα οποία ποσοτικοποιούν την κινητικότητά τους<sup>34</sup>. Πιο συγκεκριμένα, από στιγμιότυπα προσομοιώσεων Μοριαχής Δυναμικής, υπολογίζονται το κάθετο και το συνεπίπεδο διάνυσμα ως προς το επίπεδο του κάθε μορίου HBC και η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης προσανατολισμού βάσει του πολυωνύμου Legendre 2ης τάξης:

$$P_2(\theta) = \frac{3}{2} \langle \cos^2 \theta(t) \rangle - \frac{1}{2}$$
(2.27)

όπου θ: η γωνία που σχηματίζει το κάθε χαρακτηριστικό διάνυσμα με τον ευατό του μετά τη χρονική στιγμή t.

Η κινητικότητα των πλευρικών αλυσίδων μελετάται μέσω της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης σκελετικών δίεδρων γωνιών  $\phi(t)^{35}$ :

$$P_{\phi}(t) = \frac{\langle \cos(\phi(t))\cos(\phi(0)) \rangle - \langle \cos(\phi(0)) \rangle^2}{\langle \cos(\phi(0))\cos(\phi(0)) \rangle - \langle \cos(\phi(0)) \rangle^2}$$
(2.28)

όπου (): η μέση τιμή λαμβάνοντας υπόψη όλα τα διανύσματα του ίδιου τύπου.

Οι υπολογισμοί των συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης πραγματοποιούνται με τον αλγόριθμο υπολογισμού πολλαπλών χρονικών ενάρξεων<sup>32</sup>.

#### Μέση Τετραγωνική Μετατόπιση

Η Μέση Τετραγωνική Μετατόπιση (Mean Square Displacement, MSD) που συμβολίζεται ως  $g_1(t)$  είναι ένα μέγεθος που υπολογίζεται με βάση τις συντεταγμένες των κέντρων μάζας των μορίων αφού αρθούν οι περιοδικές οριακές συνθήκες και ποσοτικοποιεί τη διάχυση των μεσογόνων στην υγροκρυσταλλική φάση. Ορίζεται ως:

$$g_1(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)]^2$$
(2.29)

Ο συντελεστής αυτοδιάχυσης υπολογίζεται από την έχφραση του Einstein ως:

$$D = \lim_{t \to \infty} \frac{g_1(t)}{6Nt} \tag{2.30}$$

## Κεφάλαιο 3

# Υπολογιστικές λεπτομέρειες

### 3.1 Αλληλεπιδράσεις

Στις εμπειρικές ατομιστικές προσομοιώσεις, η περιγραφή των συστημάτων σε μοριακό επίπεδο απαιτεί τον ορισμό της δυναμικής ενέργειας,  $U(\vec{R})$ , η οποία περιλαμβάνει τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων που συνδέονται με χημικούς δεσμούς και τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων που βρίσκονται είτε σε διαφορετικά μόρια είτε στο ίδιο μόριο αλλά απέχουν πάνω από δύο ή τρεις χημικούς δεσμούς.

#### 3.1.1 Ενδομοριακές Αλληλεπιδράσεις

Οι δεσμικές αλληλεπιδράσεις ποσοτικοποιούνται ως αρμονικοί όροι που εκφράζουν απόκλιση από κάποια τιμή ισορροπίας. Τα μεγέθη που συνεισφέρουν στους όρους αυτούς είναι το μήκος των δεσμών, η γωνία των δεσμών και η δίεδρη γωνία που σχηματίζεται από την τομή δύο διαδοχικών επιπέδων που ορίζει κάθε τριάδα ατόμων. Συνοπτικά, η έκφραση για τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις είναι:

$$U_B = \sum_b U_b + \sum_{\theta} U_{\theta} + \sum_{\phi} U_{\phi}$$
(3.1)

$$=\sum_{b}\frac{1}{2}k_{b}(l-l_{0})^{2}+\sum_{\theta}\frac{1}{2}k_{\theta}(\theta-\theta_{0})^{2}+\sum_{\phi}\sum_{n}A_{n}cos(n\phi)$$
(3.2)

Οι σταθερές  $k_b, l_0, \theta_0, A_n$  παραμετροποιούνται ανάλογα με το είδος του δεσμού που περιγράφουν και βρίσκονται σε συμφωνία με πειραματικά δεδομένα και διαθέσιμους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς. Προκειμένου οι δεσμικές αλληλεπιδράσεις να ανταποκρίνονται με μεγαλύτερη ακρίβεια στα πειραματικά δεδομένα και τους *ab initio* υπολογισμούς, συχνά περιλαμβάνονται και επιπρόσθετες αλληλεπιδράσεις όπως αυτές των 1-3 (Urey-Bradley).



Σχήμα 3.1: Τύποι κινήσεων ατόμων σε ένα μόριο<sup>6</sup>.

#### 3.1.2 Διαμοριακές Αλληλεπιδράσεις

Οι μή δεσμικές αλληλεπιδράσεις μοντελοποιούνται από το δυναμικό Coulomb, που περιγράφει τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μερικών φορτίων που φέρουν τα άτομα, και από το δυναμικό Lennard – Jones, που προσεγγίζει τις αλληλεπιδράσεις Van der Waals μεταξύ παροδικών δίπολων που σχηματίζονται λόγω διακυμάνσεων στην πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους που σχηματίζουν τα άτομα. Ο απωστικός όρος στο δυναμικό L-J εκφράζει την άπωση των πυρήνων σε πολύ κοντινές αποστάσεις λόγω της Απαγορευτικής Αρχής του Pauli. Οι μή δεσμικές αλληλεπιδράσεις εκφράζονται ως εξής:

$$U_{NB} = \sum_{ij} U_{LJ}(r_{ij}) + \sum_{ij} U_{coul}(r_{ij})$$
(3.3)

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left( \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right)$$
(3.4)

$$U_{Coul}(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$
(3.5)

#### 3.2 Πεδίο Δυνάμεων

Η συσχέτιση της δομής με την ενέργεια είναι αναπόσπαστο χομμάτι των υπολογιστιχών μελετών ατομιστιχής φύσης. Η εμπειριχή συνάρτηση της δυναμιχής ενέργειας, δηλαδή το πεδίο δύναμης, αποτελεί το εργαλείο υπολογισμού της δυναμιχής ενέργειας του συστήματος χαι χατά συνέπεια όλων των μεγεθών που μπορούν να εξαχθούν από αυτή μέσω των χλασσιχών εξισώσεων της χίνησης. Η πλήρης περιγραφή του πεδίου δυνάμεων απαιτεί τον προσδιορισμό των μαθηματιχών χαι των εμπειριχών παραμέτρων. Από την χλίση της δυναμιχής ενέργειας εξάγεται η συνολιχή δύναμη που δέχονται τα σωματίδια:

$$\mathbf{F} = m\mathbf{a} = m\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} = -\nabla U$$
(3.6)

Στην παρούσα εργασία για την ποσοτιχοποιήση των αλληλεπιδράσεων, εφαρμόζεται το πεδίο δύναμης CHARMM Generalized Force Field (CGenFF). Προχειμένου να οριστεί η συνάρτηση της δυναμικής ενέργειας θα πρέπει να καθοριστεί η τοπολογία του συστήματος. Η γενική μορφή της δυναμικής ενέργειας που χρησομοποιείται στην περίπτωση του CHARMM λαμβάνει υπόψη τα παρακάτω αθροίσματα:

$$U(\vec{R}) = \sum_{bonds} K_b (b - b_0)^2 + \sum_{angles} K_\theta (\theta - \theta_0)^2$$
(3.7)

$$+\sum_{Urey-Bradley} K_{UB}(S-S_0)^2 + \sum_{dihedrals} K_{\phi}(1+\cos(n\phi-\delta))$$
(3.8)

$$+\sum_{non\ bonded\ pairs} \left\{ \varepsilon_{ij}^{min} \left[ \left( \frac{R_{ij}^{min}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left( \frac{R_{ij}^{min}}{r_{ij}}^{6} \right) \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r_{ij}} \right\}$$
(3.9)

Η δυναμική ενέργεια είναι συνάρτηση των συντεταγμένων του κάθε ατόμου και ορίζεται ως το άθροισμα των αλληλεπιδράσεων μακράς και εγγύς εμβέλειας. Εκτός από τους αρμονικούς όρους που υπεισέρχονται στην έκφραση της δυναμικής ενέργειας για τους δεσμούς και τις γωνίες, στον υπολογισμό των δεσμικών αλληλεπιδράσεων συμπεριλαμβάνεται ο μη αρμονικός όρος των δίεδρων γωνιών, όπου n η στερεοχημική πολλαπλότητα και δ η διαφορά φάσης. Τα αθροίσματα με διαφορετικά  $K_{\phi}$ , n, δ χρησιμοποιούνται για την περιγραφή των διαφορετικών καταστάσεων υβριδισμού που μπορεί να λάβει μία δίεδρη γωνία σύμφωνα με τη δεδομένη στερεοχημεία. Επιπλέον, εισάγεται ο διορθωτικός αρμονικός όρος των 1-3 Urey-Bradley αλληλεπιδράσεων προχειμένου οι κβαντομηχανικοί υπολογισμοί να προσεγγίζουν καλύτερα τα πειραματικά δονητικά φάσματα<sup>36</sup>. Τέλος, οι μή δεσμικές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις εκφράζονται από το μοντέλο Lennard – Jones όπου οι παράμετροι ε και σ στην περίπτωση ύπαρξης διαφορετικών ατόμων εκφράζονται από τους κανόνες ανάμειξης Lorentz-Berthelot ως<sup>32</sup>:

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \cdot \varepsilon_j} \tag{3.10}$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \tag{3.11}$$

### 3.3 Αρχικές Απεικονίσεις

Όσον αφορά τις αρχικές απεικονίσεις, κατασκευάζεται ένα τρισδιάστατο ορθορομβικό πλέγμα, στους κόμβους του οποίου τοποθετούνται τα αμφιφιλικά μόρια, με τέτοιο προσανατολισμό ώστε οι υδρόφοβες αλυσίδες C12 να βρίσκονται κρυσταλλωμένες, σε πλήρη αλληλοδιείσδυση. Η μοριακή οργάνωση των δίσκων του HBC γίνεται υπό κλίση 45° ώστε να βρίσκεται σε συμφωνία με τις πειραματικές αναλύσεις αντιστοίχων δομών<sup>9</sup>. Η δίεδρη γωνία των δύο φαινυλικών δακτυλίων που δρουν ως γέφυρα μεταξύ του HBC και του TEG προκαθορίζεται στις 45°, όπως υποδεικνύουν κβαντομηχανικές μελέτες πάνω στο μόριο του διφαινυλίου<sup>37</sup>. Η διευθέτηση των αλυσίδων του TEG στο χώρο πραγματοποιείται με κριτήρια γεωμετρικής ευθυγράμμισης, σκοπεύοντας στην καθετότητα του από άκρο σε άκρο διανύσματος του TEG ως προς το νοητό επίπεδο στο οποίο κρυσταλλώνονται τα μόρια HBC, επιλέγοντας για τις σκελετικές δίεδρες γωνίες κατάλληλες αλληλουχίες καταστάσεων trans και gauche<sup>38</sup>.



(α΄) Δίεδρη γωνία μεταξύ φαινυλίων στις  $45^\circ$  . (β΄) Ευθυγράμμιση TEG

Σχήμα 3.2: Μόριο βάσης αρχικής απεικόνισης.

Με τον προαναφερθέντα τρόπο παράγονται δύο πολύμορφα φυλλόμορφης γεωμετρίας που αποτελούνται από 64 μόρια, διευθετημένα σε τέσσερα, καλά ορισμένα, υπερμοριακά φύλλα. Στην πρώτη αρχική απεικόνιση, οι πλευρικές υδρόφιλες αλυσίδες βρίσκονται σε απλή επαφή χωρίς αλληλοδιείσδυση ενώ στη δεύτερη τα υδρόφιλα τμήματα του TEG εμφανίζουν πλήρη αλληλοδιείσδυση.



Σχήμα 3.3: Μοριακός κρύσταλλος με την νανοφάση του TEG σε απλή επαφή - χωρίς αλληλοδιείσδυση.



Σχήμα 3.4: Μοριακός κρύσταλλος με την νανοφάση του TEG σε πλήρη αλληλοδιείσδυση.

### 3.4 Λεπτομέρειες της προσομοίωσης

Οι υπολογιστικές μελέτες διεξάγονται με τη χρήση προσομοιώσεων Μοριαχής Δυναμιχής, με σχοπό την εξισορρόπηση των υπό εξέταση συστημάτων χαι τον υπολογισμό των δομιχών χαι δυναμιχών ιδιοτήτων τους. Οι υπολογισμοί εχτελούνται στο ισόθερμοισοβαρές στατιστιχό σύνολο σε θερμοχρασία 300 K χαι πίεση 1atm βάσει των τροποποιημένων εξισώσεων χίνησης σύμφωνα με τους Martyna-Tobias-Klein<sup>29</sup>. Το χρονιχό βήμα ολοχλήρωσης είναι 1fs χαι εφαρμόζονται τυπιχές περιοδιχές συνοριαχές συνθήχες σε χαθε διεύθυνση. Οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηχαν με τη χρήση του παχέτου ανοιχτού χώδιχα LAMMPS<sup>39</sup>.

Η στατική ελαχιστοποίηση της ενέργειας γίνεται μέσω του αλγορίθμου Conjugate-Gradients. Η παραμετροποίηση του πεδίου δυνάμεων CHARMM συνεπάγεται το διαχωρισμό των μεγεθών που υπεισέρχονται στον υπολογισμό της δυναμικής ενέργειας σε κλάσεις. Για το σκοπό αυτό στην περίπτωση της προσομοίωσης των αμφιφιλικών κρυστάλλων C12 – HBC – PhOTEG η παραμετροποίηση γίνεται σύφωνα με το φορμαλισμό των Vanommeslaeghe και MacKerell<sup>40</sup>.

Ο υπολογισμός των μεριχών φορτίων βασίζεται στη μέθοδο των Vanommeslaeghe, Prabhu Raman και MacKerell<sup>41</sup>. Προχειμένου να εξεταστεί η πλήρης φύση των ηλεκτροστατιχών αλληλεπιδράσεων μαχράς εμβέλειας, εφαρμόζονται μέθοδοι υπολογισμού σε πλέγματα του αντίστροφου χώρου βάσει του αλγορίθμου Particle-Particle- Particle-Mesh (PPPM)<sup>42</sup>. Τυπιχοί υπολογισμοί διόρθωσης στην ενέργεια και την πίεση εισάγονται προχειμένου να αναιρεθεί το σφάλμα που υπεισέρχεται από την αγνόηση των αλληλεπιδράσεων Lennard-Jones πέραν της αχτίνας αποχοπής.

Ο αριθμός των ατόμων της προσομοίωσης είναι 12928 (202 άτομα στο μόριο βάσης επί 64 μόρια) τα οποία ομαδοποιούνται σε 8 τύπους. Στους υπολογισμούς των δεσμικών και μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων υπεισέρχονται 10 τύποι δεσμών, 18 τύποι γωνιών και 33 τύποι δίεδρων γωνιών.



Σχήμα 3.5: Τύποι ατόμων.

1	magenta	Αρωματικός άνθρακας
2	yellow	Συνδετικός αρωματικός άνθρακας διφαινυλίου
3	green	Υδρογόνο συνδεμένο με αρωματικό άνθρακα
4	blue	Εσωτερικός sp3 άνθρακας
5	cyan	Υδρογόνο συνδεμένο με εσωτερικό sp3 άνθρακα
6	orange	Τερματικός sp3 άνθρακας
7	black	Υδρογόνο συνδεμένο με τερματικό sp3 άνθρακα
8	red	Οξυγόνο

Σχήμα 3.6: Ορισμός κάθε τύπου ατόμων.

## Κεφάλαιο 4

## Αποτελέσματα

### 4.1 Δομικές Ιδιότητες

Αναφορικά με τις δομικές ιδιότητες των συστημάτων, χαρακτηριστικά υπό μελέτη αποτελούν η μέση απόσταση μεταξύ των υπερμοριακών φύλλων, το μέτρο του από άκρο σε άκρο διανύσματος καθώς και οι σκελετικές διαμορφώσεις της κάθε ευέλικτης νανοφάσης, η απόσταση μεταξύ των κέντρων μάζας των μορίων HBC κατά τη διεύθυνση στοίβαξης καθώς και η κλίση τους ως προς τη διεύθυνση αυτή. Οι δύο τελευταίες ποσότητες χρησιμοποιούνται για το γεωμετρικό υπολογισμό της κάθετης απόστασης των πολυαρωματικών πυρήνων. Επιπλέον, υπολογίζονται συναρτήσεις ακτινικής κατανομής, είτε βάσει όλων των ατόμων της προσομοίωσης είτε σε διαμοριακό επίπεδο. Τέλος, τα κάθετα επί των πολυαρωματικών δίσκων διανύσματα χρησιμοποιούνται για της εξαγωγή του τανυστή προσανατολισμού Q.

#### 4.1.1 Αποστάσεις μεταξύ των υπερμοριαχών φύλλων

Αρχικά υπολογίζεται η απόσταση μεταξύ των υπερμοριακών φύλλων. Για τον κρύσταλλο στον οποίο οι αλυσίδες του TEG βρίσκονται σε διπλωμένη (folded) κατάσταση σε θερμοκρασία δωματίου, το εύρος της νανοφάσης του TEG και του C12 είναι ίσο με ~ 28.7Å και ~ 24.9Å αντίστοιχα. Ομοίως, στην περίπτωση του συστήματος στο οποίο οι αλυσίδες του TEG βρίσκονται σε κατάσταση αλληλοδιείσδυσης (interdigitated), τα εύρη των περιοχών του TEG και του C12 προκύπτουν ~ 26.8Å και 24.7Å αντίστοιχα. Στο Σχήμα 4.1 που ακολουθεί φαίνονται οι σχετικές κατανομές.



Σχήμα 4.1: Κατανομές της προβολής των χέντρων μάζας των πολυαρωματιχών πυρήνων στην χάθετη ως προς τα υπερμοριαχά φύλλα διεύθυνση (x) για τα δύο πολύμορφα σε θερμοχρασία 300K. Η διαγραμματιχή αναπαράσταση πάνω από τις χατανομές αντιστοιχεί στο σύστημα πλήρους αλληλοδιείσδυσης.

Επιπλέον, υπολογίζεται η απόσταση των κέντρων μάζας των μοριακών πυρήνων για μόρια που ανήκουν στο ίδιο υπερμοριακό φύλλο, τόσο κατά τη διεύθυνση παράλληλης προσέγγισης (y) των μοριακών συρμάτων εντός του κάθε φύλλου όσο και κατά τη διευθυνση στοίβαξης (z) των μορίων του HBC.



Σχήμα 4.2: Απόσταση των κέντρων μάζας των μοριαχών συρμάτων εντός του κάθε φύλλου κατά τη διεύθυνση y (αριστερά) και κατά τη διεύθυνση στοίβαξης z (κέντρο) και κλίση του πολυαρωματικού πυρήνα ως προς τη διεύθυνση στοίβαξης σε θερμοχρασία 300K.

Όπως φαίνεται στα διαγράμματα του Σχήματος 4.2, στις κατανομές των αποστάσεων στη διεύθυνση y διακρίνονται δύο βασικές κορυφές. Στην περίπτωση των διπλωμένων αλυσίδων TEG, οι κορυφές εντοπίζονται στα 15.7Å και 17.4Å, ενώ στην περίπτωση της αλληλοδιείσδυσης στα 15.7Å και17.5Å. Τα ζεύγη αυτά φανερώνουν ότι υπάρχει μία σχετική αστοχία συναρμογής (mismatch) κατά την προσέγγιση των μοριακών συρμάτων εντός του ίδιου υπερμοριακού φύλλου. Κατά τη διεύθυνση στοίβαξης, οι αποστάσεις πρώτης γειτονίας των κέντρων μάζας των πολυαρωματικών δίσκων εμφανίζουν μέγιστα στα 4.6Å και 4.82Å για το σύστημα της αναδίπλωσης και της αλληδιείσδυσης, αντίστοιχα. Επιπρόσθετα, εξάγεται η γωνία κλίσης που σχηματίζει το κάθετο στον πολυαρωματικό δίσκο διάνυσμα με τον άξονα στοίβαξης. Από τη γωνία αυτή και την απόσταση πρώτης γειτονίας κατά τη διεύθυνση στοίβαξης, υπολογίζεται γεωμετρικά η κάθετη απόσταση μεταξύ των δίσκων. Στην περίπτωση της αναδίπλωσης της φάσης του TEG, η μέση τιμή της γωνίας κλίσης είναι 42.1°ενώ στην περίπτωση της αλληλοδιείσδυσης η μέση κλίση που αποκτούν οι δίσκοι είναι 45.1°, οδηγώντας και στις δύο περιπτώσεις σε μία κάθετη απόσταση πολυαρωματικών πυρήνων  $\sim 3.4$ Å.

#### 4.1.2 Κατανομές από άχρο σε άχρο διανυσμάτων

Στη συνέχεια, για τον πλήρη χαρακτηρισμό της αυτοοργάνωσης της νανοφάσης του TEG και του C12, υπολογίζεται το μέτρο του από άκρο σε άκρο διανύσματος σε θερμοκρασία 300K (Σχήμα 4.3). Όσον αφορά στις αλυσίδες του TEG, στην περίπτωση της πλήρους αλληλοδιείσδυσης, παρατηρείται μία σημαντική κορυφή στα ~ 11Å ενώ στο αναδιπλωμένο πολύμορφο οι κορυφές της κατανομής βρίσκονται σε μικρότερες αποστάσεις. Οι αλυσίδες του C12 διατηρούν την ίδια διαμόρφωση και στα δύο πολύμορφα αφού και στις δύο περιπτώσεις η σημαντική κορυφή εμφανίζεται στα ~ 14Å



Σχήμα 4.3: Κατανομές χαρακτηριστικών δίεδρων γωνιών της νανοφάσης του TEG σε θερμοκρασία 300K.

#### 4.1.3 Κατανομές διέδρων γωνιών

Επιπλέον, υπολογίζονται οι κατανομές δίεδρων γωνιών που σχετίζονται με το TEG και το φαινύλιο σύνδεσης με το μόριο HBC σε θερμοκρασία 300K. Η δίεδρη γωνία μεταξύ του HBC και του συνδετικού φαινυλίου παρουσιάζει τέσσερις κορυφές που αντιστοιχούν στις συμμετρικές εκφάνσεις της γωνίας των 30° (Σχήμα4.4: phenyl). Επί του φαινυλίου, η δίεδρη γωνία σύνδεσης με την αλυσίδα του TEG μεταξύ δύο αρωματικών ατόμων άνθρακα και ενός ατόμου οξυγόνου και άνθρακα της αλυσίδας, παρουσιάζει δύο μέγιστα διαμορφώσεων cis και trans. Αναφορικά με τις υπόλοιπες δίεδρες γωνίες του TEG, παρατηρείται μία τυπική κατανομή trans – gauche χαρακτήρα, με εμφανή την επίδραση του χαρακτήρα του κάθε πολύμορφου, καθώς στην περίπτωση της αλληλοδιείσδυσης παρατηρείται ελάττωση στους πληθυσμούς gauche (Σχήμα 4.4).



Σχήμα 4.4: Κατανομές χαρακτηριστικών δίεδρων γωνιών της νανοφάσης του TEG σε θερμοκρασία 300Κ (μαύρο χρώμα αντιστοιχεί στην αναδίπλωση, κόκκινο στην αλληλοδιείσδυση).

#### 4.1.4 Θερμοχρασιαχή εξάρτηση συναρτήσεων αχτινιχής χατανομής

Στα Σχήματα 4.5α΄, 4.5γ΄ φαίνεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση της συνάρτησης ακτινικής κατανομής και στα Σχήματα 4.5β΄, 4.5δ΄ η εξάρτηση της ενδομοριακής ακτινικής κατανομής, δηλαδή η συνάρτηση ακτινικής κατανομής υπολογισμένη λαμβάνοντας υπόψη μόνο τα ζεύγη ατόμων που δεν ανήκουν στο ίδιο μόριο. Μία από τις σημαντικές κορυφές που εμφανίζονται αντιστοιχεί στην απόσταση μεταξύ των γραφιτικών φύλλων στον άξονα της στοίβαξης η οποία και για τα δύο πολύμορφα είναι κοντά στα 3.75 Å.



Σχήμα 4.5: Επίδραση της θερμοχρασίας στην πλήρη συνάρτηση ακτινικής κατανομής (RDF) και στη διαμοριακή συνάρτηση ακτινικής κατανομής (Intermolecular RDF).

Στα Σχήματα 4.5β΄, 4.5δ΄ οι κατανομές είναι ενδεικτικές των διεργασιών τήξης που λαμβάνουν χώρα σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 400K.

# 4.1.5 Θερμοχρασιαχή εξάρτηση του μέτρου των από άχρο σε άχρο διανυσμάτων

Στα Σχήματα 4.6α΄, 4.6β΄ φαίνεται η κατανομή του μέτρο του από άκρο σε άκρο διανύσματος,  $R_e$ . Συγκεκριμένα, στην περίπτωση της αναδίπλωσης (Σχήμα 4.6α΄) το  $R_e$ λαμβάνει μεγαλύτερες τιμές στην περίπτωση της αλυσίδας του C12 (καμπύλες στα δεξιά του διαγράμματος) σε σύγκριση με το  $R_e$  του TEG (καμπύλες στα αριστερά). Επίσης, με την αύξηση της θερμοκρασίας το μέτρο του  $R_e$  για το C12 μειώνεται ενώ για το TEG διευρύνεται. Στην περίπτωση όπου οι αλυσίδες του TEG βρίσκονται σε πλήρη αλληλοδιείσδυση, το μέτρο του από άκρο σε άκρο διανύσματος μειώνεται τόσο για το C12 όσο και για το TEG.



Σχήμα 4.6: Μεταβολή των κατανομών του μέτρου των από άκρο σε άκρο διανυσμάτων των νανοφάσεων TEG και C12 για τα δύο πολύμορφα.

#### 4.1.6 Θερμοχρασιαχή εξάρτηση των σχελετιχών διαμορφώσεων του ΤΕG στο διπλωμένο πολύμορφο

Στο Σχήμα 4.7 φαίνεται η κατανομή των δίεδρων γωνιών σε διάφορες θερμοχρασίες. Στο Σχήμα 4.7α΄ αποτυπώνονται οι χαρακτηριστικές διαμορφώσει της δίεδρης γωνίας μεταξύ των φαινυλίων η οποία λαμβάνει τιμές που αντιστοιχούν σε συμμετρική κατάσταση των  $30^{\circ}$ . Συγκεκριμένα, με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρήται πτώση του πληθυσμού των  $\pm 30^{\circ}$  και αύξηση του πληθυσμού των  $\pm 150^{\circ}$ . Στο Σχήμα 4.7β΄ φαίνεται ότι με αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρήται πτώση του πληθυσμού των  $\pm 30^{\circ}$  και αύξηση του πληθυσμού των  $\pm 150^{\circ}$ . Στο Σχήμα 4.7β΄ φαίνεται ότι με αύξηση της θερμοκρασίας ελαττώνεται ο πληθυσμός των *cis* καταστάσεων για τη δίεδρη γωνία σύνδεσης του φαινυλίου με το TEG η οποία παρουσιάζει μέγιστα στη *cis* και την *trans* κατάσταση. Επιπλέον, στο Σχήμα 4.7γ΄ φαίνεται πως η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί διεύρυνση των gauche πληθυσμών χωρίς να ελαττώνεται η συχνότητα εμφάνισης *trans* διαμορφώσεων. Τέλος, από το Σχήμα 4.7δ΄ παρατηρούμε ότι αυτός ο τύπος δίεδρης γωνίας δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα από τη μεταβολή της θερμοκρασίας.



Σχήμα 4.7: Κατανομές δίεδρων γωνιών της νανοφάσης του TEG για το πολύμορφο διπλωμένων αλυσίδων συναρτήσει της θερμοχρασίας.

#### 4.1.7 Θερμοχρασιαχή εξάρτηση των σχελετιχών διαμορφώσεων του ΤΕG στο πολύμορφο αλληλοδιείσδυσης

Στο Σχήμα 4.8 φαίνεται η κατανομή των δίεδρων γωνιών στην περίπτωση της αλληλοδιείσδυσης. Ειδικότερα, στο Σχήμα 4.8α΄ παρατηρούμε ανισοκατανομή μεταξύ των καταστάσεων της δίεδρης γωνίας που ορίζεται μεταξύ των δύο φαινυλίων μιας και η πιο συχνή διαμόρφωση είναι αυτή των 30°. Με αύξηση της θερμοκρασίας ενεργοποιούνται οι διαμορφώσεις ±150°ενώ ελαττώνεται ο αριθμός των δίεδρων καταστάσεων στις ±30°. Στο Σχήμα 4.8β΄ παρουσιάζεται αντίστοιχη συμπεριφορά με το 4.7β΄. Επιπλέον στο Σχήμα 4.8γ΄, παρατηρείται λίγοτερο ισχυρή θερμοκρασιακή εξάρτηση συγκριτικά με την περίπτωση του διπλωμένου πολύμορφου ενώ, τέλος, στο Σχήμα 4.8γ΄ η εξάρτηση από τη θερμοκρασία γίνεται πιο εμφανής μιας και η αύξησή της προκαλεί πτώση της gauche και αύξηση της trans διαμόρφωσης.



Σχήμα 4.8: Κατανομές δίεδρων γωνιών της νανοφάσης του TEG για το πολύμορφο πλήρους αλληλοδιείσδυσης συναρτήσει της θερμοχρασίας.

#### 4.1.8 Παράμετρος Νηματικής Τάξης Q

Ο παραχάτω πίναχας περιέχει τις τέσσερις βασιχές ποσότητες του παράγοντα νηματιχής τάξης: τον παράγοντα τάξης Q και τις συνιστώσες του χαραχτηριστιχού διανύσματος **n** και υπολογίστηχε με βάση την εξίσωση 2.26 ανά μοριαχό φύλλο, για τα δύο πολύμορφα, στις τέσσερις θερμοχρασίες.

		Folded				Interdigitated			
<i>T</i> (K)		Lam 1	Lam 2	Lam 3	Lam 4	Lam 1	Lam 2	Lam 3	Lam 4
	Q	0.9961	0.9929	0.9577	0.9962	0.9958	0.9846	0.9711	0.9843
200	$n_x$	0.5232	-0.6162	0.5774	-0.6087	0.6081	-0.5956	0.6358	-0.6438
300	$n_y$	0.3281	-0.0495	0.1824	-0.1235	0.2710	-0.2562	0.0871	-0.0624
	$n_z$	0.7865	0.7861	0.7958	0.7837	0.7462	0.7613	0.7669	0.7627
	Q	0.9879	0.9861	0.9859	0.9940	0.9642	0.9905	0.9862	0.9792
250	$n_x$	0.5629	-0.6379	0.6390	-0.6237	0.5687	-0.5799	0.6078	-0.6147
350	$n_y$	0.3169	-0.1098	0.1032	-0.1965	0.2962	-0.2985	0.2571	-0.2333
	$n_z$	0.7633	0.7622	0.7623	0.7566	0.7673	0.7580	0.7513	0.7535
	Q	0.8398	0.9888	0.9876	0.9433	0.9856	0.9891	0.9830	0.9798
/	$n_x$	0.5806	-0.6392	0.6434	-0.5907	0.5182	-0.5623	0.5723	-0.5983
400	$n_y$	0.1700	-0.1243	0.0969	-0.2670	0.4003	-0.3394	0.3296	-0.2767
	$n_z$	0.7962	0.7589	0.7594	0.7614	0.7558	0.7541	0.7509	0.7520
	Q	0.6009	0.9827	0.6166	0.6116	0.2798	0.2812	0.9647	0.9748
150	$n_x$	-0.3568	-0.5530	0.5226	-0.4043	0.0231	0.0189	0.5204	-0.5866
400	$\overline{n_y}$	0.5311	-0.3928	-0.4100	-0.5086	0.0094	-0.0025	0.4377	-0.3500
	$n_z$	0.7685	0.7348	0.7476	0.7602	0.9997	-0.9998	0.7332	0.7303

Πίνα<br/>χας 4.1: Παράμετρος νηματικής τάξης Q

Από τις τιμές του Q στις διάφορες θερμοχρασίες συμπεραίνουμε ότι η χεχλιμένη δομή των υπερμοριαχών φύλλων στο θερμοχρασιαχό διάστημα 300K - 400K διατηρείται σχεδόν αναλλοίωτη. Ωστόσο, στους 450K αρχίζει η τήξη.

Συγκεκριμένα, στην περίπτωση του αναδιπλωμένου πολύμορφου σημειώνεται πτώση του Q όπως υποδηλώνουν οι υπογραμμισμένες τιμές στον Πίνακα 4.1. Εξετάζοντας μοριακά στιγμιότυπα (Σχήμα 4.9α',4.9β'), παρατηρούμε ότι οι 3 στήλες έχουν την ίδια κατεύθυνση σε αντίθεση με την τέταρτη στήλη η οποία έχει αναστραφεί με αποτέλεσμα την πτώση του Q. Επιπλέον, στο Σχήμα 4.9β' παρατηρούμε ότι οι δίσκοι που απαρτίζουν το δεύτερο φύλλο έχουν ενιαία κλίση.

Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζουν και τα πολύμορφα στα οποία υπάρχει αλληλοδιείσδυση της υδρόφιλης φάσης. Οι τιμές με το έντονο μαύρο χρώμα στον Πίνακα 4.1 αντιστοιχούν σε κατά ζεύγη αναστροφές της κλίσης όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.9γ. Τέλος, από το Σχήμα 4.9<br/>δ΄ παρατηρούμε ότι το τρίτο φύλο της interdigitated διαμόρφωσης δε μεταβάλ<br/>λεται.

Από τα παραπάνω γίνεται φανερό ότι τα συστήματα της αμφιφιλικής αρχιτεκτονικής που μελετάμε τήκονται διατηρώντας, όμως, την κεκλιμένη μορφή.



Σχήμα 4.9: Μοριακά στιγμιότυπα των φυλλόμορφων δομών σε θερμοκρασία 450Κ.

### 4.2 Δυναμικές Ιδιότητες

#### 4.2.1 Φάσματα αυτοσυσχέτισης των δίεδρων γωνιών του TEG

Για το δυναμικό χαρακτηρισμό των αμφιφιλικών κρυστάλλων εξετάζονται τα φάσματα αυτοσυσχέτισης των δίεδρων γωνιών του TEG ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα για την κινητικότητα της συγκεκριμένης νανοφάσης σε θερμοκρασία 300K. Συγκεκριμενα, από τα φάσματα αυτοσυσχέτισης παρατηρείται ότι υπάρχει σαφής διαφοροποίηση στη δυναμική της νανοφάσης του TEG μεταξύ των δύο πολυμόρφων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.11. Ο μηχανισμός περιστροφής του φαινυλίου σύνδεσης ως προς τον πολυαρωματικό πυρήνα του HBC παρουσιάζει τη βραδύτερη δυναμική (καμπύλη 1 του Σχήματος 4.10). Πρέπει να επισημανθεί πως στην περίπτωση του πολύμορφου με την αναδιπλωμένη φάση του TEG, υπάρχει μία «στρωμάτωση» στα φάσματα αποσυσχέτισης, με τις κινήσεις να αποκτούν μικρότερο χαρακτηριστικό χρόνο χαλάρωσης όσο απομακρύνονται τοπολογικά από το σημείο πρόσδεσης με τον πολυαρωματικό δίσκο. Η εικόνα αυτή δε διατηρείται στην περίπτωση του πολύμορφου με τη φάση του TEG σε αλληλοδιείσδυση.



Σχήμα 4.10: Εξεταζόμενες Δίεδρες Γωνίες.



Σχήμα 4.11: Φάσματα αποσυσχέτισης των δίεδρων γωνιών του TEG για το σύστημα των διπλωμένων αλυσίδων (αριστερά) και της πλήρους αλληλοδιείσδυσης (δεξιά).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η εξέλιξη της χαμπύλης αυτοσυσχέτισης της τερματιχής δίεδρης γωνίας των αλυσίδων του TEG που αποσυσχετίζεται πλήρως στην περίπτωση της αναδίπλωσης, ενώ στην περίπτωση της αλληλοδιείσδυσης η χανονιχή οργάνωση των αλυσίδων αναστέλλει την αποσυσχέτιση της τερματιχής δίεδρης γωνίας του μεθυλίου. Η συμπεριφορά αυτή φαίνεται συγχριτιχά στο Σχήμα 4.12.

#### 4.2.2 Φάσματα αυτοσυσχέτισης των πολυωνύμων Legendre

Τέλος, ο δυναμικός χαρακτηρισμός των μοριακών κρυστάλλων ολοκληρώνεται με τη μελέτη των φασμάτων αυτοσυσχέτισης των πολυωνύμων Legendre δεύτερης τάξης των συνεπίπεδων και κάθετων ως προς τον πολυαρωματικό πυρήνα διανυσμάτων σε θερμοκρασία δωματίου. Η εξέλιξη της αυτοσυσχέτισης τόσο του κάθετου διανύσματος, που αποτελεί μέτρο της δονητικής κίνησης ως προς τη διεύθυνση στοίβαξης όσο και του συνεπίπεδου διανύσματος, που αποτελεί δείκτη της τάσης που έχουν οι πολυαρωματικοί δίσκοι να εκτελούν περιστροφικές κινήσεις, υποδεικνύει ότι στη θερμοκρασία δωματίου, οι πολυαρωματικοί δίσκοι δεν παρουσιάζουν έντονη μεταπτωτική κίνηση, καθώς τα σχετικά φάσματα εμφανίζουν κορεσμό άνω του 0.98 (βλ. Σχήμα 4.12).



Σχήμα 4.12: Φάσματα αποσυσχέτισης της τερματικής δίεδρης γωνίας των αλυσίδων του TEG για κάθε πολύμορφο (αριστερά) και των πολυωνύμων Legendre 2ης τάξης των συνεπίπεδων και κάθετων ως προς τον πολυαρωματικό δίσκο διανυσμάτων (δεξιά).

#### 4.2.3 Μέση Τετραγωνική Μετατόπιση

#### Διπλωμένη Μορφολογία

Η Μέση Τετραγωνική Μετατόπιση ποσοτικοποιεί τη διάχυση των μεσογόνων στο χώρο. Σε θερμοκρασία δωματίου, οι χαμηλές τιμές υποδηλώνουν χαμηλή μοριακή κινητικότητα. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, παρατηρείται μία σταδιακή ενίσχυση της διάχυσης κατά τον y άξονα, με τη διασταύρωση (crossover) να γίνεταιι στη θερμοκρασία 400K. Σε υψηλότερη θερμοκρασία, η διάχυση κατά τον άξονα z είναι πλέον επικρατούσα. Η υγροκρυσταλλική συμπεριφορά ενεργοποιείται σε θερμοκρασίες άνω των 400K.



Σχήμα 4.13: Μέση Τετραγωνική Μετατόπιση για το πολύμορφο διπλωμένης μορφολογίας.

#### Πολύμορφο σε αλληλοδιείσδυση

Στην περίπτωση αυτή, σε θερμοχρασία δωματίου η κίνηση των μεσογόνων φαίνεται σταθερή ως προς τους τρεις άξονες. Η κινητικότηα των μορίων εντείνεται με την αύξηση της θερμοχρασίας, εμφανίζοντας καθαρή υγροχρυσταλλική συμπεριφορά σε θερμοχρασία 450K. Πρέπει να σημειωθεί ότι το συγκεκριμένο πολύμορφο παρουσιάζει βραδύτερη διάχυση σε σχέση με το πολύμορφο αναδιπλωμένων αλυσίδων.



Σχήμα 4.14: Μέση Τετραγωνική Μετατόπιση για το πολύμορφο σε αλληλοδιείσδυση.

## Συμπεράσματα

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα προσομοιώσεων Μοριαχής Δυναμιχής σε θερμοχρασία δωματίου για δύο πολύμορφα του φυλλόμορφου μοριαχού κρυστάλλου με βάση το αμφιφιλιχό μόριο  $(C_{12})_2$  – HBC – (PhOTEG)<sub>2</sub>, φαίνεται ότι η μορφολογία της νανοφάσης του TEG επηρεάζει τις ιδιότητες του υλιχού. Πιο συγχεχριμένα, μελετώντας τις περιπτώσεις στις οποίες οι αλυσίδες του TEG βρίσχονται σε διπλωμένη χατάσταση χαι σε πλήρη αλληλοδιείσδυση, παρατηρείται διαφοροποίηση στη δομή του συστήματος, με το εύρος της υδρόφιλης περιοχής του TEG να παρουσιάζεται μεγαλύτερο στην πρώτη περίπτωση. Επιπλέον, η δυναμιχή συμπεριφορά του συστήματος εξαρτάται από τη μορφολογία της νανοφάσης του TEG, εμφανίζοντας βραδύτερη απόχριση στην περίπτωση της αλληλοδιείσδυσης, όπως φαίνεται από τα φάσματα αποσυσχέτισης που χαραχτηρίζουν την χίνηση των πολυαρωματιχών δίσχων. Ως βραδύτερη χίνηση της φάσης του TEG χαραχτηρίστηχε η περιστροφή του συνδετιχού φαινυλίου. Η λιγότερο οργανωμένη φάση της διπλωμένης χατάστασης παρουσιάζει ταχύτερη χίνηση στο τερματιχό μεθύλιο, μηχανισμό ο οποίος συνδέεται συνήθως με την έναρξη διαδιχασιών τήξης.

Όσον αφορά στη θερμοχρασιαχή εξάρτηση δομιχών χαραχτηριστιχών, παρατηρείται ότι η αύξηση της θερμοχρασίας προχαλεί μία σχετική διεύρυνση των διαμοριακών RDF. Η πιο δόκιμη μετρούμενη δομική ποσότητα για τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας και πιθανών φαινομένων τήξης βασίζεται στους υπολογισμούς του παράγοντα τάξης Q. Από τις τιμές αυτές προχύπτει ότι η δραστιχή μεταβολή στη δομή των συστημάτων παρατηρείται στη θερμοχρασία των 450Κ. Σε αυτή την αυξημένη θερμοχρασία, αίρεται η συσχέτιση προσανατολισμού των μοριαχών δίσχων εντός των υπερμοριαχών φύλλων. Αναφορικά με τις διαμορφώσεις των αλυσίδων του TEG, παρουσιάζονται τυπικές διευρύνσεις κατανομών και σχετικές ενισχύσεις gauche σφαλμάτων. Τέλος, η εμφάνιση υγροκρυσταλλικής συμπεριφοράς σε θερμοκρασία 450Κ επιβεβαιώνεται από τη μέση τετραγωνική μετατόπιση των κέντρων μάζας των πολυαρωματικών δίσκων. Το πολύμορφο αναδιπλωμένης νανοφάσης TEG παρουσιάζει μεγαλύτερη μοριαχή χινητιχότητα. Ένα ενδιαφέρον χαραχτηριστιχό των υπό μελέτη συστημάτων είναι η εμφάνιση έντονης κινητικότητας σε κατεύθυνση κάθετη στην αξονική και παράλληλα με το επίπεδο των μοριακών φύλλων. Μία τέτοια συμπεριφορά δεν παρατηρείται σε συστήματα συμμετρικής υποκατάστασης<sup>34</sup>.

Αναφορικά με την προτίμηση μεταξύ των δύο πολύμορφων, καταλήγουμε ότι το σύστημα με τις αλυσίδες του TEG σε αλληλοδιείσδυση φαίνεται να είναι σταθερότερο αν βασιστούμε στο γεγονός ότι παρουσιάζει χαμηλότερη εσωτερική ενέργεια.

## Μελλοντική Έρευνα

Η παρούσα εργασία αποτελεί το θεμέλιο λίθο για μία σειρά μελλοντικών μελετών φυλλόμορφων μοριακών κρυστάλλων με βάση μόρια αμφιφιλικής αρχιτεκτονικής. Μία επέκταση σε συστήματα περισσοτέρων μορίων και σε πιο πυκνό θερμοκρασιακό εύρος είναι άμεσα υλοποιήσιμη. Η επίδραση της χημικής μεταβολής των ευέλικτων μοριακών τμημάτων σε δομικές και δυναμικές ιδιότητες μπορεί επίσης να μελετηθεί με σχετική άνεση. Επιπλέον, η ενεργειακή προτίμηση μεταξύ των δύο πολύμορφων μπορεί να εξεταστεί μέσω υβριδικών μεθόδων υπολογισμού ελεύθερης ενέργειας σε συνδυασμό με κινήσεις αναγέννησης αλυσίδων βάσει αλγορίθμων Configurational Bias Monte Carlo.

## Βιβλιογραφία

- [1] Kumar, S. "Chemistry of discotic liquid crystals: from monomers to polymers"; CRC press, 2016.
- [2] Collings, P. J.; Hird, M. "Introduction to liquid crystals: chemistry and physics"; CRC Press, 1997.
- [3] Fischbach, I.; Pakula, T.; Minkin, P.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K.; Spiess, H. W.; Saalwächter, K. "Structure and dynamics in columnar discotic materials: A combined X-ray and solid-state NMR study of hexabenzocoronene derivatives". *J. Phys. Chem. B* 2002, *106*, 6408–6418.
- [4] Wu, J.; Pisula, W.; Müllen, K. "Graphenes as potential material for electronics". *Chem. Rev.* 2007, *107*, 718–747.
- [5] Kotelyanskii, M.; Theodorou, D. N. "Simulation methods for polymers"; CRC Press, 2004.
- [6] Thijssen, J. "Computational physics"; Cambridge university press, 2007.
- [7] Simpson, C. D.; Wu, J.; Watson, M. D.; Müllen, K. "From graphite molecules to columnar superstructures–an exercise in nanoscience". *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 494–504.
- [8] Aida, T.; Fukushima, T. "Soft materials with graphitic nanostructures". *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **2007**, *365*, 1539–1552.
- [9] Chen, L.; Mali, K. S.; Puniredd, S. R.; Baumgarten, M.; Parvez, K.; Pisula, W.; De Feyter, S.; Müllen, K. "Assembly and fiber formation of a gemini-type hexathienocoronene amphiphile for electrical conduction". *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 13531–13537.
- [10] Wasserfallen, D. "Synthetical engineering of supramolecular properties of large polycyclic aromatic hydrocarbons". Ph.D. thesis, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2006.
- [11] Fechtenkötter, A.; Saalwächter, K.; Harbison, M. A.; Müllen, K.; Spiess, H. W. "Highly Ordered Columnar Structures from Hexa-peri-hexabenzocoronenes—Synthesis, X-ray Diffraction, and Solid-State Heteronuclear Multiple-Quantum NMR Investigations". *Angew. Chem.*, Int. Ed. 1999, 38, 3039–3042.

- [12] Chiang, C. K.; Fincher Jr, C.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. "Electrical conductivity in doped polyacetylene". *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098.
- [13] Heeger, A. J.; MacDiarmid, A. G.; Shirakawa, H. "The Nobel Prize in chemistry, 2000: conductive polymers". *Stockholm, Sweden: Royal Swedish Academy of Sciences* 2000, 1–16.
- [14] Van de Craats, A.; Warman, J.; Fechtenkötter, A.; Brand, J. D.; Harbison, M.; Müllen, K. "Record charge carrier mobility in a room-temperature discotic liquidcrystalline derivative of hexabenzocoronene". *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1469–1472.
- [15] Van de Craats, A.; Warman, J. "The core-size effect on the mobility of charge in discotic liquid crystalline materials". *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 130–133.
- [16] Mahato, N.; Ansari, M. O.; Cho, M. H. "Production of Utilizable Energy from Renewable Resources: Mechanism, Machinery and Effect on Environment". *Advanced Materials Research* 2015, 1116, 1–32.
- [17] Young, H. D. Πανεπιστημιακή Φυσική. Ηλεκτρομαγνητισμός οπτική σύγχρονη φυσική, Β'τόμος Εκδόσεις Παπαζήση 1994, 44-8, 1234–1238.
- [18] Köhler, A.; Bässler, H. "*Electronic processes in organic semiconductors: An introduction*"; John Wiley & Sons, 2015.
- [19] Olivier, Y. "Charge Transport in Organic Conjugated Materials: From the Molecular Picture to the Macroscopic Properties". **2009**,
- [20] Wendorff, J. H.; Christ, T.; Glüsen, B.; Greiner, A.; Kettner, A.; Sander, R.; Stümpflen, V.; Tsukruk, V. V. "Columnar discotics for light emitting diodes". *Adv. Mater.* 1997, 9, 48–52.
- [21] Tracz, A.; Pakula, T.; Jeszka, J. K. "Zone casting-a universal method of preparing oriented anisotropic layers of organic materials". *Materials Science-Poland* 2004, 22, 415–421.
- [22] Pisula, W.; Menon, A.; Stepputat, M.; Lieberwirth, I.; Kolb, U.; Tracz, A.; Sirringhaus, H.; Pakula, T.; Müllen, K. "A zone-casting technique for device fabrication of field-effect transistors based on discotic hexa-peri-hexabenzocoronene". *Advanced Materials* 2005, 17, 684–689.
- [23] Lee, M.; Kim, J.-W.; Peleshanko, S.; Larson, K.; Yoo, Y.-S.; Vaknin, D.; Markutsya, S.; Tsukruk, V. V. "Amphiphilic hairy disks with branched hydrophilic tails and a hexaperi-hexabenzocoronene core". *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9121–9128.
- [24] Wunderlich, K.; Grigoriadis, C.; Zardalidis, G.; Klapper, M.; Graf, R.; Butt, H.-J.; Müllen, K.; Floudas, G. "Poly (ethylene glycol)-Functionalized Hexaphenylbenzenes as Unique Amphiphiles: Supramolecular Organization and Ion Conductivity". *Macromolecules* 2014, 47, 5691–5702.

- [25] Pipertzis, A.; Zardalidis, G.; Wunderlich, K.; Klapper, M.; Müllen, K.; Floudas, G. "Ionic Conduction in Poly (ethylene glycol)-Functionalized Hexa-perihexabenzocoronene Amphiphiles". *Macromolecules* 2017, 50, 1981–1990.
- [26] Rapoport, D. "The Art of Molecular Dynamics Simulations". 1997.
- [27] Dror, R. O.; Dirks, R. M.; Grossman, J.; Xu, H.; Shaw, D. E. "Biomolecular simulation: a computational microscope for molecular biology". *Annu. Rev. Biophys.* 2012, 41, 429–452.
- [28] Keaveny, E. E.; Pivkin, I. V.; Maxey, M.; Em Karniadakis, G. "A comparative study between dissipative particle dynamics and molecular dynamics for simple-and complex-geometry flows". J. Chem. Phys. 2005, 123, 104107.
- [29] Martyna, G. J.; Tobias, D. J.; Klein, M. L. "Constant pressure molecular dynamics algorithms". J. Chem. Phys. 1994, 101, 4177–4189.
- [30] Parrinello, M.; Rahman, A. "Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method". *J. Appl. Phys.* **1981**, *52*, 7182–7190.
- [31] Parrinello, M.; Rahman, A. "Strain fluctuations and elastic constants". *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 2662–2666.
- [32] Allen, M. P.; Tildesley, D. J. "Computer simulation of liquids"; Oxford university press, 1989.
- [33] Marcon, V.; Vehoff, T.; Kirkpatrick, J.; Jeong, C.; Yoon, D. Y.; Kremer, K.; Andrienko, D. "Columnar mesophases of hexabenzocoronene derivatives. I. Phase transitions". J. Chem. Phys. 2008, 129, 094505.
- [34] Ziogos, O. G.; Theodorou, D. N. "Molecular dynamics simulations of alkyl substituted nanographene crystals". *Mol. Phys.* **2015**, *113*, 2776–2790.
- [35] Logotheti, G. E.; Theodorou, D. N. "Segmental and chain dynamics of isotactic polypropylene melts". *Macromolecules* **2007**, *40*, 2235–2245.
- [36] Brooks, B. R.; Brooks, C. L.; MacKerell, A. D.; Nilsson, L.; Petrella, R. J.; Roux, B.; Won, Y.; Archontis, G.; Bartels, C.; Boresch, "CHARMM: the biomolecular simulation program". J. Comput. Chem. 2009, 30, 1545–1614.
- [37] Tsuzuki, S.; Uchimaru, T.; Matsumura, K.; Mikami, M.; Tanabe, K. "Torsional potential of biphenyl: Ab initio calculations with the Dunning correlation consisted basis sets". *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 2858–2861.
- [38] Griebel, M.; Knapek, S.; Zumbusch, G. "Numerical simulation in molecular dynamics: numerics, algorithms, parallelization, applications"; Springer Science & Business Media, 2007; Vol. 5.
- [39] Plimpton, S. "Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics". *J. Comput. Phys.* **1995**, *117*, 1–19.

- [40] Vanommeslaeghe, K.; MacKerell Jr, A. D. "Automation of the CHARMM General Force Field (CGenFF) I: bond perception and atom typing". *Journal of chemical information* and modeling 2012, 52, 3144–3154.
- [41] Vanommeslaeghe, K.; Raman, E. P.; MacKerell Jr, A. D. "Automation of the CHARMM General Force Field (CGenFF) II: assignment of bonded parameters and partial atomic charges". J. Chem. Inf. Model. 2012, 52, 3155–3168.
- [42] Hockney, R. W.; Eastwood, J. W. "Computer simulation using particles"; crc Press, 1988.