ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Διπλωματική Εργασία:

ΜΟΡΙΑΚΕΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΟΥ ΠΟΛΥ-ΘΕΙΟΦΑΙΝΙΟΥ

Παπασημακόπουλος Βασίλειος

Επιβλέπων:

Καθηγητής: Θεόδωρος Ν. Θεοδώρου

Αθήνα, Ιούνιος 2018

Abstract

Poly (3-hexylthiophene) (P3HT) is one of the most studied semiconducting polymers, because of its enhanced charge carrier mobility and commercial availability. P3HT molecules create stacks that are organized in lamellae, with the hexyl side chains contributing positively to this phenomenon by remaining in a non-interdigitated state. The charge transport in P3HT is accomplished through positively charged carriers of polaronic nature. Also, P3HT does not retain one form in the bulk: polymorphism is identified in both the crystalline and amorphous regions, which is verified both by experimental and computational works. In the present diploma thesis the crystalline polymorph *BDα* is examined via Molecular Dynamics simulations, using the open-source package LAMMPS, aiming at the determination of structural properties at different temperature conditions. This is accomplished by using trajectories acquired from LAMMPS by means of a benchmarked force field from the literature. It is of high significance that the trajectories have reached thermodynamic equilibrium, so it is checked whether or not this condition is met. Finally the statistically significant parts of the trajectories are collected, in order to calculate structural properties such as intermolecular and intramolecular radial distribution functions and proper dihedral angle populations characterizing the molecular structure.

Περίληψη

Το poly(3-hexylthiophene) (P3HT) αποτελεί ένα από τα πιο πολυμελετημένα ημιαγωγικά πολυμερή λόγω της σημαντικής ευκινησίας φορέων και εμπορικής διαθεσιμότητας. Τα μόρια του P3HT στοιβάζονται σε φύλλα, με τις αλκυλικές αλυσίδες να συνεισφέρουν σε αυτό χωρίς να εμφανίζουν αλληλοδιείσδυση και η μεταφορά του φορτίου στο P3HT επιτυγχάνεται μέσω θετικά φορτισμένων φορέων πολαρονικής φύσης. Ακόμη το P3HT δεν αποτελείται από μία μορφή στο κυρίως υλικό, αλλά εμφανίζει το φαινόμενο του πολυμορφισμού τόσο στις κρυσταλλικές όσο και στις άμορφες περιοχές, γεγονός το οποίο επιβεβαιώνεται τόσο πειραματικά όσο και υπολογιστικά από σύγχρονες μελέτες. Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζεται συγκεκριμένα το κρυσταλλικό πολύμορφο *BDα* μέσω της μεθόδου της Μοριακής Δυναμικής, χρησιμοποιώντας το πακέτο ανοιχτού κώδικα LAMMPS, με σκοπό να υπολογιστούν δομικές ιδιότητες σε κατάσταση ισορροπίας. Αυτό γίνεται μέσα από τις τροχιές που αποθηκεύονται από το LAMMPS, το οποίο τροφοδοτείται από ένα κατάλληλο και δοκιμασμένο πεδίο δυνάμεων από τη βιβλιογραφία. Είναι σημαντικό οι τροχιές αυτές να έχουν φτάσει σε θερμοδυναμική ισορροπία, οπότε γίνεται έλεγχος για αυτό τον περιορισμό. Τελικά συγκεντρώνονται στατιστικώς ικανές ποσότητες των τροχιών, ώστε να υπολογιστούν οι δομικές ιδιότητες, δηλαδή οι διαμοριακές και ενδομοριακές συναρτήσεις ακτινικής κατανομής, καθώς και οι πληθυσμοί δίεδρων γωνιών χαρακτηριστικών για τη δομή του μορίου.

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, το οποίο διευθύνεται από τον καθηγητή Θεόδωρο Ν. Θεοδώρου. Με την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας κλείνει ο κύκλος των προπτυχιακών μου σπουδών και ανοίγει ένας νέος κύκλος μεταπτυχιακών σπουδών στο αντικείμενο της Μοριακής Μηχανικής.

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμότερες ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα καθηγητή Θεόδωρο Ν. Θεοδώρου για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, αναθέτοντάς μου αυτό το θέμα, αλλά και για την εισαγωγή μου στον όμορφο κόσμο αυτού του εξαιρετικού κλάδου της Χημικής Μηχανικής. Καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου αποτέλεσε πρότυπο για μένα, τόσο από ακαδημαϊκής άποψης, όσο και από ηθικής άποψης και ουσιαστικά με καθοδήγησε σε αυτό το αντικείμενο. Ακόμη θα ήταν μεγάλη παράλειψη για μένα το να μην αναφέρω τη βοήθεια και τη στήριξη που έλαβα στην πιο σημαντική απόφαση που έχω λάβει μέχρι σήμερα.

Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω πραγματικά τον Δρα. Ορέστη Γ. Ζιώγο, ο οποίος συνεπέβλεψε τη δουλειά μου, παρόλο που οι συνθήκες ήταν δύσκολες δεδομένου ότι εργάζεται ως ερευνητής στο εξωτερικό. Με την εμπειρία του κατάφερε να με εισαγάγει στον επιστημονικό τρόπο σκέψης και να με διδάξει τον τρόπο με τον οποίο προσεγγίζονται τα επιστημονικά προβλήματα. Έπαιξε καθοριστικό ρόλο στη μετατροπή της εργασίας σε μια διαδικασία συνεχούς μάθησης και για όλα αυτά του είμαι ευγνώμων.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω και τα μέλη του Εργαστηρίου Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών Δρα. Γρηγόρη Μεγαριώτη, Άρη Σγούρο, Σπύρο Καλλιβωκά, Νικόλα Ευαγγέλου, Dr. David Nieto Simavilla και Κωνσταντίνο Ρέβελα, με τους οποίους μοιραστήκαμε ευχάριστες στιγμές στο εργαστήριο και ήταν πάντα πρόθυμοι να βοηθήσουν. Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για τη στήριξη καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Περιεχόμενα

Abstract 2
Περίληψη 3
Ευχαριστίες 4
Περιεχόμενα 5
Εισαγωγή 7
1. Οργανικά Ηλεκτρονικά και P3HT 9
1.1 Οργανικά Ηλεκτρονικά 9
1.2 Εφαρμογές οργανικών ηλεκτρονικών 10
1.3 Πολυθειοφαίνια και P3HT 13
1.4 Σχέση Δομής και Μεταφοράς φορτίου στο P3HT 16
2. Πολυμορφισμός στο P3HT 21
2.1 Εισαγωγή 21
2.2 Δομικός χαρακτηρισμός και ανάλυση 21
2.3 Συζήτηση για τα πολύμορφα 24
2.3.1 Τμήματα P3HT (P3HT fragments) 24
2.3.2 Κρύσταλλοι P3HT (Bulk crystals) 25
2.3.3 Πολυμορφισμός των φύλλων σε μηδενική θερμοκρασία 26
2.3.4 Πολυμορφισμός σε ψηλότερες θερμοκρασίες 27
2.4 Πειραματική επιβεβαίωση του πολυμορφισμού 28
2.5 Κρύσταλλος τύπου II 31
3. Μοριακές Προσομοιώσεις Υλικών 33
3.1 Γενικά για την προσομοίωση των υλικών 33
3.1.1 Εισαγωγή 33
3.1.2 Περιοδικές Οριακές Συνθήκες 34
3.2 Ατομιστικές Προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής 35
3.3 Εξαγόμενες ιδιότητες από την προσομοίωση: Δομικές Ιδιότητες 39
3.3.1 Συνάρτηση κατανομής ζευγών (pair distribution function) 39
3.3.2 Πληθυσμός δίεδρων γωνιών 41

4. Υπολογιστικό Τμήμα 42
4.1 Πεδίο δυνάμεων 42
4.2 Δημιουργία Αρχικών Απεικονίσεων 48
5. Αποτελέσματα 54
Συμπεράσματα 70
Μελλοντικές προοπτικές έρευνας 71
Βιβλιογραφία: 72

Εισαγωγή

Στο πεδίο των ατομιστικών προσομοιώσεων συστημάτων με βάση το πολύ-θειοφαίνιο, στη διεθνή βιβλιογραφία έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα πεδία δυνάμεων, τα περισσότερα από τα οποία καταλήγουν σε φυλλοειδή μορφή (lamellar structure), η οποία ακολουθεί τη λεγόμενη staggered διαμόρφωση, δηλαδή παράλληλες αλυσίδες P3HT μετατοπισμένες κατά ένα μονομερές. Παρόλα αυτά έχει ακόμα αποδειχθεί ότι το P3HT εμφανίζει το φαινόμενο του πολυμορφισμού, οπότε οι ιδιότητες που λαμβάνονται αποτελούν το μέσο όρο των πολύμορφων που περιλαμβάνονται στη δομή. Για αυτό το λόγο αποτελεί επιτακτική ανάγκη να μελετηθούν τα διάφορα πολύμορφα χωριστά, ώστε να μπορεί να γίνει πιο σωστός σχεδιασμός συνθηκών παρασκευής του P3HT, ώστε να ευνοηθεί η ύπαρξη ενός συγκεκριμένου πολύμορφου στο υλικό. Η παρούσα διπλωματική εργασία αφορά ατομιστικές προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής στο κρυσταλλικό πολύμορφο *BDα* του P3HT, το οποίο εμφανίζει εξαιρετική σταθερότητα σε σχέση με άλλα πολύμορφα και δεν τήκεται σε θερμοκρασία δωματίου. Στόχος της εργασίας είναι η εξαγωγή των δομικών ιδιοτήτων του συγκεκριμένου πολύμορφου σε θερμοδυναμική ισορροπία χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της Μοριακής Δυναμικής και το πακέτο ανοιχτού κώδικα LAMMPS και η σύγκριση με την staggered διαμόρφωση, η οποία έχει προταθεί από τους Prosa *et al.*[7].

Το κείμενο δομείται σε 5 κεφάλαια. Στο πρώτο κεφάλαιο αναφέρονται γενικές πληροφορίες για τα οργανικά ηλεκτρονικά και στη συνέχεια δίνεται έμφαση στη δομή του P3HT, όπως αυτή περιγράφεται στη βιβλιογραφία με το staggered μοντέλο [7] από υπολογιστικές και πειραματικές μελέτες. Το πρώτο κεφάλαιο καταλήγει με την περιγραφή της μεταφοράς φορτίου στο P3HT. Στο δεύτερο κεφάλαιο εξηγείται ότι η δομή του P3HT δεν είναι καθόλου απλή, αφού εμφανίζει το φαινόμενο του πολυμορφισμού, το οποίο επιβεβαιώνεται τόσο πειραματικά όσο και υπολογιστικά και αναλύεται σε κάποιο βαθμό. Στο τρίτο κεφάλαιο αναφέρονται σημαντικές πληροφορίες για τις προσομοιώσεις γενικότερα, αλλά κυρίως για τη μέθοδο η οποία χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική: τη Μοριακή Δυναμική. Αναφέρονται οι περιοδικές οριακές συνθήκες, το βήμα ολοκλήρωσης, καθώς και μερικές εισαγωγικές πληροφορίες για τις δομικές ιδιότητες που εξάγονται.

Στο τέταρτο κεφάλαιο αναφέρονται οι υπολογιστικές λεπτομέρειες. Περιγράφεται λεπτομερώς το πεδίο δυνάμεων που χρησιμοποιήθηκε, πώς δηλαδή προέκυψαν οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν και σε ποια φαινόμενα βασίστηκαν, καθώς και οι αλληλεπιδράσεις μακράς εμβελείας. Ακόμη αναφέρονται και τα βασικά στοιχεία της μεθοδολογίας που αναπτύχθηκε:

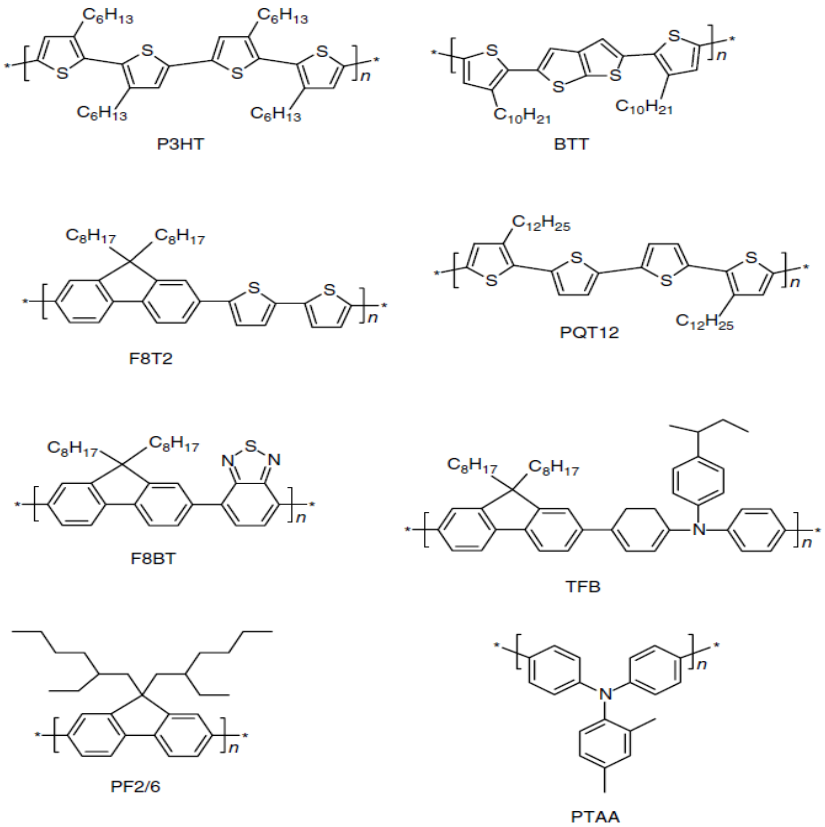
η δημιουργία των αρχικών απεικονίσεων, τα συστήματα που μελετήθηκαν, καθώς και βασικές λεπτομέρειες για την εξισορρόπηση των δομών που ακολουθήθηκαν. Στο πέμπτο και τελευταίο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από τις προσομοιώσεις. Οι δομικές ιδιότητες που εξετάζονται είναι η συνάρτηση ακτινικής κατανομής και οι πληθυσμοί συγκεκριμένων δίεδρων γωνιών.

Κεφάλαιο 1

1. Οργανικά Ηλεκτρονικά και P3HT

1.1 Οργανικά Ηλεκτρονικά

Οι πολυμερικοί ημιαγωγοί παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον στο πεδίο της ηλεκτρονικής μιας και υπάρχει πληθώρα τεχνικών για την παρασκευή τους, όπως η εναπόθεση από spin-coating, web-coating, dip-coating και άλλα. Έτσι μπορούν να προστεθούν κυκλώματα σε μεγάλες επιφάνειες μέσω απλών τεχνικών, μειώνοντας παράλληλα και το κόστος. Ακόμη τα προϊόντα οργανικών ηλεκτρονικών παρουσιάζουν πολύ μικρό βάρος, λόγω της μικρής τους πυκνότητας, είναι φιλικά προς το περιβάλλον μιας και ως επί το πλείστον είναι ανακυκλώσιμα. Τέλος χρησιμοποιούνται ευρύτατα σε ευέλικτες διατάξεις (flexible organic electronics), οι οποίες έχουν βρει εφαρμογή σε όλα τα σύγχρονα προϊόντα τεχνολογίας. Σήμερα οι πολυμερικοί ημιαγωγοί ερευνώνται για μεγάλο αριθμό εφαρμογών, όπως αναφέρεται στο επόμενο υποκεφάλαιο. Παραδείγματα πολυμερικών ημιαγωγών φαίνονται παρακάτω:[1]



Σχήμα 1: Παραδείγματα πολυμερικών ημιαγωγών [1]

1.2 Εφαρμογές οργανικών ηλεκτρονικών

Οι οργανικοί ημιαγωγοί αποτελούν ένα συζυγές σύστημα. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχει εναλλαγή απλών-διπλών δεσμών και η σημαντική ιδιότητα που προκύπτει είναι ότι τα π -ηλεκτρόνια είναι πολύ πιο ευκίνητα από τα σ-ηλεκτρόνια. Συνεπώς η απορρόφηση ενέργειας οδηγεί στη διέγερση των μοριακών τροχιακών, με αποτέλεσμα να απεντοπίζονται τα π-ηλεκτρόνια και να διαδίδονται στο χώρο, δημιουργώντας εξιτόνια ή ελεύθερα φορτία ή εκπομπή φωτός. Τα μοριακά π και π* τροχιακά αντιστοιχούν στις ζώνες HOMO (highest occupied molecular orbital) και LUMO (lowest unoccupied molecular orbital).

Το P3HT αποτελεί το πιο πολυμελετημένο πολυμερές στο χώρο των οργανικών ημιαγωγών. Έχει πολλές εφαρμογές, οι κυριότερες από τις οποίες είναι τα OFETs (Organic Field-Effect Transistors), τα OPVs (Organic Photovoltaics), τα OLEDs (Organic Light Emitting Diodes) και οι θερμοηλεκτρικές συσκευές.

Όσον αφορά τα OPVs λειτουργούν με βάση την ακολουθία:

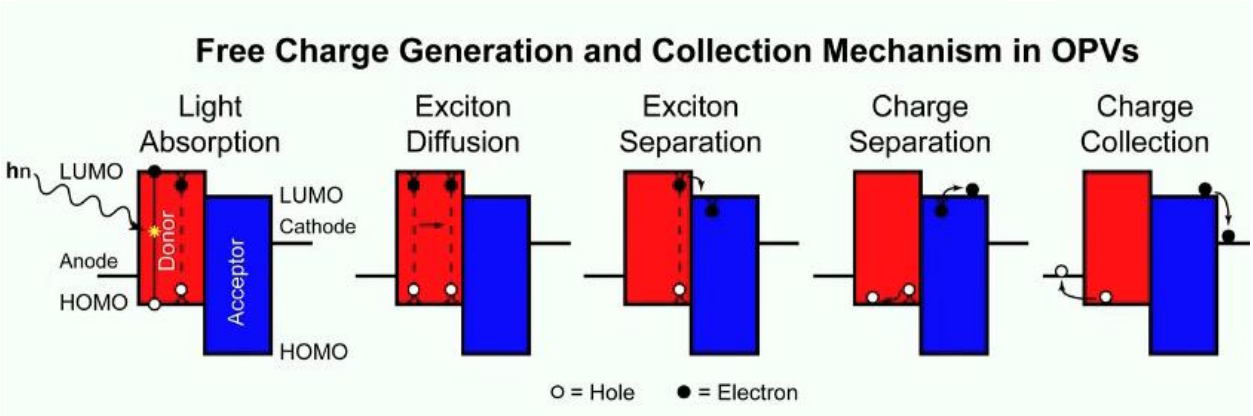
1.Απορρόφηση φωτός και δημιουργία εξιτονίων

2. Διάχυση των εξιτονίων μέσα στο υλικό

3.Διαχωρισμός φορτίων

4.Συλλογή φορτίων

Τυπικά σε ένα φωτοβολταϊκό κελί έχουμε δύο φάσεις: τη φάση όπου υπάρχει δότης ηλεκτρονίων και τη φάση όπου υπάρχει δέκτης ηλεκτρονίων. Οι φορείς που συμμετέχουν σε αυτό το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο είναι τα ηλεκτρόνια και οι οπές. Οι οπές θεωρούνται σωματίδια που έχουν τα ίδια χαρακτηριστικά με τα ηλεκτρόνια, αλλά αντίθετη τιμή του στοιχειώδους φορτίου. Η παραπάνω περιγραφή απεικονίζεται σχηματικά στην ακόλουθη εικόνα. (Σχήμα 2)



Σχήμα 2: Μηχανισμός λειτουργίας οργανικών φωτοβολταϊκών [2]

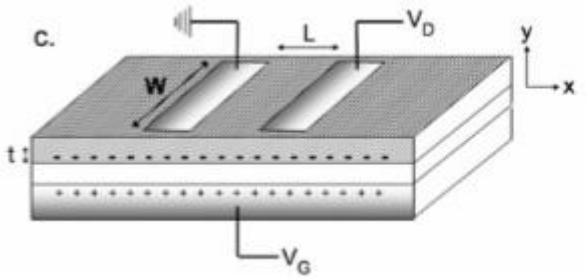
Εφόσον η ενέργεια της απορροφούμενης ακτινοβολίας είναι μεγαλύτερη από το bandgap (ενεργειακό χάσμα) του οργανικού ημιαγωγού, τότε δημιουργούνται ζευγάρια ηλεκτρονίων και οπών που καλούνται εξιτόνια. Τα φωτοπαραγόμενα εξιτόνια χαρακτηρίζονται από μικρούς χρόνους ζωής της τάξεως των picosecond, περιορίζοντας τη κινητικότητα τους σε μερικά νανόμετρα (δηλαδή μερικά μονομερή). Το εξιτόνιο λοιπόν κινείται παραμορφώνοντας την αλυσίδα, ώστε να μειωθεί η περισσευούμενη ασταθής ενέργεια (πολαρόνιο). Εκτός από ενδομοριακά, το εξιτόνιο μπορεί να κινηθεί και διαμοριακά στη διεύθυνση της π-π στοίβαξης. Στη συνέχεια το εξιτόνιο διαχωρίζεται σε ελεύθερους φορείς, δηλαδή ένα ηλεκτρόνιο και μία οπή. Αυτό το φαινόμενο συμβαίνει στη διεπιφάνεια μεταξύ του ηλεκτρονιοδότη και του ηλεκτρονιοδέκτη και για να είναι επιτυχής ο διαχωρισμός θα πρέπει να ισχύει:

$$\mathrm{LUMO_D} - \mathrm{LUMO_A} > \text{δεσμική ενέργεια εξιτονίου} \qquad (1)$$

Αφού παραχθούν οι ελεύθεροι φορείς, ταξιδεύουν στα αντίστοιχα υλικά και δεσμεύονται από τα ηλεκτρόδια. Από εκεί συνδέονται με εξωτερικό κύκλωμα και η αποτελεσματικότητα της μεταφοράς φορτίου προσδιορίζεται από την ηλεκτρική αγωγιμότητα και την αντίσταση του οργανικού υλικού.[3]

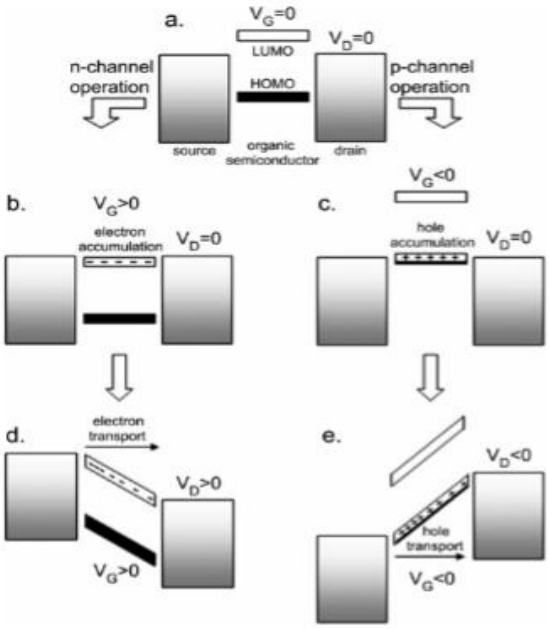
Μια ακόμη σημαντική εφαρμογή των οργανικών ηλεκτρονικών είναι και τα οργανικά FET. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η γεωμετρία της διάταξης. Το σύστημα αποτελείται από το υμένιο του οργανικού ημιαγωγού που αποτελεί το λεγόμενο ενεργό μέσο και ένα υπόστρωμα που περιλαμβάνει την πύλη και έναν μονωτή (διηλεκτρικό υλικό) που χωρίζει τα δύο υλικά. Στον πολυμερικό ημιαγωγό είναι συνδεδεμένα δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια: η πηγή

(source) και η απορροή (drain). Η διάταξη λοιπόν μοιάζει με ένα πυκνωτή όπου οι δύο πλάκες είναι ο οργανικός ημιαγωγός και το ηλεκτρόδιο πύλης. (Σχήμα 3)



Σχήμα 3: Γεωμετρία της διάταξης και ανάδειξη των σημαντικών τάσεων[4]

Η τάση που εφαρμόζεται μεταξύ των μεταλλικών ηλεκτροδίων πηγής και απορροής ονομάζεται V_{D} ,ενώ η τάση που εφαρμόζεται στην πύλη ονομάζεται V_{G} και επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό το ρεύμα που θα περάσει από τον οργανικό ημιαγωγό. Δηλαδή αν $V_{\mathrm{G}} = 0$, τότε η αγωγιμότητα του οργανικού ημιαγωγού είναι πολύ χαμηλή, επειδή δεν υπάρχουν ευκίνητοι φορείς και η διάταξη δεν είναι ενεργή. Στο σχήμα 4 φαίνεται μια πολύ απλοποιημένη, αλλά ενδιαφέρουσα αναπαράσταση του τι συμβαίνει σε ένα FET.



Σχήμα 4: Διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων για $V_G = 0$ και $V_D = 0$ (a), Τα επόμενα σχήματα δείχνουν την αρχή λειτουργίας ενός τρανζίστορ σε διαφορετικές περιπτώσεις (b-e)[4]

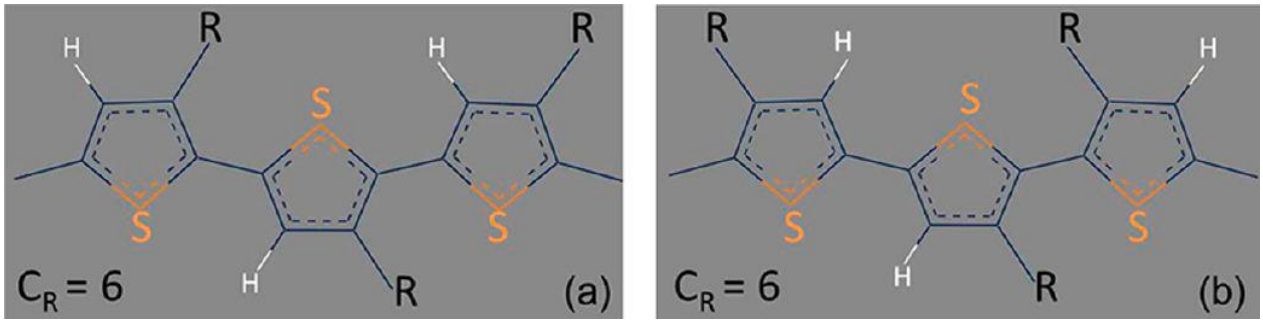
Είναι προφανές ότι για $V_D = 0$ δε θα υπάρξει μεταφορά φορέων και ανάλογα με το πρόσημο της V_G θα υπάρχει συσσώρευση ηλεκτρονίων ή οπών για θετικές ή αρνητικές τιμές αντίστοιχα. Για θετικές τιμές του V_D συμβαίνει μεταφορά φορτίου από το ηλεκτρόδιο πηγής στο ηλεκτρόδιο απορροής και αν $V_G > 0$ οι φορείς είναι ηλεκτρόνια. Για αρνητικές τιμές του V_G και του V_D συμβαίνει μεταφορά οπών από το ηλεκτρόδιο πηγής στο ηλεκτρόδιο απορροής. Αυτή η απλοϊκή αναπαράσταση φυσικά δεν υπονοεί ότι κάθε οργανικός ημιαγωγός μπορεί να γίνει είτε τύπου *p*, είτε τύπου *n*, δηλαδή να μεταφέρει είτε οπές είτε ηλεκτρόνια αντίστοιχα. Για παράδειγμα το P3HT είναι ημιαγωγός τύπου *p*, όπως θα εξηγηθεί στη συνέχεια, ενώ το PCBM, που είναι ένα από τα πιο συνήθη πολυμερή που χρησιμοποιείται στα οργανικά φωτοβολταϊκά είτε σε πολυμερικό μίγμα, είτε με ομοιοπολικό δεσμό με το P3HT, είναι τύπου *n*. Βέβαια πλέον έχουν δημιουργηθεί οργανικοί ημιαγωγοί που μπορούν να εμφανίσουν και τις δύο συμπεριφορές.[4]

Ακόμη ένα από τα μεγάλα πλεονεκτήματα των οργανικών υλικών σε σύγκριση με τα συμβατικά ανόργανα, είναι η απεριόριστη ποικιλία των μοριακών δομών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη σύνθεση και το σχεδιασμό των προϊόντων. Αυτό έχει φυσικά ως αποτέλεσμα μικρές διαφοροποιήσεις στη δομή να έχουν μεγάλες διαφορές στις ιδιότητες. Ένα κλασικό παράδειγμα είναι η διαφορά του P3HT με το P3EHT, όπου η επιπλέον διακλάδωση στην εξυλική αλυσίδα προσδίδει τελείως διαφορετικές διαμορφώσεις στο χώρο και κατ' επέκταση ιδιότητες, όπως η μεταφορά φορτίου, η διαλυτότητα ή το ιξώδες. Μάλιστα ο λόγος για τον οποίο το P3HT είναι το πιο μελετημένο πολυαλκυλοθειοφαίνιο (P3AT) είναι ακριβώς η μεγαλύτερη διαλυτότητά του σε οργανικούς διαλύτες όπως o-DCB (ortho-dichlorobenzene), THF (tetra-hydro-furane) και άλλοι, που οφείλεται στο μήκος της αλκυλικής αλυσίδας. Αυτή του η ιδιότητα το κάνει πολύ ευκολότερα επεξεργάσιμο από τους πειραματικούς ερευνητές και, σε συνδυασμό με τη λειτουργικότητα του όσον αφορά τις ηλεκτρικές ιδιότητες, εξηγεί το αυξημένο ενδιαφέρον από την επιστημονική κοινότητα. [1]

1.3 Πολυθειοφαίνια και P3HT

Μια συγκεκριμένη ομάδα πολυμερικών ημιαγωγών είναι τα πολυθειοφαίνια με κυριότερο πρεσβευτή το P3HT (poly-3-hexylthiophene). Αυτή η οικογένεια ημιαγωγών έχει ερευνηθεί αρκετά λόγω της σχετικά υψηλής κινητικότητας των φορέων (μέχρι $0.6\,\frac{\mathrm{cm}^2}{\mathrm{Vs}}$) και της εμπορικής διαθεσιμότητας. Αποτελείται από μία σχετικά δύσκαμπτη ραχοκοκαλιά και

συνδεδεμένες εύκαμπτες αλκυλικές αλυσίδες. Πειραματικά έχει αποδειχτεί ότι αν ο βαθμός πολυμερισμού είναι κάτω από 8, τότε υπάρχει διαφορά αγωγιμότητας και ευκινησίας των φορέων. Για μεγαλύτερους βαθμούς πολυμερισμού παρατηρείται μία σύγκλιση σε μια οριακή τιμή. Εκτός από το βαθμό πολυμερισμού σημαντικότατο ρόλο παίζει και η τοποκανονικότητα (regioregularity). Αυτό το μέγεθος σχετίζεται με την κατεύθυνση των υποκαταστατών. Στο 100% regioregular P3AT οι υποκαταστάτες εμφανίζουν τον ίδιο προσανατολισμό HT-HT (Head-Tail-Head-Tail), όπως φαίνεται στο σχήμα 5. Είναι προφανές ότι η εικόνα που επαναλαμβάνεται στο regioregular P3AT είναι το διμερές και όχι το μονομερές. Αν ο προσανατολισμός των αλυσίδων είναι συνδυασμός καταστάσεων HT-HH, TT-HT, TT-HH τότε μιλάμε για regiorandom P3AT. Στην παρούσα εργασία έχουμε ασχοληθεί με το 100% regioregular P3HT, μιας και υψηλές τιμές του regioregularity αντιστοιχούν και σε σχετικά υψηλές τιμές της ευκινησίας των φορέων. Για παράδειγμα ένα regiorandom P3AT έχει τυπικές τιμές ευκινησίας της τάξης του $10^{-4}\,\frac{\mathrm{cm}^2}{\mathrm{V*sec}}$, ενώ το 100% regioregular P3HT φτάνει τιμές της τάξης του $10^{-1}\,\frac{\mathrm{cm}^2}{\mathrm{V*sec}}$, δηλαδή 1000 φορές μεγαλύτερο. Οι λόγοι για τους οποίους υπάρχει τέτοια απόκλιση βασίζονται στο γεγονός ότι οι 100% regioregular δομές έχουν μικρότερο ενεργειακό χάσμα (bandgap), εμφανίζουν υψηλή κρυσταλλικότητα και σχηματίζουν φύλλα, τα οποία μπορεί να είναι κάθετα στο υπόστρωμα ή να έχουν παράλληλη διευθέτηση.[5] Μάλιστα σύμφωνα με τους Sirringhaus *et al.* [6] για regioregularity >91% προτιμάται η κάθετη διευθέτηση, ενώ για regioregularity 82% (χαμηλή τιμή), προτιμάται η παράλληλη διευθέτηση. Στο σχήμα 5 φαίνεται η δομή ενός regioregular P3HT και ενός regiorandom P3HT:

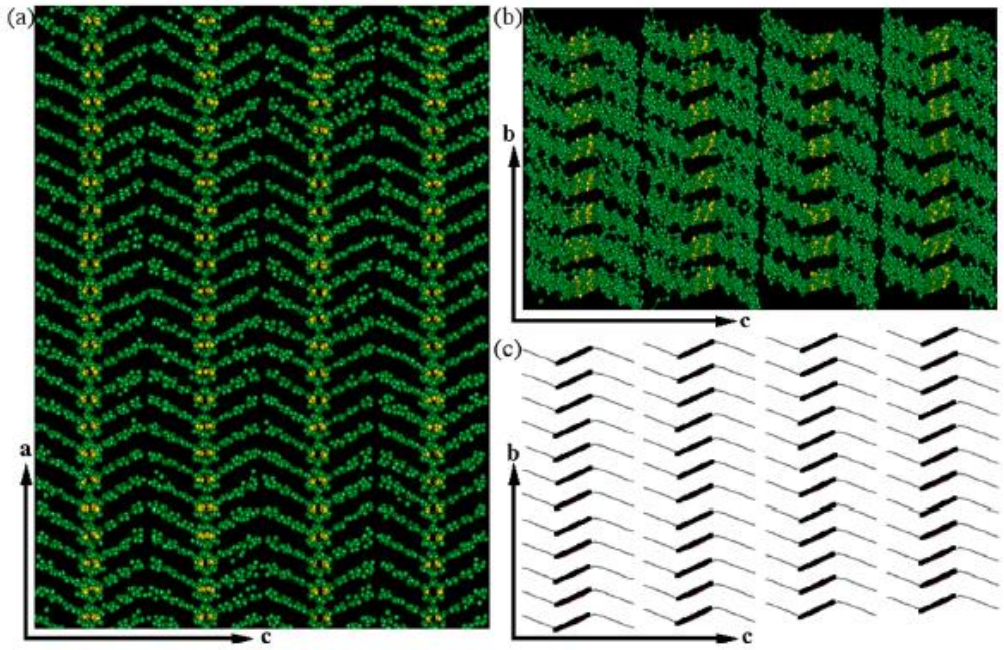


Σχήμα 5: Σχηματική αναπαράσταση ενός regioregular P3HT (αριστερά) και ενός regiorandom P3HT (δεξιά)[5]

Ακόμη οι αλκυλικές αλυσίδες, εκτός από την αύξηση της διαλυτότητας σε κοινούς οργανικούς διαλύτες, βοηθούν και στη στοίβαξη των φύλλων το ένα πάνω στο άλλο. Φυσικά αυτό εξαρτάται και από το μήκος της αλυσίδας, δηλαδή για μεγάλες αλκυλικές αλυσίδες (πχ. P3DDT) παρατηρείται παρεμπόδιση της τάξης, ενώ υπάρχουν και εμπλοκές των αλκυλικών

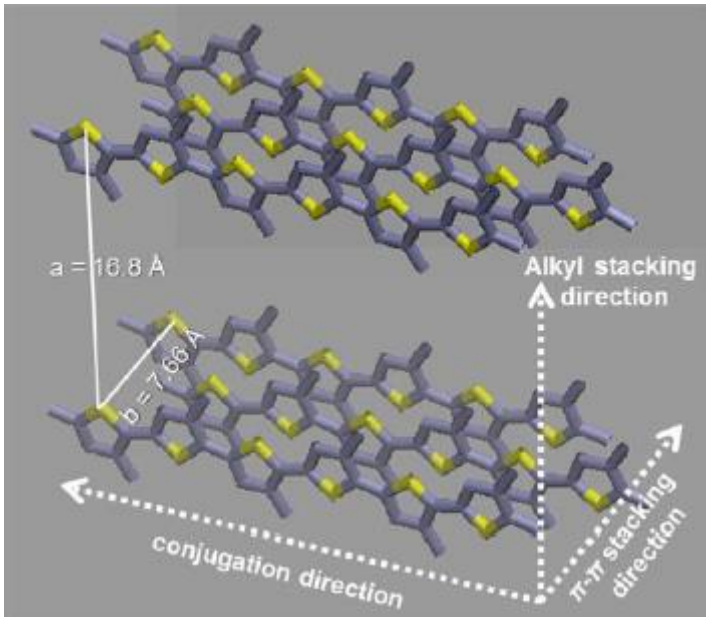
αλυσίδων. Στην περίπτωση του P3HT όμως οι εξυλικές ομάδες βοηθούν στη στοίβαξη των φύλλων και δεν παρατηρείται αλληλοδιείσδυση (non-interdigitated side chains). Ακόμη, όπως ειπώθηκε, η ραχοκοκαλιά του P3HT είναι δύσκαμπτη και επίπεδη, και αυτό βοηθάει στη δημιουργία επίπεδων φύλλων, τα οποία επαναλαμβάνονται στο χώρο. Οι αλκυλικές αλυσίδες στο χώρο λαμβάνουν μια επίπεδη *trans* διαμόρφωση, ενώ η δίεδρη γωνία μεταξύ του επιπέδου της ραχοκοκαλιάς και της αλκυλικής αλυσίδας μετρήθηκε ίση με 89°. [7]

Στο σχήμα 6 φαίνεται σχηματικά η παραπάνω περιγραφή για τη διαμόρφωση του P3HT στο χώρο:



Σχήμα 6: Στιγμιότυπο από προσομοιώσεις MD 32 40-μερών P3HT στους 300K και ύστερα από 2ns. (a) όψη από τον άξονα της π-π στοίβαξης, (b) όψη από τον άξονα της ραχοκοκαλιάς, (c) όψη από τον άξονα της π-π στοίβαξης όπως προβλέπεται από το πείραμα [8]

Για την περαιτέρω κατανόηση του πως στοιβάζεται το P3HT στο χώρο παρατίθεται το ακόλουθο σχήμα:

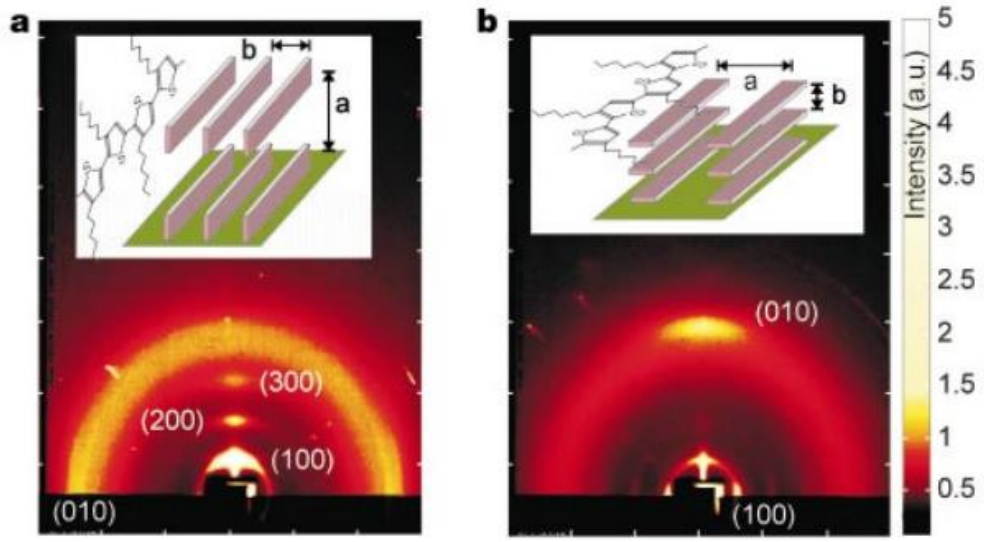


Σχήμα 7: Σχηματική αναπαράσταση της κλιμακωτής (staggered) διάταξης του regioregular-P3HT στο χώρο (τα υδρογόνα έχουν παραληφθεί σκοπίμως για να απλουστευθεί η απεικόνιση[5]

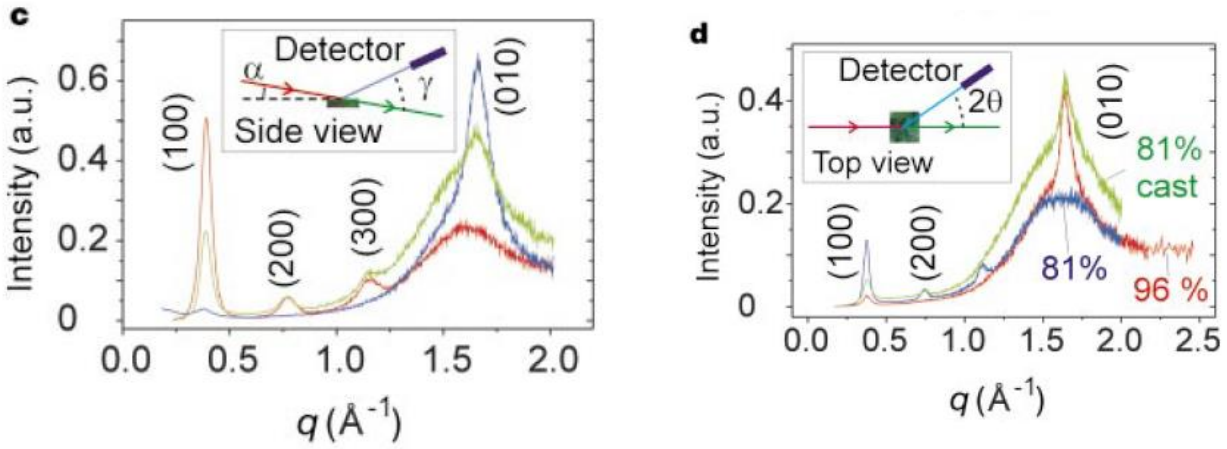
Όπως φαίνεται στο σχήμα 7 υπάρχουν τρεις διευθύνσεις αναφοράς: η διεύθυνση συζυγίας (conjugation direction), που αναφέρεται στη διεύθυνση της ραχοκοκαλιάς του P3HT, η διεύθυνση της π-π στοίβαξης (π-π stacking) και η διεύθυνση στοίβαξης των πλευρικών αλυσίδων (alkyl stacking direction).

1.4 Σχέση Δομής και Μεταφοράς φορτίου στο P3HT

Για την κατανόηση της σχέση μεταξύ μεταφοράς φορτίου και μορφολογίας στο P3HT οι Sirringhaus *et al*. [6] μελέτησαν τη μικροδομή ενός υμενίου regioregular P3HT πάχους 70-100nm, πάνω σε υπόστρωμα Si/SiO2, μέσω της μεθόδου περίθλασης ακτίνων X. Όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα, μπορούν να προκύψουν δύο πιθανές διαμορφώσεις. Η πρώτη διαμόρφωση εμφανίζει το P3HT σε επίπεδο κάθετο του υποστρώματος, ενώ η δεύτερη διαμόρφωση είναι παράλληλη στο υπόστρωμα. Ο λόγος που οι δύο διαμορφώσεις δεν είναι ταυτόσημες με βάση το περιθλασιογράφημα είναι διότι οι εντάσεις των κορυφών στα επίπεδα 100 και 010 είναι διαφορετικές, όπου τα δύο αυτά επίπεδα αντιστοιχούν στην π-π στοίβαξη (π-π stacking) και στη φυλλοειδή διαμόρφωση (lamella layer structure). Τα περιθλασιογραφήματα καθώς και η οπτικοποίηση της π-π στοίβαξης φαίνονται στο σχήμα 8.[6]



Σχήμα 8: Δύο διαφορετικές διαμορφώσεις για διαφορετικές τιμές της regioregularity πάνω σε υπόστρωμα Si/SiO2[6]

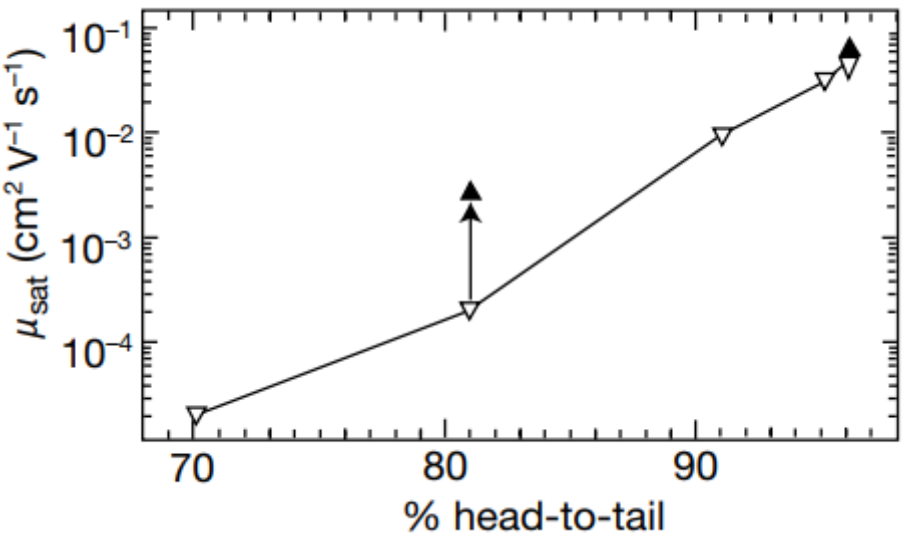


Σχήμα 9: Η αλλαγή στη διαμόρφωση υποστηρίζεται από τα διαγράμματα high-resolution synchrotron XRD-diffraction. Το κόκκινο και το μπλε χρώμα αναφέρονται στην παρασκευή μέσω spin-coating, ενώ το πράσινο μέσω solution casting.[6]

Αναλυτικότερα, παρατηρώντας το αριστερό γράφημα του σχήματος 9 φαίνεται το πολυμερές για ψηλές τιμές της regioregularity και χαμηλό μοριακό βάρος, ενώ στο δεξιό για χαμηλές τιμές regioregularity και μεγάλο μοριακό βάρος. Όπως φαίνεται από το αριστερό γράφημα, η προτιμώμενη διεύθυνση των οργανωμένων (ordered) περιοχών είναι η 100, η οποία είναι κάθετη στο υμένιο και η 010, η οποία είναι στο επίπεδο του υμενίου, ενώ το ανάποδο ισχύει για το δεξιό γράφημα. Ήδη από αυτά τα γραφήματα φαίνεται ο πολυμορφισμός

στο P3HT, λόγω των διαφορετικών κορυφών που λαμβάνονται ανάλογα με τις συνθήκες παρασκευής, όπως θα αναπτυχθεί και στη συνέχεια εκτενώς.

Όπως είναι λογικό, οι δύο διαμορφώσεις που προκύπτουν, επιτρέπουν τη δημιουργία άμεσης συσχέτισης της κατεύθυνσης της π-π στοίβαξης και τις ευκινησίας των φορέων. Σε θερμοκρασία δωματίου παρατηρούνται υψηλές τιμές ευκινησίας $0.05 - 0.1\frac{\mathrm{cm}^2}{\mathrm{V*s}}$ για regioregularity 96%, ενώ για regioregularity 81% η ευκινησία πέφτει στο $2 * 10^{-4}\frac{\mathrm{cm}^2}{\mathrm{V*s}}$. Επομένως η προτιμώμενη κατεύθυνση της π-π στοίβαξης είναι η 100, ενώ δε βρέθηκε συσχέτιση του μοριακού βάρους με την ευκινησία, γεγονός το οποίο ενισχύει τη σημασία των διαμοριακών π-π αλληλεπιδράσεων και μειώνει τη σημασία της ενδομοριακής κινητικότητας. Στο επόμενο σχήμα επιβεβαιώνεται ότι η ευκινησία των φορέων είναι αύξουσα συνάρτηση της regioregularity. [6]

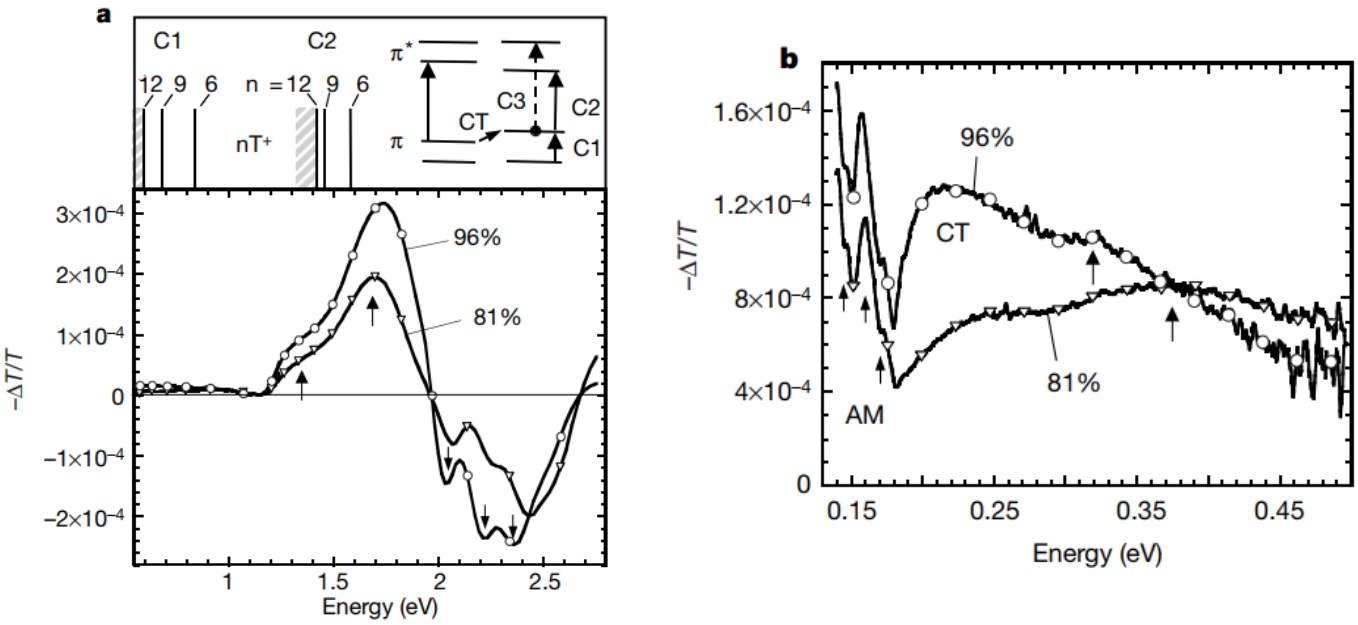


Σχήμα 10: Επίδραση της regioregularity στην ευκινησία των φορέων για θερμοκρασία δωματίου [6]

Συμπεραίνεται ότι οι υψηλές τιμές ευκινησίας $\frac{0.1\ \mathrm{cm}^2}{\mathrm{V*s}}$ είναι αποτέλεσμα της οργανωμένης π-π στοίβαξης στα διδιάστατα συζυγή φύλλα. Αυτές οι ισχυρές διαμοριακές π-π αλληλεπιδράσεις επηρεάζουν και τη φύση των φορέων του φορτίου. Αυτοί μπορούν να θεωρηθούν ως μοριακές κατιοντικές ρίζες που σχηματίζονται σε πεπερασμένα τμήματα των αλυσίδων μεταξύ δύο ατελειών δομής. Λόγω της πολαρονικής χαλάρωσης της τοπικής και

πλεγματικής δομής, τα ενεργειακά επίπεδα των κατιοντικών ριζών μετατοπίζονται σε σχέση με το ουδέτερο μόριο και αυτό προκαλεί διάφορες οπτικές μεταπτώσεις στα φάσματα αν εισαχθεί φορτίο στο σύστημα.

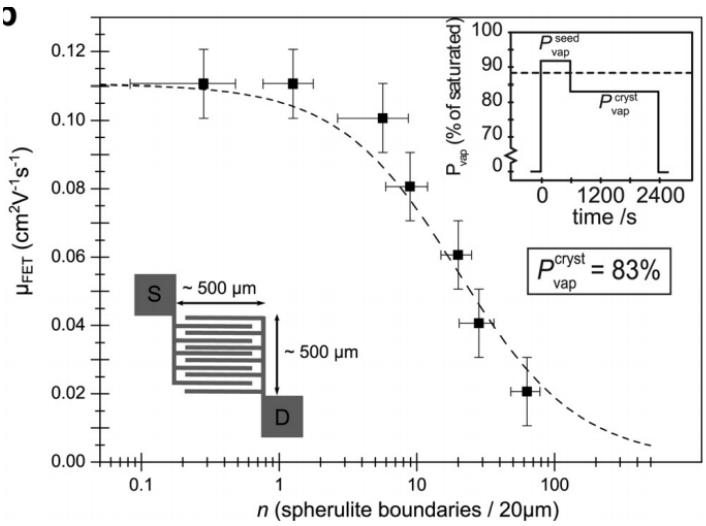
Για αυτόν ακριβώς το λόγο χρησιμοποιήθηκε η charge modulation spectroscopy (CMS). Με αυτή την τεχνική αποδεικνύεται το γεγονός ότι οι φορείς είναι πολαρονικής φύσης. Μετρούνται δηλαδή αλλαγές στην οπτική εκπομπή του συστήματος, αν βεβιασμένα αλλάξει η ηλεκτρονική πυκνότητα στο στρώμα συσσώρευσης (accumulation layer) και έτσι λαμβάνονται φασματοσκοπικές πληροφορίες για τους φορείς του πολυμερούς. Τα φάσματα αυτά λοιπόν παρέχουν ενδείξεις για την πολαρονική φύση των φορέων, αφού παρατηρούνται μεταπτώσεις για μικρότερες ενέργειες από το ενεργειακό χάσμα. Τα διαγράμματα δείχνουν την κλασματική μεταβολή της οπτικής εκπομπής ακτινοβολίας λόγω της αλλαγής της V_G, ως συνάρτηση της ενέργειας των φωτονίων. Όπως παρατηρείται από τα φάσματα που ακολουθούν υπάρχει μια ισχυρή μετάπτωση περίπου στα 1.75eV, μια δεύτερη μετάπτωση στα 1.35eV και μια τρίτη μετάπτωση στα 0.35eV. Όταν $\frac{\Delta T}{T} > 0$ μειώνεται η ισχύς της π-π* απορρόφησης, άρα οι φορείς έχουν μετατοπιστεί σε πιο τακτικές δομές στο πολυμερές. Επίσης αποδεικνύεται ότι οι φορείς είναι ενός είδους και είναι singly charged, δηλαδή είναι μοριακές κατιοντικές ρίζες φορτίου +e.[6]



Σχήμα 11: Φάσμα CMS το οποίο δείχνει την ποσοστιαία μεταβολή της οπτικής εκπομπής ύστερα από ρύθμιση της gate voltage ως συνάρτηση της ενέργειας των φωτονίων στο ορατό και το κοντινό υπέρυθρο (a) και στο μέσο υπέρυθρο (β) [6]

Παρουσία λοιπόν των ισχυρών π-π αλληλεπιδράσεων η συσχέτιση μικροδομής-ευκινησίας δείχνει ότι δεν περιορίζεται σε μια αλυσίδα. Οι κυματοσυναρτήσεις φορέων πολαρονικής φύσης απαιτείται να είναι εντοπισμένες, αλλά ο χώρος περιλαμβάνει και τις γειτονικές αλυσίδες. Καταλαβαίνει κανείς από τα παραπάνω, ότι αν επηρεάσει τη μικροδομή με τέτοιο τρόπο, ώστε οι π-π αλληλεπιδράσεις να ενισχυθούν, τότε μπορούν να αναπτυχθούν πολυμερή με μεγαλύτερες τιμές ευκινησίας και οι φορείς να είναι περισσότερο απεντοπισμένοι, οδηγώντας σε πολύ μεγαλύτερες αποδόσεις των οργανικών ηλεκτρονικών υλικών.[6]

Τέλος ένας άλλος παράγοντας είναι και το μοριακό βάρος το οποίο επηρεάζει θετικά την ευκινησία των φορέων, αλλά, όπως περιμένει κανείς, αρνητικά την κρυσταλλικότητα. Αυτό φαίνεται αντιφατικό μιας και η κρυσταλλικότητα βοηθάει την ευκινησία των φορέων, αλλά μπορεί να αιτιολογηθεί λόγω του μεγαλύτερου αριθμού ορίων των κόκκων των κρυστάλλων. Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η επίδραση του αριθμού των ορίων κόκκων (grain boundaries), στην ευκινησία των φορέων.



Σχήμα 12: Επίδραση του αριθμού τον ορίων σφαιρολίθων (κόκκων) P3HT στην ευκινησία των φορέων [13]

Κεφάλαιο 2

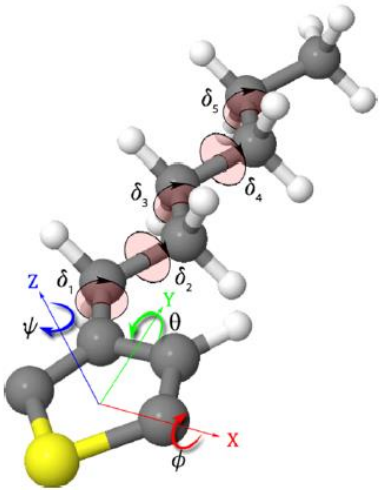
2. Πολυμορφισμός στο P3HT

2.1 Εισαγωγή

Μέσω προσομοιώσεων βασισμένων στη Θεωρία του Συναρτησιακού της Πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT) οι Zhugayevych *et al*. [9] μελέτησαν συστηματικά όλα τα πολύμορφα του κρυσταλλικού 100% regioregular P3HT τύπου I (όπου δηλαδή δε συμβαίνει αλληλοδιείσδυση των πλευρικών αλυσίδων), τα οποία εμφανίζουν χαμηλή ενέργεια, έτσι ώστε να μπορέσουν να κατανοήσουν σε ατομικό επίπεδο όλες τις διαμορφώσεις που μπορεί να λάβει το P3HT στο κυρίως υλικό. Υπολόγισαν, λοιπόν, διαφορετικές διαμορφώσεις για διδιάστατα φύλλα επαναλαμβανόμενα στο χώρο και ταυτοποίησαν διάφορα πολύμορφα με παρεμφερή ενέργεια, τα οποία είναι χαμηλότερης ενέργειας από τις άμορφες δομές (σε θερμοκρασία δωματίου) και αρκετά χαμηλότερης από την πειραματική δομή που έχει προκύψει, η οποία ταυτίζεται με τη δομή που προτείνουν οι Prosa *et al*. (staggered διαμόρφωση) [7].

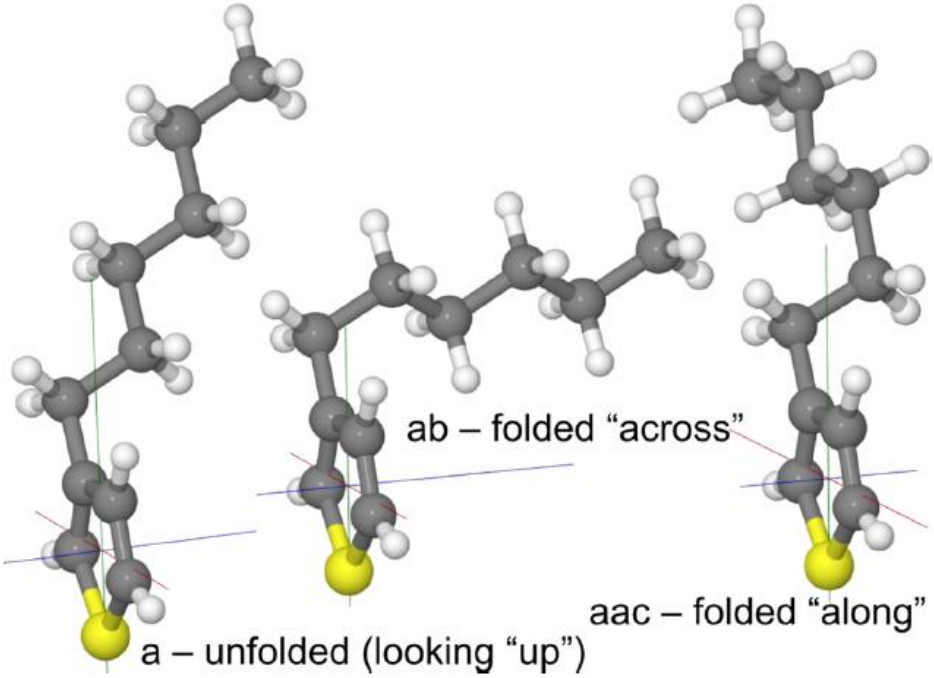
2.2 Δομικός χαρακτηρισμός και ανάλυση

Για το χαρακτηρισμό του P3HT χρησιμοποιείται ένα αδροποιημένο γεωμετρικό μοντέλο, όπου χρησιμοποιούνται οι ακόλουθες παράμετροι (βαθμοί ελευθερίας): 3 μεταφορικοί, 3 περιστροφικοί και 5 δίεδρες γωνίες όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



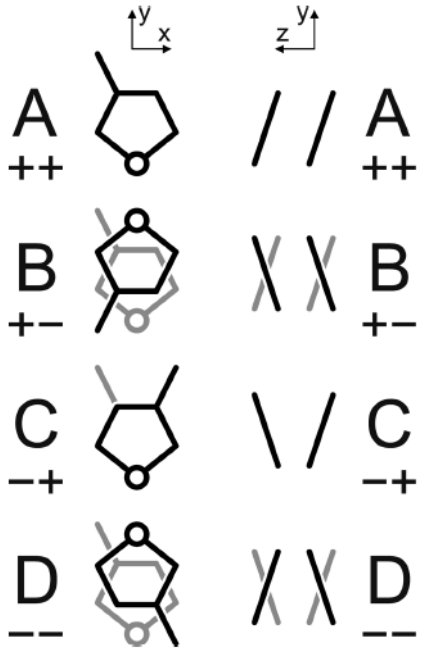
Σχήμα 13: Αδροποιημένες συντεταγμένες ενός μονομερούς P3HT (τρεις μεταφορικοί, τρεις περιστροφικοί βαθμοί ελευθερίας και 5 δίεδρες γωνίες)[9]

Οι μεταφορικοί και οι περιστροφικοί βαθμοί ελευθερίας αναφέρονται στο κέντρο του δακτυλίου, ενώ οι δίεδρες γωνίες στην αλκυλική αλυσίδα. Για ευκολία στο συμβολισμό όσον αφορά την αλκυλική αλυσίδα χρησιμοποιείται το α για τις 180°, το b για τις -60° (*gauche'*) και το c για τις 60° (*gauche*). Ειδικά για τη δίεδρη γωνία δ_1 χρησιμοποιείται το α για $\delta_1 > 0$ και b για $\delta_1 < 0$. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται ένα απλό παράδειγμα του παραπάνω συμβολισμού.



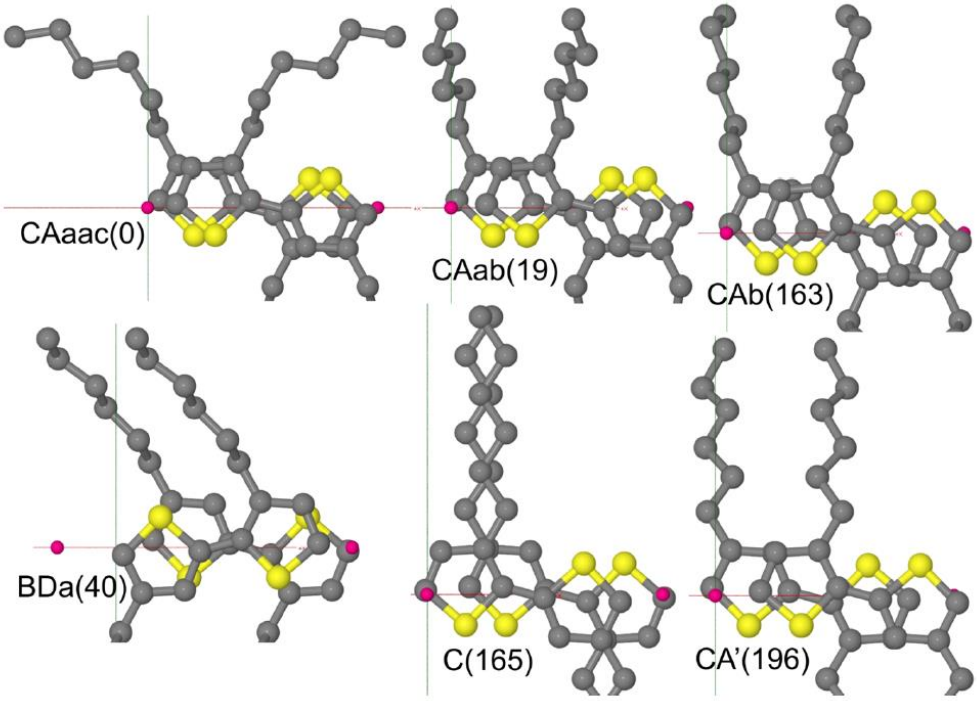
Σχήμα 14: Τρεις διαμορφώσεις που έχουν χαμηλή ενέργεια. Η a έχει $\delta_1 = 110°$ και τις υπόλοιπες δίεδρες ίσες με 180°, η ab διαφέρει μόνο στη $\delta_2 = -60°$, ενώ στη διαμόρφωση aac $\delta_2 = 60°$[9]

Για την πλήρη περιγραφή του συστήματος θα πρέπει να ληφθεί υπόψιν και ο σχετικός προσανατολισμός των δακτυλίων. Αυτό περιγράφεται με κεφαλαία λατινικά γράμματα σε αντίθεση με τους προηγούμενους βαθμούς ελευθερίας όπου χρησιμοποιήθηκαν μικρά λατινικά γράμματα. Σχηματικά φαίνεται ο συμβολισμός παρακάτω:



Σχήμα 15: Δομικός συμβολισμός για τη 2 × 2 ασύμμετρη μονάδα του P3HT. Με βάση το συγκεκριμένο συμβολισμό για την κύρια αλυσίδα και τον προηγούμενο για την πλευρική αλυσίδα, η δομή που προσομοιώθηκε είναι η BDa.[9]

Η ελάχιστη μονάδα του P3HT η οποία δεν εμφανίζει κάποιου είδους συμμετρία, αλλά μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αποδώσει το κυρίως υλικό ύστερα από πολλαπλασιασμό του στις τρεις διαστάσεις είναι 2 × 2 (μοναδιαία κυψελίδα). Επιλέγοντας αυτό το μέγεθος μπορεί να περιγραφεί τόσο η δίεδρη γωνία μεταξύ των δακτυλίων, όσο και η π-στοίβαξη. Έτσι με πολλαπλασιασμό αυτής της στοιχειώδους εικόνας μπορεί να παραχθεί η συνολική εικόνα. Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται επιλεγμένα πολύμορφα κρυσταλλικού P3HT τύπου 1, απεικονιζόμενα από τον άξονα των *z*, ενώ σε παρένθεση φαίνονται οι υπολογιζόμενες ενέργειες ανά μονομερές σε meV μέσω της μεθόδου vdW-DF2 (κβαντομηχανική μέθοδος).



Σχήμα 16: 2×2 ασύμμετρες μονάδες επιλεγμένων πολύμορφων του P3HT από τον z-άξονα. Σε παρένθεση φαίνονται οι ενέργειες ανά μονομερές του κάθε πολύμορφου σε meV. Οι ροζ κουκκίδες υπονοούν την αρχή και το τέλος κάθε στοιχειώδους κυψελίδας. Το πολύμορφο που εξετάστηκε βρίσκεται κάτω αριστερά στο σχήμα (BDα) [9]

2.3 Συζήτηση για τα πολύμορφα

2.3.1 Τμήματα P3HT (P3HT fragments)

Έχει νόημα πριν από τη μελέτη του κυρίως υλικού να παρατηρήσει κανείς τη συμπεριφορά των δομικών λίθων, ώστε να γίνουν κατανοητά κάποια βασικά φαινόμενα τα οποία όμως κατά επέκταση καθορίζουν την τρισδιάστατη δομή του υλικού.

Αρχίζοντας από τις πλευρικές αλυσίδες μπορεί κανείς να συγκρίνει τις δίεδρες γωνίες με το πιο απλό κορεσμένο πολυμερές, το πολυαιθυλένιο. Στο πολυαιθυλένιο λοιπόν προτιμάται η *trans* διαμόρφωση και το ίδιο συμβαίνει και στις εξυλικές πλευρικές αλυσίδες

του P3HT. Η διαφορά, όμως, είναι ότι και οι διαμορφώσεις *gauche* και *gauche'* αντιστοιχούν σε τοπικά ελάχιστα της ενέργειας (αλλά με πιο υψηλές ενέργειες σε σχέση με τη διαμόρφωση *trans*) με αποτέλεσμα να μπορεί να γίνει μετάβαση από τη μία δίεδρη στην άλλη και αυτός είναι ο λόγος που τα πολύμορφα που θα δούμε στη συνέχεια παρουσιάζουν και τις τρεις διαμορφώσεις, αν και φυσικά κάποιες ευνοούνται παραπάνω. Ακόμα το φράγμα για την περιστροφή των αλυσίδων είναι αρκετά χαμηλό (περίπου 125meV), οπότε υπάρχει ελευθερία κίνησης. Όσο βέβαια πλησιάζουμε προς την άκαμπτη ραχοκοκαλιά του πολυμερούς η περιστροφή μειώνεται και η δίεδρη γωνία δ_1 παρουσιάζει ολικό ελάχιστο στις 107°. Το ενεργειακό κόστος ώστε η κύρια και η πλευρική αλυσίδα να είναι συνεπίπεδες είναι 65meV, γεγονός το οποίο προκαλεί τη συμπεριφορά αυτή και στο συνεχές υλικό. [9]

Λαμβάνοντας υπόψιν ακόμα τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων προκύπτουν διάφορες απεικονίσεις. Αυτή που κυριαρχεί σε θερμοκρασία δωματίου είναι η all-*trans*, αλλά υπάρχουν και διαμορφώσεις χαμηλότερης ενέργειας με κυριότερο εκπρόσωπο τη διαμόρφωση ab, κατά την οποία η δίεδρη γωνία $\delta_2 = 63°$ και είναι ενεργειακά κατά 18meV χαμηλότερη. Πειραματικά εκτός από την ευθύγραμμη αλυσίδα έχει παρατηρηθεί και $\delta_2 = 133°$. Από τα παραπάνω συμπεραίνει κανείς ότι υπάρχει ποικιλία στις διαμορφώσεις που μπορεί να λάβει το P3HT, οι οποίες δεν έχουν ιδιαίτερα ψηλά φράγματα και άρα δυναμικά το σύστημα μπορεί να μεταπηδήσει από τη μια διαμόρφωση στην άλλη στη χρονική κλίμακα των ns, οπότε μπορεί κανείς να το εξετάσει ποσοτικά με τη μέθοδο της Μοριακής Δυναμικής.[9]

Ο άλλος βαθμός ελευθερίας που είναι καθοριστικής σημασίας είναι η δίεδρη γωνία μεταξύ των δακτυλίων. Η γεωμετρία του διθειοφαινίου (bithiophene) είναι μη επίπεδη κατά 30° τόσο στις *trans* όσο και στις *cis* διαμορφώσεις, σε συμφωνία με τις πειραματικές μετρήσεις. Παρόλα αυτά η ενέργεια για να εξασφαλιστεί η επιπεδότητα είναι πολύ μικρή (10meV), οπότε λόγω των αλληλεπιδράσεων και των θερμικών κινήσεων έχουμε μεγάλες διακυμάνσεις. Πράγματι ύστερα από προσομοίωση μιας απομονωμένης αλυσίδας 10-3HT και χρησιμοποιώντας το πεδίο δυνάμεων των Moreno *et al*. [18] (το οποίο θα περιγραφεί παρακάτω) η κύρια αλυσίδα δεν ήταν επίπεδη.

2.3.2 Κρύσταλλοι P3HT (Bulk crystals)

Προχωρώντας στο κυρίως υλικό πρέπει να ληφθούν υπόψιν όλες οι αλληλεπιδράσεις. Ισχυροί ομοιοπολικοί δεσμοί χτίζουν το μοριακό κατασκεύασμα της αλυσίδας του P3HT, ασθενέστερες διαμοριακές αλληλεπιδράσεις σχηματίζουν την π-στοίβαξη, ενώ ακόμα

ασθενέστερες δυνάμεις συνδέουν τα στοιβαγμένα φύλλα μεταξύ τους δημιουργώντας το κυρίως υλικό. Όσον αφορά τη στοίβαξη του P3HT, για παράλληλη στοίβαξη τύπου B (σύμφωνα με τον προηγούμενο συμβολισμό), η ενέργεια είναι 0.4eV/μονομερές, ενώ για αντιπαράλληλη στοίβαξη τύπου C 0.5eV/μονομερές. Οι δυνάμεις μεταξύ στοιβαγμένων φύλλων είναι 0.1eV/μονομερές και φαίνεται ότι είναι πολύ ασθενείς από το γεγονός ότι ένα απομονωμένο σύμπλεγμα φύλλων δε διαφέρει πολύ από τον κρύσταλλο ως προς τη γεωμετρία. Έτσι θα μπορούσε κανείς να θεωρήσει ότι ένας κρύσταλλος P3HT τύπου I μπορεί να θεωρηθεί ως ένα σύστημα πολλών π-stacks συνδεδεμένων με ασθενείς αλληλεπιδράσεις. [9]

Ακόμη είναι αξιοσημείωτο ότι οι πειραματικά παρατηρούμενες σταθερές πλέγματος είναι πιο κοντά σε τιμές που έχουν προκύψει από τη Μοριακή Δυναμική σε θερμοκρασία δωματίου, παρά σε μια συγκεκριμένη γεωμετρία, γεγονός το οποίο υπονοεί ότι η τελική γεωμετρία είναι μέσος όρος των θέσεων και ότι δεν αντιστοιχεί σε ένα μοναδικό τοπικό ελάχιστο. Ύστερα ακόμα από βελτιστοποιημένους DFT-υπολογισμούς έχει προκύψει για την κρυσταλλική μορφή τύπου I αισθητά μεγαλύτερη ενέργεια σε σχέση με κάθε πολύμορφο χωριστά. Οι παραπάνω ενδείξεις δείχνουν προς την κατάσταση έντονης αταξίας στο bulk υλικό και επομένως είναι λογικό κανείς να περιμένει την ύπαρξη πολυμορφισμού για την κρυσταλλική μορφή I του P3HT. [9]

2.3.3 Πολυμορφισμός των φύλλων σε μηδενική θερμοκρασία

Παρατηρώντας τον πίνακα 1, ο οποίος απεικονίζει μια ανάλυση των πολύμορφων χαμηλής ενέργειας, παρατηρεί κανείς ότι υπάρχουν δύο κυρίαρχες διαμορφώσεις των πλευρικών αλυσίδων: aac, ab (με βάση τον προηγούμενο συμβολισμό).

	a		*ab*		*aac*	
Antiparallel	*C*	95	*CA*	17	*CA*	0
	CA′	145	*CB*	54	*CB*	13
Parallel	*BD*	45	*BA*	15	*BA*	44
	BB	79	*BD*	55	*BB*	48

Πίνακας 1: Λίστα ενεργειακά χαμηλών π-στοιβών για διαφορετικές διαμορφώσεις στην κύρια αλυσίδα (κεφαλαία γράμματα) και την πλευρική αλυσίδα(μικρά γράμματα). Οι ενέργεια/μονομερές είναι σε meV [9]

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η διαμόρφωση aac έχει πλευρικές αλυσίδες παράλληλες προς την κύρια αλυσίδα, ενώ η ab κάθετες προς την κύρια αλυσίδα. Σταθερές διαμορφώσεις α και b αρχίζουν να εμφανίζονται σε ενέργειες υψηλότερες των 80meV, με μοναδική εξαίρεση τη δομή *BDα* η οποία μελετάται στην παρούσα εργασία λόγω της εκπληκτικής της σταθερότητας. Πάντως οι διαμορφώσεις α, aac, ab κυριαρχούν στα κρυσταλλικά πολύμορφα χαμηλής ενέργειας έως 150meV.

Γενικά όπως φαίνεται, η διαφοροποίηση των πειραματικών από τις υπολογιστικές γεωμετρίες του κρυστάλλου τύπου 1, καθώς και η ύπαρξη πολύμορφων παρόμοιας ενέργειας (δομικά παρόμοια με την πειραματική δομή), υποστηρίζουν την ιδέα ότι η δομή που παρατηρείται είναι ένας μέσος όρος μεταξύ ισοενεργειακών μικροδομών οι οποίες συνυπάρχουν δυναμικά λόγω των θερμικών διακυμάνσεων.

2.3.4 Πολυμορφισμός σε ψηλότερες θερμοκρασίες

Λόγω της μικρής ακρίβειας του πεδίου δυνάμεων τα συμπεράσματα που προκύπτουν σε αυτό το τμήμα μπορούν να θεωρηθούν ποιοτικά. Με άλλα λόγια δε γίνεται ακριβής πρόβλεψη της δομής, αλλά ερευνάται το γεγονός ότι τα πολύμορφα χαμηλής ενέργειας μετασχηματίζονται σε υψηλές θερμοκρασίες.

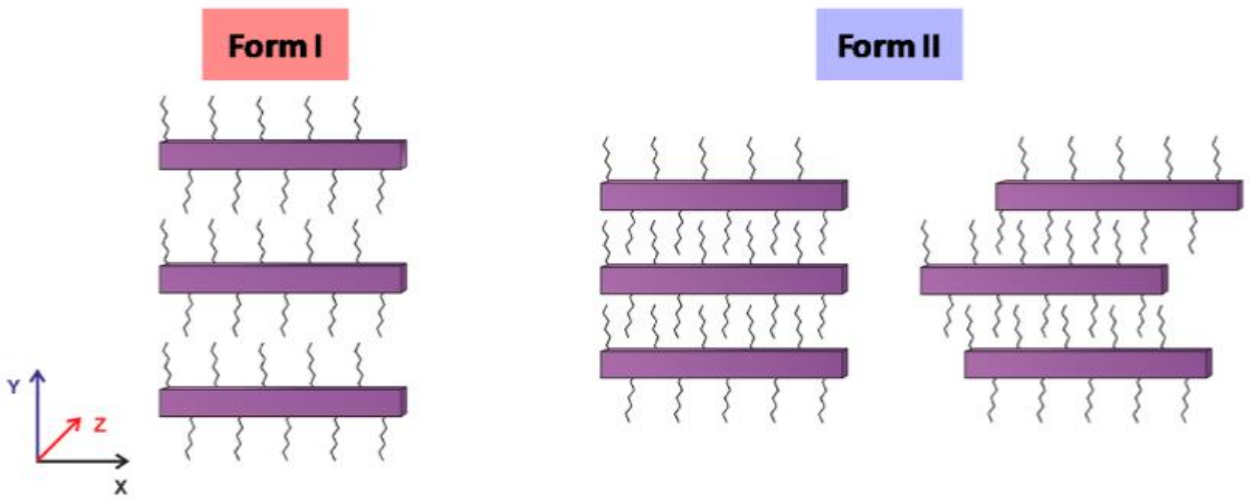
Οι κρύσταλλοι τύπου 1 υπόκεινται σε μια μετάβαση τάξης-αταξίας σε κάποια θερμοκρασία κάτω από τους 300K. Έτσι για παράδειγμα πραγματοποιώντας μια προσομοίωση μοριακής δυναμικής στους 400K για 1ns και στη συνέχεια ψύξη για άλλο 1ns, τα πολύμορφα μετασχηματίζονται σε μία από τις ακόλουθες δομές: a-*CBα,* a-*Cα, BDα,* a-*Bα*. Το σύμβολο a αναφέρεται στις αντίστοιχες άμορφες δομές και σημαίνει ότι ένα συγκεκριμένο πολύμορφο παρουσιάζει τάξη στο *xy*-επίπεδο και αταξία στο *xz*-επίπεδο. Ακόμη είναι αξιοσημείωτο ότι η δίεδρη γωνία δ_1 είναι ο μοναδικός βαθμός ελευθερίας της 2×2 κυψελίδας ο οποίος παραμένει σταθερός. Αυτό με άλλα λόγια σημαίνει ότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες οι πλευρικές αλυσίδες λιώνουν (εκτός από τη γωνία δ_1), οι γωνίες προσανατολισμού (setting angles) διακυμαίνονται, ενώ οι αλυσίδες μπορούν να γλιστρούν στην *x*-διεύθυνση. Έτσι συμπεραίνει κανείς ότι το ημικρυσταλλικό P3HT τύπου 1 παρουσιάζει αταξία σε μεγάλο βαθμό.

Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει όμως το γεγονός ότι από τα 4 πολύμορφα που προέκυψαν προηγουμένως, το *BDα* είναι το μόνο το οποίο δεν είναι άμορφο, αλλά κρυσταλλικό, ενώ το πεδίο δυνάμεων που χρησιμοποιήθηκε (όμοιο με το πεδίο δυνάμεων της παρούσας εργασίας) δε δείχνει καμία τήξη σε θερμοκρασία δωματίου. Στο κυρίως υλικό

παρόλα αυτά δεν απαντάται μόνο ένα πολύμορφο, αλλά αυτά εμφανίζονται σε ζευγάρια. Για παράδειγμα μπορεί να παρατηρήσει κανείς μια οργανωμένη δομή *a-CBα/BDα* και μια άτακτη δομή για *a-Cα/Bα*, χωρίς όμως να φαίνεται κάποια προτίμηση προς ποια δομή συγκλίνει το σύστημα. Αυτό το αποτέλεσμα είναι σύμφωνο με τη υπόθεση των Panzer *et al*. [10], ότι υπάρχουν δύο διακριτές φάσεις του P3HT με παρόμοια ηλεκτρονική δομή και δονητικά ζεύγη, αλλά με μετατοπισμένα επίπεδα εξιτονίων λόγω φαινομένων αταξίας.[9]

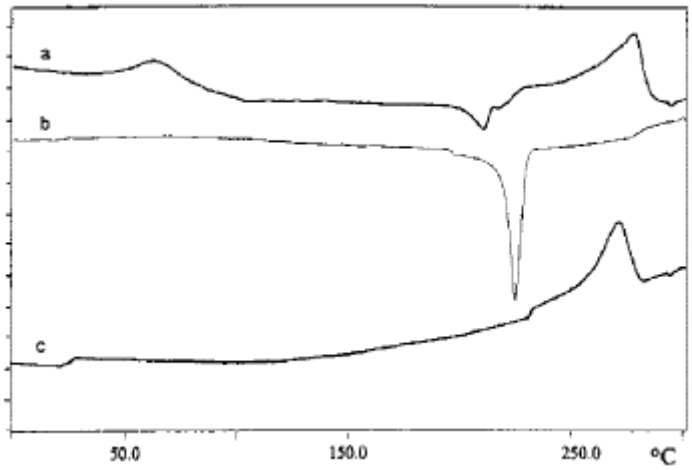
2.4 Πειραματική επιβεβαίωση του πολυμορφισμού

Όμοια συμπεράσματα προκύπτουν και από την πειραματική και υπολογιστική μελέτη των Arosio *et al*.[11], οι οποίοι μελέτησαν τη σύνθεση, το δομικό χαρακτηρισμό και στοιχεία της συμπεριφοράς κρυστάλλωσης του regioregular P3BT. Παρόλα αυτά τα παρακάτω μπορούν να γενικευτούν και για πολυθειοφαίνια μεγαλύτερων αλκυλικών αλυσίδων, όπως για παράδειγμα το P3HT. Στη βιβλιογραφία υπάρχουν διάφορες πειραματικές έρευνες, οι οποίες όμως δεν γίνεται να είναι απολύτως ακριβείς μιας και η regioregularity δύσκολα φτάνει στο 100%, όπως και η κρυσταλλικότητα παρεμποδίζεται από την παρουσία άμορφων περιοχών, ενώ ακόμη παρατηρείται το φαινόμενο του πολυμορφισμού. Αυτό σημαίνει ότι υπό δεδομένες συνθήκες υπάρχουν διάφορα τοπικά ελάχιστα της δυναμικής ενέργειας με αποτέλεσμα να υπάρχει πιθανότητα το σύστημα να βρεθεί σε κατάσταση που να μην αντιστοιχεί στο ολικό ελάχιστο της δυναμικής ενέργειας, αλλά να εγκλωβιστεί σε τοπικά ελάχιστα. Στην περίπτωση του P3BT οι κυριότερες μορφές πολυμορφισμού είναι τρεις: η 2, η οποία είναι η θερμοδυναμικά σταθερότερη, και η I, η I’, οι οποίες αποτελούν μετασταθείς φάσεις.[11] Η διαμόρφωση I’ του P3BT αντιστοιχεί στο πολύμορφο *BDα* του P3HT σύμφωνα με τον προηγούμενο συμβολισμό. Όσον αφορά το P3HT τα σχηματιζόμενα πολύμορφα είναι πολλά παραπάνω. Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται οι δύο μεγάλες κατηγορίες πολυμορφισμού στο P3HT: η μορφή I, η οποία δεν παρουσιάζει εμπλοκή των αλυσίδων και η μορφή II, η οποία παρουσιάζει εμπλοκή των αλυσίδων και είναι και η πιο σταθερή.[12]



Σχήμα 17: Δύο μεγάλες κατηγορίες πολυμορφισμού στο P3HT για μικρούς βαθμούς πολυμερισμού (4-36)[12]

Οι παραπάνω διάφορες δομές πολυμορφισμού προκύπτουν ανάλογα με τις συνθήκες παρασκευής του πολυμερούς (δηλαδή θερμοκρασία, διαλύτης, υπόστρωμα). Πιο συγκεκριμένα η δομή η οποία μελετάται στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι η BDα και μπορεί να προκύψει από εξάτμιση ζέοντος χλωροφορμίου στους 40 °C. Αξίζει να αναφερθεί παρόλα αυτά ότι ο έλεγχος των δομών καθορίζοντας τις συνθήκες παρασκευής μπορεί να εφαρμοσθεί για σχετικά μικρούς βαθμούς πολυμερισμού, δηλαδή 10 έως 21. [12] Παρακάτω φαίνεται το διάγραμμα DSC για το P3BT, για τρεις διαφορετικές διεργασίες.

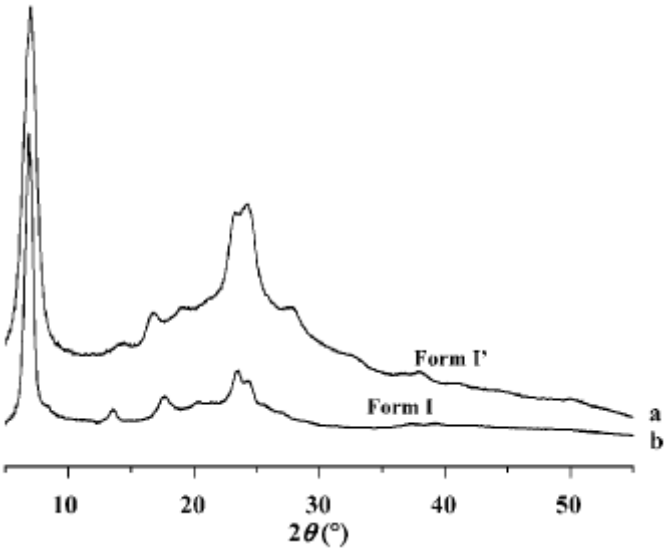


Σχήμα 18: Θερμογράφημα DSC ενός P3BT για (α) θέρμανση, (b) ψύξη, (c) επαναθέρμανση του ψυγμένου δείγματος [11]

Η πρώτη καμπύλη έχει προκύψει για θέρμανση του πολυμερούς με ρυθμό 20°C/min, η δεύτερη για ψύξη με την ίδια κλίση θερμοκρασίας, ενώ η τρίτη καμπύλη έχει προκύψει για θέρμανση ενός τήγματος, το οποίο προηγουμένως έχει ψυχθεί. Όπως είναι ξεκάθαρο τα διαγράμματα όχι μόνο δεν ταυτίζονται, αλλά έχουν διαφορετική ένταση κορυφών, ενώ οι μεταβάσεις γίνονται και σε διαφορετικά εύρη θερμοκρασιών. Για παράδειγμα η πρώτη κορυφή της πρώτης καμπύλης στους 63ºC, η οποία είναι απούσα από τις άλλες δύο καμπύλες, σχετίζεται με το ενδόθερμο φαινόμενο της απώλειας τάξης(disordering) των αλυσίδων που δημιουργεί μία μεσοφάση μεταξύ της αρχικής δομής και του τήγματος. Γενικά εφαρμόζοντας διαφορετικά θερμικά δυναμικά, μπορούν να προκύψουν διαφορετικές μεσοφάσεις με διαφορετική διαμόρφωση των πλευρικών αλυσίδων.

Με την παραπάνω ανάλυση αποδεικνύεται ότι στο P3BT δεν υπάρχει μια μοναδική διαμόρφωση σε θερμοκρασία δωματίου και μπορεί να εμφανίσει τις μετασταθείς μορφές I, I' , αλλά και τη θερμοδυναμικά ευνοούμενη II.

Μια άλλη ένδειξη ότι το P3BT και κατ' επέκταση το P3HT εμφανίζει πολυμορφισμό είναι το επόμενο γράφημα περίθλασης ακτίνων X για δύο δείγματα P3BT, τα οποία έχουν γίνει αντικείμενα επεξεργασίας υπό διαφορετικές συνθήκες. Είναι φανερό ότι οι δύο δομές είναι διαφορετικές μεταξύ τους.

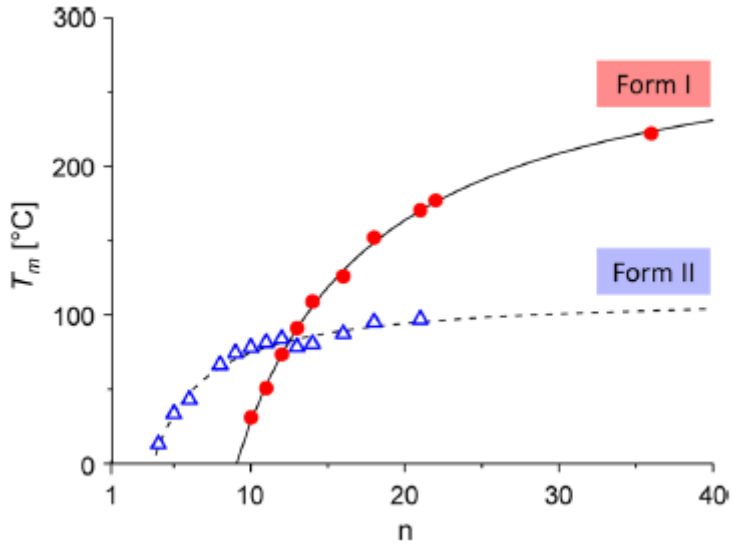


Σχήμα 19: Γραφήματα XRD για το P3BT. (a) αναφέρεται στη φυσική κατάσταση, (b) Ύστερα από ανόπτηση στους 180oC και αργή ψύξη [11]

Η πρώτη κορυφή είναι περίπου για 2θ≈7° και αντιστοιχεί στο επίπεδο 100, δηλαδή στην π-π στοίβαξη μεταξύ των φύλλων. Αυτό είναι κοινό για όλα τα πολύμορφα του P3BT, αλλά και του P3HT, τα οποία δεν παρουσιάζουν εμπλοκή στις πλευρικές αλυσίδες. Πάντως παρατηρεί κανείς διαφορετικές κορυφές στα δύο πολύμορφα, ενώ η κυριότερη κορυφή η οποία υπάρχει στις 23-28°, έχει πολύ μεγαλύτερη ένταση στο πρώτο γράφημα. Έτσι συμπεραίνει κανείς ότι με απλές θερμικές διαταραχές στο P3BT, πραγματοποιούνται αλλαγές στη δομή του και για αυτό λαμβάνονται διαφορετικές εικόνες από τις πειραματικές μεθόδους της περίθλασης ακτίνων X, αλλά και διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης. [11]

2.5 Κρύσταλλος τύπου II

Τέλος πριν το κλείσιμο του κεφαλαίου αξίζει να αναφερθούν κάποιες πληροφορίες για τη μορφή II, το πολύμορφο δηλαδή το οποίο παρουσιάζει αλληλοδιείσδυση των πλευρικών αλυσίδων. Η δομή είναι θερμοδυναμικά προτιμώμενη σε σχέση με την τύπου I και παράγεται μέσω διαφορετικών συνθηκών (διαφορετικοί διαλύτες, πίεση, θερμοκρασία, υπόστρωμα), παρουσιάζει κατά πολύ χαμηλότερο σημείο τήξης, το οποίο βέβαια εξαρτάται και από το βαθμό πολυμερισμού, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 20: Εξάρτηση της θερμοκρασίας τήξης του πολύμορφου I και II, ως συνάρτηση του βαθμού πολυμερισμού [12]

Παρόλο που η συγκεκριμένη δομή είναι η θερμοδυναμικά σταθερότερη, δεν έχει συζητηθεί πολύ από τη βιβλιογραφία, ενώ υπάρχουν πολλοί ερευνητές που αποκλείουν την ύπαρξή της. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι ότι στα γραφήματα περίθλασης ακτίνων X, η ένταση της κορυφής του επιπέδου 100 είναι κατά πολύ ψηλότερη για τον κρύσταλλο τύπου I σε σχέση με τον κρύσταλλο τύπου II, οπότε δύσκολα το διακρίνει κανείς. Για αυτό το λόγο οι περισσότερες πειραματικές και υπολογιστικές δουλειές παραβλέπουν τη συγκεκριμένη δομή. [12]

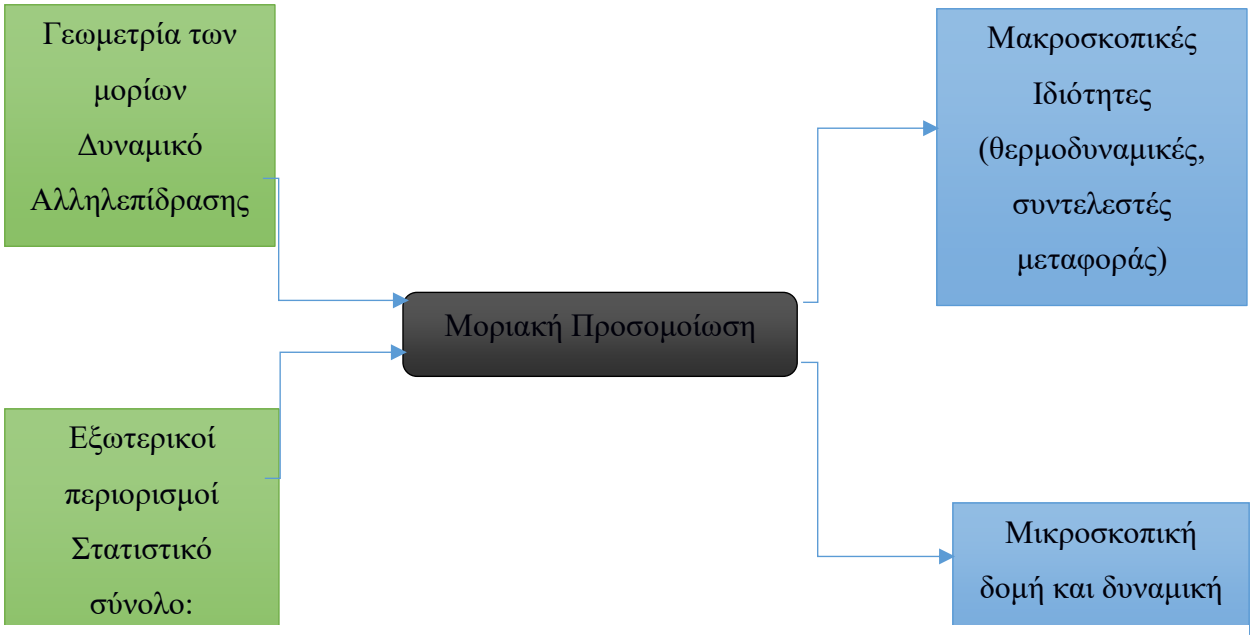
Κεφάλαιο 3

3. Μοριακές Προσομοιώσεις Υλικών

3.1 Γενικά για την προσομοίωση των υλικών

3.1.1 Εισαγωγή

Βασιζόμενος κανείς στις αρχές της Στατιστικής Μηχανικής, έχοντας ως δεδομένη τη Χαμιλτονιανή ενός υλικού συστήματος, μπορεί να εξαγάγει μακροσκοπικές ιδιότητες. Παρόλα αυτά η αναλυτική λύση ενός τέτοιου φορμαλισμού δεν είναι εφικτή για τα περισσότερα συστήματα. Για αυτό το λόγο χρησιμοποιεί κανείς αριθμητικές μεθόδους για την επίλυση του στατιστικομηχανικού προβλήματος δεδομένης της γεωμετρίας και των αλληλεπιδράσεων. Αυτή ακριβώς είναι η δουλειά των μοριακών προσομοιώσεων. Στο επόμενο σχήμα φαίνεται η είσοδος και η έξοδος δεδομένων των μοριακών προσομοιώσεων:



Σχήμα 21: Είσοδος και η έξοδος δεδομένων των μοριακών προσομοιώσεων

Όπως φαίνεται από το παραπάνω σχήμα η μοριακή προσομοίωση είναι ένα πείραμα σε υπολογιστικό περιβάλλον. Οφείλει κανείς να εισαγάγει στο σύστημα το μοριακό μοντέλο, που περιλαμβάνει την αρχική απεικόνιση του συστήματος, μαζί με πληροφορίες για τις δεσμικές και μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις των ατόμων και αν τυχόν υπάρχουν περιορισμοί στις αλληλεπιδράσεις. Ανάλογα με την πολυπλοκότητα του συστήματος, μπορεί κανείς να αποκτήσει αυτές τις πληροφορίες απευθείας από γνωστά κλασικά πεδία δυνάμεων από τη βιβλιογραφία, όμως μερικές φορές απαιτούνται κβαντομηχανικοί υπολογισμοί για να κάνει κανείς ακριβείς προσομοιώσεις και να αποκτήσει σωστές διαμορφώσεις των συστημάτων. Με άθροισμα όλων των παραπάνω όρων προκύπτει το συνολικό δυναμικό αλληλεπίδρασης που θα ασκηθεί στα άτομα. Ακόμη πρέπει να εισαχθούν οι συνθήκες κάτω από τις οποίες γίνεται το πείραμα (στατιστικό σύνολο), για παράδειγμα σταθερή θερμοκρασία, πίεση και αριθμός ατόμων. Λαμβάνοντας αυτές τις πληροφορίες η προσομοίωση μπορεί να είναι είτε μοριακής δυναμικής (ντετερμινιστική μεθοδολογία, όπως θα περιγραφεί παρακάτω), είτε Monte Carlo (που είναι στοχαστική μέθοδος). Στο επόμενο κεφάλαιο θα περιγραφούν αναλυτικά οι εκφράσεις του μοριακού μοντέλου, καθώς και οι συνθήκες κάτω από τις οποίες έγιναν οι προσομοιώσεις. [14]

3.1.2 Περιοδικές Οριακές Συνθήκες

Δύο παράμετροι που θα καθορίσουν το υπολογιστικό κόστος της προσομοίωσης είναι ο χρόνος και ο αριθμός των ατόμων, δηλαδή το πόσο μεγάλο είναι το προσομοιούμενο σύστημα. Παρόλο που οι υπολογιστές εξελίσσονται με ραγδαίους ρυθμούς δεν είναι δυνατό να προσομοιώσουμε τον πραγματικό αριθμό των ατόμων ενός συστήματος. Για αυτό χρησιμοποιείται το τέχνασμα των περιοδικών οριακών συνθηκών, μιας και συνήθως ενδιαφερόμαστε για ιδιότητες που σχετίζονται με τον κύριο όγκο του υλικού και όχι για επιφανειακές ιδιότητες. Με βάση αυτή τη στρατηγική χρησιμοποιούμε ένα κουτί προσομοίωσης με ένα πεπερασμένο αριθμό μορίων και αναπαράγουμε αυτή την εικόνα στις τρεις καρτεσιανές διευθύνσεις. Έτσι τα μόρια εντός του πρωτογενούς κουτιού μπορούν να αλληλεπιδρούν με τα μόρια των γειτονικών κουτιών, οπότε προσομοιώνεται η συμπεριφορά στον κύριο όγκο του υλικού. Ακόμη με βάση τις περιοδικές οριακές συνθήκες ένα μόριο έχει τη δυνατότητα να μεταβεί σε γειτονικό κουτί προσομοίωσης, με την προϋπόθεση ότι από την απέναντι μεριά θα εισέλθει ένα πανομοιότυπο μόριο με τον ίδιο τρόπο. Έτσι μπορούμε να

πούμε ότι το κουτί προσομοίωσης είναι σαν μια στοιχειώδης κυψελίδα η οποία δημιουργεί ένα συνεχόμενο μέσο χωρίς εξωτερικές επιφάνειες.

3.2 Ατομιστικές Προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής

Η Μοριακή Δυναμική είναι μια μέθοδος, η οποία προσομοιώνει την εξέλιξη στο χρόνο ενός μικροσκοπικού μοντέλου του υπό μελέτη συστήματος, το οποίο αποτελείται από μεγάλο αριθμό σωμάτων (ατόμων, μορίων). Στόχος της είναι η εκτίμηση των δομικών χαρακτηριστικών, των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων, των ιδιοτήτων μεταφοράς, αλλά και των ρυθμών δυναμικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα. Το σύστημα οφείλει να υπακούει στους νόμους της κλασικής Μηχανικής, ενώ κβαντικά φαινόμενα πρέπει να συνυπολογίζονται όταν η συχνότητα ν της μεταφορικής, περιστροφικής ή δονητικής κίνησης είναι μεγαλύτερη από:[14]

$$\nu > \frac{k_B T}{h} \qquad (2)$$

Οι προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής από πολλές πλευρές μοιάζουν με τα πειράματα. Για παράδειγμα μέσω υπολογιστικών μεθόδων φτιάχνουμε το σύστημα που θέλουμε να μελετήσουμε, εν συγκρίσει με τον πειραματικό ο οποίος προετοιμάζει το υπό εξέταση δείγμα. Πραγματοποιείται έλεγχος των συνθηκών χρήσει θερμοστατών και βαροστατών, ενώ έξοδος της προσομοίωσης είναι οι ιδιότητες τις οποίες θέλουμε να μετρήσουμε. Μάλιστα τα λάθη που μπορούν να συμβούν σε μια προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής είναι παρόμοιας φύσης με αυτή του πειράματος: λάθος προετοιμασία δείγματος, μικρός χρόνος μελέτης του συστήματος, λάθος έλεγχος των συνθηκών.

Η μέθοδος Μοριακής Δυναμικής (MD), όπως προαναφέρθηκε στηρίζεται στους νόμους της κλασσικής μηχανικής, δηλαδή με βάση το δεύτερο νόμο του Νεύτωνα επιλύονται οι εξισώσεις κίνησης για κάθε σώμα, έως ότου το σύστημα πλέον έχει ισορροπήσει, δηλαδή οι ιδιότητες δεν εξαρτώνται πλέον από το χρόνο. Για να υπολογιστεί μια μετρούμενη ποσότητα (observable), θα πρέπει να εκφραστεί συναρτήσει των θέσεων και των ορμών των σωμάτων του συστήματος, ακολουθώντας τη Χαμιλτονιανή θεώρηση. Το πιο απλό παράδειγμα αποτελεί η θερμοκρασία, η οποία από το θεώρημα ισοκατανομής της ενέργειας ισούται με:

$$\left\langle \frac{1}{2} m v_a^2 \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T \qquad (3)$$

Οπότε για να μετρηθεί η θερμοκρασία, λαμβάνεται ο μέσος όρος των κινητικών ενεργειών των σωμάτων για όλους τους βαθμούς ελευθερίας N_f (3N-3 για σταθερή ολική ορμή) και διαιρείται με τη σταθερά του Boltzmann:

$$T(t) = \sum_{i=1}^{N} \frac{m_i v_i^2(t)}{k_B N_f} \qquad (4)$$

Ο αλγόριθμος της μοριακής δυναμικής μπορεί να αναλυθεί στα ακόλουθα βήματα:

Βήμα 1ο: Καθορισμός συνθηκών προσομοίωσης ανάλογα με το στατιστικό σύνολο στο οποίο γίνεται η προσομοίωση, διάρκεια προσομοίωσης, βήμα ολοκλήρωσης και αρχικοποίηση του συστήματος. Κατά την αρχικοποίηση τα σώματα τοποθετούνται σε κατάλληλες θέσεις εντός του χωρίου προσομοίωσης με την προϋπόθεση ότι δεν υπάρχει αλληλοεπικάλυψη. Ακόμη τα σώματα λαμβάνουν ταχύτητες, τυχαία από την κατανομή Boltzmann, ανάλογα με την αρχική θερμοκρασία που έχει οριστεί για το σύστημα.

Βήμα 2ο: Υπολογισμός Δύναμης. Αυτό είναι μακράν το πιο χρονοβόρο τμήμα της Μοριακής Δυναμικής, καθώς υπολογίζεται για κάθε χρονικό βήμα η δύναμη που ασκείται σε κάθε σώμα του συστήματος. Υποθέτοντας ότι η Χαμιλτονιανή εξαρτάται μόνο από τις θέσεις και τις ορμές των σωμάτων και όχι αναλυτικά από το χρόνο, τότε $\frac{dH}{dt} = 0$ και το σύστημα είναι διατηρητικό. Η συγκεκριμένη υπόθεση είναι ασφαλής αφού δεν υπάρχει κάποιος εξωτερικός παράγοντας που να επηρεάζει το σύστημα. Συνέπεια αυτού είναι ο υπολογισμός της δύναμης με βάση τη σχέση:

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla} V + \vec{g}_i \qquad (5)$$

όπου: V: είναι η δυναμική ενέργεια λόγω αλληλεπιδράσεων μεταξύ των σωμάτων
g_i: είναι η δύναμη περιορισμών [20]

Ένα κλασικό παράδειγμα περιορισμού είναι η εισαγωγή των improper δίεδρων γωνιών για να εξασφαλιστεί η επιπεδότητα της κύριας αλυσίδας του P3HT. Ακόμη περιορισμό αποτελεί και η απόσταση αποκοπής για τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις, καθώς και τις 1-4

αλληλεπιδράσεις. Πιο συγκεκριμένα η εισαγωγή των improper δίεδρων γωνιών προσθέτει ενέργεια στο σύστημα με σκοπό τα άτομα του θειοφαινίου στην κύρια αλυσίδα να παραμένουν στο ίδιο επίπεδο. Υπάρχουν διάφορα άλλα πεδία δυνάμεων που δε χρησιμοποιούν το συγκεκριμένο τύπο περιορισμού, αλλά τον εισάγουν έμμεσα στην ενέργεια των δίεδρων γωνιών, ώστε να εξασφαλιστεί το επιθυμητό αποτέλεσμα δηλαδή η επιπεδότητα του θειοφαινίου. Ακόμη όσον αφορά την απόσταση αποκοπής, ορίστηκε στα 12Å και αυτό σημαίνει ότι για αποστάσεις μεγαλύτερες από 12Å οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις δε λαμβάνονται υπόψιν (τόσο οι ηλεκτροστατικές, όσο και οι δυνάμεις Lennard-Jones). Μερικές φορές κρίνεται σκόπιμο να διορθώνεται η παραπάνω προσέγγιση εισάγοντας έναν όρο στη δυναμική ενέργεια, κάτι το οποίο εφαρμόσθηκε στην παρούσα εργασία όπως θα περιγραφεί παρακάτω. Τέλος στις 1-4 αλληλεπιδράσεις δηλαδή στις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις από άτομα που ανήκουν στο ίδιο μόριο αλλά βρίσκονται στα άκρα μία κανονικής δίεδρης γωνίας, εισάγεται ένας συντελεστής ίσος με 0.5, έτσι ώστε να υποτιμηθούν οι κοντινές αλληλεπιδράσεις. Για αποστάσεις μικρότερες που αντιστοιχούν στα άκρα γωνιών (1-3) και δεσμών (1-2) οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις θεωρούνται μηδενικές.

Βήμα 3ο: Ολοκλήρωση των εξισώσεων κίνησης. Αφού υπολογιστούν οι δυνάμεις μεταξύ των σωμάτων, θα πρέπει να λυθούν οι εξισώσεις κίνησης. Στο LAMMPS για την ολοκλήρωση των εξισώσεων κίνησης χρησιμοποιήθηκε ο αλγόριθμος των Martyna, Tobias και Klein (MTK) [21], μέσω της εντολής fix npt. Χάριν απλότητας, παρά ταύτα, περιγράφεται συνοπτικά ο αλγόριθμος Verlet, ο οποίος είναι ο πιο απλός και αποτελεσματικός αλγόριθμος ολοκλήρωσης. Χρησιμοποιείται ανάπτυγμα Taylor για χρόνο t+Δt και t-Δt της συνάρτησης θέσης ενός σώματος,

$$r(t+\Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 \qquad (6)$$

$$r(t-\Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 \qquad (7)$$

οπότε με άθροισμα των δύο σχέσεων προκύπτει:

$$r(t+\Delta t) = 2r(t) - r(t-\Delta t) + \frac{f(t)}{m}\Delta t^2 \qquad (8)$$

όπου Δt είναι το βήμα ολοκλήρωσης που για τις προσομοιώσεις ορίστηκε στην τιμή 1fs.[15]

Βήμα ολοκλήρωσης των εξισώσεων κίνησης:

Η τιμή του βήματος ολοκλήρωσης έχει πολύ μεγάλη σημασία για την προσομοίωση και απρόσεκτες επιλογές, μπορούν να οδηγήσουν σε λανθασμένα αποτελέσματα. Αυτή η τιμή εξαρτάται από το σύστημα που μελετάται, δηλαδή τί είδους φαινόμενα συμβαίνουν. Αν για παράδειγμα εφαρμόζεται πλήρως ατομιστική αναπαράσταση και λαμβάνονται υπόψιν οι δονήσεις των δεσμών C-H, οι οποίες είναι εξαιρετικά ψηλής συχνότητας, τότε αντίστοιχα απαιτείται το βήμα να είναι πολύ μικρό. Συνήθως για αυτές τις περιπτώσεις το 1fs είναι μια καλή επιλογή. Από την άλλη, αν κανείς θεωρήσει ενοποιημένα άτομα στην προσομοίωση (United Atom αναπαράσταση), τότε μπορεί κανείς να μεγαλώσει το βήμα ολοκλήρωσης. Τέλος παρατηρώντας τις αδροποιημένες προσομοιώσεις βλέπει κανείς ότι εκεί τα βήματα ολοκλήρωσης μπορούν να είναι πολύ μεγαλύτερα. Πιο συγκεκριμένα στο πεδίο δυνάμεων των Moreno *et al*. [18] που χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία, αναφέρεται ότι οι *sp*3-άνθρακες και τα υδρογόνα κρατήθηκαν σε σταθερή απόσταση μεταξύ τους, οπότε δε λήφθηκε υπόψιν η υψίσυχνη δονητική συμπεριφορά, με αποτέλεσμα το βήμα ολοκλήρωσης να διπλασιάστηκε. Λάθος επιλογή του βήματος μπορεί να οδηγήσει σε μεγάλες μετακινήσεις των ατόμων, προκαλώντας έτσι ασταθείς συνθήκες στην προσομοίωση.

Είναι προφανές ότι η παραπάνω περιγραφή της Χαμιλτονιανής ισχύει για σύστημα το οποίο είναι κλειστό και απομονωμένο, δηλαδή ο αριθμός των μορίων παραμένει σταθερός, ενώ δεν ανταλλάσσεται ενέργεια με το περιβάλλον και ο όγκος παραμένει σταθερός. Οπότε τα παραπάνω ισχύουν στο στατιστικό σύνολο NVE (μικροκανονικό). Όσον αφορά τις προσομοιώσεις σταθερής θερμοκρασίας που γίνονται στην παρούσα διπλωματική, αυτές ακολουθούν μη Χαμιλτονιανή δυναμική, καθώς στη Λανγκρανζιανή του συστήματος δεν υπάρχουν μόνο οι όροι της κινητικής και της δυναμικής ενέργειας, αλλά και δύο επιπρόσθετοι όροι που περιλαμβάνουν μια επιπλέον συντεταγμένη, έτσι ώστε η συνολική ποσότητα που προκύπτει να διατηρείται.[14]

Ύστερα από την ολοκλήρωση των εξισώσεων κίνησης για όλο το χρόνο προσομοίωσης, τα αρχεία που προκύπτουν είναι τα εξής:

- το αρχείο αποτελεσμάτων, το οποίο περιέχει στιγμιαίες τιμές ενεργειών, θερμοκρασίας, πίεσης και άλλων μεταβλητών που ενδιαφέρουν τον επιστήμονα. Στο πακέτο LAMMPS το αρχείο παίρνει το όνομα log.lammps.
- το αρχείο απεικόνισης που αποθηκεύει τροχιές και ταχύτητες των ατόμων ανά τακτά χρονικά διαστήματα σε περίπτωση που διακοπεί η προσομοίωση για οποιοδήποτε λόγο (crash file)
- τα αρχεία απεικονίσεων (dump files), τα οποία καταγράφουν θέσεις για μελλοντική ανάλυση. Χρησιμοποιώντας αυτό το σύνολο αρχείων είναι δυνατό να γίνει χρονική οπτικοποίηση του συστήματος. Όσο πιο συχνά αποθηκεύονται τα δεδομένα, τόσο πιο ακριβείς είναι οι απεικονίσεις που λαμβάνουμε. Παρόλα αυτά η συχνή αποθήκευση απεικονίσεων οδηγεί σε μεγάλους όγκους δεδομένων που είναι δύσκολα διαχειρίσιμοι, οπότε η συχνότητα αποθήκευσης πρέπει να προσαρμοστεί ανάλογα με το χρόνο προσομοίωσης.[20]

Βήμα 4^{ο} : Στο τελευταίο βήμα ελέγχουμε για το αν η τροχιά έχει εξισορροπήσει, παρατηρώντας την εξέλιξη μιας συγκεκριμένης ποσότητας και στη συνέχεια αξιοποιώντας τα καταγεγραμμένα δεδομένα μπορεί κανείς να εξάγει ιδιότητες του συστήματος (δομικές, δυναμικές, μηχανικές κ.α.).

3.3 Εξαγόμενες ιδιότητες από την προσομοίωση: Δομικές Ιδιότητες

3.3.1 Συνάρτηση κατανομής ζευγών (pair distribution function)

Η συνάρτηση κατανομής ζευγών έχει πολύ μεγάλη σημασία για το δομικό χαρακτηρισμό των υλικών, μιας και είναι μια πειραματικά μετρήσιμη ποσότητα (από περίθλαση ακτίνων Χ, νετρονίων και ηλεκτρονίων), ενώ ταυτόχρονα εμφανίζεται σε πολλές

εκφράσεις θερμοδυναμικών ιδιοτήτων, συσχετίζοντας αυτές με τις μοριακές αλληλεπιδράσεις, όπως για παράδειγμα η εσωτερική ενέργεια, η πίεση και άλλες ιδιότητες. Για *N* τύπους ατόμων μπορεί κανείς να ορίσει $\frac{N(N-1)}{2}$ συναρτήσεις κατανομής ζευγών. Σε ένα ισότροπο σύστημα η *g(r)* περιγράφει τη μεταβολή της σωματιδιακής πυκνότητας συναρτήσει της απόστασης από ένα σωματίδιο αναφοράς και ορίζεται ως : [14]

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho} \qquad (9)$$

όπου: *ρ(r)* είναι η τοπική πυκνότητα σωματιδίων σε ένα σφαιρικό φλοιό από ακτίνα r έως ακτίνα *r+dr* με κέντρο το σωματίδιο αναφοράς και *ρ* είναι η μέση πυκνότητα των σωματιδίων στο υλικό.

Η διαδικασία για τον υπολογισμό του *g(r)* αρχίζει από την ανάλυση των αποθηκευμένων απεικονίσεων του συστήματος, έτσι ώστε να ταυτοποιηθούν οι ελάχιστες αποστάσεις ζευγών, συνεκτιμώντας τις περιοδικές οριακές συνθήκες. Αφού οι εικόνες ταυτοποιηθούν υπολογιστικά, το *g(r)* μπορεί να υπολογιστεί από την ακόλουθη σχέση:

g(r) =αριθμός σωματιδίων σε απόσταση από *r* έως *r+dr* από ένα κεντρικό σωματίδιο/ (10)
(αριθμός σωματιδίων σε απόσταση από *r* έως *r+dr* από ένα κεντρικό σωματίδιο σε ένα ιδανικό αέριο της ίδιας πυκνότητας)

Επίσης αξίζει να αναφερθεί ότι η κάθε συνάρτηση κατανομής ζευγών έχει ένα τμήμα για τα ενδομοριακά άτομα και ένα για τα άτομα που ανήκουν σε διαφορετικά μόρια, στην περίπτωση μας διαφορετικά 10μερή P3HT. Όπως θα περιγραφεί αναλυτικότερα στο κεφάλαιο των αποτελεσμάτων, το ενδομοριακό τμήμα της συνάρτησης κατανομής ζευγών παρέχει πληροφορίες για τις αποστάσεις των ατόμων εντός του δεκαμερούς, ενώ το διαμοριακό τμήμα παρέχει πληροφορίες σχετικά με τα υπόλοιπα δεκαμερή, τα οποία είτε ανήκων στο ίδιο φύλλο, είτε σε διαφορετικά. Οι κορυφές μικρών αποστάσεων θα αντιστοιχούν σε μόρια του ίδιου φύλλου, ενώ οι πιο μακρινές εντός και εκτός φύλλου. Έτσι η κύρια συμπεριφορά στις διαμοριακές συναρτήσεις κατανομής ζευγών στο P3HT προέρχονται από τα μόρια εντός του φύλλου (intralamellar).

3.3.2 Πληθυσμός δίεδρων γωνιών

Η δεύτερη ιδιότητα που εξετάστηκε ήταν ο πληθυσμός συγκεκριμένων δίεδρων γωνιών, χαρακτηριστικών για το μόριο. Υπολογίζοντας αυτές, προκύπτουν σημαντικά στοιχεία για την μοριακή δομή και διαμόρφωση του δεκαμερούς. Για παράδειγμα, καθορίζεται αν οι πλευρικές αλυσίδες έχουν τον ίδιο προσανατολισμό σε σχέση με την κύρια αλυσίδα και το πόσο αυτό εξαρτάται από τη θερμοκρασία έχει τεράστια σημασία για το δομικό χαρακτηρισμό του PZHT. Στο κεφάλαιο των αποτελεσμάτων θα ακολουθήσει συνολική ανάλυση των δομικών ιδιοτήτων που υπολογίστηκαν.

Κεφάλαιο 4

4. Υπολογιστικό Τμήμα

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν πολλά διαφορετικά πεδία δυνάμεων τα οποία περιγράφουν με ικανοποιητικό τρόπο τη δομή του P3HT. Το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο πεδίο δυνάμεων είναι αυτό των Cheung *et al*. [16], αλλά υπάρχουν και άλλα όπως των Alexiadis και Mavrantzas[5], ή των Bhatta *et al*. [8], τα οποία έχουν συμφωνία με πειραματικές μελέτες (Prosa *et al*. [7]). Παρόλα αυτά στην παρούσα εργασία ο στόχος δεν ήταν η εξαγωγή των δομικών ιδιοτήτων της staggered δομής του P3HT, για την οποία υπάρχουν πολλά δεδομένα από τις παραπάνω δουλειές, αλλά ήταν ο δομικός και δυναμικός χαρακτηρισμός ενός συγκεκριμένου πολύμορφου του P3HT, του *BDα*, οπότε λήφθηκε το πεδίο δυνάμεων των Moreno *et al*. [18]. Αυτό είναι ένα γενικού τύπου πεδίο δυνάμεων για πολυαλκυλοθειοφαίνια, το οποίο όμως περιγράφει με ακρίβεια μόνο το συγκεκριμένο πολύμορφο. Στο συμπέρασμα αυτό κατέληξα, επειδή δοκιμάστηκε το πεδίο δυνάμεων και για τη staggered διάταξη, όπου οι αλυσίδες είναι προσανατολισμένες προς μια κατεύθυνση. Ξεκινώντας από την πειραματικά παρατηρούμενη απεικόνιση ως αρχική απεικόνιση, απέτυχε να προβλέψει τη δομή του P3HT.

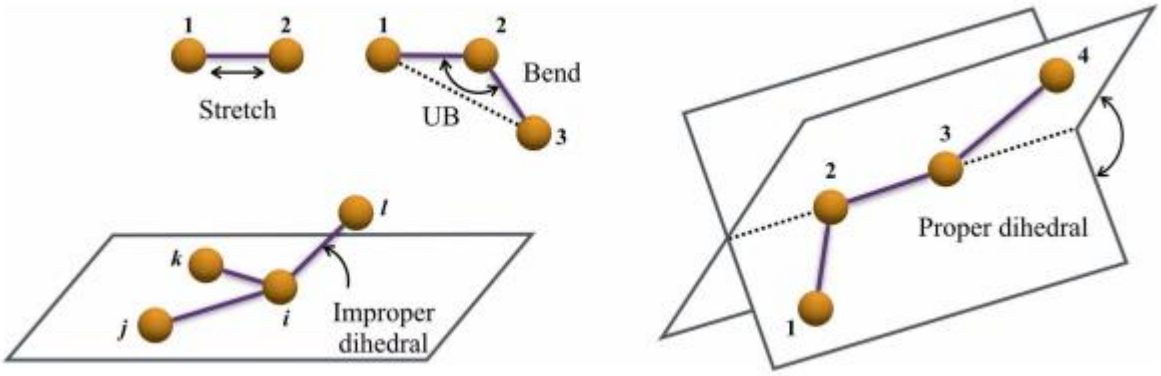
4.1 Πεδίο δυνάμεων

Οι Moreno *et al*.[18] μοντελοποίησαν το σύστημα των πολυαλκυλοθειοφαινίων, το οποίο συμπεριλαμβάνει και το P3HT. Ακολουθεί η αναλυτική έκφραση του πεδίου δυνάμεων που βασίζεται στο OPLS-AA [22]. Κατά την ανάπτυξη του πεδίου δυνάμεων οι Moreno *et al*.[18] εστίασαν στην παραγωγή ενός γενικού πεδίου δυνάμεων που μπορεί να περιγράφει όλα τα πολυαλκυλοθειοφαίνια, οπότε όταν ήταν δυνατόν δανείστηκαν παραμέτρους από το πεδίο OPLS-AA[22] . Έτσι για τις αλκυλικές αλυσίδες σχεδόν καθολικά οι παράμετροι λήφθηκαν από το OPLS-AA.[22]

$$V_{FF}(r_1, r_2, \dots, r_N) = \sum_{bonds} \frac{1}{2} K_b (b - b_0)^2 + \sum_{angles} \frac{1}{2} K_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\substack{improper \\ dihedrals}} \frac{1}{2} K_\zeta (\zeta - \zeta_0)^2 +$$

$$+ \sum_{dihedrals} \frac{1}{2} K_\varphi [1 + \cos(n\varphi - \delta_n)] + \sum_{i<j} \{4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{6} \right] + \frac{q_i q_j}{\kappa r_{ij}} \} \qquad (11)$$

Οι πρώτοι δύο όροι χρησιμοποιούν αρμονικούς όρους για να αναπαραστήσουν τη δυναμική ενέργεια που οφείλεται στην έκταση και στην κάμψη των δεσμών. Το μήκος και η γωνία ισορροπίας λήφθηκαν από ήδη υπάρχουσες κρυσταλλογραφικές δομές ή ab initio υπολογισμούς. Από την άλλη οι συντελεστές μπορούν να ληφθούν από φάσματα IR και Raman ή να υπολογιστούν πάλι ab initio. Παρόλα αυτά για την απλότητα των υπολογισμών οι τιμές των συντελεστών λήφθηκαν από το OPLS-AA. Ο τρίτος όρος περιέχει τις improper δίεδρες γωνίες, των οποίων ο λόγος ύπαρξης είναι η επιπεδότητα των sp^2-ανθράκων.[18] Η προσθήκη του συγκεκριμένου όρου στην έκφραση του πεδίου δυνάμεων δεν είναι συχνή και εφαρμόζεται όταν είναι απαραίτητο να τηρηθεί η επιπεδότητα τεσσάρων ατόμων, οπότε έχει νόημα να αναλυθεί λίγο παραπάνω η παρουσία του όρου. Έστω ότι έχουμε ένα άτομο *i*, το οποίο συνδέεται με άλλα τρία άτομα: *j, k, l*. Αυτό σημαίνει ότι το *i* είναι το κεντρικό άτομο του σχήματος "Y" που εμφανίζεται. Για ένα τέτοιο γεωμετρικό κατασκεύασμα ορίζεται η improper γωνία ως η γωνία μεταξύ του επιπέδου που ορίζουν τα *i, j ,k* και του ευθύγραμμου τμήματος που ενώνει τα *i, l*.[17] Για παράδειγμα στο σύστημα του P3HT, εισάγεται μία improper δίεδρη γωνία για κάθε άτομο άνθρακα του δακτυλίου, μιας και ο δακτύλιος επιβάλλεται να παραμένει επίπεδος. Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται οι δεσμικοί όροι του πεδίου δυνάμεων σε γεωμετρική αναπαράσταση (έκταση, περιστροφή, στρέψη, improper):



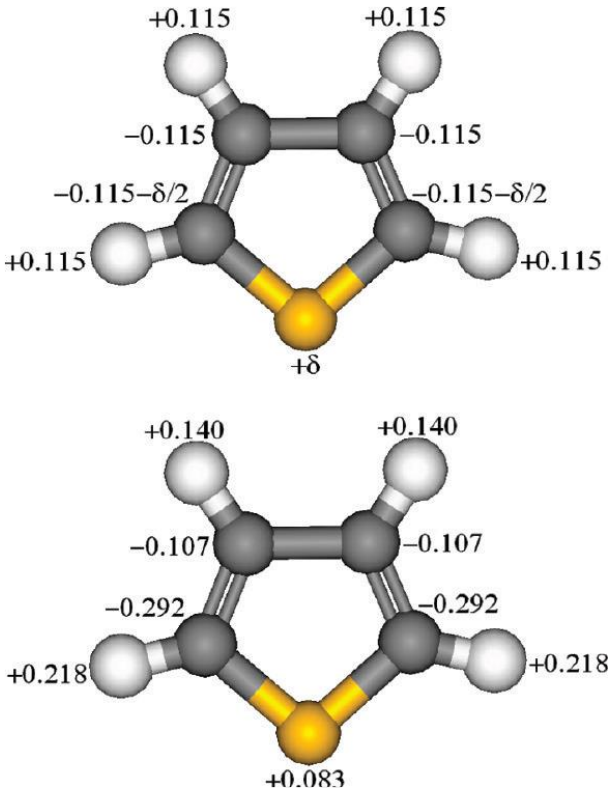
Σχήμα 22: Γεωμετρική αναπαράσταση των δεσμικών αλληλεπιδράσεων (έκταση, κάμψη, κανονική και μη κανονική στρέψη)[17]

Μια σημαντική παρατήρηση είναι ότι δεν μπορεί να οριστεί improper δίεδρη γωνία για το θείο που ανήκει στο δακτύλιο, αφού είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένο με δυο άτομα και όχι με τρία όπως απαιτείται. Έτσι εισάγεται ένα αρμονικό δυναμικό που τείνει να μηδενίσει την

προαναφερόμενη γωνία. Με άλλα λόγια προσπαθεί να κρατήσει τις τετράδες ατόμων σχήματος Y με κέντρο τους άνθρακες του δακτυλίου στο ίδιο επίπεδο. Πάλι οι παράμετροι λήφθηκαν από το πεδίο OPLS-AA.

Το τελευταίο άθροισμα της παραπάνω έκφρασης απεικονίζει τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις, το πρώτο κομμάτι των οποίων είναι οι δυνάμεις διασποράς για τις οποίες χρησιμοποιείται το δυναμικό Lennard-Jones 6-12. Για την εξαγωγή των συντελεστών αλληλεπίδρασης για διαφορετικά άτομα, χρησιμοποιήθηκαν οι συνδυαστικοί κανόνες των Lorentz και Berthelot. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε ο γεωμετρικός μέσος για τα αντίστοιχα μεγέθη σ, ε των i, j. Ακόμη όσον αφορά τις 1-4 αλληλεπιδράσεις, δηλαδή τις μη δεσμικές δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ δύο ατόμων που χωρίζονται ακριβώς από 3 δεσμούς χρησιμοποιείται ένας παράγοντας κλιμάκωσης (scaling factor) ίσος με 0.5. Οι αλληλεπιδράσεις 1-2 και 1-3 δεν λήφθηκαν υπόψιν στις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις. Ακόμη για τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις διασποράς χρησιμοποιήθηκε μια απόσταση αποκοπής ίση με 12Å, δηλαδή οι αλληλεπιδράσεις των ατόμων που είναι σε απόσταση μεγαλύτερη από 12Å δε λαμβάνονται υπόψιν στην προσομοίωση.

Το άλλο κομμάτι των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων είναι οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Στο συγκεκριμένο σύστημα οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση των κρυσταλλικών φάσεων, αφού το σύστημα είναι π-συζυγές. Ποιοτικά μπορούμε να αναφέρουμε ότι τα υδρογόνα θα έχουν θετικά μερικά φορτία, ενώ οι άνθρακες θα είναι πλούσιοι σε ηλεκτρόνια, οπότε θα έχουν αρνητικά φορτία. Η παρουσία του θείου στο δακτύλιο σπάει τη συμμετρία του βενζολίου, αλλά ο άνθρακας είναι πιο ηλεκτραρνητικός, παρόλο που θα περίμενε κανείς το ανάποδο. Αυτό φυσικά έχει ως αποτέλεσμα η διπολική ροπή του θειοφαινίου να είναι μη μηδενική και ίση με 0.55D. Για να υπολογιστούν τα μερικά φορτία των ατόμων χρησιμοποιήθηκαν από τους Moreno *et al*. δύο μέθοδοι που για συντομία θα ονομαστούν FF1 και FF2. Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με τη μέθοδο FF1, και βασιζόμενοι στο OPLS-AA οι Moreno *et al*. τοποθέτησαν το φορτίο +0.06 στα υδρογόνα κάθε sp^3-άνθρακα (δηλαδή όλα τα υδρογόνα που βρίσκονται στις εξυλικές αλυσίδες), ενώ για να κρατήσουν κάθε ομάδα -CH_2 - ή -CH_3- ηλεκτρικά ουδέτερη, οι sp^3-άνθρακες απέκτησαν φορτίο ίσο με $-0.06n_h$, όπου το n_h είναι ο αριθμός των ομοιοπολικά συνδεδεμένων υδρογόνων. Επεκτείνοντας αυτή την παραμετροποίηση στο θειοφαίνιο τοποθετήθηκαν τα εξής μερικά φορτία όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 23: Αναπαράσταση μερικών φορτίων στο απομονωμένο μόριο του θειοφαινίου. Πάνω σχήμα: με χρήση των μερικών φορτίων από το OPLS-AA, όπου δ=+0.018, όπως περιγράφεται παρακάτω. Κάτω σχήμα: μέσω προσαρμογής στο ηλεκτροστατικό δυναμικό που υπολογίστηκε ab initio στο επίπεδο B3LYP/6-311G**. [18]

Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα κάθε υδρογόνο αποκτά μερικό φορτίο +0.115 και οι β-άνθρακες (άνθρακες στο θειοφαίνιο που δεν είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένοι με το θείο) φορτίο ίσο με -0.115. Στο θείο τοποθετήθηκε φορτίο ίσο με δ=+0.018, ώστε να μπορούν να αναπαράγονται οι τιμές διπολικής ροπής που προέρχονται από μετρήσεις. Τέλος για να εξασφαλιστεί η ηλεκτροουδετερότητα, στους α-άνθρακες (άνθρακες του θειοφαινίου ομοιοπολικά συνδεδεμένοι με το θείο) τοποθετήθηκε μερικό φορτίο ίσο με -0.115-δ/2. Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι θα περίμενε κανείς το μερικό φορτίο του θείου να είναι αρνητικό. Παρόλα αυτά, στην κλίμακα Pauling η ηλεκτραρνητικότητα του άνθρακα είναι μεγαλύτερη. Αυτό επιβεβαιώνεται από το FF2 που χρησιμοποιεί κβαντομηχανικούς υπολογισμούς. Η αρνητική αυτή τιμή όμως ισχύει για το θειοφαίνιο και όχι για το P3HT, λόγω της ύπαρξης του φαινομένου του «υπερσυντονισμού» (hyperconjugation). Μάλιστα αν το εξύλιο ήταν συνδεδεμένο στον α-άνθρακα (πιο κοντά στο θείο) και όχι στο β-άνθρακα όπως συμβαίνει στο regioregular P3HT, τότε το θείο θα αποκτούσε ακόμα πιο αρνητικό φορτίο. Το

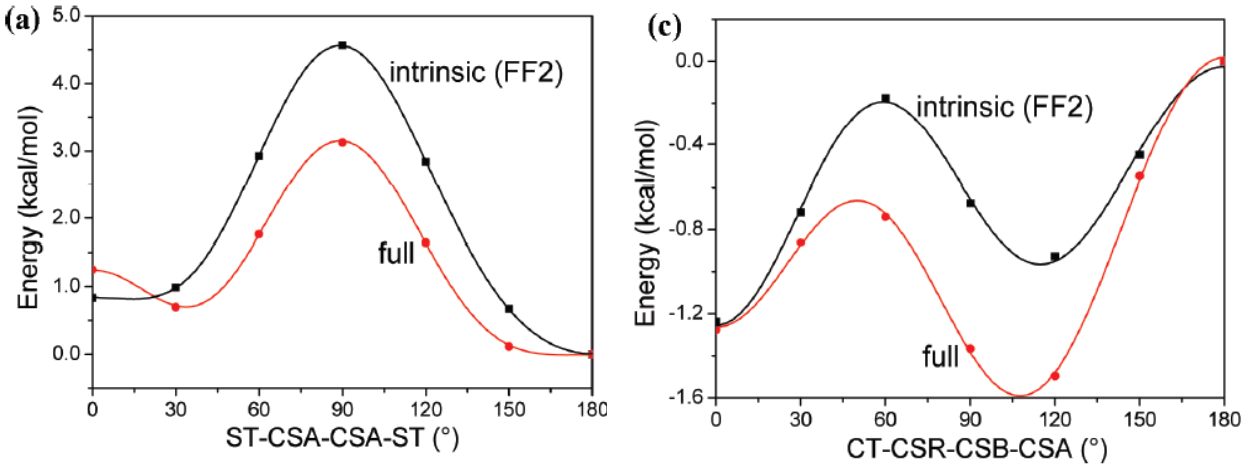
μεγάλο πλεονέκτημα που παρουσιάζει το μοντέλο FF1 είναι η απλότητα και η συμβατότητα με διάφορους τύπους μορίων αυτού του είδους (πολυθειοφαίνια). Εύκολα μπορεί κανείς να υπολογίσει τα μερικά φορτία για οποιοδήποτε P3AT (πολυαλκυλοθειοφαίνιο).

Το μοντέλο FF2 υπολογίζει τα μερικά φορτία κάνοντας προσαρμογή στο ηλεκτροστατικό δυναμικό που υπολογίστηκε ab initio στο επίπεδο B3LYP/6-311G**. Για να υπάρχει συμβατότητα για διάφορα ολιγομερή και πολυμερή επιβλήθηκε η συνθήκη ότι κάθε μονομερές (θειοφαίνιο και αλκυλική αλυσίδα) θα είναι ηλεκτροουδέτερο. Επίσης τα μερικά φορτία των αλκυλικών αλυσίδων, εξαιρουμένου του άνθρακα της αλκυλικής αλυσίδας που είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένος με το θειοφαίνιο (CSR) λήφθηκαν από το OPLS-AA[22]. Στις προσομοιώσεις χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές του FF3 που προέκυψε ως ο μέσος όρος μεταξύ των FF1 και FF2. Ο λόγος που λήφθηκε ο αριθμητικός μέσος όρος είναι καθαρά εμπειρικός και οφείλεται στο ότι τα FF1 και FF2 υποτιμούν και υπερεκτιμούν, αντίστοιχα, τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Ακόμη η προαναφερόμενη απόσταση αποκοπής για τις δυνάμεις διασποράς ισχύει και για τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, μόνο που για την αποκατάσταση του δημιουργούμενου σφάλματος, προστίθεται ένας όρος που υπολογίζει τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας. Οι Moreno *et al*. θεώρησαν ότι το σφάλμα είναι αμελητέο και για αυτό το λόγο δε συνυπολόγισαν στο πεδίο δυνάμεων αυτή τη διόρθωση, παρόλα αυτά στην παρούσα εργασία ο συγκεκριμένος όρος προστέθηκε, ώστε να ληφθούν οι προβλεπόμενες δομές με μεγάλη ακρίβεια. [18]

Η μέθοδος που ακολουθήθηκε για την άθροιση των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων ονομάζεται PPPM (Particle-Particle-Particle-Mesh) και προτάθηκε από τους Hockney και Eastwood.[23] Για τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων μακράς εμβέλειας οι δυνάμεις χωρίζονται σε δύο μέρη: το Particle-Particle και το Particle-Mesh. Η μέθοδος Particle-Particle, όπως αναφέρθηκε, λαμβάνει υπόψιν τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις εντός μιας σφαίρας ακτίνας αποκοπής r_c. Για να αυξηθεί λοιπόν η ακρίβεια του πεδίου δυνάμεων προστίθεται ένας όρος στο μη δεσμικό κομμάτι της δυναμικής ενέργειας, ο οποίος υπολογίζεται με τη μέθοδο Particle-Mesh. Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο γίνεται διακριτοποίηση του χώρου σε ένα πλέγμα και στη συνέχεια η κατανομή φορτίου μεταφέρεται στο χώρο Fourier. Τότε λύνονται οι εξισώσεις Poisson του ηλεκτροστατικού δυναμικού, οπότε κάθε σημείο του πλέγματος αποκτά ένα δυναμικό. Έτσι για τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων χρησιμοποιούνται αυτά τα δυναμικά και όχι τα πραγματικά, με αποτέλεσμα να λαμβάνεται μια πολύ καλή προσέγγιση, η οποία είναι και πολύ πιο γρήγορη υπολογιστικά σε σχέση με τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων στον κανονικό χώρο. [19] Αξίζει να

αναφερθεί ότι την ίδια μέθοδο υποδεικνύουν οι Zhugayevych *et al*. [9], οι οποίοι μελέτησαν διάφορα πολύμορφα του P3HT.

Το τελικό κομμάτι του πεδίου δυνάμεων που μένει να εξηγηθεί είναι οι δίεδρες γωνίες. Οι συγκεκριμένες γωνίες σχετίζονται με τη γωνία που σχηματίζουν τα δύο επίπεδα τεσσάρων ατόμων. Στη στρέψη των δύο επιπέδων έχουν σημαντική συνεισφορά οι 1-4 αλληλεπιδράσεις και οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Αυτό σημαίνει ότι αν αντί για το FF3 χρησιμοποιούνταν το FF2 σύνολο μερικών φορτίων, τότε αντίστοιχα και οι παράμετροι θα έπρεπε να αλλάξουν. Οι παράμετροι των δίεδρων για τις αλκυλικές αλυσίδες που είναι ούτως ή άλλως επίπεδες στη θεωρούμενη δομή λήφθηκαν από το OPLS-AA, όμως οι δίεδρες που αφορούν το θειοφαίνιο υπολογίστηκαν μέσω κβαντομηχανικών υπολογισμών. Πιο συγκεκριμένα οι γωνίες μεταξύ δακτυλίων: ST-CSA-CSA-ST (οι τύποι ατόμων φαίνονται στο αμέσως επόμενο υποκεφάλαιο), και μεταξύ θειοφαινίου και αλκυλικής αλυσίδας: CT-CSR-CSB-CSA παραμετροποιήθηκαν με σκοπό να αναπαραχθούν οι ab initio υπολογισμοί.
Παρακάτω φαίνονται οι ab initio υπολογισμένες δίεδρες γωνίες για το μόριο του P3BT. Η κόκκινη καμπύλη αντιστοιχεί στην δυναμική ενέργεια που προέκυψε ab initio, η οποία ταυτίζεται με την ενέργεια που προκύπτει από ελαχιστοποίηση μοριακής μηχανικής (molecular mechanics), αφού εισαχθεί στο πεδίο δυνάμεων το σωστό εσωτερικό (intrinsic) δυναμικό που αντιστοιχεί στη μαύρη καμπύλη. Το intrinsic δυναμικό ισούται με τη διαφορά της ενέργειας που προκύπτει από υπολογισμούς μοριακής μηχανικής μηδενίζοντας τους συντελεστές της έκφρασης των δίεδρων γωνιών, από την κόκκινη καμπύλη [18]:



Σχήμα 24: Απεικόνιση της δυναμικής ενέργειας για διάφορες τιμές δίεδρων γωνιών S-CSA-CSA-S (a) και CT-CSR-CSB-CSA (b) για το μόριο του P3BT. Η κόκκινη καμπύλη αντιστοιχεί στην ab initio υπολογισμένη δυναμική ενέργεια, ενώ η μαύρη καμπύλη είναι το intrinsic δυναμικό, όπως περιγράφεται παραπάνω [18]

Αρχικά όσον αφορά τη γωνία μεταξύ θειοφαινίων, δηλαδή ST-CSA-CSA-ST, παρατηρούμε ότι παρουσιάζει ολικό ελάχιστο στις 180 μοίρες. Όπως φαίνεται, το ελάχιστο είναι αρκετά επίπεδο, οπότε επιτρέπονται ελαφρές αποκλίσεις από την επιπεδότητα, αλλά για να μεταπηδήσει το σύστημα από το ολικό ελάχιστο (*trans*), στο τοπικό (*cis*) που είναι στις 30°, οφείλει να ξεπεράσει ενεργειακό φράγμα ίσο με περίπου 3kcal/mol.

Ακόμη, η δίεδρη γωνία μεταξύ θειοφαινίου και εξυλίου παρουσιάζει ολικό ελάχιστο περίπου στις 90°, οπότε είναι ενεργειακά ευνοϊκότερο οι αλκυλικές αλυσίδες να είναι περίπου σε κάθετο επίπεδο σχετικά με τα θειοφαίνια. Παρόλα αυτά, όπως φαίνεται, υπάρχει και ένα τοπικό ελάχιστο στις 30° περίπου το οποίο ενεργειακά είναι λιγότερο ευνοϊκό (0.5-0.8kcal/mol), αλλά μπορεί να προτιμηθεί λόγω των δυνάμεων μοριακής στοίβαξης (molecular packing forces).

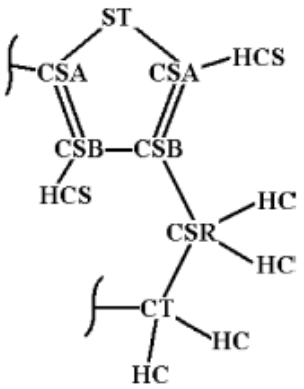
4.2 Δημιουργία Αρχικών Απεικονίσεων

Αρχικά, όσον αφορά το δεκαμερές P3HT, ακολουθώντας την παρακάτω διαδικασία δημιουργήθηκε ο μοριακός κρύσταλλος που χρησιμοποιήθηκε ως εισαγόμενη ποσότητα στο LAMMPS. Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα Avogadro δημιουργήθηκε το δεκαμερές του P3HT και ως έξοδος λήφθηκε ένα mol2 αρχείο. Στη συνέχεια πρέπει να αλλαχθούν τα ονόματα των ατόμων, σύμφωνα με τον ορισμό των διαφορετικών τύπων ατόμων όπως προβλέπεται από το πεδίο δυνάμεων που χρησιμοποιήθηκε. Συγκεκριμένα υπάρχουν 7 τύποι ατόμων:

- CSA: Είναι ο άνθρακας που ανήκει στο θειοφαίνιο και είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένος με το S. Σε κάθε δακτύλιο υπάρχουν δύο τέτοιοι άνθρακες και σε κάθε δεκαμερές είναι προφανώς 20.
- CSB: Είναι ο άνθρακας που ανήκει στο θειοφαίνιο, αλλά δεν είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένος με το θείο. Μπορεί να είναι υποκατεστημένος είτε με υδρογόνο είτε με την αλκυλική αλυσίδα
- CSR: Είναι ο πρώτος άνθρακας της αλκυλικής αλυσίδας, ο οποίος συνδέεται ομοιοπολικά με τον άνθρακα CSB του θειοφαινίου.
- CT: Είναι οι άνθρακες της εξυλικής αλυσίδας εκτός του πρώτου
- HCS: Είναι το υδρογόνο που συνδέεται στον άνθρακα CSB του θειοφαινίου
- HC: Είναι το υδρογόνο που συνδέεται στους άνθρακες των αλκυλικών αλυσίδων (CSR,CT)

- ST: Είναι το θείο του δακτυλίου που συνδέεται ομοιοπολικά με τους άνθρακες CSA

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η αναπαράσταση των τύπων ατόμων σε ένα μονομερές P3AT:



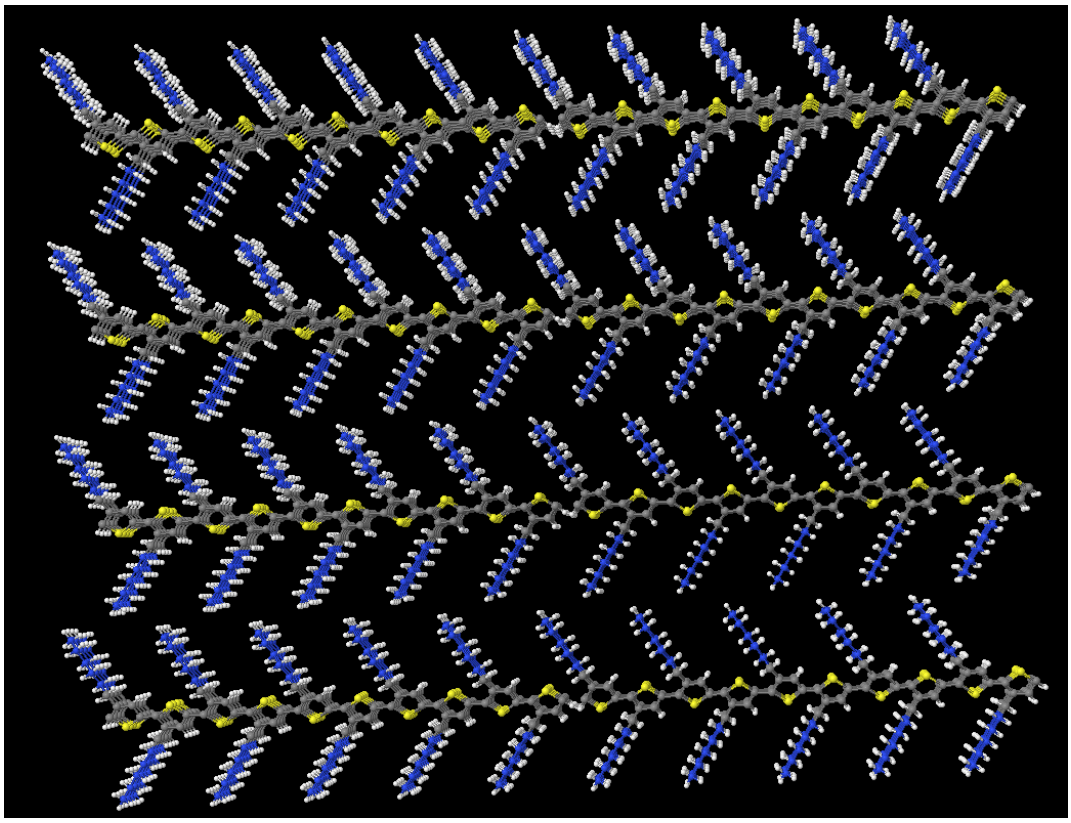
Σχήμα 25: Δομή και ορισμός των διαφορετικών τύπων ατόμων για ένα μονομερές ενός πολυαλκυλθειοφαινίου [18]

Ο λόγος για τον οποίο γίνεται αυτός ο διαχωρισμός των τύπων ατόμων είναι ότι, παρόλο που τα άτομα ανήκουν στο ίδιο χημικό στοιχείο, έχουν διαφορετικά μερικά φορτία, λόγω του περιβάλλοντός τους. Για παράδειγμα θα περίμενε κανείς όλοι οι άνθρακες της αλκυλικής αλυσίδας να είναι πανομοιότυποι, όσον αφορά τα φορτία, αλλά στην πραγματικότητα ο άνθρακας ομοιοπολικά συνδεδεμένος στο δακτύλιο (CSR), έχει διαφορετικό, έτσι ώστε να παρέχεται η δυνατότητα μεταφοράς φορτίου μεταξύ της αλκυλικής αλυσίδας και της κύριας αλυσίδας, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Παρόλα αυτά είναι προφανές ότι οι παράμετροι των δεσμικών αλληλεπιδράσεων παραμένουν ίδιες, ενώ οι συντελεστές των δυνάμεων διασποράς (Van der Waals αλληλεπιδράσεις), μεταβάλλονται ελάχιστα: 1.5% στο σ και περίπου 6% στο ε, συγκρίνοντας τους άνθρακες του δακτυλίου και των αλκυλικών αλυσίδων.

Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα topo, εξάγονται οι πλήρεις τοπολογικές πληροφορίες για τους διαφορετικούς τύπους ατόμων που δημιουργήθηκαν. Σύμφωνα με τις πληροφορίες που παρέχονται από το χρησιμοποιούμενο πεδίο δυνάμεων, ενοποιούνται οι δεσμοί οι οποίοι έχουν τους ίδιους συντελεστές, δηλαδή σταθερά ελατηρίου και μήκος ισορροπίας (αρμονικός όρος). Η ίδια διαδικασία ακολουθείται για τις γωνίες (αρμονικός όρος) και για τις δίεδρες γωνίες (όρος CHARMM). Στην περίπτωση των γωνιών ελέγχονται ο συντελεστής και η γωνία ισορροπίας, ενώ στις δίεδρες γωνίες, ελέγχεται ο συντελεστής και η φάση του συνημιτόνου. Για να παραχθεί το αρχικό αρχείο lammps, χρησιμοποιούνται τα προγράμματα label, alterA, alterB, alterD και mtol. Με τη βοήθεια του vi editor, γίνεται

αντικατάσταση των μαζών και των φορτίων στο αρχικό αρχείο lammps, όπως υποδεικνύεται από το πεδίο δυνάμεων και με χρήση του προγράμματος impr, συμπεριλαμβάνονται οι improper δίεδρες γωνίες στο πεδίο δυνάμεων. Με τη βοήθεια του προγράμματος sc, το μόριο τοποθετείται στο κέντρο του κουτιού προσομοίωσης και τέλος με το πρόγραμμα join.sh λαμβάνεται το τελικό αρχείο lammps για ένα μόριο δεκαμερούς P3HT.

Στην παρούσα εργασία δε μας ενδιαφέρει η προσομοίωση ενός απομονωμένου μορίου P3HT, αλλά ενός μοριακού κρυστάλλου P3HT. Συγκεκριμένα ο μοριακός κρύσταλλος που παράγεται περιλαμβάνει 4 μόρια 10-3HT στην *x*-διεύθυνση, 2 μόρια στην *y*-διεύθυνση και 4 μόρια στη *z*-διεύθυνση, δηλαδή συνολικά το σύστημα αποτελείται από 32 μόρια. Χρησιμοποιώντας κανείς το Jmol μπορεί να οπτικοποιήσει το μοριακό κρύσταλλο:

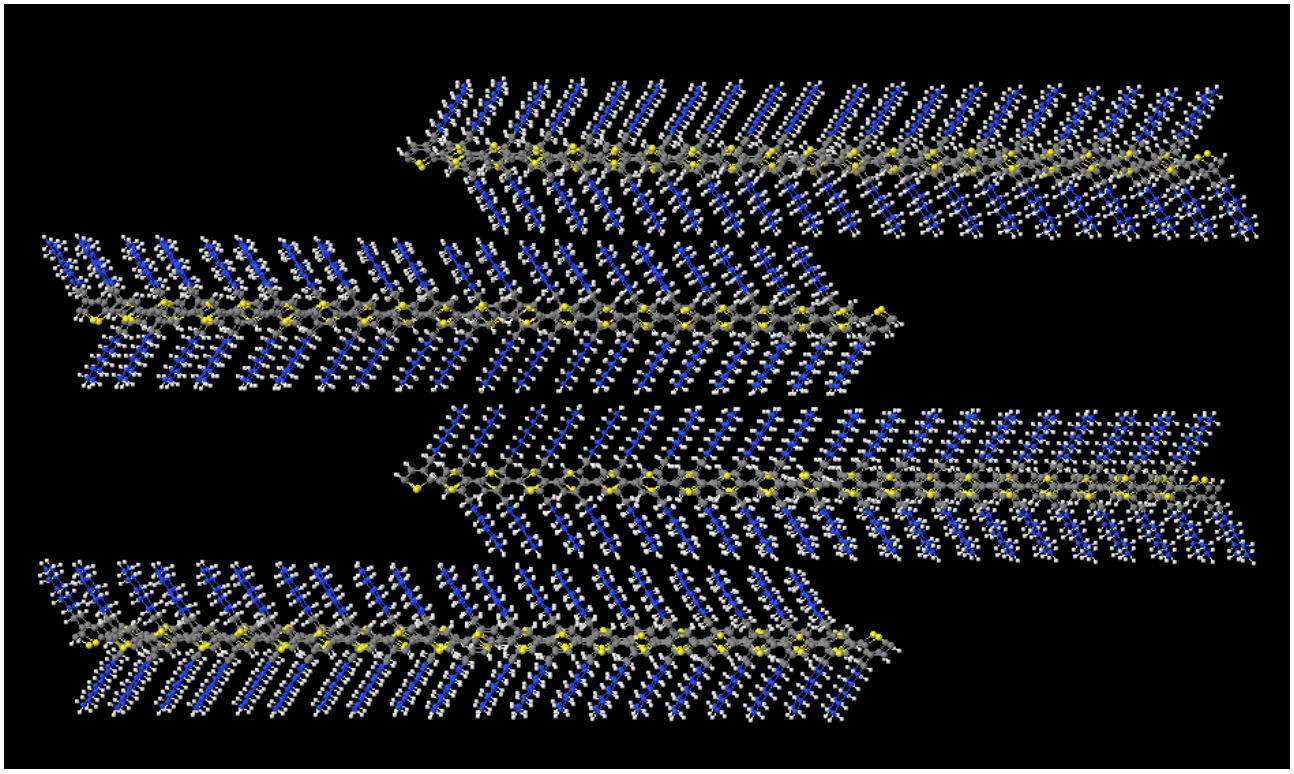


Σχήμα 26: Αρχική απεικόνιση ενός μοριακού κρυστάλλου P3HT από τον z-άξονα. Στην κατεύθυνση μέσα στο χαρτί υπάρχουν ακόμη 3 ίδιες εικόνες.(Jmol)

Εδώ φαίνονται οι άξονες *x*,*y* του κρυστάλλου, δηλαδή δύο επαναλήψεις του 10-3HT στην οριζόντια διεύθυνση, 4 στην κάθετη και 4 στον άξονα που μπαίνει μέσα στο χαρτί. Για

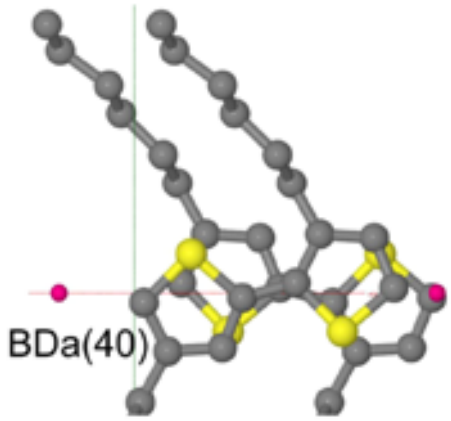
να δημιουργηθεί ο παραπάνω κρύσταλλος χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα lattice, όπου εκτός από τον αριθμό επαναλήψεων εισήχθησαν και τα κενά, ανάμεσα σε κάθε μονάδα επανάληψης.

Παρόλα αυτά, για να δημιουργηθεί το πολύμορφο *BDα* η δεδομένη αρχική απεικόνιση δεν είναι σωστή. Για αυτό το λόγο χρησιμοποιείται το πρόγραμμα rotate, το οποίο περιστρέφει αλυσίδα παρά αλυσίδα κατά 180°, ενώ ακόμη μετατοπίζει τις αλυσίδες. Η τελική απεικόνιση ύστερα από την περιστροφή και τη μετατόπιση των αλυσίδων φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 27: Τελική μορφή αρχικής απεικόνισης ενός μοριακού κρυστάλλου P3HT από τον z-άξονα. Οι μισές αλυσίδες είναι αντεστραμμένες και μετατοπισμένες. Στην κατεύθυνση μέσα στο χαρτί υπάρχουν ακόμη 3 ίδιες εικόνες.(Jmol)

Το παρακάτω σχήμα υπενθυμίζει στον αναγνώστη τη μορφή που θα πρέπει να έχει το πολύμορφο *BDα*, ώστε να μπορεί να προσομοιωθεί σωστά.



Σχήμα 28: Στο πολύμορφο BDa οι αλυσίδες ακολουθούν διαφορετική στοίβαξη. Αλυσίδα παρά αλυσίδα τα μονομερή έχουν διαφορετική κατεύθυνση, ενώ είναι μετατοπισμένα προς τη διεύθυνση του πολυμερισμού.[9]

Η τροποποιημένη πλέον αρχική απεικόνιση έχει αυτή τη μορφή που φαίνεται στο σχήμα και είναι έτοιμη ώστε να τρέξει μια μοριακή προσομοίωση.

Αφού χτίστηκαν οι αρχικές απεικονίσεις του μοριακού κρυστάλλου, για να γίνει μια προσομοίωση, θα πρέπει να γραφεί και το αρχείο που περιλαμβάνει τις εντολές που θα διαβάσει το LAMMPS. Το συγκεκριμένο αρχείο περιλαμβάνει: τους συντελεστές των αλληλεπιδράσεων όπως ορίζονται από το πεδίο δυνάμεων, τυχόν περιορισμούς και τις συνθήκες της προσομοίωσης. Ακόμη εκτυπώνει ανά τακτά χρονικά διαστήματα την τροχιά των ατόμων, διάφορες ιδιότητες ενδιαφέροντος και δημιουργεί αρχεία που αποθηκεύουν θέσεις και ταχύτητες σε περίπτωση που για οποιοδήποτε λόγο σταματήσει η προσομοίωση και φυσικά τη διάρκεια της προσομοίωσης.

Όμοια διαδικασία χρησιμοποιήθηκε και για την προσομοίωση συστήματος 128 αλυσίδων P3HT για να δειχθεί ότι το μέγεθος του συστήματος επηρεάζεται από τα αποτελέσματα. Η μόνη διαφορά έγκειται στη διαδικασία της εξισορρόπησης, η οποία ήταν διαφορετική λόγω υπολογιστικού κόστους.

Εξισορρόπηση Δομών:

Όσον αφορά το σύστημα των 32 αλυσίδων, έτρεξε στο υπολογιστικό κέντρο του Εργαστηρίου Υπολογιστικής Επιστήμης και Μηχανικής των Υλικών στη Σχολή Χημικών

Μηχανικών ΕΜΠ για τις θερμοκρασίες 300 έως 400K με βήμα 20K. Η εξισορρόπηση πραγματοποιήθηκε σειριακά δηλαδή η σταθερή απεικόνιση των 300K, αποτέλεσε είσοδος για τις προσομοιώσεις των 320K και 340K. Αντίστοιχα η τελική απεικόνιση των 340K αποτέλεσε αφετηρία για τους 360 και 380K, ενώ τελικά από τους 380K προέκυψαν οι 400K. Όλες οι προσομοιώσεις για το μικρό σύστημα πραγματοποιήθηκαν έως τα 20ns στο ισόθερμο-ισοβαρές στατιστικό σύνολο. Η εξισορρόπηση προέκυψε ύστερα από το πλατό που δημιουργήθηκε στη δυναμική ενέργεια και τις διαστάσεις του κουτιού προσομοίωσης.

Λόγω του υπολογιστικού κόστους το μεγάλο σύστημα φιλοξενήθηκε στο Ελληνικό υπερυπολογιστικό κέντρο ARIS για τις θερμοκρασίες 300K έως 400K με βήμα 20K, καθώς και 500K για παραπάνω από 30.000.000 βήματα (εκτός από τους 500K όπου ο χρόνος ήταν 20ns). Η διαδικασία εξισορρόπησης των δομών ήταν η εξής: Αφού δημιουργήθηκε η απεικόνιση έτρεξε στους 50K και 1atm χωρίς το συνυπολογισμό των αλληλεπιδράσεων μακράς εμβέλειας για 50000 βήματα και στη συνέχεια στους 200K για άλλα 50000 βήματα, λαμβάνοντας υπόψιν όλες τις αλληλεπιδράσεις και τέλος για 20.000.000 βήματα στους 300K, μέχρι δηλαδή να ισορροπήσει το σύστημα να φτάσει σε μια σταθερή τιμή της δυναμικής ενέργειας και των διαστάσεων του κουτιού προσομοίωσης. Χρησιμοποιώντας αυτή την εξισορροπημένη δομή των 300K, έτρεξαν προσομοιώσεις άνω των 30ns για τις θερμοκρασίες 300, 320, 340, 360, 380, 400K και για τους 500K έτρεξε 20ns. Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων που λήφθηκαν αντιστοιχούν σε εξισορροπημένες διαμορφώσεις, ύστερα από έλεγχο των προαναφερθέντων ιδιοτήτων, καθώς και δομικών ιδιοτήτων που υπολογίστηκαν σε διαφορετικούς χρόνους για τους οποίους το σύστημα βρισκόταν σε ισορροπία.

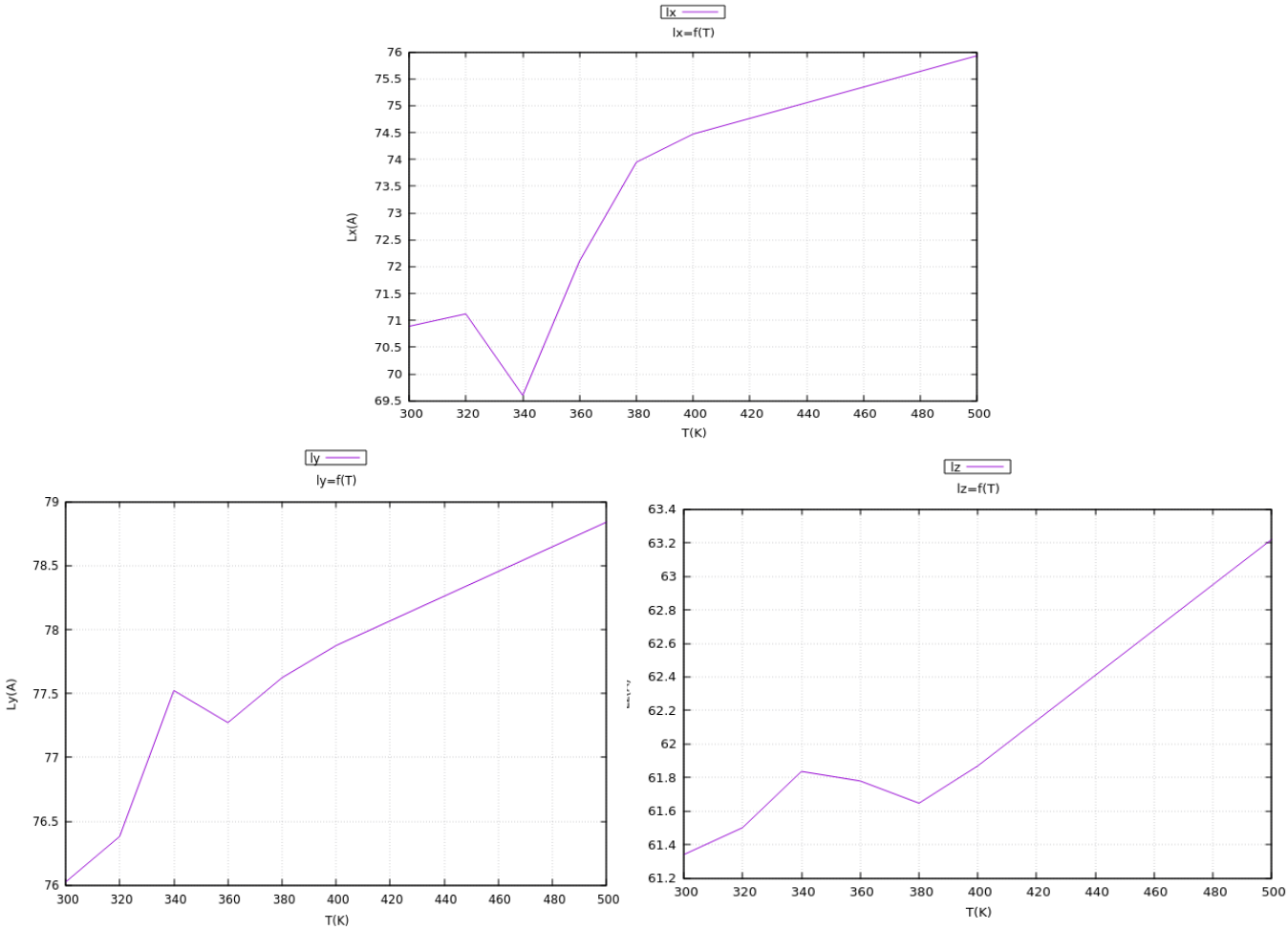
Θερμοστάτες και Βαροστάτες:

Στις προσομοιώσεις χρησιμοποιήθηκαν οι θερμοστάτες και βαροστάτες σύμφωνα με τη μέθοδο Nosé-Hoover, που χρησιμοποιεί μια εκτεταμένη μορφή της Χαμιλτονιανής.[14] Στην εργασία των Moreno *et al*.[18] χρησιμοποιείται ο θερμοστάτης των Berendsen *et al*. [24], αλλά εδώ αποφεύχθηκε η χρήση του παρόλο που υπολογιστικά δεν είναι ακριβός, διότι είναι πολύ απλός και δεν είναι ικανός να αναπαράγει την ακριβή κανονική κατανομή, ενώ παρουσιάζει προβλήματα κατά την ανακατανομή των ταχυτήτων. Για αυτό το λόγο θεωρήθηκε η επιλογή των Nose-Hoover[25,26] πιο ασφαλής. [27]

Κεφάλαιο 5

5. Αποτελέσματα

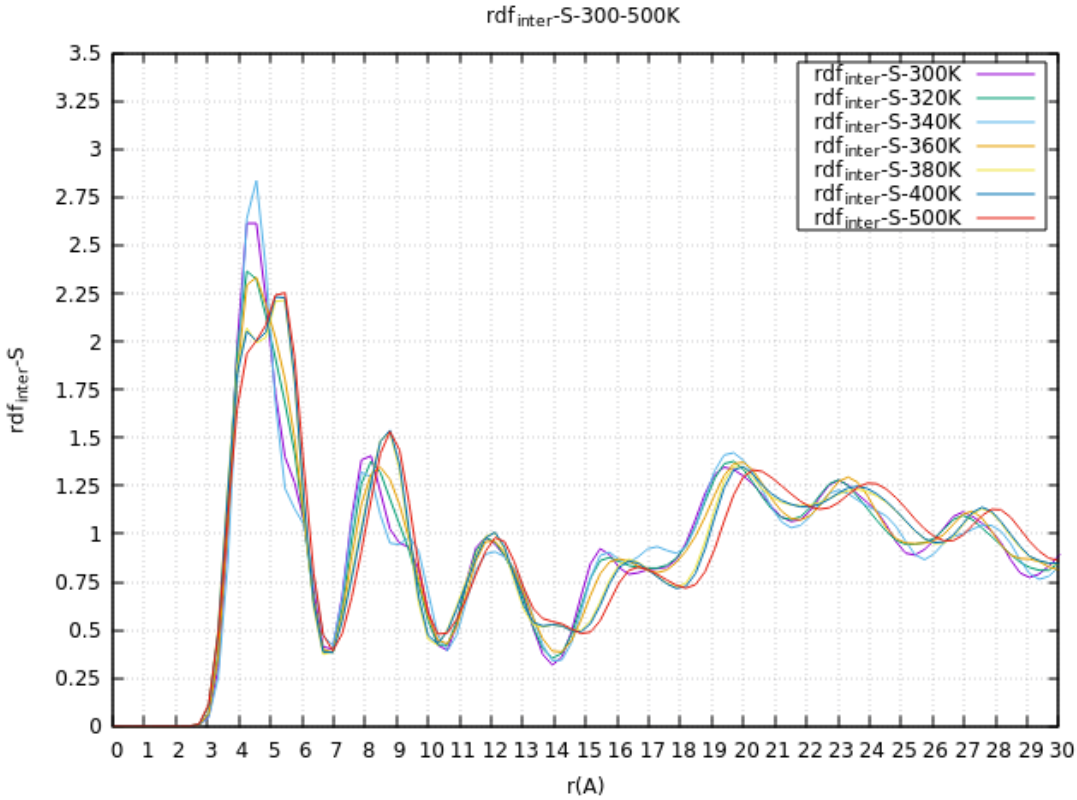
Στο παρόν κεφάλαιο θα αναλυθούν οι δομικές ιδιότητες που προέκυψαν για το σύστημα των 128 αλυσίδων του P3HT, όπως αναφέρθηκε. Πιο συγκεκριμένα θα παρατεθούν διαγράμματα συναρτήσεων κατανομής ζευγών, καθώς και πληθυσμοί δίεδρων γωνιών χαρακτηριστικών για το σύστημα. Ακόμη επαναλαμβάνεται ότι τα αποτελέσματα προέκυψαν από προσομοιώσεις στο ισόθερμο-ισοβαρές στατιστικό σύνολο για τις θερμοκρασίες 300, 320, 340, 360, 380, 400, 500K και υπό πίεση 1atm. Αρχικά παρατίθενται τα διαγράμματα των διαστάσεων του κουτιού προσομοίωσης συναρτήσει του χρόνου. Για κάθε θερμοκρασία λήφθηκε ο μέσος όρος των τελευταίων 10ns της προσομοίωσης, όπου το σύστημα έχει ισορροπήσει. Ακολουθούν τα διαγράμματα:



Σχήμα 29: Μεταβολή των τριών διαστάσεων του κουτιού προσομοίωσης συναρτήσει του χρόνου

Τα παραπάνω διαγράμματα φανερώνουν μια πολύ σημαντική πληροφορία. Σε όλους τους άξονες, στους 340K υπάρχει μεγάλη απόκλιση από τη γενική αυξητική τάση. Η επίδραση της θερμοκρασίας όπως φαίνεται από την αλλαγή της κλίσης, είναι μεγαλύτερη στη διάσταση *x* και μικρότερη στη διάσταση *z*. Αυτό θα φανεί και από τις ιδιότητες που θα παρουσιαστούν στη συνέχεια.

Προχωρώντας στην ανάλυση των συναρτήσεων κατανομής ζευγών μελετήθηκαν τα ακόλουθα ζευγάρια: θείο με θείο (συμβολιζόμενο με S), CSA-CSB (συμβολιζόμενο με CS), CSR-CT (συμβολιζόμενο με R). Η ανάλυση αρχίζει από τη διαμοριακή συνάρτηση κατανομής ζευγών για το θείο, σε κοινό διάγραμμα για όλες τις θερμοκρασίες, ώστε να μπορεί να γίνει σύγκριση.



Σχήμα 30: Διαμοριακή συνάρτηση κατανομής ζευγών για το θείο για όλες τις θερμοκρασίες

Αρχικά η πρώτη κορυφή στα περίπου 4.5Å αντιστοιχεί στη διαμοριακή απόσταση θείων μεταξύ γειτονικών μορίων που ανήκουν στο ίδιο φύλλο. Όπως έχει αναφερθεί στο υποκεφάλαιο 3.3.1, στη διαμοριακή συνάρτηση κατανομής ζευγών η κυρίαρχη συνεισφορά προέρχεται από ζεύγη εντός του ίδιου φύλλου (intralamellar). Η δεύτερη κορυφή που έχει περίπου διπλάσια τετμημένη αντιστοιχεί στο δεύτερο γείτονα, η τρίτη στον τρίτο γείτονα κ.ο.κ. Για τους 300K η απόσταση μεταξύ των φύλλων υπολογίστηκε στα 17.7Å και αυτός είναι ο

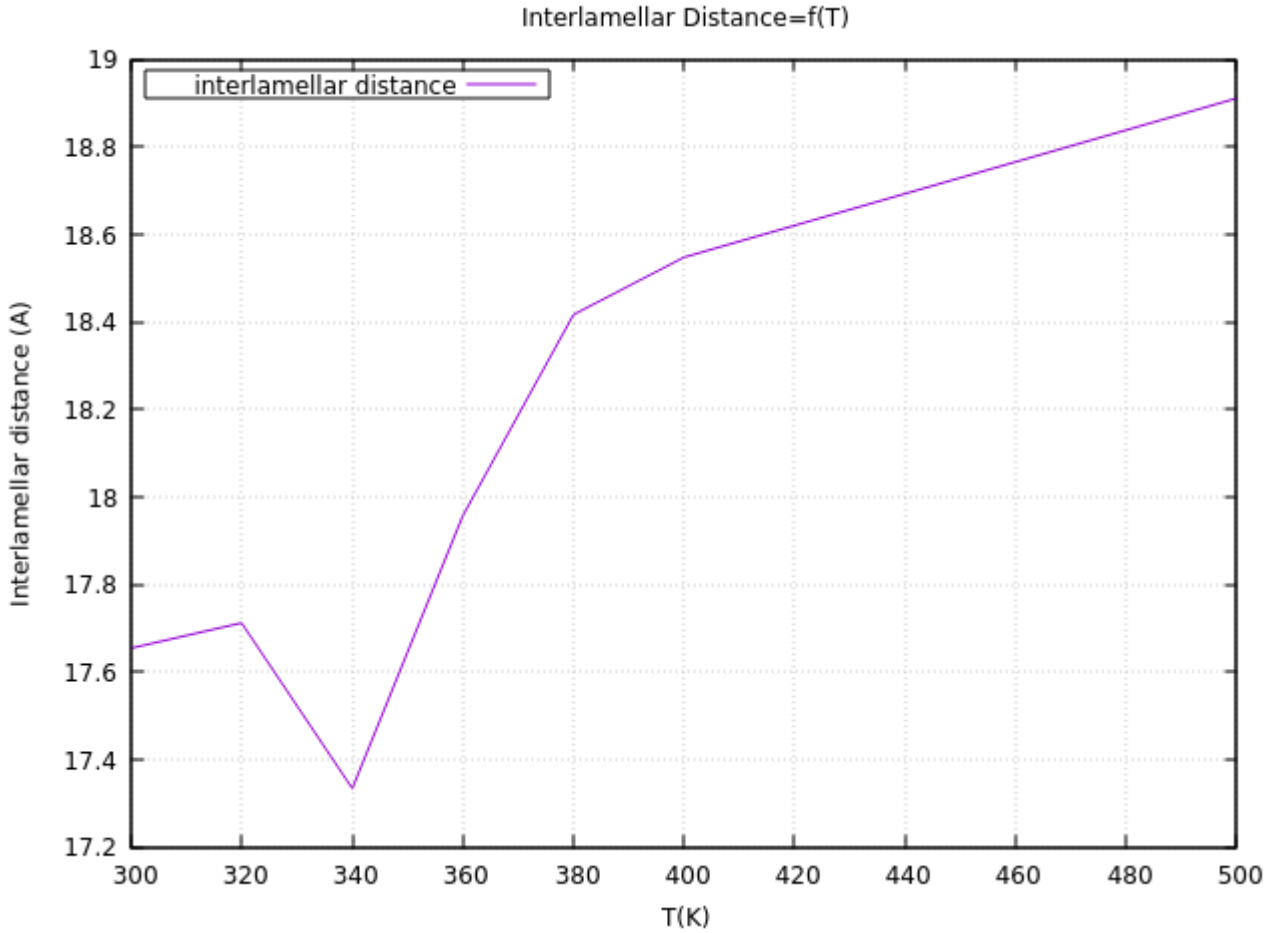
λόγος για τον οποίο παρατηρείται αύξηση των κορυφών μετά τα 18Å, μιας και εκτός από τα ζεύγη εντός φύλλου, λαμβάνονται υπόψιν και τα εκτός φύλλου (interlamellar) ζεύγη.

Πιο συγκεκριμένα για την εκτίμηση της interlamellar απόστασης χρησιμοποιήθηκαν γεωμετρικοί υπολογισμοί. Χρησιμοποιώντας το λογισμικό Jmol γίνεται οπτικοποίηση του κρυστάλλου για κάθε θερμοκρασία και το κουτί περιστρέφεται έως οι αλυσίδες να είναι παράλληλες στη διεύθυνση παρατήρησης. Στη συνέχεια υπολογίζεται η απόσταση του πρώτου φύλλου από το τελευταίο (μιας και οι αλυσίδες είναι πλέον παράλληλες) και διαιρείται διά του 4:

$$interlamellar\ distance = \frac{l_x \cos(\theta)}{4} \qquad (12)$$

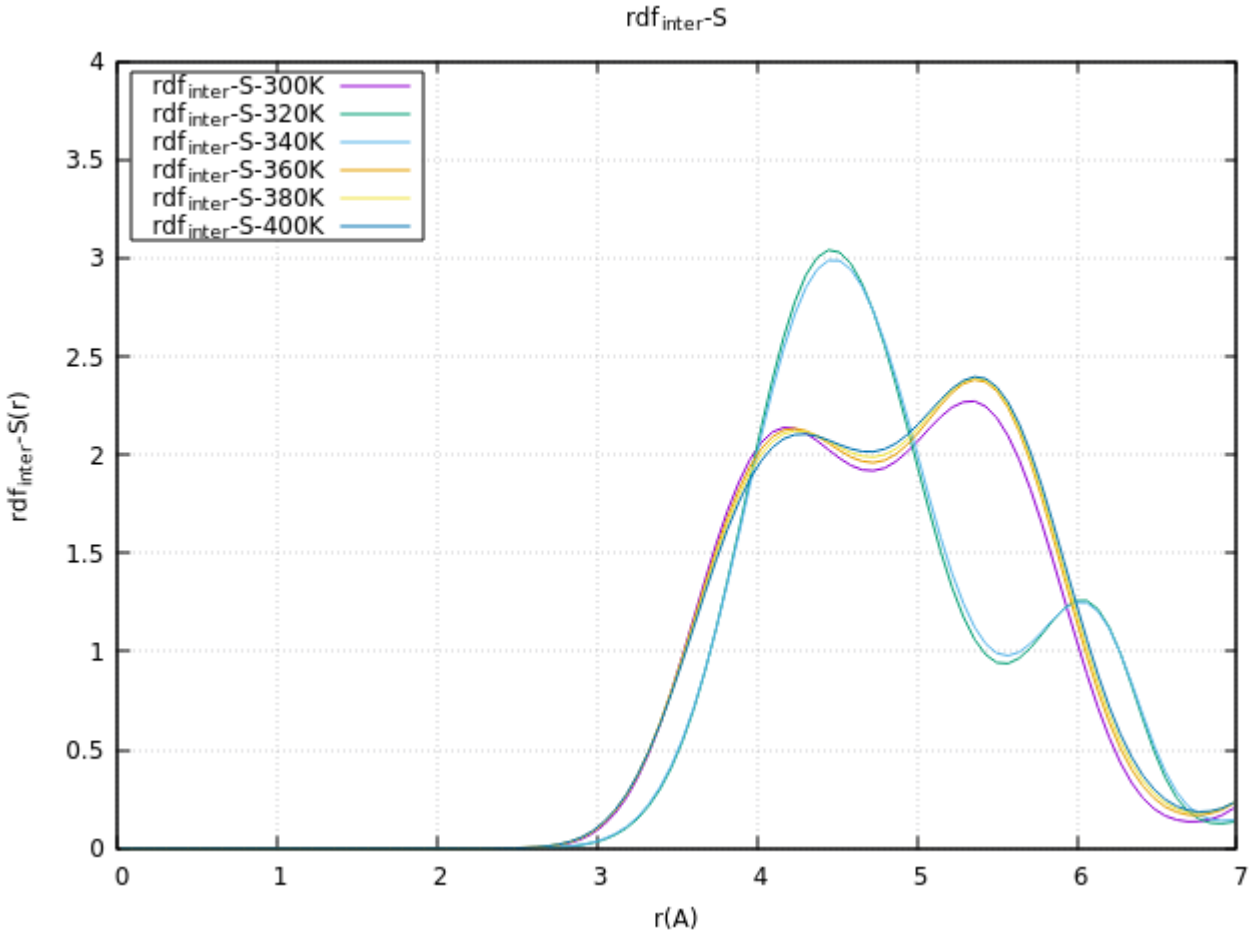
Όπου θ είναι η γωνία περιστροφής του κουτιού.

Για την επιβεβαίωση του γεγονότος ότι μετά τα 18Å η αύξηση οφείλεται στα ζεύγη που ανήκουν σε διαφορετικά φύλλα, παρατίθεται το γράφημα εξάρτησης αυτής της απόστασης από τη θερμοκρασία. Όπως περιμένει κανείς έχει παρόμοια συμπεριφορά με το διάγραμμα της x-διάστασης του κουτιού προσομοίωσης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.



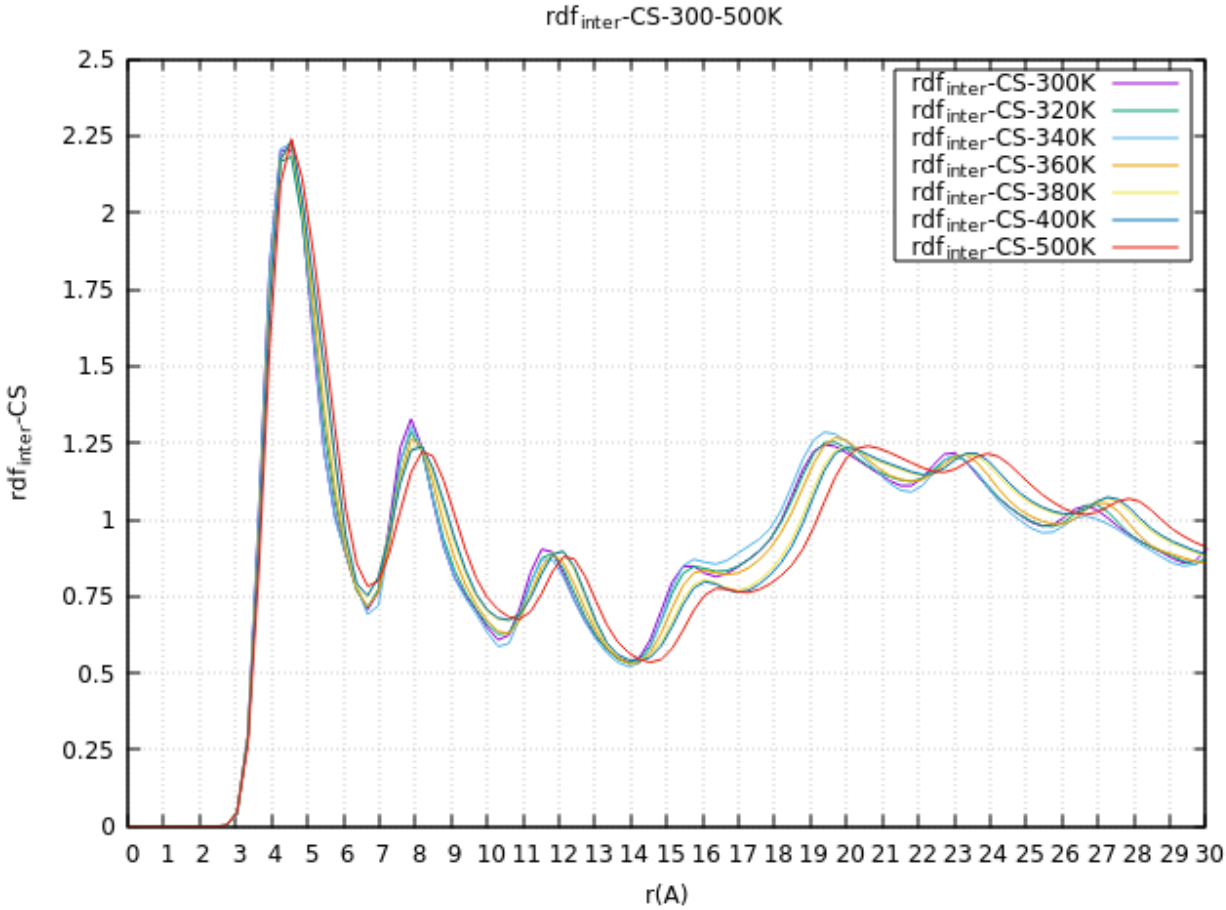
Σχήμα 31: Απόσταση μεταξύ των φύλλων του P3HT, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας

Η συνάρτηση κατανομής ζευγών στο σχήμα 30 καταλήγει στο 1, μιας και σε μεγάλες αποστάσεις στο κυρίως υλικό τα ζεύγη συμπεριφέρονται όπως σε ένα ιδανικό αέριο. Αξίζει να αναφερθεί ακόμη ότι όλα τα διαγράμματα συναρτήσεων κατανομής ζευγών δίνονται για αποστάσεις έως 30Å, καθώς η μικρότερη διάσταση του κουτιού της προσομοίωσης είναι 60Å, οπότε ύστερα από αυτή την απόσταση η εικόνα επαναλαμβάνεται και θα ήταν λάθος να συμπεριλαμβάνονταν μεγαλύτερες αποστάσεις στο γράφημα. Τέλος μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι η θερμοκρασία επηρεάζει τη συγκεκριμένη συνάρτηση και μάλιστα μετατοπίζει τις κορυφές της προς τα δεξιά ύστερα από τους 380K, ενώ αλλόκοτη συμπεριφορά παρουσιάζει η καμπύλη των 340K. Στη θερμοκρασία αυτή, το διαμοριακό $g_{ss}(r)$ παρουσιάζει μεγαλύτερη πρώτη κορυφή από ό,τι στους 300K. Αυτό δεν είναι κάτι που αναμένεται καθώς στους 300K υπάρχει μεγαλύτερη τάξη στον κρύσταλλο, οπότε η κορυφή πρέπει να έχει μεγαλύτερη ένταση. Για να δειχθεί η επίδραση του μεγέθους του συστήματος (system size effects) που παρουσιάζουν οι προσομοιώσεις μας, παρατίθεται η ίδια συνάρτηση κατανομής ζευγών για το μικρό σύστημα (32 μορίων P3HT):



Σχήμα 32: Διαμοριακή συνάρτηση κατανομής ζευγών για το θείο για όλες τις θερμοκρασίες για το σύστημα των 32 αλυσίδων

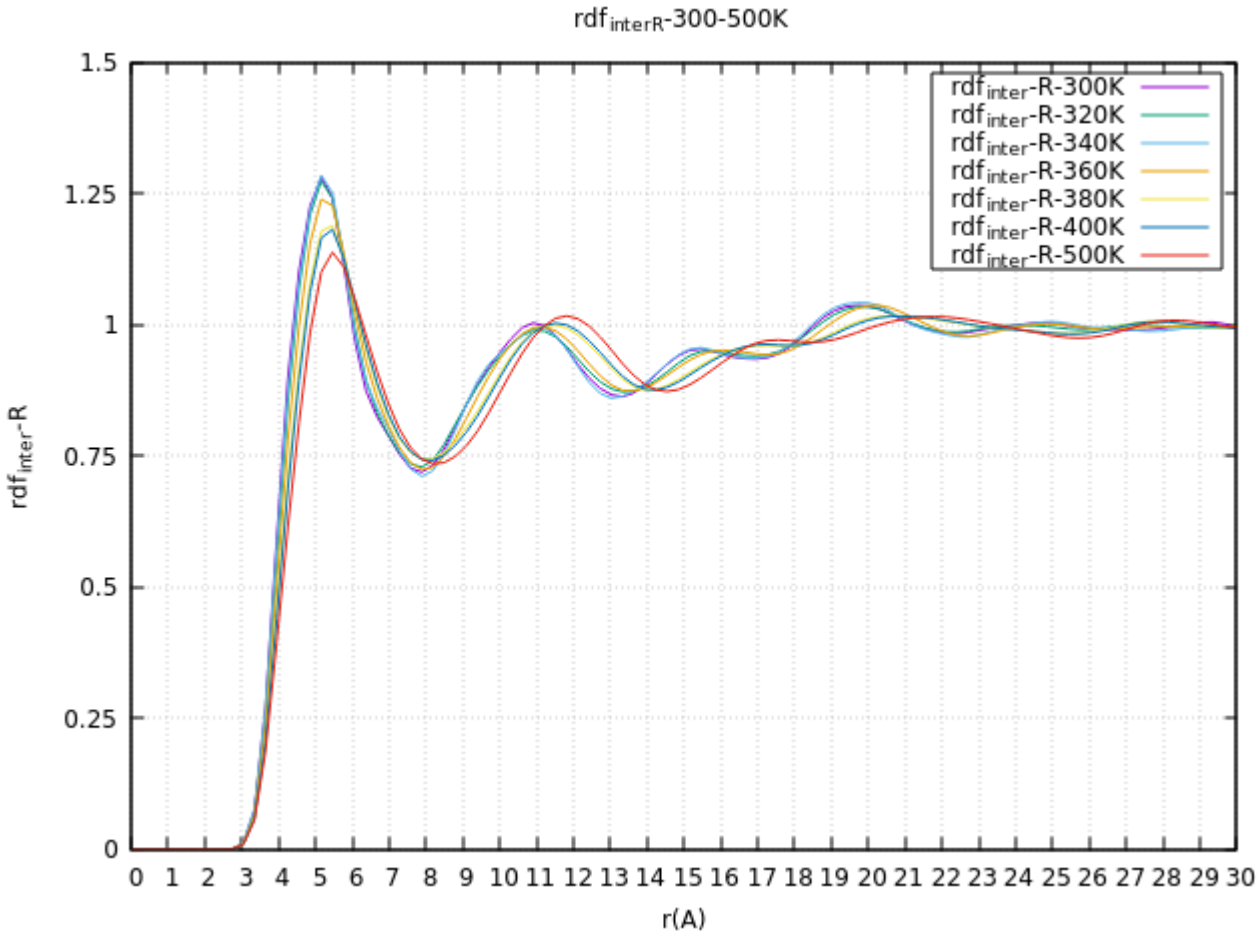
Παρατηρώντας το γράφημα φαίνεται ότι η θερμοκρασία παίζει καθοριστικό ρόλο στη διαμόρφωση των εντάσεων των κορυφών, ενώ η δομή που λαμβάνεται δεν έχει τόσο διακριτές κορυφές για όλες τις θερμοκρασίες, οπότε θα μπορούσε να υποθέσει κανείς ότι πρόκειται για άμορφη φάση του υλικού. Ο άξονας των τετμημένων έχει ως όριο το 7, αφού στο μικρό σύστημα η z-διάσταση είναι περίπου 15Å. Συμπεραίνει κανείς ότι το μέγεθος του συστήματος παίζει τεράστιο ρόλο στο συγκεκριμένο υλικό και ορθώς επιλέχθηκε μεγαλύτερο σύστημα για την ανάλυση των αποτελεσμάτων. Τα διαγράμματα που ακολουθούν αναφέρονται προφανώς στο μεγάλο σύστημα των 128 αλυσίδων.



Σχήμα 33: Διαμοριακή συνάρτηση κατανομής ζευγών για τους άνθρακες CSA, CSB για όλες τις θερμοκρασίες

Η πρώτη κορυφή στα 4.5Å τελείως όμοια με το προηγούμενο διάγραμμα αντιστοιχεί στα ζευγάρια CSA-CSA, CSA-CSB, CSB-CSB γειτονικών μορίων εντός του ίδιου φύλλου. Η δεύτερη και η τρίτη κορυφή αντιστοιχούν στα ζευγάρια δεύτερων και τρίτων γειτόνων εντός

του ίδιου φύλλου, όμοια με πριν. Ακόμη παρατηρείται αύξηση της κορυφής μετά τα 18Å μιας και συνυπολογίζονται τα ζευγάρια από διαφορετικά φύλλα (interlamellar pairs). Όσον αφορά την εξάρτηση από τη θερμοκρασία, ξανά παρατηρείται μια μικρότερη μετατόπιση προς μεγαλύτερες αποστάσεις, ειδικά για τους 500K. Παρόλη όμως τη διαφορά θερμοκρασίας, οι πρώτες κορυφές σχεδόν ταυτίζονται, μιας και οι θέσεις των ανθράκων είναι σχεδόν καθορισμένες στην άκαμπτη ραχοκοκαλιά του πολυμερούς. Αντίθετα είναι τα συμπεράσματα για το επόμενο διάγραμμα.

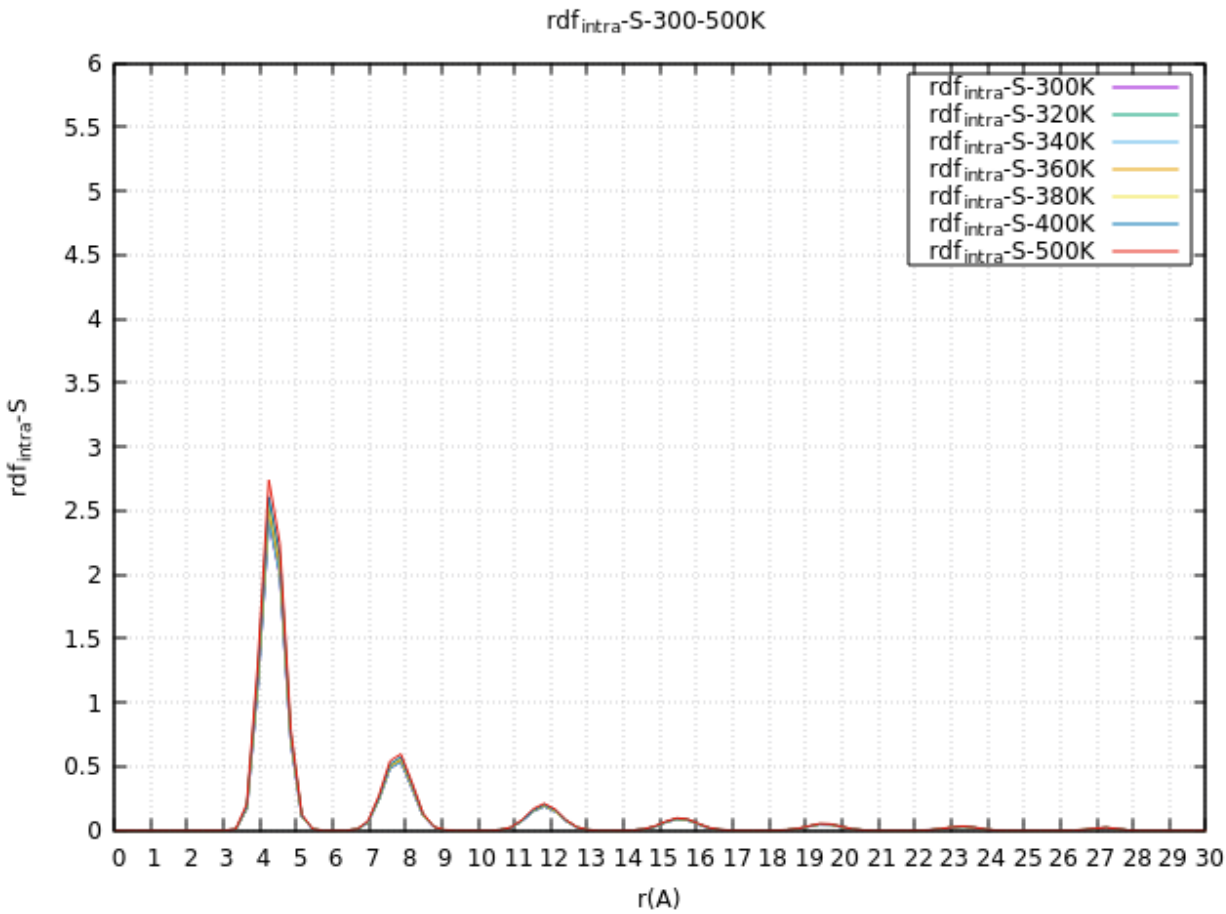


Σχήμα 34: Διαμοριακή συνάρτηση κατανομής ζευγών για τους άνθρακες CSR, CT για όλες τις θερμοκρασίες

Η τελευταία διαμοριακή συνάρτηση κατανομής ζευγών που υπολογίστηκε είναι μεταξύ των δύο τύπων ανθράκων της πλευρικής αλυσίδας: CSR και CT. Είναι αναμενόμενο ότι οι πλευρικές αλυσίδες θα είναι ευκίνητες, αλλά ο άνθρακας CSR που είναι προσδεμένος στην κύρια αλυσίδα είναι λιγότερο ευκίνητος. Λόγω αυτής της ευκινησίας, η πρώτη κορυφή έχει μεγάλη διαφοροποίηση συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε αντίθεση με το προηγούμενο

διάγραμμα όπου συνέπιπταν. Ξανά παρατηρούμε ότι υπάρχει μια μετατόπιση προς τα δεξιά λόγω αύξησης της θερμοκρασίας, ενώ ξανά λόγω της ευκαμψίας των αλυσίδων, υπάρχει πολύ γρηγορότερη σύγκλιση στη μονάδα σε σχέση με τα υπόλοιπα ζεύγη. Όσον αφορά τους 300, 320, 340K φαίνεται ότι η συμπεριφορά τους είναι πολύ όμοια, δηλαδή οι καμπύλες συμπίπτουν στην αρχή και είναι πολύ κοντά στη συνέχεια. Αυτός ίσως αποκαλύπτει κάποιο φαινόμενο όπως η τήξη των αλυσίδων, παρόλο που φυσικά δεν μπορεί να λεχθεί με σιγουριά αυτή η παρατήρηση. Για να επιβεβαιωθεί αυτός ο ισχυρισμός εκτός από τις δομικές ιδιότητες, θα έπρεπε κανείς να κοιτάξει και τις δυναμικές ιδιότητες του πολυμερούς.

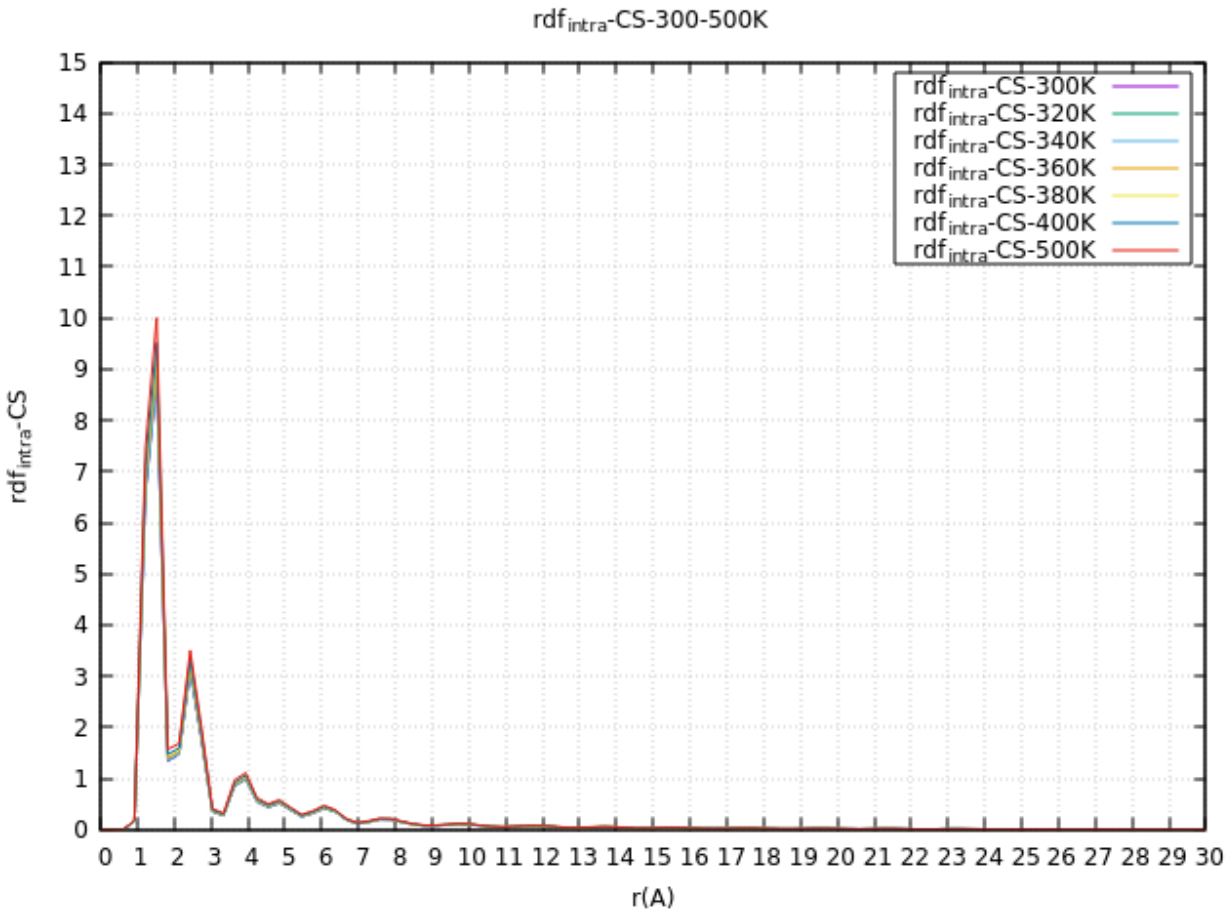
Στη συνέχεια εξετάζονται οι συναρτήσεις κατανομής ζευγών εντός του δεκαμερούς P3HT. Τα ζευγάρια που εξετάζονται είναι τα ίδια συμβολιζόμενα με S, CS και R. Ακολουθεί η ανάλυση με τα αντίστοιχα διαγράμματα.



Σχήμα 35: Ενδομοριακή συνάρτηση κατανομής ζευγών για το θείο για όλες τις θερμοκρασίες

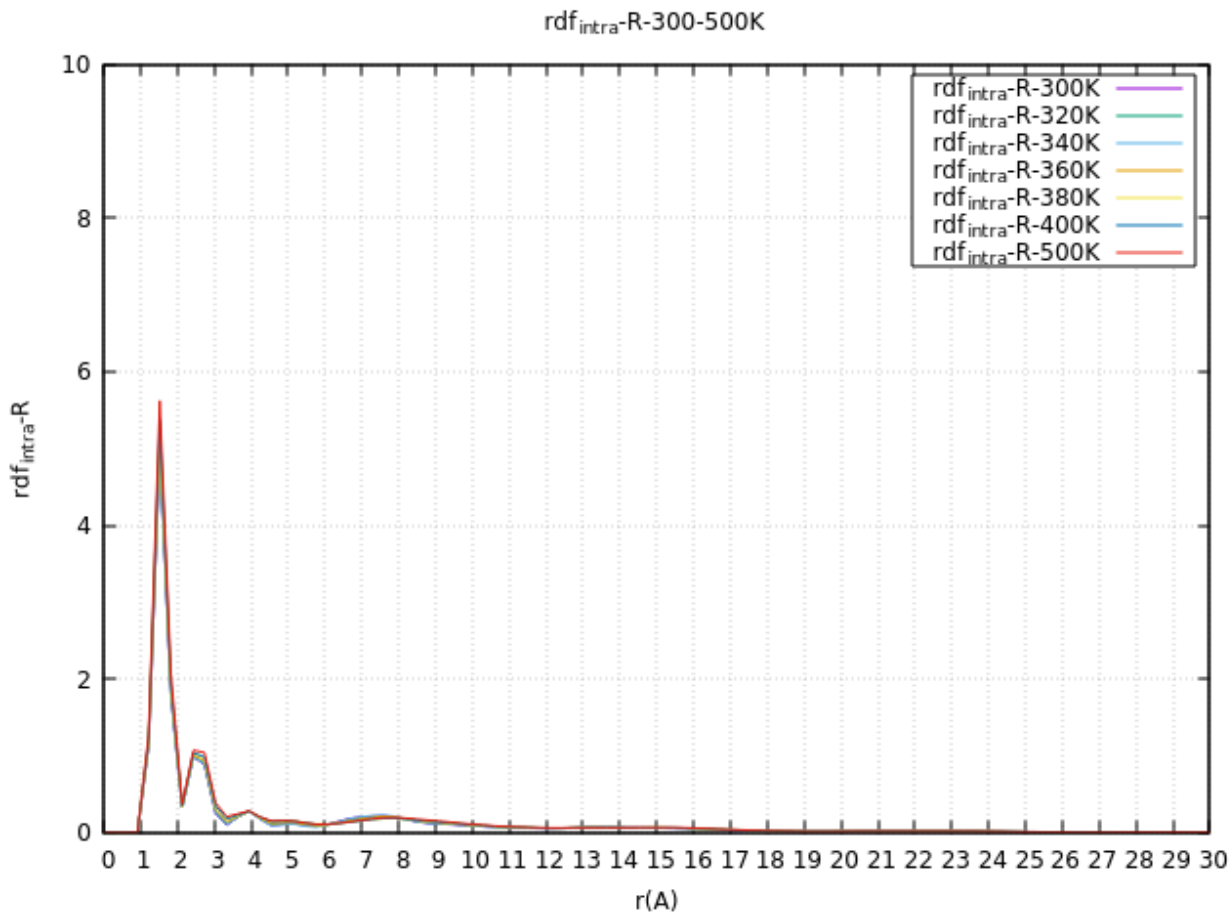
Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνονται 7 κορυφές για τα ζευγάρια S-S εντός του δεκαμερούς. Θα περίμενε κανείς να υπάρχουν 9 κορυφές με μειούμενη ένταση, αλλά το μέγεθος της z-διάστασης του κουτιού προσομοίωσης δεν επιτρέπει την εμφάνιση των

υπόλοιπων δύο κορυφών. Το γράφημα έχει ξεκάθαρες κορυφές φανερώνοντας την κρυσταλλικότητα, ενώ η θερμοκρασία δε φαίνεται να μετατοπίζει τις κορυφές. Αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς η αύξηση της θερμοκρασίας δεν διασπά την ιδιαίτερα δύσκαμπτη ραχοκοκαλιά του μορίου, απλά αυξάνει την δονητική του δραστηριότητα. Η πρώτη κορυφή στα 4.2Å περίπου αντιστοιχεί στην απόσταση S-S για γειτονικούς δακτυλίους και έχει προφανώς τη μεγαλύτερη ένταση, η δεύτερη αντιστοιχεί στο δεύτερο γείτονα κ.ο.κ. Ακόμη παρατηρούμε ότι το γράφημα δεν καταλήγει στη μονάδα όπως οι διαμοριακές συναρτήσεις κατανομής ζευγών, αλλά στο μηδέν.



Σχήμα 36: Ενδομοριακή συνάρτηση κατανομής ζευγών για τους άνθρακες CSA, CSB για όλες τις θερμοκρασίες

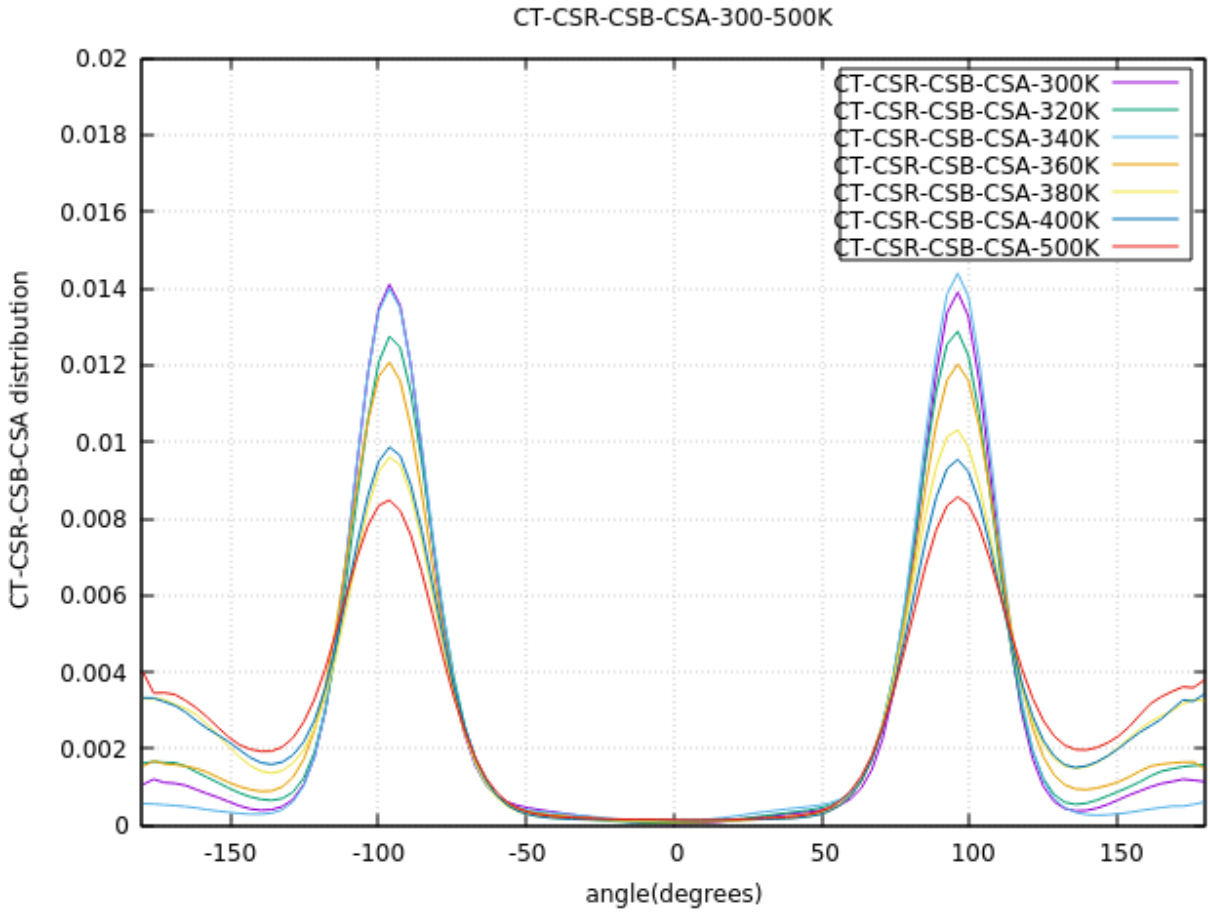
Στο παραπάνω γράφημα παρατηρούνται κορυφές σε πάρα πολύ μικρές αποστάσεις. Αυτό συμβαίνει γιατί η πρώτη κορυφή (περίπου στα 1.5Å) αντιστοιχεί στην απόσταση δεσμού CSA-CSA, CSA-CSB και CSB-CSB για τους άνθρακες εντός του δακτυλίου. Η δεύτερη κορυφή αντιστοιχεί στις 1-3 και 1-4 αποστάσεις μεταξύ των CSA και CSB εντός του δακτυλίου. Αυτό συμβαίνει γιατί τα άτομα βρίσκονται σε δακτύλιο και όχι σε μια γραμμική άκαμπτη αλυσίδα. Η τρίτη κορυφή στα 3.9Å αντιστοιχεί σε 1-4 απόσταση μεταξύ ανθράκων γειτονικών δακτυλίων, η τέταρτη κορυφή στα 4.8Å αντιστοιχεί σε άνθρακες διαχωρισμένους από 4 άτομα που ανήκουν σε γειτονικούς δακτυλίους. Τέλος η κορυφή στα 6Å αντιστοιχεί σε 1-7 άνθρακες γειτονικών δακτυλίων. Ξανά μιας και η συνάρτηση κατανομής ζευγών αναφέρεται σε άτομα της άκαμπτης ραχοκοκαλιάς του πολυμερούς περιμένουμε η θερμοκρασία να μην επηρεάζει πολύ τις κορυφές.



Σχήμα 37: Ενδομοριακή συνάρτηση κατανομής ζευγών για τους άνθρακες CSR, CT για όλες τις θερμοκρασίες

Η πρώτη κορυφή αναφέρεται στο δεσμό μεταξύ CSR-CT, καθώς και CT-CT, ενώ έχει τετμημένη περίπου στο 1.5Å (λογική τιμή για δεσμό C-C). Η δεύτερη κορυφή στα 2.7Å

αναφέρεται στην 1-3 απόσταση εντός της αλκυλικής αλυσίδας, η τρίτη κορυφή στα 3.9Å στην 1-4 απόσταση και η τέταρτη κορυφή περίπου στα 5.5Å αντιστοιχεί στις αποστάσεις 1-5, 1-6 εντός της αλκυλικής αλυσίδας. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η επόμενη κορυφή περίπου στα 7.8Å, η οποία έχει και μια πιο ευρεία κατανομή. Αυτή αντιστοιχεί σε ζεύγη μεταξύ γειτονικών αλυσίδων (εντός του μορίου) και για αυτό είναι και πιο ευρεία κατανομή. Το ίδιο ισχύει και για τα ζεύγη μεταξύ πλευρικών αλυσίδων που είναι δεύτεροι γείτονες, τα οποία έχουν μια πολύ αδύναμη κορυφή περίπου στα 15Å. Και σε αυτή την περίπτωση οι καμπύλες για τις διάφορες θερμοκρασίες σχεδόν συμπίπτουν, αλλά σίγουρα υπάρχει μεγαλύτερη απόκλιση συγκριτικά με τα προηγούμενα δύο γραφήματα. Για παράδειγμα στο παρόν γράφημα φαίνεται ότι η πρώτη και η δεύτερη κορυφή αυξάνονται με αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ συμβαίνει το αντίθετο για την ευρεία κατανομή στα 7.8Å.

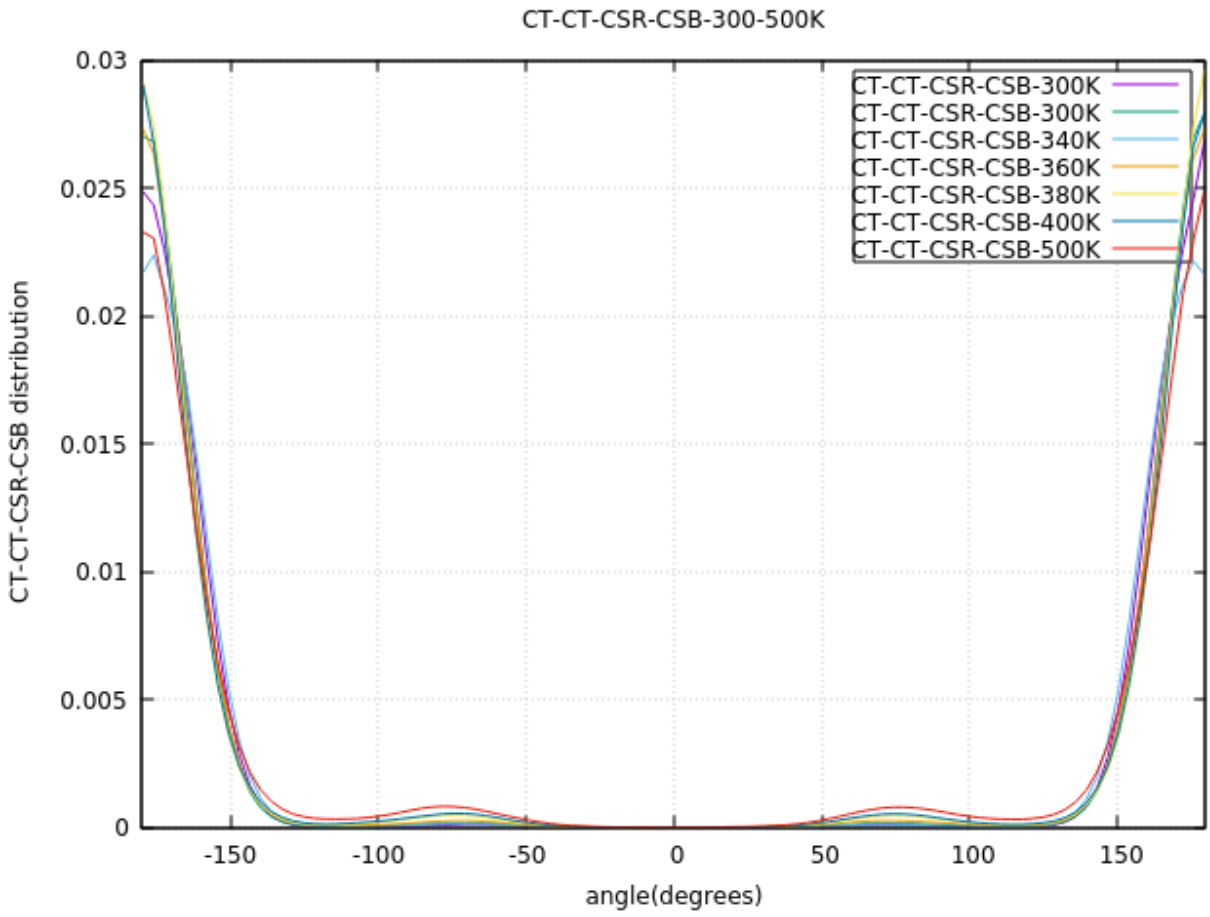


Σχήμα 38: Πληθυσμός δίεδρης γωνίας CT-CSR-CSB-CSA

Έχοντας ολοκληρώσει τη συζήτηση σχετικά με τις συναρτήσεις κατανομής ζευγών, η ανάλυση συνεχίζει με την ανάλυση του πληθυσμού επιλεγμένων δίεδρων γωνιών χαρακτηριστικών για το μόριο. Τα συγκεκριμένα γραφήματα είναι πάρα πολύ σημαντικά,

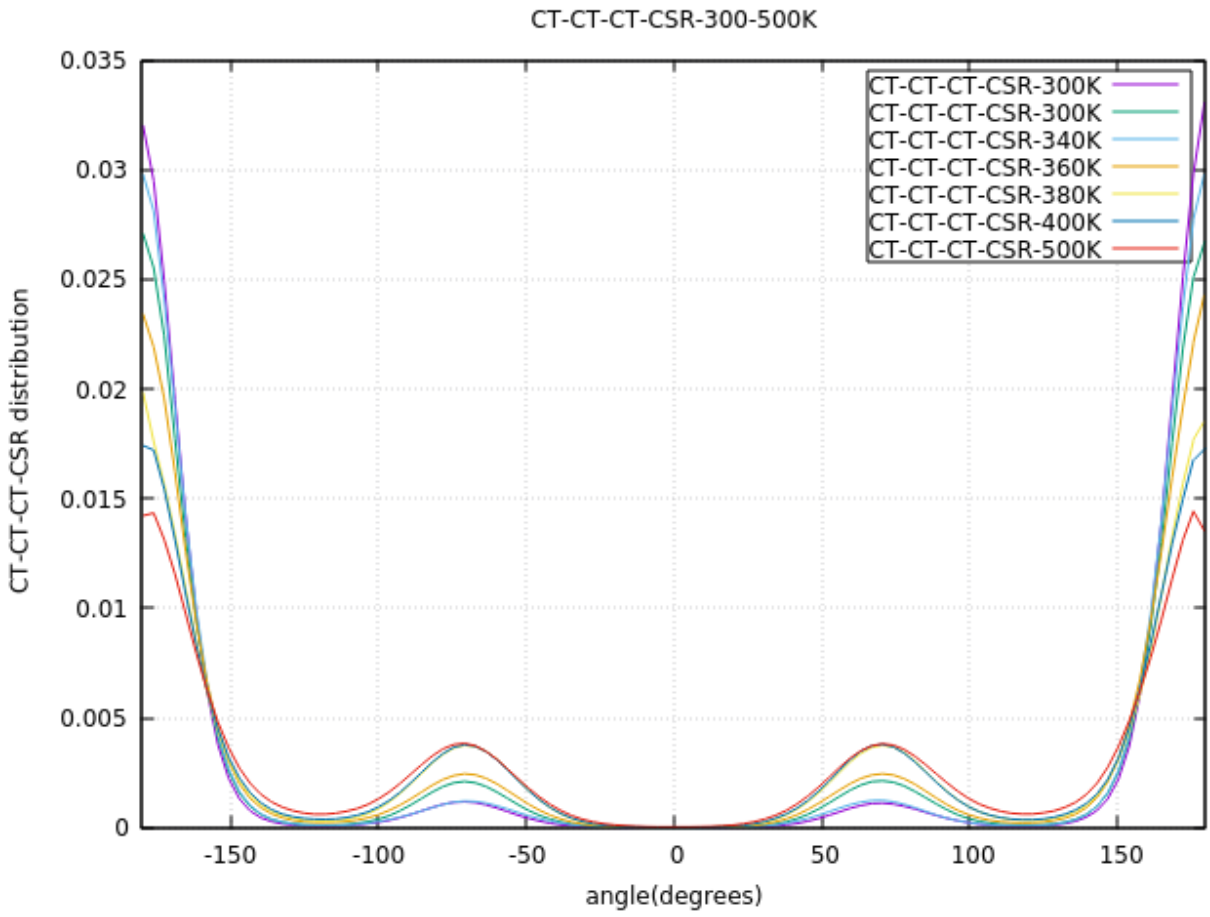
καθώς παρέχουν πληροφορίες για τις ακριβείς εσωτερικές διαμορφώσεις που λαμβάνουν οι αλυσίδες.

Η συγκεκριμένη δίεδρη γωνία αναφέρεται ανάμεσα στα επίπεδα που σχηματίζουν η ραχοκοκαλιά του πολυμερούς και η πλευρική αλυσίδα. Χρησιμοποιώντας το συμβολισμό από το κεφάλαιο 2 αντιστοιχεί στη γωνία δ_1. Παρατηρείται κυρίαρχη συνεισφορά στον πληθυσμό της γωνίας δ_1 από τις τιμές ±96° και μια μικρότερη συνεισφορά στην *trans*-διαμόρφωση. Αυτό το αποτέλεσμα διαφωνεί με τους Moreno *et al.*[18], οι οποίοι διαφωνούν ως προς τη μικρή συνεισφορά και θεωρούν ότι προέρχεται από τη *cis*-διαμόρφωση για το P3BT. Παρόλα αυτά οι Zhugayevych *et al.*[9] συμφωνούν με τα αποτελέσματα μας, αφού αναφέρουν ότι οι δίεδρες γωνίες κυμαίνονται από 90° έως 180°. Η κατανομή της κυρίαρχης γωνίας είναι σχετικά ευρεία, γεγονός το οποίο υποδηλώνει ότι το ολικό ελάχιστο στη δυναμική ενέργεια έχει ευρύ πλατό, οπότε με μικρές ενεργειακές μεταβολές, μπορεί να αλλάξει η διαμόρφωση. Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι οι Prosa *et al.* [7] για τη staggered διαμόρφωση θεωρούν ότι το ολικό ελάχιστο επέρχεται στις 89°, ενώ οι Zhugayevych et al[9] χρησιμοποιώντας το ίδιο πεδίο δυνάμεων θεωρούν το ολικό ελάχιστο στις 107°. Τέλος υπάρχει μια ξεκάθαρη συσχέτιση θερμοκρασίας και πληθυσμού της δίεδρης γωνίας. Όσο η θερμοκρασία αυξάνεται, τόσο η ένταση της κορυφής της κυρίαρχης διαμόρφωσης ελαττώνεται και ενισχύεται η *trans* μορφή. Με άλλα λόγια με αύξηση της θερμοκρασίας υπάρχει η ενέργεια να υπερπηδηθεί το ενεργειακό φράγμα που χωρίζει τα δύο ελάχιστα με αποτέλεσμα να ευνοηθεί η *trans*-διαμόρφωση. Η μόνη θερμοκρασία η οποία δε συμφωνεί με το παραπάνω σχολιασμό είναι οι 340K, γεγονός αφύσικο. Μάλιστα εδώ φαίνεται η κύρια διαφορά των 340K: Έχει τη μέγιστη ένταση κορυφής για την ορθογώνια διαμόρφωση και η ύπαρξη της επίπεδης διαμόρφωσης είναι αμελητέα (~3%).



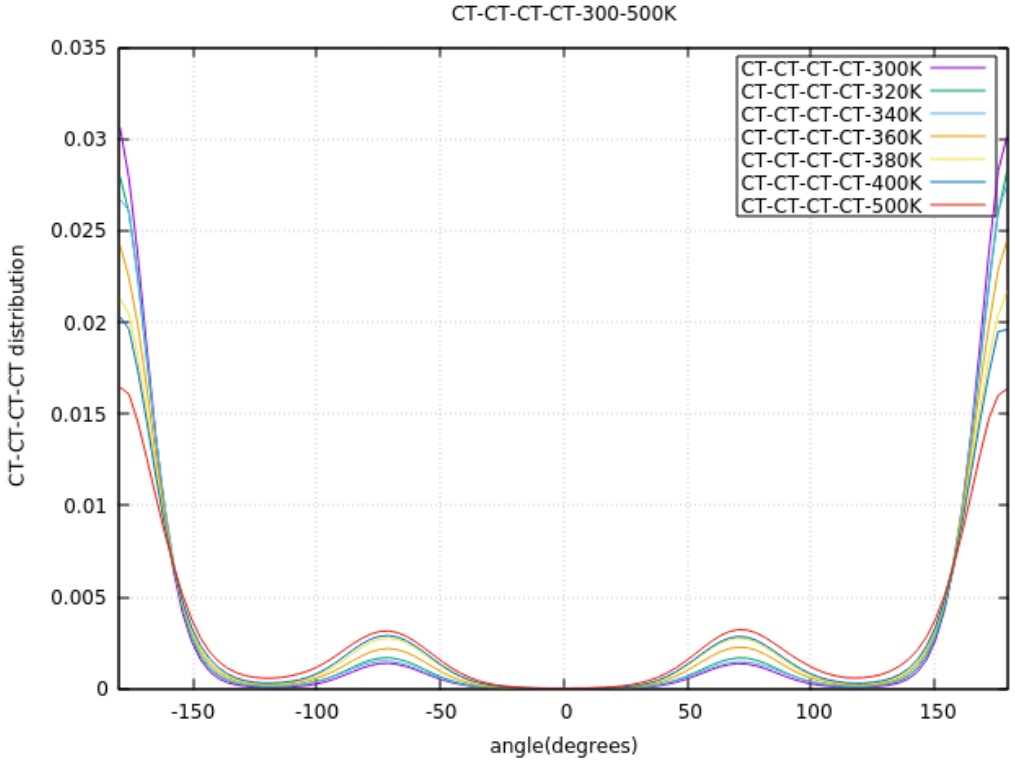
Σχήμα 39: Πληθυσμός δίεδρης γωνίας CT-CT-CSR-CSB

Από τη βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι οι πλευρικές αλυσίδες προτιμούν την all-*trans* διαμόρφωση, με την ύπαρξη όμως για τις διαμορφώσεις *gauche* και *gauche'*. Παρατηρώντας το διάγραμμα φαίνεται ότι συμφωνεί απόλυτα με τη βιβλιογραφία, ενώ με αύξηση της θερμοκρασίας γίνεται όλο και πιο συχνή η μετάβαση από την *trans* στην *gauche* (ή αντίστοιχα στην *gauche'*). Παρόλα αυτά η συνεισφορά της *gauche* διαμόρφωσης είναι αμελητέα. Φαίνεται πάντως ότι η *trans* διαμόρφωση είναι αρκετά ευρεία και φτάνει τις 150°. Αυτό υποδηλώνει μικρά ενεργειακά φράγματα στην περιστροφή, οπότε η πλευρική αλυσίδα μπορεί να γίνει αρκετά ευέλικτη. Τέλος ξανά οι 340K οδηγούν σε περίεργα αποτελέσματα, μιας και έχουν μικρότερη κορυφή στην κυρίαρχη διαμόρφωση από τους 500K.



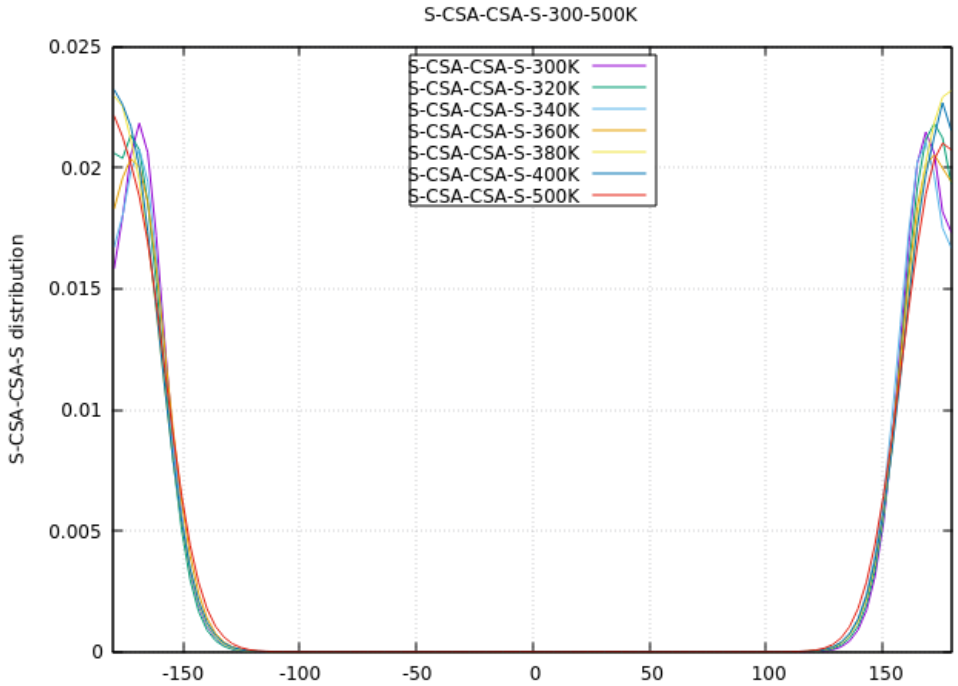
Σχήμα 40: Πληθυσμός δίεδρης γωνίας CT-CT-CT-CSR

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από το παραπάνω γράφημα είναι όμοια με αυτά που προέκυψαν από το προηγούμενο. Με άλλα λόγια προτιμάται η all-*trans* διαμόρφωση, ενώ υπάρχουν τοπικά ελάχιστα για τις *gauche* και *gauche'* διαμορφώσεις. Σε σύγκριση με το προηγούμενο γράφημα οι πληθυσμοί των *gauche* και *gauche'* είναι ενισχυμένη και ισχύει το συμπέρασμα που αναφέρθηκε όσον αφορά τη συσχέτιση θερμοκρασίας-πληθυσμού δίεδρης γωνίας. Σχετικά με τους 340K θα έπρεπε η κορυφή τους να ήταν χαμηλότερα από τους 320K στην *trans*-κορυφή, κάτι το οποίο δε συμβαίνει.



Σχήμα 41: Πληθυσμός δίεδρης γωνίας CT-CT-CT-CT

Τα ίδια ακριβώς σχόλια που αναφέρθηκαν στο προηγούμενο γράφημα ισχύουν και για το παρόν. Ακολουθεί η τελευταία αλλά πολύ σημαντική δίεδρη γωνία.



Σχήμα 42: Πληθυσμός δίεδρης γωνίας S-CSA-CSA-S

Η συγκεκριμένη δίεδρη γωνία αντιπροσωπεύει την επιπεδότητα της κύριας αλυσίδας του πολυμερούς. Το πολύ ενδιαφέρον σε αυτό το γράφημα είναι ότι προτιμάται η trans-διαμόρφωση όπως είναι αναμενόμενο, αλλά για θερμοκρασίες μικρότερες από 360K φαίνεται να σχηματίζονται δύο κορυφές γύρω από τις 180°και ένα τοπικό ελάχιστο στις 180°. Από την άλλη για θερμοκρασίες άνω των 380K σχηματίζεται ένα ολικό μέγιστο στις 180°. Γνωρίζουμε ότι για το διθειοφαίνιο το ολικό ελάχιστο απέχει κατά 30º από την trans-διαμόρφωση, οπότε αναμένεται η κατανομή να είναι τόσο ευρεία, μιας και τα φράγματα περιστροφής είναι ιδιαίτερα μικρά (10meV)[9] Ακόμη με βάση το διθειοφαίνιο μπορεί να εξηγηθεί και ο λόγος για τον οποίο το ολικό μέγιστο δεν είναι στις 180°. Ξανά είναι δύσκολο να εξηγηθεί η συμπεριφορά των 340K.

Για την καλύτερη οπτικοποίηση των αποτελεσμάτων όσον αφορά τις δίεδρες γωνίες πραγματοποιήθηκαν ολοκληρώσεις, ώστε να ληφθούν τα ποσοστά των *trans* και *gauche* καταστάσεων. Για τις δίεδρες CT-CT-CT-CT, CT-CT-CT-CRS, CT-CT-CRS-CSB το εμβαδό από -180° ως -120° και 120° ως 180° δίνει το ποσοστό *trans*, ενώ το εμβαδό στην υπόλοιπη περιοχή δίνει το ποσοστό *gauche*. Για τη δίεδρη CT-CRS-CSB-CSA, τα όρια είναι στο ±130°. Αν υπολογίσει κανείς τα ποσοστά αυτά, θα πάρει τα εξής:

CT-CT-CT-CT				θ(K)	CT-CT-CSR-CSB				θ(K)
trans	0.890814	*gauche*	0.109186	300	*trans*	0.989724	*gauche*	0.010276	300
trans	0.860621	*gauche*	0.139379	320	*trans*	0.984841	*gauche*	0.015159	320
trans	0.873133	*gauche*	0.126867	340	*trans*	0.988214	*gauche*	0.011786	340
trans	0.807655	*gauche*	0.192345	360	*trans*	0.974336	*gauche*	0.025664	360
trans	0.757769	*gauche*	0.242231	380	*trans*	0.956605	*gauche*	0.043395	380
trans	0.742163	*gauche*	0.257837	400	*trans*	0.94926	*gauche*	0.05074	400
trans	0.688025	*gauche*	0.311975	500	*trans*	0.91672	*gauche*	0.08328	500
CT-CT-CT-CSR					CT-CSR-CSB-CSA				
trans	0.909566	*gauche*	0.090434	300	*trans*	0.075465	±90°	0.924535	300
trans	0.831582	*gauche*	0.168418	320	*trans*	0.10718	±90°	0.89282	320
trans	0.897803	*gauche*	0.102197	340	*trans*	0.038522	±90°	0.961478	340
trans	0.788526	*gauche*	0.211474	360	*trans*	0.125072	±90°	0.874928	360
trans	0.676984	*gauche*	0.323016	380	*trans*	0.227999	±90°	0.772001	380
trans	0.670712	*gauche*	0.329288	400	*trans*	0.230433	±90°	0.769567	400
trans	0.631392	*gauche*	0.368608	500	*trans*	0.264906	±90°	0.735094	500

Πίνακας 2: Ποσοστά κυρίαρχων και μη διαμορφώσεων δίεδρων γωνιών

Αν εξαιρέσει κανείς τη θερμοκρασία των 340K υπάρχει μια συνέπεια. Με άλλα λόγια επιβεβαιώνεται αυτό που αναφέρθηκε επανειλημμένως πριν: Με αύξηση της θερμοκρασίας οι κυρίαρχες και πιο σταθερές διαμορφώσεις αποδυναμώνονται και αποκτούν έδαφος διαμορφώσεις, οι οποίες δεν είναι θερμοδυναμικά ευνοούμενες.

Στη θερμοκρασία των 340K, η συντριπτική πλειοψηφία των πλευρικών αλυσίδων (96,1%) προτιμά την ορθογώνια τοποθέτηση των αλκυλικών αλυσίδων στη ραχοκοκαλιά. Ακόμη είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι οι πλευρικές αλυσίδες αυτής της διαμόρφωσης, ακολουθούν σε μεγαλύτερο βαθμό την all-*trans* διαμόρφωση, αφού οι αποκλίσεις προς τις *gauche* καταστάσεις είναι πολύ μικρότερες. Αυτές οι πολύ σημαντικές αποκλίσεις από τη γεωμετρία, οδηγούν σε διαφορετική συμπεριφορά στο μόριο και κατά επέκταση σε διαφορετικές ιδιότητες.

Συμπεράσματα

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας κατέστη εφικτή η υπολογιστική δομική μελέτη του πολύμορφου *BDα* [9] που εμφανίζει το P3HT, καθώς και η επίδραση της θερμοκρασίας στις δομικές ιδιότητες υπό πίεση 1atm. Η ανάλυση των δομικών ιδιοτήτων πραγματοποιήθηκε από τους 300 μέχρι τους 400K με βήμα 20K και για τους 500K, ενώ ακόμη πραγματοποιήθηκε για δύο μεγέθη συστημάτων: 32 αλυσίδες 10-3HT και 128 αλυσίδες 10-3HT. Το εργαλείο που χρησιμοποιήθηκε για την επίτευξη αυτού του στόχου ήταν η Μοριακή Δυναμική και το πεδίο δυνάμεων των Moreno *et al*. [18], χρησιμοποιώντας το πακέτο LAMMPS.

Αρχικά συγκρίνοντας τα γραφήματα που προέκυψαν για το μικρό και το μεγάλο σύστημα συμπεραίνει κανείς ότι είναι πολύ διαφορετικά, οπότε υπάρχουν επιδράσεις του μεγέθους του πρότυπου συστήματος (system size effects) πάνω στις προσομοιώσεις. Για το μικρό σύστημα (32 μόρια) οι κορυφές επηρεάζονται από τη θερμοκρασία σε υπερβολικό βαθμό, παρόλο που η εξισορρόπηση έχει πραγματοποιηθεί με πιο ομαλό τρόπο. Όσον αφορά τους πληθυσμούς των δίεδρων γωνιών, βρέθηκε ότι το συγκεκριμένο πολύμορφο ακολουθεί τα βασικά χαρακτηριστικά της staggered δομής που προτείνουν οι Prosa *et al*. [7], ότι δηλαδή οι πλευρικές αλυσίδες είναι σχεδόν κάθετες στη ραχοκοκαλιά του πολυμερούς, ότι οι πλευρικές αλυσίδες έχουν την all-*trans* διαμόρφωση, ενώ η γωνία μεταξύ δακτυλίων είναι *trans*. Όλα τα παραπάνω επιβεβαιώνονται με την πρώτη γωνία να ισούται με περίπου 96°, οι *gauche* πληθυσμοί στις πλευρικές αλυσίδες είναι αμελητέοι απέναντι στην ισχυρή *trans* διαμόρφωση, ενώ η τελευταία γωνία έχει μέγιστο στις 180° για κάποιες θερμοκρασίες, ενώ για άλλες σχηματίζει δύο συμμετρικές κορυφές γύρω από τις 180°. Συνολικά η θερμοκρασία επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τους πληθυσμούς των δίεδρων γωνιών. Όσο η θερμοκρασία αυξάνεται τόσο εξασθενίζουν οι πληθυσμοί των κυρίαρχων θερμοδυναμικά διαμορφώσεων και τόσο ευνοούνται οι λιγότερο θερμοδυναμικά ευνοϊκές διαμορφώσεις. Τα αποτελέσματα αυτά συνοψίζονται στον πίνακα 2.

Από τις ενδομοριακές συναρτήσεις κατανομής ζευγών λήφθηκαν πληροφορίες σχετικά με τη μικροδομή της αλυσίδας. Υπολογίστηκαν αποστάσεις μεταξύ θείων γειτονικών δακτυλίων ίσες με 4.2Å, δεύτερων γειτόνων κ.ο.κ. Ακόμη από το διάγραμμα CS λήφθηκαν σημαντικά συμπεράσματα για τη δομή εντός του δακτυλίου, για τις αποστάσεις γειτονικών ανθράκων (περίπου 1.5Å), και ανθράκων που χωρίζονται έως και από 5 άτομα. Όμοια αποτελέσματα προέκυψαν και για τους άνθρακες των πλευρικών αλυσίδων. Έτσι λήφθηκαν

πληροφορίες τόσο για την απόσταση μεταξύ των ενδομοριακών δακτυλίων, όσο και για την εσωτερική δομή των δακτυλίων και των πλευρικών αλυσίδων.

Μέσω των διαμοριακών συναρτήσεων κατανομής ζευγών λήφθηκαν πληροφορίες για τη σχετική θέση των αλυσίδων εντός και εκτός φύλλου. Επιβεβαιώνεται ότι η απόσταση της π-π στοίβαξης είναι περίπου 4Å, όπως αναμένεται από τη βιβλιογραφία, ενώ σε όλα τα γραφήματα φαίνεται ότι μετά τα 18Å υπάρχει μια τάση να αυξάνεται η καμπύλη. Αυτό συμβαίνει γιατί μετά από αυτή την απόσταση αρχίζουν να λαμβάνονται υπόψιν και τα ζεύγη για τα άτομα ξένων φύλλων. Τέλος όπως είναι αναμενόμενο η διαμοριακή συνάρτηση κατανομής ζευγών συγκλίνει στη μονάδα, ενώ συμπεραίνεται ότι η ραχοκοκαλιά του πολυμερούς είναι άκαμπτη και οι αλκυλικές αλυσίδες κινητικά ευέλικτες. Υπάρχει η υποψία ότι περίπου στους 360-380K συμβαίνει τήξη του υλικού, αλλά παρόλα αυτά χωρίς επιπλέον δεδομένα δεν μπορεί να συναχθεί αυτό το συμπέρασμα με ασφάλεια.

Τέλος υπάρχει μία ασυμφωνία στις δομικές ιδιότητες του πολυμερούς για τους 340K. Ειδικά για τους πληθυσμούς των δίεδρων γωνιών που υπολογίστηκαν φαίνεται η θερμοκρασία αυτή να μην ακολουθεί τη κανονικότητα που παρουσιάζουν οι υπόλοιπες θερμοκρασίες. Αυτό ενδεχομένως να μπορεί να αιτιολογηθεί από το γεγονός ότι το σύστημα άρχισε από εξισορροπημένη δομή των 300K και για αυτό εγκλωβίστηκε σε ένα τοπικό ελάχιστο της δυναμικής ενέργειας και δεν μπόρεσε να ξεφύγει.

Μελλοντικές προοπτικές έρευνας

Το πολύμορφο *BDα* του P3HT αποτελεί ένα πολύ σταθερό πολύμορφο, χρήσιμο για τεχνολογικές εφαρμογές. Αποτελεί επιτακτική ανάγκη λοιπόν να εξαχθούν οι δυναμικές του ιδιότητες, ώστε να μπορεί κανείς να βγάλει συμπέρασμα για το σημείο τήξης του. Έχει ακόμη ενδιαφέρον η κατανόηση της επίδρασης του βαθμού πολυμερισμού για το συγκεκριμένο πολύμορφο σε διάφορες ιδιότητες. Ακόμη όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 2 το P3HT δεν μπορεί ποτέ να βρίσκεται αμιγώς στη φάση του πολύμορφου *BDα*, αλλά θα υπάρχει και η άμορφη φάση του a-CBα. Κρίνεται λοιπόν σκόπιμο να μελετηθεί η άμορφη φάση του a-CBα, ως προς τις δομικές ιδιότητες, ώστε τελικά να γίνει κατανοητό πως συμπεριφέρεται το συνολικό σύστημα και κατά επέκταση να εκτιμηθούν ηλεκτρονικές ιδιότητες και οποιεσδήποτε άλλες ιδιότητες (π.χ. ρεολογικές) έχουν ενδιαφέρον.

Βιβλιογραφία:

[1] Skotheim T. A. & Reynolds J. R. (2006). Conjugated Polymers: Processing and Applications. CRC press

[2] Boudouris B. Physics of Electronic Polymers, edx.org

[3] K. A. Vivek, G., D. Agrawal, IJRET, eISSN: 2319-1163 | pISSN: 2321-7308

[4] C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva Filho, J. Brédas, P. C. Ewbank, K. R. Mann, Chem. Mater. 2004, 16, 4436-4451

[5] O. Alexiadis, V. G. Mavrantzas, Macromolecules 2013, 46, 2450-2467

[6] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering et al, Nature, Vol 401, 14 October 1999, 685-688

[7] T. J. Prosa, M. J. Winokur, J. Moulton, P. Smith, A. J. Heeger, Macromolecules 1992, 25, 4364-4372

[8] R. S. Bhatta, Y. Y. Yimer, D. S. Perry, M. Tsige, J. Phys. Chem. B 2013, 117, 10035−10045

[9] A. Zhugayevych, O. Mazaleva, A. Naumov, S. Tretiak, J. Phys. Chem. C. 2018, 122, 9141-9151

[10] F. Panzer, M. Sommer, H. Bässler, M. Thelakkat, A. Köhler, Macromolecules, 2015, 48 (5), pp 1543–1553

[11] P. Arosio, M. Moreno, A. Famulari, G. Raos, M. Catellani, S. V. Meille, Chem. Mater. 2009, 21, 78–87

[12] F. P. V. Koch, M. Heeney, P. Smith, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 13699−13709

[13] E. J. Crossland, K. Tremel, F. Fischer, K. Rahimi, G. Reiter, U. Steiner, S. Ludwigs, Adv. Mater. 2012, 24, 839–844

[14] Arup Chakraborty & Doros Theodorou. Applied Molecular Theory for Chemical Engineers, Oxford University Press

[15] Daan Frenkel & Berend Smit (2001). Understanding Molecular Simulation, Academic Press

[16] D. L. Cheung, D. P. McMahon, A. Troisi, J. Phys. Chem. B 2009, 113, 9393–9401

[17] O. G. Ziogos, Multiscale Simulations of Discotic Materials (PhD Thesis, NTUA, Athens, 2018)

[18] M. Moreno, M. Casalegno, G. Raos, S. V. Meille, R. Po, J. Phys. Chem. B 2010, 114, 1591–1602

[19] Σ. Κωνσταντινόπουλος, Ατομιστικές Προσομοιώσεις Δισκόμορφων Υγρών Κρυστάλλων Νανογραφενίου (Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα, 2015)

[20] Θεόδωρος Ν. Θεοδώρου. Σημειώσεις Μαθήματος Προσομοίωση σε μικροσκοπικό επίπεδο, ΔΠΜΣ «Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών», ΕΜΠ

[21] G. J. Martyna, D.J. Tobias, M. L. Klein, J. Chem. Phys. 101, 4177 (1994)

[22] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, J. Tirado-Rives, J. Am. Chem. Soc. 118, 45, 11225-11236

[23] R. W. Hockney & J. W. Eastwood (1988). Computer Simulation Using Particles, CRC Press

[24] Berendsen, Postma, van Gunsteren, DiNola and Haak, J. Chem. Phys. 81, 3684 (1984)

[25] Nose, Mol. Phys. 52, 255 (1984)

[26] Hoover, Phys. Rev. A, 31 1695 (1985)

[27] Lectures on the Atomistic View of Materials: Modeling & Simulation, https://nanohub.org/courses/MSE697/MSE697/discussions (last access 20/06/2018)