



**ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ
ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ
ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕ
ΝΑΝΟΥΛΙΚΑ**

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

Επιβλέπων Καθηγητής: Φρουδάκης Γεώργιος

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Βασιλάκης Νικόλαος
30/11/2012

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη -Abstract

Βιογραφικό Σημείωμα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σελίδες

1.1 Σκοπός – Εισαγωγή στο πρόβλημα.....	10-13
1.2 Εισαγωγή στους Νανοσωλήνες Άνθρακα.....	13-17
1.3 Εφαρμογές Νανοσωλήνα Άνθρακα.....	18

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΘΕΩΡΙΑ

2.1 Γενικά.....	19-21
2.2 Ab-initio.....	22-37
2.3 Μέθοδοι Μείωσης Υπολογιστικού Χρόνου.....	37-41
2.4 Ημιεμπειρικές Μέθοδοι.....	42-46
2.5 Ημιεμπειρικές Μέθοδοι –Ιστορική Αναδρομή –Μέθοδοι για Πολυμερή..	47-51
2.6 ΜΟΡΑΣ.....	51-52

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 Αποτελέσματα Ab – initio.....	53-65
3.2 Αποτελέσματα Semi empirical.....	65-78

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

.....79-80

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

.....

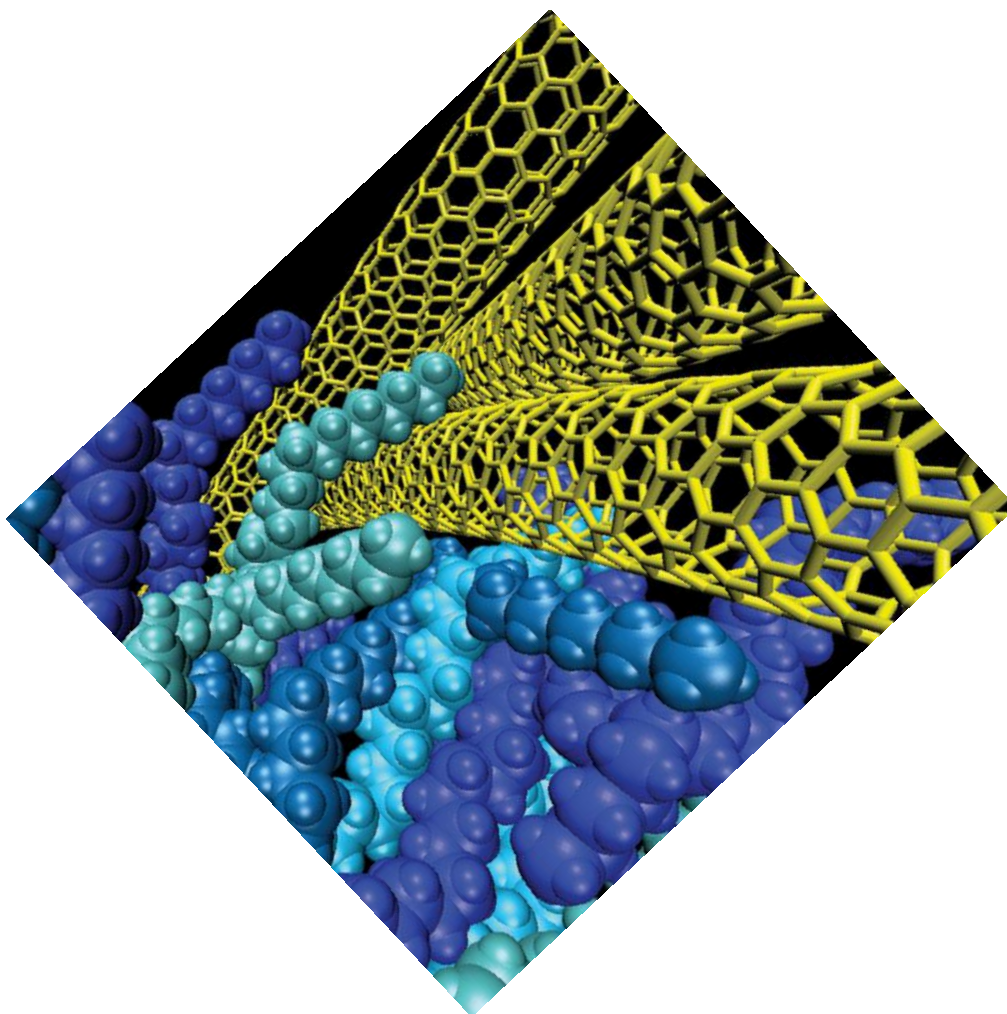
ΑΝΑΦΟΡΕΣ

.....

Μεταπτυχιακή Εργασία

‘Θεωρητική Μελέτη Αλληλεπίδρασης Πολυμερών με Νανοϋλικά’

Βασιλάκης Νικόλαος



Επιβλέποντες Καθηγητές:

Φρουδάκης Γεώργιος , Τρικαλύτης Παντελής, Αναστασιάδης Σπυρίδων

Εργαστήριο Θεωρητικής & Υπολογιστικής Χημείας

Τμήμα Χημείας

Τομέας Φυσικοχημείας

Πανεπιστήμιο Κρήτης

Περίληψη

Οι ιδιότητες των νάνο-σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας έχουν ιδιαίτερη βαρύτητα στις σύγχρονες κατασκευές και τη σύγχρονη τεχνολογία. Τα νανοσύνθετα πολυμερικής μήτρας με ενσωματωμένους νανοσωλήνες άνθρακα ως ενισχυτικό υλικό θεωρούνται ιδιαίτερα ενδιαφέροντα υλικά με πληθώρα εφαρμογών, αντικαθιστώντας πολλά παραδοσιακά υλικά.

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι να μελετηθούν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του νανοσωλήνα άνθρακα καθώς και μοντέλων προσομοίωσης της πολυμερικής αλυσίδας, ώστε να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα για την παραγωγή νέων βελτιωμένων πλαστικών προϊόντων με υψηλότερες μηχανικές αντοχές και βελτιωμένες οπτικές ιδιότητες. Η μελέτη πραγματοποιείται με τη βοήθεια κβαντικών υπολογισμών, χρησιμοποιώντας μεθόδους του συναρτησιακού της ηλεκτρονιακής πυκνότητας, καθώς και ημι εμπειρικούς υπολογισμούς οι οποίοι βασίζονται στη θεωρία Hartree – Fock.

Κατά τη διάρκεια της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε η μελέτη της αλληλεπίδρασης νανοσωλήνα άνθρακα με πολυαιθυλένιο με χρήση μεθόδων κβαντικής μηχανικής. Η κατανόηση της φύσης των αλληλεπιδράσεων αυτών και η εύρεση της ισχύς τους αποτέλεσε το βασικό στόχο της παρούσας εργασίας. Για το στόχο αυτό πραγματοποιήθηκαν μελέτες συστημάτων κορωνενίου – αιθυλενίου, αιθανίου, προπυλενίου, νανοσωλήνα 5,5 – αιθυλενίου, αιθανίου, προπυλενίου, νανοσωλήνα 7,7 – αιθυλενίου, αιθανίου, προπυλενίου με τη μέθοδο dft, και εν συνεχεία μελέτη συστημάτων κυρτού κορωνενίου, νανοσωλήνα 5,5 και 7,7, καθώς και 5,5 επιμηκυμένου με αιθυλένιο, αιθάνιο, προπυλένιο και μοντέλα προσομοίωσης πολυμερικής αλυσίδας πολυαιθυλενίου με ημι εμπειρικές μεθόδους.

Abstract

The properties of nano-composites polymer matrix are of particular importance in modern construction and modern technology. The polymer matrix nanocomposites with embedded carbon nanotubes as a reinforcing material are particularly interesting materials with many applications, replacing many traditional materials.

The purpose of this thesis is to study the interactions between carbon nanotube and simulation models of the polymer chain in order to draw conclusions about the production of new improved plastic products with higher mechanical strength and improved optical properties. The study carried out with the aid of quantum calculations using the methods of electron density functional and semi empirical calculations which are based on the theory Hartree - Fock. During the course of this work was to study the interaction with carbon nanotube polyethylene using quantum mechanics methods. Understanding the nature of these interactions and finding their power was the main objective of this work. For this purpose studies of systems koroneniou - ethylene, ethane, propylene, nanotube 5,5 - ethylene, ethane, propylene, nanotube 7.7 - ethylene, ethane, propylene with method dft achieved, and then study of systems convex koroneniou, nanotube 5.5 and 7.7, and 5.5 elongate with ethylene, ethane, propylene and simulation models of the polymer chain of polyethylene with semi empirical methods fulfilled.

Βιογραφικό Σημείωμα

Νικόλαος Ε. Βασιλάκης

Διεύθυνση κατοικίας: Αγ. Τρίφωνος 2^Α, 71601 Ηράκλειο Κρήτης

Τηλέφωνα επικοινωνίας: 6944-144850, 2810-245898

E-mail: vasilos2000@yahoo.gr, vasinkos@hotmail.com

ΣΤΟΧΟΣ ΣΤΑΔΙΟΔΡΟΜΙΑΣ

Απόκτηση πολύτιμης εμπειρίας στο χώρο του βιομηχανικού τομέα, του marketing των πωλήσεων

Κύρια ενδιαφέροντα Ποιοτικός Έλεγχος – Πωλήσεις – Τμήματα Παραγωγής & Εξέλιξης-Περιβάλλον Διαχείριση

ΑΝΩΤΑΤΕΣ ΣΠΟΥΔΕΣ

Οκτώβριος 1999 – Νοέμβριος 2004:

Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Σχολή Επιστημών & Τεχνολογιών

Μηχανικός Της Επιστήμης Των Υλικών

(Επιστήμη & Τεχνολογία Υλικών – Material Science & Engineering)

Διπλωματική Εργασία: Κατεργασία Πολυμερών με Λείζερ

Μελέτη Μηχανισμών για την

Παραγωγή Νέων Υλικών.

Δεκέμβριος 2003 – Σεπτέμβριος 2004:

Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας/ Τμήμα Δομής & Λείζερ

Επιβλέπων: Δρ. Σάββας Γεωργίου

Βαθμός: 9

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

G.Bunos,A.Athanasίου,N.Vassilakis,D.Anglos,S.Georgiou

Τίτλος:

Kinetics of Product Formation in the UV

Irradiation of Doped Polymers

ΠΡΑΚΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ιούνιος 2003 – Σεπτέμβριος 2003:	Κατεργασία Πολυμερών με Λείζερ (Τμήμα Δομής & Λείζερ)
Ιανουάριος 2005 – Ιούνιος 2005:	Ρεολογική Μελέτη Πρότυπων Μιγμάτων Κολλοειδών – Πολυμερών στην Κατάσταση Πηκτώματος. (Τμήμα Πολυμερών Υλικών) Ίδρυμα Τεχνολογίας & Έρευνας (FORTH)

ΣΥΝΕΔΡΙΑ

Σεπτέμβριος 2004:	20 ^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Φυσικής Στερεάς Κατάστασης & Επιστήμης Υλικών
Ιούνιος 2010:	3 ^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημείας Ελλάδας-Κύπρου
Οκτώβριος 2010:	8ο Παγκόσμιο Συνέδριο Πολυμερικών Υλικών, Χερσόνησος Κρήτης

ΠΡΟΣΘΕΤΕΣ ΓΝΩΣΕΙΣ

*Κεραμικά Υλικά-Τσιμέντα, Μεταλλικά Υλικά,
Ηλεκτρομαγνητικά Υλικά (νανοδομές, ημιαγωγοί, επαφές p-n), Σύνθετα Υλικά (Οπτικές Ίνες, Μέθοδοι
Ανάλυσης- Πιστοποίησης Υλικών), Πολυμερή-Κολλοειδή*

ΑΛΛΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ

- Χημική Εναπόθεση Ατμών
- Εισαγωγή Στη Μορφολογία Knitting Pattern
- Μορφολογία Υγρών Κρυστάλλων

ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

4/2007 – 6/2007

CRETA ECO PHOENIX

Ηράκλειο , Κρήτης

Εξωτερικός Συνεργάτης

Διαχείριση Απορριμμάτων - Ανακύκλωση

10/2007 - 3/2009

Karatzis S.A, Hellasnets-Plastic Products

Ηράκλειο, Κρήτης

Τμήμα Ποιοτικού Ελέγχου : Υπεύθυνος Ποιοτικού Ελέγχου Πρώτων Υλών.

Τμήμα Πρωτογενούς Παραγωγής (Extrusion): Επίβλεψη Διαχείρισης Πρώτων Υλών και Εύρυθμης Λειτουργίας Τμήματος- Προϊόντων.(Ποιοτικός Έλεγχος)

6/2009 – 9/2009

Finomix-Φινομπετόν Α.Ε

Τεχνική Εταιρεία- Έτοιμα Κονιάματα

Ηράκλειο, Κρήτης

Υπεύθυνος Ανάπτυξης & Πωλήσεων Ανατολικής

Κρήτης

10/2010 – 05/2012

Karatzis S.A, Hellasnets-Plastic Products

Ηράκλειο, Κρήτης

Προϊστάμενος Τμήματος Ποιοτικού Ελέγχου

Υπεύθυνος Ποιοτικού Ελέγχου Πρώτων Υλών.

Τμήμα Πρωτογενούς Παραγωγής (Extrusion): Επίβλεψη Διαχείρισης Πρώτων Υλών και Εύρυθμης Λειτουργίας Τμήματος- Προϊόντων/Τμήμα Τελικής Παραγωγής: Λειτουργία τμήματος-Τελικό Προϊόν

ΣΥΝΕΧΗΣ ΚΑΤΑΡΤΙΣΗ

2/2007 – 4/2007

ΚΕΚ Μεσογειακή Α.Ε

Ηράκλειο , Κρήτης

Συστήματα Περιβαλλοντικής Διαχείρισης (μέσω ΟΑΕΔ) - Η πρακτική πραγματοποιήθηκε στη Δημοτική Επιχείρηση Ύδρευσης Άρδευσης Χερσονήσου

4/2007

MARATHON DATA SYSTEMS ΑΕ

Σεμινάριο 16 ωρών : Γεωγραφικά Συστήματα Πληροφοριών (GIS)

Οκτώβριος 2010

Σχολείο Οξειδωτικών Υλικών για Ηλεκτρονικές Εφαρμογές

***Tun Hellas (Tun Nord) (Μάιος 2012)
(Πιστοποιημένος από Tun Hellas)***

***Επιθεωρητής Περιβαλλοντικής Διαχείρισης -Σύμβουλος
(ISO 14001)***

ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ

Αγγλικά

Πολύ καλό επίπεδο, πτυχίο:

Certificate of Lower in English, University of Cambridge.

Γερμανικά

Πολύ καλό επίπεδο, πτυχίο:

Zertificat Deutch as Fremdsprache, Goethe Institute .

ΆΛΛΕΣ ΓΝΩΣΕΙΣ

- Γνώση και χρήση Η/Υ σε περιβάλλον MS Windows 2000/XP/Vista προγράμματα: MS Office XP/Vista, MS Office 7
- Γνώση προγραμματισμού: Fortran , C , Unix
- Γνώση στατιστικών - σχεδιαστικών προγραμμάτων: Autocad , Microcal Origin, Εμπορικής Διαχείρισης, ARMONIA ERP, Διαχείριση πλατφόρμας πληροφοριών μέσω clouding
- Δίπλωμα οδήγησης μηχανής, αυτοκινήτου.

Τρέχουσα Απασχόληση: Μεταπτυχιακό Δίπλωμα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Σκοπός – Εισαγωγή στο πρόβλημα

Σκοπός: Ab-initio υπολογισμοί για την παραγωγή περαιτέρω παραμέτρων δυναμικού για χρήση σε μελλοντικούς υπολογισμούς μοριακής δυναμικής και Monte Carlo πάνω στην αλληλεπίδραση επιφανειών με πολυμερή (Πολυμερείς αλυσίδες με επιφάνειες νανοϋλικών , γραφίτη , γραφένιο, νανοσωλήνες άνθρακα). Αντικειμενικός σκοπός είναι η **Αλληλεπίδραση Νανοσωλήνα Άνθρακα με Πολυμερικά Υλικά και πιθανή εφαρμογή αυτής στη Βιομηχανία Πλαστικών για την Βελτίωση Μηχανικών και Οπτικών Ιδιοτήτων Πλαστικών Παραγώγων και τελικών Προϊόντων**

Οι ζητούμενες ιδιότητες για την βιομηχανία πλαστικών, όσων αφορά τις ιδιότητες των τελικών προϊόντων τους τα οποία διατίθενται είναι οι παρακάτω:

- Υψηλό Μέτρο Ελαστικότητας (Young Modulus)
- Υψηλές Τιμές Αντοχής σε εφελκυσμό ή θλίψη
- Χαμηλούς ρυθμούς Διάχυσης κατά την παραγωγική διαδικασία
- Απαγωγή θερμότητας
- Βελτίωση δείκτη Διάθλασης τελικού προϊόντος

Βασιζόμενοι λοιπόν σε υπολογισμούς κβαντομηχανικής, καθορίζουμε ένα πεδίο δυνάμεων, το οποίο περιλαμβάνει φορτία, σταθερές δυνάμεις, πολικότητα, αλληλεπιδράσεις Van der Waals και άλλες ποσότητες που αναπαράγουν κβαντικούς υπολογισμούς. Με τα πεδία δυνάμεων τα δυναμικά μπορούν να περιγραφούν με Νευτονιανές εξισώσεις αντί για Schrodinger. Με εξισώσεις μοριακής δυναμικής που επιτρέπουν την πρόβλεψη δομών και ιδιοτήτων για συστήματα πολύ μεγαλύτερα σε αριθμό ατόμων, από ότι της κβαντομηχανικής μπορούμε να προσομοιώσουμε απευθείας πολλές ιδιότητες πολλών ενδιαφερόντων συστημάτων. Γενικότερα μπορούμε να πούμε ότι άμεσου ενδιαφέροντος για το σύστημά μας πρέπει να είναι τα παρακάτω:

- Θερμοδυναμική και Κινητική προσομοίωση των σχηματιζόμενων πολυμερικών νανο-εναποθέσεων.
- Τον ιεραρχικό χαρακτηρισμό των δομών και της δυναμικής των πολυμερικών νανο-εναποθέσεων από το μοριακό επίπεδο, μικρο, μέσο και μακρο-επίπεδο συγκεκριμένα, τις μοριακές δομές και τη δυναμική στην διεπαφή μεταξύ νανο-σωματιδίων και πολυμερικής μήτρας.
- Την εξάρτηση της ροής του πολυμερούς από τη πρόσμιξη νανο-σωματιδίων και τη βελτιστοποίηση των συνθηκών μεταποίησης.
- Τη μοριακή προέλευση του μηχανισμού ενίσχυσης των νανο-σωματιδίων σε πολυμερές νανο-σύνθετων.

Υπολογιστικοί Μέθοδοι:

Μέθοδος	Υπολογιστικό Πακέτο
Μοριακής Κλίμακας	MD,MC
Μίκρο-κλίμακας	Δυναμική Brown, DFT
Μέσο-κλίμακας, Μάκρο-κλίμακας	FEM, Μέθοδος πεπερασμένων στοιχείων

Η εξάρτηση λοιπόν των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων, που μας ενδιαφέρουν σε πρωταρχικό στάδιο, σαν συνάρτηση του διαχωρισμού των νάνο-σωματιδίων σχετίζεται ισχυρά με την πυκνότητα του πολυμερούς, και τη δομή του πολυμερούς στη διεπιφάνεια μεταξύ των σωματιδίων. Ειδικότερα οι θερμοδυναμικές ιδιότητες του συστήματος εξαρτώνται από:

1. Διαστάσεις Πολυμερικής Αλυσίδας
2. Πυκνότητα Πολυμερούς
3. Διαμορφώσεις Πολυμερικής Αλυσίδας
4. Τοποθέτηση-Ευθυγράμμιση Πολυμερικής Αλυσίδας
5. Μέγεθος νάνο-σωματιδίου και καμπυλότητα αυτού
6. Αλληλεπίδραση νάνο-σωματιδίων – Πολυμερούς
7. Κλάσμα όγκου νάνο-σωματιδίων στην Πολυμερική μήτρα

Επειδή η διάπλαση του πολυμερούς γύρω από το νάνο-σωματίδιο καθορίζει και τη διεπιφανειακή δύναμη αλληλεπίδρασης μεταξύ νάνο-σωματιδίου και πολυμερούς τα προτεινόμενα μοντέλα είναι δύο:

- Πολυμερές να τυλίγεται στο νάνο-σωλήνα
- Πολυμερές να εισχωρεί μέσα στο νάνο-σωλήνα

Επειδή ο ρυθμός διάχυσης των πρώτων υλών και κατά επέκταση του μίγματός τους για την παραγωγή του τελικού προϊόντος είναι πολύ σημαντικός θα αναφέρουμε κάποιες παραμέτρους, οι οποίες των επηρεάζουν και εν συνεχεία θα επεκταθούμε στο πως μπορούμε να το μοντελοποιήσουμε.

Παράμετροι:

- Μέγεθος Δομής Αλυσίδας Πολυμερούς
- Κινητικότητα Πολυμερικής Αλυσίδας
- Η επίδραση του Παράγοντα Flory-Huggins

Η μοντελοποίηση έχει ως εξής: Βρίσκοντας τον παράγοντα Flory-Huggins για διάφορες διαμέτρους του νανοσωλήνα παίρνουμε κάποιες ενέργειες συνοχής ως αποτέλεσμα. Παίρνοντας τιμές του παράγοντα και για το επιθυμητό πολυμερές και συγκρίνοντας τις ενέργειες συνοχής, και αφού γνωρίζουμε ότι για να έχουμε ομογενές μίγμα αυτές πρέπει να είναι ίδιες, έχουμε διαπιστώσει ποια είναι η επιθυμητή διάμετρος του νανοσωλήνα για κάθε περίπτωση πολυμερικού υλικού που μας ενδιαφέρει. Η μέθοδος η οποία προτείνεται σε μεσοσκοπικό επίπεδο είναι η DPD (Dissipative Particle Dynamics).

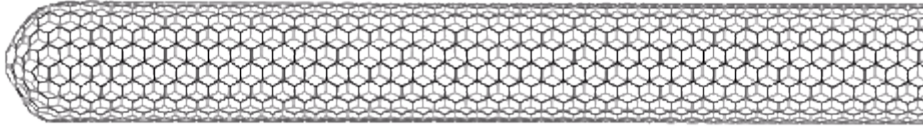
Έχοντας υπόψη λοιπόν όλα τα παραπάνω, θα δημιουργήσουμε μοντέλα όσον αφορά το πολυαιθυλένιο και το πολυπροπυλένιο, δύο βασικά πολυμερή στη βιομηχανία Πλαστικών. Από τα εξαγωγικά αποτελέσματα θα μπορούσαμε να θέσουμε τις βάσεις για την περαιτέρω έρευνα πάνω στο θέμα **‘Αλληλεπιδράσεις Πολυμερών με νανοϋλικά’** με απώτερο στόχο την εξαγωγή κάποιου βελτιωτικού προϊόντος για τη βιομηχανία Πλαστικών Υλικών, καθώς και νέων προϊόντων.

1.2 Εισαγωγή στους Νανοσωλήνες Άνθρακα

Τα τελευταία χρόνια, μεγάλο μέρος της έρευνας έχει στραφεί στη ‘νανοτεχνολογία’. Ο όρος αυτός αναφέρεται στην κατασκευή νέων υλικών με διαστάσεις μόνο λίγων νανομέτρων. Η τεράστια στροφή της επιστήμης προς την νανοτεχνολογία πραγματοποιήθηκε μετά την διαπίστωση των ιδιοτήτων που παρουσιάζουν αυτά τα νέα υλικά, ιδιότητες οι οποίες δεν παρατηρούνται στα μακροσκοπικά υλικά.

Ο Iijima [1] και οι συνεργάτες του πρώτοι κατάφεραν να συνθέσουν στον αντιδραστήρα Kratchmer/Huffman τους νανοσωλήνες άνθρακα. Ήδη από πριν είχε δοθεί μεγάλη έμφαση στην μελέτη και σύνθεση κάποιων ιδιαίτερων νανοδομών άνθρακα. Το 1985 συντέθηκαν από την ερευνητική ομάδα των Kroto-Smalley [2-5] τα φουλερένια του άνθρακα. Τα φουλερένια είναι σφαιρικές δομές άνθρακα, που αποτελούνται από πεντάγωνα και εξάγωνα sp^2 υβριδισμένου άνθρακα. Η δομή του φουλερένιου C_{60} μοιάζει με μπάλα ποδοσφαίρου και αποτελείται από είκοσι εξάγωνα και δώδεκα πεντάγωνα. Ισχύει δηλαδή ο κανόνας του απομονωμένου πενταγώνου [6], όπως προβλέπει το θεώρημα του Euler [7], όπου κάθε πεντάγωνο γειτνιάζει με πέντε εξάγωνα.

Ο συγκεκριμένος κανόνας, μπορεί να επεκταθεί και για τους νανοσωλήνες άνθρακα, των οποίων η δομή δύναται να θεωρηθεί σαν επιμηκυμένο φουλερένιο. Οι νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούνται από φουλερένια, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα 1.1.



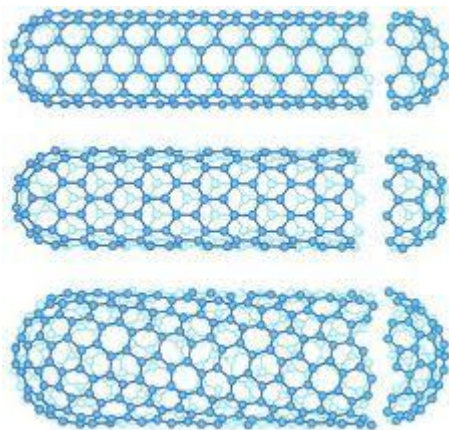
Εικόνα 1.1 Αναπαράσταση νανοσωλήνα, που μπορεί να θεωρηθεί σαν επιμηκυμένο φουλερένιο

Τι είναι αυτό όμως που έστρεψε την ερευνητική κοινότητα στη μελέτη των νανοσωλήνων άνθρακα; Τόσο θεωρητικές όσο και πειραματικές μελέτες έδειξαν ότι η μηχανική αντοχή [8,9] των νανοσωλήνων και η ευκαμψία τους ξεπερνούσε κατά πολύ οποιαδήποτε άλλη μορφή ίνας άνθρακα. Επίσης προτάθηκαν και ο μέσω αποθήκευσης διαφόρων αερίων [10,11]. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσίασε και η δυνατότητα χρήσης τους ως μέσω μεταφοράς ουσιών στα κύτταρα, στον τομέα της βιολογίας [12].

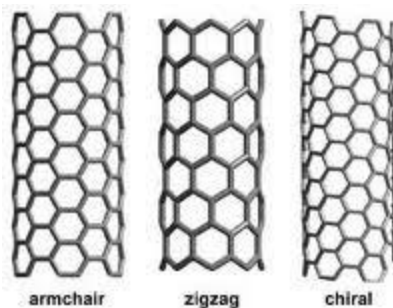
Δομή και Ιδιότητες

Οι νανοσωλήνες αποτελούνται από ομόκεντρα κυλινδρικά φύλλα γραφίτη, που απέχουν μεταξύ τους 3.4 Å, όπως υπολογίστηκε από τεχνικές διάθλασης ηλεκτρονίων. Αυτή η τιμή είναι λίγο μεγαλύτερη από την τιμή των 3.35 Å, για τον γραφίτη. Η διαφορά αυτή οφείλεται στην καμπυλότητα των κυλίνδρων αλλά και στην ύπαρξη δυνάμεων Van der Waals μεταξύ των διαδοχικών στρωμάτων. Όπως στον γραφίτη έτσι και στους νανοσωλήνες τα άτομα άνθρακα είναι υβριδισμένα sp^2 . Τα άκρα του νανοσωλήνα τερματίζονται με καπάκια, τα οποία προκύπτουν από τα ημισφαίρια διαφόρων φουλλερενίων με συνδυασμό εξαγώνων και τουλάχιστον έξι πενταγώνων, σύμφωνα με τον κανόνα του Euler. Τα καπάκια επίσης μπορούν να είναι και κωνοειδούς μορφής, καθώς και ο τερματισμός δύναται να γίνει και με ημι-δακτυλιοειδές καπάκι, το οποίο σχηματίζεται όταν δύο ομόκεντροι σωλήνες ενώνονται μεταξύ τους με συνδυασμό πενταγώνων, εξαγώνων και επταγώνων.

Οι νανοσωλήνες μπορεί να θεωρηθεί ότι προέρχονται από ένα φύλλο γραφίτη, αν αυτό διπλωθεί ώστε τα δύο άκρα του να ενωθούν. Ο τρόπος αναδίπλωσης του φύλλου γραφίτη δεν είναι μοναδικός, με αποτέλεσμα να έχουμε τρεις διαφορετικές διαμορφώσεις. Αν η δεξιά πλευρά ενός φύλλου γραφίτη περιστραφεί κατά την οριζόντια διεύθυνση ώστε να συμπέσει με την δεξιά πλευρά, τότε προκύπτει ο νανοσωλήνας (b). Αν περιστραφεί η άνω πλευρά κατά την κάθετη διεύθυνση ώστε να συμπέσει με την κάτω πλευρά τότε δημιουργείται ο νανοσωλήνας τύπου (a). Αν η περιστροφή γίνεται με οποιοδήποτε άλλο τρόπο, τότε σχηματίζεται ο νανοσωλήνας τύπου (c).



Εικόνα 1.2 Σχηματισμός νανοσωλήνα ύστερα από δίπλωμα ενός φύλλου γραφίτη και κάλυμμα του κάθε άκρου με καπάκι φουλερένιου (a), (b), (c) αντίστοιχα



Εικόνα 1.3:Χαρακτηρισμός ανάλογα με την γωνία

Αναλόγως με τον τρόπο δίπλωσης, προκύπτει επίσης η ονοματολογία και ο χαρακτηρισμός του νανοσωλήνα. Ο γενικός ορισμός των νανοσωλήνων πραγματοποιείται σε σχέση με τη διάμετρο d και την χειρόμορφη γωνία θ [7,13], τα οποία φαίνονται στην εικόνα 1.4.

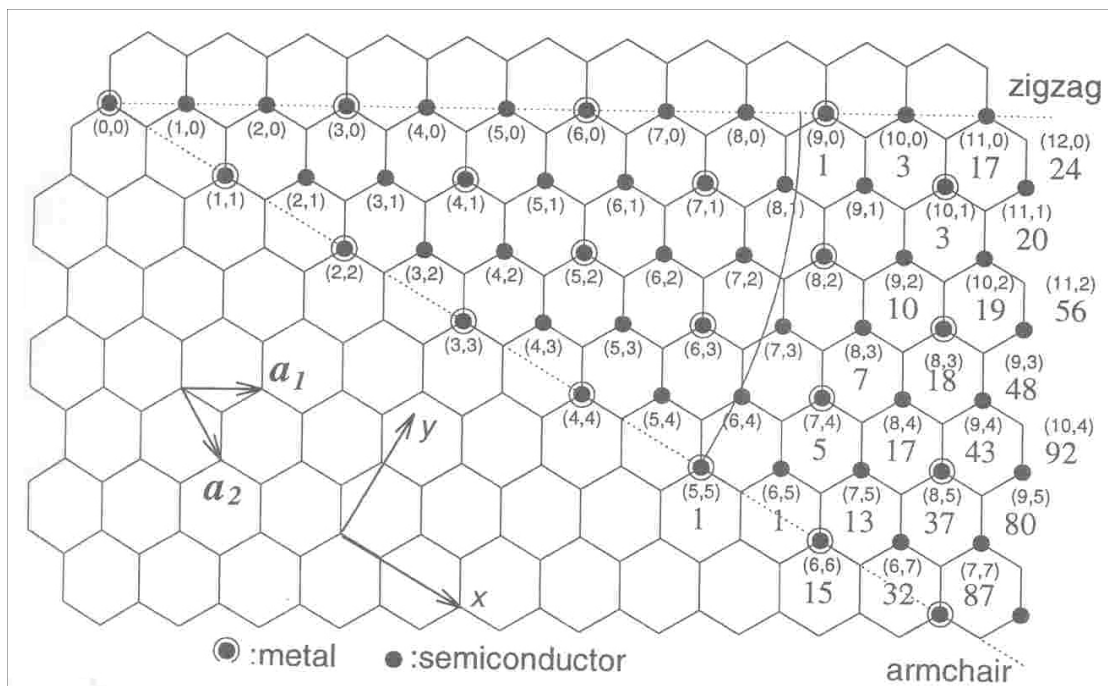
Όπως φαίνεται, όταν η γωνία $\theta=0^\circ$, τότε ο νανοσωλήνας ονομάζεται zigzag. Πήρε την ονομασία του, διότι κάθετα στον άξονα του σωλήνα τα άτομα του άνθρακα σχηματίζουν μια ζιγκ – ζαγκ γραμμή. Όταν η γωνία $\theta=30^\circ$ τότε παίρνει την ονομασία armchair. Η ονομασία αυτή προέρχεται επειδή το μοτίβο το οποίο επαναλαμβάνεται κάθετα στον άξονα του σωλήνα, μοιάζει με μπράτσο πολυθρόνας. Για οποιαδήποτε άλλη τιμή της γωνίας θ οι νανοσωλήνες ονομάζονται χειρόμορφοι (chiral).

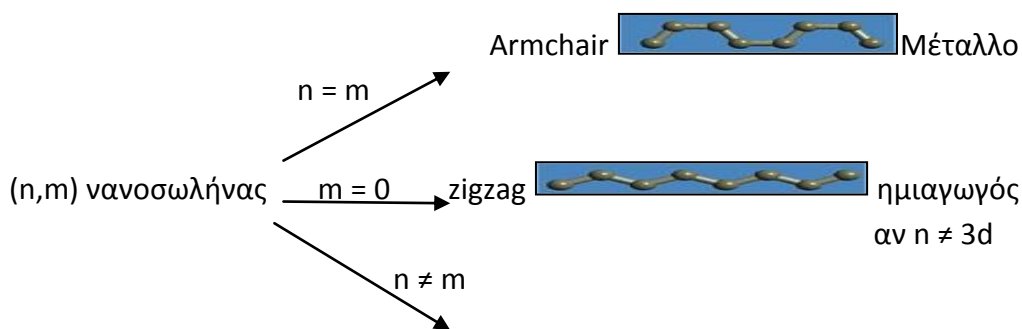
Οι δείκτες n,m αντιπροσωπεύουν το επαναλαμβανόμενο κρυσταλλικό πλέγμα, το οποίο καθορίζει την διάμετρο και την ελικοειδή μορφή κατά μήκος του άξονα του σωλήνα. Αν $m=0$, τότε ο νανοσωλήνας ονομάζεται $(n,0)$ zig zag. Στην περίπτωση που $n=m$, ονομάζεται (n,n) armchair. Σε οποιαδήποτε άλλη περίπτωση ανήκουν στην κατηγορία chiral.

Το άθροισμα των δεικτών n,m δείχνει και τον συνολικό αριθμό των ατόμων άνθρακα που παρεμβάλλονται στην περιφέρεια του νανοσωλήνα.

Οι δείκτες αυτοί, εκτός από την διάμετρο ορίζουν και τις ηλεκτρονικές ιδιότητες [14-16] των νανοσωλήνων.

Η συμπεριφορά των νανοσωλήνων συνοψίζεται στην εικόνα 1.4. Αυτά προέκυψαν πρώτα από πλήθος θεωρητικών μελετών, οι οποίες επαληθεύτηκαν από πειραματικές μελέτες αργότερα.





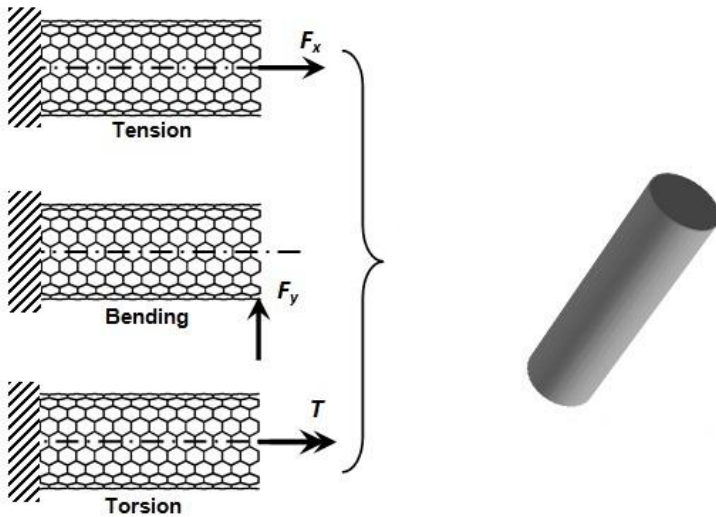
chiral ημιαγωγός, αν $2n + m \neq 3d$

Εικόνα 1.4: Ορισμός των νανοσωλήνων από τους δείκτες (n,m) και χαρακτηρισμός τους ως μέταλλα ή ημιαγωγοί.

1.3 Εφαρμογές Νανοσωλήνα Άνθρακα.

Από την ανακάλυψή τους μέχρι σήμερα οι εφαρμογές των νανοσωλήνων άνθρακα είναι πάρα πολλές, και οι δημοσιεύσεις τόσο σε θεωρητικές μελέτες, όσο και σε πειραματικές έχουν αυξηθεί δραματικά. Ένα μεγάλο ποσοστό έρευνας έχει στραφεί σε αυτά τα μονοδιάστατα υλικά και συγκεκριμένα στη χρήση των ιδιοτήτων στην νανοηλεκτρονική. Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν ευρέως χρησιμοποιηθεί ως νανοκαλώδια και με τη χρήση τους ελέγχεται η ηλεκτρονική σε διαστάσεις μερικών νανομέτρων[17]. Εξαιτίας των διαστάσεών τους, αλλά και των αγώγιμων ιδιοτήτων τους έχουν χρησιμοποιηθεί ως ακίδες σε τεχνικές μικροσκοπίας. Η προσαρμογή ενός νανοσωλήνα στο άκρο μιας μεταλλικής ακίδας σε τεχνικές μικροσκοπίας λέιζερ προσδίδει μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα στην ανίχνευση των επιφανειών.[18,19,20] Τέλος η χημεία των νανοσωλήνων άνθρακα είναι πραγματικά απεριόριστη, λόγω των χημικά δραστικών δεσμών π που σχηματίζουν οι άνθρακές τους [21].

Αυτή την απεριόριστη δραστικότητα θέμε να εκμεταλλευτούμε και εμείς διερευνώντας τις δυνατότητες των νανοσωλήνων άνθρακα σε ότι αφορά την ενίσχυση μηχανικών ιδιοτήτων των πολυμερών, με απώτερο στόχο την βελτίωση της πλειάδας των προϊόντων της Βιομηχανίας Πλαστικών Προϊόντων.



Εικόνα 1.5: Μηχανικές ιδιότητες νανοσωλήνα άνθρακα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΘΕΩΡΙΑ

$$***H\Psi = E\Psi***$$

ΘΕΩΡΙΑ

2.1 Γενικά

Θα μπορούσαμε να ορίσουμε τρεις βασικές κατηγορίες προσεγγίσεων της Υπολογιστικής Χημείας, οι οποίες χρησιμοποιούνται στην προσομοίωση μοντέλων μοριακών συστημάτων:

A) Οι απλές συγκριτικές και γραφικές προσεγγίσεις (Simple Comparative and Graphical Approaches). Στη συγκεκριμένη κατηγορία περιλαμβάνονται μέθοδοι όπως η graphical inspection, molecular superposition κ.τ.λ. Χρησιμοποιούνται σαν ένα πρώτο βήμα για την πιστοποίηση βιολογικά ενεργών μορίων, καθώς και για την ανίχνευση μοριακών ιδιοτήτων οι οποίες απαιτούνται ώστε να είναι κάποιο μόριο ενεργό. Τα αποτελέσματα που παρέχουν τέτοιες μέθοδοι είναι κυρίως ποιοτικά.

B) Οι εμπειρικές μέθοδοι – μοριακή δυναμική, μοριακή μηχανική. Σε αυτή την κατηγορία μεθόδων, βασικές ενεργειακές συγκρίσεις καθώς και βελτιστοποίηση γεωμετρίας επιτυγχάνονται με τη χρήση κάποιων σχετικά απλών ενδοατομικών δυναμικών. Τα δυναμικά αυτά δύναται να περιγράψουν ομοιοπολικούς δεσμούς, ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και δυνάμεις διασποράς. Εδώ έχουμε να κάνουμε με εύχρηστες και γρήγορες μεθόδους σε σχέση με τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς. Το βασικό τους μειονέκτημα, είναι ότι η ακρίβεια των αποτελεσμάτων τους, εξαρτάται από τις παραμέτρους που χρησιμοποιούνται. Κατά κανόνα, τέτοιες μέθοδοι, δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή μοντέλων που περιγράφουν χημικές αντιδράσεις (σπάσιμο ή σχηματισμό δεσμών) μιας και δεν εισάγεται σε αυτά η ηλεκτρονική δομή.

Γ) Κβαντικές μέθοδοι. Σε αυτές λαμβάνεται αυστηρά υπόψη η ηλεκτρονική δομή και για αυτό και έχουν τις μεγαλύτερες απαιτήσεις σε υπολογιστική ισχύ σε σχέση με τις προηγούμενες. Τις κβαντικές μεθόδους μπορούμε να τις διαχωρίσουμε στις εξής δύο υποκατηγορίες:

α) Ημιεμπειρικές μέθοδοι: Αυτές είναι κβαντικές μέθοδοι, στις οποίες κάποια δεδομένα εισάγονται παραμετρικά ώστε να αποφεύγεται ο υπολογισμός τους, όπως είναι για παράδειγμα μήκη και ισχύς δεσμού.

β) από πρώτες αρχές μέθοδοι 'ab-initio': Σε αυτές τις μεθόδους δεν εισάγεται καμία παράμετρος και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε οποιοδήποτε μοριακό σύστημα σε αντίθεση με τις ημι-εμπειρικές μεθόδους, οι οποίες χρησιμοποιούνται μόνο στα συστήματα από τα οποία υπάρχουν πειραματικά ή μεγάλης ακρίβειας θεωρητικά δεδομένα. Οι βασικότερες κατηγορίες 'ab-initio' μεθόδων είναι:

- οι μέθοδοι όπου σημείο εκκίνησης είναι η θεωρία Hartree – Fock (περιγραφή ηλεκτρονικής δομής μέσω της κυματοσυνάρτησης)
- οι μέθοδοι υπολογισμού του ηλεκτρονιακού συσχετισμού (π.χ. Configuration Interaction, Coupled Cluster κ.τ.λ., μοντέρνες εξελίξεις πέρα από το όριο HF)
- οι μέθοδοι που στηρίζονται στη θεωρία του Συναρτησιακού της Ηλεκτρονιακής Πυκνότητας (Density Functional Theories Models), η οποία αποτελεί και μια αρχική βάση υπολογισμού του ηλεκτρονιακού συσχετισμού.

Στις μέρες μας υπάρχει διαρκώς αυξανόμενο ενδιαφέρον για τις DFT μεθόδους από την πλευρά της χημείας, παρόλο που οι ρίζες της πηγάζουν από τη φυσική συμπυκνωμένης ύλης.

Θεωρητικά, χρησιμοποιώντας από πρώτες αρχές μεθόδους, είναι δυνατό να υπολογιστούν τιμές διαφόρων χημικών ιδιοτήτων μορίων με αρκετά μεγάλη ακρίβεια. Στην πραγματικότητα όμως, οι ακριβείς ποσοτικές μελέτες έχουν επιτευχθεί κυρίως σε μικρά μόρια. Σε μεγαλύτερα συστήματα, η αυξανόμενη υπολογιστική ισχύς η οποία απαιτείται καθώς και η μεγάλη ευαισθησία στην επιλογή των συναρτήσεων βάσης, καθιστούν τους υπολογισμούς εξαιρετικά δύσκολους αν όχι αδύνατους.

Η θεωρία του Συναρτησιακού της Πυκνότητας των Ηλεκτρονίων (DFT) βελτιστοποιεί τα συναρτησιακά με τα οποία εκφράζεται , επιτρέποντας όχι μόνο την ποιοτική αλλά πολύ περισσότερο την ποσοτική μελέτη φαινομένων τα οποία σχετίζονται με τα μόρια και τα συσσωματώματα της ύλης. Από την πρώτη στιγμή που αναπτύχθηκαν υπολογιστικές τεχνικές βασιζόμενες στη θεωρία αυτή σημείωσαν ιδιαίτερη επιτυχία στο να περιγράψουν μοριακές ιδιότητες. Για αυτό το λόγο και αποτέλεσε χρήσιμο εργαλείο στο χώρο των μοριακών συστημάτων, όπως ενώσεων συναρμογής της χημείας, της χημείο-φυσικής στερεάς κατάστασης και σε περιπτώσεις όπου ήταν δύσκολο να χρησιμοποιηθεί μια συμβατική από πρώτες αρχές μέθοδος, όπως π.χ. στα στοιχεία μεταπτώσεως.

2.2 Ab-initio

Θεωρία Hartree-Fock

Οι ab-initio υπολογιστικές τεχνικές θεμελιώνονται βάση της θεωρίας Hartree Fock. Η θεωρία ξεκινά από τη θεμελίωση της αλληλεπίδρασης του κάθε ηλεκτρονίου του συστήματος με όλα τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια και τους πυρήνες. Ο ακριβής πολυηλεκτρονικός χαμιλτονιανός τελεστής της εξίσωσης του Schrodinger που περιγράφει το σύστημα μπορεί να γραφεί, χωρίς να είναι όμως γνωστή η ακριβής μορφή της πολυηλεκτρονιακής κυματοσυνάρτησης. Η θεωρία Hartree εισάγει την απλούστερη δυνατή προσέγγιση ώστε να εκφραστεί η συνολική κυματοσυνάρτηση ως ένα γινόμενο μονοηλεκτρονιακών κυματοσυναρτήσεων. Το κάθε ηλεκτρόνιο κινείται στο δικό του τροχιακό υπό την επίδραση ενός μέσου πεδίου, το οποίο, οφείλεται σε όλα τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια από τη μία, το δυναμικό Hartree, και τους πυρήνες από την άλλη (Προσέγγιση Κεντρικού ή Μέσου Πεδίου, Central or Mean Field Approximation). Οι υπολογισμοί στηρίζονται στη θεωρία των μεταβολών και συνεχίζονται μέχρις ότου επιτευχθεί αυτοσυνέπεια. Παρόλα αυτά τα αποτελέσματα της μεθόδου δεν είναι ιδιαιτέρως ικανοποιητικά.

Στη βελτιωμένη προσέγγιση Hartree-Fock λαμβάνεται υπόψη μια επιπλέον παράμετρος: η εισαγωγή του spin των ηλεκτρονίων και της απαγορευτικής αρχής του Pauli. Έτσι, το γινόμενο της Hartree γενικεύεται σε ένα άθροισμα τέτοιων γινομένων με εναλλασσόμενο πρόσημο (συμβατικά γράφεται με τη μορφή μιας ορίζουσας Slater) οπότε και εξασφαλίζεται η απαίτηση της αντισυμμετρικότητας της κυματοσυνάρτησης. Με τον τρόπο αυτό ικανοποιείται και η ομώνυμη Απαγορευτική Αρχή του Pauli (η 'συγκατοίκηση' δύο ηλεκτρονίων στην ίδια ακριβώς κβαντική κατάσταση είναι αδύνατη). Θα μπορούσαμε να θεωρήσουμε ότι κάθε ηλεκτρόνιο περιβάλλεται από μια περιοχή στο χώρο, γνωστή και σαν ' οπή ανταλλαγής ' (exchange or Fermi hole) και η οποία είναι απογυμνωμένη από ηλεκτρόνια με το ίδιο spin. Η παρουσία της οπής αυτής έχει σαν αποτέλεσμα να μειώνονται οι απωστικές δυνάμεις Coulomb μεταξύ των ηλεκτρονίων με το ίδιο spin, δρώντας έτσι για αυτά σαν ενεργό ελκτικό δυναμικό (exchange potential), οπότε σταθεροποιείται το σύστημα βελτιώνοντας παράλληλα τα αποτελέσματα της Hartree.

Μονοηλεκτρονιακές Εξισώσεις

Hartree

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + U_{ion}(r)\right)\psi_i(r) + \sum_{j \neq i} \int dr' \frac{|\psi_j(r')|^2}{|r-r'|} \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (1)$$

Hartree Fock

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + U_{ion}(r)\right)\psi_i(r) + \sum_j \int dr' \frac{|\psi_j(r')|^2}{|r-r'|} \psi_i(r) - \sum_j \delta_{s_i s_j} \int dr' \frac{\psi_j(r')\psi_i(r')}{|r-r'|} \psi_j(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2)$$

Οι συμβατικοί ab-initio HF υπολογισμοί χρησιμοποιούν σαν προσέγγιση της κυματοσυνάρτησης μια και μόνο ορίζουσα Slater. Στη γλώσσα της κβαντικής χημείας, τέτοιου είδους υπολογισμοί αναφέρονται σαν ' υπολογισμοί ' σε επίπεδο SCF, λόγω της διαδικασίας που ακολουθείται για τη λύση των εξισώσεων Hartree-Fock. Οι υπολογισμοί αυτοί πραγματοποιούνται μέσω επαναληπτόμενων κύκλων οι οποίοι βασίζονται σε μια αρχική υπόθεση, ωστόσο επιτευχθεί αυτοσυνέπεια. Οι πιο ακριβείς προσεγγίσεις με τη μορφή μιας σειράς τέτοιων οριζουσών οδηγούν στις μεθόδους υπολογισμού του ηλεκτρονιακού συσχετισμού.

Λόγω της μαθηματικής φύσης της προσέγγισης HF, οι συναρτήσεις τύπου gauss αποδείχτηκαν οι πιο αποτελεσματικές και ίσως και οι πιο πρακτικές για την περιγραφή των μονοηλεκτρονιακών κυματοσυναρτήσεων. Ακόμα, οι μαθηματικές συναρτήσεις τύπου gauss είναι εύχρηστες, καθώς ο γραμμικός συνδυασμός τους, παράγει πάλι μια τύπου gauss συνάρτηση. Από την ανακάλυψη τους (Boys , 1950) χρησιμοποιούνται κατά κόρον στις HF μεθόδους, ενώ αρκετή έρευνα πραγματοποιείται για την ανάπτυξη των λεγόμενων 'optimal ' Gaussian basis sets. Η ποιότητα των βάσεων φαίνεται να είναι το μέσο ελέγχου της αναλογίας ταχύτητας και ακρίβειας των υπολογισμών.

Έχουν γίνει λοιπόν οι ακόλουθες παρατηρήσεις: Για πολλά μόρια, όπως για παράδειγμα H_2 , H_2O , CH_4 , C_2H_6 , C_6H_6 , CO , N_2 και NH_3 οι προβλεπόμενες τιμές των ενδοατομικών αποστάσεων και γωνιών πλησιάζουν εκπληκτικά τις πειραματικές. Ακόμα και οι δονητικές συχνότητες που λαμβάνονται μέσω της κλίσης της καμπύλης της ολικής ενέργειας συναρτήσεως των αποστάσεων των πυρήνων, προσαρμόζοντας έναν αρμονικό ταλαντωτή στο ελάχιστο της παραγώγου της ενέργειας ως προς τη θέση, διαφέρουν μόνο κατά 10% περίπου. Παρόλα αυτά, οι τιμές, όσων αφορά τις ολικές ενέργειες είναι λιγότερο ικανοποιητικές. Θεωρητικά, π.χ. η διαφορά ανάμεσα στην ολική ενέργεια ενός μορίου N_2 και σε αυτές που αντιστοιχούν σε δύο διαφορετικά άτομα N θα έπρεπε να δίνει την ενέργεια σύνδεσης του μορίου. Αποδείχτηκε τελικά ότι οι τιμές της ολικής ενέργειας ήταν εξαιρετικά ευαίσθητες στην ποιότητα των συναρτήσεων βάσης και ότι ακόμα και με μεγάλα σύνολα βάσεων η συμφωνία ανάμεσα στη θεωρία και το πείραμα δεν ήταν ικανοποιητική. Γενικά φαίνεται ευκολότερη η εύρεση της σωστής γεωμετρίας του μορίου από τη λήψη σωστών αποτελεσμάτων για την ενέργειά του.

Επιπλέον, ενώ οι HF μέθοδοι φαίνονταν ευρέως εφαρμόσιμοι, υπήρχαν συστήματα όπου παρουσιάζονταν αρκετά προβλήματα. Παραδείγματος χάρη, ένα μόριο F_2 προβλέπεται να είναι λιγότερο σταθερό από ότι δύο απομονωμένα άτομα F . Ο προσδιορισμός της γεωμετρίας και των δονητικών χαρακτηριστικών στο O_3 αποδείχτηκε ακόμα πιο δύσκολος. Παρόλα αυτά, μπορεί οι ενέργειες σύνδεσης να είναι πρόβλημα, οι σχετικές όμως ενέργειες, π.χ. μεταξύ δύο διαφορετικών μορφών του ίδιου μορίου ή μεταξύ δύο ισομερών, είναι συχνά ακριβής στο όριο των 10kJ/mol (0.1 eV) ή καλύτερα.

Μέχρις αυτού του σημείου βέβαια, η θεωρία HF είχε χρησιμοποιηθεί κυρίως σε μικρά μόρια. Το πεδίο των στερεών και των επιφανειών αποτελούσε για χρόνια αντικείμενο των ερευνητών της Φυσικής Στερεάς Κατάστασης. Η πρόβλεψη των ενεργειακών διαφορών είναι δυνατή μόνο εφόσον η γεωμετρία ισορροπίας των μορίων είναι δυνατό να προσδιοριστεί καλά. Η λεπτομερής παρακολούθηση του συνόλου των δυνατών θέσεων των πυρήνων στο χώρο είναι εφικτή μόνο για πολύ απλά μόρια. Για τη βελτιστοποίηση της γεωμετρίας μεγαλύτερων μορίων, χρειάζονται πιο πολύπλοκες τεχνικές.

Σε μεγάλα μόρια, το πρόβλημα των αλληλεπιδράσεων και της συσχετισμένης κίνησης των ηλεκτρονίων είναι εντονότερο. Στη Φυσική της Συμπυκνωμένης Ύλης και την Κβαντική Χημεία των μεγάλων ατομικών και μοριακών συστημάτων αυτό είναι το γνωστό 'πρόβλημα των πολλών σωμάτων'. Οι διάφορες συσχετίσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων του συστήματος χαρακτηρίζονται είτε σαν μικρής εμβέλειας (short range) είτε σαν μεγάλης (long range).

Οι δεύτερες μπορούν σχετικά εύκολα να αναπαρασταθούν με προσεγγίσεις όπως αυτή του μέσου πεδίου στη θεωρία HF. Οι πρώτες αφορούν την περιοχή γύρω από το κάθε ηλεκτρόνιο του μορίου, ή του στερεού και είναι σαφώς δυσκολότερο να παρασταθούν. Σε μεγάλο βαθμό, το πρόβλημα είναι η αναζήτηση τρόπων ώστε να εισαχθούν με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ακρίβεια οι συσχετίσεις μικρής εμβέλειας στην προσέγγιση του μέσου πεδίου. Υπάρχουν κάποιες περιπτώσεις συστημάτων, ειδικά στην Στερεά Κατάσταση, όπου οι ηλεκτρονιακές συσχετίσεις είναι τόσο σημαντικές και συνάμα τόσο δύσκολο να εισαχθούν στους υπολογισμούς ώστε τα αποτελέσματα κάθε άλλο παρά αξιόπιστα είναι.

Post –HF :Μέθοδοι Υπολογισμού της Ηλεκτρονιακής Συσχέτισης

Με την εξέλιξη της Κβαντικής και Υπολογιστικής Χημείας, αναπτύχθηκαν διάφορες μέθοδοι, οι οποίες εισήγαγαν στην αρχική κυματοσυνάρτηση τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων του συστήματος.

Η πρώτη κατηγορία τέτοιων μεθόδων είναι οι Post – HF μέθοδοι με πιο γνωστές τις ακόλουθες: Configuration Interaction (CI), Coupled Cluster (CC), Moller – Plesset Perturbation Theory (MP), Gaussian 2 (G2).

Παρόλο που οι μέθοδοι αυτές αποτελούν σαφείς και αποτελεσματικές βελτιώσεις της HF θεωρίας έχουν και αυτές κάποιο όριο εφαρμογής. Στις CI μεθόδους για παράδειγμα, όπου η πολυηλεκτρονιακή κυματοσυνάρτηση εκφράζεται μέσω ενός γραμμικού συνδυασμού οριζουσών Slater (γραμμικός συνδυασμός κυματοσυναρτήσεων) έχουμε τελικά σύγκλιση στην ακριβή λύση αλλά με δραματικά αυξανόμενες απαιτήσεις σε υπολογιστική ισχύ και χρόνο CPU.

Μια μέθοδος, για να είναι αποτελεσματική και ακριβής για εφαρμογή σε οποιοδήποτε σύστημα πρέπει να πληροί τα παρακάτω κριτήρια:

- Να είναι καλά ορισμένη – να δίνει μια συνεχή δυναμική ενεργειακή επιφάνεια και μια μοναδική τιμή της ενέργειας για δεδομένη διάταξη των πυρήνων.
- Να είναι συνεπής ως προς το μέγεθος.
- Να είναι ακριβής όταν εφαρμόζεται σε ένα σύστημα δύο ηλεκτρονίων.
- Το απαιτούμενο υπολογιστικό της κόστος να αυξάνει σχετικά αργά με το μέγεθος του υπό μελέτη συστήματος.
- Να δίνει αποτελέσματα όσο το δυνατόν πιο κοντά στα πειραματικά.
- Να μπορεί να εφαρμοστεί σε αυτή η μέθοδος των μεταβολών ώστε να υπάρχει μια ενεργειακή τιμή που να αποτελεί άνω όριο στην ακριβή (υπολογισμένη).

Η δεύτερη μεγάλη κατηγορία μεθόδων η οποία δίνει και τα πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα, ιδιαίτερα σε μεγάλα συστήματα (πολυηλεκτρονιακά και κατά επέκταση πολυατομικά) είναι οι μέθοδοι του Συναρτησιακού της Πυκνότητας των Ηλεκτρονίων (Density Functional Theory), οι οποίες είναι ιδιαίτερα δημοφιλείς τα τελευταία χρόνια και βελτιώνονται συνεχώς.

Θεωρία του Συναρτησιακού της Πυκνότητας Ηλεκτρονίων (DFT)

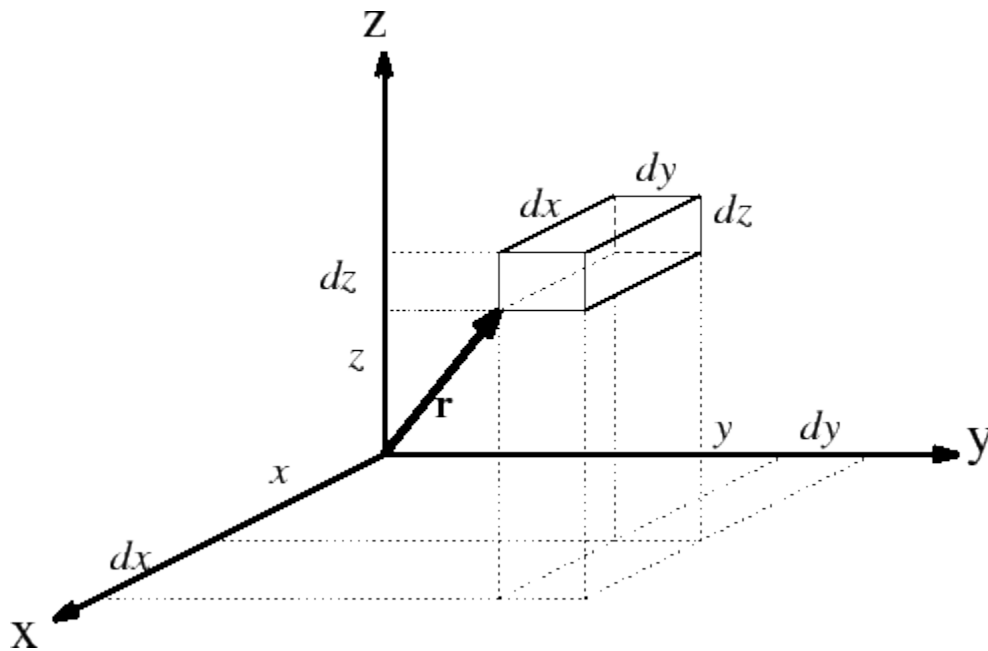
Οι διάφορες υπολογιστικές τεχνικές, οι οποίες βασίζονται στη θεωρία του Συναρτησιακού της Ηλεκτρονιακής Πυκνότητας αναπτύχθηκαν κυρίως χάρη στην εντατική έρευνα των κβαντικών φυσικών κατά τη δεκαετία του 1920 (μοντέλο Thomas – Fermi – Dirac) και μεταγενέστερα, χάρη στη θεμελιώδη δουλειά στα πλαίσια της Κβαντικής Χημείας από τον Slater κατά τη δεκαετία του '50.

Οι θεωρίες Hartree, Hartree-Fock που παρουσιάστηκαν μέχρι στιγμής βασίζονται στη μέθοδο των μεταβολών. Αν και πρόκειται για ένα αρκετά ισχυρό μαθηματικό εργαλείο, η επιτυχία της μεθόδου στηρίζεται αποκλειστικά στην όσο το δυνατόν καλύτερη επιλογή της αρχικής υπόθεσης για την επίλυση του προβλήματος. Αν πάρουμε για παράδειγμα ένα σώμα που πέφτει μέσα σε μια κοιλότητα, τότε το ύψος από το κατώτερο σημείο της κοιλότητας (και όχι π.χ. η θερμοκρασία του περιβάλλοντος) είναι μια καλή αρχική υπόθεση βάσει της οποίας θα αναζητηθεί το ενεργειακό ελάχιστο. Παρομοίως, στο κβαντομηχανικό πρόβλημα το οποίο εξετάζουμε, όσο καλύτερη είναι η μορφή της κυματοσυνάρτησης (όσο πιο πολύ ανταποκρίνεται στο πραγματικό σύστημα), τόσο καλύτερα αποτελέσματα θα πάρουμε από τη θεωρία των μεταβολών. Για αυτό και στην HF η αντισυμμετρική κυματοσυνάρτηση βοηθά στην περιγραφή της αλληλεπίδρασης ανταλλαγής (exchange interaction) και δίνει καλύτερα αποτελέσματα σε μικρά συστήματα, κάτι που δε γίνεται με την κυματοσυνάρτηση – γινόμενο της Hartree.

Η βασική ιδέα της θεωρίας του Συναρτησιακού της Πυκνότητας Ηλεκτρονίων στηρίζεται στην αναπαράσταση της αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων, μέσω γενικευμένων συναρτησιακών της πυκνότητας τους.

Όπως είναι γνωστό, από τη στιγμή που θα προσδιοριστεί η κυματοσυνάρτηση Ψ για συγκεκριμένη κατάσταση του συστήματος μας, μπορεί να υπολογιστεί η αναμενόμενη τιμή οποιασδήποτε φυσικής ποσότητας με χρήση του αντίστοιχου κβαντομηχανικού τελεστή. Η ποσότητα

$$|\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)|^2 dV_1 dV_2 \dots dV_n = \Psi^*(r_1, r_2, \dots, r_n) dV_1 dV_2 \dots dV_n \quad (3)$$



Εικόνα 2.1: Το στοιχείο όγκου για ένα σωματίδιο

δίνει την πιθανότητα το ηλεκτρόνιο 1 να βρίσκεται στο στοιχείο όγκου dV_1 γύρω από το σημείο που προσδιορίζεται μέσω του r_1 , το ηλεκτρόνιο 2 μέσα στο στοιχείο όγκου dV_2 γύρω από το σημείο που προσδιορίζεται μέσω του r_2 κ.ο.κ.

Αν η Ψ περιγράφει ένα σύστημα που περιέχει ένα μόνο ηλεκτρόνιο, τότε το $|\Psi(r)|^2 dV$ δίνει την πιθανότητα να βρούμε το ηλεκτρόνιο μέσα στο στοιχείο όγκου dV γύρω από το σημείο r . Σε καρτεσιανές συντεταγμένες $dV = dx dy dz$ (εικόνα 2.1). Ολοκληρώνοντας τώρα την Ψ σε όλο το χώρο για όλες τις μεταβλητές (αθροίζοντας δηλαδή τις πιθανότητες σε όλα τα στοιχεία όγκου dV_i) παίρνουμε την πιθανότητα να βρούμε τα ηλεκτρόνια του συστήματος οπουδήποτε στο χώρο (με την προϋπόθεση ότι η Ψ είναι κανονικοποιημένη).

Κατά επέκταση, είναι εύκολο να εκφράσουμε και την ηλεκτρονιακή πυκνότητα με βάση αυτή την ποσότητα. Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$\rho(r) = N \langle \Psi | \delta(r - r_i) | \Psi \rangle \quad (4)$$

όπου N ο συνολικός αριθμός των ηλεκτρονίων του συστήματος και $\delta(r)$ η συνάρτηση του Dirac η εισαγωγή της οποίας ανάγει την προηγούμενη έκφραση σε ολοκλήρωση πάνω στα διανύσματα θέσης r_i όλων των ηλεκτρονίων εκτός από ένα. Ποιο είναι αυτό δεν έχει σημασία, μιας και τα ηλεκτρόνια είναι μη διαχωρίσιμα. Έτσι προκύπτει :

$$\rho(r) = N \underbrace{\int \dots \int}_{N-1} |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 \underbrace{dr_2 dr_3 \dots dr_N}_{N-1} \quad (5)$$

Είναι ενδιαφέρον εδώ να παρατηρήσουμε ότι στην περίπτωση μιας κυματοσυνάρτησης η οποία περιγράφει ένα σύστημα ενός μόνο ηλεκτρονίου είναι :

$$\rho(r) = \Psi^*(r)\Psi(r) = |\Psi(r)|^2 = |\Psi \rangle \langle \Psi| \quad (6)$$

δηλαδή η ηλεκτρονιακή πυκνότητα και η πυκνότητα πιθανότητας να βρούμε ένα ηλεκτρόνιο κάπου στο χώρο ταυτίζονται.

Το δυναμικό Hartree, αναφέρεται στην αλληλεπίδραση του κάθε ηλεκτρονίου με τη μέση τιμή της πυκνότητας των υπολοίπων. Έστω τώρα ότι ξέρουμε τις μονοηλεκτρονιακές κυματοσυναρτήσεις $\phi_i(r)$, μπορούμε για κάθε ηλεκτρόνιο i να εκφράσουμε την πυκνότητα που αντιστοιχεί σε αυτό, η οποία είναι:

$$\rho_i(r) = |\phi_i(r)|^2 \quad (7)$$

Η συνολική πυκνότητα όλων των ηλεκτρονίων είναι:

$$\rho_{tot}(r) = \sum_{i=1}^N \rho_i(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad (8)$$

Το κοστό ηλεκτρόνιο δεν αλληλεπιδρά με τον εαυτό του, οπότε η σωστή ηλεκτρονιακή πυκνότητα με την οποία αλληλεπιδρά είναι:

$$\rho^k(r) = \rho_{tot}(r) - \rho_k(r) = \left(\sum_{i=1}^N \rho_i(r) \right) - |\phi_k(r)|^2 = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N |\phi_i(r)|^2 \quad (9)$$

Για αρκετά χρόνια, η χρησιμοποίηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας για την περιγραφή του υπό μελέτη πολυηλεκτρονιακού συστήματος στηριζόταν πολύ περισσότερο στη φυσική διαίσθηση των ερευνητών ότι κάτι τέτοιο έχει λογική βάση παρά στο γεγονός της αυστηρής απόδειξης.

Η ηλεκτρονική πυκνότητα σαν έννοια είναι περισσότερο ελκυστική επειδή είναι πιο εύχρηστη από την κυματοσυνάρτηση που περιγράφει το σύστημα των N ηλεκτρονίων.

(συνάρτηση με $3N$ μεταβλητές ή και $4N$ αν ληφθεί υπόψη και το σπιν ενώ η άλλη έχει μόνο τρεις)

Εξαρτάται μόνο από τα x, y, z ενώ αν ληφθεί υπόψη και το σπιν μπορούν να οριστούν δύο πυκνότητες: μία για τα ηλεκτρόνια με σπιν πάνω $\rho_{\uparrow}(r)$ (alpha) και μία για τα ηλεκτρόνια με σπιν κάτω $\rho_{\downarrow}(r)$ (beta). Κατά συνέπεια με τη χρήση του όρου $\rho(r)$ σαν βασική μεταβλητή στη μεταβολική προσέγγιση επιτυγχάνονται οι υπολογισμοί.

Το 1964 οι Hohenberg και Kohn απέδειξαν δύο βασικά θεωρήματα της DFT[22]:

Θεώρημα 1^ο : Για μια μη-εκφυλισμένη βασική κατάσταση ενός στάσιμου κβαντομηχανικού συστήματος, το εξωτερικό πεδίο που εισάγουν οι πυρήνες στα ηλεκτρόνια $V_{\text{ext}}(r)$, ορίζεται μονοσήμαντα μέσω της ηλεκτρονικής πυκνότητας $\rho(r)$. Η ολική ενέργεια E και οποιαδήποτε άλλη ιδιότητα, μπορούν να υπολογιστούν με βάση την πυκνότητα και μόνο. Συγκεκριμένα, κάθε μια από τις ιδιότητες αυτές μπορεί να εκφραστεί με ένα και μοναδικό συναρτησιακό του $\rho(r)$.

Θεώρημα 2^ο : Για μια δοκιμαστική συνάρτηση $\rho(r)$ που ικανοποιεί τις συνθήκες

$$\rho(r) \geq 0 \text{ και } \int \rho(r) dV = N \quad (10)$$

$$\text{θα είναι } E_0 \leq E[\rho] \quad (11)$$

Δηλαδή το συναρτησιακό της ολικής ενέργειας $E[\rho(r)]$ έχει ένα ελάχιστο στην ενέργεια της βασικής καταστάσεως και στη σωστή φυσική ηλεκτρονική πυκνότητα της κατάστασης αυτής.

Το ερώτημα από το οποίο προέκυψαν αυτά τα θεωρήματα αφορούσε τη δυνατότητα ή μη ως προς την εξαγωγή κάποιων πληροφοριών για ένα μοριακό σύστημα από την κατανομή του ηλεκτρονικού νέφους στο χώρο γύρω από τους πυρήνες. Στα πλαίσια της προσέγγισης Born-Oppenheimer, η βασική κατάσταση ενός συστήματος ηλεκτρονίων είναι αποτέλεσμα της θέσης των πυρήνων. Με βάση την ηλεκτρονική Χαμιλτονιανή

$$H_{el} = T_{el} + V_{\text{ext}} + U_{ee} \quad (12)$$

η κινητική ενέργεια και η αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων 'προσαρμόζονται' στο εξωτερικό (λόγω των πυρήνων) πεδίο.

Μόλις αυτό καθοριστεί, καθορίζονται και οι δύο άλλοι όροι, και μαζί η ηλεκτρονιακή πυκνότητα η οποία προσαρμόζεται έτσι ώστε να επιτευχθεί η ελάχιστη ενέργεια για το σύστημα. Έτσι, το V_{ext} είναι στην ουσία η μόνη μεταβλητή στην εξίσωση Schrodinger και όλα τα άλλα εξαρτώνται εμμέσως από αυτό.

Οι Hohenberg και Kohn έθεσαν το αντίστροφο ερώτημα: Είναι το V_{ext} με μοναδικό τρόπο καθορισμένο με βάση την ηλεκτρονιακή πυκνότητα; Μπορούμε να βρούμε που βρίσκονται στο χώρο οι πυρήνες, ή ακόμα και σε τι άτομα αναφέρονται, αν γνωρίζουμε μόνο το $\rho(r)$; Υπάρχει δηλαδή μια ευθεία αντιστοιχία από το $\rho(r)$ στο V_{ext} ; Η απάντηση είναι, ναι υπάρχει. Στην πραγματικότητα, η αντιστοιχία αυτή είναι ακριβής μέσα στο όριο μιας σταθεράς, η οποία όμως δεν αλλάζει τίποτα, μια και η εξίσωση Schrodinger με H_{el} και $H_{el} + const$ δίνουν ακριβώς τις ίδιες ιδιοκαταστάσεις και ενέργειες που είναι στη δεύτερη περίπτωση απλά μεγαλύτερες κατά την τιμή της $const$. Την αντιστοιχία του $\rho(r)$ σε ένα και μοναδικό V_{ext} την απέδειξαν καταλήγοντας σε άτοπο:

1. Έστω ότι έχουμε μια ακριβή έκφραση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας $\rho(r)$ για τη βασική κατάσταση.
2. Έστω ότι η βασική κατάσταση είναι μη εκφυλισμένη, δηλαδή υπάρχει μόνο μια κυματοσυνάρτηση Ψ που να την περιγράφει (τα θεωρήματα μπορούν να επεκταθούν και σε εκφυλισμένες).
3. Έστω ότι για το δεδομένο $\rho(r)$ υπάρχουν δύο πιθανά V_{ext} και V_{ext}' τα οποία με τη σειρά τους δίνουν δύο διαφορετικές Χαμιλτονιανές H_{el} και H_{el}' άρα και δύο διαφορετικές κυματοσυναρτήσεις Ψ , Ψ' για τη βασική κατάσταση, οι οποίες αντιστοιχούν σε ενέργειες $E_0 = \langle \Psi | H_{el} | \Psi \rangle$ και $E_0' = \langle \Psi' | H_{el}' | \Psi' \rangle$

Με βάση το θεώρημα των μεταβολών για την αναμενόμενη τιμή της ενέργειας για τα Ψ' και H από τη μία και τα Ψ και H' από την άλλη

$$E_0 \langle \Psi' | H_{el} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | H_{el}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | H_{el} - H_{el}' | \Psi' \rangle = E_0' + \int \rho(r) [V_{ext} - V_{ext}'] dr$$

$$E_0' \langle \Psi | H_{el}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | H_{el} | \Psi \rangle + \langle \Psi | H_{el}' - H_{el} | \Psi \rangle = E_0 - \int \rho(r) [V_{ext} - V_{ext}'] dr$$

Προσθέτοντας καταλήγουμε σε άτοπο $E_0 + E_0' < E_0' + E_0$

Συνεπώς σε κάθε έκφραση του $\rho(r)$ αντιστοιχεί ένα μόνο V_{ext} άρα και μία και μοναδική διάταξη των πυρήνων στο χώρο.

Με βάση λοιπόν το δεύτερο θεώρημα, χρησιμοποιώντας διάφορες, κατάλληλα επιλεγμένες, συναρτήσεις που περιγράφουν την ηλεκτρονική πυκνότητα βρίσκουμε τελικά εκείνη τη συνάρτηση, η οποία ελαχιστοποιεί το συναρτησιακό της ενέργειας. Έτσι ορίζουμε την βασική κατάσταση του συστήματος, δηλαδή την ενέργειά της (η αντίστοιχη τιμή του συναρτησιακού που ελαχιστοποιήθηκε), την ηλεκτρονική της πυκνότητα $\rho(r)$, την ακριβή και μοναδική διάταξη των πυρήνων και κατά επέκταση το V_{ext} . Κατόπιν, υπολογίζοντας τις διάφορες παραγώγους της ενέργειας ως προς το χώρο, προσδιορίζουμε και όλες τις υπόλοιπες ιδιότητες της κατάστασης αυτής.

Δηλαδή, η γνώση της συνάρτησης της ηλεκτρονικής πυκνότητας είναι το ίδιο καλή με τη γνώση της κυματοσυνάρτησης που περιγράφει τη δεδομένη κατάσταση του συστήματος και παρέχει όλες τις πληροφορίες για αυτό.

Δυστυχώς όμως, το θεώρημα του Hohenberg και Kohn αποτελούν μεν την απόδειξη της ύπαρξης ενός συναρτησιακού της ενέργειας (και στη συνέχεια του ελαχίστου του), δεν προσδιορίζουν όμως την ακριβή του μορφή. Μια γενική μορφή, θα έπρεπε να είναι η ακόλουθη:

$$E[\rho(r)] = T_{el}[\rho(r)] + E_{ext}[\rho(r)] + U_{ee}[\rho(r)] \quad (13)$$

Μάλιστα, συγκέντρωσαν τους δευτερεύοντες, εξαρτώμενους από το E_{ext} , όρους στο ομώνυμο συναρτησιακό F_{HK} .

$$F_{HK} = T_{el} + U_{ee} = T_{el} + E_{Hartree} + E_{XC} \quad (14)$$

όπου $E_{Hartree}$ η ενέργεια λόγω του γνωστού δυναμικού Hartree και E_{XC} η λεγόμενη ενέργεια ανταλλαγής - συσχέτισης (exchange – correlation energy), και επομένως,

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + E_{ext}[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}(r)dr \quad (15)$$

Το επόμενο βήμα είναι η εύρεση της δοκιμαστικής συνάρτησης $\rho(r)$ η οποία ελαχιστοποιεί το προηγούμενο συναρτησιακό.

Η ακριβής όμως μορφή του συναρτησιακού F_{HK} , το οποίο έχει καθολική ισχύ, δηλαδή δεν εξαρτάται από το σύστημα το οποίο μελετάμε (τον αριθμό των ηλεκτρονίων του), δεν είναι ακόμα γνωστή, και κατά επέκταση ούτε και η μορφή του συναρτησιακού της ενέργειας. Το πρόβλημα εστιάζεται στον όρο της κινητικής ενέργειας T_{el} , όπου σημαντική ήταν η συνεισφορά των Kohn και Sham (1965) και στον όρο της ενέργειας ανταλλαγής – συσχέτισης E_{XC} , όπου είναι αναγκαίες κάποιες προσεγγίσεις.

Δυστυχώς όμως, δεν υπάρχει ένας συστηματικός τρόπος για να βελτιστοποιηθεί ένα συναρτησιακό πυκνότητας. Ο πιο απλός μέχρι τώρα τρόπος είναι να βρεθεί μια ακριβής μορφή για ένα πρότυπο σύστημα – μοντέλο και στη συνέχεια να υποθεθεί ότι το σύστημα το οποίο εξετάζουμε συμπεριφέρεται με τρόπο ανάλογο προς το μοντέλο αυτό. Τα πρώτα συναρτησιακά της πυκνότητας προτάθηκαν το 1927-28 από τους Thomas, Fermi και Dirac και τα οποία προέκυψαν με βάση το μοντέλο του λεγόμενου ομογενούς αερίου ηλεκτρονίων (homogeneous electron gas).

Με τον όρο αυτό περιγράφουμε ένα υποθετικό, ηλεκτρικά ουδέτερο και απείρου όγκου σύστημα που αποτελείται από άπειρο αριθμό ηλεκτρονίων, τα οποία κινούνται σε ένα χώρο μέσα στον οποίο υπάρχει μια συνεχής και ομοιόμορφη κατανομή θετικού φορτίου. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων ανά μονάδα όγκου είναι $\rho \neq 0$.

Με βάση λοιπόν το μοντέλο αυτό οι Thomas –Fermi-Dirac (TFD), στα πλαίσια μιας εργασίας τους πάνω στη θεωρία των στερεών, πρότειναν καταρχήν τον ακόλουθο τύπο:

$$T^{TFD}[\rho_\sigma] = 3/10(6\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho_\sigma^{\frac{5}{3}}(r) dr \quad (16)$$

όπου το σ μπορεί να αντιστοιχεί στο σπιν α ή σπιν β (σπιν πάνω και σπιν κάτω αντίστοιχα). Δυστυχώς όταν το ίδιο συναρτησιακό χρησιμοποιηθεί στην περίπτωση των μορίων δίνει κινητικές ενέργειες κατά 10% μικρότερες.

Μια έκφραση για το συναρτησιακό ανταλλαγής (exchange functional), με βάση και πάλι το μοντέλο του ομογενούς αερίου ηλεκτρονίων πρότεινε ο Dirac (1930) την ίδια εποχή:

$$E_X^D[r_s] = -3/2(3/4\pi)^{1/2} \int r_s^{\frac{4}{3}}(r) dr \quad (17)$$

Και αυτό το συναρτησιακό στην περίπτωση των μορίων δίνει ενέργειες ανταλλαγής κατά 10% περίπου μικρότερες από αυτές της θεωρίας HF.

Τέλος έχουν προταθεί με βάση το ίδιο μοντέλο και κάποια συναρτησιακά συσχέτισης, τα οποία περιγράφουν τις ηλεκτροστατικές απώσεις Coulomb μεταξύ των ηλεκτρονίων, όπως αυτό των Vosko-Wilk-Nusair (1980) τα οποία όμως συνήθως οδηγούν σε μεγάλες υπερεκτιμήσεις των ενεργειών συσχέτισης στα άτομα και μόρια.

Γενικά, φαίνεται πως το μοντέλο του ομογενούς ηλεκτρονιακού αερίου αποτελεί καλύτερη πηγή αναφοράς για τα συναρτησιακά των ενεργειών ανταλλαγής παρά για τα αντίστοιχα των ενεργειών συσχέτισης. Επακόλουθο, και με δεδομένο ότι οι ηλεκτρονιακές πυκνότητες στα άτομα και τα μόρια κάθε άλλο παρά ομοιόμορφες είναι, ήταν τα συναρτησιακά που αναπτύχθηκαν στη συνέχεια να βασίζονται σε βελτιώσεις του μοντέλου που περιελάμβαναν και εκφράσεις μη ομογενούς πυκνότητας.

Οι Kohn και Sham, το 1965 βρήκαν καταρχήν την παρακάτω βελτιωμένη μορφή του συναρτησιακού της Ενέργειας [23]:

$$E[\rho] = T[\rho(r)] + e^2/2 \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dVdV' + E_{xc}[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}[\rho(r)]dV \quad (18)$$

Ο δεύτερος όρος είναι ανάλογος του δυναμικού Hartree στη θεωρία HF. Όσο για το συναρτησιακό της Κινητικής Ενέργειας των ηλεκτρονίων το οποίο δύσκολα μπορεί να εκφραστεί απέδειξαν ότι γράφοντας την ηλεκτρονιακή πυκνότητα συναρτήσει ενός συνόλου μονοηλεκτρονιακών κυματοσυναρτήσεων ψ_i , δηλαδή:

$$\rho = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 \quad (19)$$

Ο όρος αυτός μπορεί να γραφεί σαν έμμεσο συναρτησιακό του ρ με τη μορφή:

$$T[\rho(r)] = -\hbar^2/2m_e \sum_{i=1}^N \langle \psi_i(1) | \nabla^2 | \psi_i(1) \rangle \quad (20)$$

όπου N ο αριθμός των ηλεκτρονίων. Τα ψ_i είναι τα τροχιακά Kohn – Sham, και αποτελούν λύσεις των ομώνυμων μονοηλεκτρονιακών εξισώσεων στις οποίες καταλήγει η διαδικασία ελαχιστοποίησης του Συναρτησιακού της ολικής ενέργειας.

$$F^{KS}(1)\psi_i(1) = E_i^{KS}\psi_i(1) \quad (21)$$

όπου

$$F^{KS}(1) = -\hbar^2/2m_e \nabla_i^2 + V_{eff}(1) \quad (22)$$

είναι ο τελεστής Kohn – Sham με

$$V_{eff} = V_{ext} + e^2/2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dV' + V_{xc}(1) \quad (23)$$

$V_{xc}(1)$ είναι το δυναμικό ανταλλαγής συσχέτισης,

$$V_{XC} = \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho} \quad (24)$$

Οι συμβολισμοί $\psi_i(1)$, $\rho(1)$ δείχνουν ότι τα ψ_i και ρ θεωρούνται ως συναρτήσεις των συντεταγμένων του ηλεκτρονίου 1.

Να σημειώσουμε, ότι τα τροχιακά αυτά δεν έχουν καμιά φυσική σημασία, ούτε κατά επέκταση και οι ενέργειες E^{KS} . Η μόνη σχέση που έχουν με πραγματικές ηλεκτρονικές κυματοσυναρτήσεις είναι ότι δίνουν τελικά την ίδια με αυτές πυκνότητα φορτίου. Η σημαντική ιδιότητα της ορθοκανονικότητας βοηθά στο να αναχθεί και πάλι το δύσκολο πρόβλημα του συστήματος των αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων σε ένα σύστημα μη – αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων τα οποία κινούνται στο ενεργό δυναμικό που εμπεριέχεται στον τελεστή F^{KS} . Ουσιαστικά, το μοντέλο των τροχιακών Kohn – Sham, αποτελεί μια βελτίωση του παλιότερου Thomas – Fermi – Dirac, με την αναπαράσταση κατά κάποιο τρόπο, της δομής των ατομικών φλοιών. Παρόλα αυτά, η έκφραση (19) του ρ έχει αυξήσει την πολυπλοκότητα του προβλήματος, μια και η ελαχιστοποίηση τώρα απαιτεί N^*M βαθμούς ελευθερίας, όπου M είναι ο αριθμός των συναρτήσεων βάσης που απαιτούνται για να αναπαρασταθούν τα τροχιακά ψ_i^{KS} .

Επιπλέον, υπάρχει το πρόβλημα σε ότι αφορά τον υπολογισμό του ρ με βάση τις εξισώσεις Kohn – Sham αφού δεν είναι γνωστό ποιο είναι το σωστό συναρτησιακό E_{XC} στα μόρια. Όπως αναφέρθηκε, κατά καιρούς έχουν προταθεί διάφορα συναρτησιακά για το $E_{XC}[\rho]$ στους μοριακούς υπολογισμούς DF και η καταλληλότητα τους ελέγχθηκε με βάση την ακρίβεια των τιμών μοριακών ιδιοτήτων σε σχέση με πειραματικά δεδομένα. Όμως η μέχρι τώρα αδυναμία ανάπτυξης μιας συστηματικής διαδικασίας βελτίωσης του συναρτησιακού αυτού, αποτελεί και το σημαντικότερο μειονέκτημα του μοντέλου.

Η πιο γνωστή και αποτελεσματική μέχρι στιγμής προσέγγιση που χρησιμοποιείται, και που προτάθηκε πάλι από τους Kohn – Sham, είναι η Προσέγγιση Τοπικής Ηλεκτρονιακής Πυκνότητας (Local Density Approximation – LDA). Η LDA συνίσταται στο να εκφράζεται το εν λόγω συναρτησιακό με την παρακάτω μορφή:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) E_{XC}^{hom}([\rho_o], r) |_{\rho_o=\rho(r)} dV \quad (25)$$

όπου το $E_{XC}(\rho)$ είναι το άθροισμα των ενεργειών ανταλλαγής – συσχέτισης ανά ηλεκτρόνιο, σε ένα ομογενές αέριο ηλεκτρονίων με ηλεκτρονιακή πυκνότητα ρ .

Θεωρητικά, η συγκεκριμένη έκφραση μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο όταν το ρ μεταβάλλεται αργά από σημείο σε σημείο στο χώρο κάτι που ισχύει στην περίπτωση του ομογενούς αερίου ηλεκτρονίων. Σε ένα μόριο όμως το θετικό φορτίο δεν είναι ομοιόμορφο γύρω από τους πυρήνες. Έτσι, το ρ μεταβάλλεται ταχύτατα από σημείο σε σημείο, με αποτέλεσμα η σχέση αυτή να αποτελεί μια σχετικά αρνητική προσέγγιση όταν χρησιμοποιείται σε τέτοια συστήματα. Ωστόσο, η μέχρι τώρα χρησιμοποίησή της έχει δείξει ότι γενικά δίνει σχετικά καλά αποτελέσματα ακόμα και για τέτοιες μεταβολές της πυκνότητας χωρίς όμως να είναι απόλυτα κατανοητό γιατί συμβαίνει αυτό.

Παρακάτω αναφέρουμε τις περισσότερο χρησιμοποιούμενες εκφράσεις για τη συνάρτηση $E_{xc}(\rho)$ με βάση τη θεωρία του ομογενούς ηλεκτρονιακού αερίου.

- Τύπος του Winger
- Τύπος των Hedin – Lundqvist
- Τύπος των Nozieres – Pines
- Vosko – Wilk – Nusair
- Perdew – Wang
- Lacks – Gordon
- Painter

Όταν είμαστε υποχρεωμένοι να αναφερθούμε σε προβλήματα τα οποία βασίζονται στον ακριβή αριθμό ηλεκτρονίων με δεδομένη κατεύθυνση προβολής του σπιν, δηλαδή όταν πρέπει να ορισθεί ο αριθμός των ηλεκτρονίων με σπιν πάνω και αυτών με σπιν κάτω, τότε η θεωρία LDA δεν είναι επαρκής γιατί αναφέρεται σε συστήματα με τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων στις δύο καταστάσεις σπιν, δηλαδή σε μη μαγνητικά υλικά. Η θεωρία μπορεί να γενικευτεί εύκολα, για την περίπτωση που θέλουμε να κάνουμε αυτό το διαχωρισμό. Θα περιοριστούμε σε μια μόνο βελτίωση, τη λεγόμενη Προσέγγιση Τοπικής Σπιν – Ηλεκτρονιακής Προσέγγισης (Local Spin Density Approximation – LSDA).

Στην βελτίωση LSDA προσεγγίζουμε το συναρτησιακό E_{xc} με μια σχέση ανάλογη της (25). Ειδικότερα, συμβολίζοντας με $\rho \downarrow(r)$ και $\rho \uparrow(r)$ τις πυκνότητες των ηλεκτρονίων με σπιν +1/2 και -1/2 αντίστοιχα, ορίζουμε:

$$\rho(r) = \rho \uparrow(r) + \rho \downarrow(r) \quad (27)$$

$$E_{xc}[\rho \downarrow(r), \rho \uparrow(r)] = \int E_{xc}[\rho \downarrow(r), \rho \uparrow(r)] \rho(r) |_{\rho_0=\rho(r)} dV \quad (28)$$

Αντίστοιχα ορίζονται και τα δυναμικά

$$V_{xc}^{\sigma}(r), \sigma = \pm 1/2$$

$$V_{xc}^{\sigma}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho^{\downarrow}(r), \rho^{\uparrow}(r)]}{\delta n_{\sigma}(r)}, \sigma = \pm 1/2 \quad (29)$$

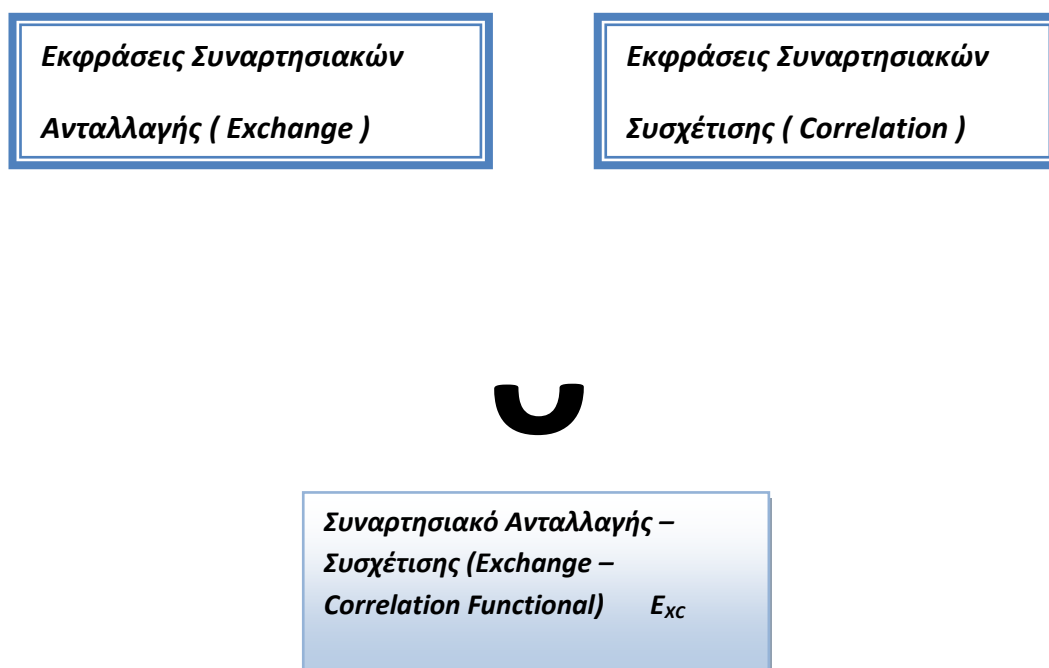
Οι εξισώσεις (27),(28) υποδηλώνουν την ανάγκη καθορισμού της ενέργειας ανταλλαγής – συσχέτισης ανά ηλεκτρόνιο με δεδομένη κατεύθυνση προβολής σπιν, δηλαδή της συνάρτησης $E_{xc}[\rho^{\downarrow}(r), \rho^{\uparrow}(r)]$.

Το φυσικό νόημα των παραπάνω προσεγγίσεων δεν διαφέρει από την ‘οπή ανταλλαγής – συσχέτισης’ που προαναφέρθηκε στη σύνοψη της θεωρίας HF. Η μειωμένη δηλαδή πυκνότητα ηλεκτρονίων λόγω απώσεων σπιν και Coulomb γύρω από ένα ηλεκτρόνιο, περιγράφεται μέσω της παρουσίας μιας ποσότητας ομογενούς αερίου ηλεκτρονίων, στο χώρο γύρω από ένα ηλεκτρόνιο, με πυκνότητα ίση προς αυτή που υπάρχει στην περιοχή. Το ενδιαφέρον έγκειται στο γεγονός, ότι μπορεί να μην προσεγγίζονται επακριβώς οι διαστάσεις της συνδυασμένης ‘οπής’, αλλά δεν συμβαίνει το ίδιο και με το συνολικό ενεργό φορτίο που βλέπει κάθε ένα από τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια. Για παράδειγμα, η ‘οπή’ ανταλλαγής στην προσέγγιση LDA αντιστοιχεί σε μια κατανομή με κέντρο το ηλεκτρόνιο, σε σχέση με το οποίο ορίζεται, ενώ η ακριβής κατανομή της οπής τείνει να εντοπισθεί πλησιέστερα στο θετικό φορτίο του πυρήνα. Η εικόνα δεν μεταβάλλεται ποιοτικά, αν στο καθορισμό της οπής ανταλλαγής συμπεριληφθούν και τα φαινόμενα της ηλεκτρονιακής συσχέτισης (correlation hole). Το δυναμικό που δέχεται τελικά κάθε ηλεκτρόνιο φαίνεται να προσεγγίζεται αρκετά καλά.

Η LDA (και LSDA) ήταν η βασική προσέγγιση για αρκετά χρόνια όσον αφορά το συναρτησιακό E_{xc} . Ωστόσο, κατά την εφαρμογή της στα μόρια οδηγούσε σε υπερβολικά μεγάλες ενέργειες σύνδεσης. Αυτό οφείλεται σε ένα βασικό μειονέκτημα της έκφρασης (25) σε περιοχές με χαμηλή ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Σε αυτές της περιοχές, η ακριβής μορφή του $E_{xc}[\rho]$ είναι γνωστή. Είναι αυτή που χρησιμοποιείται στο μοντέλο του ομογενούς ηλεκτρονιακού αερίου και έχει τη μορφή μιας δύναμης του $\rho(r)$. Στην περίπτωση της LDA, η έκφραση του $E_{xc}[\rho]$ πέφτει εκθετικά ως προς το $\rho(r)$, με συνεπακόλουθο να μην εκτιμάται εκεί σωστά η συνεισφορά του E_{xc} .

Έτσι τελευταία, έχουν αναπτυχθεί κάποιες βασικές βελτιώσεις της LDA προσέγγισης με σπουδαιότερη τη Generalized Gradient corrected Approximation (GGA) η οποία σε γενικές γραμμές συνίσταται στην προσθήκη στο συναρτησιακό E_{xc} της LDA, εκφράσεων της παραγώγου του $\rho(r)$ ως προς το χώρο ώστε να παίρνουμε όσο το δυνατόν καλύτερες τιμές του $E_{xc}[\rho]$ καθώς μεταβάλλεται η ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Η εισαγωγή αυτής της παραγώγου δεν επιδρά τόσο σημαντικά σε πρόβλεψη ιδιοτήτων σε μόρια (μήκη δεσμών, συχνότητες), όσο σε περιπτώσεις όπου είναι πραγματικά σημαντική η παρακολούθηση της μεταβολής της τιμής του ρ (π.χ. συνένωση δύο ατόμων για σχηματισμό μορίου).

Συνήθως στους DFT υπολογισμούς ακολουθείται το παρακάτω σχήμα:



Εικόνα 2.2: Το συναρτησιακό ανταλλαγής συσχέτισης στην DFT.

2.3 Μέθοδοι Μείωσης Υπολογιστικού Χρόνου

Η προσέγγιση RI (Resolution of the Identity)

Η θεωρία του συναρτησιακού της πυκνότητας των ηλεκτρονίων (DFT) στη σημερινή μορφή της έδωσε πάρα πολλές λύσεις σε προβλήματα μεγάλων συστημάτων. Τα προβλήματα αυτά, θα παρέμεναν άλυτα, διότι οι μέθοδοι υπολογισμού της ηλεκτρονιακής συσχέτισης είναι εξαιρετικά απαιτητικές σε υπολογιστική ισχύ. Το ερώτημα που προέκυψε, είναι πως μπορεί να βελτιωθεί ως προς το χρόνο η DFT χωρίς αυτό να επηρεάζει την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων. Η απάντηση ήρθε από την προσέγγιση RI [24].

Σε έναν υπολογισμό DFT, ο περισσότερος χρόνος αναλώνεται στον υπολογισμό των ολοκληρωμάτων Coulomb του τύπου:

$$J = \frac{1}{2} \int \rho(r_1) \frac{1}{r_{12}} \rho(r_2) \quad (30)$$

Αυτά είναι ολοκληρώματα τεσσάρων κέντρων και η ακριβής λύση αυξάνει κατά ένα παράγοντα N^4 σε σχέση με το μέγεθος του μοριακού συστήματος. Αντιθέτως, ο υπολογισμός του όρου ανταλλαγής συσχέτισης αυξάνεται γραμμικά σε σχέση με το μέγεθος του συστήματος. Το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίζεται με τη χρήση κάποιων βοηθητικών συναρτήσεων βάσης, με τις οποίες γίνεται ανάπτυγμα της πυκνότητας $\rho(r)$:

$$\rho(r) \cong \overline{\rho(r)} = \sum_a c_a a(r) \quad (31)$$

Για τις βοηθητικές συναρτήσεις χρησιμοποιείται ο συμβολισμός $\alpha(r)$ ή $\beta(r)$.

Η αναπαράσταση των μοριακών τροχιακών με όρους των συναρτήσεων βάσης ν και μ οδηγεί στον παρακάτω τύπο για την πυκνότητα:

$$\rho(r) = \sum_{\nu\mu} D_{\nu\mu} \nu(r)\mu(r) \quad (32)$$

Η πυκνότητα φορτίου συμβολίζεται με :

$$(\rho|\sigma) = \int \rho(r_1) \frac{1}{r_{12}} \sigma(r_2) d\tau \quad (33)$$

Οι συντελεστές C_a στην (31) καθορίζονται από την απαίτηση:

$$(\rho - \bar{\rho}|\rho - \bar{\rho}) = \min \quad (34)$$

η οποία οδηγεί στο γραμμικό σύστημα των εξισώσεων:

$$\sum_{\beta} (\alpha|\beta) c_{\beta} = \gamma_{\alpha} \quad (35)$$

$$\gamma_{\alpha} = \sum_{\nu\mu} (\alpha|\nu\mu) D_{\nu\mu} \quad (36)$$

Η συνθήκη (34) είναι μαθηματικά ισοδύναμη με την αντικατάσταση:

$$(\nu\mu|\kappa\lambda) \cong \sum_{\alpha\beta} (\nu\mu|\alpha) (\alpha|\beta)^{-1} (\beta|\kappa\lambda) \quad (37)$$

όπου $(\alpha|\beta)^{-1}$ δηλώνει μητροστοιχεία του αντίστροφου πίνακα. Αυτή η διαδικασία μοιάζει με την επίλυση της ταυτότητας και για αυτό η μέθοδος πήρε την ονομασία RI (Resolution of the Identity).

Από τις (35), (37) η ενέργεια Coulomb γίνεται:

$$J = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} c_{\alpha} \gamma_{\alpha} \quad (38)$$

Και η αναπαράσταση μήτρας του τελεστή Coulomb γίνεται:

$$J_{\nu\mu} \cong \bar{J}_{\nu\mu} = \sum_{\alpha} (\nu\mu|\alpha) c_{\alpha} \quad (39)$$

Η μήτρα $(\alpha|\beta)$ είναι αυστηρώς θετική, αν το βοηθητικό σετ βάσης είναι γραμμικά ανεξάρτητο, το οποίο εξασφαλίζει τη μαθηματική ύπαρξη της λύσης της εξίσωσης (37). Η ακρίβεια μπορεί να επιτευχθεί, αν το βοηθητικό σύνολο βάσης είναι αρκετά ευπροσάρμοστο και πλησιάζει την τελειότητα. Σε αυτό το σημείο αντιμετωπίζει κάποιος τα εξής συσχετισμένα προβλήματα:

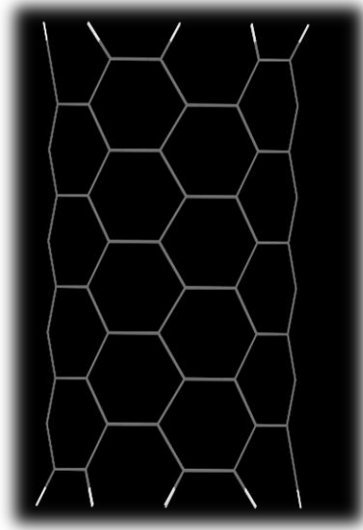
- ✓ Είναι δυνατόν να οριστεί ένα επαρκώς ακριβές βοηθητικό σύνολο βάσης, το οποίο να επιτρέπει μια σταθερή αριθμητική επίλυση της (35).
- ✓ Μπορεί η διάσταση N_j του βοηθητικού συνόλου βάσης να μείνει σε μικρά νούμερα έτσι ώστε να είναι εφικτοί οι υπολογισμοί, μιας και πρέπει το $(\alpha|\beta)$ να κρατηθεί στη μνήμη.

Η προσεκτική βελτιστοποίηση των βοηθητικών συνόλων βάσης [25] επέτρεψε τελικά την επίτευξη κέρδους σε υπολογιστικό χρόνο, χωρίς να επηρεάζεται η ακρίβεια των υπολογισμών, σε σχέση με τους συμβατικούς τρόπους υπολογισμού των ολοκληρωμάτων των τεσσάρων κέντρων.

Προσέγγιση Συσσωματωμάτων

Εξαιτίας του γεγονότος ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι μεγάλα μοριακά συστήματα αποτελούμενα από ανάλογα με τη διάμετρό τους και το μήκος τους από μερικές δεκάδες μέχρι και μερικές χιλιάδες άτομα άνθρακα, η αντιμετώπισή τους με $ab - \text{initio}$ μεθόδους γίνεται υπολογιστικά, εξαιρετικά δαπανηρή έως και αδύνατη. Η προσέγγιση των συσσωματωμάτων που παρουσιάζεται παρακάτω χρησιμοποιήθηκε ευρέως σε αυτή την εργασία.

Σύμφωνα με αυτή την προσέγγιση κόβεται ένα κομμάτι από το υλικό, στο οποίο μας ενδιαφέρει να εξετάσουμε τις ιδιότητες του. Έτσι στη δικιά μας περίπτωση κόβουμε μια συμμετρική περιοχή του νανοσωλήνα με την οποία αλληλεπιδρούν τα υπό εξέταση πολυμερικά υλικά τα οποία ερευνούμε. Αυτή η περιοχή είναι ένα κομμάτι νανοσωλήνα, το οποίο προήλθε από τον αρχικό. Προκειμένου να κορεστούν οι ακόρεστοι δεσμοί των ανθράκων που προέκυψαν από το κόψιμο, προσθέσαμε υδρογόνα στα άκρα του συστήματος. Η παρούσα τεχνική μειώνει κατά πολύ τον υπολογιστικό χρόνο. Με την παρούσα τεχνική είμαστε σε θέση να εφαρμόσουμε εξαιρετικά ακριβείς υπολογιστικές μεθόδους και να περιγράψουμε το σύστημα με μεγάλες βάσεις συναρτήσεων.



Εικόνα 2.3: Προσέγγιση Συσσωματώματος

2.4 Ημιεμπειρικές Μέθοδοι

Γενικά μπορούμε να αναφέρουμε, ότι η θεωρία Hartree – Fock παρότι είναι εντυπωσιακή ουσιαστικά παρουσιάζει περιορισμούς όσον αφορά πρακτικά θέματα. Οι ab – initio υπολογισμοί για μεγάλα μόρια – συστήματα είναι εξαιρετικά χρονοβόροι. Για αυτό το λόγο, πολλές φορές οι ερευνητικές ομάδες στρέφονται στους ημιεμπειρικούς υπολογισμούς. Με τους ημιεμπειρικούς υπολογισμούς μπορούμε να κάνουμε τη θεωρία Hartree – Fock λιγότερο χρονοβόρα, χωρίς παράλληλα να επηρεάζεται η ακρίβεια των υπολογισμών. Ουσιαστικά στις ημιεμπειρικές μεθόδους κάνουμε μια επιπλέον προσέγγιση η οποία έχει σαν αποτέλεσμα να αγνοούνται κάποιες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των στοιχείων του συστήματος με αποτέλεσμα το ενεργειακό αποτέλεσμα να είναι λίγο μεγαλύτερο από το πραγματικό.

Αναλυτικότερα μπορούμε να πούμε τα εξής: οι μέθοδοι μοριακών τροχιακών (MO) βασίζονται στην χαμιλτονιανή του schrödinger για ένα πολυηλεκτρονιακό μόριο (1). Η συγκεκριμένη έκφραση δεν έχει ακριβή λύση, οπότε έχουν αναπτυχθεί μια ποικιλία προγραμμάτων, τα οποία δίνουν κατά προσέγγιση λύση. Για τη χαμιλτονιανή H, ένα πλήθος κυματοσυναρτήσεων υπάρχει Ψ και δίνει ενέργεια E για το μοριακό σύστημα. Αυτό είναι ένα κλασσικό πρόβλημα ιδιοτιμών, όπου τα ιδιοδιανύσματα της κυματοσυνάρτησης των μοριακών τροχιακών αντιστοιχούν στις ιδιοτιμές της ενέργειας των μοριακών τροχιακών.

$$H \Psi = E \Psi \quad (1)$$

Η μορφή της κυματοσυνάρτησης Ψ διαφέρει αναλόγως την προσέγγιση.

Είναι συνηθισμένο για ένα γραμμικό συνδυασμό των ατομικών τροχιακών (LCAO) να χρησιμοποιείτε προσέγγιση, όπου όλα τα Ψ είναι συνδυασμός των ατομικών τροχιακών των συστατικών ατόμων του μορίου. Το σύνολο των ατομικών τροχιακών, τα οποία χρησιμοποιούνται για να φτιάξουν το μοριακό τροχιακό ονομάζεται σετ βάσεων. Οι γραμμικοί συνδυασμοί των ατομικών τροχιακών δίνει ένα αριθμό μοριακών τροχιακών ίσο με τον αριθμό των τροχιακών της βάσης, όπου τα ιδιοδιανύσματα των μοριακών τροχιακών σχηματίζουν μια ορθοκανονική βάση, σύμφωνα με τις παρακάτω (2)-(4).

$$\Psi_i = \sum_j c_j \phi_j \quad (2)$$

$$\sum_j c_j^2 = 1 \quad (3)$$

$$\int \Psi_i \Psi_j d\tau = 0 \quad (i \neq j); 1 \quad (i = j) \quad (4)$$

Μια μεγάλη ποικιλία σετ βάσεων ατομικών τροχιακών χρησιμοποιείται. Για ab – initio υπολογισμούς μοριακών τροχιακών, η ελάχιστη βάση χρησιμοποιεί ατομικά τροχιακά πυρήνα και σθένους. Όλες οι προσεγγίσεις ab – initio ατομικών τροχιακών για ευκολία, χρησιμοποιούν γκαουσιανού τύπου αθροίσματα τροχιακών.

$$\Psi_{\text{GTO}} = \sum c_k e^{a_k r^2} \quad (5)$$

Το σκεπτικό για τη χρησιμοποίηση σύνθετων συνόλων βάσεων για ab – initio υπολογισμούς βασίζεται στο ότι σε οποιαδήποτε προσέγγιση ιδιοδιανυσμάτων Ψ_i μοριακών τροχιακών η μοριακή ενέργεια που θα προκύψει βρίσκεται ‘πάνω’ από την πραγματική ενέργεια. Αυτό συμβαίνει σύμφωνα με το θεώρημα των μεταβολών, για καταστάσεις όπου $E_{\text{app}} > E_{\text{actual}}$ για μη προσεγγιστικές εκφράσεις της χαμιλτονιανής H . Όσο μεγαλύτερη είναι η ελαστικότητα του σετ βάσεων, τόσο μεγαλύτερη είναι η ελαστικότητα της προσέγγισης των μοριακών τροχιακών Ψ_i , και τόσο πιο πολύ θα πλησιάζει το E_{app} το E_{actual} . Το κόστος για αυτή τη μεγαλύτερη ακρίβεια είναι η αύξηση του υπολογιστικού χρόνου για τον υπολογισμό. Αυτός ο περιοριστικός παράγοντας του χρόνου μπορεί να είναι κρίσιμος για το μόριο, ή για ένα υπολογισμό με μεγάλο σετ βάσεων. Για το λόγο αυτό, οι ab – initio υπολογισμοί είναι χρήσιμοι για συγκεκριμένα προβλήματα στη Χημεία Υλικών.

Αντιθέτως, για ημιεμπειρικούς υπολογισμούς, η περικοπή των σετ βάσεων των ατομικών τροχιακών είναι τυπική. Συνήθως, ένα σετ βάσεων φλοιού σθένους χρησιμοποιεί ένα 1s για το υδρογόνο, $2s/2p_{x,y,z}$ για τα στοιχεία της δεύτερης σειράς του περιοδικού πίνακα. Σύμφωνα με τη θεωρία Pariser – Parr – Pople σετ βάσεων π τροχιακών χρησιμοποιείται μόνο , και όλες οι ‘κορεσμένες’ περιοχές δεν λαμβάνονται υπόψη ως μη υπολογίσιμες διαταραχές.

Σε πολλές περιπτώσεις τα τροχιακά Slater (STO) χρησιμοποιούνται παίρνοντας την μορφή της παρακάτω εξίσωσης.

$$\Psi_{\text{STO}} = \sum c_k e^{a_k r} \quad (6)$$

Η παραπάνω εξίσωση παρομοιάζει περισσότερο τη συμπεριφορά πραγματικών ατομικών τροχιακών από ότι αυτή των γκαουσιανών συναρτήσεων. Ο περισσότερος χρόνος στους υπολογισμούς ab – initio καταναλώνεται στην εκτίμηση των πολλών χαμιλτονιανών. Εμείς θα δούμε τους σημαντικούς χαμιλτονιανούς όρους, για να καταλάβουμε τις προσεγγίσεις που γίνονται στις ημιεμπειρικές μεθόδους μοριακών τροχιακών.

Παρόλο που η εξίσωση του Schrödinger δεν μπορεί να λυθεί για ένα πολυηλεκτρονικό μόριο, οι αλληλεπιδράσεις στην χαμιλτονιανή μπορούν να διαχωριστούν ως εξής:

$$H = E_{nuclear-nuclear} + E_{nuclear-electron} + E_{electron-electron} \quad (7)$$

Σύμφωνα με την προσέγγιση Born – Oppenheimer μπορούμε να διαχωρίσουμε τους όρους του ηλεκτρονίου και του πυρήνα με μεγάλη ακρίβεια, λόγω της μικρής μάζας το ηλεκτρονίου. Η ενέργεια $E_{\text{πυρήνα-πυρήνα}}$ παρουσιάζεται σαν μια απωστική δύναμη coulomb ανάμεσα σε πυρήνες γνωστών πυρηνικών φορτίων. Έτσι κάποιος δύναται να χρησιμοποιήσει την έλξη των $E_{\text{ηλεκτρόνιο-πυρήνα}}$ για να αντικαταστήσει την μηδενικής τάξης χαμιλτονιανή που χρησιμοποιείται σε προσεγγιστικές μεθόδους της θεωρίας Huckel. Μέχρι αυτό το σημείο δεν λαμβάνεται υπόψη η απώθηση των κινούμενων ηλεκτρονίων.

Για αυτό μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την παρακάτω εξίσωση:

$$E_i = H_{ij}^{core} + \sum (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (8)$$

Ο όρος H_{ij}^{core} αποτελεί την μηδενικής τάξης χαμιλτονιανή. Ο όρος J_{ij} είναι οι ενδοηλεκτρονικές αλληλεπιδράσεις και ο όρος K_{ij} είναι η ενέργεια ανταλλαγής του συστήματος. Οι ιδιότητες μεγάλων μορίων καθορίζονται από την ενέργεια μηδενικής τάξης, μα οι μεταβολές από μόριο σε μόριο καθορίζονται από τις μεταβολές των J, K όρων. Έτσι μπορούμε να θεωρήσουμε τους ημιεμπειρικούς υπολογισμούς μοριακών τροχιακών. Στους περισσότερους υπολογισμούς μοριακών τροχιακών οι προσεγγίσεις Hartree – Fock χρησιμοποιούνται. Στους ημιεμπειρικούς υπολογισμούς γενικά αγνοούνται κάποιες αλληλεπιδράσεις Coulomb και ανταλλαγής. Για αυτό το λόγο πρέπει να επιλέγουμε κατάλληλα τις παραμέτρους που χρησιμοποιούμε για να παραμετροποιήσουμε το εκάστοτε πρόβλημα, ώστε τα αποτελέσματα μας να είναι ορθά. Εμείς στους υπολογισμούς μας θα χρησιμοποιήσουμε την PM6 & PM6-DH2 . [26,27,28]

Η συγκεκριμένη λαμβάνει υπόψη τις διορθώσεις διασπόρας και δεσμών υδρογόνου και φτάνει την ακρίβεια των υπολογισμών ab – initio dftd.

Παρακάτω ακολουθεί ένας πίνακας με παραμέτρους που λαμβάνονται υπόψη στις ημιεμπειρικές μεθόδους με το πρόγραμμα MOPAC που χρησιμοποιήσαμε. Δίνουμε έμφαση σε αυτές της μεθόδου PM6 συνεπώς και κατά επέκταση στη μέθοδο PM6-DH2.

Στον πίνακα 1 με * σημειώνεται η παράμετρος η οποία λαμβάνεται υπόψη για την εκάστοτε μέθοδο παραμετροποίησης. Το σύμβολο + στον πίνακα δηλώνει ότι η παράμετρος λαμβάνεται υπόψη από πειραματικά δεδομένα για το σύστημα που παραμετροποιείται.

Με το παραπάνω πρόγραμμα αντί να λύνουμε την $|H-E| = 0$ λύνουμε την

$|H-E| = 0$. Η συγκεκριμένη προσέγγιση απλοποιεί τους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς στο σύστημα το οποίο μας ενδιαφέρει. Να αναφέρουμε ότι όλες οι ημιεμπειρικές μέθοδοι χρησιμοποιούν δύο βασικά πειραματικά δεδομένα, το ατομικό βάρος και τη θερμότητα εξαερίωσης.

Parameter	Description	M I N D O/ 3	MN DO	A M 1	P M 3	R M 1	
U_{ss} and U_{pp}	s and p atomic orbital one-electron one-center integrals	+	*	*	*	*	*
β_s and β_p	s and p atomic orbital one-electron two-center resonance integral terms		*	*	*	*	*
I_s	s atomic orbital ionization potential for two center resonance integral term	+					
I_p	p atomic orbital ionization potential for two center resonance integral term	+					
β_{AB}	Diatomic two center one-electron resonance integral multiplier	*					
ξ_s	s -type Slater atomic orbital exponent	*	*	*	*	*	*
ξ_p	p -type Slater atomic orbital exponent	*	*	*	*	*	*
α_A	Atom A core-core repulsion term		*	*	*	*	*
α_{AB}	Atoms A and B core-core repulsion term	*					*
G_{ss}	s - s atomic orbital one center two electron repulsion integral	+	+	+	*	*	*
G_{sp}	s - p atomic orbital one center two electron repulsion integral	+	+	+	*	*	*
G_{pp}	p - p atomic orbital one center two electron repulsion integral	+	+	+	*	*	*
G_{p2}	p - p' atomic orbital one center two electron repulsion integral	+	+	+	*	*	*
H_{sp}	s - p atomic orbital one-center two-electron exchange integral	+	+	+	*	*	*
K_{nA} or a_{nA}	A Gaussian multiplier for n th Gaussian of atom A			*	*	*	*
L_{nA} or b_{nA}	A Gaussian exponent multiplier of Gaussian of atom A			*	*	*	*
M_{nA} or c_{nA}	A Radius of center of n th Gaussian of atom A			*	*	*	*

Πίνακας 1: Παράμετροι που χρησιμοποιούνται στις Ημιεμπειρικές Μεθόδους

2.5 Ημιεμπειρικές Μέθοδοι – Ιστορική Αναδρομή – Μέθοδοι για Πολυμερή

Φορμαλισμός CNDO

Προσπαθώντας να δημιουργηθεί μια χαμιλτονιανή μέθοδος με βάση την Hartree – Fock το 1965 ο Pople και οι συνεργάτες του δημιούργησαν την CNDO, η οποία αγνοεί παντελώς την διαφορική αλληλοεπικάλυψη (ολοκλήρωμα αλληλοεπικάλυψης) [34,35]:

- Το σετ βάσεων σχηματίζεται από STO σθένη. Άτομα με s και p σθένη τροχιακού συμπεριλαμβάνονται.
- Τα στοιχεία που επικαλύπτονται καθορίζονται από $S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$ όπου δ το ανάδελτα του Kronecker.
- Παραμετροποίηση δύο ηλεκτρονίων:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \delta_{\mu\nu}\delta_{\lambda\sigma}(\mu\mu|\lambda\lambda)$$
- $(\mu\mu|\lambda\lambda) = \gamma_{AB}$

όπου A,B τα άτομα και μ, λ τα αντίστοιχα συναρτησιακά βάσεων.

$\gamma_{AA} = IP_A - EA_A$ (Pariser – Parr) παράμετρος [36] , όπου IP και EA είναι το ατομικό δυναμικό και η ηλεκτρονιακή έλξη.

$$\text{Για } \gamma_{AB} = \gamma_{AA} + \gamma_{BB}/2 + r_{AB}(\gamma_{AA} + \gamma_{BB})$$

όπου r_{AB} η ενδοατομική απόσταση.

- $\langle \mu | -\frac{1}{2\nabla^2} - \sum_{\kappa} \frac{z_{\kappa}}{r_{\kappa}} | \mu \rangle = IP_{\mu} - \sum_{\kappa} (z_{\kappa} - \delta_{z_A z_{\kappa}}) \gamma_{A\kappa}$
- $\langle \mu | -\frac{1}{2\nabla^2} - \sum_{\kappa} \frac{z_{\kappa}}{r_{\kappa}} | \nu \rangle = \frac{(B_A + B_B) S_{\mu\nu}}{2}$

όπου μ, ν τα κέντρα των ατόμων A,B ,B παράμετρος και $S_{\mu\nu}$ είναι η μήτρα των στοιχείων που προέκυψαν από το σετ βάσεων STO.

Ουσιαστικά περνάμε από ένα σύνολο N^4 σε ένα N^2 , για τις συντεταγμένες με μη μηδενική τιμή.

Φορμαλισμός INDO

Το 1967 οι Pople, Beveridge, Dobosh πρότειναν μια τροποποίηση του CNDO ώστε να μπορούμε να έχουμε αλληλεπίδραση δύο ηλεκτρονίων με το ίδιο κέντρο, με απώτερο σκοπό τη μοντελοποίηση φασματοσκοπικών μεταβάσεων. Προέκυψε λοιπόν η INDO (intermediate neglect of differential overlap) [37].

Η μέθοδος αφορά s, p τροχιακά, δηλαδή όταν το άτομο είναι περιορισμένο σε τέτοιο σετ βάσεων τότε έχουμε:

$$(ss|ss) = G_{ss}$$

$$(ss|pp) = G_{sp}$$

$$(pp|pp) = G_{pp}$$

$$(pp|p'p') = G_{pp}'$$

$$(sp|sp) = L_{sp}$$

όπου G, L παράμετροι που στην πραγματικότητα μπορούν να υπολογιστούν από φασματοσκοπικά δεδομένα. Στην INDO οι γωνίες των δεσμών υπολογίζονται με μεγαλύτερη ακρίβεια από την CNDO. Μια εξέλιξη της INDO είναι η INDO/S για μεταβάσεις $d-d$ κυρίως [38].

Φορμαλισμός MINDO/3

Ο Michael J.S Dewar και οι συνεργάτες του [39] θέλοντας να αναπτύξουν περαιτέρω την INDO για οργανικά μόρια δημιούργησαν ένα νέο τύπο φορμαλισμού, την MINDO/3. Στο συγκεκριμένο φορμαλισμό χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικοί ζ εκθέτες για το ίδιο άτομο σε s και p τύπου STO, καθορίστηκαν οι παράμετροι B_{AB} μεταξύ δύο ατόμων A, B καθώς και έγιναν τροποποιήσεις στην ενέργεια απώθησης των πυρήνων. Οι παράμετροι δημιουργήθηκαν εξ αρχής μέσα από μια βάση στοιχείων C, H, O, N όσον αφορά απόσταση δεσμών, γωνίες σθένους, γωνίες περιστροφής, δυναμικά ιονισμού, ενέργεια σχηματισμού κ.α.

NDDO – MNDO

Μετά από την ανάπτυξη της INDO από την CNDO δημιουργήθηκε η NDDO (neglect of diatomic differential overlap method) η οποία περιορίζει την χαλάρωση δύο ηλεκτρονίων σε δύο ίδια κέντρα. Μια τέτοια μέθοδος είναι η MNDO (modified NDO) για τα στοιχεία C,H,O,N [40].

Η MNDO δεν ακολουθεί την MINDO/3 όσον αφορά την παράμετρο B για συγκεκριμένα ζευγάρια ατόμων. Για νέα ζευγάρια στοιχείων θα απαιτηθεί παραπάνω παραμετροποίηση. Το πρόβλημα που προκύπτει είναι πως θα εκτιμηθούν όλα τα απαραίτητα ολοκληρώματα αλληλοεπικάλυψης ηλεκτρονίου – ηλεκτρονίου. Ο Dewar ήθελε να εκτιμήσει την αλληλοεπικάλυψη ηλεκτρονίου – ηλεκτρονίου αντικαθιστώντας το ηλεκτρονιακό νέφος με κλασσικά πολύπολα. Άρα το ss γίνεται ‘σημειακή πυκνότητα φορτίου’ το sp γίνεται ‘δίπολο’ και το pp ‘τετραπολικό’. Με αυτό τον τρόπο λύνεται το πρόβλημα, χωρίς να δημιουργείται πρόβλημα περεταίρω στην κίνηση των πυρήνων. Επίσης η απωστική ενέργεια του πυρήνα προστέθηκε στην SCF. Η MNDO είναι διαθέσιμη για τα παρακάτω στοιχεία:

H,He,Li,Be,B,C,N,O,F,Mg,Al,Si,P,Cl,Zn,Ge,Br,Sn,I,Hg,Pb

Πλέον η συγκεκριμένη παραμετροποίηση χρησιμοποιείται λιγότερο από τον NDDO παράμετρος AM1 που θα αναπτύξουμε παρακάτω.

AM1 Παραμετροποίηση

Η μέθοδος MNDO υστερεί στην πρόβλεψη των δεσμών υδρογόνου, γεωμετρικά και ενεργειακά. Έτσι ο Dewar δημιούργησε μια άλλη μέθοδο, την AM1, η οποία απευθυνόταν κυρίως για την παραμετροποίηση βιολογικών μοντέλων. Αφού το πρόβλημα παρουσιαζόταν στο μήκος των δεσμών και η λύση του θα βρισκόταν στον όρο της πυρηνικής άπωσης (Austin Model 1)[33] . Έτσι για τα στοιχεία C,H,O,N το 1985 για την απωθητική ενέργεια μεταξύ δύο πυρήνων A,B έγραψε:

$$V_N(A, B) = V_{AB}^{MNDO} + \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \sum_{i=1}^4 L a_{A,i} e^{-b_{A,i}(r_{AB}-c_{A,i})^2} + a_{B,i} e^{-b_{B,i}(r_{AB}-c_{B,i})^2}$$

Μετά από αυτή την παραμετροποίηση η μέθοδος AM1 εμπλουτίστηκε και για τα παρακάτω στοιχεία του περιοδικού πίνακα:

B, F, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Zn, Ge, Br, Sn, I, Hg

PM3 Παραμετροποίηση

Μετά από κάποια χρόνια από την δημιουργία της AM1 ένας από τους συνεργάτες του Dewar, ο Stewart, θέλοντας να βελτιώσει και να λύσει κάποια προβλήματα της δούλεψε ανεξάρτητα. Τα προβλήματα της AM1 αφορούσαν τα παρακάτω:

1. Η βελτιστοποίηση των παραμέτρων της AM1 έγινε με σταδιακό τρόπο διαμόρφωσης
2. Η έρευνα των παραμέτρων έγινε σε μικρότερη κλίμακα από την επιθυμητή λόγω υπολογιστικού χρόνου
3. Η ανθρώπινη παρέμβαση, βασιζόμενη στη λογική των αποτελεσμάτων υπερίσχυε σε πολλές περιπτώσεις

Βασιζόμενος λοιπόν ο Stewart στα μαθηματικά και θεωρώντας δύο γκαουσιανές για κάθε άτομο αντί για τέσσερις (AM1) έφτασε το 1989 στη μέθοδο PM3 (parameterized Model 3) για τα παρακάτω στοιχεία του περιοδικού πίνακα:

H, C, O, N, F, Al, Si, P, S, Cl, Br, I

Η PM3 καθώς και η μεταγενέστερες PM5 PM6 αποτελούν και αυτές NDDO μοντέλα, δηλαδή αγνοούν τις απωστικές δυνάμεις των πυρήνων των στοιχείων. Η PM6 και PM6-DH2 που χρησιμοποιούμε εμείς στους υπολογισμούς μας είναι κυρίως για μοντέλα C,H,O,N, συνεπώς μπορούμε να τις χρησιμοποιήσουμε για την παραμετροποίηση συμπεριφοράς νανοσωλήνων άνθρακα με πολυμερικά υλικά.

Οι ημιεμπειρικές μέθοδοι με την πάροδο των χρόνων βελτιώνονται συνεχώς, βρίσκοντας εφαρμογές στη φαρμακολογία, σε μοντέλα SRP (specific reaction or range parameters) καθώς και σε εφαρμογές βιομορίων και στην Κβαντική Χημεία

2.6 MORAC

Το Morac είναι γενικά ένα ημι – εμπειρικό πακέτο μοριακών τροχιακών για τη μελέτη χημικών δομών και αντιδράσεων. Οι ημι – εμπειρικές χαμιλτονιανές MNDO,MINDO/3,AM1,PM3,PM6 χρησιμοποιούνται στο ηλεκτρονικό μέρος του υπολογισμού για να παρουσιάσουν μοριακά τροχιακά, θερμότητα σχηματισμού δεσμών καθώς και παράγωγά τους σε σχέση με τη μοριακή γεωμετρία. Χρησιμοποιώντας αυτά τα δεδομένα το Morac υπολογίζει φασματοσκοπικές δονήσεις, θερμοδυναμικές ποσότητες επιδράσεις ισοτοπικής υποκατάστασης για μόρια ιόντα και πολυμερή.

Για τη μελέτη χημικών αντιδράσεων μια ρουτίνα μεταβατικών καταστάσεων είναι διαθέσιμη. Για να αποκομίσει τα μέγιστα ο χρήστης του προγράμματος, θα πρέπει να κατανοήσει πως λειτουργεί το πρόγραμμα, πώς να εισάγει τα δεδομένα, πώς να αναλύει τα αποτελέσματα και τι να κάνει όταν τα πράγματα πάνε στραβά. Το Morac για να δώσει απαντήσεις σε θερμοδυναμικά θέματα και ζητήματα κβαντικής θεωρίας χρησιμοποιεί ανωτέρου επιπέδου μαθηματικά, τα οποία ο χρήστης δεν είναι υποχρεωμένος να τα γνωρίζει. Τα δεδομένα εισαγωγής είναι όσο το δυνατόν απλότερα, ώστε ο χρήστης να εστιάζει στη χημεία και τα ζητήματά της και να μην ασχολείται με κβαντικά και θερμοδυναμικά ζητήματα.

Η πιο απλή περιγραφή για το πώς λειτουργεί το πρόγραμμα Morac μπορεί να είναι η εξής:

Ο χρήστης δημιουργεί ένα αρχείο δεδομένων, το οποίο περιγράφει το μοριακό σύστημα και συγκεκριμενοποιεί τι είδους υπολογισμοί πρέπει να γίνουν.

Ο χρήστης εν συνεχεία χρησιμοποιεί το Morac για να πάρει τα αποτελέσματα μέσω ενός άλλου αρχείου δεδομένων από το πρόγραμμα, σαν output φάκελο.

Το πρόγραμμα Morac χρησιμοποιεί χαμιλτονιανές MNDO,MINDO/3,AM1,PM3,PM6 καθώς και RHF,UHF για να δώσει αποτελέσματα σε θέματα εκτεταμένων διαμορφώσεων αλληλεπίδρασης (μονές, διπλές, τριπλές, τετραπλές, διεγερμένες καταστάσεις), βελτιστοποίησης γεωμετρίας, υπολογισμούς ενέργειας αυτό-συνεπούς πεδίου, ελαχιστοποίηση κλίσης, τοποθέτησης μεταβατικών καταστάσεων, υπολογισμό συντεταγμένων της αντίδρασης, υπολογισμό δυνάμεων, ανάλυση συντεταγμένων της αντίδρασης, υπολογισμό μετάβασης δίπολου, υπολογισμό θερμοδυναμικών ιδιοτήτων, τοπικά τροχιακά, οριοθέτηση ομοιοπολικών δεσμών, ανάλυση συνεισφοράς δεσμών s,p τροχιακών, υπολογισμό μονοδιάστατου πολυμερούς, υπολογισμό συντεταγμένων δυναμικών και εγγενών αντιδράσεων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

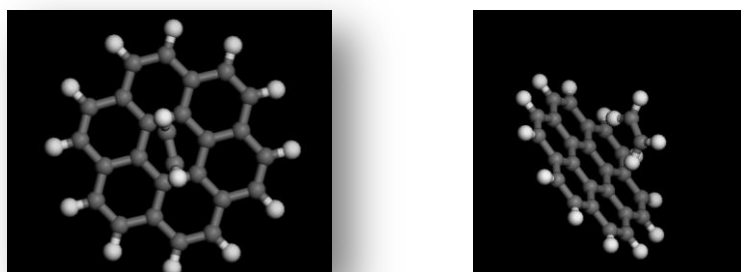
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Ab – initio
&
Semi empirical

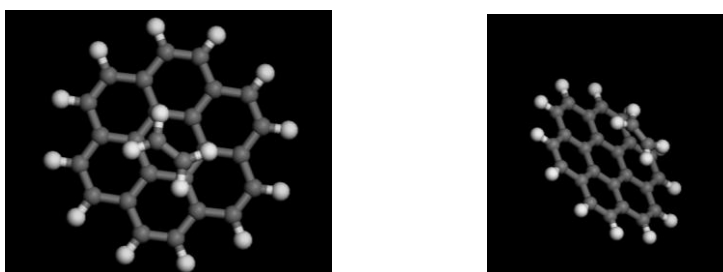
3.1 Αποτελέσματα Ab – initio

Ξεκινώντας να αναλύσουμε το πρόβλημα της αλληλεπίδρασης του νανοσωλήνα με τα πολυμερικά υλικά θα έπρεπε να αποφασίσουμε τι βάση θα χρησιμοποιούσαμε για τους υπολογισμούς μας, τι διαμόρφωση θα επιλέγαμε για το σύστημα νανοσωλήνας – μονομερές (όπου μονομερές εννοούμε το πολυμερικό υλικό), καθώς και τι functional θα επιλέγαμε. Η βάση η οποία χρησιμοποιήσαμε είναι η def2-TZVPP, δηλαδή triple zeta valence plus polarization,[29,30,31].

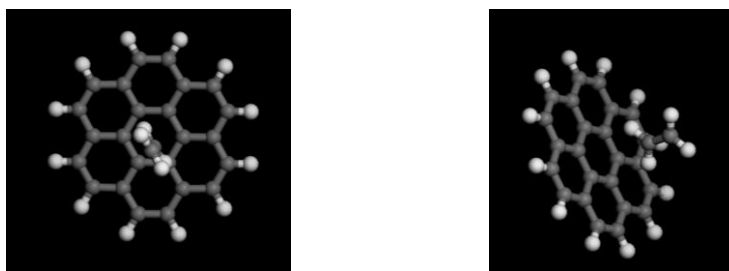
Για να καταλήξουμε στη σωστή διαμόρφωση για το σύστημα, καθώς και στο κατάλληλο functional (b-lyp,b-lyp-d3,pbe,pbe-d3,tpss,tpss-d3) δημιουργήσαμε τρεις διαμορφώσεις για το σύστημα προς διερεύνηση. Η πρώτη διαμόρφωση είναι με το μονομερές παράλληλα και πλάγια στο κομμάτι νανοσωλήνα, η δεύτερη με το μονομερές παράλληλα και η τρίτη με το μονομερές κάθετα στο κομμάτι νανοσωλήνα. Παρακάτω ακολουθούν εικόνες που παρουσιάζονται οι τρεις διαφορετικές διαμορφώσεις. Παρακάτω ακολουθούν πίνακες αποτελεσμάτων που θα μας βοηθήσουν να καταλήξουμε στη σωστή διαμόρφωση για το σύστημα, καθώς και στο καταλληλότερο functional.



Εικόνα3.1: Διαμόρφωση 1



Εικόνα 3.2: Διαμόρφωση 2



Εικόνα 3.3: Διαμόρφωση 3

Τα αποτελέσματα των υπολογισμών συνοψίζονται στους παρακάτω πίνακες.

ΣΥΣΤΗΜΑ	ΜΕΘΟΔΟΣ	Ε (Kcal/mole)	ΣΧΟΛΙΟ
ΚΟΡΩΝΕΝΙΟ/C2H4	RI-BLYP/def2-TZVPP	-0,02	Διαμόρφωση 1
ΚΟΡΩΝΕΝΙΟ/C2H4	RI-BLYP-D3/def2-TZVPP	-4,91	Διαμόρφωση 1
ΚΟΡΩΝΕΝΙΟ/C2H4	RI-PBE/def2-TZVPP	-0,74	Διαμόρφωση 1
ΚΟΡΩΝΕΝΙΟ/C2H4	RI-PBE-D3/def2-TZVPP	-3,64	Διαμόρφωση 1
ΚΟΡΩΝΕΝΙΟ/C2H4	RI-TPSS/def2-TZVPP	-0,29	Διαμόρφωση 1
ΚΟΡΩΝΕΝΙΟ/C2H4	RI-TPSS-D3/def2-TZVPP	-3,74	Διαμόρφωση 1

Πίνακας 3.1: Αποτελέσματα Διαμόρφωσης 1

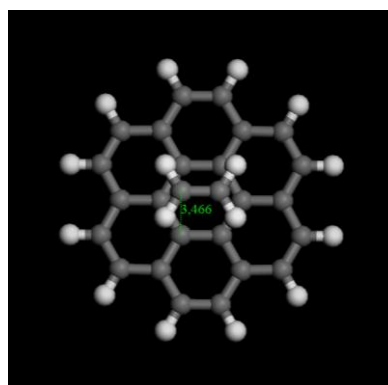
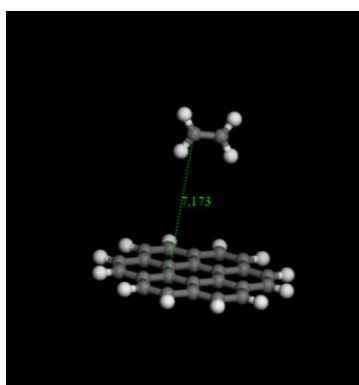
ΣΥΣΤΗΜΑ	ΜΕΘΟΔΟΣ	Ε (Kcal/mole)	Ε (Kcal/mole) BSSE	ΣΧΟΛΙΟ
ΚΟΡΩΝΕΝΙΟ/C2H4	RI-BLYP/def2-TZVPP	-0,02	-	Διαμόρφωση 2
ΚΟΡΩΝΕΝΙΟ/C2H4	RI-BLYP-D3/def2-TZVPP	-4,84	-4,65	Διαμόρφωση 2
ΚΟΡΩΝΕΝΙΟ/C2H4	RI-PBE/def2-TZVPP	Δεν συγκλίνει κύκλοι	-	Διαμόρφωση 2
ΚΟΡΩΝΕΝΙΟ/C2H4	RI-PBE-D3/def2-TZVPP	-4,12	-3,96	Διαμόρφωση 2
ΚΟΡΩΝΕΝΙΟ/C2H4	RI-TPSS/def2-TZVPP	-0,43	-	Διαμόρφωση 2
ΚΟΡΩΝΕΝΙΟ/C2H4	RI-TPSS-D3/def2-TZVPP	-4,40	-4,28	Διαμόρφωση 2

Πίνακας 3.2: Αποτελέσματα Διαμόρφωσης 2

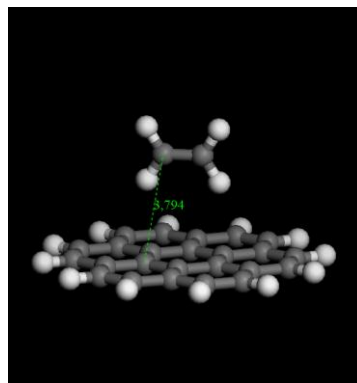
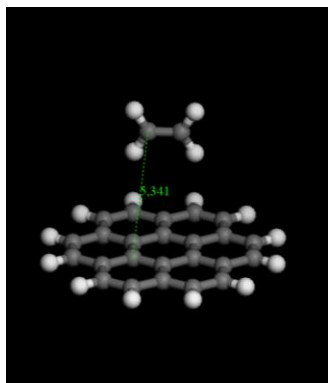
ΣΥΣΤΗΜΑ	ΜΕΘΟΔΟΣ	E (Kcal/mole)	ΣΧΟΛΙΟ
ΚΟΡΩΝΕΝΙΟ/C2H4	RI-BLYP/def2-TZVPP	-0,02	Διαμόρφωση 3
ΚΟΡΩΝΕΝΙΟ/C2H4	RI-BLYP-D3/def2-TZVPP	-3,51	Διαμόρφωση 3
ΚΟΡΩΝΕΝΙΟ/C2H4	RI-PBE/def2-TZVPP	-0,55	Διαμόρφωση 3
ΚΟΡΩΝΕΝΙΟ/C2H4	RI-PBE-D3/def2-TZVPP	-3,10	Διαμόρφωση 3
ΚΟΡΩΝΕΝΙΟ/C2H4	RI-TPSS/def2-TZVPP	-0,25	Διαμόρφωση 3
ΚΟΡΩΝΕΝΙΟ/C2H4	RI-TPSS-D3/def2-TZVPP	-4,44	Διαμόρφωση 3

Πίνακας 3.3: Αποτελέσματα Διαμόρφωσης 3

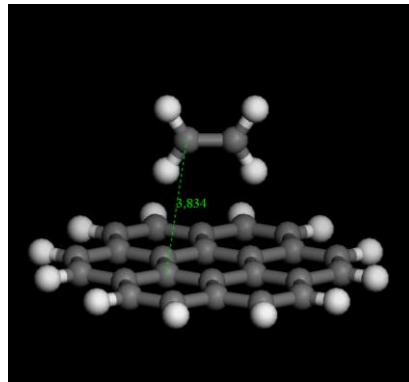
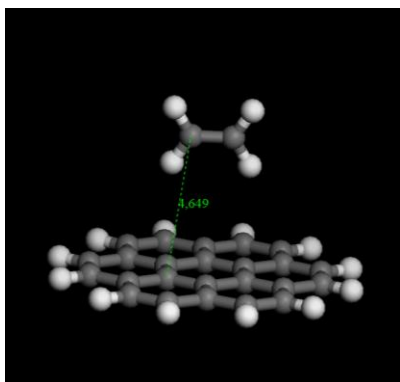
Από τα αποτελέσματα των παραπάνω πινάκων και συγκρίνοντας τα και με την βιβλιογραφία[32] καταλήγουμε ότι η καλύτερη διαμόρφωση για το σύστημα είναι η διαμόρφωση 2 και το καταλληλότερο functional για τους από εδώ και πέρα υπολογισμούς μας είναι το tpssd3. Παρακάτω ακολουθούν εικόνες με τις τελικές διαμορφώσεις του συστήματος κορωνένιο – αιθυλένιο για τις τρεις διαφορετικές διαμορφώσεις που προτάθηκαν, και φαίνεται ο λόγος που εν τέλει επιλέξαμε τη διαμόρφωση 2 για τους μετέπειτα υπολογισμούς μας.



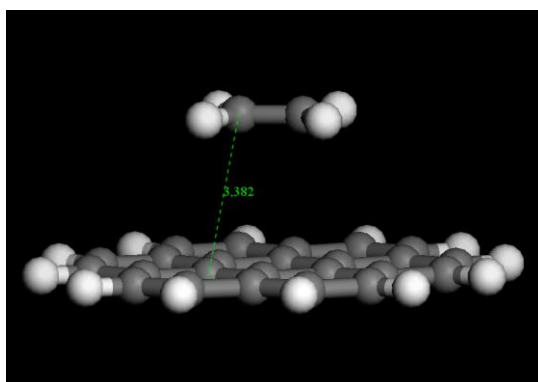
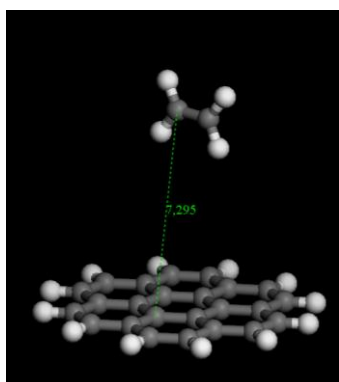
Εικόνα 3.4: Διαμόρφωση 1 (opt/b-lyp – b-lypd3)



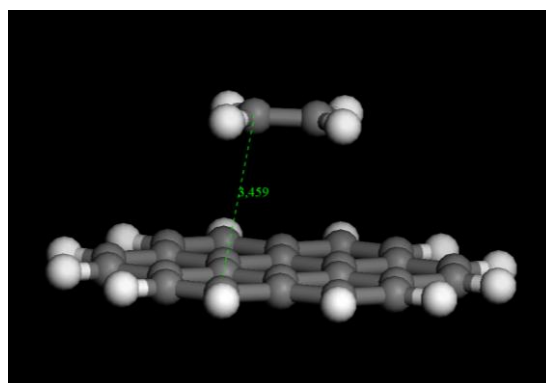
Εικόνα 3.4.1: Διαμόρφωση 1 (opt/rbe – rbed3)



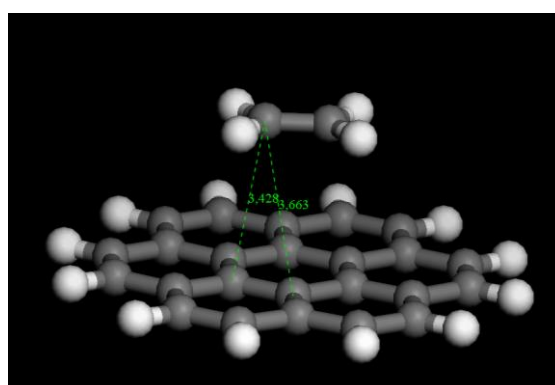
Εικόνα 3.4.2: Διαμόρφωση 1 (opt/tpss – tpssd3)



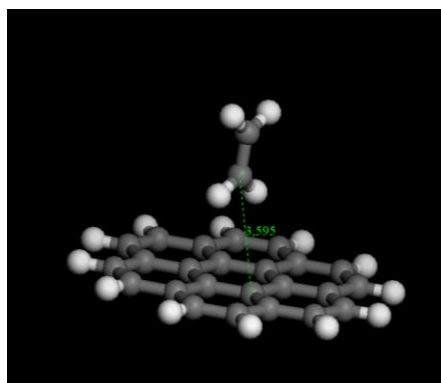
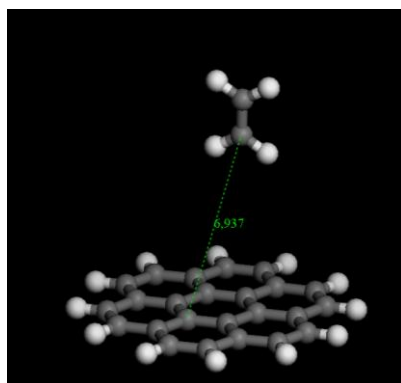
Εικόνα 3.5: Διαμόρφωση 2 (opt/b-lyp – b-lypd3)



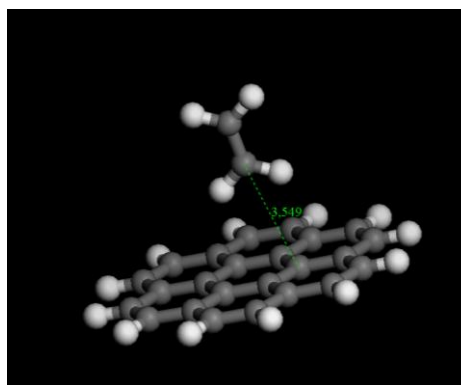
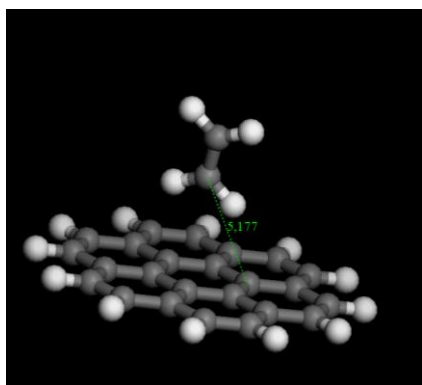
Εικόνα 3.5.1: Διαμόρφωση 2 (opt/rbed3)



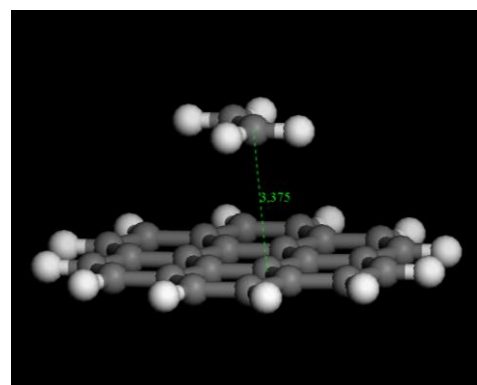
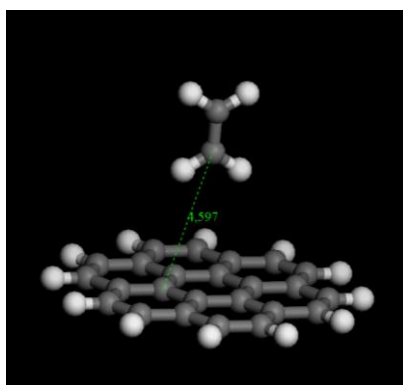
Εικόνα 3.5.2: Διαμόρφωση 2 (opt/tpssd3)



Εικόνα 3.6: Διαμόρφωση 3 (opt/b-lyp – b-lypd3)



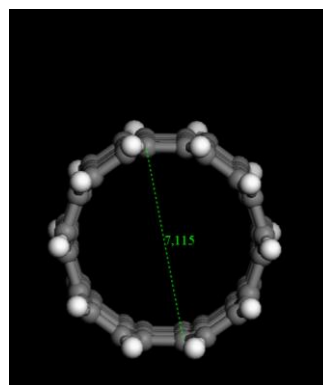
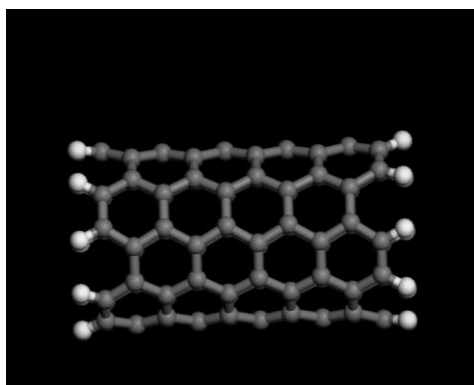
Εικόνα 3.6.1: Διαμόρφωση 3 (opt/rbe – rbed3)



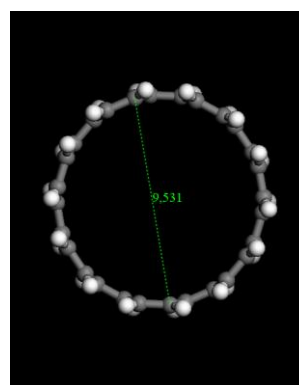
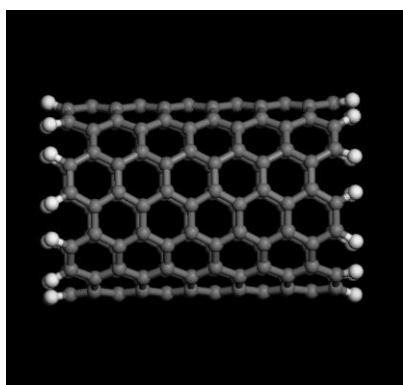
Εικόνα 3.6.2: Διαμόρφωση 3 (opt/tpss – tpssd3)

Από τα δεδομένα των πινάκων καθώς και από τις τελικές διαμορφώσεις του συστήματος, και σε σύγκριση και με την βιβλιογραφία προκύπτει ότι η καταλληλότερη διαμόρφωση είναι η παράλληλη (διαμόρφωση 2) και το κατάλληλο functional το tpssd3.

Θέλοντας να διαπιστώσουμε την αλληλεπίδραση πολυμερούς με νανοσωλήνα, και αφού έχουμε επιλέξει την κατάλληλη διαμόρφωση, την βάση, το κατάλληλο functional δημιουργούμε δύο συστήματα, ένα με νανοσωλήνα 5,5 διαμέτρου επτά Angstrom και ένα με νανοσωλήνα 7,7 διαμέτρου 9,5 Angstrom. Τα συστήματα θα είναι με αιθυλένιο, αιθάνιο και προπυλένιο. Επιλέγουμε αυτά τα συστήματα για να δούμε διαφοροποιήσεις όσον αφορά την αλληλεπίδραση με περισσότερα άτομα άνθρακα, για να μπορέσουμε να πάμε με ημιεμπειρικούς υπολογισμούς σε μεγαλύτερες αλυσίδες άνθρακα (παραμετροποίηση αλυσίδων πολυμερούς), και τη διαφοροποίηση που τυχόν μπορεί να παρουσιαστεί με το διπλό δεσμό στον άνθρακα του μονομερούς, τόσο στην τελική διαμόρφωση του συστήματος, όσο και στην αλληλεπίδραση.



Εικόνα 3.7: Νανωσωλήνας 5,5



Εικόνα 3.8: Νανωσωλήνας 7,7

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σε πίνακα 3.4 παρακάτω και ακολουθούν εικόνες με τις τελικές διαμορφώσεις των συστημάτων. Αρχικά τα συστήματα έχουν τη διαμόρφωση 2 που είδαμε παραπάνω. Παράλληλα με τα συστήματα των νανωσωλήνων τα τρέχουν και συστήματα κορωνενίου – αιθυλενίου, αιθανίου και προπυλενίου για να έχουμε κάποιο μέτρο σύγκρισης.

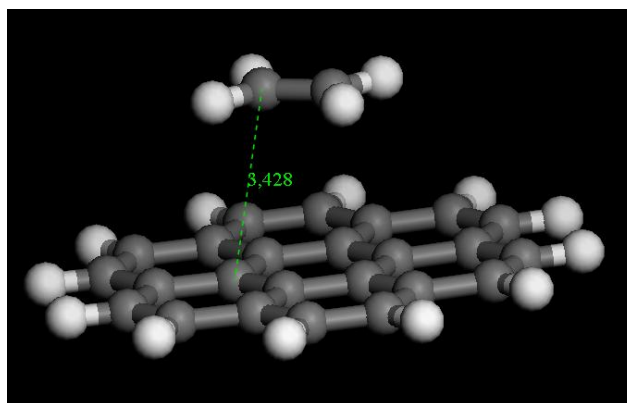
(Βάση: RI-tpssd3/def2-TZVPP)

ΣΥΣΤΗΜΑ	ΜΕΘΟΔΟΣ	E (Kcal/mole)	ΣΧΟΛΙΟ
KOPQNENIO/C3H6	RI-TPSS-D3/def2-TZVPP	-6,01	
KOPQNENIO/C2H6	RI-TPSS-D3/def2-TZVPP	-4,31	
KOPQNENIO/C2H4	RI-TPSS-D3/def2-TZVPP	-4,33	BSSE
NANO5,5/C2H4	RI-TPSS-D3/def2-TZVPP	-3,77	
NANO5,5/C2H6	RI-TPSS-D3/def2-TZVPP	-3,71	
NANO5,5/C3H6	RI-TPSS-D3/def2-TZVPP	-5,17	
NANO7,7/C2H4	RI-TPSS-D3/def2-TZVPP	-3,97	
NANO7,7/C2H6	RI-TPSS-D3/def2-TZVPP	-3,91	
NANO7,7/C3H6	RI-TPSS-D3/def2-TZVPP	-5,58	

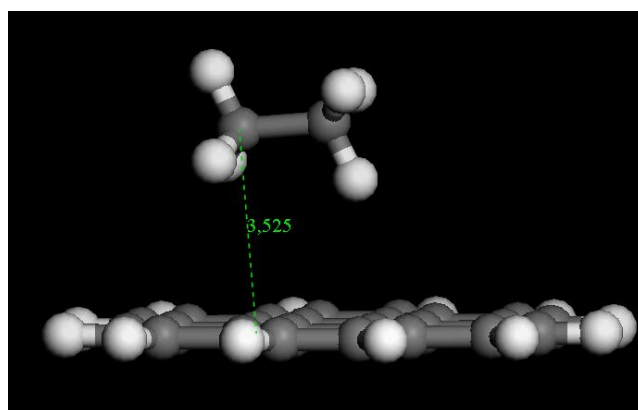
Πίνακας 3.4:Αποτελέσματα ab – initio (DFTd3)

Από τα παραπάνω αποτελέσματα διακρίνουμε ότι δεν παρουσιάζεται μεγάλη διαφορά στην ενέργεια αλληλεπίδρασης του συστήματος, όσον αφορά το διπλό δεσμό στον άνθρακα του μονομερούς, παρουσιάζεται όμως σαφώς ισχυρότερη αλληλεπίδραση όσο μεγαλώνει ο αριθμός των ατόμων άνθρακα του μονομερούς, κάτι που θα το αναλύσουμε καλύτερα στα αποτελέσματα της ημιεμπειρικής μεθόδου (MOPAC). Από το σύστημα του νανοσωλήνα 5,5 εξάγουμε επίσης το ίδιο συμπέρασμα με το σύστημα του κορονενίου, μόνο που οι ενέργειες αλληλεπίδρασης για τα τρία διαφορετικά εξεταζόμενα συστήματα (αυθυλένιο, αιθάνιο, προπυλένιο) είναι σαφώς πιο ισχυρές από αυτές του κορονενίου για τα τρία συστήματα. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην καμπυλότητα του νανοσωλήνα, καθώς και στον μεγαλύτερο αριθμό ατόμων άνθρακα που τον αποτελούν, σε σχέση με το κορονένιο. Στο σύστημα του νανοσωλήνα 7,7 παρατηρούμε ότι η ενέργεια αλληλεπίδρασης είναι αρκετά κοντά με αυτήν του νανοσωλήνα 5,5. Η μικρή διαφορά στην ενέργεια αλληλεπίδρασης για τα τρία εξεταζόμενα συστήματα μπορεί να αιτιολογηθεί με την διαφορά στην διάμετρο των δύο νανοσωλήνων.

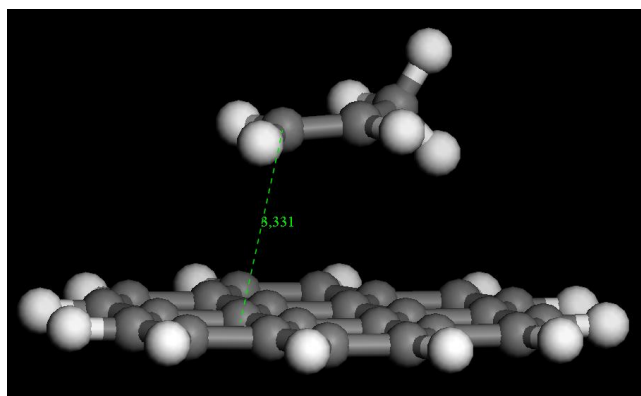
Ακολουθούν οι εικόνες των τελικών διαμορφώσεων των συστημάτων που εξετάστηκαν.



Εικόνα 3.9: Κορωνένιο – αιθυλένιο

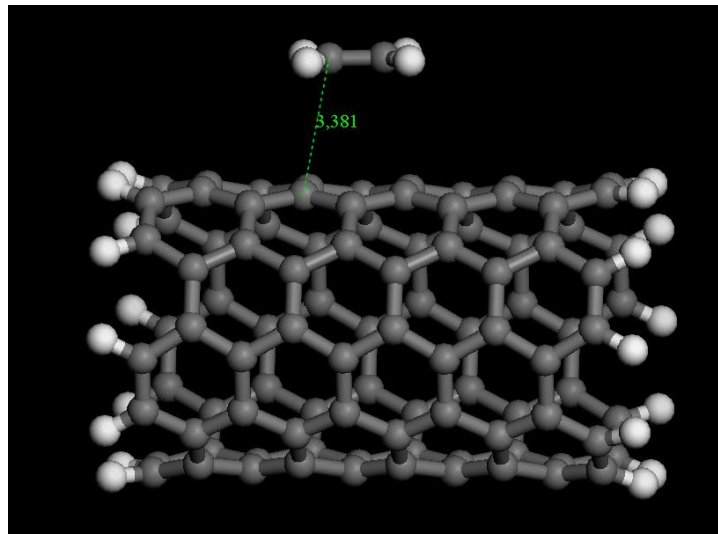


Εικόνα 3.10: Κορωνένιο – αιθάνιο

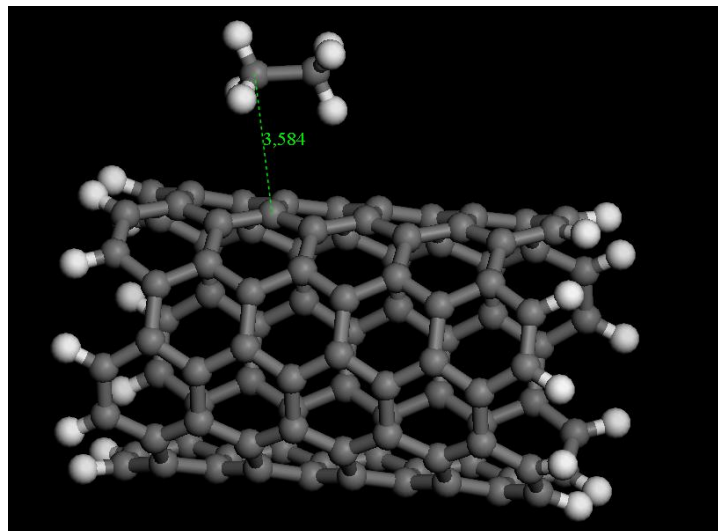


Εικόνα 3.11: Κορωνένιο – προπυλένιο

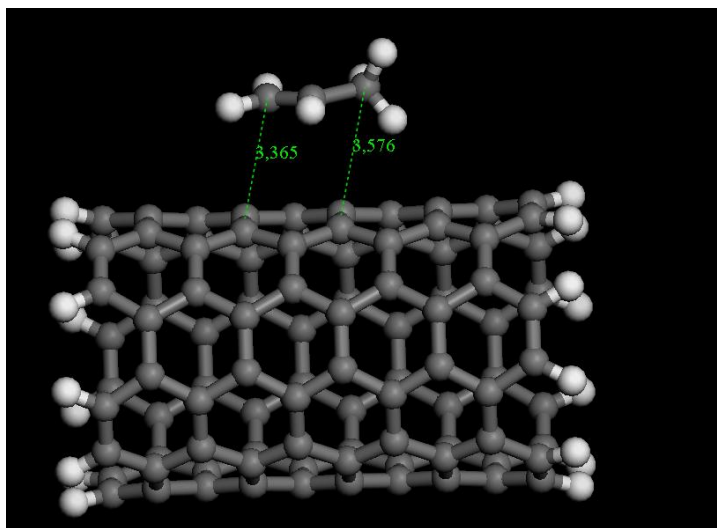
Από τις εικόνες φαίνεται ότι η απόσταση μονομερών με το κορωνένιο είναι περίπου στα 3,42Å 3,52Å 3,33Å με το αιθάνιο να μην είναι εντελώς παράλληλο με το κορωνένιο, όπως είναι το αιθυλένιο και το προπυλένιο. Οι αποστάσεις όμως είναι περίπου το ίδιο.



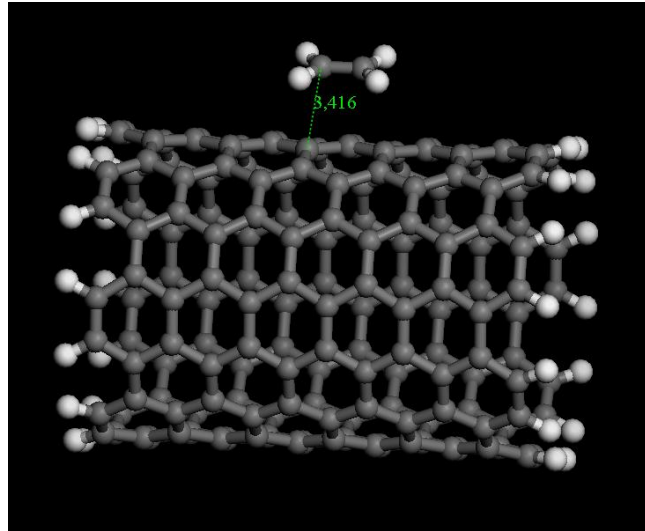
Εικόνα 3.12: Νανωσωλήνας 5,5 – αιθυλένιο



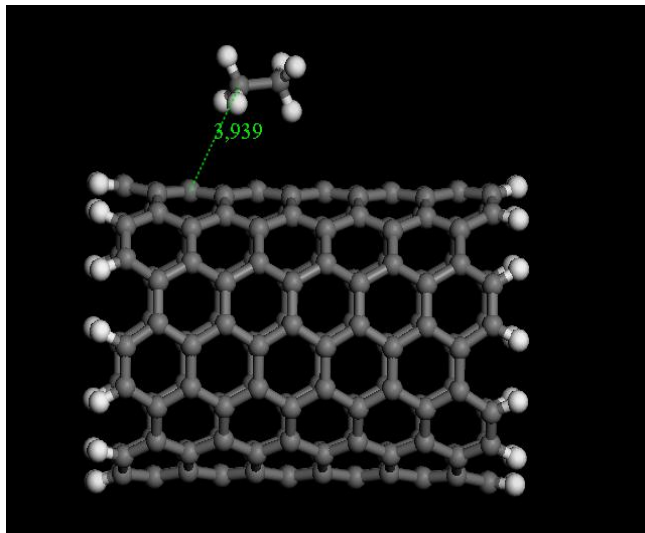
Εικόνα 3.13: Νανωσωλήνας 5,5 – αιθάνιο



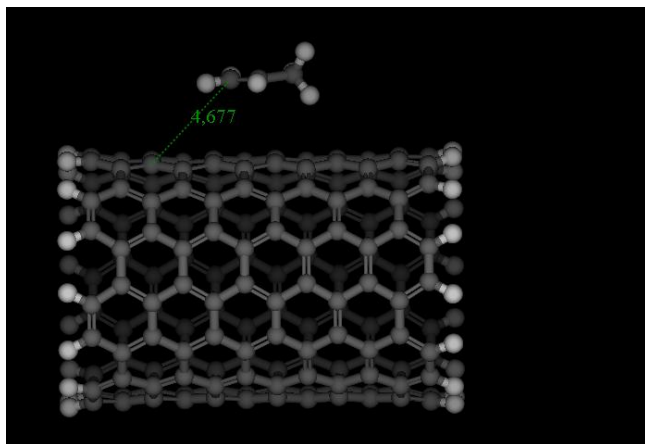
Εικόνα 3.14: Νανωσωλήνας 5,5
– προπυλένιο



Εικόνα 3.15: Νανωσωλήνας 7,7 – αιθυλένιο



Εικόνα 3.16: Νανωσωλήνας 7,7 – αιθάνιο



Εικόνα 3.17: Νανωσωλήνας 7,7 – προπυλένιο

Όσον αφορά το σύστημα του νανοσωλήνα 5,5 με το αιθυλένιο , αιθάνιο , προπυλένιο φαίνεται ότι οι αποστάσεις είναι 3,38Å , 3,58Å , και 3,36Å αντίστοιχα. Οι διαμορφώσεις είναι παράλληλες όπως και στο κορωνένιο, άλλωστε ήταν κάτι αναμενόμενο βάση των αρχικών αποτελεσμάτων μας. Το αιθάνιο φαίνεται να έχει μια κλίση προς τα πλάγια σε σχέση με τα άλλα συστήματα.

Όσον αφορά το σύστημα του νανοσωλήνα 7,7 με το αιθυλένιο , αιθάνιο , προπυλένιο οι αποστάσεις είναι 3,41Å , 3,93Å , 4,67Å, με διαμόρφωση ομοίως με τον νανοσωλήνα 5,5. Τα αποτελέσματα των αποστάσεων στα συστήματα συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα 3.5.

ΣΥΣΤΗΜΑ	Απόσταση (Å)	Απόσταση (Å)	Απόσταση (Å)
	Κορωνένιο	Νάνο (5,5)	Νάνο (7,7)
C2H4	3,42	3,38	3,41
C2H6	3,52	3,58	3,93
C3H6	3,33	3,36	4,67

Πίνακας 3.5: Αποστάσεις μονομερών συστήματος

3.2 Αποτελέσματα Semi empirical

Έχοντας σαν βάση τα αποτελέσματα από τους ab – initio υπολογισμούς, θα δοκιμάσουμε στους ημιεμπειρικούς υπολογισμούς να δούμε τη σχέση αλληλεπίδρασης νανοσωλήνα με μονομερές, αυξάνοντας τυχαία των αριθμό των ανθράκων του μονομερούς. Για τους υπολογισμούς μας χρησιμοποιούμε νανοσωλήνα 5,5 καθώς και νανοσωλήνα 7,7, και επιπροσθέτως για τα μεγάλα μονομερή (μεγάλος αριθμός ατόμων άνθρακα) χρησιμοποιούμε νανοσωλήνα 5,5 με αυξημένο αριθμό κυψελίδων. Η διάμετρος των νανοσωλήνων είναι ίδια με τους ab – initio υπολογισμούς για να μπορούμε να έχουμε σύγκριση στα αποτελέσματα.

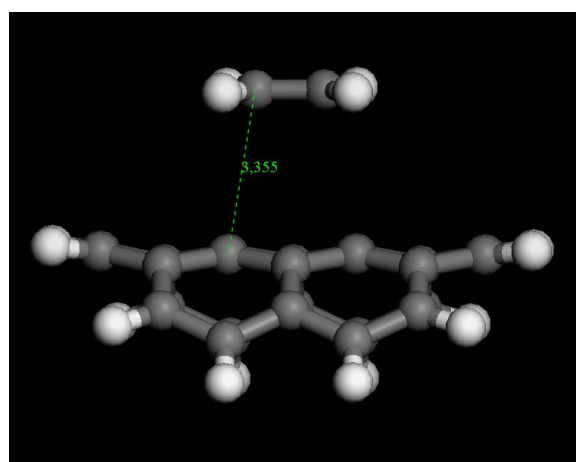
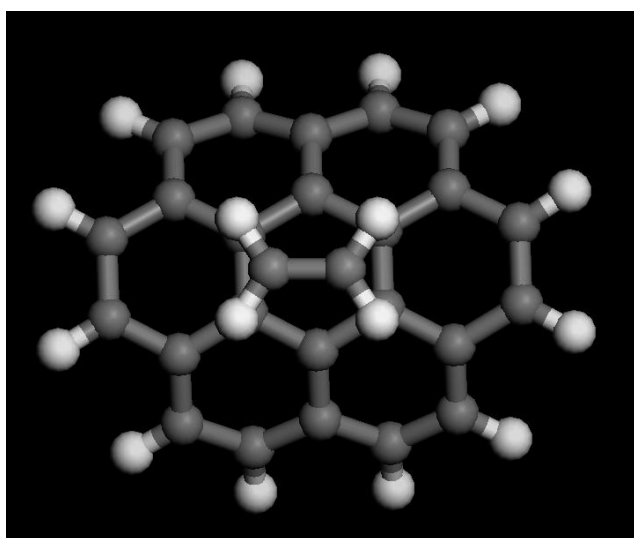
Ξεκινήσαμε με το σύστημα κυρτό κορωνένιο – αιθυλένιο, αιθάνιο και προπυλένιο αντίστοιχα για να έχουμε μέτρο σύγκρισης με τους υπολογισμούς ab – initio. Το κυρτό κορωνένιο είναι ένα κομμάτι που έχει κοπεί από τον νανοσωλήνα 5,5, ώστε να μπορούμε να παραμετροποιήσουμε την καμπυλότητά του, κάτι το οποίο δεν μπορούμε να έχουμε στους υπολογισμούς με το κορωνένιο που έγιναν.

Στη συνέχεια το σύστημα που ελέγχτηκε για την αλληλεπίδραση του ήταν αυτό των νανοσωλήνων 5,5 και 7,7 με το αιθυλένιο, αιθάνιο και προπυλένιο αντίστοιχα. Οι μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν η PM6 και PM6-DH2, οι οποίες είναι αντίστοιχες με τις dft και dftd στους ab – initio υπολογισμούς, ώστε να έχουμε μέτρο σύγκρισης στα αποτελέσματα των ενεργειών αλληλεπίδρασης και στις αποστάσεις των τελικών διαμορφώσεων των συστημάτων. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα 3.6 και ακολουθούν εικόνες που αποκαλύπτουν την τελική διαμόρφωση των παραπάνω συστημάτων. Η μέθοδος PM6 χρησιμοποιήθηκε αρχικά ως οδηγός, για αυτό εστιάζουμε κυρίως στα αποτελέσματα της PM6, τα οποία είναι και συγκρίσιμα με αυτά της dftd3 των ab – initio υπολογισμών.

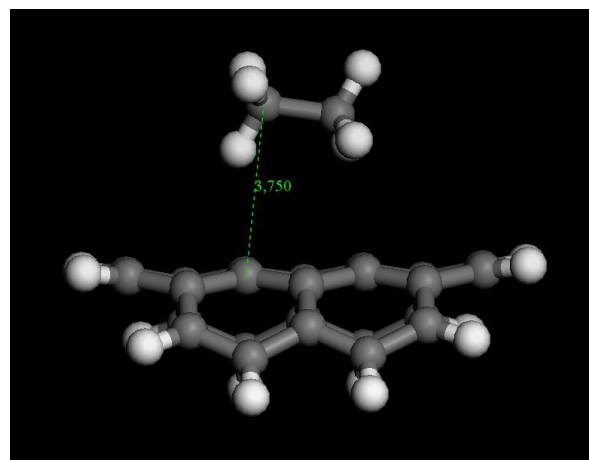
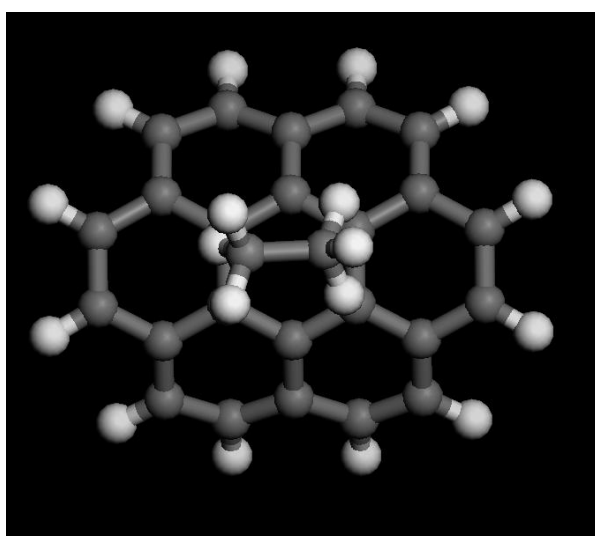
ΣΥΣΤΗΜΑ	ΜΕΘΟΔΟΣ	E (Kcal/mole)	ΣΧΟΛΙΟ
ΚΥΡΤΟ ΚΟΡΩΝΕΝΙΟ/C2H4	MOPAC PM6/PM6-DH2	-0,21/-3,35	3,56 – 3,35 Å
ΚΥΡΤΟ ΚΟΡΩΝΕΝΙΟ/C2H6	MOPAC PM6/PM6-DH2	-0,54/-3,21	3,89 – 3,75 Å
ΚΥΡΤΟ ΚΟΡΩΝΕΝΙΟ/C3H6	MOPAC PM6/PM6-DH2	-0,20/-4,41	3,41 – 3,82 Å
NANO55/C2H4	MOPAC PM6/PM6-DH2	-0,39/-3,85	3,39 – 3,27 Å
NANO55/C2H6	MOPAC PM6/PM6-DH2	-0,58/-3,64	3,83 – 3,58 Å
NANO55/C3H6	MOPAC PM6/PM6-DH2	-0,69/-5,30	3,42 – 3,43 Å
NANO77/C2H4	MOPAC PM6/PM6-DH2	-0,45/-4,11	3,49 – 3,27 Å
NANO77/C2H6	MOPAC PM6/PM6-DH2	-0,57/-3,80	3,84 – 3,46 Å
NANO77/C3H6	MOPAC PM6/PM6-DH2	-0,75/-5,60	3,74 – 3,58 Å

Πίνακας 3.6: Αποτελέσματα Μοραc

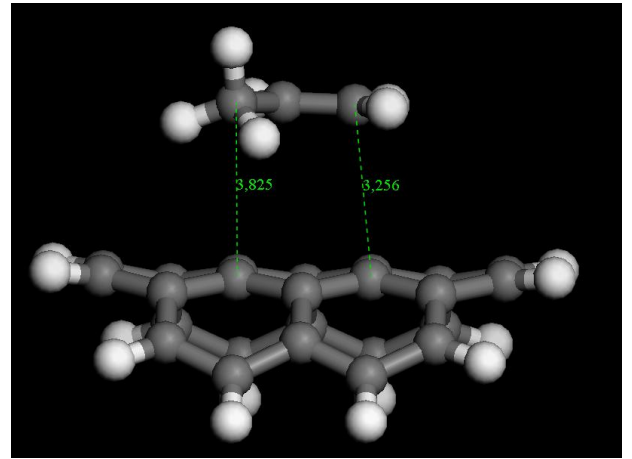
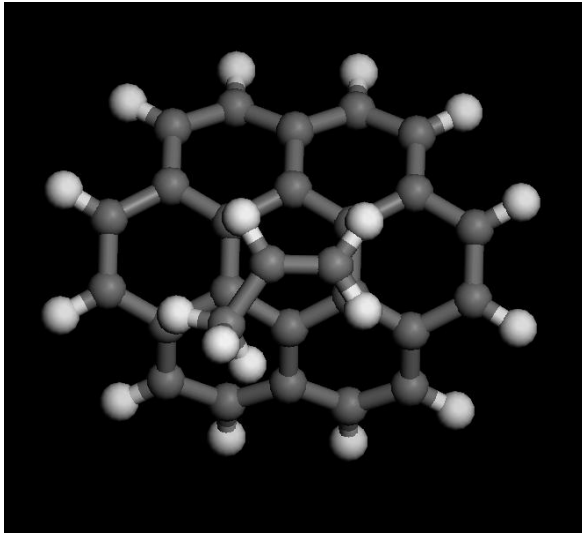
Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του νανοσωλήνα 5,5 με αυτά του νανοσωλήνα 5,5 στους $ab - initio$ υπολογισμούς παρατηρούμε ότι οι ενέργειες αλληλεπίδρασης και για τα τρία συστήματα (αιθυλένιο, αιθάνιο, προπυλένιο) είναι αρκετά κοντά (αναφερόμαστε στην PM6-DH2 μέθοδο). Ομοίως και για τον νανοσωλήνα 7,7. Επίσης παρατηρούμε ότι η απόσταση στην τελική διαμόρφωση των μονομερών από τον νανοσωλήνα είναι πάνω από τα 3 Angstrom, το οποίο έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα $ab - initio$. Όσον αφορά τα αποτελέσματα των συστημάτων του κυρτού κορωνενίου, παρατηρούμε ότι οι ενέργειες αλληλεπίδρασης πλησιάζουν περισσότερο αυτές του νανοσωλήνα 5,5 παρά του κορωνενίου στους $ab - initio$ υπολογισμούς, κάτι το οποίο μπορεί να αποδοθεί στην κυρτότητα του.



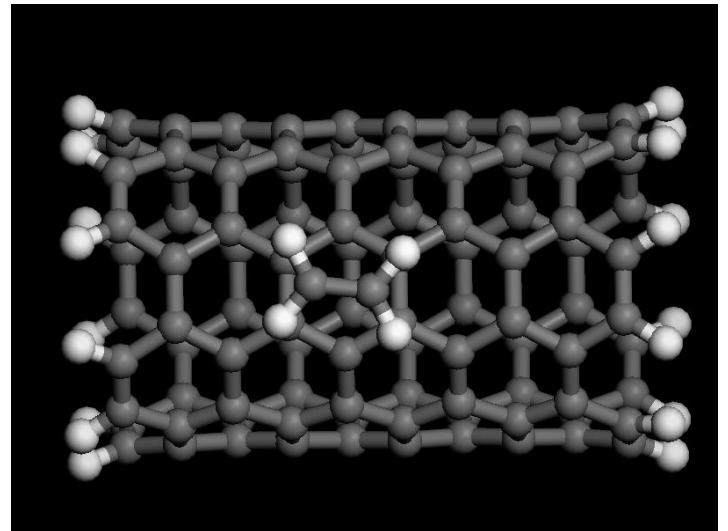
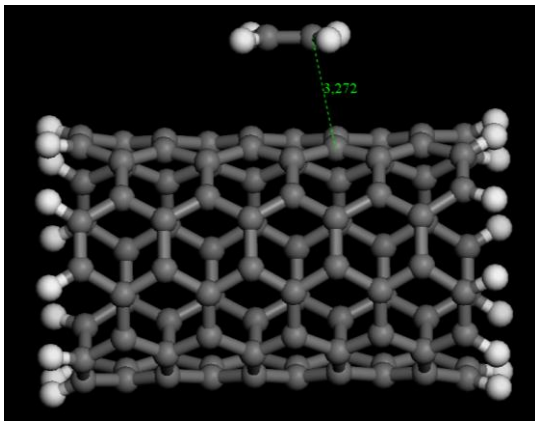
Εικόνα 3.18: Κυρτό κορωνένιο – αιθυλένιο



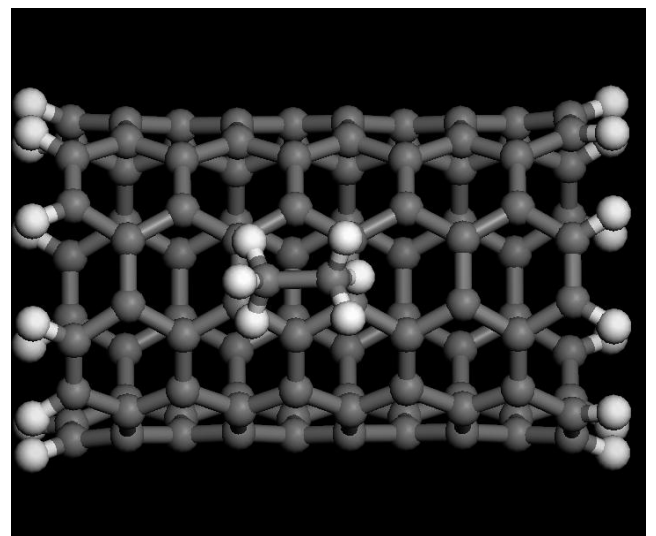
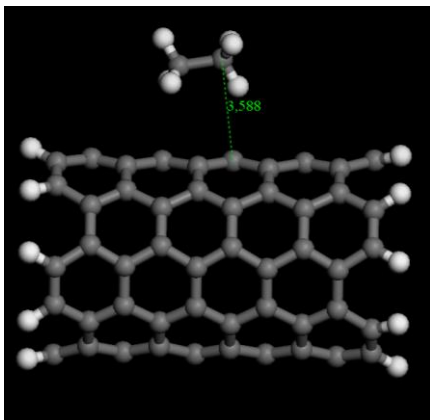
Εικόνα 3.19: Κυρτό κορωνένιο – αιθάνιο



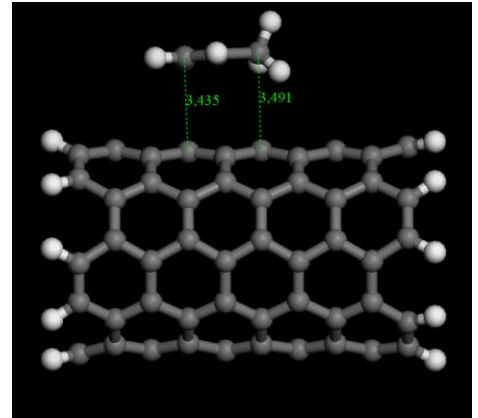
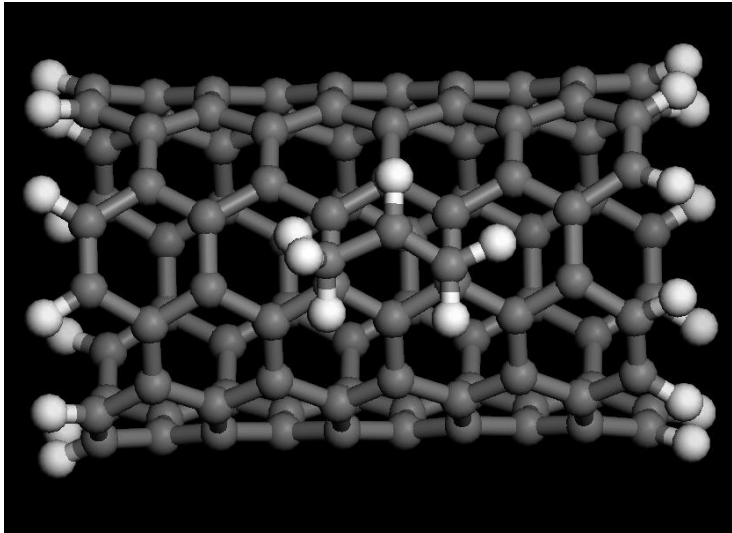
Εικόνα 3.20: Κυρτό κορωνένιο – προπυλένιο



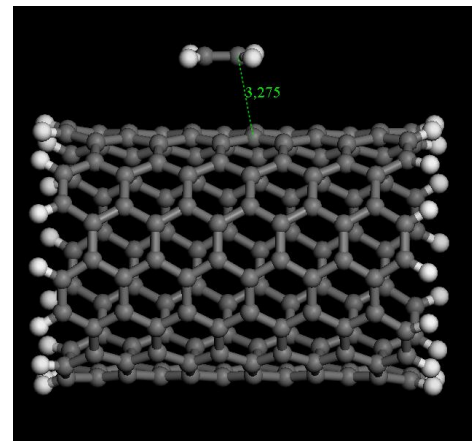
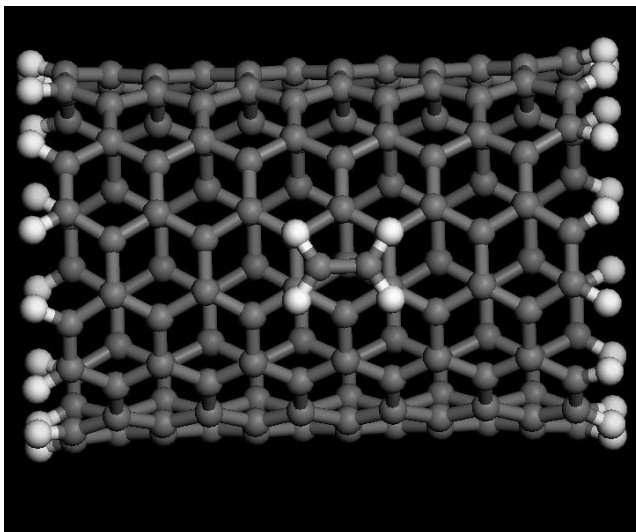
Εικόνα 3.21: Νανωσωλήνας 5,5 – αιθυλένιο



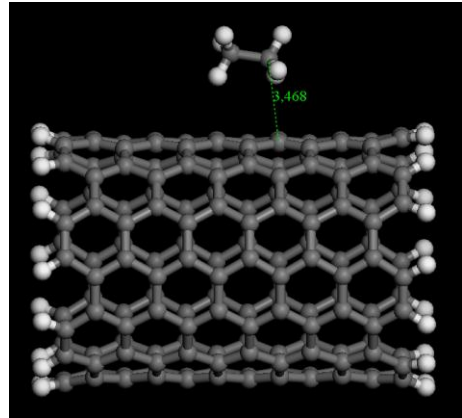
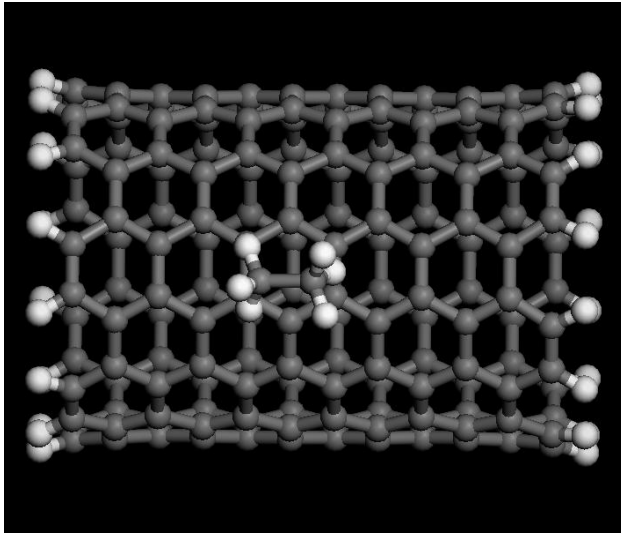
Εικόνα 3.22: Νανωσωλήνας 5,5 – αιθάνιο



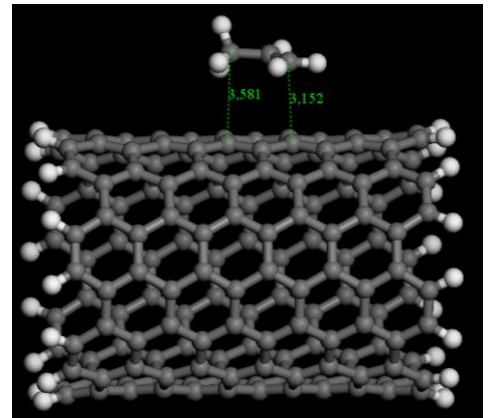
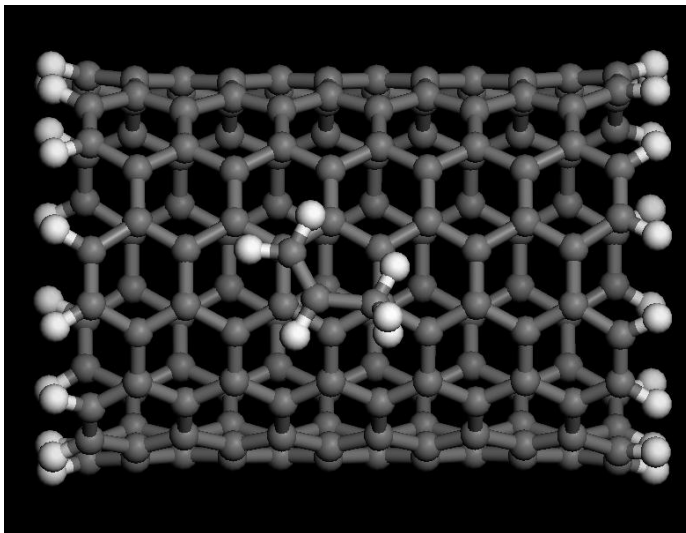
Εικόνα 3.23: Νανωσωλήνας 5,5 – προπυλένιο



Εικόνα 3.24: Νανωσωλήνας 7,7 - αιθυλένιο



Εικόνα 3.25: Νανωσωλήνας 7,7 – αιθάνιο



Εικόνα 3.26: Νανωσωλήνας 7,7 – προπυλένιο

ΣΥΣΤΗΜΑ	Απόσταση (Å)	Απόσταση (Å)	Απόσταση (Å)
	Κυρτό Κορωνένιο	Νάνο (5,5)	Νάνο (7,7)
C2H4	3,35	3,27	3,27
C2H6	3,75	3,58	3,46
C3H6	3,82	3,43	3,58

Πίνακας 3.7: Αποστάσεις μονομερών Μοραc

Παρατηρούμε από τον πίνακα 3.7 ότι όσο αυξάνει ο αριθμός ανθράκων στο μονομερές απομακρύνεται περισσότερο από τον νανοσωλήνα. Η ύπαρξη διπλού δεσμού στο μονομερές αυξάνει την αλληλεπίδραση αφού η απόσταση μικραίνει. Συγκρίνοντας τις τελικές διαμορφώσεις με αυτές των $ab - initio$ υπολογισμών παρατηρούμε ότι είναι πολύ κοντά. Συνεπώς μπορούμε να συνεχίσουμε με μεγαλύτερα μονομερή (περισσότερη άνθρακες στην αλυσίδα).

Για αυτό χρησιμοποιούμε ένα νανοσωλήνα 5,5 με μεγαλύτερο μήκος σε σχέση με των προηγούμενο. Αρχικά εξετάζουμε συστήματα τα οποία έχουν και διπλό δεσμό, για να δούμε κατά πόσο επηρεάζει η ύπαρξή του, και εν συνεχεία θα εξετάσουμε μεγαλύτερα συστήματα, χωρίς διπλό δεσμό για να δούμε την τελική διαμόρφωση τους, καθώς και την ενέργεια αλληλεπίδρασης τους, που περιμένουμε να μεγαλώνει όσο μεγαλώνει το σύστημα, βάση των προηγούμενων αποτελεσμάτων. Τα συστήματα που εξετάζουμε είναι νανοσωλήνας 5,5 με αιθυλένιο, προπυλένιο, βουτυλένιο, πεντυλένιο, οκτυλένιο, δεκαλένιο, δεκάνιο, δεκάνιο περιστρεμμένο, εικοσάνιο περιστρεμμένο και πενηντάνιο περιστρεμμένο.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα 3.8 και ακολουθούν εικόνες με τις τελικές διαμορφώσεις του συστήματος.

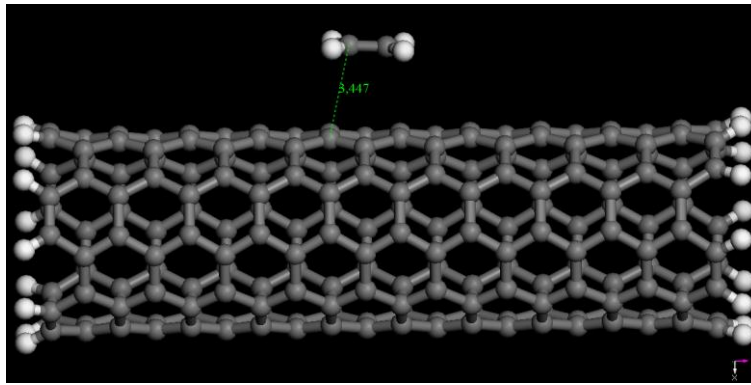
ΣΥΣΤΗΜΑ	ΜΕΘΟΔΟΣ	E (Kcal/mole)	ΣΧΟΛΙΟ
NANO55large/C2H4	MOPAC PM6/PM6-DH2	-0,53/-4,07	
NANO55large/C3H6	MOPAC PM6-DH2	-5,75	
NANO55large/C4H8	MOPAC PM6-DH2	-7,01	
NANO55large/C5H10	MOPAC PM6-DH2	-8,09	
NANO55large/C8H16	MOPAC PM6-DH2	-11,30	
NANO55large/C10H20	MOPAC PM6-DH2	-13,89	

ΣΥΣΤΗΜΑ	ΜΕΘΟΔΟΣ	E (Kcal/mole)	ΣΧΟΛΙΟ
NANO55large/C10H22	MOPAC PM6-DH2	-14,52	
NANO55large/C10H22twist	MOPAC PM6-DH2	-10,48	
NANO55large/C20H42twist	MOPAC PM6-DH2	-24,17	
NANO55large/C50H102twist 1	MOPAC PM6-DH2	-64,47	
NANO55large/C50H102twist 2	MOPAC PM6-DH2	-64,47	

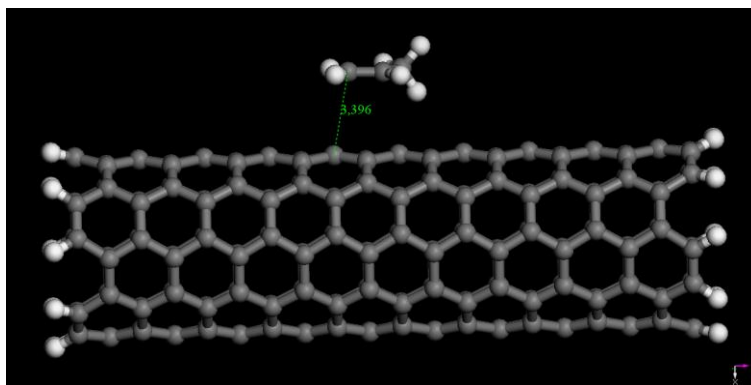
Πίνακας 3.8: Αποτελέσματα Mopac

Από τα παραπάνω αποτελέσματα μπορούμε να πούμε ότι μεγαλώνοντας το μήκος του νανοσωλήνα αυξάνεται και η ενέργεια αλληλεπίδρασης, κάτι που φαίνεται από το σύστημα νανοσωλήνας 5,5 – c2h4, αν το συγκρίνουμε με τα αποτελέσματα του προηγούμενου πίνακα 3.6. Επίσης φαίνεται ότι με την αύξηση των αριθμών του άνθρακα αυξάνεται και η αλληλεπίδραση, κάτι που το αναμέναμε. Ο διπλός δεσμός δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά το σύστημα, κάτι που φαίνεται αν συγκρίνουμε τα συστήματα νανοσωλήνας 5,5 –c10h20 και νανοσωλήνας 5,5 – c10h22. Η διαφορά είναι μόλις 0,63 kcal/mole. Μεγάλη διαφορά στην αλληλεπίδραση φαίνεται να έχουμε όταν στρίψουμε το μονομερές γύρω από τον νανοσωλήνα 5,5, κάτι που γίνεται αντιληπτό συγκρίνοντας τα συστήματα νανοσωλήνας 5,5 –c10h22 και νανοσωλήνας 5,5 – c10h22twist.

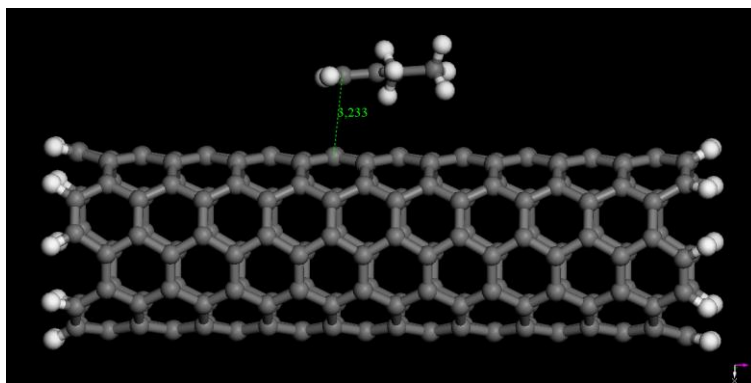
Στην περιστρεφόμενη διαμόρφωση η ενέργεια αλληλεπίδρασης είναι μικρότερη της τάξεως των 4,04 kcal/mole, ενέργεια περίπου ίση με αυτή του νανοσωλήνα 5,5 με το αιθυλένιο. Επίσης βλέπουμε ότι όσο αυξάνεται η περιστροφή των ατόμων άνθρακα γύρω από τον νανοσωλήνα 5,5 αυξάνει και η ενέργεια αλληλεπίδρασης του συστήματος. Από τις τελικές διαμορφώσεις φαίνεται ότι οι αλυσίδες ατόμων άνθρακα τείνουν να περιστρέφονται γύρω από τον νανοσωλήνα 5,5 σε απόσταση πάντα μεγαλύτερη από τα 3 Angstrom, κάτι που το αναμέναμε βάση των ab – initio υπολογισμών. Ακολουθούν εικόνες που αποκαλύπτουν την τελική διαμόρφωση των συστημάτων. Επίσης φαίνεται ότι όσο αυξάνει η ανθρακική αλυσίδα στα συστήματα με διπλό δεσμό σε αυτή η απόσταση από τον νανοσωλήνα 5,5 μεγαλώνει. Όσον αφορά τα περιστρεφόμενα συστήματα η ανθρακική αλυσίδα πάντα είναι σε απόσταση μεγαλύτερη των 3 Angstrom από τον νανοσωλήνα 5,5. Ακολουθεί και σχετικώς πίνακας 3.9 για τις αποστάσεις.



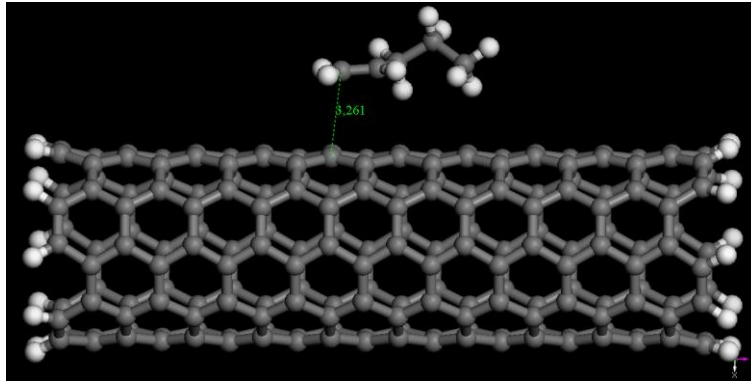
Εικόνα 3.27: Νανοσωλήνας 5,5 large – αιθυλένιο



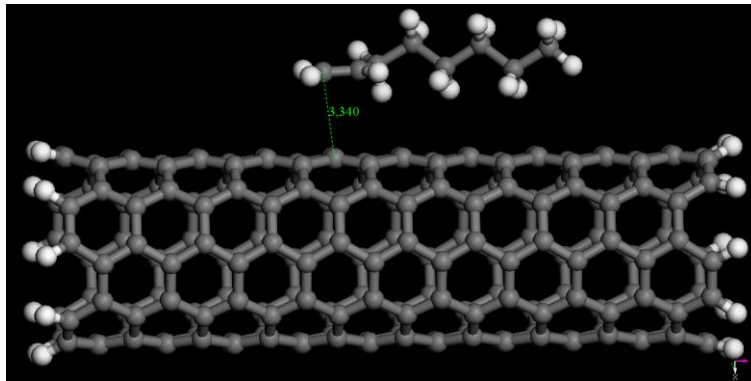
Εικόνα 3.28: Νανοσωλήνας 5,5 large – προπυλένιο



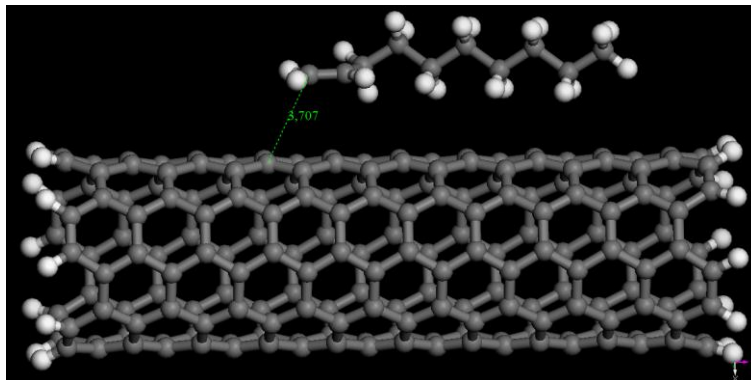
Εικόνα 3.29: Νανοσωλήνας 5,5 large – βουτυλένιο



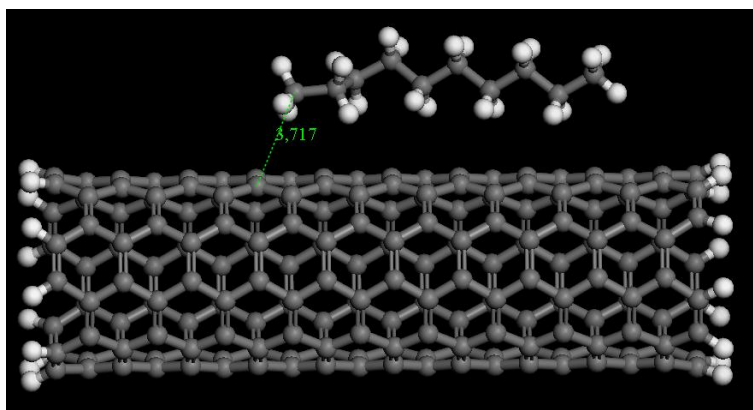
Εικόνα 3.30: Νανοσωλήνας 5,5 large – πεντυλένιο



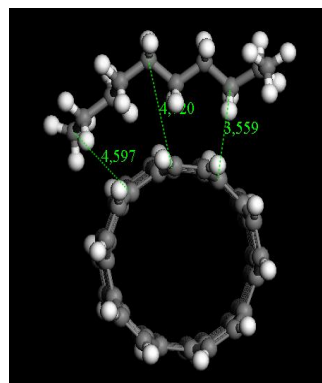
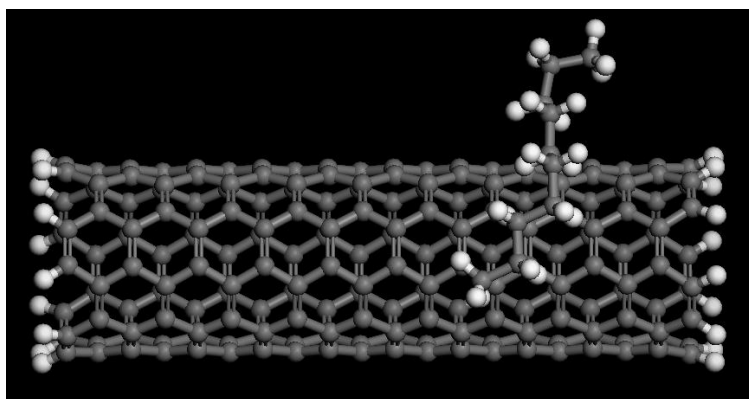
Εικόνα 3.31: Νανοσωλήνας 5,5 large – οκτυλένιο



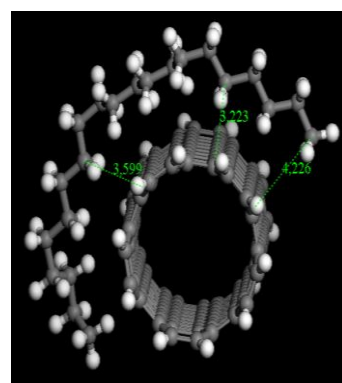
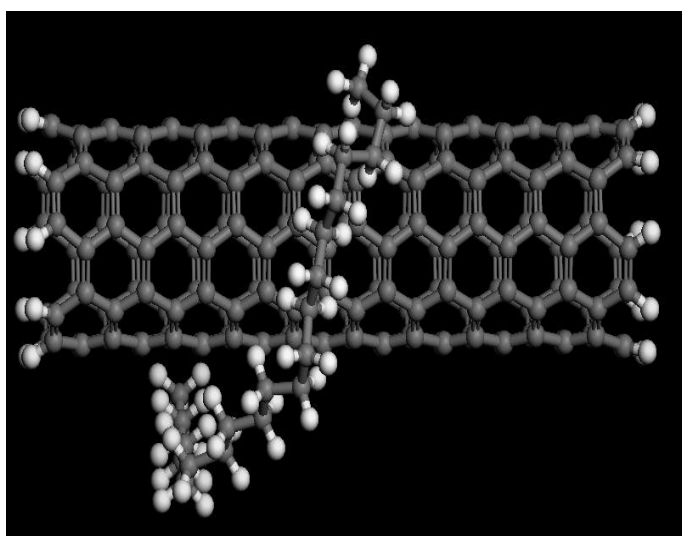
Εικόνα 3.30: Νανοσωλήνας 5,5 large – δεκαλένιο



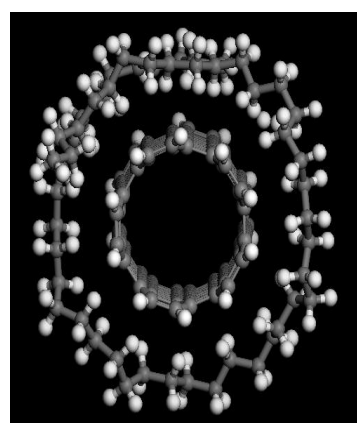
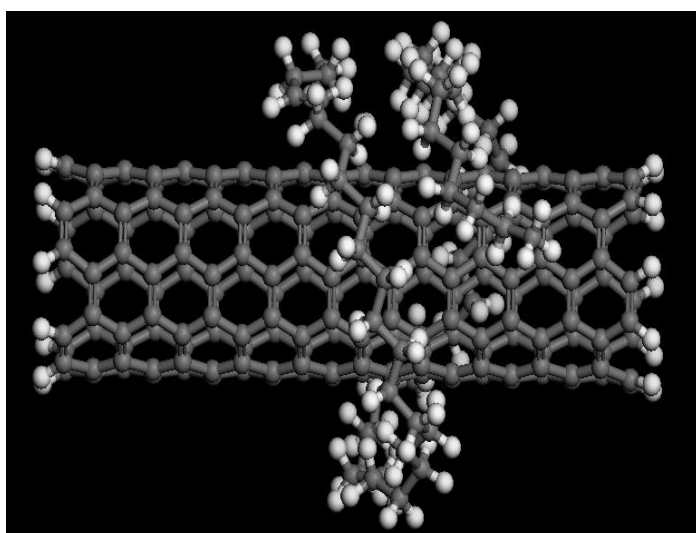
Εικόνα 3.31: Νανοσωλήνας 5,5 large – δεκάνιο



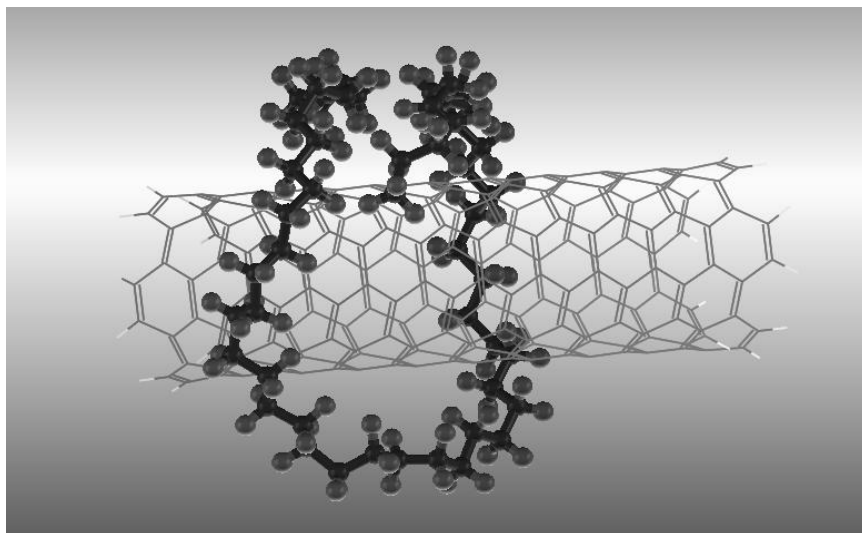
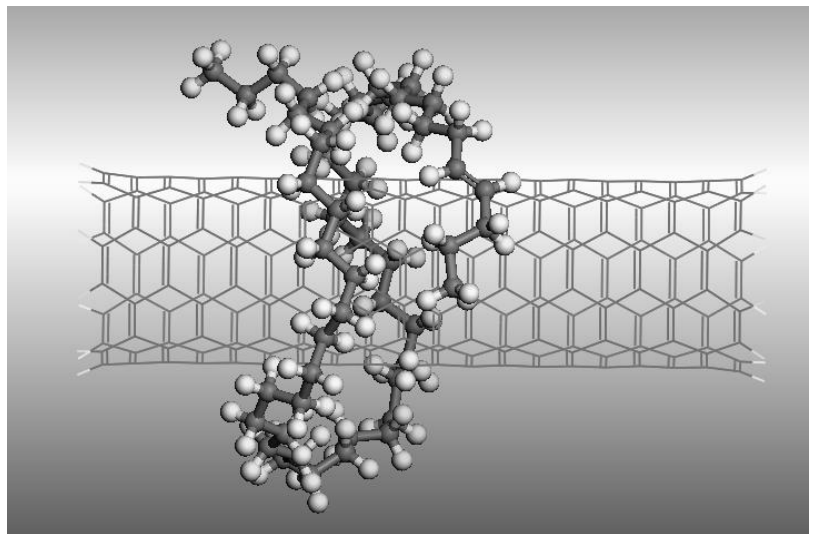
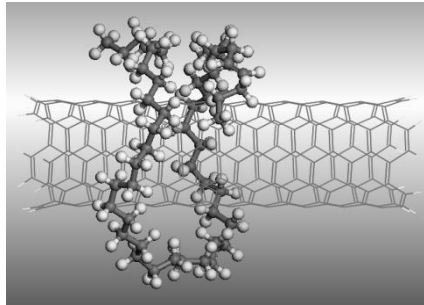
Εικόνα 3.32: Νανωσωλήνας 5,5 large– δεκάνιο περιστρεμμένο



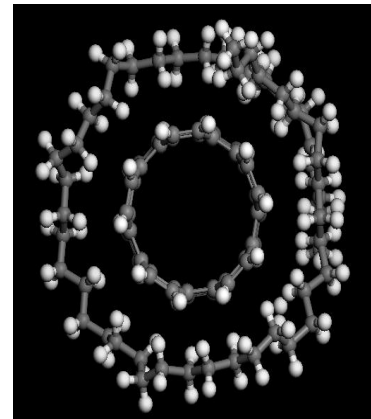
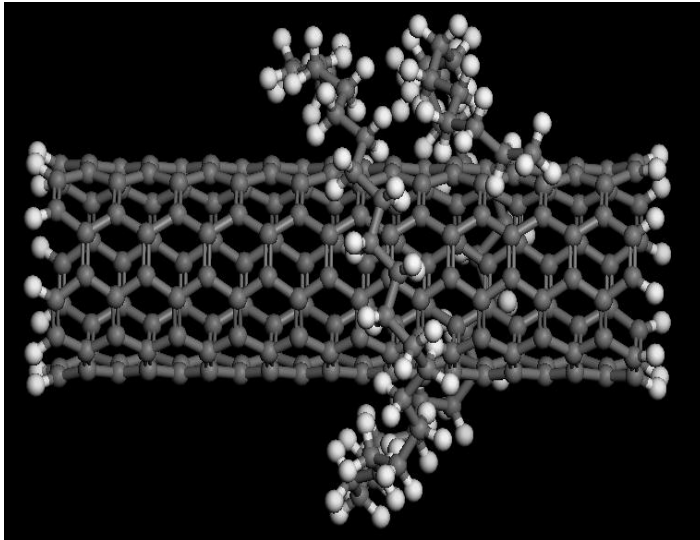
Εικόνα 3.33: Νανωσωλήνας 5,5 large – εικοσάνιο περιστρεμμένο



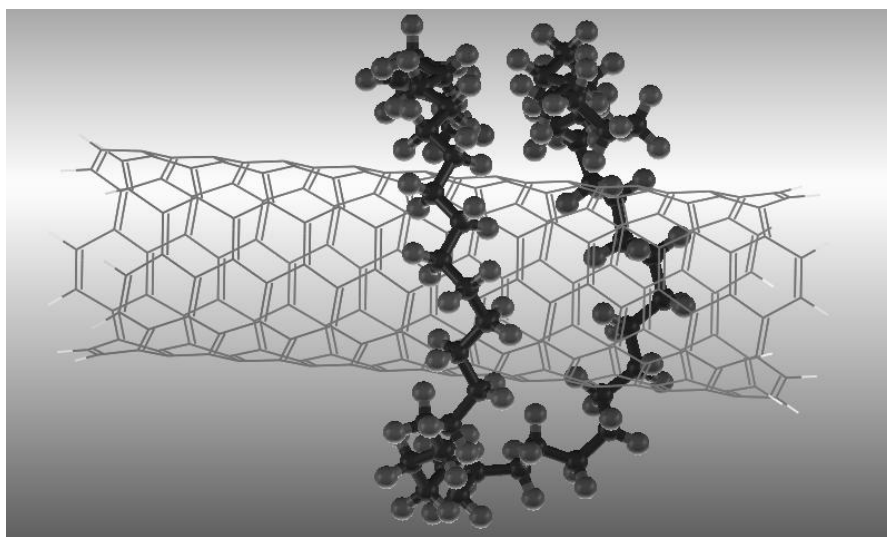
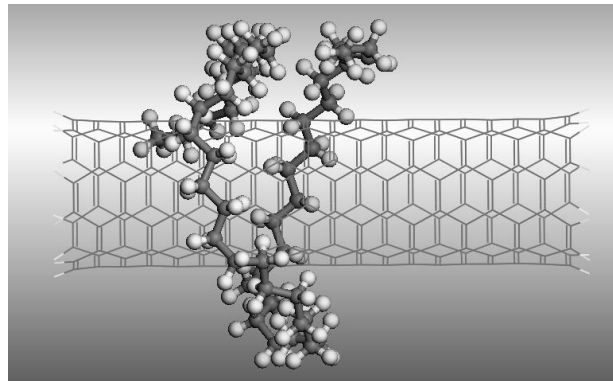
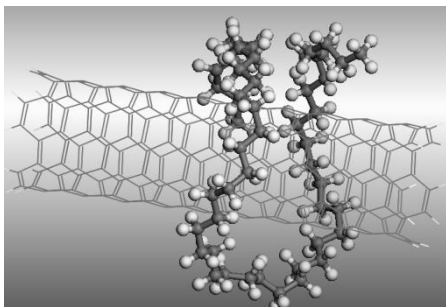
Εικόνα 3.34: Νανωσωλήνας 5,5 large – πενηντάνιο περιστρεμμένο (1)



Εικόνα 3.34.1: Νανωσωλήνας 5,5 large – πενηντάνιο περιστρεμμένο (1)



Εικόνα 3.35: Νανοσωλήνας 5,5 large – πενητάνιο περιστρεμμένο (2)



Εικόνα 3.35.1: Νανοσωλήνας 5,5 large – πενητάνιο περιστρεμμένο (2)

Μονομερές	Απόσταση (Å) από Νανοσωλήνα 5,5 exp
C2H4	3,44
C3H6	3,39
C4H8	3,23
C5H10	3,26
C8H16	3,34
C10H20	3,7
C10H22	3,71
C10H22twist	3,55
C20H42twist	4,22
C50H102twist(1)	Πάνω από 3 παντού
C50H102twist(2)	Πάνω από 3 παντού

Πίνακας 3.9: Αποστάσεις μονομερών – νανοσωλήνα στην τελική διαμόρφωση

Βγάζοντας ένα μέσο όρο από τον παραπάνω πίνακα 3.9 για τις αποστάσεις μεταξύ νανοσωλήνα 5,5 και των μονομερών που παραμετροποιούν την πολυμερική αλυσίδα προκύπτει μια απόσταση της τάξης των 3,53 Å.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συγκεντρώνοντας τα αποτελέσματα από τις μεθόδους *ab – initio* μπορούμε να εξαγάγουμε κάποια βασικά συμπεράσματα, τα οποία θα αποτελέσουν την βάση για τη συνέχεια της μελέτης της Αλληλεπίδρασης νανοσωλήνων με πολυμερικές αλυσίδες σε επίπεδο Μοριακής Δυναμικής. Το βασικό συμπέρασμα είναι ότι η χρήση συναρτήσεων διασποράς στην θεωρητική μελέτη είναι απαραίτητη, κάτι στο οποίο καταλήγουμε συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της *dft* με την *dftd3* και της *PM6* με την *PM6-DH2*, και παρατηρώντας παράλληλα και τις τελικές διαμορφώσεις των συστημάτων. Ένα δεύτερο συμπέρασμα, μείζονος σημασίας είναι η κατάληξη στη διαμόρφωση η οποία θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί μεταξύ των μονομερών του συστήματος, και αυτή είναι η παράλληλη διαμόρφωση μεταξύ του νανοσωλήνα και της πολυμερικής αλυσίδας. Επίσης από τα αποτελέσματα των αποστάσεων μεταξύ των μονομερών του συστήματος στις τελικές τους διαμορφώσεις παρατηρούμε ότι η απόσταση μεταξύ νανοσωλήνα και πολυμερικής αλυσίδας είναι μεγαλύτερη των 3,53 Å κατά μέσο όρο, από κάθε σημείο μεταξύ της πολυμερικής αλυσίδας και του νανοσωλήνα.

Όσον αφορά την πολυμερική αλυσίδα, προκύπτει από τα αποτελέσματα ότι ο διπλός δεσμός και γενικά η φύση του δεσμού δεν επηρεάζει σημαντικά την ενέργεια αλληλεπίδρασης του συστήματος νανοσωλήνα – πολυμερική αλυσίδα, οπότε μπορεί να μην ληφθεί υπόψη στην περαιτέρω μελέτη του συστήματος με Μοριακή Δυναμική. Αυτό το οποίο επηρεάζει την ενέργεια αλληλεπίδρασης του συστήματος είναι ο αριθμός των ατόμων άνθρακα της πολυμερικής αλυσίδας. Όσο αυξάνει ο αριθμός ατόμων άνθρακα της πολυμερικής αλυσίδας, αυξάνεται και η ενέργεια αλληλεπίδρασης του συστήματος. Επίσης οι διαφορετικές διαμορφώσεις όταν περιστρέφουμε την πολυμερική αλυσίδα γύρω από τον νανοσωλήνα άνθρακα δεν επηρεάζουν την ενέργεια αλληλεπίδρασης. Παρατηρούμε ότι η ανθρακική αλυσίδα περιστρέφεται – κουλουριάζεται γύρω από τον νανοσωλήνα σε απόσταση μεγαλύτερη των τριών Å.

Όσον αφορά τη φύση του νανοσωλήνα άνθρακα για το σύστημα, προέκυψε ότι η διάμετρος του νανοσωλήνα άνθρακα καθώς και το μήκος του επηρεάζουν την ενέργεια αλληλεπίδρασης του συστήματος. Όσο αυξάνει η διάμετρος του νανοσωλήνα, η καμπυλότητά του και το μήκος του, αυξάνεται και η ενέργεια αλληλεπίδρασης του συστήματος νανοσωλήνα άνθρακα – πολυμερική αλυσίδα.

Ευχαριστίες

Θερμές ευχαριστίες στην τριμελή επιτροπή, Καθ. Φρουδάκη Γεώργιο, Καθ. Τρικαλύτη Παντελή, Καθ. Αναστασιάδη Σπύρο, για την βοήθειά τους καθώς και στην ομάδα της Υπολογιστικής Χημείας, Δρ. Εμμανουήλ Κλώντζα, Δρ. Γιώργο Ψωφογιαννάκη, κ. Γιώργο Ταμιωλάκη, κ. Ταξιάρχη Στεργιαννάκο για την βοήθεια και την υποστήριξή τους στην ολοκλήρωση της παρούσας Μεταπτυχιακής Διατριβής.

Αναφορές

1. Iijima, S., *Nature* 1991, 354, 56-58
2. Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., Smalley, R. E., *Nature* 1985, 318, 162-163
3. Kratschmer, W., Lamb, L. D., Fostiropoulos, K., Huffman, D. R., *Nature* 1990, 347, 354-358
4. Hauffer, R. E., Conceicao, J., Chibante, L. P. F., Chai, Y., Byrne, N. E., Flanagan, S., Haley, M. M., O'Brien, S. C., Pan, C., Xiao, Z., Billups, W. E., Ciufolini, M. A., Hauge, R. H., Magrave, J. L., Wilson, L. J., Curl, R. F., Smalley, R. E., *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 8634-8636
5. Lamb, L. D., Huffman, D. R., *J. Phys. Chem. Solids* 1993, 54, 1635-1643
6. Kroto, H. W., *Nature* 1987, 329, 529-531
7. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Eklund, P. C., *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. United Kingdom ed., Academic press 1996
8. Treacy, M. M. J., Ebbesen, T. W., Gibson, J. M., *Nature* 1996, 381, 678-680
9. Wong, E. W., Sheehan, P. E., Lieber, C. M., *Science* 1997, 277, 1971-1975
10. Gadd, G. E., Blackford, M., Moricca, S., Webb, N., Evans, P. J., Smith, A. N., Jacobsen, G., Leung, S., Day, A., Hua, Q., *Science* 1997, 277, 933-936
11. Dillon, A. C., Jones, K. M., Bekkedahl, T. A., Kiang, C. H., Bethune, D. S., Heben, M. J., *Nature* 1997, 386, 377-379
12. Panhuis, i. h. M., *Chemistry & Biology* 2003, 10, 897-898
13. Terrones, M., Hsu, W. K., Kroto, H. W., Walton, D. R. M., *Top. Curr. Chem.* 1999, 199, 189-234
14. Saito, R., Fujita, M., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., *Phys. Rev. B* 1992, 46, 1804-1811
15. Saito, R., Fujita, M., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., *Appl. Phys. Lett.* 1992, 60, 2204-2206
16. Hamada, N., Sawada, S., Oshiyama, A., *Phys. Rev. Lett.* 1992, 68, 1579-1581
17. Avouris P., *Acc. Chem. Res.* 35, 1026-1034, 2002
18. Dai H., Hafner J. H., Rinzler A. G., Colbert, D. T. and Smalley R. E. *Nature* 384, 147-150, 1996
19. Mpourmpakis G., Froudakis G. E., Andriotis A. N., Menon M., *Appl. Phys. Lett.* 87, 193-105, 2005
20. Wong S. S., Joselevich E., Woolley A. T., Cheung C. L. and Lieber C. M., *Nature* 394, 52-55, 1998
21. Niyogi S., Hamon M. A., Hu H., Zhao B., Bhowmik P., Sen R., Itkis M. E., Haddon R. C., *Acc. Chem. Res.* 35, 1105-1113, 2002
22. Hohenberg P. and Kohn W. *Phys. Rev.* 136, B864-871, 1964
23. Kohn W. and Sham L. J. *Phys. Rev.* 140, A1133-1138, 1965
24. Eichkorn K., Treutler O., Ohm H., Haser M. and Ahlrichs R., *Chem. Phys. Lett.* 240, 283-290, 1995
25. Eichkorn, K., Weigend, F., Treutler, O., Ahlrichs, R. *Theo. Chem. Acc.*, 97, 119, 1997
26. *Essentials of Computational Chemistry. Theories and Models.* Christopher J Cramer
27. M. Korth, M. Pitonak, J. Rezac, and P. Hobza, *A Transferable H-bonding Correction For Semiempirical Quantum-Chemical Methods*, *J. Chem. Theory Comp.* **2010**, 6, 344-352

28. J. Rezac, J. Fanfrlik, D. Salahub and P. Hobza *Semiempirical Quantum Chemical PM6 Method Augmented by Dispersion and H-Bonding Correction Terms Reliably Describes Various Types of Noncovalent Complexes* " J. Chem. Theory Comp. **2009**, 5, 1749-1760.
29. Optimized Auxiliary Basis Sets and Demonstration of Efficiency. F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt and R. Ahlrichs; Chem. Phys. Letters **294**, 143 (1998)
30. Optimization of auxiliary basis sets for RI-MP2 and RI-CC2 calculation: Core-valence and quintuple- ζ basis sets for H to Ar and QZVPP basis sets for Li to Kr. C. Hättig; Phys. Chem. Chem. Phys. **7**, 59 (2005)
31. Gaussian basis sets of quadruple zeta valence quality for atoms H-Kr. F. Weigend, F. Furche and R. Ahlrichs; J. Chem. Phys. **119**, 12753 (2003)
32. *Dft/cc investigation of physical adsorption on a graphite(0001)* Miroslav Rubes , *Phys.Chem.Chem.Phys* 2010,12,6438-6444
33. **Essentials of Computational Chemistry**. Theories and Models. Second Edition. Christopher J. Cramer.
34. J. A. Pople, D. P. Santry and G. A. Segal, [Journal of Chemical Physics](#), 43, S129, (1965)
35. J. A. Pople and G. A. Segal, [Journal of Chemical Physics](#), 43, S136, (1965)
36. R. Pariser and R. Parr, [Journal of Chemical Physics](#), 21, 466, 767, (1953)
37. Pople, J.A.; Beveridge, D.; Dobosh, P. J. Chem. Phys. 1967, 47, 2026
38. Ridley, Zerner , Theoret. Chem. Acta. 32, 111 (1973)
39. Ground states of molecules. XXV. MINDO/3. Improved version of the MINDO semiempirical SCF-MO method *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97 (6), pp 1285–1293
40. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters. Michael J.S .Dewar, Walter Thiel *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99 (15), pp 4899–4907