

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΑΛΚΑΝΟΘΕΙΟΛΩΝ  
ΠΡΟΣΡΟΦΗΜΕΝΩΝ ΣΕ ΠΕΡΙΠΛΟΚΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ  
ΧΡΥΣΟΥ

THEORITICAL STUDY OF ALKANETHIOLS ADSORBED  
ON COMPLEX GOLD SURFACES

Κωτσοπούλου Γιώτα



Ηράκλειο, Μάρτιος 2014

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη	4
Abstract	5
1. Εισαγωγή.....	6
2. Μοριακή Μοντελοποίηση.....	9
2.1 Μοριακή Μηχανική.....	10
2.2 Στατιστική Μηχανική.....	12
2.3 Κβαντική Μηχανική.....	13
3. Θεωρητικές μέθοδοι και μέθοδοι Μοντελοποίησης.....	14
3.1 Θεωρία Συναρτησιακού Πυκνότητας.....	14
3.2 Monte Carlo.....	17
3.3 Simulated Annealing.....	18
4. Υπολογιστικά Πακέτα.....	21
4.1 GPAW.....	21
5. Μελέτη επιφανειών χρυσού με χρήση της DFT.....	23
5.1 Επιφάνειες χρυσού.....	23
5.2 Επιφανειακή Τάση.....	23
5.3 Ολική ενέργεια και επιφανειακή τάση των επιφανειών (100), (110) και (111) του χρυσού.....	24
5.4 Προσρόφηση θειολών σε επιφάνειες χρυσού.....	34
5.5 Προσρόφηση μορίου SH στις επιφάνειες (111) και (211) του χρυσού.....	35
6. Ατομιστική Προσομοίωση Monte Carlo για τη μελέτη του δεσμού S-Au σε επιφάνειες χρυσού.....	38
6.1 Δυναμικό Morse.....	38
6.2 Μελέτη δεσμού S-Au με τη χρήση της μεθόδου Προσομοιωμένης Ανόπτωσης.....	39

6.3	Αποτελέσματα.....	42
	Συμπεράσματα	47
	Βιβλιογραφία	48

## Περίληψη

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή παρουσιάζεται μία σειρά υπολογιστικών προσομοιώσεων κβαντικής και μοριακής μηχανικής οι οποίες βασίζονται στη θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας [Density Functional Theory(DFT)] και τη μέθοδο Simulated Annealing, με σκοπό τη μελέτη ιδιοτήτων των αλκανθειολών σε επιφάνειες χρυσού και την παραμετροποίηση της αλληλεπίδρασης θείου-χρυσού.

Αρχικά μέσω της θεωρίας συναρτησιακού πυκνότητας (DFT) η οποία υλοποιήθηκε μέσω του υπολογιστικού πακέτου GPAW(Grid-based Projector-Augmented Wave method), προσομοιώθηκαν οι επιφάνειες χρυσού (100), (110), (111) και (211) και μελετήθηκαν ως προς τη δομή και τις ιδιότητες τους. Στη συνέχεια υπολογίστηκαν οι ενέργειες προσρόφησης του μορίου της ρίζας SH στις επιφάνειες (111) και (211) του χρυσού. Τέλος επιχειρήθηκε η ανάπτυξη ενός κλασσικού ατομιστικού πεδίου δυνάμεων για την δεσμική αλληλεπίδραση μεταξύ θείου-χρυσού χρησιμοποιώντας DFT δεδομένα. Η παραπάνω διαδικασία υλοποιήθηκε μέσω ενός αλγορίθμου βελτιστοποίησης ο οποίος βασίστηκε στη μέθοδο Simulated Annealing.

## Abstract

In this master thesis a range of computational simulations of quantum and molecular mechanics based on density functional theory [Density Functional Theory (DFT)] and Simulated Annealing method, in order to study the properties of alkanethiols adsorbed at gold surfaces and the parameterization of sulphur-gold interaction are presented.

We firstly study the surfaces of gold (100), (110), (111) and (211), using the Density Functional Theory (DFT) as implemented in the GPAW/ASE code, in terms of their structure and properties. Then we calculated the adsorption energy of SH molecule on gold surfaces (111) and (211). Finally attempted to develop a classical atomistic force field to describe the interaction between sulfur and gold surfaces, using DFT data. The above procedure was implemented through an optimization algorithm which was based on the Simulated Annealing method.

# 1. Εισαγωγή

Το πεδίο της επιστήμης και τεχνολογίας των υλικών περιλαμβάνει τη μελέτη των σχέσεων που υπάρχουν μεταξύ των δομών και των ιδιοτήτων των υλικών καθώς και την εκμετάλλευσή τους σε τεχνολογικές εφαρμογές.

Η υπολογιστική επιστήμη των υλικών είναι ένας σχετικά πρόσφατος κλάδος ο οποίος γίνεται όλο και πιο αποδεκτός ως ο συνδετικός κρίκος μεταξύ θεωρητικής και πειραματικής προσέγγισης. Έχει σαν αντικείμενο τη μελέτη της δομής και των ιδιοτήτων των υλικών μέσω προσομοιώσεων με χρήση ηλεκτρονικών υπολογιστών με σκοπό την καλύτερη κατανόηση τους αλλά και το σχεδιασμό και πρόβλεψη νέων υλικών που δεν υπάρχουν στη φύση. Η πολυπλοκότητα της μελέτης πολλών φαινομένων με αναλυτικό τρόπο καθιστά εξάλλου τη χρήση υπολογιστικών μεθόδων πολλές φορές ως τη μόνη οδό για την ανάδειξη των ποιοτικών και ποσοτικών χαρακτηριστικών τους [1].

Προκειμένου να μελετηθεί ένα υλικό και λόγω της πληθώρας των μηχανισμών που καθορίζουν τις ιδιότητες του, επιβάλλεται η κατασκευή ενός μοντέλου το οποίο να περιγράφει ικανοποιητικά το υλικό. Το μοντέλο αυτό περιγράφεται με τη σειρά του από ένα μαθηματικό μοντέλο το οποίο αποτελείται από ένα σύνολο μαθηματικών εκφράσεων. Στις περισσότερες περιπτώσεις, λόγω της πολυπλοκότητας του συστήματος που μοντελοποιείται και των μαθηματικών εκφράσεων που το περιγράφουν, οι τελευταίες παρουσιάζουν μεγάλη δυσκολία στην αναλυτική επίλυση τους. Τη διέξοδο στο πρόβλημα δίνει η υπολογιστική μοντελοποίηση που επιλύει το πρόβλημα αριθμητικά και κάνοντας χρήση παραδοχών που οδηγούν σε απλούστευση της επίλυσης.

Μέρος των υπολογιστικών προσομοιώσεων αποτελούν οι μοριακές μοντελοποιήσεις οι οποίες συμβάλουν στο σχεδιασμό και τη μελέτη των μακροσκοπικών ιδιοτήτων των υλικών ερευνώντας τους μοριακούς μηχανισμούς που διέπουν τη συμπεριφορά τους. Τα παραπάνω επιτυγχάνονται με τη χρήση ενός μοριακού μοντέλου, θεωρητικών μεθόδων και υπολογιστικών τεχνικών [2].

Η μοριακή μοντελοποίηση σε ηλεκτρονικό και ατομιστικό επίπεδο παρέχει προβλέψεις για συστήματα που είναι δύσκολο να μελετηθούν μέσω του πειράματος και λεπτομερείς πληροφορίες σε μοριακό επίπεδο τις οποίες δεν

μπορεί να προσφέρει το εργαστήριο. Η δυνατότητα της μοντελοποίησης σε ατομικό και υποατομικό επίπεδο έχει εξελιχθεί ραγδαία τις τελευταίες δεκαετίες λόγω της ανάπτυξης των θεωρητικών μεθόδων που βασίζονται στην μοριακή κβαντική και στατιστική μηχανική, της ολοένα αυξανόμενης ταχύτητας και μνήμης των ηλεκτρονικών υπολογιστών και των αποτελεσματικότερων αλγορίθμων. Ανάμεσα στις πιο χρήσιμες θεωρητικές μεθόδους είναι η θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας η οποία βασίζεται στην κβαντική μηχανική και μέθοδοι ατομικής προσομοίωσης, οι οποίες βασίζονται στην αριθμητική επίλυση των εξισώσεων της στατιστικής μηχανικής χρησιμοποιώντας τεχνικές Monte Carlo [3].

Η επιστήμη των επιφανειών είναι η μελέτη των φυσικών και χημικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στη διεπιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων[4]. Μέρος τις επιστήμης επιφανειών αποτελούν τα αυτό-οργανούμενα μονοστρωματικά συστήματα (SAMs) αλκανοθειολών που προσροφούνται σε ευγενή μέταλλα. Τα αυτό-οργανούμενα μονοστρωματικά συστήματα χρησιμοποιούνται σε ένα πλήθος εφαρμογών σε τομείς όπως η βιολογία και η νανοτεχνολογία. Η διεπιφάνεια μεταξύ αλκανοθειολών και μετάλλου παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Θέμα πολλών ερευνών αποτελεί η διεπιφάνεια που δημιουργείται κατά την προσρόφηση αλκανοθειολών σε επιφάνειες χρυσού αλλά και η φύση του δεσμού μεταξύ θείου-χρυσού που πραγματοποιείται [5].

Στην παρούσα εργασία εκτελέστηκαν κβαντομηχανικοί υπολογισμοί με τη μέθοδο της θεωρίας συναρτησιακού πυκνότητας (DFT) για τη μελέτη των επιφανειών (100), (110) και (111) του χρυσού και ιδιοτήτων τους (ολική ενέργεια και επιφανειακή τάση). Πραγματοποιήθηκε μελέτη της προσρόφησης του μορίου SH στις επιφάνειες (111) και (211) του χρυσού. Υπολογίστηκαν οι ολικές ενέργειες καθώς και οι ενέργειες προσρόφησης. Αποτελέσματα κβαντομηχανικών υπολογισμών μέσω της DFT ενός μορίου  $CH_3S$  προσροφημένου στις επιφάνειες χρυσού (100), (110), (111), (210), (211), (221), (310), (311), (320), (321), (322), (331), (332) και (421), χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή ενός κλασσικού δυναμικού για την περιγραφή των δεσμικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ θείου-χρυσού [5]. Με το δυναμικό αυτό διεξήχθησαν στη συνέχεια ατομιστικές προσομοιώσεις Monte Carlo με τη μέθοδο Simulated Annealing για όλες τις επιφάνειες που χρησιμοποιήθηκαν στους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς με σκοπό την

εύρεση ενός σετ παραμέτρων του δυναμικού που να περιγράφουν την αλληλεπίδραση θείου-χρυσού για όλες τις επιφάνειες και για ομάδες αυτών.



## 2. Μοριακή Μοντελοποίηση

Μοριακή μοντελοποίηση ή προσομοίωση είναι η επιστήμη της μελέτης της μοριακής δομής και λειτουργίας. Οι μοριακές προσομοιώσεις μπορούν να παίξουν πρωταρχικό ρόλο στο σχεδιασμό και τη μελέτη των υλικών προβλέποντας, από τη μοριακή τους δομή, τις ιδιότητες και τη συμπεριφορά τους κάνοντας χρήση πληροφοριών της γεωμετρίας των μορίων, των δυνάμεων αλληλεπίδρασης μεταξύ των ατόμων και των μακροσκοπικών περιορισμών που επιβάλλονται στο σύστημα. Μπορούν να αποτελέσουν σημαντικό μέσο στη μελέτη των μακροσκοπικών ιδιοτήτων των υλικών και να αποκαλύψουν τους μοριακούς μηχανισμούς που διέπουν τη συμπεριφορά τους, συνδέοντας έτσι το μικρόκοσμο (μοριακή δομή) με το μακρόκοσμο[6].

Στις μοριακές μοντελοποιήσεις οι πολύ απλοί υπολογισμοί μπορούν να εκτελεστούν και με το χέρι, ωστόσο για μεγάλα ή πολύπλοκα συστήματα είναι απαραίτητη η χρήση υπολογιστή. Για τη μοντελοποίηση με τη βοήθεια υπολογιστών χρησιμοποιούνται διάφορες θεωρητικές μέθοδοι και υπολογιστικές τεχνικές. Οι κύριες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται, βασίζονται στην Μοριακή Μηχανική και την Κβαντική Μηχανική. Χαρακτηριστικό των μεθόδων αυτών είναι η περιγραφή των μοριακών συστημάτων σε ατομικό επίπεδο για την Μοριακή Μηχανική και σε ηλεκτρονικό επίπεδο για την Κβαντική Μηχανική. Για την Μοριακή Μηχανική αυτό περιλαμβάνει την διαχείριση των ατόμων ως ενιαία σωματίδια λαμβάνοντας υπόψη μόνο τη θέση του πυρήνα και όχι τις κινήσεις των ηλεκτρονίων (προσέγγιση μοριακής μηχανικής) ενώ για την Κβαντική Μηχανική λαμβάνεται υπόψη και η παρουσία των σωματιδίων από τα οποία αποτελείται το άτομο(πρωτόνια, ηλεκτρόνια). Τεχνικές μοριακής μοντελοποίησης χρησιμοποιούνται στους τομείς της υπολογιστικής χημείας, του σχεδιασμού φαρμάκων, της μοριακής βιολογίας και της επιστήμης υλικών για τη μελέτη μοριακών συστημάτων που κυμαίνονται από μικροσκοπικές έως μακροσκοπικές δομές[7].

## 2.1 Μοριακή Μηχανική

Η μοριακή μηχανική είναι μία από τις βασικές μεθόδους μοριακής προσομοίωσης, η οποία περιγράφει το φυσικό υπόβαθρο των μοντέλων χρησιμοποιώντας κλασική-νευτώνεια μηχανική. Περιγράφει τα άτομα ως ενιαία σωματίδια μίας μάζας (πυρήνας και ηλεκτρόνια μαζί) που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με αρμονικές (ή περισσότερο πολύπλοκες) δυνάμεις μεταξύ δέσμιων ατόμων και με ηλεκτροστατικές και δυνάμεις Van der Waals μεταξύ μη δέσμιων ατόμων[8]. Για την αναλυτική περιγραφή αυτών των αλληλεπιδράσεων χρησιμοποιούνται συναρτήσεις δυναμικής ενέργειας, μαθηματικές συναρτήσεις ατομικών συντεταγμένων ή άλλων δομικών παραμέτρων.

Η μορφή των και το σύνολο των παραμέτρων των συναρτήσεων που περιγράφουν την δυναμική ενέργεια ενός συστήματος σωματιδίων (μορίων και ατόμων) αποτελούν το πεδίο δυνάμεων (Force Field). Η γενική μορφή των συναρτήσεων ενός πεδίου δυνάμεων δίνεται από τις σχέσεις:

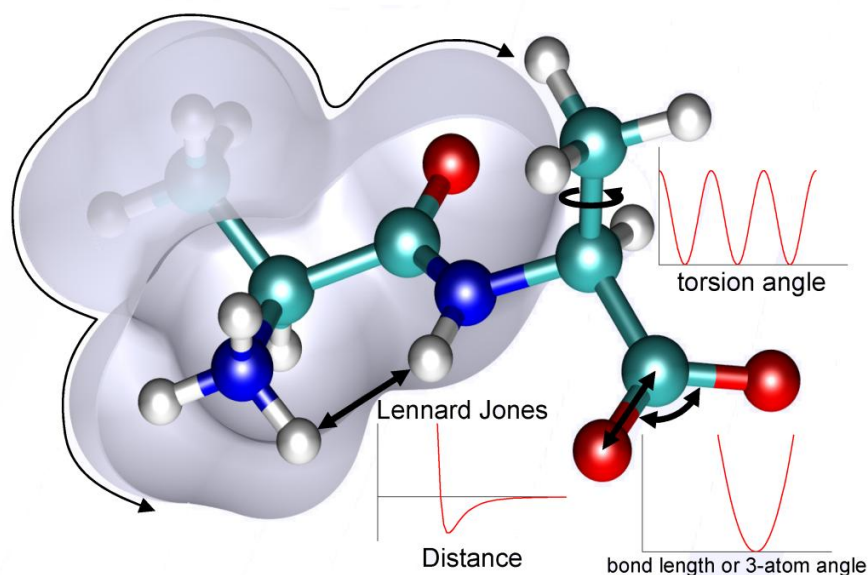
$$E_{total} = E_{bonded} + E_{non-bonded} \quad (1)$$

$$E_{bonded} = E_{bonds} + E_{angles} + E_{dihedral} \quad (2)$$

$$E_{non-bonded} = E_{electrostatic} + E_{Van\ der\ Waals} \quad (3)$$

Η ολική δυναμική ενέργεια ενός συστήματος σωματιδίων είναι το άθροισμα των δυναμικών ενεργειών των δέσμιων(άτομα που συνδέονται με ομοιοπολικό δεσμό) και μη δέσμιων ατόμων(μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις)[9]. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ δέσμιων ατόμων είναι το άθροισμα ενεργειακών όρων που περιγράφουν την απόκλιση του μήκους του δεσμού, της γωνίας του δεσμού και της γωνίας στρέψης γύρω από τη θέση ισορροπίας. Οι ενεργειακοί όροι του μήκους και της γωνίας αναπαρίστανται κυρίως από αρμονικά δυναμικά ενώ μία πιο ρεαλιστική περιγραφή είναι το δυναμικό Morse[9]. Ο όρος της δίεδρης γωνίας αναπαρίσταται από ημιτονοειδείς συναρτήσεις. Οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις διακρίνονται σε ηλεκτροστατικές και σε αλληλεπιδράσεις Van

der Waals[9]. Ο ηλεκτροστατικός όρος μοντελοποιείται με τη χρήση ενός δυναμικού Coulomb ενώ ο όρος Van der Waals με δυναμικό Lennard-Jones.



**Εικόνα 1:** Αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων ενός μορίου και τα δυναμικά με τα οποία αυτές μοντελοποιούνται.

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι μη δεσμικοί όροι είναι πολύ πιο δαπανηρό (υπολογιστικά) να υπολογιστούν πλήρως σε σχέση με τους δεσμικούς όρους. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ένα άτομο είναι συνδεδεμένο (αλληλεπιδρά δεσμικά) με λίγους μόνο από τους γείτονες του, αλληλεπιδρά μη δεσμικά όμως με κάθε άλλο άτομο στο σύστημα.

Η παραμετροποίηση των συναρτήσεων δυναμικής ενέργειας γίνεται με βάση τις πειραματικές παρατηρήσεις και αποτελέσματα θεωρητικών υπολογισμών. Διαφορετικές εφαρμογές της μοριακής μηχανικής χρησιμοποιούν διαφορετικές συναρτήσεις δυναμικής ενέργειας και διαφορετικές παραμέτρους. Ένα τυπικό σύνολο παραμέτρων περιλαμβάνει τιμές για ατομική μάζα, ακτίνα Van der Waals, τιμές ισορροπίας για το μήκος δεσμού, την γωνία δεσμού, τις δίεδρες γωνίες, τριπλέτες και τετραπλέτες συνδεδεμένων ατόμων, κλπ[8].

Μία από τις εφαρμογές της μοριακής μηχανικής είναι η ελαχιστοποίηση της δυναμικής ενέργειας του συστήματος καθώς οι χαμηλές ενεργειακές καταστάσεις είναι πιο σταθερές[10]. Το πεδίο δυνάμεων χρησιμοποιείται σαν

ένα κριτήριο βελτιστοποίησης και το ελάχιστο αναζητείται από κάποιον κατάλληλο αλγόριθμο. Ολική βελτιστοποίηση της ενέργειας επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας την μέθοδο Simulated Annealing, τον αλγόριθμο Metropolis, Monte Carlo κ.α.

## 2.2 Στατιστική Μηχανική

Η στατιστική μηχανική περιγράφει ένα φυσικό σύστημα βάσει της στατιστικής συμπεριφοράς των ατόμων και μορίων όπου το αποτελούν. Πραγματοποιεί τη σύνδεση μεταξύ των μικροσκοπικών ιδιοτήτων των ατόμων και των μορίων, με τις μακροσκοπικές ιδιότητες των υλικών που παρατηρούνται στην καθημερινή ζωή. Όπως αναφέραμε προηγουμένως οι υπολογιστικές προσομοιώσεις μας επιτρέπουν να μελετήσουμε τις ιδιότητες ενός συστήματος πολλών σωματιδίων. Ωστόσο αυτές, δεν μπορούν να μετρήσουν άμεσα όλες τις ιδιότητες του συστήματος. Ουσιαστικά οι περισσότερες από τις ποσότητες που μπορούν να μετρηθούν με την υπολογιστική προσομοίωση δεν ανταποκρίνονται σε αυτές που μετρούνται στα πραγματικά πειράματα. Σε ένα πείραμα μετράμε τη μέση τιμή μιας ιδιότητας του συνόλου σωματιδίων, τα οποία απαρτίζουν το υπό εξέταση υλικό και για το σύνολο της χρονικής διάρκειας του πειράματος. Αν θέλουμε να χρησιμοποιήσουμε τα δεδομένα των υπολογιστικών προσομοιώσεων ως συμπληρωματικά του πειράματος θα πρέπει να μετατρέψουμε την μικροσκοπική πληροφορία, την οποία αυτά παράγουν (ατομικές θέσεις ,ταχύτητες ,ορμές κλπ) με την μακροσκοπική πληροφορία των πειραμάτων. Αυτό το επιτυγχάνουμε με τη στατιστική μηχανική[11]. Η στατιστική μηχανική παρέχει ακριβείς μαθηματικές συναρτήσεις, οι οποίες συσχετίζουν τις μακροσκοπικές ιδιότητες με την κατανομή και την κίνηση των ατόμων (και μορίων ) ενός συστήματος  $N$  σωματιδίων.

## 2.3 Κβαντική Μηχανική

Η Κβαντική Μηχανική είναι η αξιωματικά θεμελιωμένη θεωρία της φυσικής, που αναπτύχθηκε με σκοπό την ερμηνεία φαινομένων που η νευτώνεια μηχανική αδυνατούσε να περιγράψει. Η κβαντομηχανική περιγράφει τη συμπεριφορά της ύλης στο μοριακό, ατομικό και υποατομικό επίπεδο[12]. Τέτοια φαινόμενα είναι η κβάντωση πολλών ποσοτήτων, ο κυματοσωματιδιακός δισμός, το φαινόμενο της σήραγγας. Τα φυσικά μοντέλα μπορεί να είναι ένα μεμονωμένο μόριο, μία ομάδα μορίων ή ένα στερεό. Η κβαντική μηχανική αποτελεί το μόνο διαθέσιμο εργαλείο που μπορεί να αποκαλύψει τις συμπεριφορές των υποατομικών σωματιδίων που συνθέτουν όλες τις μορφές της ύλης. Μπορεί επιπλέον να περιγράψει μαθηματικά το μεγαλύτερο μέρος της χημείας[13]. Η εφαρμογή της κβαντικής μηχανικής σε φυσικά μοντέλα εμπίπτει και στον κλάδο της υπολογιστικής χημείας[14] και υπολογιστικής επιστήμης υλικών, καθώς οι περισσότεροι από τους υπολογισμούς που εκτελούνται στη σύγχρονη υπολογιστική χημεία προκειμένου να υπολογιστούν η δομή και οι ιδιότητες της ύλης βασίζονται στην κβαντική μηχανική. Μέθοδος της υπολογιστικής χημείας η οποία στηρίζεται στην κβαντική μηχανική είναι και η θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας (DFT) την οποία θα αναπτύξουμε και παρακάτω.

### 3. Θεωρητικές Μέθοδοι και Μέθοδοι Μοντελοποίησης

Θεωρία και μέθοδοι μοντελοποίησης μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με το επίπεδο της λεπτομέρειας που χρησιμοποιούν κατά την περιγραφή της ύλης. Δύο από τις κατηγορίες αυτές είναι οι μέθοδοι ηλεκτρονικού επιπέδου και οι μέθοδοι ατομιστικού επιπέδου. Στις μεθόδους ηλεκτρονικού επιπέδου η ύλη θεωρείται ότι αποτελείται από στοιχειώδη σωματίδια (πρωτόνια, ηλεκτρόνια κλπ) και διέπεται από τους νόμους της κβαντικής μηχανικής. Στις μεθόδους ατομιστικού επιπέδου δεν υπάρχει η λεπτομέρεια της ηλεκτρονικής δομής, η ύλη αποτελείται μόνο από άτομα και ακολουθεί τους νόμους της στατιστικής μηχανικής [3]. Παρακάτω περιγράφονται αναλυτικά η θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας η οποία ανήκει στην κατηγορία των μεθόδων ηλεκτρονικού επιπέδου, η ατομιστική μέθοδος προσομοίωσης Monte Carlo η οποία ανήκει στην κατηγορία μεθόδων ατομιστικού επιπέδου καθώς και η γενίκευση της, η μέθοδος Simulated Annealing.

#### 3.1 Θεωρία Συναρτησιακού Πυκνότητας

Οι *ab-initio* μέθοδοι δηλαδή οι μέθοδοι από πρώτες αρχές είναι πιο αυστηρές μέθοδοι και υπολογιστικά πιο απαιτητικές και έτσι η εφαρμογή τους εξακολουθεί να περιορίζεται σε μάλλον μικρά συστήματα και σύντομους χρόνους[3].

Η θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας (DFT) είναι μία από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες μεθόδους για “*ab-initio*” υπολογισμούς της δομής των ατόμων, μορίων, κρυστάλλων, επιφανειών και των αλληλεπιδράσεων τους. Αναλυτικότερα χρησιμοποιείται για την διερεύνηση της ηλεκτρονιακής δομής(κυρίως στην κατάσταση ελάχιστης ενέργειας), τον προσδιορισμό των

ιδιοτήτων συστημάτων πολλών σωματιδίων και για τον ακριβή υπολογισμό χημικών αντιδράσεων και αντιδράσεων μεταξύ μορίων και στερεών.

Η βασική ιδέα της DFT είναι η περιγραφή του συστήματος μέσω της πυκνότητας των ηλεκτρονίων  $n_e(\vec{r})$  ως συνάρτηση της θέσης, αντί για την κυματοσυνάρτηση ενός συστήματος πολλών ( $N$ ) σωματιδίων[3]. Το πλεονέκτημα της μεθόδου είναι πως η πυκνότητα ηλεκτρονίων εξαρτάται μόνο από τρεις χωρικές συντεταγμένες ( $x, y, z$ ) σε αντίθεση με τις  $3N$  μεταβλητές από τις οποίες εξαρτάται η κυματοσυνάρτηση.

Η θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας βασίστηκε σε δύο θεωρήματα που πρότειναν επίσημα οι Hohenberg και Kohn το 1964. Το πρώτο θεώρημα αναφέρει ότι η ενέργεια  $E$  της θεμελιώδους κατάστασης ενός συστήματος σωματιδίων είναι ένα συναρτησιακό της ηλεκτρονιακής πυκνότητας  $E(n_e)$ , επομένως η  $E$  καθορίζεται μονοσήμαντα από την συνάρτηση κατανομής ηλεκτρονιακής πυκνότητας η οποία εξαρτάται από τρεις μόνο χωρικές συντεταγμένες. Έτσι θεσπίζονται οι βάσεις για την μείωση του προβλήματος των  $N$  ηλεκτρονίων από  $3N$  χωρικές συντεταγμένες σε 3 μόνο χωρικές συντεταγμένες, μέσω της χρήσης των συναρτησιακών ηλεκτρονιακής πυκνότητας.

Το δεύτερο θεώρημα αναφέρει ότι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα  $n_e(\vec{r})$  η οποία ελαχιστοποιεί την  $E(n_e)$  είναι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα της θεμελιώδους κατάστασης. Κατά την προσέγγιση Kohn-Sham το δυσεπίλυτο πρόβλημα του συστήματος πολλών σωματιδίων αντικαθιστάται με ένα πρόβλημα συστήματος μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων το οποίο επιλύεται πιο εύκολα. Συγκεκριμένα η προσέγγιση βασίστηκε στην υπόθεση ότι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα των καταστάσεων ελάχιστης ενέργειας του αρχικού συστήματος είναι ίση με αυτή ενός συστήματος που δεν αλληλεπιδρά. Έτσι το σύστημα του οποίου τα σωματίδια δεν αλληλεπιδρούν μπορεί να περιγραφεί από εξισώσεις ενός ανεξάρτητου σωματιδίου και οι δύσκολοι όροι του προβλήματος πολλών σωματιδίων να ενσωματωθούν σε ένα συναρτησιακό πυκνότητας[15]. Η πυκνότητα των  $N$  ανεξάρτητων σωματιδίων στο νέο σύστημα δίνεται από τον ακόλουθο τύπο :

$$n_e(\vec{r}) = \sum_i^N |\psi(\vec{r}_i)|^2 \quad (4)$$

Όπου  $\psi(\vec{r}_i)$  οι κυματοσυναρτήσεις.

Η ενέργεια  $E$  της θεμελιώδους κατάστασης μπορεί να γραφεί ως :

$$E(n_e) = T(n_e) + U(n_e) + E_{xc}(n_e) \quad (5)$$

όπου  $T(n_e)$  είναι η κινητική ενέργεια του συστήματος μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων,  $U(n_e)$  η ηλεκτροστατική ενέργεια λόγω των αλληλεπιδράσεων Coulomb και  $E_{xc}(n_e)$  είναι η ενέργεια ανταλλαγής-αυτοσυσχέτισης. Όσον αφορά στην ενέργεια ανταλλαγής-αυτοσυσχέτισης πολλά προσεγγιστικά συναρτησιακά αναπτύχθηκαν παρόλο που είναι δύσκολο να βρεθεί μια ακριβής μορφή του αφού αυτή εμπεριέχει όλες τις δυσκολίες που αφορούν το πολύ σωματιδιακό πρόβλημα. Καλή προσέγγιση αποτελεί η προσέγγιση τοπικής πυκνότητας (Local Density Approximation, LDA) η οποία βασίζεται στην ενέργεια ανταλλαγής-αυτοσυσχέτισης ενός ομοιόμορφου ηλεκτρονικού νέφους κατά την τοπική πυκνότητα στο σημείο  $\vec{r}$ . Για ένα σύστημα μη πολωμένου spin η προσέγγιση τοπικής πυκνότητας για την ενέργεια ανταλλαγής-αυτοσυσχέτισης γράφεται ως εξής[18] :

$$E_{xc}(n) = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(n) d\vec{r} \quad (6)$$

όπου  $n$  η ηλεκτρονιακή πυκνότητα και  $\varepsilon_{xc}$  η ενέργεια ανταλλαγής-αυτοσυσχέτισης ανά σωματίδιο ενός ομοιογενούς ηλεκτρονιακού νέφους. Η LDA είναι χαρακτηριστικό ότι δίνει αποτελέσματα σε μέταλλα σε συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα. Μια μεταγενέστερη βελτίωση της LDA είναι η GGA (generalized gradient approximation) όπου εδώ λαμβάνεται υπόψη και η βαθμωτή μεταβολή της πυκνότητας του φορτίου[16]. Εδώ η  $E_{xc}$  δεν είναι συνάρτηση μόνο της πυκνότητας αλλά και της κλίσης του πρώτου βαθμού της πυκνότητας  $\nabla n$  :



$$E_{xc}(n) = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(n, |\vec{\nabla}_n|) d\vec{r} \quad (7)$$

Τα πιο γνωστά συναρτησιακά ανταλλαγής-αυτοσυσχέτισης είναι των Perdew και Wang 91(PW91) και των Hammer, Hansen και Norskov (revised-PBE, RPBE).

Η ακρίβεια των υπολογισμών DFT σε πολλές περιπτώσεις είναι συγκρίσιμη με την ακρίβεια των πειραματικών δεδομένων. Έτσι, μπορούμε σήμερα θεωρητικά να προσδιορίσουμε φυσικές και χημικές ιδιότητες χωρίς να καταφύγουμε σε χρονοβόρα και πολυέξοδα πειράματα. Επιπλέον το υπολογιστικό κόστος είναι σχετικά χαμηλό σε σχέση με τις παραδοσιακές μεθόδους όπως η θεωρία Hartree-Fock που βασίζονται σε περίπλοκες κυματοσυναρτήσεις. Ωστόσο η DFT έχει και κάποιους περιορισμούς. Σ αυτούς συμπεριλαμβάνεται η μειωμένη ακρίβεια στους υπολογισμούς διεγερμένων καταστάσεων και στα ενεργειακά χάσματα σε ημιαγωγούς και μονωτές[3].

## 3.2 Monte Carlo

Η μέθοδος Monte Carlo αναπτύχθηκε συστηματικά από τους Neumann, Ulam και Metropolis το 1944 σε μια προσπάθεια μελέτης της διάχυσης νετρονίων σε σχάσιμα υλικά, το οποίο πρακτικά είναι ένα πρόβλημα τυχαίου περιπάτου. Το όνομα 'Monte Carlo' επιλέχθηκε λόγω της ευρείας χρήσης τυχαίων αριθμών στους υπολογισμούς. Στη μέθοδο αυτή υπολογίζονται θερμοδυναμικοί μέσοι όροι μέσω στοχαστικής δειγματοληψίας ενός μεγάλου αριθμού μικροσκοπικών απεικονίσεων του συστήματος σύμφωνα με την κατανομή που ορίζει ένα στατιστικό σύνολο ισορροπίας. Με την τεχνική αυτή μπορούν να ξεπεραστούν ενεργειακοί φραγμοί στην υπερεπιφάνεια ενέργειας του συστήματος που προκύπτουν από τις αλληλεπιδράσεις των βαθμών ελευθερίας του και έτσι να επιτευχθεί γρηγορότερα η ισορροπία, δεν γίνεται όμως να εξαχθούν άμεσες πληροφορίες σχετικά με τη δυναμική του καθώς η μέθοδος δε λαμβάνει υπόψη τη δυναμική του συστήματος[6].

Η μέθοδος Monte Carlo κατέχει μια ειδική θέση στην ιστορία της μοριακής μοντελοποίησης, καθώς ήταν η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για να εκτελέσει την πρώτη προσομοίωση με υπολογιστή ενός μοριακού συστήματος. Η μεγάλη επιτυχία της μεθόδου στον τομέα της στατιστικής μηχανικής έχει οδηγήσει σε διάφορες άλλες μεθόδους, γενικεύσεις της Monte Carlo, όπως η μέθοδος της Προσομοιωμένης Ανόπτωσης για προβλήματα βελτιστοποίησης.

### 3.3 Προσομοιωμένη Ανόπτωση

Η μέθοδος της Προσομοιωμένης Ανόπτωσης (Simulated Annealing) αποτελεί γενίκευση της μεθόδου Monte Carlo. Αναφέρθηκε πρώτα από τους S. Kirkpatrick, C.D. Gelatt και M.P. Vecchi το 1983, οι οποίοι μελέτησαν την καταστατική εξίσωση και τις παγωμένες καταστάσεις συστημάτων πολλών σωματιδίων. Η προσομοιωμένη ανόπτωση αποτελεί, εν γένει, ένα μετα-αλγόριθμο για την επίλυση προβλημάτων ολικής βελτιστοποίησης, δηλαδή ελαχιστοποίηση (ή μεγιστοποίηση) μιας πραγματικής συνάρτησης με την εύρεση του ολικού ελαχίστου (ή μεγίστου) του χώρου των λύσεων. Η ονομασία προέρχεται από εκείνη τη θερμική διεργασία κατά την οποία ένα υλικό εκτίθεται για μια παρατεταμένη χρονική περίοδο σε υψηλή θερμοκρασία και στη συνέχεια ψύχεται με χαμηλούς ρυθμούς, τη λεγόμενη ανόπτωση.

Η διαδικασία της ανόπτωσης αποτελεί τη φυσική διεργασία της έντονης θέρμανσης (heating up) ενός μετάλλου ωσότου αυτό φτάσει στην υγρή κατάσταση και κατόπιν της ψύξης του (cooling it down) ωσότου να μεταβεί στην κρυσταλλική στερεά κατάσταση. Τα άτομα μέσα στο υλικό έχουν υψηλές ενέργειες σε υψηλές θερμοκρασίες και επομένως έχουν περισσότερη ελευθερία. Ενώ η θερμοκρασία μειώνεται, μειώνονται παράλληλα και οι ατομικές ενέργειες. Εάν το υγρό ψυχθεί αργά και του επιτραπεί να σπαταλήσει αρκετό χρονικό διάστημα κοντά στην θερμοκρασία πήξης, τότε επιτυγχάνεται θερμική ισορροπία σε κάθε πτώση της θερμοκρασίας και θα σχηματιστεί ένας τέλειος κρύσταλλος. Τα άτομα θα έχουν περισσότερη ελευθερία να τακτοποιηθούν μέχρι να σχηματίσουν ένα σύστημα ελάχιστης ενέργειας. Εάν η ψύξη γίνει πολύ

γρήγορα παρατηρούνται εκτεταμένες ανωμαλίες στην κρυσταλλική δομή. Το σύστημα δεν φτάνει στην κατάσταση ελάχιστης ενέργειας και καταλήγει σε μια πολυκρυσταλλική δομή η με υψηλό εσωτερικό ενεργειακό επίπεδο.

Η αναλογία μεταξύ ενός συνδυαστικού προβλήματος βελτιστοποίησης και της διαδικασίας ανόπτησης, παριστάνεται ως εξής:

- Φυσικό Σύστημα → Πρόβλημα Βελτιστοποίησης
- Καταστάσεις του συστήματος → Εφικτές Λύσεις
- Επίπεδο ενέργειας κάθε κατάστασης → Τιμή αντικειμενικής συνάρτησης κάθε κατάστασης
- Κατάσταση ελάχιστης ενέργειας → Βέλτιστη λύση
- Απότομη πτώση της θερμοκρασίας → Σύγκλιση σε τοπικό ελάχιστο

Ο αλγόριθμος αποτελείται από μία ακολουθία επαναλήψεων. Ξεκινά από μία αρχική λύση και σε κάθε επανάληψη επιλέγει με στοχαστικό τρόπο μία από τις εφικτές γειτονικές λύσεις. Έστω  $x$  η τρέχουσα λύση και  $x'$  η γειτονική της, τότε :

- Εάν  $c(x') - c(x) \leq 0$  (8)

όπου  $c(x')$  η συνάρτηση κόστους της προτεινόμενης γειτονικής λύσης και  $c(x)$  συνάρτηση κόστους της τρέχουσας λύσης  $x$ . Η  $x'$  γίνεται αποδεκτή και “βαπτίζεται” ως η νέα τρέχουσα λύση. Η συγκεκριμένη ανισότητα ισχύει για την περίπτωση των προβλημάτων ελαχιστοποίησης. Για προβλήματα μεγιστοποίησης ισχύει η ακριβώς αντίθετη ανισότητα. Διαφορετικά :

- Εάν  $c(x') - c(x) > 0$  (9)

τότε επιλέγεται μία από τις επόμενες δύο εκδοχές σύμφωνα με τον ακόλουθο πιθανοκρατικό κανόνα :

I. Η  $x'$  γίνεται αποδεκτή ως η νέα τρέχουσα λύση με πιθανότητα :

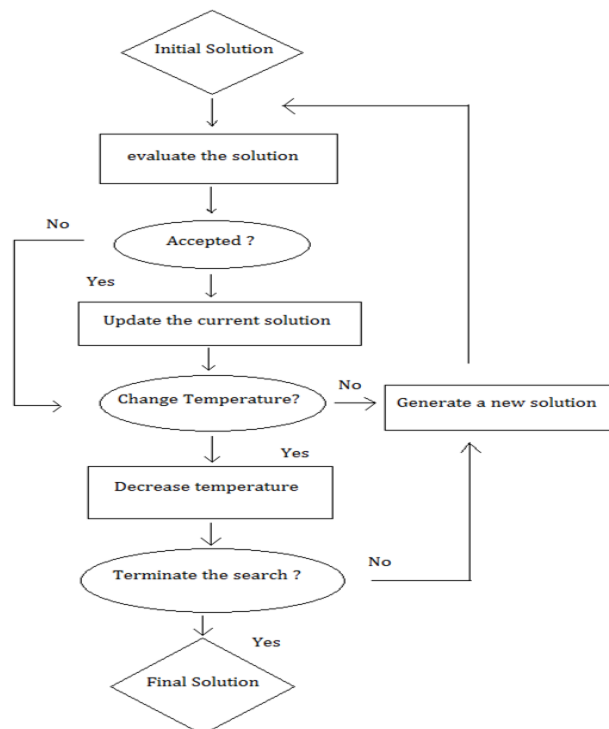
$$P_t = e^{-\frac{c(x)-c(x')}{\theta_t}} \quad (10)$$

II. Η  $x'$  δεν γίνεται αποδεκτή και η  $x$  παραμένει η τρέχουσα λύση με πιθανότητα :

$$1 - P_t \quad (11)$$

Ο δείκτης  $t$  των παραπάνω σχέσεων αντιστοιχεί στον αριθμό των επαναλήψεων. Η παράμετρος  $\theta_t$  αποτελεί μία φθίνουσα συνάρτηση της επανάληψης  $t$ , η οποία αρχικά παίρνει μία υψηλή τιμή ώστε να γίνονται αποδεκτές και γειτονικές λύσεις με “χειρότερο” κόστος σε σχέση με την εκάστοτε τρέχουσα λύση. Ακολούθως η  $\theta_t$  πολλαπλασιάζεται με ένα συντελεστή  $z \in (0,1)$  (μειώνεται δηλαδή με ένα ρυθμό που καθορίζει ο σχεδιαστής του αλγορίθμου) με σκοπό η πιθανότητα αποδοχής μιας χαμηλότερης ποιότητας γειτονικής λύσης να μειώνεται με το χρόνο.

Η αποδοχή με πιθανότητα  $P_t$  ακόμα και μιας λύσης  $x'$  που είναι χαμηλότερης ποιότητας από μία τρέχουσα λύση  $x$  σε μία επανάληψη  $t$ , λαμβάνει χώρα με σκοπό η έρευνα να μπορέσει να σκαρφαλώσει από το “χαντάκι” ενός πρόωρου τοπικού βέλτιστου [1, 16, 17]. Το διάγραμμα ροής ενός simulated annealing αλγορίθμου παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.

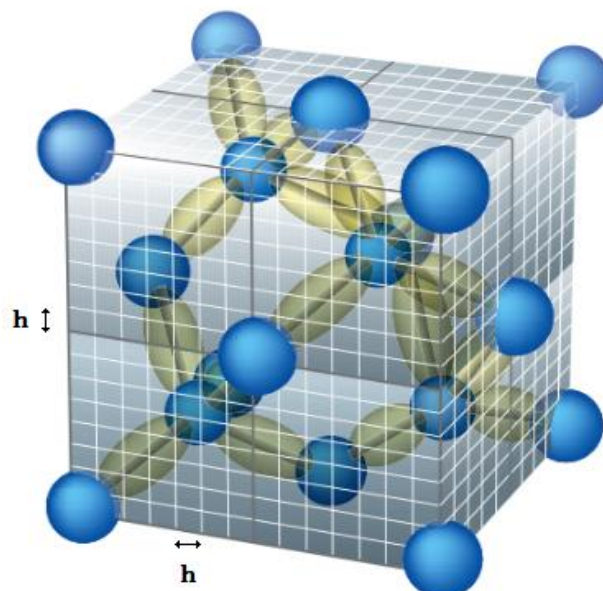


Σχήμα 1 : Διάγραμμα ροής ενός αλγορίθμου Simulated Annealing

## 4. Υπολογιστικά Πακέτα

### 4.1 GPAW

Η μέθοδος Projector-Augmented Wave (PAW) είναι μία τεχνική που χρησιμοποιείται σε ab-initio υπολογισμούς ηλεκτρονικού επιπέδου. Η μέθοδος GPAW συνδυάζεται τυπικά με την προσέγγιση 'παγωμένου πυρήνα' (frozen core) κατά την οποία στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων ενός στερεού συμμετέχουν μόνο τα ηλεκτρόνια σθένους των ατόμων, αφού προσεγγιστικά θεωρείται ότι το άτομο αποτελείται από ένα θετικό, σφαιρικά συμμετρικό ιόν (πυρήνας και ηλεκτρόνια κοντά στον πυρήνα) και από τα ηλεκτρόνια σθένους [19]. Η μέθοδος Grid-based Projector-Augmented Wave (GPAW) χρησιμοποιεί την μέθοδο PAW για να περιγράψει τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται κοντά στον πυρήνα ενώ οι κυματοσυναρτήσεις και οι πυκνότητες ηλεκτρονίων αναπαριστούνται σε ένα τρισδιάστατο ομοιόμορφο πλέγμα διαστήματος  $h$ , στον πραγματικό χώρο όπως φαίνεται στην εικόνα.



**Εικόνα 2 :** Αναπαράσταση πλέγματος πραγματικού χώρου (real space grid) της μοναδιαίας κυψελίδας του κρυσταλλικού πυριτίου.

Η θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας (DFT) στην εργασία αυτή υλοποιήθηκε μέσω του πακέτου GPAW (Grid-based Projector-Augmented Wave). Το πακέτο αυτό βασίζεται στη γλώσσα προγραμματισμού PYTHON και χρησιμοποιεί το Περιβάλλον Ατομικής Προσομοίωσης (Atomic Simulation Environment, ASE). Το περιβάλλον ατομικής προσομοίωσης βοηθά στον χειρισμό των ατόμων, στην οπτικοποίηση, στη βελτιστοποίηση γεωμετρίας κ.α[20].

Το πακέτο GPAW καθώς και τα εργαλεία που χρησιμοποιεί (ASE) έχουν αναπτυχθεί στο κέντρο σχεδιασμού υλικών ατομικής κλίμακας (Center for Atomic-scale Materials Design, CAMd) στο Τεχνικό Πανεπιστήμιο Δανίας(<https://wiki.fysik.dtu.dk/>).

## 5. Μελέτη Επιφανειών Χρυσού

### 5.1 Επιφάνειες Χρυσού

Το νέο επιστημονικό πεδίο της νανοτεχνολογίας, η οποία συνδέει την επιστήμη της χημείας της φυσικής την επιστήμη των υλικών την ηλεκτρική μηχανική και τη βιοτεχνολογία, έχει ευνοήσει το έντονο διεπιστημονικό ενδιαφέρον σε ένα μεγάλο μέρος της τρέχουσας επιστήμης. Το μέταλλο του χρυσού είτε με τη μορφή επιφανειών είτε με την μορφή νανοσωματιδίων, χρησιμοποιείται ευρέως σ αυτήν την αναδυόμενη τεχνολογία. Αυτό οφείλεται στη χημική σταθερότητα του χρυσού, στην ενδιαφέρουσα χημεία της επιφάνειας του και στις μοναδικές οπτικές του ιδιότητες. Ο χρυσός δεν είναι μόνο το πιο ηλεκτραρνητικό από τα μέταλλα, αλλά και ένας καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Η κρυσταλλική δομή του είναι η κυβική εδροκεντρωμένη ή FCC (face centered cubic).

### 5.2 Επιφανειακή Τάση

Με τον όρο επιφανειακή τάση χαρακτηρίζεται μία από τις ιδιότητες της ύλης η οποία και είναι δύναμη που παρατηρείται ως φυσικό φαινόμενο στην επιφάνεια των υγρών. Τα μόρια στην επιφάνεια των υγρών φέρονται ως μη δεκτικά εξωτερικών δυνάμεων, από υπερκείμενα μόρια, με συνέπεια να έλκονται μεταξύ τους και προς το εσωτερικό της υγρής μάζας, από δυνάμεις συνοχής. Συνέπεια αυτού είναι να δημιουργείται μια συνισταμένη δύναμη, τάση, που και ονομάζεται επιφανειακή τάση. Λαμβάνοντας υπόψη ότι για να αυξηθεί η επιφάνεια ενός υγρού απαιτείται ενέργεια διαφαίνεται ότι το πηλίκο της ενέργειας αυτής ανά μονάδα επιφάνειας είναι τελικά αυτό που ονομάζεται επιφανειακή τάση.

Στη φυσική των στερεών επιφανειακή ενέργεια είναι η ενέργεια που απαιτείται προκειμένου να διασπαστούν οι διαμοριακοί δεσμοί που

πραγματοποιούνται κατά τη δημιουργία μιας επιφάνειας. Η επιφανειακή ενέργεια στα στερεά ταυτίζεται με αυτό που ονομάζουμε επιφανειακή τάση στα υγρά.

Ο υπολογισμός της επιφανειακής τάσης γίνεται προσομοιώνοντας μία λεπτή πλάκα υλικού με πανομοιότυπες επιφάνειες. Το πάχος της πλάκα πρέπει να είναι τέτοιο ώστε τα άτομα τα οποία βρίσκονται στο μέσο της πλάκας, να είναι τόσο μακριά από τις επιφάνειες που μπορούν να θεωρηθούν ότι είναι άτομα που ανήκουν σε ένα bulk. Η επιφανειακή τάση μπορεί να δοθεί από τους τύπους :

$$\gamma = \frac{E_{slab} - NE_{bulk}}{2A} \quad (12)$$

όπου  $E_{slab}$  είναι η ενέργεια της λεπτής πλάκας,  $N$  είναι ο αριθμός των επιπέδων που επαναλαμβανόμενα σε διεύθυνση κάθετη προς την επιφάνεια αποτελούν την πλάκα,  $A$  είναι το εμβαδό της επιφάνειας της μοναδιαίας κυψελίδας,  $E_{bulk}$  είναι η ενέργεια ανά άτομο σε ένα bulk.

$$\gamma = \frac{NE_{N-1} - (N-1)E_N}{2A} \quad (13)$$

Όπου  $E_N$ ,  $E_{N-1}$  η ενέργεια της επιφάνειας που αποτελείται από  $N$  και  $N-1$  επίπεδα.

### 5.3 Ολική ενέργεια και επιφανειακή τάση των επιφανειών (100), (110) και (111) του χρυσού

Εδώ υπολογίζουμε την επιφανειακή τάση των επιφανειών χρυσού (100), (110), (111) για διάφορες τιμές των kpoints. Για τους υπολογισμούς αυτούς χρησιμοποιήθηκε η θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας (DFT) η οποία



εκτελέστηκε μέσω του πακέτου GPAW. Στη μοντελοποίηση χρησιμοποιήθηκε η προσέγγιση τοπικής πυκνότητας (LDA, Local Density Approximation). Όσον αφορά στην τιμή της πλεγματικής σταθεράς επιλέχθηκε η πειραματική τιμή  $a = 4.08 \text{ \AA}$ . Οι πλάκες μεταξύ τους χωρίζονται από κενό  $7,5 \text{ \AA}$ . Για την εξαγωγή του αποτελέσματος χρησιμοποιήθηκαν επιφάνειες επιπέδων  $N = 4$  και  $N = 5$ . Ενώ τα *gpoints* ήταν τέτοια ώστε το  $h \sim 0,2$ . Οι ενεργειακές ζώνες ορίστηκαν από τον ακόλουθο τύπο:

$$n\text{bands} = N \cdot 10 \quad (14)$$

όπου  $N$  ο αριθμός των επιπέδων από τα οποία αποτελείται η επιφάνεια. Στους πίνακες 1, 2 και 3 παρουσιάζεται η ενέργεια των επιφανειών 100, 110 και 111 αντίστοιχα, επιπέδων 4 και 5 για διάφορες τιμές των *kpoints*.

Surface	Layers	kpoints	Energy(eV)
100	4	( 6, 6, 1)	-16.25714
	4	( 8, 8, 1)	-16.23399
	4	(10, 10, 1)	-16.23060
	4	(12, 12, 1)	-16.21967
	4	(14, 14, 1)	-16.22247
100	5	( 6, 6, 1)	-20.62499
	5	( 8, 8, 1)	-20.67783
	5	(10, 10, 1)	-20.66469
	5	(12, 12, 1)	-20.66572
	5	(14, 14, 1)	-20.65996

**Πίνακας 1:** Ολική ενέργεια της πλάκας χρυσού 100, που περιέχει 4 και 5 επίπεδα ατόμων, για διάφορες τιμές του αριθμού των *kpoints*.

Surface	Layers	kpoints	Energy(eV)
110	4	( 6, 6, 1)	-15.47770
	4	( 8, 8, 1)	-15.44208
	4	(10, 10, 1)	-15.45507
	4	(12, 12, 1)	-15.46259
	4	(14, 14, 1)	-15.45989
110	5	( 6, 6, 1)	-19.92373
	5	( 8, 8, 1)	-19.93536
	5	(10, 10, 1)	-19.91859
	5	(12, 12, 1)	-19.92665
	5	(14, 14, 1)	-19.93119

**Πίνακας 2 :** Ολική ενέργεια της πλάκας χρυσού 110, που περιέχει 4 και 5 επίπεδα ατόμων, για διάφορες τιμές του αριθμού των kpoints

Surface	Layers	kpoints	Energy(eV)
111	4	( 6, 6, 1)	-16.81791
	4	( 8, 8, 1)	-16.83667
	4	(10, 10, 1)	-16.81706
	4	(12, 12, 1)	-16.80738
	4	(14, 14, 1)	-16.79566
111	5	( 6, 6, 1)	-21.30650
	5	( 8, 8, 1)	-21.25972
	5	(10, 10, 1)	-21.24778
	5	(12, 12, 1)	-21.26876
	5	(14, 14, 1)	-21.27555

**Πίνακας 3 :** Ολική ενέργεια της πλάκας χρυσού 111, που περιέχει 4 και 5 επίπεδα ατόμων, για διάφορες τιμές του αριθμού των kpoints

Στον πίνακα 4 παρουσιάζεται η επιφανειακή τάση για διάφορες τιμές των kpoints σε κάθε επιφάνεια και με βάση τα στοιχεία των προηγούμενων πινάκων. Ο τύπος που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της επιφανειακής τάσης είναι ο τύπος (2).

Surfaces	Kpoints	Surface Tension $\left(\frac{J}{m^2}\right)$
100	( 6, 6, 1)	1.16857
	( 8, 8, 1)	1.48337
	(10, 10, 1)	1.44910
	(12, 12, 1)	1.50566
	(14, 14, 1)	1.47001
110	( 6, 6, 1)	3.13903
	( 8, 8, 1)	3.44474
	(10, 10, 1)	3.26505
	(12, 12, 1)	3.25775
	(14, 14, 1)	3.30084
111	( 6, 6, 1)	1.26288
	( 8, 8, 1)	0.95071
	(10, 10, 1)	1.00659
	(12, 12, 1)	1.15419
	(14, 14, 1)	1.24893

**Πίνακας 4 :** Επιφανειακή τάση των επιφανειών 100, 110, 111 του χρυσού, που περιέχουν 4 και 5 επίπεδα ατόμων, για διάφορες τιμές του αριθμού των kpoints.

Κρατώντας έναν σταθερό αριθμό kpoints για κάθε επιφάνεια, υπολογίστηκε η επιφανειακή τάση των επιφανειών 100, 110, 111 για διάφορα gpoints. Τα gpoints επιλέχθηκαν έτσι ώστε η παράμετρος  $h$  να κυμαίνεται κοντά στην τιμή 0.2 . Στην επιλογή των gpoints χρήσιμος είναι ο παρακάτω τύπος ο οποίος συνδέει τα gpoints την παράμετρο  $h$  και το μέτρο του διανύσματος της μοναδιαίας κυψελίδας.

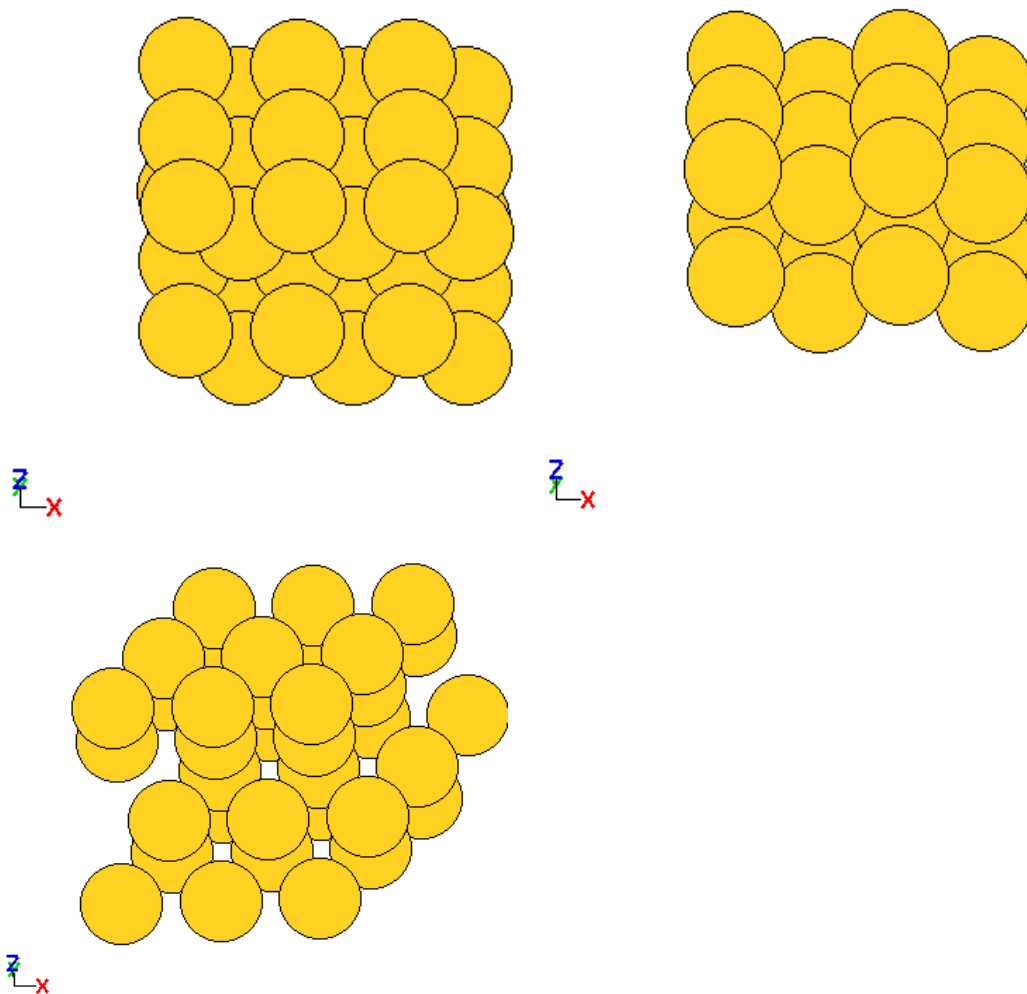
$$h = \frac{|r_i|}{gpts}$$

όπου  $i = x, y, z$ . Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 5.

Surfaces	kpoints	N	gpoints	$h_x$	$h_y$	$h_z$	Surface Tension ( $J/m^2$ )	Surface Tension ( $eV/\text{\AA}^2$ )
100	(14, 14, 1)	4	(16, 16, 104)	0.18	0.18	0.203	1.46999	0.09176
		5	(16, 16, 116)	0.18	0.18	0.199		
		4	(16, 16, 112)	0.18	0.18	0.188	1.46887	0.09169
		5	(16, 16, 120)	0.18	0.18	0.193		
		4	(16, 16, 120)	0.18	0.18	0.176	1.38044	0.08617
		5	(16, 16, 136)	0.18	0.18	0.17		
		111	(10, 10, 1)	4	(16, 16, 112)	0.18	0.18	0.197
5	(16, 16, 128)			0.18	0.18	0.191		
4	(16, 16, 120)			0.18	0.18	0.184	0.97706	0.06099
5	(16, 16, 136)			0.18	0.18	0.18		
4	(16, 16, 128)			0.18	0.18	0.172	1.08024	0.06743
5	(16, 16, 144)			0.18	0.18	0.17		
110	(10, 10, 1)			4	(20, 16, 96)	0.20	0.18	0.201
		5	(20, 16, 104)	0.20	0.18	0.199		

**Πίνακας 5 :** Επιφανειακή τάση των επιφανειών (100), (110), και (111) του χρυσού που περιέχουν 4 και 5 επίπεδα ατόμων.

Από τους πίνακες 4 και 5 παρατηρούμε ότι οι τιμές της επιφανειακής τάσης της επιφάνειας (111) είναι σχετικά κοντά με το αποτέλεσμα των Z. Crljen, P. Lazic, D.Sokcevic, and R. Brako που είναι  $1.28 \text{ J/m}^2$  μέσω της DFT, του πακέτου DACAPO και της προσέγγισης LDA[22] και των Nicholas E. Singh-Miller\* and Nicola Marzari που είναι  $1.04 \text{ J/m}^2$  με προσέγγιση LDA. Για τις επιφάνειες (100) και (110) οι τελευταίοι αναφέρουν την επιφανειακή τάση στις τιμές  $1.39 \text{ J/m}^2$  και  $1.55 \text{ J/m}^2$ , αντίστοιχα [23].



**Εικόνα 3 :** Η επιφάνεια (100) του χρυσού (επάνω αριστερά), η επιφάνεια (110) του χρυσού (επάνω δεξιά), η επιφάνεια (111) του χρυσού (κάτω αριστερά).

Επιπλέον στον πίνακα 6 παρουσιάζονται και οι λόγοι των επιφανειακών τάσεων των επιφανειών (100) και (110) προς την επιφανειακή τάση της επιφάνειας (111) του χρυσού. Οι επιφανειακές τάσεις επιλέχτηκαν από τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα 5 με κριτήριο η παράμετρος  $h$  να είναι κοντά στην τιμή 0.2 αλλά ταυτόχρονα η τιμές της στον κάθε άξονα να είναι κοντά μεταξύ τους.

Surfaces	N	gpoints	Surface Tension ( $J/m^2$ )	$\frac{\gamma_{100}}{\gamma_{111}}$
100	4 5	(16, 16, 104) (16, 16, 116)	1.46999	1.50
111	4 5	(16, 16, 112) (16, 16, 128)	0.97594	
				$\frac{\gamma_{110}}{\gamma_{111}}$
110	4 5	(20, 16, 96) (20, 16, 104)	3.25206	1.66
111	4 5	(16, 16, 112) (16, 16, 128)	0.97594	

**Πίνακας 6 :** Λόγοι των επιφανειακών τάσεων των επιφανειών (100), (110), προς την επιφανειακή τάση της επιφάνειας (111) του χρυσού.  $\gamma_{100}$ ,  $\gamma_{110}$  και  $\gamma_{111}$  είναι οι επιφανειακές τάσεις των επιφανειών (100), (110) και (111) του χρυσού.

Παρακάτω υπολογίζεται η επιφανειακή τάση της επιφάνειας του χρυσού (111) για διάφορα επίπεδα. Για τους υπολογισμούς αυτούς χρησιμοποιήθηκε η θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας (DFT) η οποία εκτελέστηκε μέσω του πακέτου GPAW. Στη μοντελοποίηση της επιφάνειας αυτή τη φορά χρησιμοποιήθηκε η προσέγγιση γενικευμένης βαθμίδας (GGA, Generalized Gradient Approximation) ενώ δυναμικό ανταλλαγής και αυτοσυσχέτισης ορίστηκε το RPBE. Ο τύπος που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της επιφανειακής τάσης είναι ο τύπος (1).

Η ολική ενέργεια της επιφάνειας υπολογίστηκε τόσο για την πειραματική τιμή  $\alpha = 4.08 \text{ \AA}$  όσο και για την θεωρητική τιμή  $\alpha = 4.22 \text{ \AA}$ . Οι πλάκες μεταξύ τους χωρίζονται από κενό  $7,5 \text{ \AA}$ . Οι ενεργειακές ζώνες ορίστηκαν από τον ακόλουθο τύπο:

$$n_{bands} = 11 \cdot \frac{N}{2} + 30 \quad (15)$$

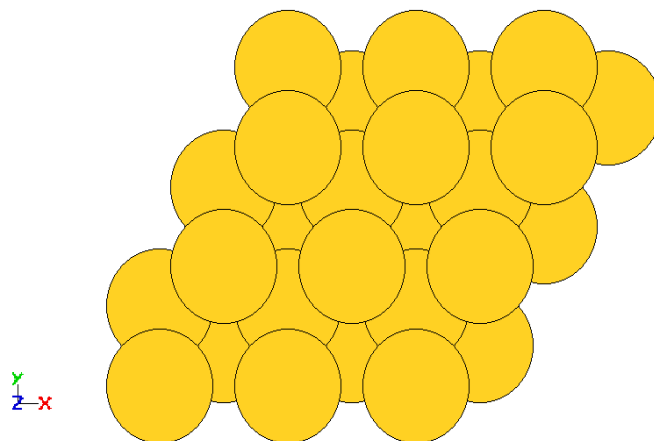
όπου  $N$  ο αριθμός των ατόμων από τα οποία αποτελείται η επιφάνεια.

Τα *groints* επιλέχθηκαν έτσι ώστε η παράμετρος  $h$  να κυμαίνεται κοντά στην τιμή  $0.2$  ενώ τα *kpoints* της επιφάνειας (111) ορίστηκαν  $(10 \times 10 \times 1)$ . Εξετάστηκαν επιφάνειες (111) που αποτελούνταν από άτομα  $N = 4$  έως  $N = 10$ .

Ο όρος της ολικής ενέργειας του bulk του χρυσού  $E_{bulk}$  του τύπου (1) προκύπτει από ξεχωριστό υπολογισμό του bulk του χρυσού με το πακέτο GPAW. Και σε αυτή τη μοντελοποίηση χρησιμοποιήθηκε η προσέγγιση γενικευμένης βαθμίδας (GGA, Generalized Gradient Approximation) και το δυναμικό ανταλλαγής και αυτοσυσχέτισης ορίστηκε το RPBE. Ο υπολογισμός της ολικής ενέργειας πραγματοποιήθηκε για την πειραματική και για την θεωρητική τιμή της πλεγματικής σταθεράς. Τα *kpoints* ορίστηκαν  $(10 \times 10 \times 10)$  ενώ τα *groints*  $(16 \times 16 \times 16)$  ώστε το  $h$  να είναι κοντά στην τιμή  $0.2$ . Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους πίνακες 7 και 8.

Surface	Lattice constant (Å)	$E_{\text{bulk}}$ (eV)	$E_{\text{slab}}$ (eV)	N	Surface Tension ( $\text{J}/\text{m}^2$ )
(111)	4.08	-2.5382	-9.84186	4	0.36
			-12.34953	5	0.38
			-14.91879	6	0.34
			-17.44236	7	0.36
			-19.98833	8	0.35
			-22.52259	9	0.36
			-25.06402	10	0.35

**Πίνακας 7 :** Επιφανειακή τάση της επιφάνειας (111) για 4 έως 10 επίπεδα ατόμων. Χρησιμοποιήθηκε η πειραματική τιμή της πλεγματικής σταθεράς.  $E_{\text{bulk}}$  είναι η ολική ενέργεια του bulk χρυσού και  $E_{\text{slab}}$  η ολική ενέργεια της πλάκας του χρυσού και N τα επίπεδα.



**Εικόνα 4 :** η κάτοψη της επιφάνειας (111) του χρυσού.



Στον πίνακα 7, κατά τον υπολογισμό της επιφανειακής τάσης, χρησιμοποιήθηκε η πειραματική τιμή της πλεγματικής σταθεράς τόσο για την εξαγωγή της ολικής ενέργειας της επιφάνειας όσο και για την εξαγωγή της ολικής ενέργειας του bulk του χρυσού. Στον πίνακα 8 χρησιμοποιήθηκε η θεωρητική τιμή της πλεγματικής σταθεράς.

Surface	Lattice constant (Å)	$E_{\text{bulk}}$ (eV)	$E_{\text{slab}}$ (eV)	N	Surface Tension ( $\text{J}/\text{m}^2$ )
(111)	4.22	-2.61426	-9.95974	4	0.50
			-12.55862	5	0.51
			-15.19901	6	0.48
			-17.80082	7	0.49
			-20.42143	8	0.48
			-23.04324	9	0.46
			-25.66323	10	0.45

**Πίνακας 8 :** Επιφανειακή τάση της επιφάνειας (111) για 4 έως 10 επίπεδα ατόμων. Χρησιμοποιήθηκε η θεωρητική τιμή της πλεγματικής σταθεράς.  $E_{\text{bulk}}$  είναι η ολική ενέργεια του bulk χρυσού και  $E_{\text{slab}}$  η ολική ενέργεια της πλάκας του χρυσού και N τα επίπεδα.

Στον πίνακα 8 παρατηρούμε ότι η τιμή της επιφανειακής τάσης είναι σχετικά κοντά με την τιμή  $0.7 \text{ J}/\text{m}^2$  του Georgios D. Barmparis[15] που επιτεύχθηκε μέσω της GGA και του PW91. Με τις ίδιες προσεγγίσεις υπολογίστηκε και η τιμή  $0.8 \text{ J}/\text{m}^2$  των Z. Crljen, P. Lazic, D.Sokcevic, and R. Brako [22]. Με προσέγγιση PBE υπολογίστηκε και η τιμή  $0.74 \text{ J}/\text{m}^2$  των Nicholas E. Singh-Miller\* and Nicola Marzari[23].

## 5.4 Προσρόφηση θειολών σε επιφάνειες χρυσού

Τις τελευταίες δεκαετίες αυτό-συγκροτούμενα μονοστρώματα (Self-assembled monolayers, SAMs) αλκανοθειολών σε μεταλλικά υποστρώματα έχουν προσελκύσει το έντονο ενδιαφέρον, ως τεχνολογική πρόκληση στους τομείς της φυσικής της χημείας της βιολογίας και της επιστήμης των υλικών. Τα SAMs είναι καλά οργανωμένα μοριακά συστήματα που δημιουργούνται αυθόρμητα με προσρόφηση οργανικών μορίων πάνω σε μεταλλικά υποστρώματα επιφανειών ή νανοσωματιδίων. Τα αυτό-συγκροτούμενα μονοστρώματα χρησιμεύουν ως δομικά ή λειτουργικά τμήματα αισθητήρων και βιοαισθητήρων, ως προστατευτικά για την επιφάνεια νανοδομών και ως επιστρώσεις για προστασία κατά της διάβρωσης, χρησιμοποιούνται επίσης σε συστήματα drug delivery και σε μοριακές ηλεκτρονικές συσκευές.

Οι αλκανοθειόλες είναι τα μόρια που χρησιμοποιούνται πιο συχνά για την δημιουργία των SAMs και ο χρυσός το πιο σύνηθες υπόστρωμα λόγω του ισχυρού δεσμού που πραγματοποιείται μεταξύ του ατόμου του θείου της αλκανοθειόλης και του ατόμου του χρυσού. Ο δεσμός θείου-χρυσού είναι ισχυρός ομοιοπολικός δεσμός της τάξης των 45 kcal/mol. Σε πολλές εφαρμογές η δομή και η χημεία της διεπιφάνειας S-Au είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς ελέγχει τις ιδιότητες του συστήματος. Ως εκ τούτου, πολλοί ερευνητές έχουν επικεντρωθεί στην κατανόηση της φύσης αυτής διεπαφής τόσο σε επίπεδες επιφάνειες όσο και σε επιφάνειες νανοσωματιδίων (curved surfaces). Ωστόσο παρά τις σημαντικές, θεωρητικές και πειραματικές προσπάθειες που γίνονται χρησιμοποιώντας διάφορες εξελιγμένες τεχνικές, η διεπιφανειακή χημεία S-Au σε ατομικό επίπεδο παραμένει από τα πιο αμφιλεγόμενα θέματα στους τομείς των νανοεπιστημών.

## 5.5 Προσρόφηση μορίου SH στις επιφάνειες (111) και (211) του χρυσού

Οι επιφάνειες του χρυσού αποτελούν μία ιδανική πλατφόρμα πάνω στην οποία μπορούν να προσροφηθούν διάφορα οργανικά μόρια. Είναι γνωστό ότι το άτομο του θείου πραγματοποιεί ισχυρό δεσμό με μία επιφάνεια χρυσού. Εδώ υπολογίζουμε την ενέργεια προσρόφησης του μορίου SH πάνω στις επιφάνειες (111) και (211) του χρυσού σε θέση bridge. Όλοι οι υπολογισμοί βασίστηκαν στην θεωρία συναρτησιακού πυκνότητας (DFT) η οποία εκτελέστηκε μέσω του πακέτου GPAW. Η ενέργεια προσρόφησης του μορίου SH σε οποιαδήποτε επιφάνεια μπορεί να δοθεί από τον παρακάτω τύπο.

$$E_{ads} = E_{surf-SH} - E_{surf} - E_{SH} \quad (14)$$

όπου  $E_{ads}$  η ενέργεια προσρόφησης,  $E_{surf-SH}$  η ολική ενέργεια του συστήματος επιφάνειας – προσροφημένου μορίου,  $E_{surf}$  η ολική ενέργεια της επιφάνειας χωρίς το μόριο και  $E_{SH}$  η ολική ενέργεια του μορίου.

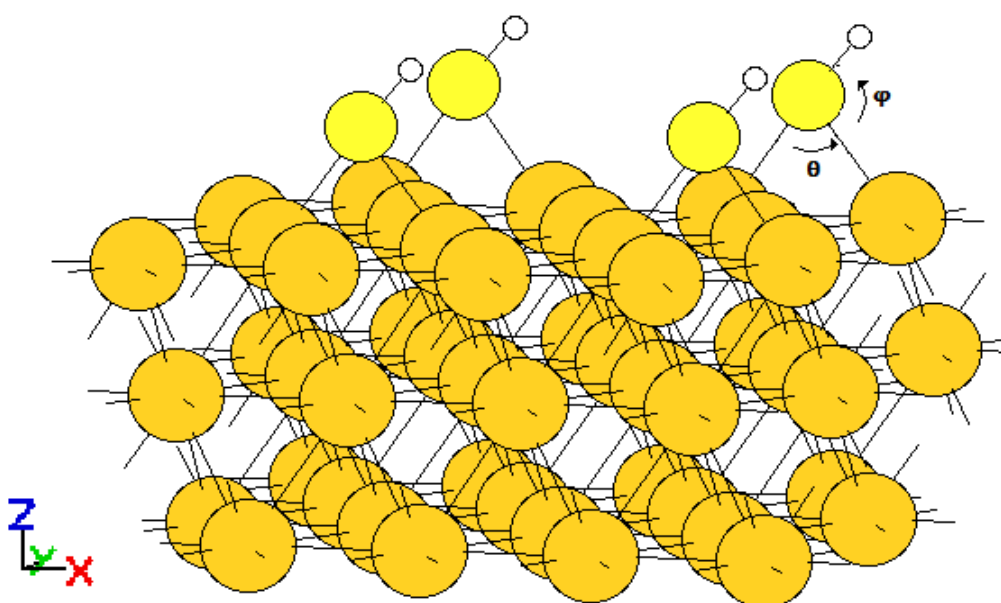
Στη μοντελοποίηση της ολικής ενέργειας του μορίου,  $E_{SH}$ , της ολικής ενέργειας της επιφάνειας  $E_{surf}$ , αλλά και της ολικής ενέργειας του συστήματος μορίου-επιφάνειας  $E_{surf-SH}$ , χρησιμοποιήθηκε η προσέγγιση γενικευμένης βαθμίδας (GGA, Generalized Gradient Approximation) και δυναμικό ανταλλαγής και αυτοσυσχέτισης ορίστηκε το RPBE.

Ο υπολογισμός για την ολική ενέργεια του μορίου SH εκτελέστηκε χρησιμοποιώντας μοναδιαία κυψελίδα διαστάσεων  $(16 \times 16 \times 16)$  Å. Τα kpoints ορίστηκαν  $(1 \times 1 \times 1)$  ενώ τα gpoints  $(80, 80, 80)$  ώστε  $h \sim 0.2$ . Η ολική ενέργεια της επιφάνειας (111) και (211) του χρυσού  $E_{surf}$ , του τύπου (3) προκύπτει χρησιμοποιώντας κενό 6 Å πάνω και κάτω από την επιφάνεια. Για την επιφάνεια (111) χρησιμοποιήθηκαν  $(32, 28, 88)$  gpoints ενώ για την (211) χρησιμοποιήθηκαν  $(32, 40, 104)$ . Το σύστημα μορίου επιφάνειας προσομοιώθηκε κρατώντας σταθερή την επιφάνεια του χρυσού και χαλαρώνοντας το προσροφημένο μόριο SH. Για το σύστημα (111)-SH

χρησιμοποιήθηκαν (32, 28, 112) groints ενώ για το σύστημα (211)-SH χρησιμοποιήθηκαν (32, 40, 120). Η επιφάνειες χωρίζονται με 6 Å κατά τον άξονα z πάνω και κάτω. Τόσο στους υπολογισμούς της ολικής ενέργειας της επιφάνειας όσο και της ολικής ενέργειας του συστήματος επιφάνεια μόριο, η (111) αποτελείται από 3 επίπεδα με 4 άτομα το καθένα και η (211) αποτελείται από 9 επίπεδα από 2 άτομα το καθένα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 9.

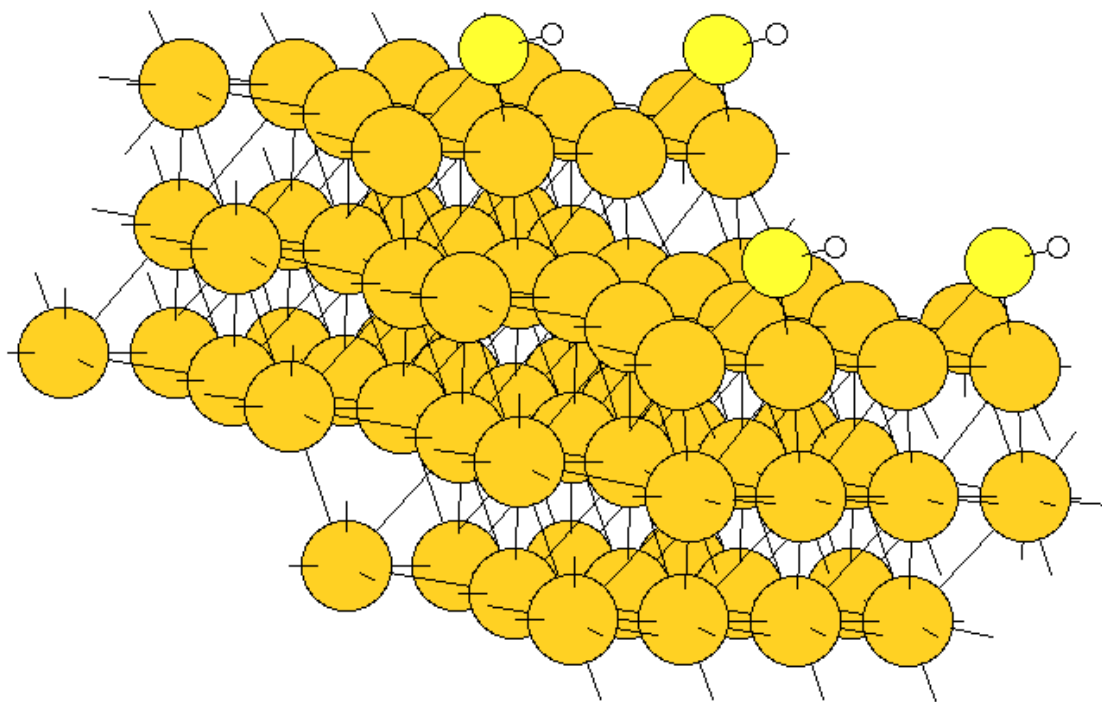
Surfaces	$E_{Au-SH}$ (eV)	$E_{Au}$ (eV)	$E_{SH}$ (eV)	$d_{Au-S}$ (Å)	$d_{S-H}$ (Å)	$E_{ads}$ (eV)
111	-35.06868	-29.35557	-5.57576	2.535	1.36	-1.14
211	-51.19348	-43.51808	-5.57576	2.65	1.37	-2.10

**Πίνακας 9 :** Ενέργεια προσρόφησης του μορίου SH στις επιφάνειες χρυσού (111) και (211) σε θέση bridge.  $E_{Au-SH}$  είναι η ολική ενέργεια του συστήματος επιφάνεια-μορίου,  $E_{Au}$  η ολική ενέργεια της επιφάνειας και  $E_{SH}$  η ολική ενέργεια του μορίου. Οι όροι  $d_{Au-S}$  και  $d_{S-H}$  είναι το μήκος του δεσμού θείου-χρυσού και θείου-υδρογόνου αντίστοιχα.  $E_{ads}$  είναι η ενέργεια προσρόφησης.



**Εικόνα 5 :** Προσρόφηση μορίου SH σε θέση bridge στην επιφάνεια χρυσού (111).

Στην επιφάνεια (111) του χρυσού η γωνία που δημιουργείται μεταξύ του θείου και των δύο ατόμων του χρυσού με τα οποία κάνει δεσμό σε θέση bridge είναι  $\varphi_{Au-S-Au} = 71.2^\circ$ , ενώ η γωνία μεταξύ υδρογόνου, θείου και χρυσού είναι  $\varphi_{Au-S-H} = 102.5^\circ$ .



**Εικόνα 6 :** Προσρόφηση μορίου SH σε θέση bridge στην επιφάνεια χρυσού (211).

Αντίστοιχα, στην επιφάνεια (211) η γωνία που δημιουργείται μεταξύ του θείου και των δύο ατόμων του χρυσού είναι  $\varphi_{Au-S-Au} = 68.4^\circ$ , ενώ η γωνία μεταξύ υδρογόνου, θείου και χρυσού είναι  $\varphi_{Au-S-H} = 106.7^\circ$

Για την επιφάνεια (111) η ενέργεια προσρόφησης βρίσκεται σχετικά κοντά στην τιμή που υπολόγισαν οι J. Gottschalck και B. Hammer [24],  $-1.60$  eV μέσω της GGA και της προσέγγισης RPBE, και με γεωμετρία συστήματος  $d_{S-H} = 1.36 \text{ \AA}$ ,  $\varphi_{Au-S-H} = 99.2^\circ$  και  $d_{Au-S} = 2.55 \text{ \AA}$  σε θέση προσρόφησης bridge.

## 6. Ατομιστική προσομοίωση Monte Carlo για τη μελέτη του δεσμού S-Au σε επιφάνειες χρυσού

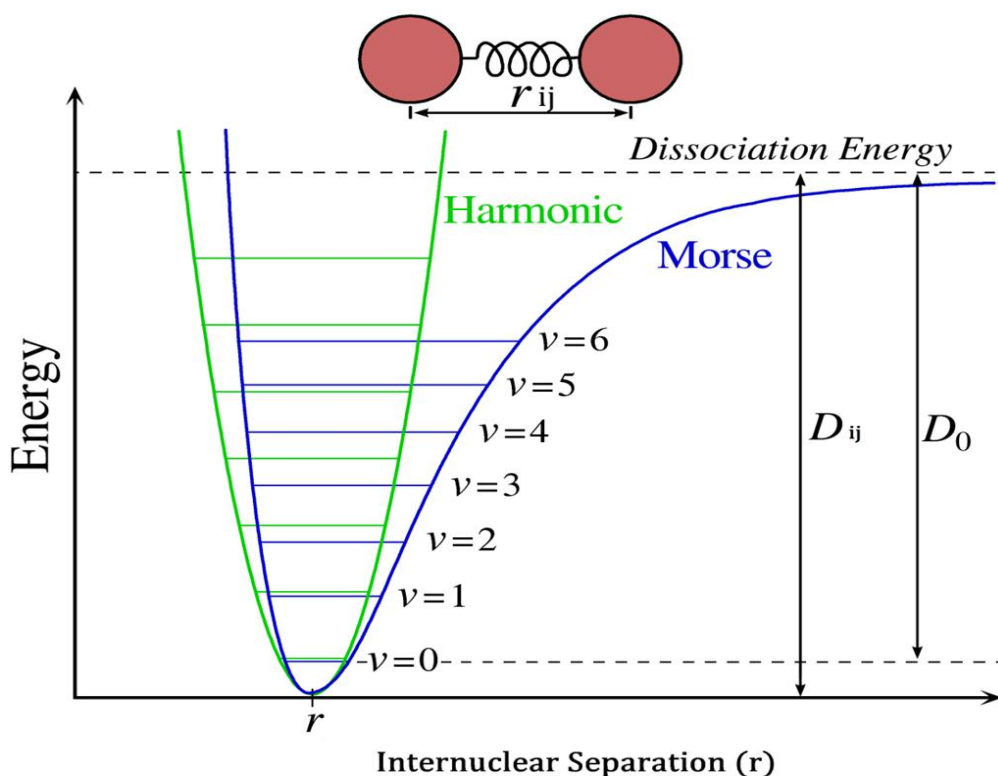
Στόχος αυτού του μέρους της έρευνας ήταν η εύρεση ενός ατομιστικού πεδίου δυνάμεων το οποίο να περιγράφει τη δεσμική αλληλεπίδραση για το ζεύγος μόριο-επιφάνεια χρησιμοποιώντας λεπτομερείς DFT υπολογισμούς. Συγκεκριμένα εδώ η δεσμική αλληλεπίδραση αφορά στο άτομο του θείου και στις διάφορες επιφάνειες του χρυσού στις οποίες αυτό προσροφάται. Ο αλληλεπίδραση θείου-χρυσού εκφράστηκε μέσω του δυναμικού Morse.

### 6.1 Δυναμικό Morse

Το δυναμικό Morse αποτελεί μία καλή προσέγγιση της αλληλεπίδρασης μορίου-επιφάνειας. Η συνάρτηση δυναμικού όταν αυτή χρησιμοποιείται στη μοντελοποίηση ατόμου-επιφάνειας έχει την μορφή :

$$V(r) = D_{ij} \left( e^{-2a_{ij}(r_{ij}-r_{0ij})} - 2e^{-a_{ij}(r_{ij}-r_{0ij})} \right) \quad (15)$$

όπου  $r_{ij}$  η απόσταση μεταξύ των ατόμων του δεσμού,  $r_{0ij}$  η απόσταση ισορροπίας του δεσμού,  $D_{ij}$  το βάθος του πηγαδιού (όταν  $r_{ij} = r_{0ij}$ ) και η παράμετρος  $a$  ελέγχει το πλάτος του δυναμικού (όσο μικρότερο το  $a$ , τόσο μεγαλύτερο το πηγάδι). Οι δείκτες  $i, j$  δηλώνουν τα άτομα των οποίων την αλληλεπίδραση εκφράζει το δυναμικό. Στην περίπτωση αυτή  $i$  είναι το άτομο του χρυσού και  $j$  το άτομο του θείου. Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται η ενέργεια ενός διατομικού μορίου συναρτήσει της διαπυρηνικής απόστασης με την έκφραση δυναμικού κατά Morse και η διαφορά αυτού από το δυναμικό αρμονικού ταλαντωτή.































**Εικόνα 7 :** Επίπεδα ενέργειας σύμφωνα με την έκφραση δυναμικού κατά Morse και σύγκριση με το αρμονικό δυναμικό. Η διαφορά των επιπέδων ενέργειας δυναμικού ( $\nu$ ) μειώνεται καθώς η ενέργεια πλησιάζει το όριο ενέργειας διάστασης. Η ενέργεια διάστασης  $D_{ij}$  είναι μεγαλύτερη από την πραγματική τιμή ενέργειας που απαιτείται για τον αποχωρισμό (διάσπαση)  $D_0$  λόγω του μηδενικού σημείου ενέργειας του κατώτατου επιπέδου ταλάντωσης ( $\nu = 0$ ).

Το δυναμικό Morse είναι συνδυασμός ενός απωστικού όρου(ο πρώτος όρος) για μικρές τιμές της απόστασης  $r$  των σωματιδίων και ενός ελκτικού όρου(ο δεύτερος) για μεγάλες τιμές της απόστασης τους.

## 6.2 Μελέτη δεσμού S-Au με χρήση της μεθόδου Προσομοιωμένης Ανόπτησης

Σκοπός της μελέτης είναι η εύρεση του κατάλληλου σετ παραμέτρων του δυναμικού Morse, που να περιγράφουν καλύτερα τα DFT δεδομένα. Η διαδικασία της προσέγγισης αυτής περιγράφεται παρακάτω. Η ενέργεια

προσρόφησης του μορίου  $CH_3S$  σε διάφορες επιφάνειες του χρυσού και σε συνάρτηση με την απόσταση θείου-χρυσού λαμβάνονται από λεπτομερείς ab initio DFT υπολογισμούς. Τα δεδομένα αυτά χρησιμοποιούνται ως είσοδος στην διαδικασία της προσομοίωσης. Τα δεδομένα DFT παρατίθενται στον πίνακα 10.

Surface	Microfacet notation	A	z	Configuration	$E_{ads}$ (eV)	$\phi_{Au-S-Au}$ degrees	$\theta_{Au-S-C}$ degrees	$d_{Au-S}$ (Å)	$d_{S-C}$ (Å)	Adsorption Sites	Relaxed configuration
100	-	35.62	8.0	b-t-t	-0.57	79.7	110.1	2.46	1.85		
				b-t-a	-0.52	79.6	108.7	2.47	1.85		
				h-t-p	-0.20	70.7	125.0	2.67	1.86		
				t-t-a	0.06	-	108.1	2.39	1.84		
110	-	37.78	7.0	b-t-a	-0.71	79.0	109.1	2.46	1.85		
		50.37		b-t-a	-0.709	77.8	108.1	2.45	1.85		
		50.37		b-t-t	-0.708	78.6	105.1	2.44	1.84		
		50.37		t-t-t	-0.23	-	107.0	2.35	1.84		
111	-	30.85	9.0	b-t-a	-0.153	76.3	110.1	2.52	1.85		
				b-t-t	-0.146	77.2	111.6	2.52	1.85		
				t-t-t	0.12	-	109.7	2.40	1.83		
				h-t-p	0.13	67.9	135.6	2.61	1.87		
310	3(100)x(110)	56.32	7.0	b-l-t	-0.59	84.9	109.0	2.45	1.85		
		28.16	7.0	b-l-t	-0.47	80.6	110.7	2.47	1.84		
		28.16	6.0	t-l-t	-0.22	-	108.7	2.34	1.83		
210	2(100)x(110) or 2(110)x(100)	59.73	7.5	b <sub>1</sub> -u-t	-0.54	81.3	108.0	2.47	1.84		
		59.73	7.5	b <sub>2</sub> -u-t	-0.49	77.1	107.8	2.47	1.84		
		59.73	6.0	t-l-a	-0.28	-	106.3	2.34	1.83		
		39.82	6.0	t-l-a	-0.27	-	105.9	2.35	1.84		
320	3(110)x(100)	64.21	7.5	b <sub>2</sub> -l-t	-0.511	81.8	109.2	2.46	1.84		
			6.5	b <sub>1</sub> -u-a	-0.508	81.4	116.1	2.44	1.85		
			6.0	t-l-a	-0.24	-	105.4	2.34	1.83		
			6.0	t-l-t	-0.21	-	109.2	2.35	1.84		
311	2(100)x(111) or 2(111)x(100)	59.06	7.0	b-l-t	-0.75	81.1	106.2	2.43	1.84		
				b-l-a	-0.71	80.6	106.2	2.43	1.85		
211	3(111)x(100)	43.62	7.0	b-l-t	-0.75	80.6	106.6	2.44	1.84		
				b-l-a	-0.73	80.7	106.9	2.43	1.85		
				b-u-t	-0.72	80.0	105.1	2.44	1.85		
				t-l-a	-0.19	-	105.8	2.37	1.84		
				87.24	b-l-t	-0.81	85.3	107.4	2.45		
322	5(111)x(100)	73.43	7.0	b-l-t	-0.79	80.9	107.7	2.43	1.84		
				t-l-t	-0.17	-	106.8	2.35	1.84		
331	3(111)x(111)	77.63	7.0	b-l-t	-0.72	77.1	103.8	2.46	1.84		
				b-l-a	-0.69	76.5	105.3	2.46	1.84		
				b-u-a	-0.67	76.1	107.5	2.47	1.85		
221	4(111)x(111)	53.43	7.0	b-l-t	-0.68	76.3	107.5	2.47	1.84		
				b-l-a	-0.64	75.8	108.4	2.47	1.85		
				t-l-t	-0.18	-	107.5	2.36	1.83		
332	6(111)x(111)	83.53	7.0	b-l-t	-0.64	77.3	107.2	2.46	1.84		
				t-l-t	-0.15	-	107.8	2.36	1.84		
321	-	99.95	7.0	b <sub>2</sub> -l-t	-0.75	80.9	106.6	2.45	1.84		
			7.0	b <sub>1</sub> -l-t	-0.66	78.0	106.3	2.47	1.84		
			6.0	t-l-t	-0.32	-	105.5	2.34	1.85		
421	-	81.61	6.5	b <sub>3</sub> -l-t	-0.79	83.0	106.6	2.44	1.84		
			7.0	b <sub>1</sub> -l-t	-0.65	75.9	106.8	2.47	1.84		

**Πίνακας 10 :** Δεδομένα DFT όπου  $E_{ads}$  η ενέργεια προσρόφησης του μορίου  $CH_3S$  και  $d_{Au-S}$  η απόσταση δεσμού θείου χρυσού.



Έπειτα επιλέγονται οι αρχικές τιμές των παραμέτρων του δυναμικού Morse για την αλληλεπίδραση μεταξύ μορίου-επιφάνειας. Υπολογίζεται η ενέργεια προσρόφησης για τις συγκεκριμένες παραμέτρους του πεδίου δυνάμεων. Στη συνέχεια μέσα από μία διαδικασία βελτιστοποίησης βασισμένη στη μέθοδο της προσομοιωμένης ανόπτωσης (Simulated Annealing) οι παράμετροι του πεδίου δυνάμεων που εκφράζουν την αλληλεπίδραση θείου-χρυσού επιλέγονται ώστε να ελαχιστοποιηθεί η συνάρτηση κόστους. Η συνάρτηση κόστους (σχέση 4) εκφράζει τη διαφορά μεταξύ των ενεργειών αλληλεπίδρασης των DFT και των κλασικών υπολογισμών για όλες τις διαφορετικές αποστάσεις και για όλες τις διαφορετικές επιφάνειες.

$$S = \sum_{i=1}^{nconf_s} \sum_{j=1}^{n_k} \{ [U_{ads}^{AT}(i, d_j) - U_{ads}^{DFT}(i, d_j)]^2 W(i, d_j) \} \quad (16)$$

Το πρώτο άθροισμα είναι πάνω σε όλες τις διαμορφώσεις ( $nconf_s$ ) του μορίου που προσροφάται. Ο όρος διαμορφώσεις περιλαμβάνει τις διαφορετικές θέσεις προσρόφησης, τους διαφορετικούς προσανατολισμούς του μορίου στις διαφορετικές επιφάνειες. Σ αυτόν τον υπολογισμό χρησιμοποιήθηκε μία θέση προσρόφησης, η θέση bridge, ενώ ο προσανατολισμός του μορίου είναι κάθετα προς την επιφάνεια. Το δεύτερο άθροισμα είναι πάνω σε όλες τις διαφορετικές αποστάσεις μορίου-επιφάνειας ( $n_k$ ) ανά διαμόρφωση.  $U_{ads}^{AT}(i, d_k)$  είναι οι κλασικές ενέργειες προσρόφησης για κάθε διαμόρφωση συναρτήσεως των αποστάσεων του μορίου από την επιφάνεια που λαμβάνονται χρησιμοποιώντας το σετ των παραμέτρων του πεδίου δυνάμεων.  $U_{ads}^{DFT}(i, d_k)$  είναι η ενέργειες προσρόφησης (για τις ίδιες διαμορφώσεις και αποστάσεις) που λαμβάνονται από λεπτομερείς υπολογισμούς από πρώτες αρχές.  $W(i, d_k)$  είναι τα βάρη που χρησιμοποιούνται για να διακρίνουν τη σπουδαιότητα διαφόρων στοιχείων των δεδομένων (αποστάσεις) στη διαδικασία βελτιστοποίησης. Τα βάρη είναι μαθηματικές συναρτήσεις που χρησιμοποιούνται κατά την εκτέλεση κάποιου αθροίσματος, ολοκληρώματος ή μέσου όρου για να δώσουν σε κάποια στοιχεία μεγαλύτερη 'βαρύτητα' από ότι σε κάποια άλλα στο ίδιο σετ. Στην περίπτωση που η συνάρτηση βάρους πάρει την τιμή 1, αυτό δηλώνει μη σταθμική κατάσταση στην οποία όλα τα στοιχεία έχουν την ίδια βαρύτητα.

Αρχικά αναζητήθηκε ένα σετ των παραμέτρων  $D_{ij}$ ,  $a_{ij}$ ,  $r_{ij}$  (το καλύτερο δυνατό) το οποίο να μπορεί να περιγράψει τα DFT δεδομένα (ενέργειες προσρόφησης) για όλες τις διαμορφώσεις (θέση προσρόφησης, προσανατολισμός και διαφορετικές επιφάνειες). Όσον αφορά τις θέσεις προσρόφησης χρησιμοποιήθηκε μόνο η θέση bridge αλλά και ένας προσανατολισμός του μορίου, το μόριο σε κάθετη διεύθυνση με την επιφάνεια. Ο μεγαλύτερος αριθμός επιφανειών για τον οποίο αναζητήθηκε ένα σετ παραμέτρων ήταν 14 επιφάνειες ( $nconf_s = 14$ ). Στη συνέχεια οι επιφάνειες ομαδοποιήθηκαν με κριτήριο την δομή τους και αναζητήθηκε ένα σετ παραμέτρων που να ικανοποιεί κάθε ομάδα.

### 6.3 Αποτελέσματα

Στην πρώτη δοκιμή η εύρεση πεδίου δυνάμεων πραγματοποιήθηκε για το δεσμό S-Au στις επιφάνειες χρυσού (100), (110), (111), (210), (211), (221), (310), (311), (320), (321), (322), (331), (332) και (421). Τα δεδομένα DFT που χρησιμοποιήθηκαν ως είσοδος ήταν οι ενέργειες προσρόφησης του μορίου  $CH_3S$  στις παραπάνω επιφάνειες και το μήκος δεσμού για κάθε προσρόφηση. Οι ενέργειες χρησιμοποιήθηκαν σε μονάδες kJ/mol ενώ αρχικά ήταν σε eV και το μήκος του δεσμού σε nm ενώ αρχικά ήταν σε Å. Επιπλέον ως είσοδος χρησιμοποιήθηκαν και οι συντεταγμένες των ατόμων επιφάνειας-θείου για κάθε επιφάνεια, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν στους DFT υπολογισμούς για την εξαγωγή της ενέργειας προσρόφησης  $U_{ads}^{DFT}(i, d_k)$ . Οι συντεταγμένες των ατόμων εισήχθησαν προκειμένου να υπολογιστεί κλασικά η νέα ενέργεια προσρόφησης  $U_{ads}^{AT}(i, d_k)$ . Όπως προαναφέρθηκε το πρώτο άθροισμα της συνάρτησης κόστους πραγματοποιήθηκε για  $nconf_s = 14$  διαφορετικές διαμορφώσεις (μία θέση προσρόφησης, ένας προσανατολισμός, ανά 14 επιφάνειες). Το δεύτερο άθροισμα υπολογίστηκε για μία απόσταση S-Au για κάθε διαμόρφωση. Σημαντικό για την διαδικασία βελτιστοποίησης είναι και η επιλογή των βαρών. Για το δυναμικό Morse χρησιμοποιούνται βάρη με την ίδια τιμή  $W(i, d_k) = 1$  για όλες τις διαμορφώσεις. Στον πίνακα 11 διακρίνονται τα αποτελέσματα.

Surfaces	$U_{ads}^{AT}$ $\left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)$	$U_{ads}^{DFT}$ $\left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)$	$D_{ij}$ $\left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)$	$r_{0ij}$ (nm)	$a$
100	-57.26699	-54.99664	2.058	0.1994	10.17
110	-50.75663	-68.50459			
111	-50.25708	-14.76226			
210	-69.03403	-52.10208			
211	-68.34655	-72.36400			
221	-76.08916	-65.61003			
310	-36.06840	-56.92635			
311	-60.33000	-72.36400			
320	-62.35227	-49.30401			
321	-50.39638	-72.36400			
322	-85.18537	-76.22342			
331	-81.69248	-69.46944			
332	-83.63353	-61.75062			
421	-60.77141	-76.22342			

**Πίνακας 11** : Ενέργεια προσρόφησης από κβαντικούς υπολογισμούς και ατομιστική προσομοίωση σε επιφάνειες του χρυσού.  $U_{ads}^{DFT}$  είναι οι ενέργειες προσρόφησης των DFT υπολογισμών ενώ  $U_{ads}^{AT}$  οι ενέργειες προσρόφησης που υπολογίστηκαν κλασσικά.  $D_{ij}$ ,  $r_{0ij}$  και  $a$  είναι οι παράμετροι του πεδίου δυνάμεων για τις οποίες ελαχιστοποιείται η συνάρτηση κόστους.

Όπως παρατηρούμε στον παραπάνω πίνακα οι παράμετροι του πεδίου δυνάμεων που ελαχιστοποιούν την συνάρτηση κόστους είναι οι  $D_{ij} = 2.0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ,  $r_{0ij} = 0.2$  nm και  $a = 10.6846$ . Η συνάρτηση κόστους στην περίπτωση και των 14 επιφανειών ελαχιστοποιείται στην τιμή  $S = 0.4091 \times 10^4$  μία τιμή αρκετά

μεγάλη. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το πεδίο δυνάμεων δεν μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά τα DFT δεδομένα.

Στην δεύτερη δοκιμή η εύρεση παραμέτρων του πεδίου δυνάμεων για την ελαχιστοποίηση της συνάρτησης κόστους πραγματοποιήθηκε για το δεσμό S-Au στις επιφάνειες χρυσού (310), (210) και (320). Στην περίπτωση αυτή το πρώτο άθροισμα της συνάρτησης κόστους πραγματοποιήθηκε για  $nconf s = 3$  διαφορετικές διαμορφώσεις (μία θέση προσρόφησης, ένας προσανατολισμός, ανά 3 επιφάνειες). Οι ενέργειες προσρόφησης και οι παράμετροι παρουσιάζονται στον πίνακα 12. Η ελάχιστη τιμή της συνάρτησης κόστους που επιτεύχθηκε για την ομάδα επιφανειών (210), (310) και (320) είναι  $S_{best} = 0.1934 \times 10^3$ .

Surfaces	$U_{ads}^{AT}$ $\left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)$	$U_{ads}^{DFT}$ $\left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)$	$D_{ij}$ $\left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)$	$r_{0ij}$ (nm)	$a$
210	-39.81408	-52.10208	1.308	0.172	9.477
310	-63.15409	-56.92635			
320	-51.19703	-49.30401			

**Πίνακας 12 :** Ενέργεια προσρόφησης από κβαντικούς υπολογισμούς και ατομιστική προσομοίωση σε επιφάνειες (310), (210) και (320) χρυσού.  $U_{ads}^{DFT}$  είναι οι ενέργειες προσρόφησης των DFT υπολογισμών.  $D_{ij}$ ,  $r_{0ij}$  και  $a$  είναι οι παράμετροι του πεδίου δυνάμεων για τις οποίες ελαχιστοποιείται η συνάρτηση κόστους.  $U_{ads}^{AT}$  οι ενέργειες προσρόφησης που υπολογίστηκαν για τις παραπάνω παραμέτρους.

Στον πίνακα 13 παρουσιάζεται το καλύτερο δυνατό σετ παραμέτρων του πεδίου δυνάμεων που ελαχιστοποιεί τη συνάρτηση κόστους για τις επιφάνειες (311), (211) και (322) του χρυσού. Όπως και στους προηγούμενους πίνακες έτσι και εδώ στην δεύτερη και την τρίτη στήλη βλέπουμε τη σύγκριση των ενεργειών προσρόφησης των DFT δεδομένων και αυτών που προέκυψαν μέσω της ατομιστικής προσομοίωσης. Η ελάχιστη τιμή της συνάρτησης κόστους που επιτεύχθηκε για την ομάδα επιφανειών (211), (311) και (322) είναι  $S_{best} = 0.9836 \times 10^2$ .

Surfaces	$U_{ads}^{AT}$ $\left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)$	$U_{ads}^{DFT}$ $\left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)$	$D_{ij}$ $\left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)$	$r_{0ij}$ (nm)	$a$
211	-63.94145	-72.36400	2.956	0.2475	10.14
311	-65.32429	-72.36400			
322	-81.55323	-76.22342			

**Πίνακας 13** : Παράμετροι πεδίου δυνάμεων και ενέργειες προσρόφησης DFT και κλασικών υπολογισμών για τις επιφάνειες (311), (211) και (322) του χρυσού.  $U_{ads}^{DFT}$  είναι οι ενέργειες προσρόφησης των DFT υπολογισμών και  $U_{ads}^{AT}$  οι ενέργειες προσρόφησης της ατομιστικής προσομοίωσης.  $D_{ij}$ ,  $r_{0ij}$  και  $a$  είναι οι παράμετροι του δυναμικού Morse.

Οι τελευταίοι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν για τις ομάδες επιφανειών (331), (221), (332) και (321), (421). Οι τιμές των παραμέτρων του πεδίου δυνάμεων για τις οποίες ελαχιστοποιήθηκε η συνάρτηση κόστους καθώς και οι τιμές των ενεργειών προσρόφησης  $U_{ads}^{DFT}$  και  $U_{ads}^{AT}$  για τις ομάδες επιφανειών (331), (221), (332) και (321), (421) φαίνονται στους πίνακες 14 και 15 αντίστοιχα.

Surfaces	$U_{ads}^{AT}$ $\left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)$	$U_{ads}^{DFT}$ $\left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)$	$D_{ij}$ $\left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)$	$r_{0ij}$ (nm)	$a$
221	-71.23324	-65.61003	2.439	0.324	10.15
331	-64.63302	-69.46944			
332	-59.92195	-61.75062			

**Πίνακας 14** : Ενέργεια προσρόφησης από κβαντικούς υπολογισμούς  $U_{ads}^{DFT}$  και ατομιστική προσομοίωση  $U_{ads}^{AT}$  σε επιφάνειες (221), (331), (332) χρυσού και οι τιμές των παραμέτρων  $D_{ij}$ ,  $r_{0ij}$  και  $a$  του πεδίου δυνάμεων για τις οποίες ελαχιστοποιήθηκε η συνάρτηση κόστους.

Surfaces	$U_{ads}^{AT}$ $\left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)$	$U_{ads}^{DFT}$ $\left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)$	$D_{ij}$ $\left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)$	$r_{0ij}$ (nm)	$a$
321	-72.30827	-72.36400	2.005	0.2071	9.725
421	-75.93003	-76.22342			

**Πίνακας 15** : Τιμές των παραμέτρων  $D_{ij}$ ,  $r_{0ij}$  και  $a$  του πεδίου δυνάμεων και των ενεργειών προσρόφησης  $U_{ads}^{DFT}$  και  $U_{ads}^{AT}$  από υπολογισμούς DFT και ατομιστική προσομοίωση αντίστοιχα.

Η ελάχιστη τιμή της συνάρτησης κόστους που επιτεύχθηκε για την ομάδα επιφανειών (221), (331) και (332) είναι  $S_{best} = 0.5401 \times 10^2$ , ενώ για την ομάδα επιφανειών (321), (421) είναι  $S_{best} = 0.8918 \times 10^{-1}$ .

## Συμπεράσματα

Κατά τον υπολογισμό της ενέργειας προσρόφησης του μορίου SH στις επιφάνειες (111) και (211) του χρυσού, προκύπτει ενέργεια προσρόφησης που επιβεβαιώνει την ισχυρή δεσμική αλληλεπίδραση του ατόμου του θείου με το άτομο του χρυσού με το οποίο δημιουργεί δεσμό. Από την ατομιστική προσομοίωση για τη μελέτη του δεσμού S-Au στις επιφάνειες χρυσού (100), (110), (111), (210), (211), (221), (310), (311), (320), (321), (322), (331), (332) και (421) προέκυψε ένα σετ παραμέτρων του πεδίου δυνάμεων-το οποίο εκφράστηκε μέσω του δυναμικού Morse-που περιγράφει ικανοποιητικά κάθε μία από τις επιφάνειες ξεχωριστά, σε σύγκριση με τα DFT δεδομένα. Για τις ομάδες επιφανειών (221), (331), (332) και (321), (421) ένα σετ παραμέτρων για κάθε ομάδα μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά τις επιφάνειες κάθε ομάδας.

## Βιβλιογραφία

[1] Γ. Τριτσάρης, Υπολογιστικές προσομοιώσεις υπερμοριακής αυτό-οργάνωσης πρότυπων αμφίφιλων σωματιδίων πυρήνα-κελύφους σε επιφάνειες, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Επιστήμης Των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα 2007

[2] [http://en.wikipedia.org/wiki/Molecular\\_modelling](http://en.wikipedia.org/wiki/Molecular_modelling)

[3] Keith E. Gubbins, Ying-Chun Liu, Joshua D. Moore and Jeremy C. Palmer, The role of molecular modeling in confined systems: impact and prospects, Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, **13**, 58–85

[4] [http://en.wikipedia.org/wiki/Surface\\_science](http://en.wikipedia.org/wiki/Surface_science)

[5] Georgios D. Barmparis, Karoliina Honkala, and Ioannis N. Remediakis, Thiolate Adsorption on Au(hkl) and Equilibrium Shape of Large Thiolate-covered Gold Nanoparticles, J. Chem. Phys. 138, 064702 (2013)

[6] Αντωνία Βύρκου, Μοριακές προσομοιώσεις συνθετικών υδροκρυσταλλικών συστημάτων για το σχεδιασμό βιοαισθητήρων, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2012

[7] [http://en.wikipedia.org/wiki/Molecular\\_modelling](http://en.wikipedia.org/wiki/Molecular_modelling)

[8] [http://biotech.aua.gr/BSC\\_COURSES/molrec/Dialexeis\\_PPS\\_MolRec/Ch06\\_Energy](http://biotech.aua.gr/BSC_COURSES/molrec/Dialexeis_PPS_MolRec/Ch06_Energy)

[9] [http://en.wikipedia.org/wiki/Force\\_field\\_\(chemistry\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Force_field_(chemistry))

[10] [http://en.wikipedia.org/wiki/Molecular\\_mechanics](http://en.wikipedia.org/wiki/Molecular_mechanics)

[11] Καλλιόπη Κ. Παταπάτη, Προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής του πεπτιδίου aLa-101-111 της α-λακταλβουμίνης, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Μοριακής Βιολογίας και Γενετικής, Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης, Αλεξανδρούπολη 2010

[12] [http://el.wikipedia.org/wiki/Κβαντική\\_μηχανική](http://el.wikipedia.org/wiki/Κβαντική_μηχανική)

[13] [http://en.wikipedia.org/wiki/Quantum\\_mechanics](http://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_mechanics)

[14] [http://en.wikipedia.org/wiki/Quantum\\_chemistry](http://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_chemistry)



- [15] Georgios D. Barmparis, Environment-dependent shape and properties of gold nanoparticles: A first principles study, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο 2012
- [16] P.J.M. Laarhoven, E.H.L. Aarts, Simulated Annealing : Theory and Applications, 1987
- [17] Peter Salamon, Paolo Sibani, Richard Frost, Facts Conjectures and Improvements for Simulated Annealing, 2002
- [18] [http://en.wikipedia.org/wiki/Local-density\\_approximation](http://en.wikipedia.org/wiki/Local-density_approximation)
- [19] [http://www.itp.tu-berlin.de/fileadmin/a3233/upload/SS12/TheoFest2012/Kapitel/Chapter\\_1.pdf](http://www.itp.tu-berlin.de/fileadmin/a3233/upload/SS12/TheoFest2012/Kapitel/Chapter_1.pdf)
- [20] <https://wiki.fysik.dtu.dk/gpaw/>
- [21] [http://books.google.gr/books?id=eMZSOG5JjywC&pg=PA337&lpg=PA337&dq=gold+chemistry+surface&source=bl&ots=MFI6LsHp2z&sig=olHUS9Ka83WkX-Q\\_8ejcb8Hy6Y8&hl=el&sa=X&ei=z9UpU47IOoT\\_ygPVtICoAw&ved=0CKMBEOgBMA4#v=onepage&q=gold%](http://books.google.gr/books?id=eMZSOG5JjywC&pg=PA337&lpg=PA337&dq=gold+chemistry+surface&source=bl&ots=MFI6LsHp2z&sig=olHUS9Ka83WkX-Q_8ejcb8Hy6Y8&hl=el&sa=X&ei=z9UpU47IOoT_ygPVtICoAw&ved=0CKMBEOgBMA4#v=onepage&q=gold%)
- [22] Z. Crljen, P. Lazic, D. Sokcevic, and R. Brako, Relaxation and reconstruction on (111) surfaces of Au, Pt, and Cu, PHYSICAL REVIEW B 68, 195411 (2003)
- [23] Nicholas E. Singh-Miller\* and Nicola Marzari, Surface energies, work functions, and surface relaxations of low index metallic surfaces from first-principles, Phys. Rev. B 80, 235407
- [24] J. Gottschalck and B. Hammer, A density functional theory study of the adsorption of sulfur, mercapto, and methylthiolate on Au(111), The Journal of Chemical Physics 116, 784 (2002)

